



HAL
open science

Étude de la structure locale d'oxydes alcalins par diffusion Raman des rayons X

Emmanuelle De Clermont Gallerande

► **To cite this version:**

Emmanuelle De Clermont Gallerande. Étude de la structure locale d'oxydes alcalins par diffusion Raman des rayons X. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS070 . tel-02969633

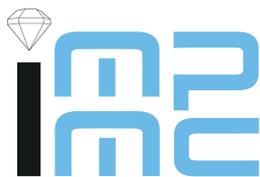
HAL Id: tel-02969633

<https://theses.hal.science/tel-02969633>

Submitted on 16 Oct 2020

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.



Sorbonne Université

Thèse de doctorat présentée par :

Emmanuelle de Clermont Gallerande

Pour obtenir le grade de : **DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ**

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

Etude de la structure locale d'oxydes alcalins par diffusion Raman des rayons X

Thèse soutenue le 14 octobre 2019 devant le jury composé de :

Pr. Christel GERVAIS STARY	Sorbonne Université	Présidente du jury
Pr. Stéphanie ROSSANO	Université Paris-Est	Examinatrice
Pr. Giulio MONACO	University of Trento	Examinateur
Dr. Sophie SCHULLER	CEA	Rapporteuse
Dr. Yves JOLY	Institut Néel	Rapporteur
Dr. Gérard LELONG	Sorbonne Université	Directeur de thèse
Pr. Delphine CABARET	Sorbonne Université	Co-directrice de thèse
Dr. Guillaume RADTKE	CNRS	Invité

Ecole doctorale Physique et chimie des matériaux – ED 397

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie – UMR 7590



Remerciements

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans l'aide et le soutien d'un grand nombre de personnes que je souhaite remercier ici chaleureusement. Merci à mes rapporteurs Mme Sophie Schuller et M. Yves Joly pour avoir accepté d'évaluer mon travail et plus particulièrement ce manuscrit ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux. Merci à Mme Stéphanie Rossano, Mme Christel Gervais-Stary et M. Giulio Monaco d'avoir accepté d'être examinateurs dans mon jury de thèse. Merci à mes directeurs de thèse M. Gérard Lelong, Mme Delphine Cabaret et M. Guillaume Radtke pour leur implication et leur grande disponibilité tout au long de ces trois années. Je leur sais gré de la confiance qu'ils m'ont accordée il y a trois ans pour réaliser ce projet de thèse ainsi que pour toute l'attention qu'ils m'ont portée au cours de cette thèse. Merci à Mme Emilie Gaudry sans qui cette aventure n'aurait jamais eu lieu. Merci au Labex Matisse pour le financement de cette thèse, et à l'IDRIS pour l'allocation du temps de calcul, me permettant de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles.

Une thèse demande beaucoup de travail et d'organisation mais c'est aussi une expérience humaine au travers de belles rencontres. Merci à Christoph Sahle, à James Ablett et à Jean-Pascal Rueff, pour leur accueil sur lignes synchrotron. Merci à l'ensemble des mes collègues de l'IMPMC, pour leur accueil chaleureux et toutes les discussions scientifiques ou non que nous ayons pu avoir ensemble. Merci à Yoann et Paris pour leur aide précieuse face à une cellule à enclumes de diamants récalcitrante. Merci à Benoit pour le temps passé à la recherche d'une structure haute pression. Merci à Christian qui répondu à mes questions (y compris celles de dernière minute) sur les aspects théoriques de la spectroscopie. Merci aux nombreux doctorants et post-doctorants du laboratoire toujours présents les uns pour les autres. Mention particulière à Maximilien et à Pierre pour les bons moments passés en tant que représentants des doctorants. Mention spéciale à mes co-bureaux du 410, incroyable bureau pour son tableau transformé en fresque épique, son mur de cartes postales, son affichage de pensées philosophiques, et surtout pour l'incroyable ambiance qu'il y règne : Aisha, Sirine, Natan (qui a supporté quatre filles déchainées le vendredi après-midi), Pauline (amatrice de scones et de thé aux épices les jours de pluie), Domitille (notre experte des escape games), et Lætitia (pour m'avoir suivie sur d'improbables sentiers de randonnée). Mention également à Florian, Maxime, Maud et les autres doctorants qui occupent ou ont occupé les bureaux du couloir et qui contribuent à en faire le meilleur couloir du labo !

Merci à mes amis pour toujours être répondre présents malgré les années écoulées et à l'ensemble de ma famille pour m'avoir entourée. En particulier, merci à ma grand-mère pour avoir suivi attentivement mes études, à mon frère pour son soutien jusque dans les dernières minutes et ce malgré le décalage horaire et à mes parents qui ont toujours été là pour moi.

Plant trees. They give us two of the most crucial elements for our survival : oxygen and books. - A. Whitney Brown

Résumé et Abstract

Etude de la structure locale d'oxydes alcalins par diffusion Raman des rayons X

Résumé

L'oxygène, qui est l'un des éléments les plus abondants de l'univers, est caractérisé par sa capacité à former des composés avec la plupart des autres éléments chimiques. Parmi les oxydes, les borates et les silicates alcalins ont des applications dans de nombreux domaines scientifiques. Afin de mieux comprendre leurs propriétés, il est nécessaire d'avoir une bonne compréhension de leur structure, qu'elle soit cristalline ou vitreuse. La diffusion Raman des rayons X (XRS), est une technique de spectroscopie permettant d'étudier des matériaux composés d'éléments légers, et qui est compatible avec des mesures en environnements échantillons complexes (haute pression, haute température). Des outils théoriques étant nécessaires pour améliorer la compréhension des données expérimentales, nous avons développé une méthode de simulation des seuils K en XRS qui a été validée par une comparaison systématique entre données expérimentales et théoriques réalisée sur des composés de référence. Nous nous sommes ensuite intéressés à la structure des borates et des silicates alcalins, en nous concentrant sur l'environnement local de l'oxygène dans ces composés. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la sensibilité de l'oxygène à la symétrie de son environnement chimique et électronique, ainsi que des signatures spectrales liées aux ordres à courte et moyenne distance dans ces oxydes binaires. Certaines signatures spectrales de l'oxygène peuvent être suivies lors de mesures *in situ* en pression. Leur suivi nous a permis de proposer un mécanisme de densification pour les borates alcalins qui dépend de l'empilement des atomes d'oxygène dans le composé.

Study of the local structure of alkali oxides using X-ray Raman Scattering

Abstract

The oxygen is an abundant element on Earth, which is able to make oxide by bonding with many other elements. Among the diverse oxides, alkali borates and silicates are studied in many scientific fields for their properties, which requires to improve the understanding of both their crystalline and vitreous structures. X-ray Raman Scattering (XRS) is an adequate technique to study the local structure of those compounds as it allows measurements carried out on light elements even using a complex sample environment, like high-pressure or high-temperature device. XRS requires the development of theoretical tools in order to interpret the experimental spectra, we have thus developed a computational code to simulate XRS spectra at K edges. A good agreement between theoretical and experimental spectra at all the edges of references compounds composed of light elements was found, allowing us to use this code to interpret data on alkali borates and silicates. We mainly focused on the oxygen local environment in alkali borates and silicate in order to understand the local and medium range order of the structure of vitreous compounds using crystalline compounds as references. We manage to evidence some specific spectral signature related to the symmetry of the oxygen environment. Some spectral signature can be followed during *in situ* high-pressure measurements as they give information on the compounds behaviour under pressure and the structural changes it undergoes. Using those spectral signatures, we were able to follow the behaviour of two lithium borates under pressure and to come up with a densification mechanism depending on the structural oxygen packing.

Sommaire

Résumé/Abstract	5
Avertissement	11
Introduction générale	1
1 Etat de l'art	5
1.1 Structure des verres d'oxydes	5
1.1.1 Les verres silicatés	7
1.1.1.1 Structure de la silice amorphe	7
1.1.1.2 Structure des silicates alcalins vitreux	7
1.1.2 Les verres boratés	9
1.1.2.1 Structure de B_2O_3 vitreux	9
1.1.2.2 Structure des borates alcalins vitreux	9
1.1.3 Polyamorphisme	10
1.1.3.1 Polyamorphisme des silicates	10
1.1.3.2 Polyamorphisme des borates	12
1.1.4 Environnement de l'oxygène	12
1.2 Diffusion Raman des rayons X	14
1.2.1 Présentation de la spectroscopie XRS	15
1.2.2 Historique	16
1.2.3 Etude de la matière condensée par XRS	17
1.3 Conclusion	18
2 Matériaux et Méthodes expérimentales et théoriques	21
2.1 Echantillons étudiés	21
2.1.1 Sels de lithium	22
2.1.2 Borates alcalins	22
2.1.3 Silicates alcalins et alcalino-terreux	24
2.1.4 Aluminates et borosilicates alcalins	26
2.1.5 Contrôle des compositions	27
2.2 Spectrométrie XRS	27
2.2.1 Description d'un spectromètre XRS	27
2.2.1.1 Ligne de lumière GALAXIES du Synchrotron SOLEIL	29
2.2.1.2 Ligne de lumière ID20 de l'ESRF	30
2.2.2 Mesures	30
2.2.3 Traitement des données expérimentales	31
2.3 Modélisation et implémentation basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	33

2.3.1	Principe théorique de la spectroscopie XRS	33
2.3.1.1	Section efficace en XRS	33
2.3.1.2	Développement en fonctions de Bessel sphériques	35
2.3.1.3	Cas particulier	35
2.3.2	Implémentation dans XSpectra	36
2.3.2.1	Cadre d'implémentation : DFT et pseudopotentiels	36
2.3.2.2	Réécriture de la section efficace	40
2.4	Mise en œuvre des calculs	43
2.4.1	Influence de la fonction d'onde de l'état initial	43
2.4.2	Modélisation de l'interaction électron-trou	44
2.4.3	Extension spatiale de l'effet du trou de cœur	47
2.4.4	Convolution des spectres et normalisation	49
2.4.5	Cas particuliers	50
2.4.5.1	Calcul pour une poudre	50
2.4.5.2	Cas d'un composé multi-sites	50
2.4.5.3	Cas de plusieurs composés	51
2.4.6	Paramètres de calcul	52
2.5	Conclusion	54
3	Validation du code de calcul de spectres XRS aux seuils K d'éléments légers	55
3.1	Structure des composés au lithium	55
3.2	Seuils K d'éléments légers à différentes valeurs de q	56
3.2.1	Seuil K du lithium	56
3.2.2	Seuils K du bore et du carbone	58
3.2.3	Seuil K de l'oxygène	60
3.2.4	Seuil K du fluor	62
3.2.5	Dépendance en q : analyse des spectres "différences"	62
3.3	Décomposition des spectres XRS	65
3.3.1	Transitions monopolaires <i>versus</i> dipolaires	65
3.3.2	Contributions des sites cristallographiques inéquivalents	68
3.4	Conclusion	71
4	Signatures spectrales de l'oxygène dans des oxydes cristallins et vitreux	73
4.1	Signature des oxygènes non-pontants dans les silicates alcalins et alcalino-terreux	73
4.1.1	Mise en évidence d'une signature spectrale des oxygènes non-pontants	74
4.1.2	Généralisation aux autres silicates alcalins et alcalino-terreux	78
4.2	Structure électronique locale des borates de sodium	79
4.2.1	Environnement local dans les borates de sodium cristallins	82
4.2.1.1	Influence de la concentration en Na_2O sur le seuil K du bore	82
4.2.1.2	Influence de la concentration en Na_2O sur le seuil K de l'oxygène	84
4.2.2	Comparaison verre-cristal	87
4.2.2.1	Composition $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	89
4.2.2.2	Composition $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	90

4.2.2.3	Composition Na_3BO_3	91
4.2.3	Influence de la concentration en Na_2O sur la structure des verres	92
4.2.4	Existe-t-il des signatures spectrales caractéristiques d'un ordre à moyenne distance dans les borates alcalins?	93
4.2.4.1	Différenciation des oxygènes non-pontants	93
4.2.4.2	Existe-t'il des signatures spectrales caractéristiques des unités superstructurales?	100
4.3	Autres signatures spectrales de l'oxygène dans les oxydes	103
4.3.1	L'oxygène dans les borosilicates	103
4.3.2	Cas d'un oxygène tricluster dans CaAl_4O_7	106
4.4	Conclusion	108
5	Borates de lithium sous pression	109
5.1	Polyamorphisme des borates alcalins	109
5.2	Mesures <i>in situ</i> en pression	110
5.3	Poly(a)morphisme de LiBO_2 en pression	111
5.3.1	Polymorphisme de LiBO_2 en pression	111
5.3.2	Polyamorphisme de $v\text{-LiBO}_2$ en pression	112
5.3.3	Réversibilité des transformations structurales en pression	114
5.4	Poly(a)morphisme de la composition $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ en pression	114
5.4.1	Polymorphisme de $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ en pression	115
5.4.2	Polyamorphisme de $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ en pression	115
5.5	Comportement des borates alcalins vitreux sous pression	116
5.5.1	Comparaison entre le comportement en pression de $v\text{-LiBO}_2$ et de $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$	116
5.5.2	Lien entre empilement de l'oxygène et changements structuraux en pression	117
5.5.3	Influence de la pression sur la structure des verres de borates alcalins	120
5.5.4	Arrangements des oxygènes dans les verres de borates alcalins à haute pression	121
5.6	Conclusion	122
	Conclusion générale et perspectives	131
	Annexe A Echantillons	151
	Annexe B Environnement de l'oxygène	163

Avertissement

Dans ce manuscrit, les nombres sont écrits en suivant la notation anglo-saxonne qui utilise le point "." comme séparateur décimal. Les unités de mesures sont celles du système international, à l'exception de l'Angström (Å), qui est utilisée comme unité de mesure pour les distances interatomiques, et de l'électron-volt (eV) et du Rydberg (Ry) qui sont utilisées comme unités de mesure pour les énergies. Bien que ces unités n'appartiennent pas au système international, elles ont été conservées ici en raison de leur utilisation fréquente dans la littérature.

Le manuscrit est essentiellement rédigé en français, mais certains graphiques et schémas peuvent être en anglais. De même, certains termes et abréviations anglais peuvent être utilisés lorsque leur équivalent français est peu employé, ils sont alors définis lors de leur première utilisation.

Les références bibliographiques sont classées suivant l'ordre alphabétique et sont rassemblées à la fin du manuscrit.

Introduction générale

L'oxygène est, en masse, le troisième élément le plus abondant de l'univers après l'hydrogène et l'hélium. Appartenant à la famille des chalcogènes, dite "famille de l'oxygène", il a été découvert au début des années 1770 et est l'un des éléments les plus abondants sur Terre. Il est en effet présent aussi bien dans l'atmosphère sous forme de dioxygène et d'ozone, que dans la biosphère où il peut représenter jusqu'à 80% de la masse de certains animaux, dans les océans ou encore dans la croûte terrestre dont il représente plus de 45% de la masse totale au travers des différents oxydes qui la compose. L'oxygène se caractérise par sa capacité à former des composés, principalement des oxydes, avec presque tous les autres éléments chimiques et est donc employé dans différentes industries comme la métallurgie (fabrication d'acier), l'industrie chimique (fabrication de produits nécessitant une oxydation) ou encore l'industrie spatiale (propulsion des fusées).

L'oxygène étant présent dans les différentes "sphères" qui composent la Terre (atmosphère, biosphère, hydrosphère, lithosphère, etc.), son étude revêt une grande importance dans de nombreux domaines scientifiques, que ce soit en médecine, en biologie, en chimie, en sciences de la Terre, ou en sciences des matériaux où il est par exemple étudié dans le cadre des sciences verrières. De nombreuses méthodes ont été développées afin d'étudier l'oxygène et son environnement dans différents composés, notamment par des techniques d'analyse directe, chimiquement sélectives, comme les techniques de spectroscopie X ou de Résonance Magnétique des Noyaux (RMN), cette dernière nécessitant un enrichissement isotopique en ^{17}O , contrairement aux techniques de spectroscopie. A l'ambiante, ces techniques permettent de différencier les atomes d'oxygène constitutifs du composé étudié en fonction de leur coordination ou de la nature chimique des atomes auxquels ils sont liés. A la différence des études réalisées à l'ambiante, l'étude de l'oxygène en conditions extrêmes (haute-pression et/ou haute-température) reste à ce jour difficile d'un point de vue expérimental, bien que des études en pression et à relativement haute-température aient déjà été réalisées, notamment en RMN.

Dans ce contexte, la diffusion Raman des rayons X (XRS) se présente comme une bonne alternative à d'autres techniques de spectroscopie puisqu'elle permet de sonder les seuils K d'éléments légers en utilisant des rayons X incidents de haute énergie, ce qui la rend compatible avec l'utilisation d'environnements échantillons complexes tels que les fours haute-température ou les cellules haute-pression. Des expériences réalisées sur des borates, des silicates et des germanates, couplées à des travaux théoriques basés sur des simulations, ont permis de mettre en évidence le potentiel de cette spectroscopie pour l'étude de l'environnement de l'oxygène dans les oxydes et de faire le lien entre cet environnement local et la structure des matériaux, en particulier pour des composés non-cristallins comme les verres ou les liquides.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été menés en vue de répondre à deux objectifs : tout d’abord, la nécessité de développer des outils de simulation autour de la spectroscopie XRS pour permettre une meilleure interprétation des données expérimentales et de mettre en avant les spécificités propres à cette technique. Le second objectif de cette thèse était d’approfondir la connaissance de la structure locale des oxydes non-métalliques cristallins et vitreux, à l’ambiante et à haute-pression, en s’intéressant en particulier à l’environnement de l’oxygène dans ces composés. Pour répondre à ce deuxième objectif, deux familles d’oxydes modèles, les borates et les silicates alcalins, ont été étudiées en raison de leur intérêt pour les sciences de la Terre et les sciences des matériaux.

Ce manuscrit se découpe en cinq chapitres, les chapitres 2 et 3 étant principalement centrés sur le développement d’un outil de simulation de la spectroscopie XRS et sur les apports de cet outil pour l’interprétation de données expérimentales. Les chapitres 4 et 5 portent quant à eux sur l’environnement de l’oxygène dans les borates et silicates alcalins, et sur l’étude de la structure locale de ces composés.

Le premier chapitre s’articule en deux parties. La première concerne la structure des verres d’oxyde à l’ambiante ou en conditions contraintes de type pression et/ou température. Il y est également fait un état de l’art sur l’environnement de l’oxygène dans les oxydes par différentes techniques d’analyse. La seconde partie de ce chapitre porte sur la diffusion Raman des rayons X, présentée tout d’abord via un bref historique de son développement puis sous son champ d’application expérimental et théorique.

Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales et théoriques mises en œuvre au cours de cette thèse. Outre les paramètres expérimentaux de synthèse et de mesures des composés cristallins et vitreux étudiés durant cette thèse, nous y présenterons le principe de la spectroscopie XRS et les choix qui ont été fait en vue de l’implémentation d’un code de calcul permettant de simuler des spectres XRS pour des seuils K .

Le troisième chapitre traite de l’étude de composés modèles, des sels de lithium, par spectroscopie XRS dans le but de valider les choix d’implémentation présentés dans le chapitre 2. Cette étude a mis en évidence l’intérêt de la comparaison entre données expérimentales et théoriques pour l’interprétation des spectres expérimentaux, en particulier grâce aux informations extraites de la décomposition des spectres en contributions multipolaires ou en contributions des sites cristallographiquement inéquivalents.

Le quatrième chapitre est consacré à l’étude de l’environnement de l’oxygène dans différents oxydes et à la détermination de signatures spectrales spécifiques à certains arrangements atomiques. Ces signatures spectrales permettent de caractériser la structure locale de composés cristallins puis de composés vitreux par comparaison avec des références cristallines. Nous nous sommes ainsi intéressés aux signatures des oxygènes pontants et non-pontants dans les borates et les silicates qui donnent des indications sur le degré de polymérisation de la structure d’un oxyde.

Pour finir, la diffusion Raman des rayons X étant particulièrement adaptée à l'étude de matériaux en environnement échantillon complexe, **le cinquième chapitre** porte sur l'étude de la structure locale de deux borates de lithium en pression. Nous avons étudiés les changements structuraux dans les verres et les cristaux de même composition en nous appuyant sur l'évolution en pression des spectres XRS aux seuils K du bore et de l'oxygène. Une fois le mécanisme de densification mis en évidence, nous nous sommes intéressés au lien entre la structure des borates de lithium à pression ambiante, leur comportement en pression et l'empilement des atomes d'oxygène dans le composé.

Chapitre 1

Etat de l'art

Le verre est un matériau fréquemment utilisé dans notre environnement et ce depuis l'antiquité. Au cours des siècles, les techniques de fabrication des verres se sont améliorées, permettant l'obtention de verres répondant à de nouveaux besoins : verres à vitre colorés, verres chimiquement résistants, fibres optiques, verres pour écrans tactiles etc. Avec les évolutions technologiques, le besoin de mieux comprendre l'origine des propriétés des verres a donné lieu à de nombreuses études tentant de relier la structure des verres à leurs propriétés.

Les verres sont définis comme des solides non-cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent un ordre à courte voire à moyenne distance mais sont désordonnés à grande distance, ce qui les différencie des cristaux. Ils subissent un phénomène appelé *transition vitreuse* (cf. Fig. 1.1) [177], ce qui les différencie d'autres solides amorphes, comme certains polymères qui présentent une chaleur latente de transformation lorsqu'ils sont portés en température. Dans un solide, l'ordre à courte distance correspond à des unités structurales composées d'un atome et de sa première sphère de coordination. L'ordre à moyenne distance est caractérisé par l'existence de regroupements de plusieurs unités structurales. L'ordre à grande distance permet de différencier verres et cristaux car il correspond à la périodicité du réseau d'atomes, inexistante dans les verres.

1.1 Structure des verres d'oxydes

Les verres ne présentant pas d'arrangement périodique à grande distance, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire schématiquement leur structure. Le premier modèle décrivant la structure des verres a été proposé par W. Zachariasen [224] en 1932. Il introduit différents critères structuraux favorables à la formation d'un verre qui seront ensuite regroupés sous la forme de trois règles donnant les conditions pour la formation d'un réseau continu à trois dimensions :

- le composé contient une grande proportion de cation entourés de trois ou quatre oxygènes,
- ces polyèdres d'oxygène doivent être uniquement reliés par leurs sommets,
- certains oxygènes ne sont liés qu'à deux cations et ne forment pas d'autres liaisons.

Pour expliquer la formation d'une phase vitreuse, Zachariasen souligne la nécessité de distortions qui viennent briser la périodicité du réseau, ces distortions pouvant par exemple correspondre à des variations de longueurs de liaison et d'angles ou à des ro-

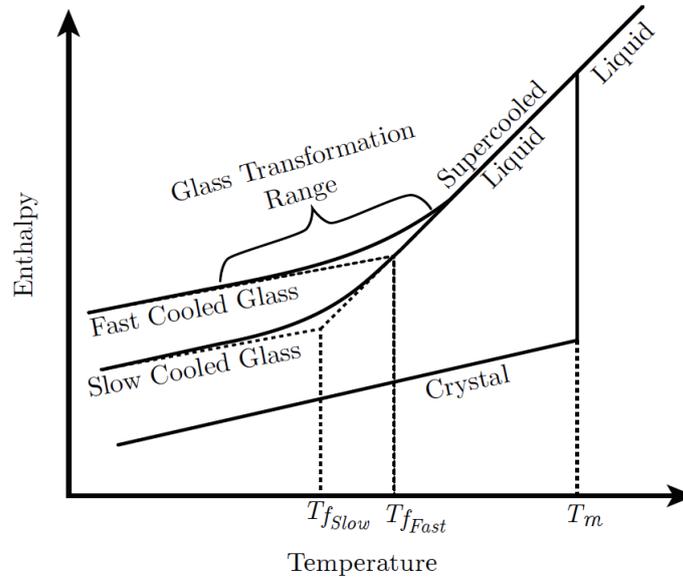


Figure 1.1 – Effet de la température sur l’enthalpie d’un liquide permettant de former un verre (*figure extraite de [177]*).

tations des unités structurales autour d’un de leurs axes.

Par la suite, J. Stanworth proposa de répartir les cations présents dans les verres en trois catégories en fonction de leur électro-négativité, introduisant ainsi les notions de formateur, d’intermédiaire et de modificateur de réseau [185]. Les formateurs de réseau sont des cations qui peuvent former un verre en présence d’atomes d’oxygène, c’est par exemple le cas du silicium, du bore, du germanium et du phosphore. Les réseaux formateur-oxygène sont des composés qui répondent à l’ensemble des règles de Zachariasen. Les modificateurs de réseau sont des cations qui, s’ils ne peuvent pas former un verre à eux seuls, induisent des changements structuraux dans les réseaux de formateurs en se liant avec les oxygènes du réseau (cf. Fig. 1.2 (b) et (c)). Afin d’assurer la neutralité du composé lors de l’ajout d’un cation modificateur de réseau, un oxygène non-pontant (noté NBO pour *non-bridging oxygen*) peut être formé. Un oxygène non-pontant est défini comme un oxygène lié à un seul cation formateur et qui porte une charge négative. La connectivité du réseau et son degré de polymérisation diminuent avec l’augmentation du taux de NBO, et donc avec l’augmentation de la concentration en modificateur de réseau. Les autres oxygènes du réseau sont dits pontants (notés BO pour *bridging oxygen*), c’est-à-dire qu’ils sont liés à deux formateurs de réseau. Pour finir, les cations dits intermédiaires, comme par exemple l’aluminium, peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau selon la nature des oxydes auxquels ils sont ajoutés.

Un verre est généralement obtenu par refroidissement rapide d’un liquide, on parle alors de synthèse par *trempe*. Il est à noter que pour certaines compositions chimiques, un même liquide peut donner aussi bien un verre qu’un cristal en fonction de la vitesse de refroidissement. En raison de leur structure désordonnée, les informations structurales sur les verres ne sont pas toujours faciles à obtenir. L’étude des cristaux peut néanmoins être utile pour discuter de la structure des verres de même composition chi-

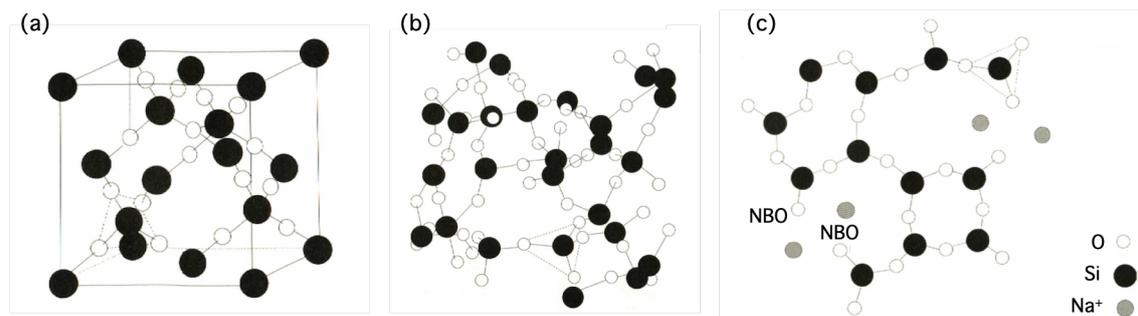


Figure 1.2 – (a) Schéma de la structure cristalline de SiO_2 ; (b) Schéma de la structure amorphe de $v\text{-SiO}_2$; (c) Schéma de la structure d'un silicate de sodium vitreux. Pour chaque schéma, un tétraèdre SiO_4 est dessiné en pointillé (*figures extraites de [105]*).

mique. En effet, si des relations structure-composition peuvent être mises en évidence sur des cristaux, par exemple via des signatures spectrales spécifiques de certains arrangements atomiques, la comparaison entre les verres et cristaux peut alors fournir des indications précieuses sur la structure des composés vitreux.

1.1.1 Les verres silicatés

1.1.1.1 Structure de la silice amorphe

Les critères structuraux de Zachariasen permettent par exemple de décrire la structure de la silice amorphe ($v\text{-SiO}_2$). Celle-ci est constituée de tétraèdres SiO_4 qui forment les unités structurales du réseau silicaté et assurent l'ordre à courte distance du verre. La structure de $v\text{-SiO}_2$ ressemble en cela à la structure de son polymorphe cristallin qui est également entièrement constitué de tétraèdres SiO_4 (Fig. 1.2 (a) et (b)). Ces tétraèdres, qui présentent des distances inter-atomiques similaires à celles des unités structurales des polymorphes cristallins de la silice, sont reliés par les sommets et arrangés en anneaux de taille et de forme variables [155]. Ils forment ainsi un réseau en trois dimensions entièrement polymérisé, chaque oxygène étant partagé par deux atomes de silicium tétra-coordonnés. Le désordre dans la structure provient d'une distribution angulaire Si-O-Si entre les unités structurales ainsi que des rotations possibles des tétraèdres selon les axes Si-O. La structure vitreuse présente également des défauts tels que des lacunes d'oxygène ou de la présence d'impuretés dans les sites interstitiels [177, 214].

1.1.1.2 Structure des silicates alcalins vitreux

Pour des concentrations en alcalins suffisantes ($> 20\text{-}25\%$ mol), il est possible d'obtenir des silicates alcalins vitreux à partir d'un mélange de SiO_2 et de carbonates alcalins. Pour de plus faibles concentrations en alcalin, et plus particulièrement dans les systèmes $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, des phénomènes d'immiscibilité rendent difficile la formation d'une structure vitreuse homogène [19, 72].

En dehors des zones d'immiscibilité, l'ajout d'un oxyde alcalin R_2O (où R est un alcalin) à SiO_2 conduit à la formation d'un verre dont la structure peut être vue comme un réseau de tétraèdres SiO_4 dont la connectivité se réduit avec la formation d'oxygènes

non-pontants (cf. Fig. 1.2 (c)), dans lequel chaque NBO est lié à un cation alcalin. Afin de décrire la structure des silicates, une nomenclature a été développée autour de la notation Q^n qui traduit le nombre d'oxygènes pontants n par unité structurale. La silice amorphe est donc constituée à 100% de Q^4 , et la proportion des différentes espèces Q^n varie avec l'ajout d'un alcalin jusqu'à ce que le composé ne soit plus constitué que d'espèces Q^0 (cf. Fig 1.3) [177, 203].

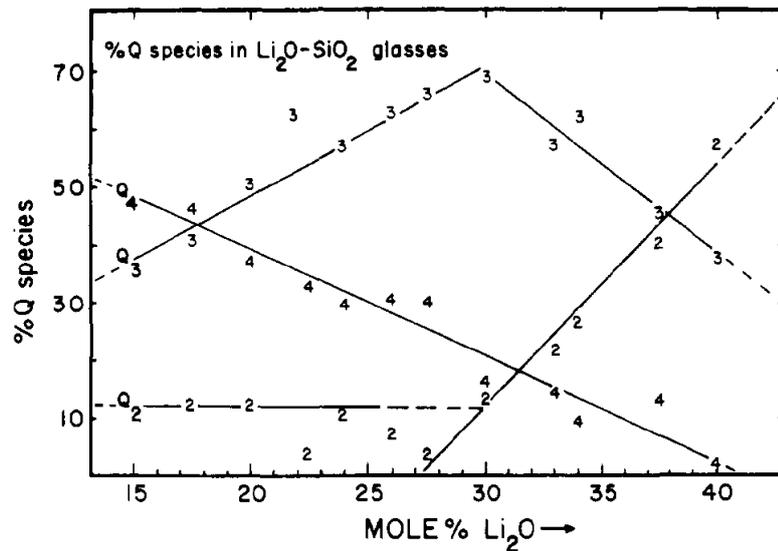


Figure 1.3 – Distribution des espèces Q^n en fonction de la concentration en Li_2O dans les silicates de lithium vitreux, déterminée expérimentalement par RMN du silicium (*figure extraite de [31]*).

De nombreuses études de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du silicium ont permis d'obtenir les distributions d'espèces Q^n pour une large gamme de concentration en alcalin dans des silicates de lithium et de sodium. Ces études ont mis en évidence que, contrairement aux phases cristallines généralement entièrement constituées d'une même espèce Q_n , les polymorphes amorphes présentent un pourcentage de tétraèdres d'espèce Q^{n+1} et Q^{n-1} entraînant des différences structurales pour des concentrations identiques en NBO et en alcalin [41, 43, 102, 121, 167, 173].

Concernant la position des ions alcalins dans la structure du verre, il semblerait qu'ils ne soient pas distribués de manière aléatoire dans le réseau. Selon le modèle proposé par G. Greaves dans les années 1985, le verre présenterait ainsi des domaines riches en alcalin séparant des régions plus ou moins structurées (chaines et couches) riches en silicates [20, 24, 68, 147]. Dans les silicates alcalins, l'ordre à moyenne distance est donc lié à la distribution des cations en zones plus ou moins riches dans le réseau silicaté, plutôt que de manière homogène [24]. D'après des études de dynamique moléculaire, cela favoriserait l'organisation des Q^n en clusters d'espèces identiques au sein du réseau Si-O [32, 37]. Dans les verres silicatés, les unités SiO_4 tendent à s'agencer en anneaux dont la taille augmente progressivement avec la concentration en alcalin passant, par exemple, d'une majorité d'anneaux de six unités SiO_4 dans v- SiO_2 [155] à des anneaux d'une dizaine et d'une vingtaine d'unités dans des silicates de sodium contenant de 10 à 25 %mol de Na_2O [37].

1.1.2 Les verres boratés

1.1.2.1 Structure de B_2O_3 vitreux

La structure du trioxyde de bore vitreux, $v\text{-}B_2O_3$, diffère fortement de celle de $v\text{-}SiO_2$, $v\text{-}B_2O_3$ est en effet entièrement constitué d'unités structurales triangulaires BO_3 et non d'unités tétraédriques comme l'est $v\text{-}SiO_2$. Ces unités triangulaires sont reliées entre elles par des oxygènes pontants de sorte à former un réseau à trois dimensions entièrement polymérisé. L'unité structurale de base du réseau boraté est une structure plane BO_3^{3-} , la troisième dimension est apportée par des variations d'angles O-B-O qui referment la structure sur elle-même via la formation de liaisons de Van der Waals [177]. Dans $v\text{-}B_2O_3$ et $v\text{-}SiO_2$ les unités BO_3 s'organisent en anneaux boroxol B_3O_6 [215,217]. la structure de $v\text{-}B_2O_3$ diffère en cela de la structure de ses polymorphes cristallins $B_2O_3\text{-I}$ et $B_2O_3\text{-II}$ constitués, respectivement, de rubans d'unités BO_3 et de tétraèdres distordus BO_4 .

1.1.2.2 Structure des borates alcalins vitreux

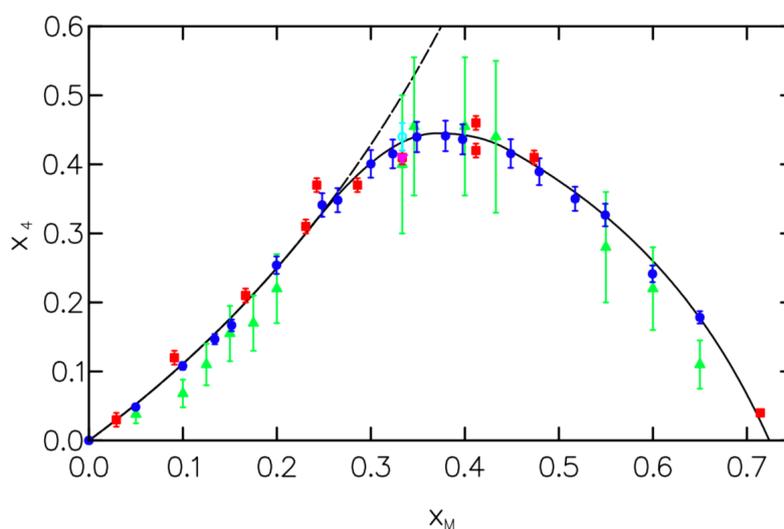


Figure 1.4 – Evolution du taux de $[^4]B$ (x_4) en fonction de la concentration en Li_2O (x_M) dans des borates de lithium amorphes (*figure extraite de* [216]). Les données de RMN issues des travaux de Jellison *et al.* [86] sont représentées en bleu, celles obtenues par Kroeker *et al.* [100] en rouge, et celles obtenues par Bray *et al.* [10] en vert et les données de diffraction de neutrons issues des travaux de Cormier *et al.* [23] en cyan.

Si pour les verres silicatés, l'ajout d'un oxyde alcalin à $v\text{-}SiO_2$ entraîne la formation de NBO, les modifications structurales liées à l'ajout d'un alcalin dans les verres boratés sont plus complexes. Pour de faibles concentrations en alcalin, l'ajout d'un cation modificateur de réseau est responsable de l'augmentation du nombre de coordination des atomes de bore qui passe de trois à quatre. Ce changement de coordinence se traduit par la transformation des unités triangulaires en unités tétraédriques BO_4^- pouvant incorporer l'oxygène apporté par l'oxyde alcalin mais également compenser la charge positive du cation modificateur de réseau. Cette transformation des unités BO_3 en unités BO_4 a lieu jusqu'à une concentration maximale en oxyde d'alcalin de l'ordre de 40-45 %mol (cf. Fig. 1.4). Pour de plus grandes concentrations en alcalin,

compensation de charge se fait via la formation de NBO qui provoque la dépolymérisation progressive du réseau boraté [215,216]. Les cations modificateurs de réseau ont un impact important sur la structure des verres boratés : en s'insérant dans les sites interstitiels du réseau dont la taille est déterminée par leur rayon ionique, ils modifient l'organisation locale du réseau et la distribution locale des unités structurales en présence.

Une particularité des borates tient à l'existence d'un ordre à moyenne distance se traduisant par la présence d'unités superstructurales définies comme des arrangements spécifiques d'unités triangulaires BO_3 et tétraédriques BO_4 (cf. Fig. 1.5) [215]. Le modèle structural actuel des verres boratés est basé sur des distributions d'unités superstructurales reliées entre elles par des unités BO_3 et BO_4 de sorte à obtenir un réseau désorganisé.

1.1.3 Polyamorphisme

Le polyamorphisme se définit comme l'habilité d'un système à former plusieurs structures amorphes distinctes de composition chimique identique. A l'instar du phénomène de polymorphisme dans les structures cristallines, le polyamorphisme se manifeste lorsque le composé est soumis à des contraintes extérieures comme les hautes pressions et les hautes températures. Ce phénomène est généralement réversible, c'est-à-dire que le composé reprend sa structure initiale lorsque la pression et la température sont ramenées à leurs valeurs ambiantes.

1.1.3.1 Polyamorphisme des silicates

L'influence de la pression sur la structure des silicates amorphes a donné lieu à de nombreuses études théoriques et expérimentales [95, 177]. Les modifications structurales des silicates vitreux sous l'application de hautes pressions ont ainsi été étudiées au travers de différentes techniques comme la spectroscopie Raman, la RMN, la diffraction de neutrons, la diffusion Raman des rayons X (XRS) ou par des études théoriques centrées sur des calculs de dynamique moléculaire [58, 111, 129].

En ce qui concerne $v\text{-SiO}_2$, les effets de la pression sont responsables d'un réarrangement des tétraèdres SiO_4 s'accompagnant de modifications des angles Si-O-Si qui se resserrent progressivement perdant en moyenne 1.5° entre l'ambiante et 2 GPa. Cela a un effet sur la structure en anneaux de $v\text{-SiO}_2$ dont la taille et la répartition dans le réseau change avec la pression [80, 129]. La structure composée entièrement de Q4 est maintenue jusque vers 15 GPa. Au delà on assiste au changement de coordinence de certains atomes de silicium qui passent de ^4Si à ^5Si et ^6Si , ces changements de coordinence s'accompagnant d'une augmentation des distances Si-O (1.59 \AA à l'ambiante et 1.64 \AA à 20 GPa) [164].

Les effets de la pression sur la structure des silicates alcalins, se traduisent par une réduction des angles Si-O-Si et la recombinaison de NBO pour former des espèces Q4 [14, 54]. Puis, à l'instar de $v\text{-SiO}_2$, l'augmentation de la pression finit par entraîner un changement de coordinence du silicium. Ce phénomène semble être favorisé par la présence de NBO dans le verre à pression ambiante, mettant en évidence l'importance

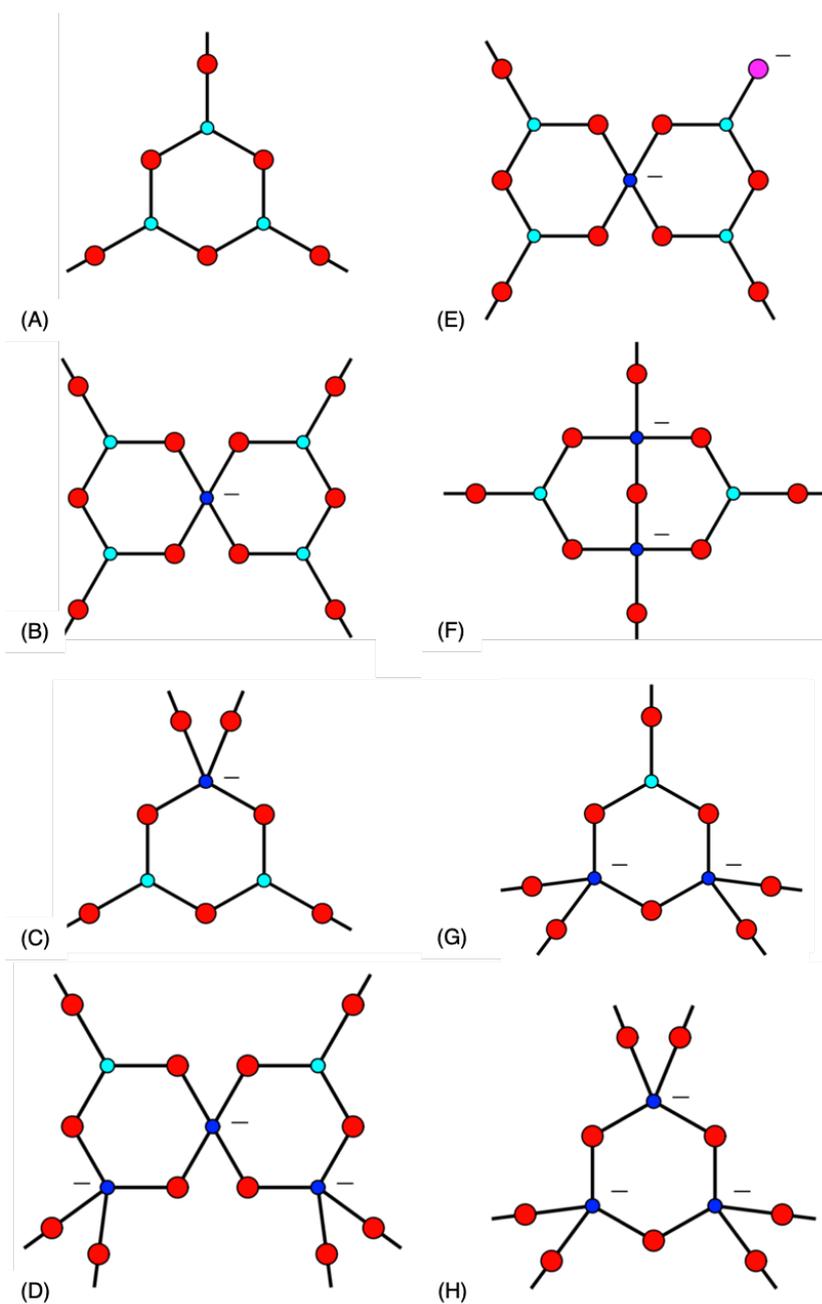


Figure 1.5 – Unités superstructurales dans les borates cristallins : (A) boroxol B_3O_6 ; (B) pentaborate B_5O_{10} ; (C) triborate B_3O_7 ; (D) tri-pentaborate B_5O_{12} ; (E) di-pentaborate B_5O_{11} ; (F) diborate B_4O_9 ; (G) di-triborate B_3O_8 (H) metaborate B_3O_9 (figure adaptée de [215, 216]).

du chemin thermodynamique suivi [44]. Ce dernier point est également illustré par le fait que les phénomènes de densification du réseau silicaté apparaissent à plus basse pression lorsque la compression est associée à des températures élevées que lorsque celle-ci a lieu à température ambiante [44].

1.1.3.2 Polyamorphisme des borates

Alors que la structure des borates à pression ambiante est plutôt bien documentée [215], les principales études sur leurs structures hautes pressions datent des années 2000 et ont été réalisées par RMN ou XRS [107, 109, 112].

Alors qu'à l'ambiante $v\text{-B}_2\text{O}_3$ est entièrement constitué d'atomes de bore tri-coordonnés, sa structure change progressivement sous l'effet de la pression : à quelques GPa, les premiers $^{[4]}\text{B}$ apparaissent dans la structure de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et deviennent majoritaires à partir de 6 GPa. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la longueur de liaison B-O et de la formation d'oxygène tri-coordonné lors du réarrangement des anneaux boroxol (cf. Fig. 1.6) [109, 110, 112].

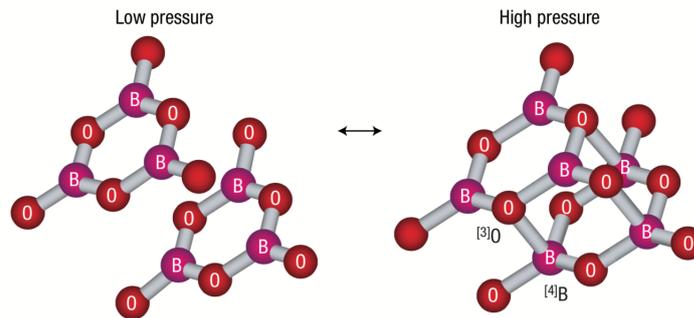


Figure 1.6 – Représentation schématique du mécanisme de densification de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ sous l'effet de la pression (*figure extraite de [112]*).

Les effets de la pression sur des borates alcalins amorphes ont été réalisés sur des composés entièrement polymérisés. Ceux-ci subissent un phénomène de densification avec la pression se traduisant par l'augmentation de la proportion de $^{[4]}\text{B}$ dans leur structure [107]. Cette densification sous l'effet de la pression diffère en fonction de la nature de l'alcalin. Ainsi, pour un borate de lithium comme $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ce phénomène est assez similaire à celui observé dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et peut être décomposé en trois étapes : (i) la densification est due à des réorganisations topologiques liées à des changements de longueurs de liaisons et d'angles sans changement de coordinence du bore ; (ii) au dessus de 4-5 GPa, le mécanisme de densification est lié à la recombinaison des atomes de bore et d'oxygènes pour former des unités BO_4 ; (iii) au dessus d'une dizaine de GPa, ce changement de coordinence devient moins favorable d'un point de vue énergétique. Dans un composé au sodium, la recombinaison des $^{[3]}\text{B}$ en $^{[4]}\text{B}$ est beaucoup plus linéaire avec la pression que pour un borate de lithium, ce qui traduit l'influence du cation modificateur sur les changements structuraux subis par le composé [109].

1.1.4 Environnement de l'oxygène

De nombreuses études portant sur la structure des verres boratés et silicatés sont centrées sur l'étude des polyèdres de coordination des cations formateurs de réseau et sur leur connectivité. La structure des verres peut également être étudiée en s'intéressant à l'environnement de l'oxygène, puisque les phases vitreuses au même titre que les phases cristallines, peuvent être considérées comme des arrangements en trois dimensions de polyèdres de coordination des atomes d'oxygène dont la connectivité dépend des ratios cation/oxygène dans le matériau [177, 187]. L'étude de l'environnement de l'oxygène apporte alors des informations complémentaires à celle de l'étude du cation formateur de réseau pour la compréhension de la structure de l'oxyde considéré.

Plusieurs méthodes permettent d'étudier l'environnement de l'oxygène dans des matériaux. Pour les composés cristallins, de nombreuses informations structurales sont obtenues directement à partir de la diffraction de rayons X et complétées par des techniques de spectroscopie pour mettre en évidence des variations d'environnement local autour des atomes d'intérêt. Pour les matériaux amorphes qui ne présentent pas de périodicité structurales, les techniques de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [26], de RMN [2] et les techniques de spectroscopie comme le XAS (*X-ray Absorption*) [135], le XRS (*X-ray Raman Scattering*) [117] et l'EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*) [87] sont les plus fréquemment utilisées pour déterminer la structure locale autour des atomes.

La RMN, qui nécessite un enrichissement du composé en isotope ^{17}O compte tenu de la faible abondance naturelle de cet isotope, apporte des informations sur l'environnement de l'oxygène. Elle s'est développée depuis les années 1985 avec l'amélioration de la technique rendue possible par l'utilisation d'aimants à fort champ magnétique. Cette technique permet de distinguer BO et NBO de par sa sensibilité à la nature (taille, électro-négativité, etc.) des cations voisins de l'oxygène [39, 188, 209] et aux distributions angulaires cation-O-cation [35, 220, 221]. Les mesures de RMN sont compatibles avec des mesures *in situ* en température, permettant ainsi de suivre les changements structuraux ayant lieu sous conditions extrêmes [184]. Elles peuvent être couplées à des calculs théoriques afin d'améliorer la compréhension des relations entre paramètres structuraux et spectres RMN [20, 22].

La XPS est une technique qui permet de mettre en évidence les différents états des atomes d'oxygène dans des composés cristallins et vitreux [26, 140]. Il est en particulier possible de distinguer les oxygènes liés à des cations formateurs ou modificateurs de réseau au travers des photoelectrons émis par l'atome sondé [143]. La XPS a également mis en évidence l'influence de la nature du cation modificateur sur les oxygènes du composé, se traduisant par la diminution progressive de l'écart en énergie entre les états sondés des BO et NBO avec la diminution de la force ionique du cation [12].

Les techniques de spectroscopie comme l'EELS, le XAS et le XRS sont centrées sur l'étude de la forme du seuil K de l'oxygène qui dépend de son environnement chimique et électronique local. Le caractère plutôt covalent des liaisons formateur-oxygène a contribué à rendre ces techniques d'investigation adaptées à des études de structure chimique et électronique basées sur l'environnement de l'oxygène. Les spectres d'absorption présentent une grande complexité d'interprétation, c'est pour cela qu'ils sont

souvent couplés à des calculs théoriques afin d'améliorer leur interprétation. Plusieurs méthodes de calculs permettent de simuler des spectres d'absorption X, que ce soit des méthodes basées sur la DFT (*Density Functional Theory*) [117,152], les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter [51,198] ou sur la méthode des multiplets [120]. D'autres travaux portent sur la comparaison entre spectres d'absorption et structure de bandes du composé afin de relier transitions électroniques, états vides et caractéristiques structurales [136,137].

En ce qui concerne les oxydes d'éléments des deuxième et troisième lignes du tableau périodique, les spectres au seuil K de l'oxygène sont généralement décrits au travers des orbitales $2p$ de l'oxygène qui forment des liaisons liantes et anti-liantes avec les orbitales s et p du cation. Les études de XRS effectuées sur des borates cristallins et vitreux ont mis en évidence des signatures spectrales correspondant aux transitions d'un électron $1s$ vers les orbitales σ^* d'une unité BO_3 [112]. En couplant des mesures XRS à des calculs DFT, G. Lelong *et al.* ont mis en évidence des signatures spécifiques aux oxygènes pontants et non-pontants dans les borates de lithium, permettant ainsi de comparer les données structurales issues de mesures XRS à celles issues de mesures RMN [116,117]. Des informations similaires sur les transitions électroniques vers des orbitales π^* et σ^* anti-liantes ont pu être mises en évidence sur des carbonates comme Li_2CO_3 ou CaCO_3 , sur la coordination du germanium dans des germanates vitreux [30,33,115]. L'étude du seuil K de l'oxygène permet également de fournir des indications sur les longueurs de liaison cation-oxygène ou les distributions angulaires dans des oxydes d'aluminium ou de silicium par exemple [78,124]. L'influence des distributions de longueurs de liaison des angles cation-oxygène-cation expliquent ainsi les variations observées entre les seuils K de l'oxygène dans SiO_2 et GeO_2 , qui présentent pourtant des structures locales similaires.

A l'image de la RMN, de l'EELS et du XAS, la spectroscopie XRS présente l'intérêt d'être chimiquement sélective et permet donc d'étudier l'environnement d'un élément donné dans un composé. Comme cette technique utilise des rayons X incidents de haute énergie, elle permet de sonder le *bulk* de l'échantillon étudié et est ainsi moins sensible aux effets de surface que ne peut l'être le XAS par exemple. Mais, son principal intérêt est d'être compatible avec des mesures *in situ* utilisant des environnements échantillons complexes, en particulier pour simuler l'effet des très hautes pressions sur un échantillon. Bien que des mesures *in situ* en pression commencent à être réalisées en RMN, il n'est pas encore possible de réaliser des mesures RMN sous des pressions de plusieurs dizaines de gigapascals que peuvent nécessiter des expériences visant, par exemple, à simuler des phénomènes en sciences de la Terre.

1.2 Diffusion Raman des rayons X

La diffusion Raman des rayons X (XRS pour *X-ray Raman Scattering*) est une technique utilisée en physique et chimie de la matière condensée ainsi qu'en sciences de la Terre et en science des matériaux car elle permet d'étudier la structure atomique et électronique locale des solides [45,46,195], des liquides [91,153,211] et des gaz [84,161]. Dans des conditions expérimentales assurant la validité de l'approximation dipolaire, cette spectroscopie donne des résultats similaires à ceux obtenus en XAS ou en EELS car ces trois techniques mettent en évidence les mêmes transitions électro-

niques [131,168]. Cependant, l'utilisation de rayons X incidents de haute énergie rend le XRS particulièrement adapté à l'étude d'éléments légers pour des mesures nécessitant des environnements échantillons très absorbants, ce qui rend possible la réalisation d'expériences *in situ* en conditions contraintes. Pour réaliser ce type de mesures, le XRS présente donc un net avantage par rapport au XAS pour lequel les mesures *in situ* sont peu compatibles avec la nécessité de travailler sous vide et qui présente une certaine sensibilité aux effets de surface. L'EELS, pour sa part, est généralement mise en oeuvre sur des microscopes électroniques en transmission ce qui limite les possibilités de réaliser des mesures *in situ* dans des environnements échantillons particuliers. C'est dans l'optique de réaliser un suivi *in situ* en pression de composés constitués d'éléments légers que la spectroscopie XRS a été privilégiée pour l'acquisition des données expérimentales de cette thèse.

1.2.1 Présentation de la spectroscopie XRS

La diffusion inélastique des rayons X (IXS pour *inelastic X-ray Scattering*) englobe plusieurs processus dits *photon in - photon out*, dont les techniques de mesure associées permettent d'étudier diverses caractéristiques de la matière (cf. Fig. 1.7). La spectroscopie XRS, aussi appelée diffusion inélastique non-résonante des rayons X (notée alors NRIXS pour *Non-resonant Inelastic X-ray Scattering*), est centrée sur l'étude des seuils d'absorption par IXS.

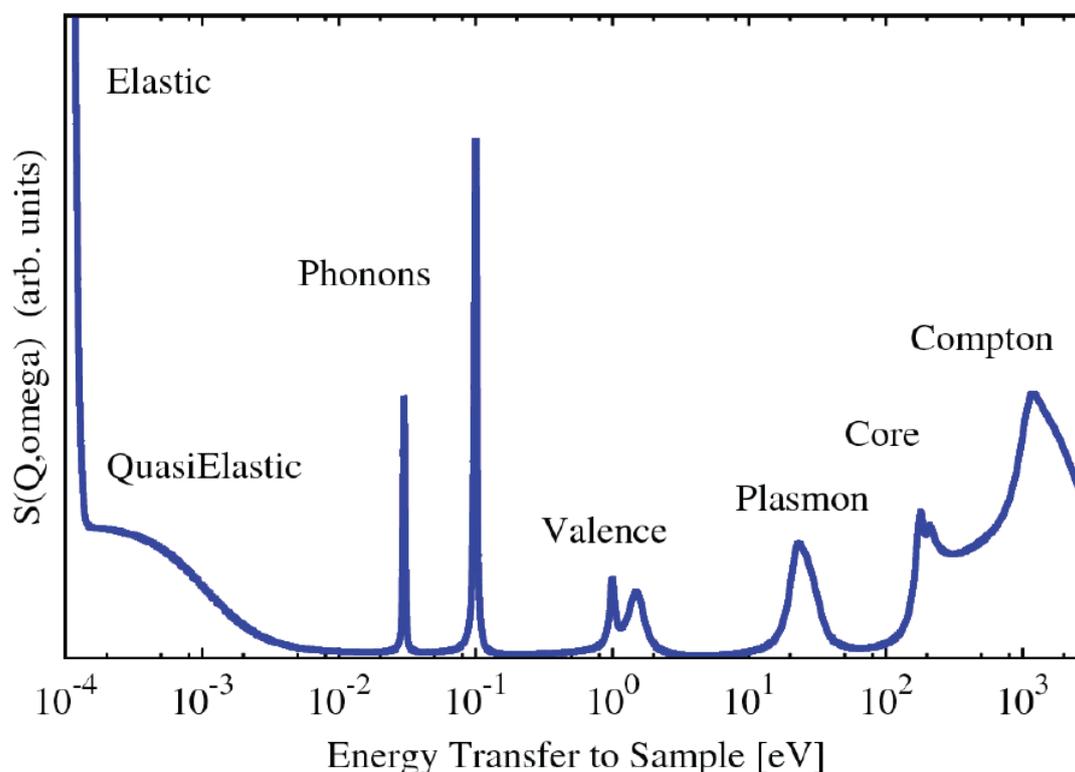


Figure 1.7 – Diagramme des phénomènes d'excitation qui peuvent être étudiés en utilisant des techniques de diffusion inélastique des rayons X en fonction de la perte d'énergie du photon diffusé (*figure extraite de [3]*).

Lors d'un phénomène de diffusion inélastique non-résonante des rayons X, le photon incident excite un électron de cœur vers le continuum d'états vides. Cette technique est en cela similaire au XAS (cf. Fig. 1.8) qui est basé sur l'absorption d'un photon lors de l'excitation d'un électron de cœur vers les états vides du continuum. Le photon diffusé lors de cette excitation donne accès à la perte d'énergie entre les deux photons considérés (*in* et *out*) qui peut être modulée pour correspondre au seuil d'absorption de l'élément d'intérêt. Un transfert de moment est également défini entre les vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés et sa norme est liée à l'angle de diffusion auquel est réalisé l'expérience. Les spectres XRS donnent alors l'intensité du photon diffusé en fonction de la perte d'énergie entre les photons incidents et diffusés.

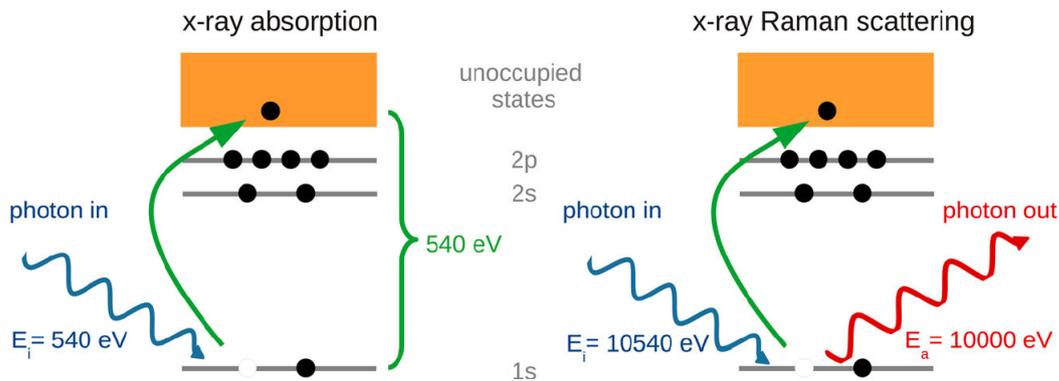


Figure 1.8 – Schéma des processus d'excitation d'un électron de cœur 1s d'un atome d'oxygène dans le cas de l'absorption X (gauche) et de la diffusion Raman des rayons X (droite) (*figure extraite de [190]*).

La spectroscopie XRS nécessite des flux incidents de photon de haute énergie ainsi que des détecteurs sensibles aux rayons X diffusés, ce qui est permis par de nombreuses lignes synchrotron dans le monde.

1.2.2 Historique

Dans ses travaux sur les phénomènes de diffusion des photons, Sir C. Raman a indiqué que ces effets pouvaient également être visibles dans le régime des rayons X. En 1928, B. Davis et D. Mitchell mettent en évidence la présence de signaux correspondant au seuil *K* du carbone lors d'études sur le graphite [29], qui seront suivis par les travaux de K. Das Gupta (1959) et de T. Suzuki (1964), apportant ainsi les preuves expérimentales de l'existence des effets de diffusion des photons X [28]. Bien que des travaux théoriques aient déjà traité des interactions avec la matière, permettant ainsi l'étude de seuils *K* d'absorption [40, 183], le premier formalisme autour du XRS est mis en place par Y. Mizuno et Y. Ohmura à la fin des années 60 à partir des expériences de T. Suzuki sur des atomes de beryllium et de carbone [131, 192, 193]. Au cours des années 70, de nouvelles études théoriques viennent compléter les travaux de Y. Mizuno et Y. Ohmura, qui avaient développé la théorie du XRS dans le cadre de l'approximation mono-électronique. S. Doniach *et al.* mettent ainsi en évidence l'effet du trou de cœur en IXS et développent des outils mathématiques pour l'intégrer au formalisme

théorique du XRS [36].

Avec l'amélioration de la résolution expérimentale des spectromètres des lignes de lumière synchrotron [170], de nouveaux travaux soulignant l'intérêt spectroscopique du XRS dans l'étude de la matière condensée sont réalisés. Ainsi, K. Tohji et Y. Udagawa mesurent à la fin des années 80 un équivalent d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) du graphite par XRS [195–197], et W. Schülke *et al.* obtiennent de nouveaux résultats sur les excitations de cœur d'éléments comme le lithium ou le carbone, ce dernier étant étudié à partir d'un échantillon de graphite orienté [138, 171]. Ces travaux permettent également de prouver puis confirmer l'équivalence entre XRS et absorption X (XANES et EXAFS) sous certaines conditions expérimentales.

Dans les années 90, les premières études sur la dépendance angulaire du XRS sont effectuées avec la publication des travaux de H. Nagasawa *et al.* et de M. Krisch *et al.* sur le seuil K du lithium [99, 139]. C'est également pendant cette décennie que sont réalisées les premières mesures *in situ* en pression et température par N. Schell *et al.* sur de l'hélium solide [165, 166]. En parallèle de ces travaux centrés sur les potentialités de la technique, l'étude de seuils K de métaux de transitions (Cu, Ag, Nb) apporte les premiers éléments de correction des spectres XRS vis-à-vis des phénomènes de fluorescence pouvant être observés accidentellement au cours d'expériences de diffusion [83, 103, 104].

Depuis le début des années 2000, la spectroscopie XRS connaît une forte croissance avec d'une part l'installation de nouveaux spectromètres sur différentes lignes de lumière synchrotron [1, 49, 81, 206], et d'autre part le développement de codes de simulation du XRS [30, 90, 207] s'appuyant sur le développement du formalisme théorique de la technique [158, 168, 180]. Ces nombreuses études ont ainsi permis de montrer l'intérêt du XRS dans l'étude de la structure de la matière, d'un point de vue fondamental via la mise en évidence de transitions électroniques en fonction de la valeur de l'angle de diffusion [45, 65], ou expérimental avec des mesures *in situ* en pression et température [160].

1.2.3 Etude de la matière condensée par XRS

La possibilité de réaliser des mesures *in situ* en pression et température a donné lieu depuis les années 2000 à de nombreuses études sur les modifications structurales induites par la pression que ce soit en suivant les signatures correspondant aux liaisons π et σ dans composés lamellaires comme le graphite ou le BN hexagonal [123, 130], en suivant l'évolution des états vides dans le silicium massif [201], ou en détectant les changements de coordinence du silicium [53, 111, 119, 134, 218], du germanium [115] ou du bore [106, 108] dans des matériaux cristallins ou vitreux. Des mesures en pression ont également été réalisées pour étudier les différentes phases de la glace [18, 153], et des analyses combinant pression et température ont permis de mettre en évidence la structure locale de l'eau en conditions supercritiques [160].

L'intérêt du XRS réside non seulement dans la possibilité de faire varier la perte d'énergie entre photons incidents et diffusés mais également de pouvoir modifier la norme et l'orientation du transfert de moment du photo-électron. La dépendance angulaire des seuils K a ainsi été utilisée pour étudier la symétrie des états vides du BN

hexagonal [46, 210], de MgB_2 [128] ou pour mesurer des champs cristallins dans des iridates [163]. Des signaux dichroïques ont également été mesurés à des seuils comme le seuil $N_{4,5}$ du cerium dans CeCu_2Si_2 et CeCu_2Ge_2 à de grandes valeurs de la norme du transfert de moment, ce qui a permis de mettre en évidence les orbitales de l'état fondamental de ces composés [157, 213].

La possibilité de réaliser des expériences de XRS à une grande valeur du transfert de moment, donnant ainsi accès à des transitions multipolaires, a été à l'origine d'études aux seuils $N_{4,5}$ des lanthanides et $O_{4,5}$ des actinides pour lesquels les contributions dipolaires perdent progressivement en intensité au profit de transitions électroniques d'ordre plus élevé et qui apparaissent à plus basses énergies [7, 17, 65, 70]. Les transitions non-dipolaires peuvent également être mises en évidence au seuil K d'éléments légers où elles sont principalement de nature monopolaire ou dans quelques cas quadrupolaires [45, 73, 90, 99, 189]. Par ailleurs, des densités d'états, projetées sur des sites spécifiques et couplées à des spectres XRS obtenus pour différentes valeurs du transfert de moment ; ont permis de mieux appréhender la nature des premiers états vides dans des composés solides et liquides [48, 50, 153, 182].

Les spectres XRS ayant une forte sensibilité au transfert de moment, la modélisation joue donc un rôle central dans l'interprétation des signatures spectrales et l'obtention d'informations sur la structure atomique et électronique locale du matériau considéré [82, 157, 204, 213]. La théorie des multiplets est ainsi particulièrement adaptée à la modélisation des seuils présentant des états finaux localisés comme les seuils $N_{4,5}$ des lanthanides et $O_{4,5}$ des actinides. Les seuils K sont généralement mieux décrits par des théories basées sur des approches mono-électroniques, qui peuvent présenter différents niveaux d'approximation allant de la théorie des diffusions multiples basée sur l'approximation *muffin-tin* [45, 180], à des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [30, 90, 113, 117, 148, 162] ou sur la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) [60, 178, 181, 207].

1.3 Conclusion

A pression ambiante, les verres d'oxydes présentent des structures à courte et à moyenne distance de complexité variable en fonction de la nature des cations formateurs et modificateurs de réseau. La structure des composés vitreux est traditionnellement étudiée du point de vue du cation formateur de réseau dont les polyèdres de coordination sont à la base de l'organisation spatiale du matériau. L'étude de l'oxygène apparaît néanmoins comme essentielle pour fournir des informations complémentaires sur la connectivité de ces polyèdres et les variations de longueurs de liaison et d'angles qu'ils peuvent présenter. La spectroscopie XRS étant une technique d'analyse chimiquement sélective, elle permet donc d'étudier l'environnement local d'éléments légers, et en particulier l'environnement de l'oxygène dans les oxydes. Cette technique permet par ailleurs la réalisation de mesures *in situ* en environnement échantillon complexe, ce qui la rend compatible avec le suivi de la structure de matériaux en pression ou en température.

Sous de hautes pressions, l'étude seule des cations formateurs de réseau peut être

insuffisante pour décrire les évolutions structurales d'un composé. Certains formateurs, comme le bore, changent de coordination à relativement basse pression (quelques gigapascals), ce qui permet d'avoir de premières informations sur les évolutions structurales du composé, alors que d'autres cations formateurs nécessitent d'importants remaniements structuraux, et donc des pressions plus élevées, avant de changer de coordination. L'oxygène reliant les polyèdres de coordination des formateurs de réseau, il est donc sensible aux variations de longueurs de liaisons et d'angles sous l'effet de la pression, et peut donc servir de marqueur des phénomènes de densification subis par le composé. Suivre les changements des seuils K de l'oxygène par XRS permet donc d'obtenir des informations sur le poly(a)morphisme de certains composés. Néanmoins, à l'image des données mesurées en XAS, les spectres XRS peuvent être difficiles à interpréter, en raison du manque de données décrivant le seuil K de l'oxygène.

Cette thèse ayant pour objectif de mettre en évidence le potentiel de la spectroscopie XRS pour la réalisation et l'interprétation de mesures réalisées *in situ* en pression sur des composés constitués d'éléments légers, nous allons dans un premier temps proposer des outils théoriques permettant de mieux comprendre et interpréter les spectres XRS. Ces outils théoriques vont ensuite permettre de distinguer des signatures spectrales correspondant à divers environnements de l'oxygène dans des borates et des silicates alcalins. Dans un dernier temps, nous nous intéresserons au suivi de ces signatures lors d'expériences en pression de sorte à mieux comprendre les phénomènes de densification dans les borates alcalins.

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes expérimentales et théoriques

Cette thèse est centrée sur l'étude par spectroscopie XRS de composés cristallins et vitreux mesurés à l'ambiante ou sous conditions extrêmes (ici des hautes-pressions) en utilisant des environnements échantillons complexes. Il est donc nécessaire de disposer de données expérimentales de qualité afin de caractériser le plus finement possible les seuils d'absorption étudiés et de s'assurer de la validité de notre approche basée sur la comparaison entre expériences et calculs. Ce chapitre est constitué de trois parties, la première concerne les matériaux étudiés au cours de cette thèse, la seconde détaille le cadre expérimental des mesures de spectres XRS, et la dernière partie présente le cadre d'implémentation de la spectroscopie XRS dans Quantum ESPRESSO ainsi que les paramètres de calcul utilisés au cours de cette thèse.

2.1 Echantillons étudiés

Avant de réaliser une étude couplant efficacement des expériences et des calculs de spectres XRS pour la compréhension de la structure de matériaux solides cristallisés et vitreux en conditions extrêmes, il était nécessaire de procéder à une validation des calculs sur une série de composés de structures connues. Pour cela, une série de trois sels de lithium a été choisie afin de couvrir une large gamme d'éléments légers mesurables en spectroscopie XRS. Nous nous sommes ensuite concentrés sur deux familles d'oxydes : les silicates et les borates alcalins pour lesquels il est possible de former des structures cristallines et vitreuses de même composition chimique, puis sur quelques oxydes permettant d'élargir les conclusions obtenues sur les borates et silicates alcalins. La suite de ce paragraphe présente les échantillons étudiés regroupés par famille, en commençant par les cristaux de sels de lithium, suivis des borates alcalins, puis des silicates alcalins et enfin des oxydes ne rentrant dans aucune de ces catégories. Nous donnerons des détails sur leur provenance, le cas échéant sur leur synthèse et sur les structures cristallographiques.

A l'exception des sels de lithium, nous avons réalisé la synthèse de l'ensemble des échantillons étudiés. Tous les échantillons ont été conservés en dessiccateur afin de limiter l'adsorption d'eau entre la date de leur synthèse et leur mesure sur synchrotron. Dans la suite de ce manuscrit, les verres seront notés avec un "v-" précédant leur composition chimique ("v" pour "*vitreous*").

2.1.1 Sels de lithium

Les sels de lithium LiF, Li₂O et Li₂CO₃ sont utilisés comme des composés modèles pour l'étude des seuils K d'éléments légers, ici du lithium, du carbone, de l'oxygène et du fluor. Ils ne sont en effet constitués que d'éléments localisés dans la deuxième ligne de la classification périodique des éléments. Leurs seuils K sont situés dans une gamme en énergie allant de 60 eV pour le lithium à 700 eV pour le fluor. Ces énergies correspondent à la zone de plus grande efficacité des spectromètres XRS actuels et font donc de ces composés de parfaits candidats pour obtenir de bons spectres de référence, notamment pour tester une méthode de calcul.

Ces trois échantillons ont été achetés sous forme de poudre dans le commerce : Li₂CO₃ (99.99 %) et Li₂O (97 %) chez Alfa Aesar, et LiF (99.99 %) chez Sigma-Aldrich. Les données cristallographiques de ces trois composés sont rassemblées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Structures cristallographiques de Li₂CO₃, Li₂O et LiF.

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Référence
Li ₂ CO ₃	monoclinique	$C2/c$	$a = 8.390 \text{ \AA}$ $b = 5.000 \text{ \AA}$ $c = 6.210 \text{ \AA}$ $\beta = 114.5^\circ$	Ref. [227]
Li ₂ O	cubique	$Fm\bar{3}m$	$a = 4.619 \text{ \AA}$	Ref. [219]
LiF	cubique	$Fm\bar{3}m$	$a = 4.028 \text{ \AA}$	Ref. [146]

Dans le chapitre 3, ces trois sels de lithium seront comparés à LiBO₂, de sorte à avoir une référence et un seuil K supplémentaire pour la validation de la méthode de calcul que nous avons mis en place et qui sera décrite dans la dernière partie de ce chapitre.

2.1.2 Borates alcalins

Les systèmes Li₂O-B₂O₃ et Na₂O-B₂O₃ présentent de nombreuses phases cristallines, donnant lieu à des diagrammes de phase relativement complexes [94, 156]. Les composés boratés possèdent des structures atomiques et électroniques locales variées, liées à la présence de deux unités structurales BO₃ et BO₄ agencées en superstructures, dont l'existence complexifie la détermination de la structure des verres boratés. Six composés cristallins ont été analysés au cours de cette thèse, de manière à servir de références pour les différentes unités structurales et superstructurales existant dans les borates alcalins. Le tableau 2.2 regroupe l'ensemble des paramètres cristallographiques des borates alcalins étudiés.

Les borates alcalins présentés ici ont été synthétisés suivants différentes méthodes en fonction de leurs compositions chimiques. A l'exception de Na₂B₄O₇, les échantillons cristallins ont été obtenus en suivant une méthode de synthèse adaptée de celle décrite par M. Mathews *et al.* [127]. Cette méthode consiste à placer un mélange de poudre

Tableau 2.2 – Structures cristallographiques de LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, Na_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 et KBO_2 .

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Verre de même composition	Référence
LiBO_2	monoclinique	$P2_1/c$	$a = 5.838 \text{ \AA}$ $b = 4.348 \text{ \AA}$ $c = 6.449 \text{ \AA}$ $\beta = 115.12^\circ$	oui	Ref. [223]
$\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$	monoclinique	$P2_1/c$	$a = 3.319 \text{ \AA}$ $b = 23.361 \text{ \AA}$ $c = 9.1582 \text{ \AA}$ $\beta = 92.65^\circ$	oui	Ref. [156]
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	monoclinique	$P2_1/a$	$a = 6.507 \text{ \AA}$ $b = 17.796 \text{ \AA}$ $c = 8.377 \text{ \AA}$ $\beta = 96.60^\circ$	oui	Ref. [13]
NaBO_2	trigonal	$R\bar{3}c$	$a = 11.925 \text{ \AA}$ $c = 6.439 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 90.0^\circ$ $\gamma = 120.0^\circ$	non	Ref. [125]
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	triclinique	$P\bar{1}$	$a = 6.705 \text{ \AA}$ $b = 9.601 \text{ \AA}$ $c = 13.272 \text{ \AA}$ $\alpha = 104.21^\circ$ $\beta = 91.58^\circ$ $\gamma = 106.40^\circ$	oui	Ref. [92]
Na_3BO_3	monoclinique	$P2_1/c$	$a = 5.687 \text{ \AA}$ $b = 7.53 \text{ \AA}$ $c = 9.993 \text{ \AA}$ $\beta = 127.15^\circ$	oui	Ref. [98]

de réactifs adéquats en proportions stoechiométriques dans un creuset en platine, le mélange est ensuite portée à une température supérieure à la température de fusion puis le creuset est trempé dans l'eau pour obtenir un verre. Le verre est ensuite broyé puis subit un traitement thermique de plusieurs jours pour permettre la cristallisation du composé.

Les deux borates de lithium, LiBO_2 et $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, ont été synthétisés à partir de Li_2CO_3 (99.99 % chez Alfa Aesar) et H_3BO_3 (99.8 % chez Merck). LiBO_2 étant un composé qui cristallise très facilement, le mélange de réactif a été porté à 1225 °C pendant 30 min pour obtenir une bonne décarbonatation et une bonne homogénéisation du mélange. Le creuset a ensuite été sorti du four et refroidi à l'air libre pour obtenir le composé cristallin. Pour $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, le mélange a été porté à 1225 °C pendant 30 min, puis trempé. Le verre a ensuite subi un traitement thermique de 24 heures à 823 °C pour former la phase cristalline attendue.

Les borates de sodium ont été synthétisés à partir d'un mélange de Na_2CO_3 (99.5 % chez Sigma-Aldrich) et H_3BO_3 . Le métaborate de sodium NaBO_2 a été synthétisé de manière similaire à LiBO_2 , le mélange de réactifs a été porté à 1000 °C pendant 30 min puis refroidi à l'air libre pour obtenir le composé cristallin. Pour $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (resp. Na_3BO_3), le mélange a d'abord été porté à 950 °C pendant 30 min, puis trempé et broyé avant d'être mis au traitement thermique à 700 °C (resp. 400 °C) pendant 168 heures (resp. 48 heures) jusqu'à cristallisation des phases attendues. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été obtenu à partir de Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 99.5 % chez Sigma-Aldrich). La poudre a été déshydratée à 615 °C pendant 120 heures, jusqu'à obtenir la phase cristalline attendue.

L'ensemble des verres a été obtenu à partir de la fonte des composés cristallins de même composition, qui ont été portés à une température supérieure à la température de fusion pendant 20 min puis le creuset a été trempé dans l'eau, de sorte à vitrifier le mélange. Le verre de B_2O_3 , v- B_2O_3 , a quant à lui été obtenu à partir de H_3BO_3 porté à 1050 °C pendant 20 min puis trempé.

Les composés présentant un fort caractère hygroscopique (Na_3BO_3 cristallin et vitreux, et v- B_2O_3) ont été conservés sous forme de gros morceaux, et les autres composés (LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et NaBO_2 cristallins et vitreux) ont été réduits en poudre à la fin de leur synthèse.

2.1.3 Silicates alcalins et alcalino-terreux

Quatre compositions à différentes concentrations en lithium ont été retenues pour mettre en lumière les phénomènes de dépolymérisation dans les silicates, deux autres silicates ont également été étudiés pour observer l'effet du cation modificateur sur la structure locale du composé. Les silicates étudiés et leurs paramètres cristallins sont regroupés dans le tableau 2.3.

Le quartz α , noté ici SiO_2 , est un quartz "diamant" Herkimer provenant du comté d'Herkimer (Etat de New-York), et les fibres de verre v- SiO_2 ont été fabriquées à Saint Gobain Recherche à partir d'une préforme tirée à grande vitesse. Ces deux échantillons ont ensuite été réduits en poudre.

Tableau 2.3 – Structures cristallographiques de SiO_2 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , et MgSiO_3 .

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Verre de même composition	Référence
SiO_2 (quartz)	trigonal	$P3_22_1$	$a = 4.921 \text{ \AA}$ $b = 4.921 \text{ \AA}$ $c = 5.404 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	oui	Ref. [27]
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	monoclinique	Cc	$a = 5.82 \text{ \AA}$ $b = 14.66 \text{ \AA}$ $c = 4.79 \text{ \AA}$	oui	Ref. [118]
Li_2SiO_3	orthorhombique	$Cmc2_1$	$a = 9.392 \text{ \AA}$ $b = 5.397 \text{ \AA}$ $c = 4.660 \text{ \AA}$	oui	Ref. [79]
Li_4SiO_4	monoclinique	$P2_1/m$	$a = 11.546 \text{ \AA}$ $b = 6.090 \text{ \AA}$ $c = 16.645 \text{ \AA}$ $\beta = 99.5^\circ$	non	Ref. [199]
Na_2SiO_3	orthorhombique	$Cmc2_1$	$a = 10.430 \text{ \AA}$ $b = 6.0200 \text{ \AA}$ $c = 4.810 \text{ \AA}$	non	Ref. [69]
MgSiO_3	monoclinique	$P2_1/c$	$a = 9.613 \text{ \AA}$ $b = 8.822 \text{ \AA}$ $c = 5.175 \text{ \AA}$ $\beta = 108.33^\circ$	non	Ref. [93]
MgSiO_3	orthorhombique	$Pbnc$	$a = 9.250 \text{ \AA}$ $b = 8.740 \text{ \AA}$ $c = 5.320 \text{ \AA}$	non	Ref. [179]

Li_2SiO_3 (resp. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) a été obtenu à partir d'un mélange de Li_2CO_3 et de SiO_2 (99.5 % chez Alfa Aesar), le mélange a été porté à 1400 °C pendant 30 min puis trempé avant d'être broyé et placé dans un four pour recuit à 1028 °C (resp. 1000 °C) pendant 63 heures (resp. 48 heures). De même, Na_2SiO_3 a été synthétisé à partir d'un mélange de Na_2CO_3 et SiO_2 porté à 1200 °C puis trempé, broyé et placé au recuit à 800 °C pendant 72 heures.

Li_4SiO_4 (resp. MgSiO_3) a été synthétisé à partir de la réaction solide d'un mélange en proportion stoechiométrique de Li_2CO_3 (resp. MgO - 98.0 % chez Merck -) et SiO_2 à 1060 °C (resp. 1550 °C) pendant 6 heures avec une phase de broyage et de mélange de la poudre toutes les deux heures. Il est à noter que la synthèse de MgSiO_3 par réaction solide, qui est la méthode de synthèse usuelle de la protoenstatite, donne lieu à un mélange de deux phases cristallines, la protoenstatite (structure orthorhombique) et la clinoenstatite (structure monoclinique). Nous n'avons pas été en mesure de déterminer les proportions de ces deux phases dans notre échantillon, mais la littérature évoque un ratio d'un tiers de protoenstatite dans l'échantillon final en utilisant cette technique [93]. Bien que les deux structures diffèrent, elles présentent toutes deux un réseau silicaté constitué de chaînes infinies d'unités SiO_4 , et donc un environnement local autour de l'oxygène similaire, malgré des variations d'angles Si-O-Si et de longueurs de liaisons Si-O.

v- Li_2SiO_3 et v- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ont été obtenus par fusion puis trempé des composés cristallins de même composition.

2.1.4 Aluminates et borosilicates alcalins

Afin d'étendre l'étude des structures spectrales au seuil K de l'oxygène à des systèmes plus complexes, trois autres composés - un aluminate (CaAl_4O_7) et deux borosilicates ($\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) - ont été étudiés. Le tableau 2.4 présente l'ensemble des paramètres cristallographiques de ces trois composés.

Tableau 2.4 – Structures cristallographiques de CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Verre de même composition	Référence
CaAl_4O_7	monoclinique	$C2/c$	$a = 12.89 \text{ \AA}$ $b = 8.88 \text{ \AA}$ $c = 5.45 \text{ \AA}$ $\beta = 107.05^\circ$	non	Ref. [6]
$\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$	quadratique	$P\bar{4}2_1m$	$a = 7.1248 \text{ \AA}$ $c = 4.8177 \text{ \AA}$	non	Ref. [63]
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	orthorhombique	$Pnam$	$a = 8.037 \text{ \AA}$ $b = 8.757 \text{ \AA}$ $c = 7.7218 \text{ \AA}$	non	Ref. [151]

CaAl_4O_7 a été obtenu par réaction solide à 1600 °C d'un mélange en proportion stoechiométrique de CaCO_3 (99.0 % chez Sigma-Aldrich) et Al_2O_3 (99.99 % Merck)

entrecoupé de broyage et homogénéisation du mélange toutes les deux heures.

Dans le cas de $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, nous ne présenterons dans la suite de ce manuscrit que des spectres théoriques car il n'a pas été possible d'obtenir des spectres XRS expérimentaux pour ces composés.

2.1.5 Contrôle des compositions

La pureté des phases cristallines de chaque composé a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre à l'IMPIC, sur un diffractomètre Panalytical X'Pert pro MPD à anode de cuivre ou de cobalt (raies $K\alpha$ de Cu et Co). Les diffractogrammes ont ensuite été comparés à la littérature pour identifier les phases décrites dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4. L'ensemble des diffractogrammes indexés des échantillons cristallins synthétisés au laboratoire sont présentés en Annexe A.

2.2 Spectrométrie XRS

Les mesures XRS au seuil K d'éléments légers dans les oxydes ont été effectuées sur les lignes GALAXIES [1] du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) et ID20 de l'ESRF [81] (Grenoble, France) dirigées, respectivement, par Jean-Pascal Rueff et Christoph Sahle. Les travaux menés à SOLEIL ont été réalisés en collaboration avec James Ablett, scientifique de ligne sur GALAXIES.

2.2.1 Description d'un spectromètre XRS

Le montage expérimental est schématiquement présenté sur la figure 2.1 (panel (a)). Une source synchrotron émet des rayons X, dont l'énergie est déterminée par le monochromateur qui va également jouer le rôle de collimateur du faisceau. Les photons X diffusés par l'échantillon sont récupérés par des cristaux analyseurs placés dans une géométrie dite de Rowland (cf. Fig. 2.1 (b)), et focalisé sur un détecteur 1D (photodiode APD) ou 2D (Maxipix). Pour des fréquences des photons diffusés $\omega \ll \omega_{in}$, le transfert de moment q est relié à l'angle de diffusion 2θ formé entre le faisceau incident et le faisceau diffusé selon la relation :

$$q \approx 2k_{in} \sin(\theta) \quad (2.1)$$

où k_{in} est la norme du vecteur d'onde du faisceau incident - quelques correspondances entre q et 2θ sont données dans le tableau 2.5. Pour un cristal analyseur dont le diamètre est d'environ 10 cm, placé à un angle de diffusion de 40° , les photons diffusés sont récoltés selon un angle de diffusion solide $d\Omega$ de 6° , ce qui correspond à un transfert de moment $q = 3.36 \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

Tableau 2.5 – Correspondance entre l'angle de diffusion 2θ et la norme du transfert de moment q à $k_{in} = 4.91 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_{in} = 9687 \text{ eV}$).

2θ ($^\circ$)	10	20	26	30	33.5	40	60	80	100	120	140	150
q (\AA^{-1})	0.86	1.70	2.21	2.54	2.83	3.36	4.91	6.31	7.52	8.50	9.23	9.48

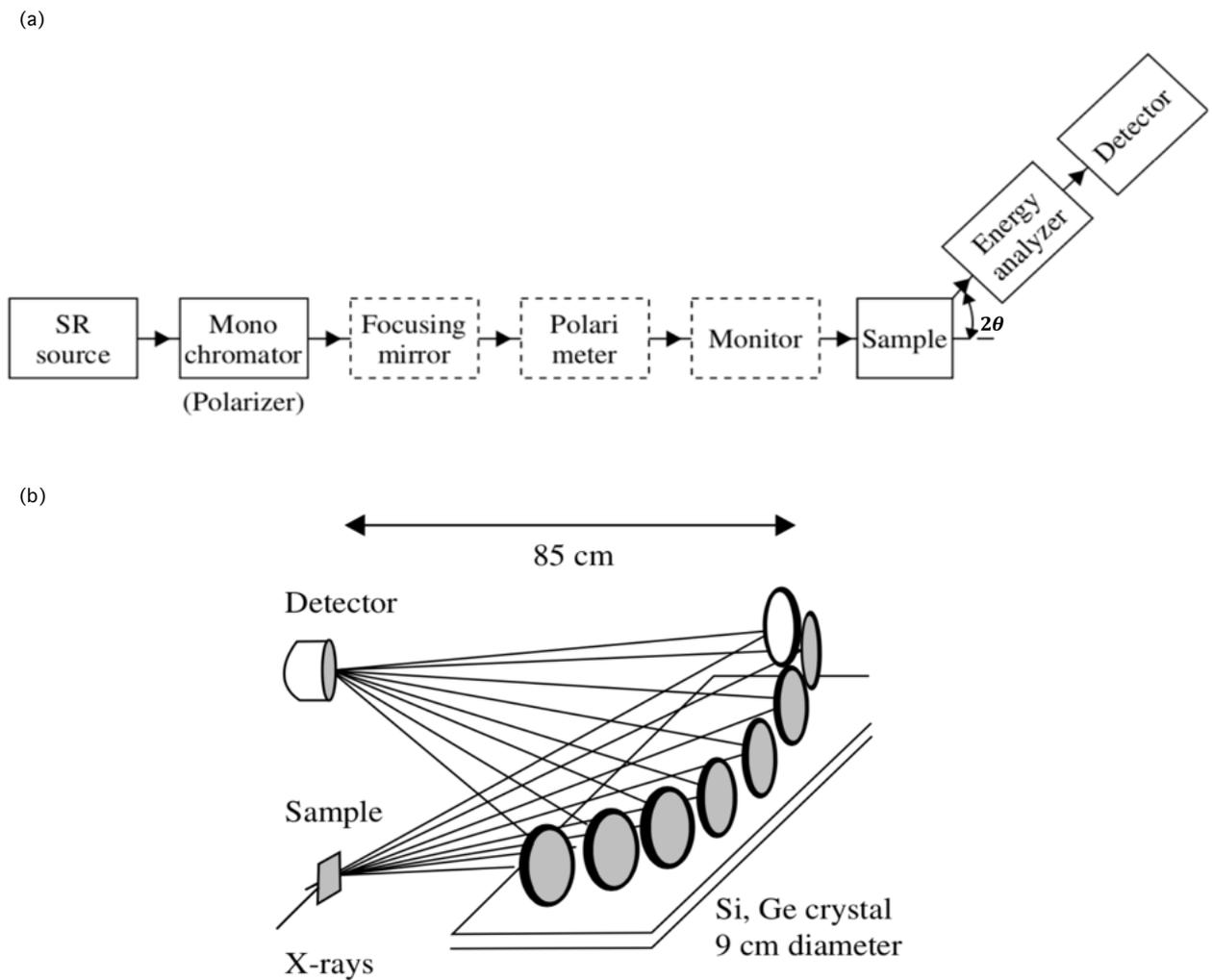


Figure 2.1 – (a) Principe du montage expérimental d’une expérience de diffusion inélastique des rayons X ; (b) Système de cristaux analyseurs placés en géométrie de Rowland (*figures extraites de [168]*).

Les spectres XRS sont obtenus en traçant l'intensité des photons diffusés en fonction de la perte en énergie entre photons incidents et photons diffusés. L'utilisation de photons incidents de relativement haute énergie (environ 10 keV) permet d'utiliser des environnements échantillons complexes tels qu'une cellule à enclumes de diamant pour les mesures sous pression, un cryostat, ou encore des montages plus atypiques comme des systèmes de lévitation aérodynamique couplés à un chauffage laser pour réaliser des mesures à très haute température.

Afin de maximiser l'intensité des flux de photons incidents et diffusés et de diminuer le bruit expérimental, des chambres sous vides (ESRF) ou remplies d'hélium (GALAXIES) sont installées entre l'échantillon et les cristaux analyseurs ainsi qu'entre les cristaux analyseurs et le détecteur.

2.2.1.1 Ligne de lumière Galaxies du Synchrotron Soleil

Les mesures effectuées sur la ligne GALAXIES du synchrotron SOLEIL ont été réalisées à l'occasion de deux sessions de 5 jours en mars 2017 et décembre 2018.

La ligne GALAXIES du synchrotron SOLEIL est une ligne composée de deux cabanes expérimentales, la première est dédiée aux mesures HAXPES (*Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy*) et la seconde aux spectroscopies de diffusion inélastique des rayons X (IXS). Le spectromètre IXS, constitué d'un bras mobile, peut être placé dans deux configurations différentes afin de réaliser des mesures en conditions résonantes (RIXS) ou non-résonantes (XRS), l'agencement des cristaux analyseurs dépendant du type de mesures à effectuer (cf. Fig. 2.2).

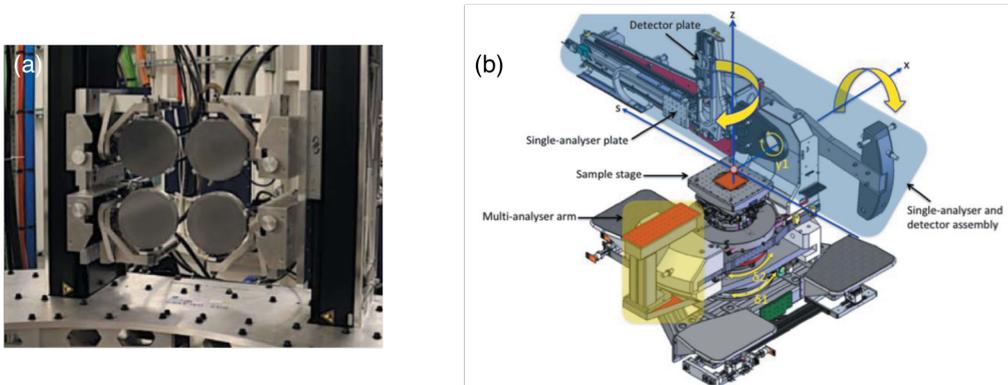


Figure 2.2 – (a) Configuration des cristaux analyseurs pour des expériences XRS sur GALAXIES ; (b) Spectromètre de la ligne GALAXIES (*figures extraites de [1]*).

L'ensemble des données mesurées sur GALAXIES (silicates de lithium et borates de sodium) ont été obtenues avec une résolution en énergie d'environ 1.5 eV liée à l'utilisation de monochromateur Si(111). Les quatre cristaux analyseurs sont des cristaux Si(444) placés dans une configuration 2×2 (cf. Fig. 2.2 (a)) formant un angle de diffusion d'environ 30° ($q = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$) avec le faisceau incident. Un détecteur 1D de type SDD (*Silicon Drift Detector*) est utilisé pour la détection [1].

La durée moyenne d'acquisition d'un spectre XRS pour un seuil K de l'oxygène est d'environ 40 min.

2.2.1.2 Ligne de lumière ID20 de l'Esrf

Les mesures effectuées sur la ligne ID20 de l'ESRF ont eu lieu en février 2018 sur du temps *in house*. Les spectres des sels de lithium et les borates de lithium sous pression ont été mesurés avant le début de cette thèse.

Le spectromètre dédié aux mesures XRS est constitué d'un bâti en forme d'arche supportant 6 blocs mobiles de 12 cristaux analyseurs en configuration 3×4 , dont trois sont placés dans le plan vertical et trois dans le plan horizontal (cf. Fig. 2.3 (a) et (b)). Ce montage permet d'obtenir en une acquisition les spectres XRS de l'échantillon à différentes valeurs de q .

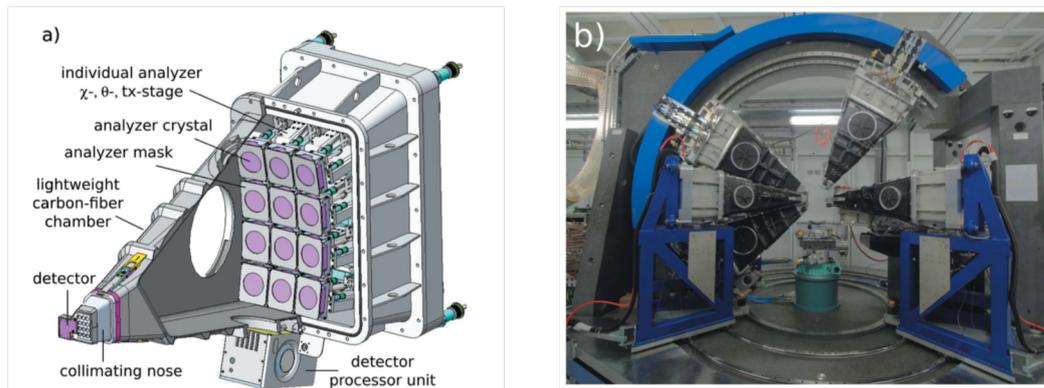


Figure 2.3 – (a) Bloc de cristaux analyseurs du spectromètre IXS sur la ligne ID20; (b) Spectromètre IXS de la ligne ID20 (*figures extraites de [81]*).

Les données acquises sur les silicates ont été mesurées avec une résolution en énergie d'environ 0.7 eV liée à l'utilisation couplée d'un monochromateur Si(111) et d'un second monochromateur Si(311). Les spectres XRS de Li_2CO_3 et Li_2O ont été mesurés en utilisant les données acquises par deux des six blocs de 12 cristaux analyseurs Si(660) qui composent le spectromètre XRS, ce qui a permis des acquisitions à deux valeurs distinctes de la norme du transfert de moment : 4.5 \AA^{-1} qui sera ensuite noté "*low q*" et 8.5 \AA^{-1} , qui sera appelé "*high q*". Le même spectromètre a été utilisé pour les mesures sur les silicates, mais seules les données des 12 cristaux analyseurs du bloc placé à un angle de diffusion de 30.5° ($q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$) ont été exploitées. Les spectres XRS de LiBO_2 ont été mesurés sur un spectromètre haute résolution utilisant 5 cristaux analyseurs Si(555), à deux valeurs différentes de transfert de moment : 2.6 \AA^{-1} pour *low q* et 10.2 \AA^{-1} pour *high q*.

2.2.2 Mesures

Tous les échantillons étudiés au cours de ces travaux de thèse étaient sous forme de poudre. Pour la majeure partie d'entre eux, les mesures de poudre ont été réalisées en utilisant un support en aluminium. La poudre était disposée dans des cavités circulaires de 2 mm de diamètre et de 4 mm de profondeur directement creusées dans la plaque de métal. Par rapport à des supports fabriqués par impression 3D, l'aluminium présente l'avantage d'être suffisamment absorbant pour permettre de s'assurer que la mesure se fait bien sur l'échantillon, l'intensité des photons diffusés chutant brutalement lorsque

le faisceau traversait le porte-échantillon. De plus, les énergies des seuils K et $L_{2,3}$ de l'aluminium (1559 eV et 73 eV respectivement) sont compatibles avec des mesures au seuil K de l'oxygène, permettant d'éviter des oscillations parasites (superposition de seuils) dans la gamme en énergie étudiée.

Pour les composés particulièrement hygroscopiques, comme $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$, des pastilles de 6 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur ont été réalisées à partir de l'échantillon réduit en poudre et placées dans une platine chauffante de type Linkam TS I500 de sorte à les maintenir à 120 °C et ainsi limiter l'adsorption d'eau durant la mesure.

Pour l'ensemble des spectres expérimentaux, le pas moyen en énergie était de 0.2 eV et le temps total d'acquisition a été choisi afin de maximiser le rapport signal sur bruit en tenant compte à la fois du seuil mesuré et de l'absorbance de l'échantillon mesuré qui influe sur la profondeur de pénétration du faisceau et donc sur la quantité de matière sondée. Le seuil K du bore est plus intense que celui de l'oxygène et nécessite donc un temps d'acquisition plus court pour un même rapport signal sur bruit.

2.2.3 Traitement des données expérimentales

Afin d'améliorer la statistique d'une mesure XRS, le choix est souvent fait de réaliser plusieurs scans sur la même gamme en énergie dans le but d'en réaliser ensuite une moyenne. Sur GALAXIES, les données expérimentales sont exportées sous la forme de fichiers textes indépendants pour chaque scan. Un scan expérimental est obtenu en traçant l'intensité du détecteur en fonction de l'énergie puis est converti afin d'être tracé en perte d'énergie. Les scans sont ensuite sommés et moyennés avant d'être traités.

Les données de l'ESRF ont été acquises sur un détecteur 2D et doivent donc être traitées avec le logiciel XRSTOOLS [159] qui a été développé à cet effet. Ce logiciel permet de sélectionner pour chaque analyseur les zones où le détecteur a récupéré la plus forte intensité lumineuse, permettant ainsi de maximiser le rapport signal sur bruit pour chaque scan. Le logiciel effectue également l'alignement en énergie des pics élastiques de chaque scan afin qu'ils soient superposables, il est alors possible de les exporter sous la forme d'un fichier texte.

Lors d'une mesure XRS, les photons diffusés mesurés sont liés à différents phénomènes d'excitation et, majoritairement, à la diffusion Compton. La diffusion Compton donne lieu à une large bande intense (cf. Fig. 2.4) dont la position en énergie, donnée par $\hbar^2 q^2 / 2m$ [168], varie avec la valeur du transfert de moment. Le pic de diffusion Compton se décale ainsi vers les plus hautes énergies avec l'augmentation de q (cf. Fig. 2.4) modifiant le fond à retirer sous chaque seuil K en fonction de sa position en énergie.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour corriger les spectres XRS du fond de diffusion Compton. Certaines méthodes sont basées sur la modélisation d'un fond de diffusion Compton théorique qui est soustrait aux données expérimentales [159]. La difficulté tient au fait qu'il est difficile d'obtenir un modèle satisfaisant pour la diffusion Compton et donc de s'appuyer sur ces spectres théoriques pour extraire correctement les seuils d'intérêt. Le lithium, de par sa position à basse énergie, est souvent difficile à extraire pour des petites valeurs de q (cf. Fig. 2.4 et 2.5 (a)), valeurs pour lesquelles il

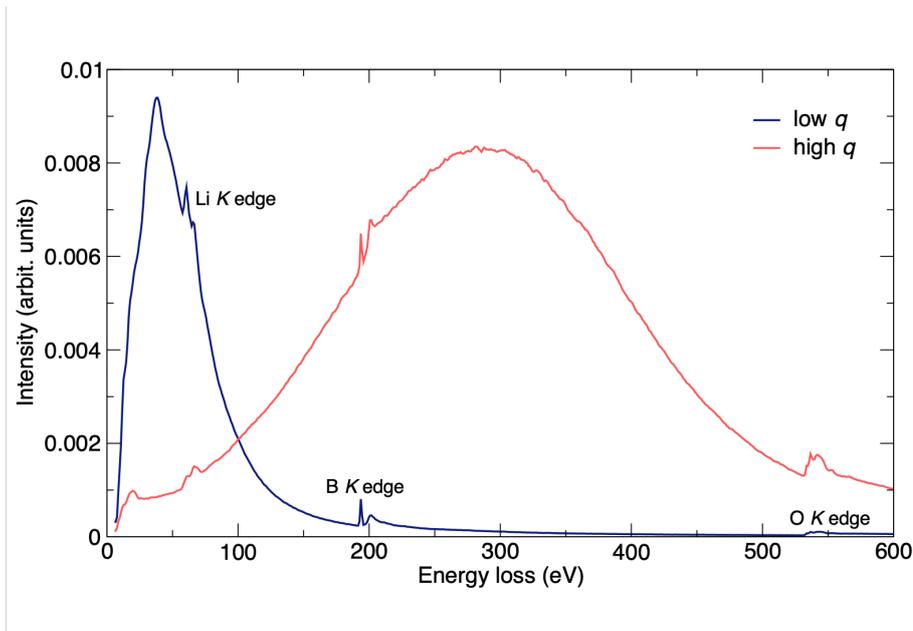


Figure 2.4 – Scan long en énergie de LiBO_2 mesuré sur ID20 (@ESRF), à petite (*low q*) et grande (*high q*) valeur de la norme du transfert de moment q .

se retrouve situé dans le haut du pic de diffusion Compton.

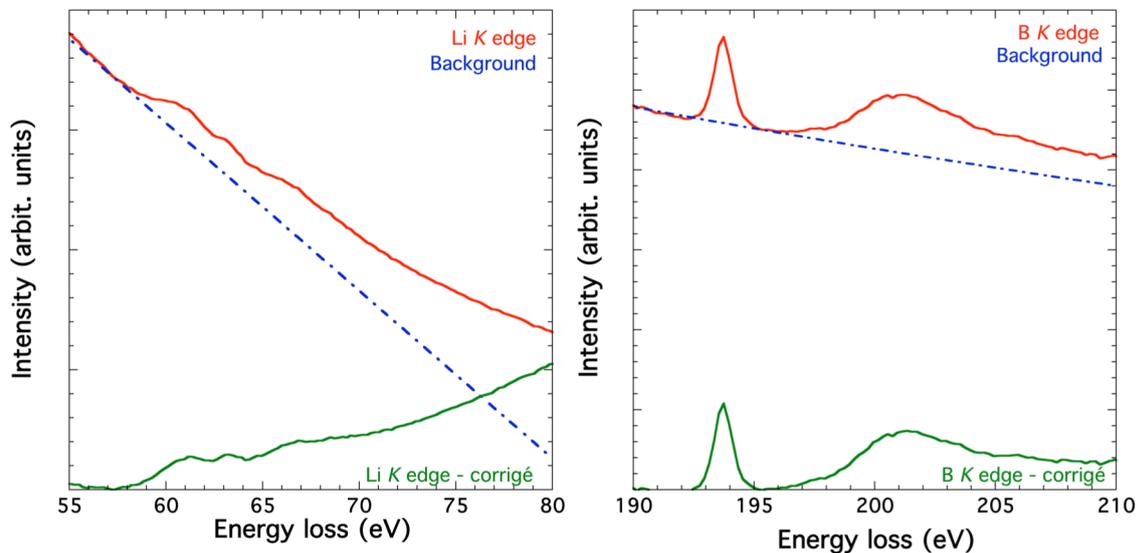


Figure 2.5 – (a) Seuil K du lithium dans LiBO_2 à petit q avant retrait du fond ; (b) Traitement du seuil K du bore dans LiBO_2 à petit q . Les données expérimentales mesurées sur ID20 (@ESRF) sont en rouge, le fond en bleu et le spectre corrigé en vert.

D'autres méthodes consistent à se focaliser sur les seuils d'intérêt et de retirer le fond en s'appuyant sur la forme du signal sur quelques eV avant le début du seuil situé à la base du pic de diffusion Compton [4]. Cela revient souvent à retirer un fond de forme exponentielle comme cela est présenté pour le seuil K du bore dans LiBO_2 sur la figure 2.5 (panel (b)). Les seuils K du lithium présentés dans la suite de ce manuscrit

ont également été extraits de cette manière.

Une fois les spectres extraits, ils sont normalisés à l'aire sur une gamme d'énergie dépendant de l'élément et du composé étudié. Ainsi, pour les borates alcalins, les spectres au seuil K du bore ont été normalisés entre 185 et 220 eV, et les spectres au seuil K de l'oxygène ont été normalisés entre 525 et 560 eV. Les spectres expérimentaux au seuil K de l'oxygène dans les silicates ont été normalisés entre 530 et 547 eV. Pour les sels de lithium, les spectres au seuil K du lithium (resp. de l'oxygène) ont été normalisés entre 50 et 90 eV (resp. entre 525 et 560 eV), et le seuil K du carbone (resp. du fluor) a été normalisé sur la gamme 285-310 eV (resp. 680-730 eV).

2.3 Modélisation et implémentation basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.3.1 Principe théorique de la spectroscopie XRS

La spectroscopie XRS repose sur l'interaction entre un électron de masse m_e , de charge élémentaire e et de quantité de mouvement \mathbf{p} et le rayonnement incident décrit par le potentiel vecteur \mathbf{A} . Elle est représentée par l'hamiltonien mono-électronique $H_{\text{int}}^{1e^-}$ suivant :

$$H_{\text{int}}^{1e^-} = \frac{e^2}{2m_e} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{m_e} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.2)$$

Le premier terme de cette équation décrit tous les phénomènes de diffusion puisqu'il correspond aux processus à deux photons (entrant, *in* et sortant, *out*), auxquels appartient la spectroscopie XRS. Le second terme est associé à des processus à un seul photon et permet de décrire les phénomènes d'absorption et de photoémission qui ne seront pas abordés ici.

Dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps, il est possible d'exprimer la probabilité de transition d'un état initial - ici un état de cœur - vers un état final - ici un état inoccupé - en utilisant la règle d'or de Fermi. En développant le premier terme de l'équation (2.2) au premier ordre de la théorie des perturbations, on obtient l'expression de la section efficace en XRS.

2.3.1.1 Section efficace en XRS

Dans une expérience de diffusion Raman des rayons X, un photon incident, décrit par son vecteur d'onde, son énergie et sa polarisation (\mathbf{k}_{in} , $\hbar\omega_{\text{in}}$, $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\text{in}}$) est diffusé par le système. En considérant un photon sortant décrit par \mathbf{k}_{out} , $\hbar\omega_{\text{out}}$, $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\text{out}}$, il est possible de définir un transfert de moment $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{out}}$ et une énergie $\hbar\omega = \hbar\omega_{\text{in}} - \hbar\omega_{\text{out}}$ (cf. Fig. 2.6) [158]. Dans une approche mono-électronique, la section efficace doublement différentielle en angle solide Ω et en énergie ω du XRS s'écrit [180] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega_{\text{out}}}{\omega_{\text{in}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.3)$$

Dans cette expression, $S(\mathbf{q}, \omega)$ est le facteur de structure dynamique, et $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}}$ correspond à la section efficace différentielle de Thomson. Ils s'écrivent respectivement :

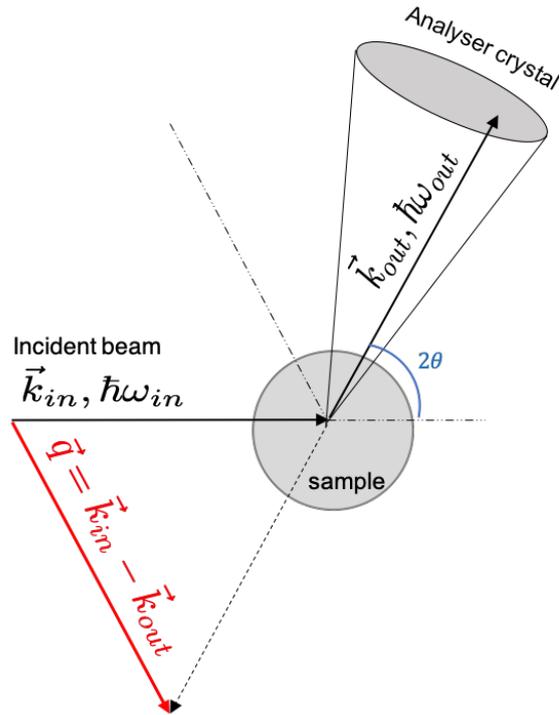


Figure 2.6 – Schéma du principe d'une expérience de diffusion Raman des rayons X.

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_f \left| \langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.4)$$

et

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} = r_0^2 (\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\text{in}} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\text{out}}^*)^2. \quad (2.5)$$

Dans l'équation (2.4) E_i et E_f sont respectivement les énergies des états initial $|\psi_i\rangle$ et finaux $|\psi_f\rangle$, et r_0 est le rayon classique de l'électron dans l'équation (2.5).

Le facteur de structure dynamique dépend de la distribution de Dirac qui assure la conservation de l'énergie du système, reliant ainsi la perte d'énergie $\hbar\omega$ aux énergies des états initiaux et finaux. Il couple les fonctions d'onde des états initial $|\psi_i\rangle$ et finaux $|\psi_f\rangle$ par l'opérateur de transition qui dépend du transfert de moment \mathbf{q} . Le facteur de structure renferme donc l'essentiel de la physique de cette spectroscopie et son calcul permet d'obtenir les informations sur la structure atomique et électronique du composé étudié.

La section efficace de Thomson fait intervenir le produit scalaire entre les directions des polarisations incidentes et diffusées. Pour des polarisations orthogonales, cela conduirait à une extinction du signal, mais lors d'une expérience de diffusion ces polarisations sont fixées et le produit scalaire reste constant non nul. La section efficace du XRS dépend également du rapport entre les énergies des photons incidents et diffusés (cf. Eq. (2.3)). Cette grandeur varie le long du seuil d'absorption avec ω_{out} . En pratique, cette variation est très faible compte tenu de la taille d'un seuil d'absorption (environ 30 eV) et des gammes d'énergies considérées : $\omega_{\text{in}} \approx 10^4$ eV et $\omega_{\text{out}} < 10^3$ eV, il

est donc possible de considérer le préfacteur de la section efficace du XRS comme une constante multiplicative sans influence sur la forme finale des spectres. Dans la suite, seul le facteur de structure dynamique sera pris en compte pour calculer les spectres XRS.

2.3.1.2 Développement en fonctions de Bessel sphériques

Compte tenu des valeurs importantes prises par le vecteur de diffusion dont la norme varie de 1 \AA^{-1} à 13 \AA^{-1} , il n'est pas toujours possible de travailler dans la limite des petites valeurs de transfert de moment. L'opérateur de transition $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ s'obtient alors par un développement de l'exponentielle en fonctions de Bessel sphériques :

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\lambda=0}^{+\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} i^{\lambda} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{q})^* Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) j_{\lambda}(qr), \quad (2.6)$$

Dans cette équation, $\mathbf{q} = q\hat{q}$ et $\mathbf{r} = r\hat{r}$. Les termes en $\lambda = 0$, $\lambda = 1$ et $\lambda = 2$ de l'équation (2.6) correspondent respectivement aux transitions électroniques monopolaires, dipolaires et quadrupolaires :

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx j_0(qr) + 4\pi i j_1(qr) \sum_{\mu=-1}^1 Y_1^{\mu}(\hat{q})^* Y_1^{\mu}(\hat{r}) - 4\pi j_2(qr) \sum_{\mu'=-2}^2 Y_2^{\mu'}(\hat{q})^* Y_2^{\mu'}(\hat{r}) \quad (2.7)$$

Les fonctions j_0 , j_1 et j_2 s'obtiennent à partir du développement en série de Taylor des fonctions de Bessel sphériques :

$$j_{\lambda}(qr) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{2^k k! (2k + 2\lambda + 1)!} (qr)^{2k+1}$$

2.3.1.3 Cas particulier

Dans la limite de $qr \ll 1$, et en se limitant à l'ordre deux, il est possible d'écrire le développement limité de l'exponentielle :

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \frac{(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^2}{2} \quad (2.8)$$

On peut alors exprimer le produit $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}$ en harmoniques sphériques. Le premier terme linéaire s'écrit $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} = qr(\hat{q}\cdot\hat{r})$ où le produit $\hat{q}\cdot\hat{r}$ est donné par :

$$\hat{q}\cdot\hat{r} = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu=-1}^1 Y_1^{\mu}(\hat{q})^* Y_1^{\mu}(\hat{r})$$

Le terme quadratique est quant à lui donné par :

$$(\hat{q}\cdot\hat{r})(\hat{q}\cdot\hat{r}) = \frac{1}{3} + \frac{8\pi}{15} \sum_{\mu} Y_2^{\mu}(\hat{q})^* Y_2^{\mu}(\hat{r})$$

En injectant ces résultats dans l'équation (2.8), on obtient

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 - \frac{(qr)^2}{6} + i\frac{4\pi}{3} qr \sum_{\mu=-1}^1 Y_1^{\mu}(\hat{q})^* Y_1^{\mu}(\hat{r}) - \frac{4\pi}{15} (qr)^2 \sum_{\mu'=-2}^2 Y_2^{\mu'}(\hat{q})^* Y_2^{\mu'}(\hat{r})$$

On retrouve ici l'expression de l'opérateur de transition calculé à partir de l'équation 2.7 en se limitant aux termes en $(qr)^2$ du développement en série de Taylor des fonctions de Bessel sphériques.

On peut alors s'intéresser à la pertinence de cette approximation, illustrée par la figure 2.7. On voit que pour les petites valeurs de transfert de moment, les deux développements de l'opérateur de transition donne des résultats identiques, les fonctions de Bessel sphériques coïncidant avec les polynômes de qr , mais cette approche n'est effectivement plus valable pour les plus grandes valeurs de transfert de moment.

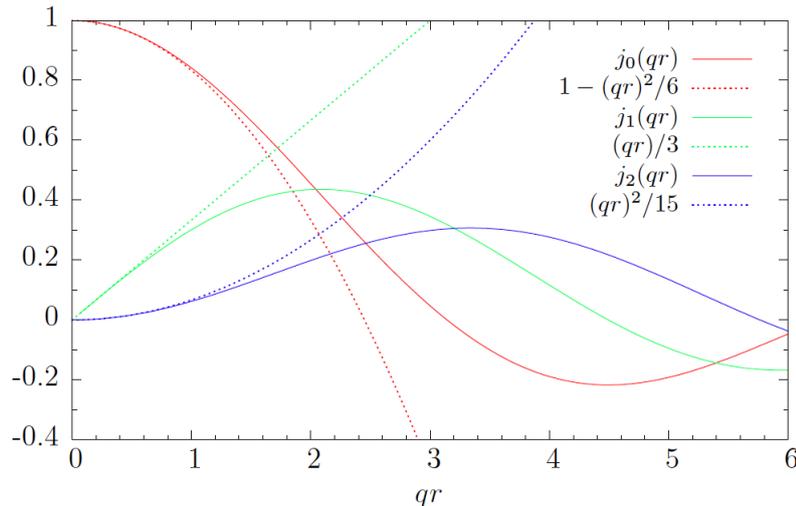


Figure 2.7 – Représentation des trois premières fonctions de Bessel sphériques $j_\lambda(qr)$ et de leur développement, correspondant au développement à l'ordre deux de l'opérateur de transition décrit par l'équation. (2.8).

2.3.2 Implémentation dans XSpectra

L'implémentation de la spectroscopie XRS a été réalisée dans XSpectra, un code Fortran de la distribution Quantum ESPRESSO, initialement dédié aux calculs de spectres XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*). XSpectra est un module de post-traitement des données obtenues avec le module PWscf (*Plane-Wave Self-Consistent Field*) de Quantum ESPRESSO.

2.3.2.1 Cadre d'implémentation : DFT et pseudopotentiels

2.3.2.1.1 Principe de la DFT La résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste, dépendante du temps, est à la base de l'étude d'un système cristallin ou moléculaire. Cette équation s'écrit :

$$H\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t) = i \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t)}{\partial t} \quad (2.9)$$

où H est l'hamiltonien du système appliqué à la fonction d'onde Ψ de toutes les coordonnées, les jeux de coordonnées $\mathbf{R}_I = \{\mathbf{R}_I\}$ et $\mathbf{r}_i = \{\mathbf{r}_i\}$ représentant respectivement les ions et les électrons.

Afin de résoudre cette équation, deux approximations sont considérées. La première consiste à considérer un processus stationnaire et s'affranchir ainsi de la dépendance en temps de l'équation de Schrödinger et de la fonction d'onde totale. La seconde approximation, appelée approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer, consiste à considérer le mouvement de l'électron comme toujours plus rapide que celui du noyau en raison de leur différence de masse. En considérant que les noyaux sont au repos, il est possible d'écrire de façon approchée la fonction d'onde totale comme un produit d'une fonction $\phi(\mathbf{R}_I)$ décrivant les noyaux et d'une fonction $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I)$, qui dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, décrivant les électrons pour une configuration \mathbf{R}_I donnée :

$$\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = \phi(\mathbf{R}_I)\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \quad (2.10)$$

L'hamiltonien du système peut alors se ramener à l'hamiltonien électronique qui s'exprime comme la somme de trois termes : l'énergie des électrons T_e , l'interaction coulombienne répulsive entre les électrons V_{ee} et un potentiel extérieur V_{ext} résultant de l'interaction coulombienne attractive entre noyaux et électrons. En négligeant le spin, le problème considéré s'écrit donc comme un problème à N particules faisant intervenir une fonction d'onde à $3N$ variables, qu'il faut réduire en vue de le résoudre.

2.3.2.1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn La DFT, établie par P. Hohenberg et W. Kohn, est une théorie exacte qui permet de passer d'un système à $3N$ variables à un système à 3 variables en prenant en compte la densité électronique plutôt que les fonctions d'onde pour décrire les propriétés de l'état fondamental du système. Elle est basée sur les théorèmes suivants :

Théorème 1 : *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce potentiel est déterminé de façon unique - à une constante près - par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Théorème 2 : *L'énergie $E[n(\mathbf{r})]$ peut être définie comme une fonctionnelle universelle de la densité $n(\mathbf{r})$, quel que soit le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour tout $V_{ext}(\mathbf{r})$, l'énergie exacte de l'état fondamental du système correspond à la valeur du minimum global de cette fonctionnelle, et la densité électronique $n(\mathbf{r})$ minimisant la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental, $n_0(\mathbf{r})$.*

On peut alors écrire :

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

et

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T_e + V_{ee} \quad (2.12)$$

où $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui inclut les énergies cinétiques et potentielles du système d'électrons en interaction considéré.

D'après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons en interaction permet la minimisation de $E[n(\mathbf{r})]$ pour toute densité $n(\mathbf{r})$ qui vérifie :

$$\int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N \quad (2.13)$$

Pour déterminer l'énergie totale du système ainsi que l'ensemble des propriétés de l'état fondamental, il suffit alors de connaître la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$.

2.3.2.1.3 Equations de Kohn et Sham La méthode dite de Kohn-Sham permet de passer d'une équation décrivant un système à N particules en interaction à un système d'équations pour des particules indépendantes. W. Kohn et L. J. Sham ont proposé de remplacer le système composé de N électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants dont l'état fondamental a la même densité de charge que le système réel. Il est alors possible, en introduisant une fonctionnelle de la densité - dite d'échange et de corrélation - qui regroupe tous les termes complexes du système à N particules, de se ramener à un système d'équations pour des particules indépendantes pouvant être résolu de façon exacte. Ces équations, dont la forme est similaire à celle de l'équation de Schrödinger, sont appelées équations de Kohn-Sham et s'expriment :

$$H_{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

où $\psi_i(\mathbf{r})$ représente l'orbitale i d'un électron, ϵ_i sa valeur propre, et H_{KS} est l'hamiltonien de Kohn-Sham défini par :

$$H_{\text{KS}} = T_e + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Le potentiel V_{eff} s'exprime en fonction du potentiel extérieur V_{ext} , d'un terme de répulsion coulombienne des électrons - dit terme de Hartree - et du potentiel d'échange et de corrélation $V_{\text{XC}}(\mathbf{r}, [n(\mathbf{r})])$ qui regroupe tous les termes complexes du système à plusieurs particules :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}, [n(\mathbf{r})]) \quad (2.16)$$

où la densité $n(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

Dans l'approche du système fictif de Kohn et Sham, l'énergie du système fondamental peut alors se réécrire :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_e + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int d\mathbf{r} e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

où la formulation exacte du terme d'échange et de corrélation $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ est inconnue.

L'utilisation de la DFT pour déterminer les propriétés d'un système considéré est basée sur la résolution des équations de Kohn-Sham, ce qui nécessite d'explicitier le terme d'échange et corrélation à l'aide d'approximations, comme par exemple l'approximation de la densité locale (LDA - *Local Density Approximation*) ou celle du gradient généralisé (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

La distribution Quantum ESPRESSO [59] - dont fait partie le module XSpectra [67, 194] -, choisie comme support pour l'implémentation de la spectroscopie XRS, est basée sur la DFT et utilise une base d'ondes planes pour la résolution des équations de

Kohn-Sham. Les ondes planes n'étant pas adaptées à la résolution des équations de Kohn-Sham dans les régions de l'espace où le potentiel varie rapidement, c'est-à-dire à proximité des noyaux, cette méthode seule nécessiterait une base de taille très importante pour décrire convenablement le comportement des fonctions d'onde à proximité des noyaux. Afin de ne pas alourdir les calculs, un formalisme basé sur l'utilisation de pseudopotentiels a été développé.

2.3.2.1.4 Pseudopotentiels Le recours aux pseudopotentiels permet d'améliorer l'adéquation entre l'utilisation de bases d'ondes planes et la résolution des équations de Kohn-Sham. Un pseudopotentiel est construit pour remplacer le potentiel des électrons de valence de sorte que les pseudofonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur des atomes. Pour distinguer les fonctions d'onde non pseudisées des pseudofonctions d'onde, on appelle les premières fonctions d'onde *all electron*. Les pseudopotentiels sont construits de sorte que : (i) l'hamiltonien atomique construit à partir des pseudopotentiels et l'hamiltonien *all electron* aient les même valeurs propres ; (ii) les pseudofonctions d'ondes et les fonctions d'onde *all electron* coïncident à l'extérieur de la région de cœur.

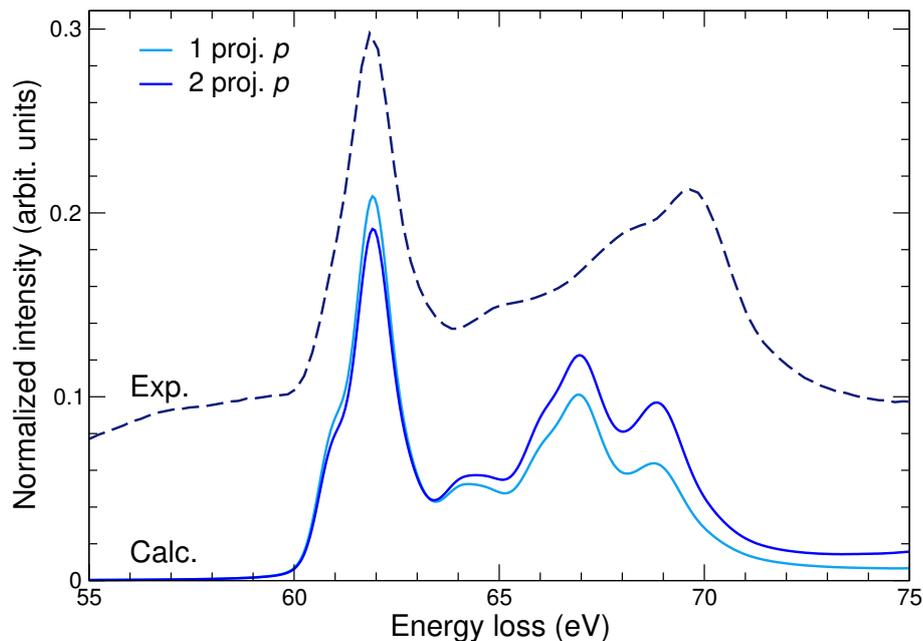


Figure 2.8 – Comparaison entre les spectres XRS expérimentaux et théoriques au seuil K du lithium dans LiF ($q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$). Les spectres théoriques sont calculés avec un (bleu clair) ou deux (bleu) projecteurs p . Le spectre expérimental est décalé verticalement en énergie pour plus de clarté.

Afin de calculer des spectres XRS, des pseudopotentiels *ultrasoft* ont été générés à partir de la bibliothèque PSLIBRARY [25] en utilisant le formalisme de Rappe, Rabe, Kaxiras, et Joannopoulos [154]. Ils utilisent l'approximation GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [149] pour la prise en compte du terme d'échange et corrélation. Le pseudopotentiel de l'atome absorbeur est obtenu en retirant un électron de cœur $1s$ de sa configuration électronique et en diminuant légèrement la taille du rayon ionique de l'atome si besoin. Suite à des tests réalisés au seuil K du lithium dans LiF , il a été choisi de travailler avec des pseudopotentiels incluant deux projecteurs s et deux

projecteurs p pour l'atome absorbeur. La figure 2.8 présente une comparaison entre des spectres au seuil K du lithium calculés avec un et deux projecteurs p . Elle montre que les intensités relatives sont mieux représentées par le calcul avec deux projecteurs, les calculs effectués avec un unique projecteur p sous-estimant l'intensité des structures du seuil à haute énergie. Dans le cas où l'atome absorbeur est un atome de lithium, les états $1s$ sont traités comme des niveaux de cœur.

Les paramètres de tous les pseudopotentiels utilisés lors des calculs DFT sont présentés dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 – Paramètres utilisés pour la génération des pseudopotentiels *ultrasoft*. L'astérisque indique les pseudopotentiels générés avec un unique électron $1s$ (atomes absorbeurs).

Atome	At. No.	Etats de valence	Rayon ionique	Nbre proj. s	Nbre proj. p
Li	3	$2s^1$	0.6	2	1
Li*	3	$2s^1$	1.2	2	2
					(+ 2 proj. d)
B	5	$2s^2 2p^1$	0.9	1	1
B*	5	$2s^2 2p^1$	0.85	2	2
C	6	$2s^2 2p^2$	0.7	1	1
C*	6	$2s^2 2p^2$	0.7	2	2
O	8	$2s^2 2p^4$	0.7	1	1
O*	8	$2s^2 2p^4$	0.6	2	2
F	9	$2s^2 2p^5$	0.7	1	1
F*	9	$2s^2 2p^5$	0.6	3	3
Na	11	$3s^1 3p^0$	0.7	2	1
Mg	12	$3s^2 3p^0$	0.7	2	2
Al	13	$3s^2 3p^1$	1.8	1	1
Si	14	$3s^2 3p^2$	1.3	1	1
Ca	20	$4s^2 4p^0$	1.0	2	2

2.3.2.2 Réécriture de la section efficace

L'utilisation des projecteurs décrits dans le paragraphe précédant intervient dans le cadre de la méthode de PAW (*Projector Augmented Wave*), qui permet de reconstruire une fonction d'onde *all electron* à partir de sa version pseudisée. Dans une approche mono-électronique basée sur la DFT, et en utilisant le formalisme PAW décrit par P. Blöchl [5], le facteur de structure dynamique peut être réécrit sous la forme [67, 194] :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_f \left| \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\phi}_0 \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.19)$$

où la pseudofonction d'onde $|\tilde{\psi}_f\rangle$ dépend de l'état final $|\psi_f\rangle$ qui n'est pas directement calculé, et de $|\tilde{\phi}_0\rangle$ qui s'écrit

$$|\tilde{\phi}_0\rangle = \sum_{\nu} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, \nu}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}_0, \nu} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle, \quad (2.20)$$

Dans l'équation (2.20), $|\phi_{\mathbf{R}_0,\nu}\rangle$ est une fonction d'onde *all electron* partielle, atomique, centrée sur le site de l'atome absorbeur \mathbf{R}_0 , définie par :

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{R}_0,\nu} \rangle = R_{p\ell\sigma}(r) Y_\ell^m(\hat{r}) \chi_\sigma^s(s_z), \quad (2.21)$$

où $R_{p\ell\sigma}$, Y_ℓ^m et χ_σ^s sont respectivement les parties radiale, angulaire et de spin de $\phi_{\mathbf{R}_0,\nu}$. La fonction d'onde *all electron* $|\phi_{\mathbf{R}_0,\nu}\rangle$ coïncide avec $|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,\nu}\rangle$ à l'extérieur de la sphère $\Omega_{\mathbf{R}_0}$. Le projecteur $|\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,\nu}\rangle$, qui s'annule à l'extérieur de $\Omega_{\mathbf{R}}$, vérifie aussi $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R}',\nu'} | \tilde{p}_{\mathbf{R}_0,\nu} \rangle = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}_0} \delta_{\nu',\nu}$. L'indice ν correspond aux nombres quantiques azimutal, magnétique, de spin (ℓ, m, σ) ainsi qu'à un nombre additionnel p s'il y a plus d'un projecteur par moment angulaire orbital, dont l'effet a été démontré sur la figure 2.8.

Pour obtenir une expression de $|\tilde{\phi}_0\rangle$ valable quel que soit le seuil considéré, il faut définir les nombres quantiques (n_i, ℓ_i, j, m_j) qui décrivent l'état initial $|\psi_i\rangle$ et qui tiennent compte du couplage spin-orbite quand $\ell_i \neq 0$, cas qui ne sera pas traité dans cette thèse. En utilisant l'équation (2.6), et en reprenant des notations similaires à celles utilisées pour l'implémentation du XANES dans XSpectra [15], on aboutit à l'expression générale :

$$\begin{aligned} |\tilde{\phi}_0^{n_i, \ell_i, j, m_j}\rangle &= 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} i^\lambda (-1)^\mu Y_\lambda^{-\mu}(\hat{q}) \\ &\times \sum_{\sigma=-1/2}^{1/2} (\ell_i \ m_j - \sigma \ s \ \sigma | j \ m_j) \\ &\times \sum_{p,\ell} \mathcal{J}_{p\ell, n_i \ell_i, \sigma}^\lambda \sum_{m=-\ell}^{\ell} \mathcal{G}_{\lambda, \mu, \ell_i, m_j - \sigma}^{\ell, m} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, p, \ell, m, \sigma}\rangle, \end{aligned} \quad (2.22)$$

où $(\ell_1 \ m_1 \ \ell_2 \ m_2 | \ell_3 \ m_3)$ est un coefficient de Clebsch-Gordan, \mathcal{G} est un coefficient de Gaunt et $\mathcal{J}_{p\ell, n_i \ell_i, \sigma}^\lambda$ une intégrale radiale définie par :

$$\mathcal{J}_{p\ell, n_i \ell_i, \sigma}^\lambda = \int R_{p\ell\sigma}(r) R_{n_i \ell_i \sigma}(r) j_\lambda(qr) r^2 dr. \quad (2.23)$$

Pour un état initial s (seuils K , L_1 , etc.), les termes monopolaire, dipolaire et quadrupolaire de $|\tilde{\phi}_0^{n_i, 0, \frac{1}{2}, \sigma}\rangle$ s'écrivent respectivement :

$$|\tilde{\phi}_0\rangle_{\text{mono}} = \sum_{p,\sigma} \mathcal{J}_{p0, n_i 0, \sigma}^{\lambda=0} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, p, 0, 0, \sigma}\rangle, \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} |\tilde{\phi}_0\rangle_{\text{dip}} &= i\sqrt{3} \sum_{p,\sigma} \mathcal{J}_{p1, n_i 0, \sigma}^{\lambda=1} \left(\frac{\hat{q}_x + i\hat{q}_y}{\sqrt{2}} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, p, 1, -1, \sigma}\rangle \right. \\ &\left. + \hat{q}_z |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, p, 1, 0, \sigma}\rangle + \frac{-\hat{q}_x + i\hat{q}_y}{\sqrt{2}} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, p, 1, 1, \sigma}\rangle \right), \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}
|\tilde{\phi}_0\rangle_{\text{quad}} = & -\sqrt{\frac{15}{2}} \sum_{p,\sigma} \mathcal{J}_{p2,n_i,0,\sigma}^{\lambda=2} \left(\frac{(\hat{q}_x - i\hat{q}_y)^2}{2} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,p,2,2,\sigma}\rangle \right. \\
& + (-\hat{q}_x + i\hat{q}_y)\hat{q}_z |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,p,2,1,\sigma}\rangle + \frac{3\hat{q}_z^2 - 1}{\sqrt{6}} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,p,2,0,\sigma}\rangle \\
& \left. + (\hat{q}_x + i\hat{q}_y)\hat{q}_z |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,p,2,-1,\sigma}\rangle + \frac{(\hat{q}_x + i\hat{q}_y)^2}{2} |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0,p,2,-2,\sigma}\rangle \right), \tag{2.26}
\end{aligned}$$

où $(\hat{q}_x, \hat{q}_y, \hat{q}_z)$ sont les coordonnées de \hat{q} dans un repère cartésien.

Pour chaque transition monopolaire, dipolaire ou quadrupolaire, le facteur de structure dynamique (cf. Eq. (2.19)) est calculé sous la forme d'une fraction continue selon la méthode récursive proposée par Haydock, Heine et Kelly [76], dont les coefficients sont obtenus par la construction d'une base de Lanczos [66] pour une valeur fixe de la norme de q . Pour ce faire, il faut négliger la dépendance en énergie de q sur la gamme considérée lors du calcul du spectre XRS, soit quelques dizaines d'eV. La variation relative $\Delta q/q$ est maximale pour des petits angles de diffusion et pour des petites pertes d'énergie, c'est-à-dire pour des seuils K d'éléments légers comme ceux considérés ici. Cependant, dans les conditions expérimentales usuelles, la valeur de $\Delta q/q$, pour une gamme en énergie d'environ 50 eV, est inférieure à 1 %, ce qui justifie l'approximation faite précédemment.

2.3.2.2.1 Termes croisés Le calcul du facteur de structure dynamique nécessite le calcul du module au carré de l'élément de matrice $\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle$. En utilisant le développement en fonctions de Bessel de l'opérateur de transition (cf. Eq. (2.6)), cet élément de matrice s'écrit :

$$\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle = 4\pi \sum_{\lambda,\mu} i^\lambda Y_\lambda^\mu(\hat{q})^* \langle \psi_f | Y_\lambda^\mu(\hat{r}) j_\lambda(qr) | \psi_i \rangle \tag{2.27}$$

D'où

$$\begin{aligned}
\left| \langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle \right|^2 = & (4\pi)^2 \sum_{\lambda,\lambda',\mu,\mu'} i^{\lambda-\lambda'} Y_\lambda^\mu(\hat{q})^* Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{q}) \\
& \times \langle \psi_f | Y_\lambda^\mu(\hat{r}) j_\lambda(qr) | \psi_i \rangle \langle \psi_f | Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{r}) j_{\lambda'}(qr) | \psi_i \rangle^* \tag{2.28}
\end{aligned}$$

Pour représenter le comportement d'une poudre, on moyenne l'équation (2.28) sur toutes les directions de \mathbf{q} . Il vient alors :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left| \langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle \right|^2 \right\rangle_{4\pi} = & (4\pi)^2 \sum_{\lambda,\lambda',\mu,\mu'} i^{\lambda-\lambda'} \left\langle Y_\lambda^\mu(\hat{q})^* Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{q}) \right\rangle_{4\pi} \\
& \times \langle \psi_f | Y_\lambda^\mu(\hat{r}) j_\lambda(qr) | \psi_i \rangle \langle \psi_f | Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{r}) j_{\lambda'}(qr) | \psi_i \rangle^*, \tag{2.29}
\end{aligned}$$

avec

$$\left\langle Y_\lambda^\mu(\hat{q})^* Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{q}) \right\rangle_{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (-1)^\mu Y_\lambda^{-\mu}(\theta, \phi) Y_{\lambda'}^{\mu'}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \tag{2.30}$$

$$= \frac{\delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}}{4\pi}. \tag{2.31}$$

Tous les termes ne vérifiant pas $\lambda = \lambda'$ et $\mu = \mu'$ sont nuls, il n'y a donc pas de termes croisés dans le calcul de la section efficace d'un composé sous forme de poudre. L'élément de matrice devient :

$$\left| \langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i \rangle \right|^2 = 4\pi \sum_{\lambda,\mu} \langle \psi_f | Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) j_{\lambda}(qr) | \psi_i \rangle \langle \psi_f | Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) j_{\lambda}(qr) | \psi_i \rangle^* \quad (2.32)$$

$$= 4\pi \sum_{\lambda,\mu} \left| \langle \psi_f | Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) j_{\lambda}(qr) | \psi_i \rangle \right|^2. \quad (2.33)$$

Il est à noter que, dans le cadre d'un calcul réalisé sur un monocristal, certains termes peuvent s'annuler en fonction des symétries du cristal mais que les termes croisés sont a priori non nuls.

2.4 Mise en œuvre des calculs

2.4.1 Influence de la fonction d'onde de l'état initial

Le facteur de structure dynamique requiert le calcul de la partie radiale d'un élément de matrice $\langle \psi_f | O | \psi_{1s} \rangle$, où O est un opérateur. Dans le cas d'une transition monopolaire, il faut donc évaluer la partie radiale de $\langle \psi_f | j_0(qr) | \psi_{1s} \rangle$. Pour des petites valeurs d'angle de diffusion - c'est-à-dire de $q - j_0(qr)$ tend vers 1, ce qui se traduit par $\lim_{q \rightarrow 0} \langle \psi_f | j_0(qr) | \psi_{1s} \rangle = 0$ puisque les états électroniques doivent être orthogonaux. En conséquence, le terme $S_{\text{mono}}(q, \omega)$ doit s'annuler quand q tend vers 0.

Dans le formalisme utilisé pour l'implémentation du XRS, l'évaluation de la partie radiale de $\langle \psi_f | j_0(qr) | \psi_{1s} \rangle$ nécessite le calcul des intégrales définies dans l'équation (2.23). XSpectra a initialement été développé pour calculer des spectres XANES pour lesquels les transitions monopolaires sont interdites. De fait, dans le cas d'un seuil K , les parties radiales des fonctions d'onde partielles de l'état de cœur $R_{10\sigma}(r)$ et de l'état final $R_{pl\sigma}(r)$ de l'atome absorbeur sont en général obtenues, respectivement, à partir de la configuration électronique de l'état fondamental et de la configuration électronique de l'état excité; elles ne sont donc pas orthogonales.

Pour des calculs de spectres XRS, cette perte d'orthogonalité entre les fonctions d'ondes se traduit par une augmentation de l'intensité de la contribution monopolaire à petit q (cf. Fig. 2.9). Le moyen de plus simple de contourner ce problème consiste à utiliser une fonction d'onde de cœur générée à partir de la configuration électronique d'un état excité pour l'atome absorbeur. L'orthogonalité des états initiaux et finaux est ainsi restaurée, ce qui, se traduit par une diminution du signal monopolaire avec la valeur de q (cf. Fig. 2.9). On établit ainsi le bon comportement asymptotique de $\langle \psi_f | j_0(qr) | \psi_{1s} \rangle$ qui tend vers 0 pour $q \rightarrow 0$.

Afin de vérifier que ce choix ne modifie pas l'intensité de la contribution dipolaire, des calculs ont été réalisés en prenant la configuration électronique d'un état excité pour la fonction d'onde de l'état initial de l'atome absorbeur dans le calcul de la transition monopolaire et la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome absorbeur pour la fonction d'onde de l'état initial dans le calcul de la transition dipolaire. La figure 2.9 montre que le choix effectué pour assurer l'orthogonalité des fonctions d'ondes pour les transitions monopolaires présente un effet non significatif

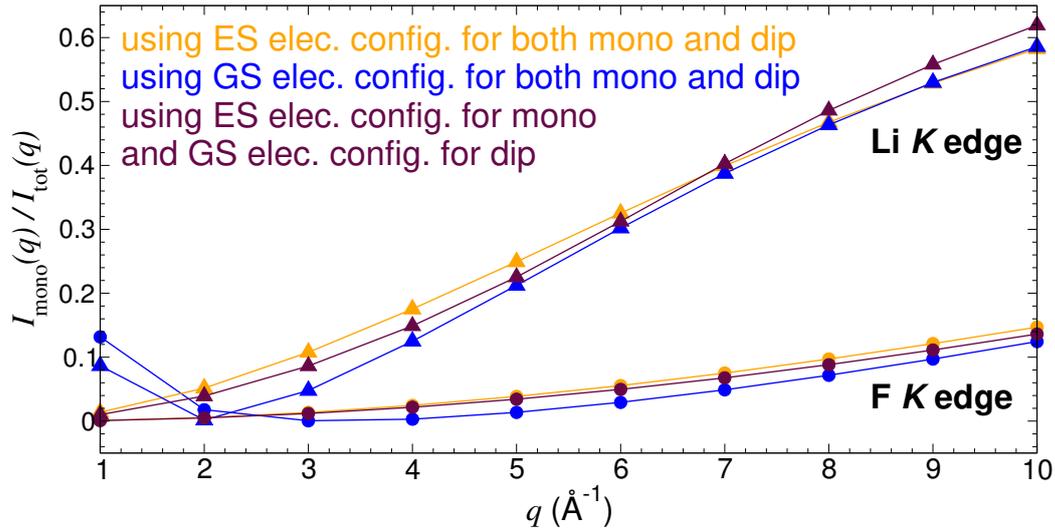


Figure 2.9 – Variation de $I_{\text{mono}}(q)/I_{\text{tot}}(q)$ en fonction de q aux seuils K du lithium (triangles) et du fluor (cercles). La grandeur I correspond au facteur de structure dynamique $S(q, \omega)$ intégré sur 50 eV (I_{mono} correspond à la contribution monopolaire seule, et I_{tot} à la somme des contributions monopolaires et dipolaires). Trois configurations électroniques de l'atome absorbeur ont été utilisées pour générer les fonctions d'onde de l'état initial $R_{10\sigma}(r)$: (i) celle de l'état fondamental (GS) pour les contributions monopolaires et dipolaires (bleu) ; (ii) celle de l'état excité (ES) présentant un unique électron $1s$ pour les contributions monopolaires et dipolaires (orange) ; (iii) une configuration dans laquelle la contribution monopolaire est calculée à partir de la configuration ES de l'atome absorbeur et la contribution dipolaire à partir de la configuration GS de l'atome absorbeur (violet).

sur les autres transitions électroniques et peut donc être maintenu quelle que soit la transition étudiée.

2.4.2 Modélisation de l'interaction électron-trou

Pour des théories allant au delà de la DFT et basées sur la théorie des perturbations à N corps décrite par l'équation de Bethe-Salpeter (BSE), l'interaction électron-trou peut être prise en compte explicitement lors du calcul des états finaux du système. Dans le formalisme de la DFT, l'interaction électron-trou n'est pas prise en compte explicitement, il existe néanmoins plusieurs approximations pour la représenter. Deux méthodes ont été employées afin d'assurer la neutralité de la *supercell* contenant un atome absorbeur avec un trou de cœur : (i) l'approche FCH (*Full Core-Hole*) qui revient à considérer l'électron excité comme une charge répartie uniformément sur l'ensemble de la *supercell* ; (ii) l'approche XCH (*eXcited Core-Hole*) dans laquelle l'électron excité est placé sur le plus bas état inoccupé et contribue ainsi plus efficacement à l'écrantage du trou de cœur. Ces deux approches ont été comparées afin de déterminer laquelle représentait le mieux l'interaction électron-trou de cœur pour les éléments étudiés. L'approche HCH (*Half Core-Hole*) qui consiste à retirer un demi électron de l'état de cœur, simulant ainsi un état transitoire dans le processus d'excitation, a également été testée au seuil K du lithium.

La figure 2.10 présente la décomposition en contributions monopolaire, dipolaire et quadrupolaire des spectres XRS calculés avec ces diverses approximations en compa-

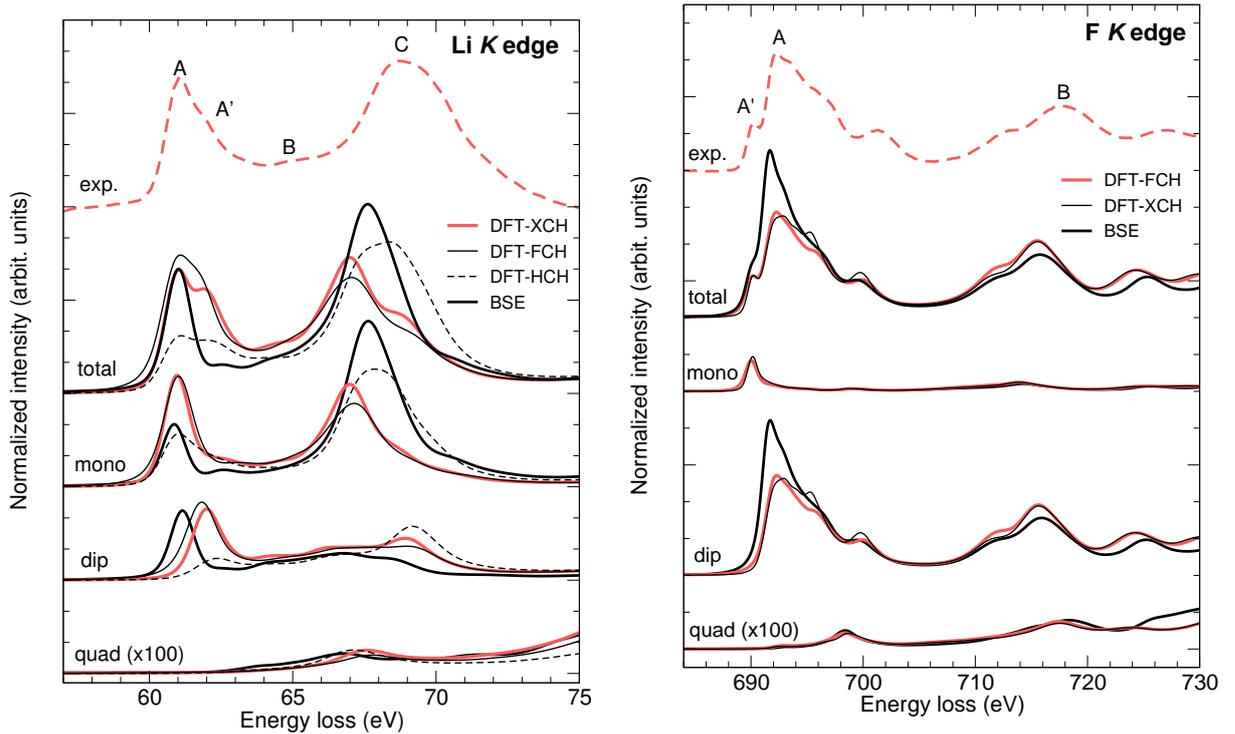


Figure 2.10 – Comparaison entre spectres XRS expérimentaux et calculés au seuil K du lithium (gauche) et du fluor (droite) dans LiF pour une grande valeur de q (8.5 \AA^{-1}). Les spectres calculés avec le code OCEAN sont basés sur la résolution de l'équation BSE. Les spectres calculés avec XSpecra ont été obtenus en utilisant différents modèles d'interaction électron-trou (FCH, XCH et HCH). Les spectres calculés ont tous été recalés en énergie de sorte à aligner le premier pic du seuil avec l'expérience (pic A au seuil K du lithium et A' au seuil K du fluor). Les spectres calculés ont été décomposés en contributions monopolaires, dipolaires et quadrupolaires et décalés verticalement pour plus de clarté.

raison avec le spectre expérimental du seuil K du lithium et du fluor dans LiF pour une grande valeur de q . Les calculs BSE, qui incluent des corrections de *self-energy* GW, sont présentés comme référence pour la modélisation de l'interaction électron-trou, et ont été réalisés en utilisant le code OCEAN [60] dans le cadre d'une collaboration avec K. Gilmore (ESRF). Ces calculs ont été réalisés à partir d'une structure électronique générée par le code DFT ABINIT dans l'approximation LDA [64]. Tous les spectres (XSpecra et OCEAN) ont été convolués en suivant la méthode décrite dans le paragraphe 2.4.4. Comme cela peut être observé sur la figure 2.10, la forme des spectres calculés dépend plus ou moins de l'approximation employée en fonction du seuil considéré, le seuil K du lithium étant beaucoup plus sensible à la modélisation de l'interaction électron-trou que le seuil K du fluor.

Si on s'intéresse tout d'abord au seuil K du lithium dans LiF, présenté dans la figure 2.10 (panel de gauche), un des intérêts de cette comparaison entre les différentes approximations consiste à étudier la pertinence de chaque approximation pour décrire le double pic A-A'. Cette structure est composée d'un pic A correspondant à une transition électronique interdite en approximation dipolaire, et un second pic A', correspondant à une transition autorisée [181]. Ces deux pics sont en effet rattachés à deux contributions distinctes, les contributions monopolaire et dipolaire respectivement. Des études

précédentes [181] ont montré que les calculs BSE sous-estiment fortement l'écart en énergie entre ces deux structures, en prédisant une différence d'environ 0.28 eV entre les deux pics, pour une différence expérimentale plus proche de 0.74 eV. Si les calculs basés sur la DFT mono-électronique permettent de reproduire ces fines structures, la différence de position en énergie entre les pics A et A', dépend fortement de la manière dont le trou de cœur et son écrantage par les électrons de valence sont représentés. Elle varie ainsi de 1.26 eV dans l'approximation HCH, à 1.09 eV et 0.84 eV pour les approches XCH et FCH respectivement.

Comme attendu, les calculs BSE qui s'appuient sur des fonctions de Green permettent dans l'ensemble un meilleur accord à l'expérience en terme de positions relatives en énergie des différentes structures spectrales. Cette amélioration se retrouve également en utilisant l'approche HCH, ce qui suggère que les positions relatives en énergie sont très sensibles à l'écrantage du trou de cœur. L'approche HCH est également celle qui donne le meilleur résultat pour la forme de la structure C, mais elle sous-estime fortement l'intensité du double pic A-A'. En ce qui concerne les intensités des pics C et A, l'approche BSE surestime l'intensité du pic C pour une bonne représentation du pic A, effet qui se retrouve dans d'autres calculs BSE de spectres XRS au seuil K du lithium présents dans la littérature [51]. En ce qui concerne les approches XCH et FCH, on constate que l'approximation XCH permet une meilleure reproduction des pics A et A', du pic B et des intensités relatives entre le pic A et la structure C, par rapport à l'approximation FCH qui tend à sous-estimer les intensités des structures du seuil à haute énergie.

En ce qui concerne le seuil K du fluor dans LiF, on constate qu'il est nettement moins sensible que le seuil K du lithium à la manière de modéliser l'interaction électron-trou (cf. Fig. 2.10 (panel de droite)). Les approches FCH et XCH donnent des résultats similaires, la forme du pic A est légèrement mieux représentée dans l'approximation FCH. Comme pour le seuil K du lithium, les calculs BSE apportent une amélioration pour les positions relatives des différentes structures spectrales, mais tendent à surestimer l'intensité du pic A pour une bonne représentation de la structure B. Au seuil K du fluor, les calculs DFT et BSE donnent des contributions monopolaires quasiment superposables qui se traduisent principalement par l'apparition du pic A' à grand q . Le reste du spectre est majoritairement dû aux transitions dipolaires, la contribution quadrupolaire étant négligeable, tout comme elle l'était au seuil K du lithium sur la gamme en énergie considérée.

En pratique, l'approximation XCH a été préférée aux autres approximations pour la modélisation de l'interaction électron-trou lors de calculs au seuil K du lithium car elle apporte le meilleur compromis entre forme du spectre, position en énergie et intensités relatives des structures spectrales. Pour des raisons similaires, cette approche a également été choisie pour le calcul des spectres XRS au seuils K du bore et du carbone. Pour des seuils K moins sensibles aux effets d'interaction électron-trou, comme le seuil K de l'oxygène et du fluor, l'approximation FCH a été retenue puisqu'elle permet de représenter au mieux les différentes structures spectrales et leurs intensités relatives. En ce qui concerne notre choix d'utiliser l'approximation FCH lors de calculs au seuil K de l'oxygène, il est à noter que cela diffère des travaux de Prendergast *et al.* portant sur le seuil K de l'oxygène dans l'eau qui utilisent l'approximation XCH pour leurs

calculs de spectres XAS [152].

Il est à noter que toutes ces mesures ont été réalisées à température ambiante, il faudrait donc prendre en compte les effets thermiques lors des calculs. La température provoque en effet des diminutions de symétrie et des déplacements atomiques qui peuvent avoir pour conséquence des hybridations d'états électroniques et ainsi de permettre des transitions normalement interdites. De nombreuses études réalisées sur des seuils K en XAS [122, 141, 142, 169], ou pour de petites valeurs de q en XRS [148], ont mis en évidence que l'augmentation de la température est non seulement responsable de l'élargissement des structures spectrales, mais peut également modifier l'intensité et la position en énergie de ces structures en particulier dans la région du pré-seuil. Dans le cas de LiF, les fluctuations thermiques brisent les symétries locales et hybrident les états s avec les états p , permettant l'apparition de transitions monopolaires indirectes $1s \rightarrow s$. Les effets de température peuvent donc avoir une influence sur les interprétations quantitatives des pré-seuils dans la mesure où ils peuvent favoriser des transitions électroniques similaires à celles induites par le terme monopolaire dans des expériences dépendant de l'angle de diffusion.

2.4.3 Extension spatiale de l'effet du trou de cœur

Dans l'optique de mieux comprendre les structures fines sur les spectres XRS, nous nous sommes intéressés à la correspondance entre les DOS (*Density of States*) d'un élément et son spectre XRS pour un composé donné. Pour cela nous avons étudié le seuil K de l'oxygène dans le quartz α , qui présente un épaulement à basse énergie dont nous souhaitons déterminer la nature monopolaire ou dipolaire. Nous avons donc comparé les spectres XRS expérimental et théorique au seuil K de l'oxygène dans le quartz α (SiO_2) aux DOS projetées sur quatre atomes d'oxygène, l'atome absorbeur O_{abs} et les atomes O_1 , O_2 et O_3 distants respectivement de 2.61 Å, 2.60 Å et 7.03 Å de O_{abs} . Les DOS ont été calculées sur la même *supercell* que celle utilisée pour réaliser le calcul du spectre XRS avec un élargissement de 0.02 Ry en utilisant le code PROJWFC de la distribution Quantum ESPRESSO. Les états s permettent de visualiser les transitions monopolaires et les états p permettent ici de visualiser les transitions dipolaires.

Comme le montre la figure 2.11, le seuil K de l'oxygène dans le quartz est majoritairement dipolaire. Cependant le pic A responsable d'un épaulement au début du seuil est partiellement monopolaire. Les DOS de l'atome absorbeur O_{abs} montrent que ce pic correspond majoritairement à des états s . On observe également un effet d'hybridation entre états s et p qui rendent ce pic A visible y compris pour des techniques qui interdisent les transitions monopolaires comme le XAS. Compte tenu de la distance entre O_3 et O_{abs} , on peut considérer que celui-ci n'est pas impacté par le trou de cœur et que ses DOS correspondent à celles d'un oxygène dans une *supercell* sans atome absorbeur. En comparant les DOS de O_{abs} à celles de l'atome O_3 qui est situé à plus de 7 Å de l'atome absorbeur, on constate que la présence d'un trou sur l'atome absorbeur entraîne un décalage des états s et p d'environ 1 eV vers les plus basses énergies (cf. Fig. 2.11), cet effet se ressentant encore fortement sur les oxygènes second voisins de l'absorbeur (O_1 et O_2).

Dans le quart- α (SiO_2), l'effet d'attraction du trou de cœur sur les états vides se ressent sur des distances à l'atome absorbeur pouvant aller jusqu'à 5 Å. Cet effet

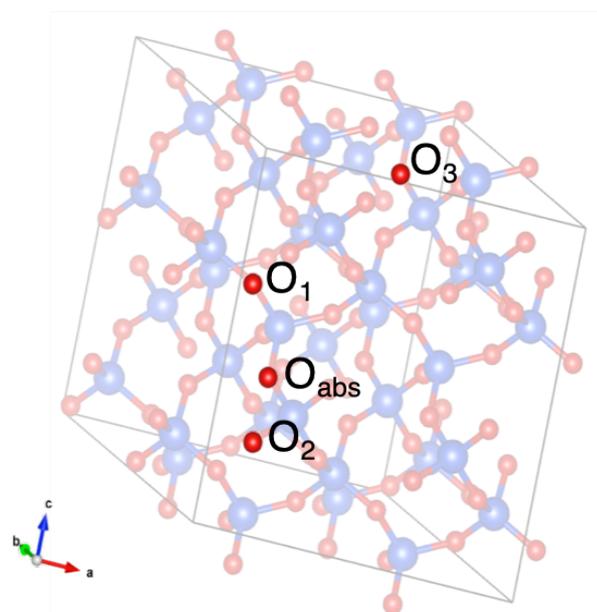
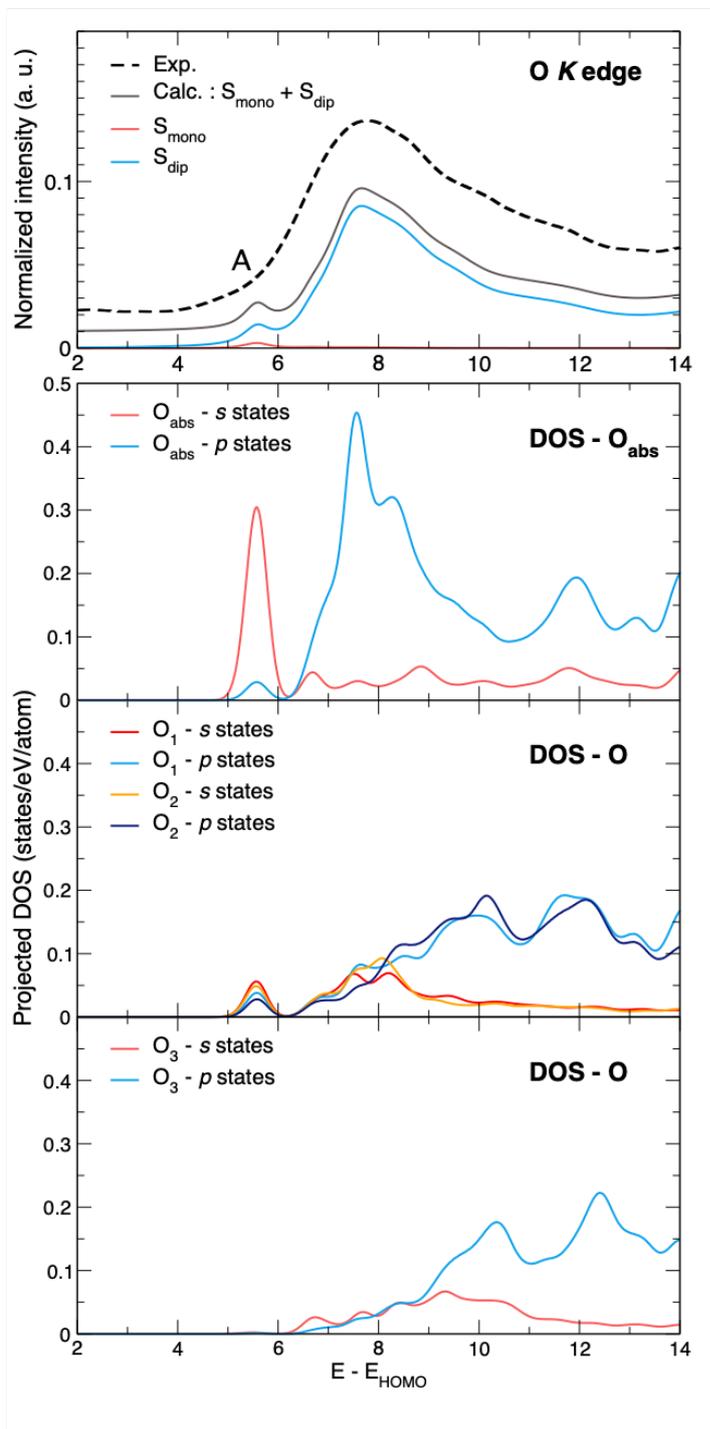


Figure 2.11 – Spectre XRS expérimental (noir) et théorique (gris) au seuil K de l’oxygène dans le quartz α (SiO_2) et sa décomposition en transition monopolaire (rouge) et dipolaire (bleu), comparés aux DOS projetées sur quatre atomes d’oxygène de la *supercell* (droite) : où O_{abs} désigne l’atome absorbant et O_1 , O_2 et O_3 des atomes d’oxygène non-excités distants respectivement de 2.61 Å, 2.60 Å et 7.03 Å de l’atome absorbant.

d'attraction du trou de cœur sur les états vides des atomes proches de l'absorbeur est généralisable à d'autres éléments et d'autres composés et sera de nouveau abordé dans la suite de ce manuscrit pour permettre d'expliquer certaines structures fines des spectres XRS.

2.4.4 Convolution des spectres et normalisation

La réécriture du facteur de structure dynamique sous la forme d'une fraction continue dans XSpectra, tel que cela a été présenté par C. Gougoussis *et al.* [67], fait intervenir un paramètre de convolution γ . Afin de tenir compte du temps de vie du photo-électron, ce paramètre γ a été choisi sous la forme d'une arc-tangente (cf. Fig. 2.12) [172] :

$$\gamma(E) = \Gamma_H + \frac{\Gamma_M}{2} + \frac{\Gamma_M}{\pi} \arctan \left[\frac{\pi \Gamma_M}{3 A_w} \left(x - \frac{1}{x^2} \right) \right], \quad (2.34)$$

où $x = (E - E_F)/A_c$, E_F est l'énergie de Fermi et Γ_H le paramètre lié au temps de vie du trou de cœur.

Suite à une série d'essais, les paramètres suivants ont été déterminés : $\Gamma_H = 0.2$ eV, $\Gamma_M = 3$ eV au seuil K du lithium and $\Gamma_M = 5$ eV aux seuils K du bore, du carbone, de l'oxygène et du fluor, $A_c = 30$ eV est $A_w = 30$ eV. Une convolution du spectre par une fonction gaussienne est ensuite appliquée afin de tenir compte de la résolution expérimentale et un recalage en énergie est appliqué aux spectres théoriques afin de les aligner sur les spectres expérimentaux. Quelle que soit la valeur de q considérée, l'intensité intégrée de $S_{\text{tot}}^{\text{iso}}(q, \omega)$ est normalisée sur la même gamme d'énergie que celle ayant servi pour normaliser l'intensité intégrée du spectre expérimental correspondant.

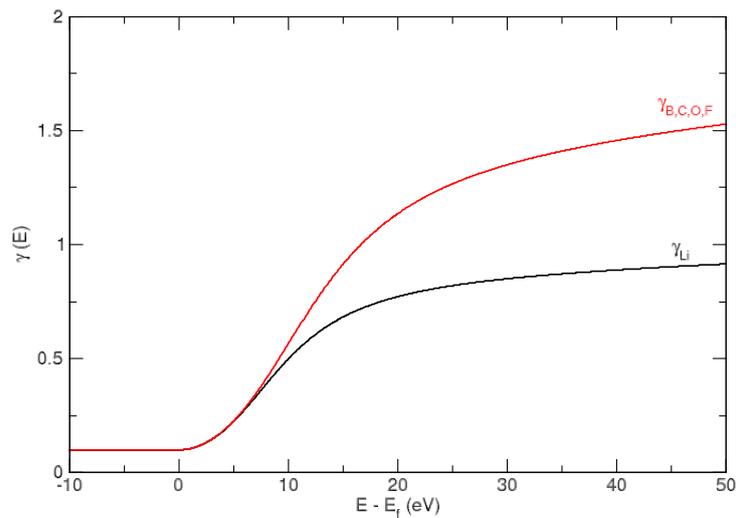


Figure 2.12 – Paramètre de convolution de la fraction continue γ pour les seuils K du lithium (en noir), du bore, du carbone, de l'oxygène et du fluor (en rouge).

2.4.5 Cas particuliers

2.4.5.1 Calcul pour une poudre

Dans sa formulation générale, le facteur de structure dynamique dépend à la fois de la norme q et de l'orientation \hat{q} du moment de transfert \mathbf{q} . Dans le cas particulier d'un échantillon de poudre et pour une valeur de q donnée, le spectre XRS peut être calculé comme la somme de contributions isotropes, puisque les termes croisés s'annulent (cf. paragraphe 2.3.2.2.1). Comme le montre l'équation (2.24), la contribution monopolaire est isotrope par définition, l'expression de $|\tilde{\phi}_0\rangle_{\text{mono}}$ étant indépendante de \hat{q} . Les contributions dipolaires et quadrupolaires dépendent, quant à elles de \hat{q} , et nécessitent donc le calcul de $S_{\text{dip}}^{\text{iso}}(q, \omega)$ et $S_{\text{dip}}^{\text{iso}}(q, \omega)$ pour, au maximum, trois et cinq orientations de \hat{q} , respectivement (cf. Eq. (2.25) et (2.26)).

Le nombre d'orientations de \hat{q} requis pour le calcul des contributions dipolaire et quadrupolaire isotropes peut être réduit en fonction de la symétrie du groupe ponctuel cristallographique du composé étudié. Pour les composés non-cubiques, $S_{\text{dip}}^{\text{iso}}(q, \omega)$ est obtenu par une moyenne des termes $S_{\text{dip}}(q, \omega)$ selon trois orientations distinctes : $\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{q} \parallel [010]$ and $\mathbf{q} \parallel [001]$ ¹. Pour les composés cubiques, les transitions dipolaires sont isotropes, et $S_{\text{dip}}^{\text{iso}}(q, \omega)$ est alors égal au facteur de structure dynamique dipolaire pour une de ces orientations de \mathbf{q} .

Quant au facteur de structure dynamique isotrope pour les transitions quadrupolaires dans les composés cubiques, il peut s'exprimer comme :

$$S_{\text{quad}}^{\text{iso}}(q, \omega) = \frac{1}{5} [S_{\text{quad}}(\mathbf{q} \parallel [100], \omega) + 4S_{\text{quad}}(\mathbf{q} \parallel [110], \omega)]. \quad (2.35)$$

Comme le montre la figure 2.10, la composante quadrupolaire a une intensité de deux ordres de grandeur plus faible que les contributions monopolaire et dipolaire sur la gamme en énergie d'intérêt, $S_{\text{quad}}^{\text{iso}}(q, \omega)$ ne sera donc pas calculé pour des structures non cubiques.

2.4.5.2 Cas d'un composé multi-sites

Pour un composé dont au moins un des éléments est présent sur plusieurs sites cristallographiques inéquivalents, le spectre total pour ces éléments est une moyenne pondérée des spectres théoriques distincts pour chaque site. XSpectra ne permettant pas de calculer les énergies absolues des seuils, il est alors nécessaire de calculer les énergies relatives de ces composantes par rapport à un atome de référence en utilisant une approche appelée ΔSCF [117] afin de recalibrer les spectres correspondants aux différents sites.

Afin que la variation d'énergie ΔSCF ait un sens, il faut déterminer une énergie de référence commune à tous les spectres, choisie ici au premier état vide ϵ_{lumo} . Dans un premier temps, il faut donc aligner les énergies du plus bas état inoccupé de chaque spectre calculé suivant l'approximation (FCH ou XCH) choisie en fonction de l'élément considéré. Dans un second temps, les énergies d'excitation relatives sont évaluées par

1. Pour les groupes ponctuels du système trigonal, hexagonal et quadratique, deux composantes parallèles et perpendiculaires à l'axe de rotation de plus haute symétrie, suffisent en théorie.

différence des énergies totales E_{tot} calculées pour la *supercell* dans l'approximation XCH : en considérant un site de référence 0, choisi comme ayant la plus petite énergie totale du système, la variation d'énergie totale associée au site i , s'obtient d'après la formule :

$$\Delta_{\text{CLS}}^i = E_{\text{tot}}^i - E_{\text{tot}}^0,$$

l'énergie recalée E_{CLS}^i s'écrit alors :

$$E_{\text{CLS}}^i = \Delta_{\text{CLS}}^i + E_{\text{tot}}^0.$$

Par défaut, XSpectra prend le zéro des énergies à ϵ_{homo} , mais il est possible de fixer le zéro en énergie à ϵ_{lumo} en utilisant le mot-clé `xe0`. Il est également possible de faire le calcul à partir des paramètres par défaut de XSpectra en prenant en compte un terme Δ_{gap} dans le calcul de E_{CLS}^i :

$$E_{\text{CLS}}^i = \Delta_{\text{CLS}}^i + E_{\text{tot}}^0 - \Delta_{\text{gap}}^i$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{gap}}^i &= \text{gap}^i - \text{gap}^0 \\ &= (\epsilon_{\text{lumo}}^i - \epsilon_{\text{homo}}^i) - (\epsilon_{\text{lumo}}^0 - \epsilon_{\text{homo}}^0). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Une fois les spectres XRS individuels calculés et recalés, il ne reste plus qu'à pondérer chaque spectre en fonction de la multiplicité de la position de Wyckoff et à faire la moyenne de l'ensemble des spectres individuels.

Cette méthode permet de calculer le spectre XRS total d'un élément quelque soit le nombre de sites cristallographiques inéquivalents qu'il occupe dans un composé donné. Ainsi, en appliquant l'approche ΔSCF , il a donc été possible de calculer le spectre XRS au seuil K de l'oxygène dans Li_4SiO_4 qui présente 21 sites inéquivalents pour l'oxygène. Le spectre théorique présente un très bon accord avec le spectre expérimental (cf. Fig. 2.13), ce qui permet de valider la robustesse de cette méthode pour des composés présentant de nombreux sites inéquivalents. Dès lors, il sera possible d'utiliser cette méthode lors de calculs de spectres XRS à partir de boîtes de dynamique moléculaire, par exemple pour des composés non-cristallins, dont tous les atomes occupent des sites cristallographiques inéquivalents.

2.4.5.3 Cas de plusieurs composés

Le calcul ΔSCF présenté pour un composé multi-sites est un cas particulier de la méthode de recalage en énergie pour des composés distincts. Dans ce cas, les énergies recalées E_{CLS}^i sont obtenues par :

$$E_{\text{CLS}}^i = \Delta_{\text{CLS}}^i + E_{\text{tot}}^0$$

avec

$$\Delta_{\text{CLS}}^i = (E_{\text{tot,XCH}}^i - E_{\text{tot,gs}}^i) - (E_{\text{tot,XCH}}^0 - E_{\text{tot,gs}}^0)$$

où $E_{\text{tot,gs}}$ est l'énergie totale du système obtenue par un calcul d'état fondamental, c'est-à-dire pour un système sans atome excité, effectué préalablement.

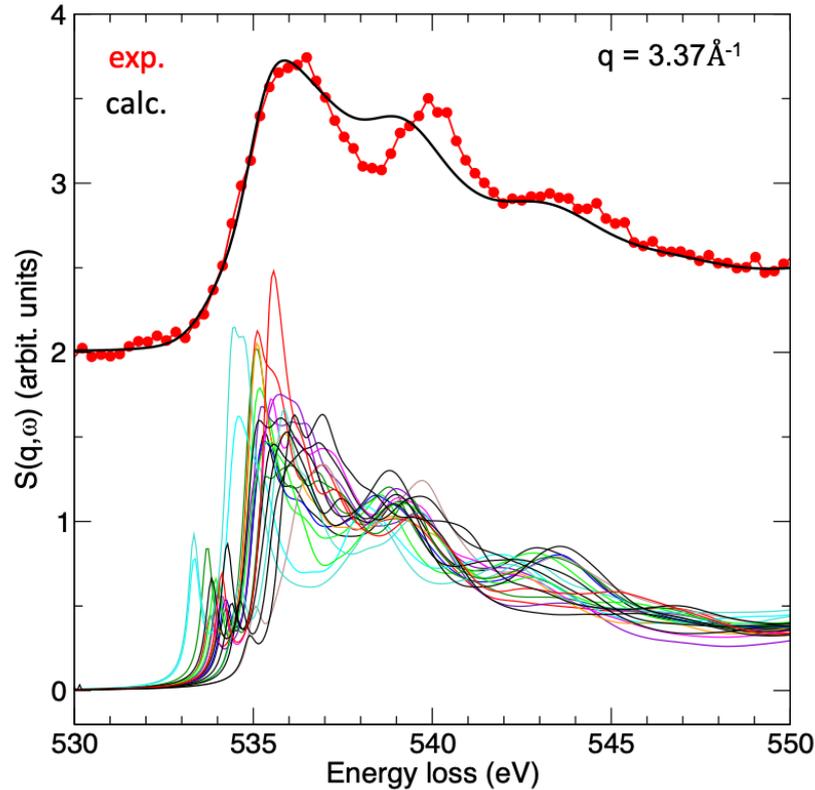


Figure 2.13 – Comparaison entre les spectres XRS théoriques (noir) et expérimentaux (rouge) au seuil K de l’oxygène dans Li_4SiO_4 ($q = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$). Les contributions de chacun des 21 oxygènes inéquivalents de Li_4SiO_4 sont données après leur recalage en énergie en suivant l’approche ΔSCF . Le spectre expérimental a été mesuré sur *Galaxies* (@SOLEIL).

2.4.5.3.1 Calcul XCH Dans Quantum ESPRESSO, un calcul dans l’approximation XCH ne peut pas être effectué avec le paramètre `occupations = 'fixed'`, comme cela est possible dans l’approche FCH, mais doit être réalisé en utilisant la configuration `'smearing'` du paramètre `occupations`. Il existe plusieurs options possibles pour cette configuration : l’option `'marzari-vanderbilt'` fournit généralement des résultats satisfaisants pour les calculs d’énergie totale. En cas de non-convergence du calcul XCH avec cette option, il est conseillé de préférer l’option `'fermi-dirac'` à `'marzari-vanderbilt'`. Il est à noter que pour des cas où le calcul XCH converge avec l’option `'marzari-vanderbilt'`, la différence d’énergie totale entre les deux configurations est inférieure à 0.01 eV et le choix entre ces deux options ne joue donc pas un rôle significatif lors du tracé des spectres XRS.

2.4.6 Paramètres de calcul

Les paramètres de calcul (taille de *supercell*, nombre d’atomes et de sites inéquivalents, etc.) pour tous les composés sont regroupés dans le tableau 2.7. L’ensemble des calculs SCF (self-consistent field) a été réalisé avec une énergie de *cutoff* de 100 Ry pour la fonction d’onde électronique et de 800 Ry pour la densité. Une grille de $4 \times 4 \times 4$ point- k [133] a été utilisée pour le calcul des spectres.

Tableau 2.7 – Paramètres utilisés pour les calculs SCF et les calculs des facteurs de structure dynamiques. Des *supercells* rhomboédriques (rh) ont été utilisées pour les composés cubiques à faces centrées.

Composés	Système	Seuil K	<i>Supercell</i>		point- k SCF	
			Taille	Nbre. atomes		Nbre. sites
Li ₂ CO ₃	monoclinique	Li, C, O	1 × 2 × 2	96 atomes	2 pour O	3 × 3 × 3
Li ₂ O	cubique	Li, O	rh 3 × 3 × 3	81 atomes	1 pour Li, O	3 × 3 × 3
LiF	cubique	Li, F	rh 3 × 3 × 3	54 atomes	1 pour Li, O	3 × 3 × 3
LiBO ₂	monoclinique	Li, B, O	2 × 2 × 2	128 atomes	2 pour O	3 × 3 × 3
Na ₂ B ₈ O ₁₃	monoclinique	O	2 × 1 × 1	184 atomes	13 pour O	1 × 1 × 1
NaBO ₂	trigonale	O	2 × 2 × 2	192 atomes	2 pour O	1 × 1 × 1
Na ₂ B ₄ O ₇	triclinique	O	2 × 1 × 1	156 atomes	21 pour O	1 × 1 × 1
Na ₃ BO ₃	monoclinique	O	2 × 1 × 1	112 atomes	3 pour O	2 × 2 × 2
SiO ₂	trigonal	O	2 × 2 × 2	72 atomes	1 pour O	3 × 3 × 3
Li ₂ Si ₂ O ₅	monoclinique	O	2 × 1 × 2	144 atomes	5 pour O	2 × 2 × 2
Li ₂ SiO ₃	orthorhombique	O	1 × 2 × 2	96 atomes	2 pour O	3 × 3 × 3
Li ₄ SiO ₄	monoclinique	O	1 × 2 × 1	252 atomes	21 pour O	1 × 1 × 1
CaAl ₄ O ₇	monoclinique	O	1 × 1 × 2	96 atomes	4 pour O	3 × 3 × 3
Ca ₂ SiB ₂ O ₇	quadratique	O	2 × 2 × 2	192 atomes	3 pour O	1 × 1 × 1
CaB ₂ Si ₂ O ₈	orthorhombique	O	1 × 1 × 2	104 atomes	5 pour O	2 × 2 × 2

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents matériaux étudiés au cours de cette thèse qui peuvent être répartis en quatre catégories : les sels de lithium, les borates et les silicates alcalins ainsi que quelques composés n'appartenant à aucune de ces trois familles. La majorité de ces composés ont été synthétisés en laboratoire en suivant des protocoles de synthèse permettant d'obtenir les phases les plus pures possibles dans l'objectif de les mesurer ensuite en XRS. Les conditions de mesures XRS expérimentales ont été présentées pour les deux lignes de lumière synchrotron (GALAXIES @SOLEIL et ID20 @ESRF) où elles ont été réalisées en fonction des spécificités de chacune. Le principe théorique de la spectroscopie XRS a ensuite été détaillé de manière plus précise afin de présenter l'écriture de la section efficace du XRS dans un formalisme adapté à une implémentation dans le code de calcul XSpecra. Dans une dernière partie, nous avons donné les détails de cette implémentation et les choix de traitement qu'il a fallu réaliser afin de couvrir les différents cas particuliers que nous avons été amenés à rencontrer au cours de cette thèse, comme par exemple le calcul de spectre XRS pour des composés multi-sites. Nous nous sommes en particulier intéressés à la modélisation de l'interaction électron-trou qui dépend de la manière de représenter l'électron excité lors du calcul des états finaux du système. Nous avons également évoqué l'influence du trou de cœur sur les états s et p d'un atome absorbeur, effet qui sera de nouveau évoqué dans la suite de ce manuscrit.

Afin de valider l'outil théorique de simulation du XRS que nous avons développé, nous allons nous intéresser à la comparaison entre spectres XRS expérimentaux et calculés au seuil K d'éléments légers en réalisant une étude systématique sur quatre composés au lithium. Cela nous permettra également de mettre en évidence l'intérêt de la simulation pour l'interprétation des données expérimentales. Cet outil de simulation sera ensuite utilisé pour l'étude de la structure locale d'oxydes boratés et silicatés à pression ambiante puis à haute pression.

Chapitre 3

Validation du code de calcul de spectres XRS aux seuils K d'éléments légers

L'implémentation de la spectroscopie XRS dans le module XSpectra de la distribution Quantum ESPRESSO, décrite dans le chapitre précédent permet d'obtenir des spectres théoriques en vue d'améliorer l'interprétation des données expérimentales. Il est en particulier possible de s'intéresser à l'influence de la norme du transfert de moment q sur un spectre et aux informations qui peuvent être tirées de sa décomposition en contributions multipolaires ou en contributions des sites inéquivalents.

Afin de valider la méthode de calcul du XRS implémentée dans Quantum ESPRESSO, quatre composés au lithium (LiBO_2 , Li_2CO_3 , Li_2O et LiF) ont été étudiés de manière systématique. Pour chacun de ces composés, les spectres XRS aux seuils K de tous leurs éléments constitutifs ont été mesurés pour différentes valeurs de q et ont été comparés aux spectres théoriques correspondants. Ce chapitre présente les résultats de ces travaux sur les apports des données théoriques à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des expériences de XRS en s'appuyant sur la comparaison entre spectres théoriques et expérimentaux.

3.1 Structure des composés au lithium

Les quatre composés au lithium, LiBO_2 , Li_2CO_3 , Li_2O et LiF , sélectionnés pour cette étude permettent de couvrir une large gamme d'éléments légers et sont considérés comme des composés modèles. Leurs structures cristallographiques sont présentées dans la figure 3.1. Le borate de lithium (LiBO_2) a une structure monoclinique constituée de chaînes infinies d'unités BO_3 parallèles à l'axe unique $[010]$ avec deux oxygènes pontants (O_2) et un oxygène non-pontant (O_1) par unité triangulaire. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) a une structure monoclinique composée d'unités triangulaires CO_3 isolées comportant une double liaison $\text{C}=\text{O}$. Dans LiBO_2 et Li_2CO_3 , les atomes de lithium sont dans des sites tétraédriques déformés. Li_2O a une structure cubique à faces centrées dans laquelle les atomes d'oxygène sont situés sur les noeuds du réseau et les atomes de Li occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Enfin LiF présente une structure cubique de type NaCl dans laquelle Li et F se trouvent en site octaédrique.

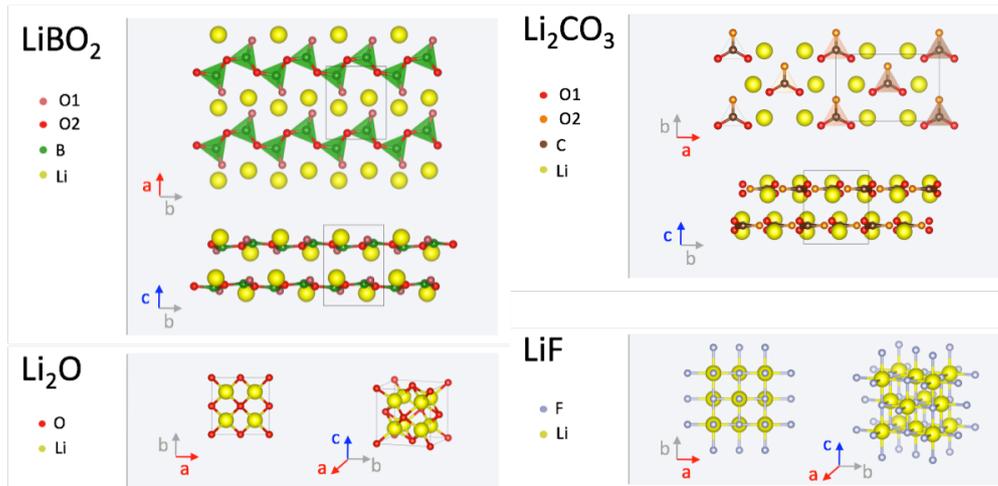


Figure 3.1 – Structures cristallographiques de LiBO₂, Li₂CO₃, Li₂O et LiF [146, 219, 223, 227].

3.2 Seuils K d'éléments légers à différentes valeurs de q

Comme nous l'avons vu précédemment, la spectroscopie XRS a pour spécificité de dépendre de la valeur du transfert de moment. La norme de ce transfert a une influence sur la forme du spectre car elle modifie les intensités relatives des contributions multipolaires qui le composent (cf. Eq. 2.6), les modifications qu'elles induisent doivent donc être correctement reproduites par le calcul. La figure 3.2 présente les spectres expérimentaux et calculés pour LiBO₂, Li₂CO₃, Li₂O et LiF pour deux valeurs extrêmes de q , une petite valeur qui minimise l'intensité de la contribution monopolaire et une grande valeur de q qui permet sa mise en évidence.

De manière générale, un bon accord entre théorie et expérience est observé, avec une bonne reproduction de la dépendance en q . Les structures calculées apparaissent systématiquement légèrement plus contractées par rapport à l'expérience. Par exemple, le pic à 62.5 eV du seuil K du lithium dans Li₂O à petit q est plus bas en énergie d'environ 0.5 eV en comparaison à l'expérience et cette contraction est d'autant plus prononcée que l'énergie augmente. Ce phénomène de contraction des structures calculées est dû à l'utilisation de la DFT, normalement dédiée aux calculs de propriétés de l'état fondamental, et qui tend à sous-estimer le gap et les énergies des états vides du système [97, 144, 194].

L'allure d'un seuil K pour un même élément est liée à la structure électronique de l'atome absorbeur qui dépend de son environnement chimique, et peut donc varier plus ou moins fortement d'un composé à un autre. Regardons plus en détails ces différents seuils afin de mieux les comprendre et de mieux visualiser l'influence de q sur la forme des seuils.

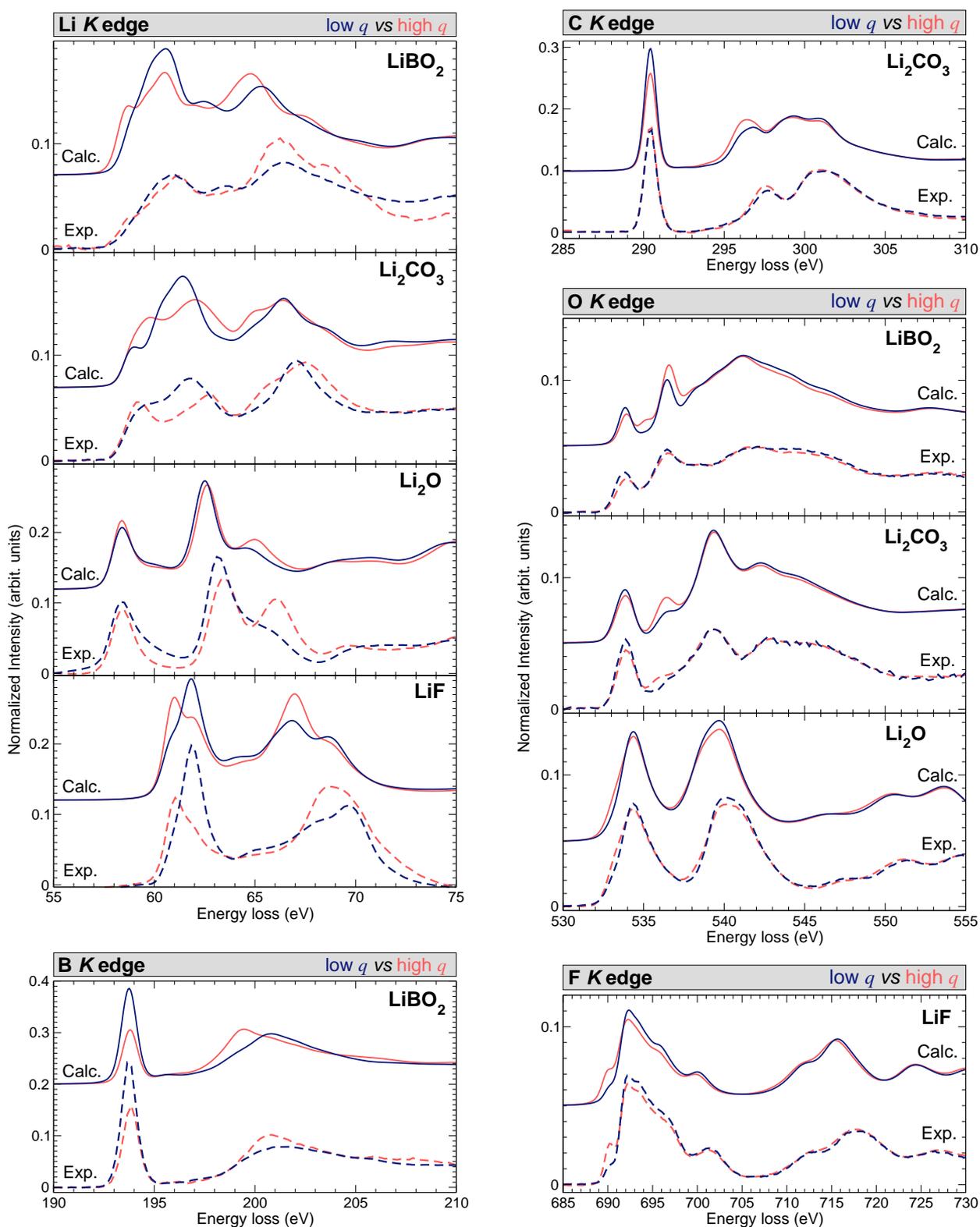


Figure 3.2 – Comparison entre les spectres XRS expérimentaux et théoriques de LiBO₂, Li₂CO₃, Li₂O et LiF à petit q (low $q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$) et grand q (high $q = 8.5 \text{ \AA}^{-1}$), à l'exception de LiBO₂ (low $q = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$, high $q = 10.2 \text{ \AA}^{-1}$). Les spectres calculés sont décalés verticalement pour plus de clarté.

3.2.1 Seuil K du lithium

La forme des spectres XRS au seuil K du lithium (cf. Fig. 3.2) varie fortement d'un composé à l'autre. Comme la spectroscopie XRS est très sensible à l'environnement local autour de l'atome absorbeur, les différences et ressemblances spectrales peuvent en partie être reliées à des géométries particulières du polyèdre de coordination du lithium.

Dans les borate et carbonate de lithium, le lithium est en coordinence 4+1 avec quatre premiers oxygènes ($d_{\text{Li-O}} = 1.96 \text{ \AA}$ dans LiBO_2 et $d_{\text{Li-O}} = 1.95 \text{ \AA}$ dans Li_2CO_3) et un cinquième plus lointain ($d_{\text{Li-O}} = 2.47 \text{ \AA}$ dans LiBO_2 et $d_{\text{Li-O}} = 3.08 \text{ \AA}$ dans Li_2CO_3). Cette similitude structurale entraîne la similitude spectrale et explique de fait les ressemblances entre les spectres XRS de ces deux composés. Dans Li_2O , le lithium est localisé au centre d'un tétraèdre régulier ($d_{\text{Li-O}} = 2.0 \text{ \AA}$), expliquant ainsi les différences observées avec LiBO_2 et Li_2CO_3 .

Le seuil K du lithium dans LiF est spectralement très différent des trois autres composés étudiés. Le lithium se trouve ici en site octaédrique, ce qui modifie profondément la répartition des niveaux électroniques. La position en énergie du seuil est également affectée puisqu'un décalage en énergie du début du seuil d'environ 2 eV vers les plus hautes énergies est observé. Ces variations de position en énergie, déjà mises en évidence lors de précédentes études [148], sont probablement dues à l'augmentation du nombre de coordination du lithium [16, 200], de ^4Li dans LiBO_2 , Li_2CO_3 et Li_2O à ^6Li dans LiF ainsi qu'à une augmentation de la différence d'électro-négativité entre Li-O et Li-F [75, 145].

La dépendance en q est notable pour ces quatre composés : la forme du spectre s'en trouve affectée, particulièrement dans les dix premiers eV où les variations d'intensité relative des structures spectrales peuvent être spectaculaires. Ces résultats sont en accord avec les résultats de T. Fister *et al.* [51] et confirment une bonne reproduction de la dépendance en q par les calculs. Dans les quatre composés étudiés, l'atome de lithium a une structure électronique proche de celle de Li^+ , c'est-à-dire que les premiers états qui dominent le bas de bande de conduction sont les états $2s$. Pour des grandes valeurs de q , les transitions monopolaires sont à l'origine d'une importante contribution au spectre XRS total en raison de la grande densité d'états $2s$ vides de l'atome absorbeur [148], ce qui est en accord avec le comportement prédit par la théorie (cf. paragraphe 2.3.2.2).

3.2.2 Seuils K du bore et du carbone

Les seuils K du bore et du carbone dans LiBO_2 et Li_2CO_3 ont des formes analogues (cf. Fig. 3.2). Cela s'explique par des similarités structurales entre les unités BO_3 et CO_3 qui les constituent (cf. Fig. 3.1), à savoir des unités triangulaires planes. Ces deux spectres sont composés d'un premier pic intense et étroit associé aux transitions dipolaires vers les états faiblement anti-liants π^* et une structure plus large correspondant aux transitions vers les états anti-liants σ^* [8, 106].

Les spectres au seuil K du carbone dans Li_2CO_3 présentent une faible dépendance en q , dont l'effet principal se limite à une légère augmentation de l'intensité vers 297 eV de la structure σ^* avec l'augmentation de la valeur de q . Les calculs reproduisent cet

effet et mettent en évidence une influence de q sur l'intensité du pic π^* , ce qui est en accord avec les spectres XRS mesurés par T. Fister *et al.* [51]. Bien que la gamme en q soit légèrement différente pour LiBO_2 , permettant ainsi d'explorer une gamme en q plus grande, il apparaît que les intensités relatives des pics π^* et σ^* au seuil K du bore sont plus sensibles à la norme du transfert de moment que le seuil K du carbone dans Li_2CO_3 : le ratio des intensités des pics π^* et σ^* au seuil K du bore étant divisé par un facteur 2 quand q varie de 2.4 \AA^{-1} à 10.2 \AA^{-1} .

Pour obtenir plus d'informations sur le spectre XRS de chacun de ces éléments, on peut s'intéresser à leur DOS partielles calculées sur les *supercells* utilisées pour simuler les spectres XRS, qui comportent donc un trou sur l'orbitale $1s$ de l'atome absorbeur. La figure 3.3 présente les spectres expérimentaux et calculés au seuil K du carbone dans Li_2CO_3 et leurs décompositions en contributions monopolaires et dipolaires, qui sont comparés aux DOS partielles projetées sur deux atomes de carbone, l'atome absorbeur C_{abs} et un atome de carbone non-excité situé à 6.38 \AA de l'absorbeur. Les états s permettent de visualiser les transitions à caractère monopolaire, les états p_z renseignent sur les orbitales moléculaires π^* et les états $p_x + p_y$ permettent de visualiser les orbitales moléculaires σ^* . De même, la figure 3.4 présente les spectres XRS théoriques et expérimentaux au seuil K du bore dans LiBO_2 ainsi que les DOS partielles projetées sur quatre atomes de bore : l'atome absorbeur B_{abs} et trois atomes de bore non-excités, B_1 , B_2 et B_3 , situés respectivement à 2.56 \AA , 4.35 \AA et 6.61 \AA de l'absorbeur.

Comme le montre la figure 3.3, le pic π^* du spectre XRS correspond aux orbitales π^* de l'atome absorbeur C_{abs} . On retrouve également les états s de l'atome absorbeur aux énergies où les transitions monopolaires contribuent au spectre XRS. En ce qui concerne les structures spectrales à plus haute énergie, indiquées sous le nom σ^* , on s'aperçoit que son premier pic à environ 7 eV du début du seuil est à la fois dû à une hybridation des orbitales s et p de l'atome absorbeur et se situe dans le domaine en énergie des états π^* de l'atome de carbone non-excité. Le reste de la structure est un mélange de contributions de symétrie $p_x + p_y$. Ce qu'on peut retenir de cette analyse, c'est que le pic π^* est très affecté par la présence du trou de cœur, ce qui se manifeste par un décalage important du pic vers les basses énergies, ici d'environ 6 eV .

Le pic σ^* du seuil K du bore ne montre pas la même structuration que celui du seuil K du carbone. Cela est lié à la structure en chaînes du borate de lithium, alors que le carbonate est constitué d'unités indépendantes. En effet, si on s'appuie sur la figure 3.4, on constate qu'à l'instar de ce qu'il se produit dans Li_2CO_3 , le pic π^* du seuil du bore et sa principale contribution monopolaire sont dus, respectivement, aux orbitales p et s de l'atome absorbeur B_{abs} . A partir de 6 eV après le début du seuil, on voit apparaître les contributions des atomes non excités à la DOS, avec en premier lieu les contributions π^* des atomes de bore faisant partie de la même chaîne boratée que l'atome absorbeur (B_1 et B_2) qui ressentent fortement l'effet du trou de cœur, puis environ 1 eV plus haut en énergie, on observe les contributions des atomes de bore B_3 qui ne ressentent pas l'effet du trou. Cette structure en chaînes favorise une distribution en énergie des états p_z des différents atomes de bore de la structure en fonction de leur proximité avec le trou de cœur, lissant le début du pic σ^* . La seconde moitié du pic σ^* du bore est principalement expliquée par les orbitales σ^* de l'atome absorbeur et se complexifie à haute énergie avec la prise en compte des orbitales σ^* des atomes de bore non-excités.

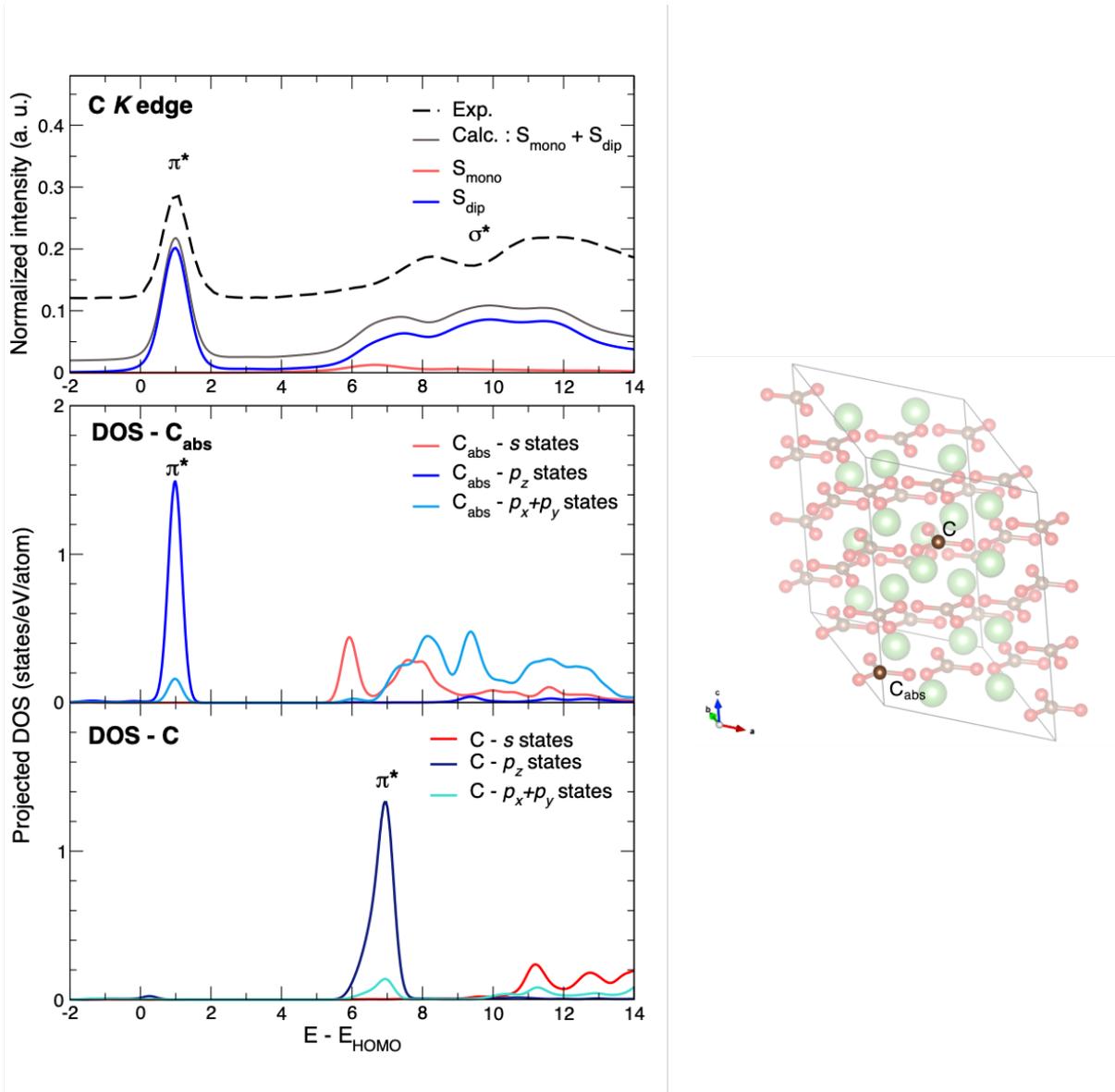


Figure 3.3 – Spectres XRS expérimental (noir) et théorique (gris) au seuil K du carbone dans Li_2CO_3 à $q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ et sa décomposition en contribution monopolaire (rouge) et dipolaire (bleu), comparés aux DOS partielles projetées sur deux atomes de carbone de la *supercell* (droite) où C_{abs} désigne l’atome absorbeur et C est un atome de carbone non-excité situé à 6.37 \AA de l’atome absorbeur. Les axes cristallographiques b et c sont respectivement confondus avec les axes y et z du repère cartésien (O, x, y, z) utilisé pour le calcul des DOS partielles, et l’axe cristallographique a se situe dans le plan (xOz) .

Pour ces deux éléments chimiques, la première sphère de coordination est similaire avec un agencement en structure triangulaire plane formée de trois oxygènes et d’un atome de bore ou de carbone en son centre. On voit alors que l’ordre à moyenne distance a un effet sur les structures fines des spectres XRS de par la sensibilité accrue d’une structure partiellement polymérisée à la présence d’un trou de cœur par rapport à une structure entièrement dépolymérisée.

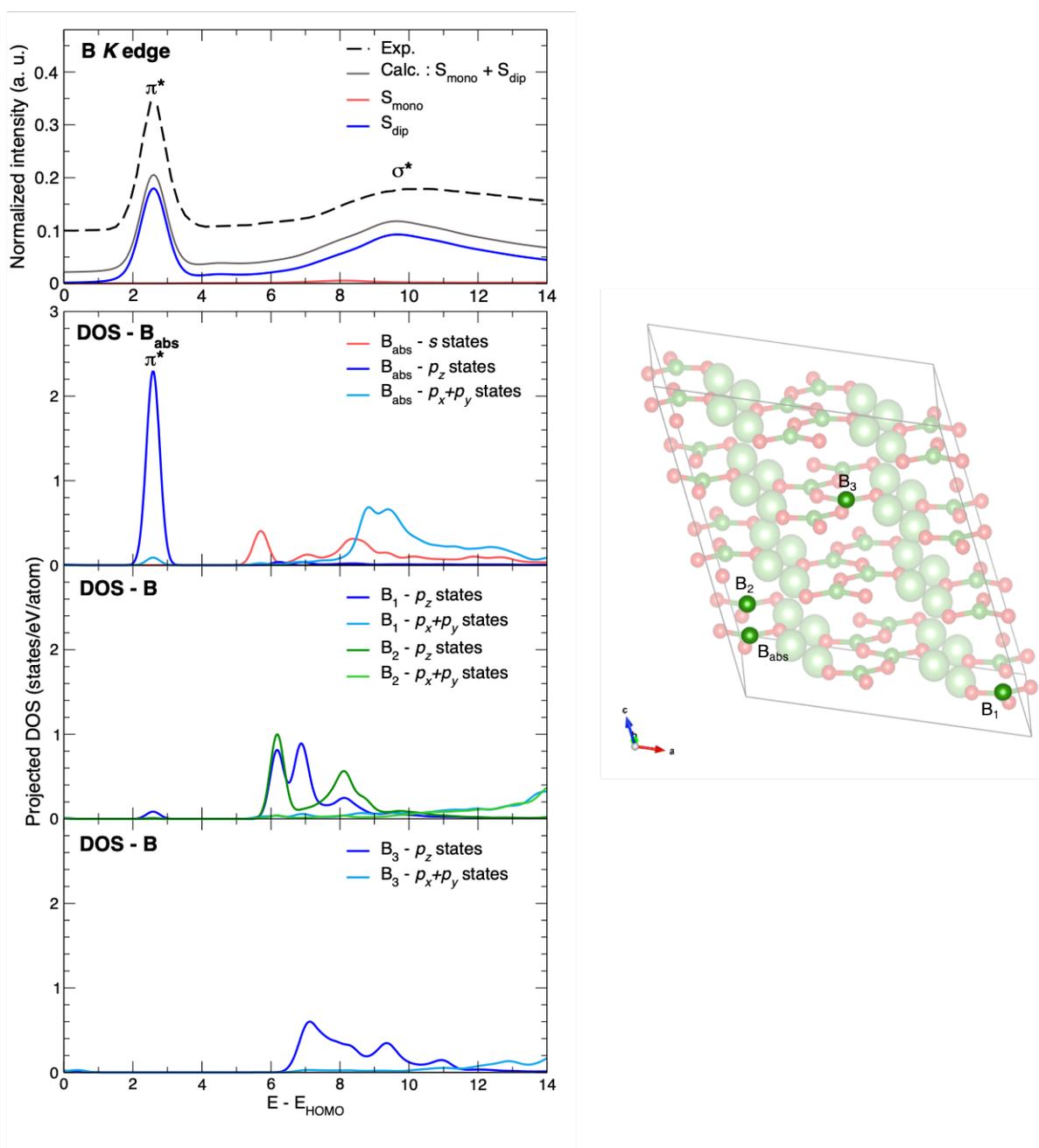


Figure 3.4 – Spectres XRS expérimental (noir) et théorique (gris) au seuil K du bore dans LiBO_2 à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ et sa décomposition en contributions monopolaire (rouge) et dipolaire (bleu), comparés aux DOS partielles projetées sur quatre atomes de bore de la *supercell* (droite) où B_{abs} désigne l'atome absorbeur et B_1 , B_2 et B_3 sont des atomes de bore non-excités situés respectivement à 2.56 Å, 4.35 Å et 6.61 Å de l'atome absorbeur. Les axes cristallographiques b et c sont respectivement confondus avec les axes y et z du repère cartésien (O, x, y, z) utilisé pour le calcul des DOS partielles, et l'axe cristallographique a se situe dans le plan (xOz).

3.2.3 Seuil K de l'oxygène

Le seuil K de l'oxygène est moins sensible à la norme du transfert de moment que les seuils K du lithium, du bore et du carbone (cf. Fig. 3.2) [51]. Dans le cas de Li_2O , la dépendance en q est particulièrement faible puisqu'elle ne consiste qu'en un léger épaulement au début du seuil (à environ 533 eV). Les seuils K de l'oxygène dans LiBO_2 et Li_2CO_3 évoluent de manière similaire en fonction de q avec une modification de la région du spectre correspondant aux états anti-liants π^* .

Malgré leur faible intensité, les différences induites par les variations de q sont bien reproduites par les calculs y compris dans des composés comme LiBO_2 et Li_2CO_3 qui possèdent plusieurs sites cristallographiques non-équivalents pour l'oxygène. Nous reviendrons plus en détail sur la décomposition des spectres XRS au seuil K de l'oxygène pour ces deux composés dans le paragraphe 3.3.2.

3.2.4 Seuil K du fluor

Le seuil K du fluor présente une sensibilité de ses structures spectrales à la valeur de q , en particulier dans les premiers 10 eV. Cette dépendance est bien connue dans la littérature et a fait l'objet de nombreuses études [51, 73, 90, 207]. Les premières études sur la dépendance en q du spectre XRS au seuil K du fluor dans LiF ont été réalisées en 2002 par K. Hämäläinen *et al.* [73]. Elles ont montré que le pic à 690 eV peut être attribué aux transitions monopolaires, alors que le reste du seuil est majoritairement dû à des transitions dipolaires. Ces résultats ont ensuite été confirmés par les travaux de T. Fister *et al.* [51] et de Y. Joly *et al.* [90]. Les différences à plus hautes énergies entre spectres à petit et grand q sont quant à elles liées aux choix de normalisation. Nos calculs, réalisés en s'appuyant sur la DFT, reproduisent bien la dépendance en q de ce seuil, à l'instar des calculs réalisés en DFT ou basés sur l'équation de Bethe-Salpeter présentés dans de précédentes études sur ce composé [51, 73, 207].

3.2.5 Dépendance en q : analyse des spectres "différences"

La figure 3.2 présente une comparaison entre des spectres XRS expérimentaux et théoriques à différentes valeurs de q et a permis de conclure à un bon accord global entre les données expérimentales et les spectres calculés par la méthode décrite dans le chapitre 2. Afin d'analyser plus finement la bonne reproduction de la dépendance en q pour chacun des éléments considérées par les spectres théoriques, on peut s'intéresser à la grandeur $S_{\text{iso}}(q_1, \omega) - S_{\text{iso}}(q_2, \omega)$ où S_{iso} est le facteur de structure isotrope (cf. paragraphe 2.4.5.1) qui est proportionnel à la section efficace de diffusion en spectroscopie XRS, et où q_1 et q_2 sont respectivement les plus grandes et plus petites valeurs de q dans les conditions expérimentales utilisées pour chaque composé.

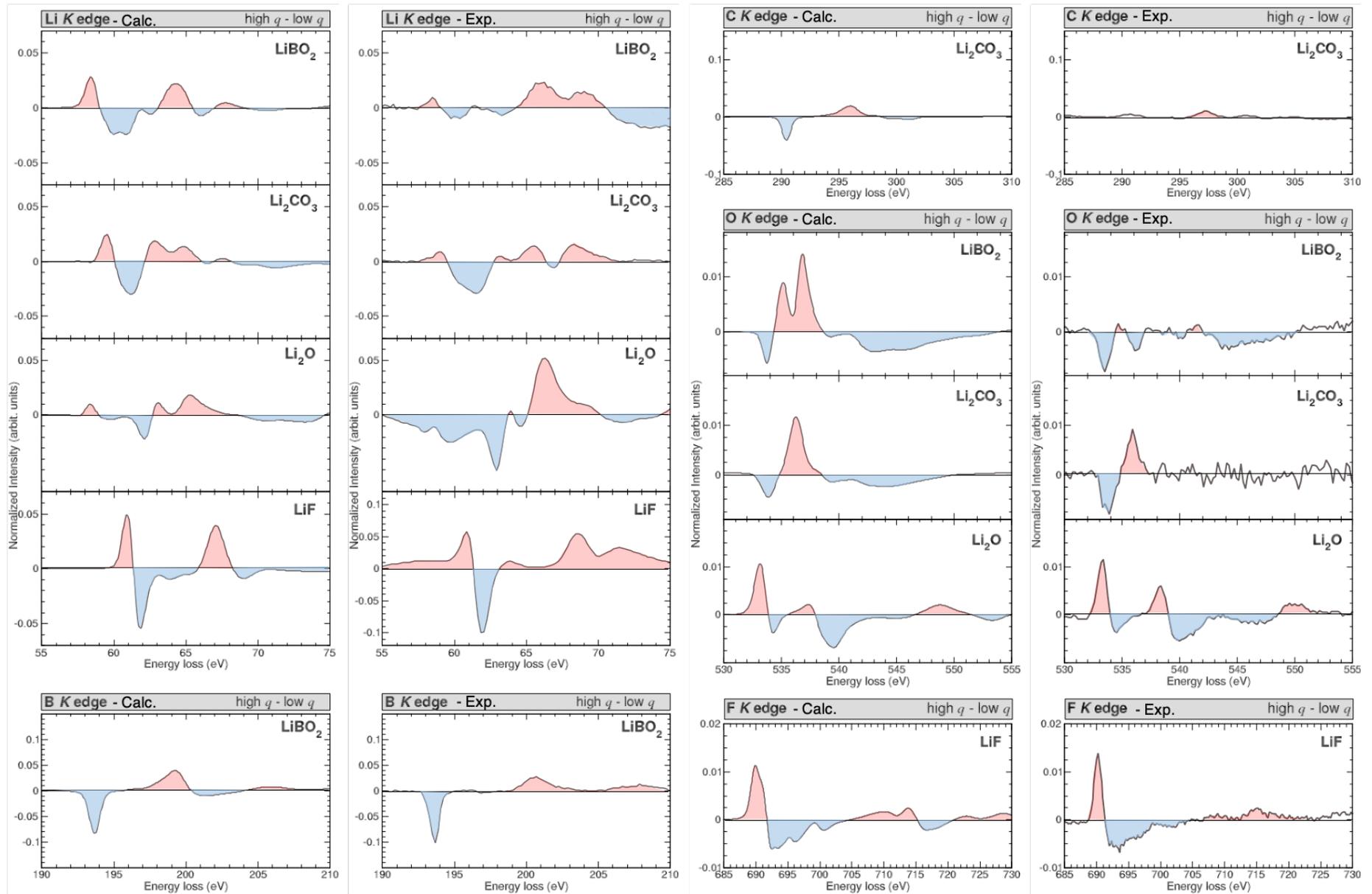


Figure 3.5 – Différence $S_{\text{iso}}(\text{high } q, \omega) - S_{\text{iso}}(\text{low } q, \omega)$ des spectres théoriques et expérimentaux pour LiBO_2 , Li_2CO_3 , Li_2O et LiF . Les variations négatives (bleu) de la courbe correspondent à des pics majoritairement dipolaires et les variations positives (rouges) de la courbe à des pics majoritairement monopolaire.

Comme le montre la figure 3.5, le calcul de la grandeur $S_{\text{iso}}(q_1, \omega) - S_{\text{iso}}(q_2, \omega)$ pour chaque seuil se traduit par une alternance de lobes négatifs (bleu) et positifs (rouge), correspondant à la nature de la transition, respectivement monopolaire ou dipolaire, qui contribue majoritairement au pic considéré. Si cette alternance est dans l'ensemble bien reproduite par les données calculées, on constate que l'accord avec l'expérience n'est pas toujours parfait, comme par exemple au seuil K du lithium dans LiBO_2 et Li_2CO_3 , ou au seuil K de l'oxygène dans LiBO_2 . Ces différences entre les résultats obtenus pour des données théoriques et des spectres expérimentaux peuvent s'expliquer de plusieurs façons. En ce qui concerne les données expérimentales, le retrait du fond de diffusion Compton effectué lors du traitement des données peut modifier les intensités relatives des différents pics en particulier pour le lithium où ce fond est particulièrement dur à soustraire en raison de la position du seuil (cf. paragraphe 2.2.3). D'autre part, certains composés comme LiBO_2 présentent une orientation préférentielle [117] qui modifie les intensités relatives des différentes structures lors des mesures expérimentales, alors que le calcul réalisé de manière isotrope s'affranchit des effets d'orientation. En ce qui concerne les données calculées, celles-ci sont convoluées de manière à tenir compte de la résolution expérimentale, mais cette convolution est souvent choisie de manière à obtenir des pics un peu plus fins que les pics expérimentaux afin de mieux distinguer les structures spectrales en présence. De plus, comme cela a déjà été mentionné, les structures spectrales sont plus resserrées sur les spectres théoriques que sur les spectres expérimentaux ce qui peut artificiellement augmenter l'intensité des lobes positifs et négatifs. Avec les comparaisons des grandeurs $S_{\text{iso}}(\text{high } q, \omega) - S_{\text{iso}}(\text{low } q, \omega)$ théoriques et expérimentales, on peut donc mettre en évidence les limites de la reproduction des mesures expérimentales par la simulation.

A l'exception des travaux menés par A. Soininen *et al.* pour déduire des densités d'états finaux à partir de spectres XRS expérimentaux [182], il n'existe pas de méthode référencée dans la littérature pour déduire des informations sur les contributions multipolaires à partir des seules données expérimentales. La question peut alors se poser de la pertinence de cette présentation dans cette optique. Si on s'intéresse aux positions des contributions monopolaires et dipolaires déduites du calcul de $S_{\text{iso}}(\text{high } q, \omega) - S_{\text{iso}}(\text{low } q, \omega)$, on constate de plus que les pics traduisant des transitions $1s \rightarrow s$ (en rouge sur la figure 3.5) et $1s \rightarrow p$ (en bleu) ne se situent pas toujours à la même position en fonction des différents seuils, ce qui s'explique par les configurations électroniques des éléments considérés. Ainsi, pour l'atome de lithium dont la configuration électronique s'approche de celle de Li^+ , les premiers états libres accessibles sont les états $2s$ ce qui est cohérent avec un premier pic majoritairement monopolaire sur le spectre XRS. Aux seuils K du bore et du carbone, le premier pic est un pic π^* lié à des transitions de l'électron $1s$ vers les états $2p_z$ et est donc majoritairement dipolaire, les premières contributions monopolaires correspondent alors au remplissage des états $3s$ qui sont à plus hautes énergies. Pour les seuils K de l'oxygène et du fluor dans Li_2O et LiF , la liaison chimique avec les atomes de lithium permet le remplissage des couches $2p$ et favorise les transitions vers les états $3s$ d'un point de vue énergétique, ce qui explique un premier pic à caractère monopolaire à plus haute énergie. Pour Li_2CO_3 et LiBO_2 , les premiers pics au seuil K de l'oxygène correspondent à des transitions vers les orbitales π^* et sont donc principalement dipolaires.

Cette présentation permet de donner un aperçu des gammes en énergie où chaque

transition contribue majoritairement à la forme du seuil étudié, ce qui peut être relié à la configuration électronique de l'élément considéré et donc à des états vides accessibles. Néanmoins elle ne permet pas de bien discriminer le rôle de chaque contribution multipolaire pour les pics où les intensités relatives des transitions monopolaires et dipolaires entre les valeurs de q considérées se compensent. Dès lors, elle ne peut servir que d'une première étape de mise en évidence des contributions multipolaires. Bien que la décomposition d'un spectre XRS en transitions multipolaires ait déjà été présentée dans le paragraphe 3.2.2 dans le cas d'une comparaison avec des DOS pour améliorer la compréhension des seuils K du bore et du carbone, elle sera par la suite réalisée de manière systématique pour les différents composés étudiés afin de mettre clairement en évidence les contributions relatives de chacune de ces transitions.

3.3 Décomposition des spectres XRS

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, une première interprétation des spectres XRS peut être faite grâce à des informations sur l'environnement électronique et chimique local de l'atome absorbeur. Les choix d'implémentation du XRS dans XSpecra permettent d'apporter d'autres éléments d'interprétation via diverses décompositions des spectres XRS. La première décomposition possible est la décomposition d'un spectre XRS en contributions multipolaires et le lien qui peut alors être fait avec des calculs de densité d'états. La seconde décomposition envisageable pour étudier plus finement des seuils comme l'oxygène dans LiBO_2 et Li_2CO_3 , et celle qui nous intéressera principalement dans les prochains chapitres, est la décomposition des spectres XRS en contributions liées aux sites cristallographiques non-équivalents.

3.3.1 Transitions monopolaires *versus* dipolaires

L'implémentation du XRS dans XSpecra permet d'obtenir les différentes contributions multipolaires pour chaque spectre calculé, et ainsi d'affiner la compréhension des spectres de la figure 3.2. La figure 3.6 présente la décomposition en contributions monopolaires et dipolaires de LiBO_2 , Li_2CO_3 , Li_2O et LiF , les contributions quadrupolaires ne sont pas présentées puisque, comme cela a été montré au paragraphe 2.4.2, elles sont de très faible intensité dans les régions des seuils étudiés et peuvent donc être négligées même à grand q . Cette décomposition en contributions multipolaires des différents seuils K vient confirmer ce qui a été observé dans le paragraphe 3.2 sur la sensibilité des différents seuils K aux transitions monopolaires. Ainsi, pour l'ensemble des composés, les transitions monopolaires sont particulièrement visibles au seuil K du lithium sur toute la gamme en énergie considérée alors qu'elles sont nettement plus localisées aux seuils des autres éléments où elles peuvent apparaître à plus ou moins basses énergies en fonction de l'élément. Par exemple, au seuil K du fluor, les transitions monopolaires sont principalement visibles au début du seuil, alors qu'au seuil K du bore ou du carbone elles apparaissent à plus haute énergie.

Comme on peut le voir dans la figure 3.6, les contributions multipolaires semblent avoir la même forme à petit et grand q mais avec des intensités différentes. Cette hypothèse est confirmée par la figure 3.7 qui montre que les contributions monopolaires et dipolaires lorsqu'elles sont normalisées en aire sur la même gamme en énergie sont superposables. La variation en norme de q a donc uniquement une incidence sur les

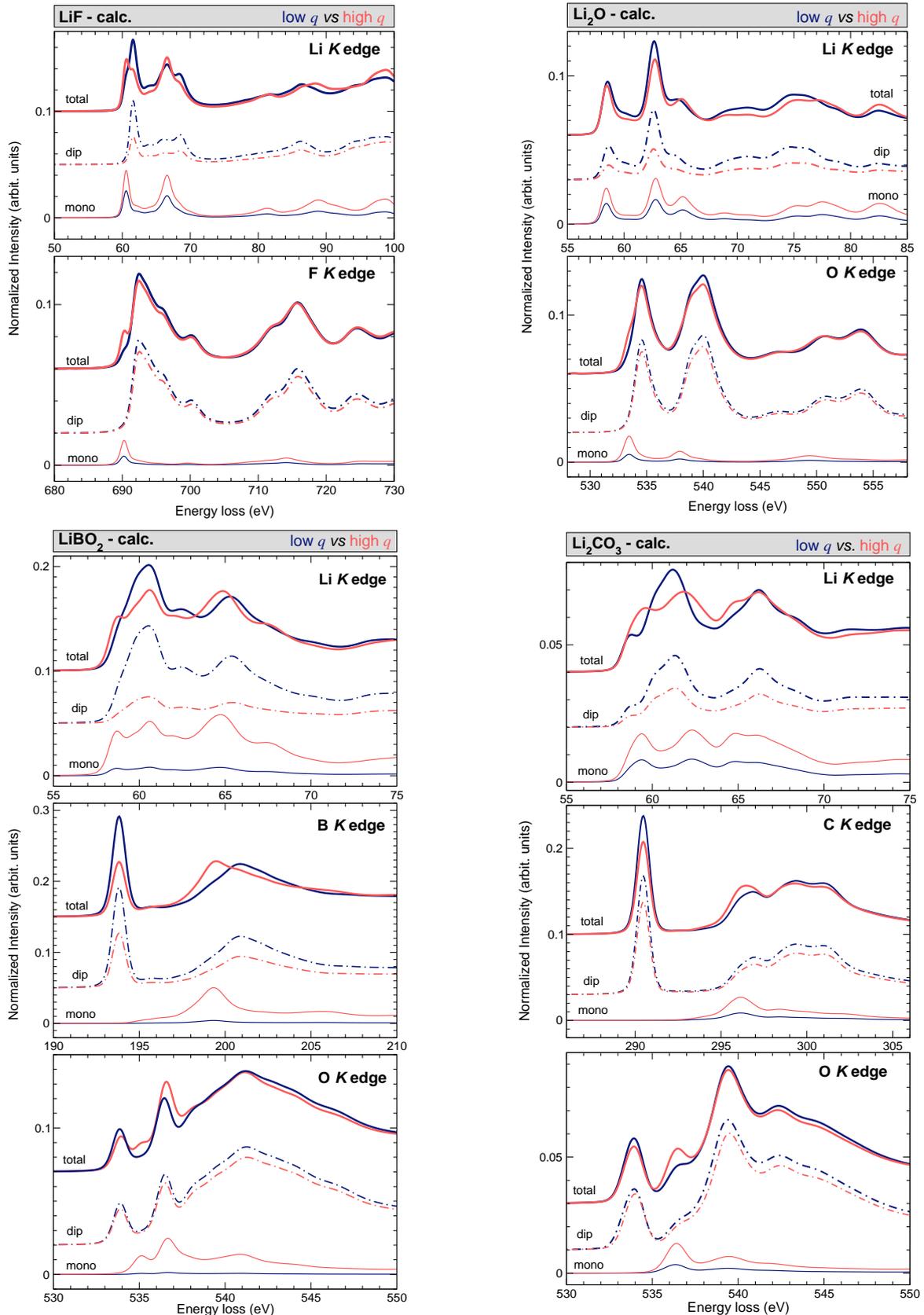


Figure 3.6 – Décomposition des spectres XRS théoriques (trait continu épais) de LiF, Li₂O, LiBO₂ et Li₂CO₃ en contributions monopolaires (pointillé) et dipolaires (trait continu fin), à $q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ (petit q) et $q = 8.5 \text{ \AA}^{-1}$ (grand q), tracés sur une gamme en énergie de 50 eV pour LiF, 30 eV Li₂O et 20 eV pour LiBO₂ et Li₂CO₃. Les spectres totaux et les contributions dipolaires sont décalés verticalement pour plus de clarté.

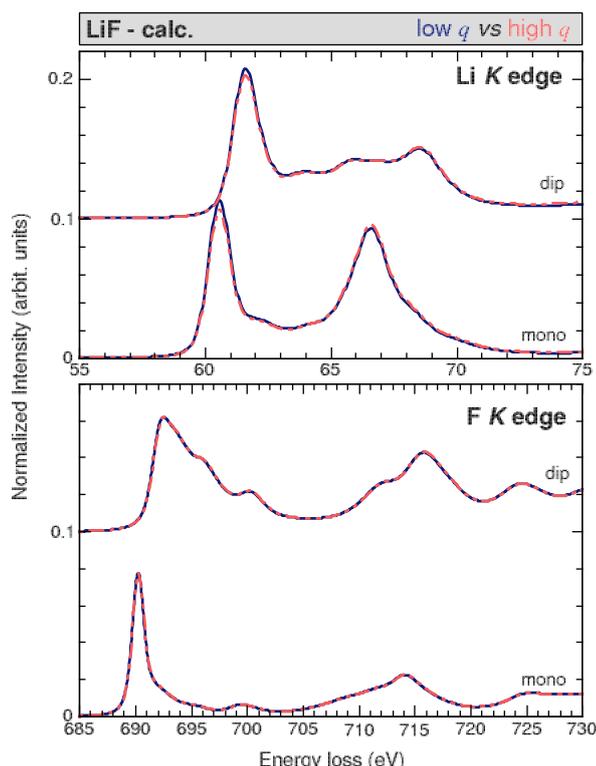


Figure 3.7 – Comparaison entre les contributions monopolaires et dipolaires normalisées à l’aire à petit (*low q*) et grand (*high q*) *q* dans LiF.

intensités relatives et non sur la forme des contributions multipolaires.

Si on s’intéresse maintenant à la décomposition en termes de transitions $1s \rightarrow s$ et $1s \rightarrow p$ des seuils *K* des trois éléments de LiBO_2 , on constate que les spectres XRS sont dominés par les transitions dipolaires à petit *q*, alors qu’à grand *q* les transitions monopolaires et dipolaires contribuent toutes deux au spectre total, comme cela est prévu par la théorie du XRS (cf. Fig. 3.7). Les transitions monopolaires sont particulièrement importantes au seuil *K* du lithium à grand *q* où elles contribuent à l’ensemble du spectre, rendant le seuil particulièrement sensible à la dépendance en *q*. En comparaison, les transitions $1s \rightarrow s$ aux seuils *K* du bore et de l’oxygène apparaissent à quelques eV après le début des seuils. Le pic π^* du seuil *K* du bore n’est dû qu’aux contributions dipolaires alors que le pic σ^* combine transitions monopolaires et dipolaires, ce qui est en accord avec les informations déduites des DOS présentées dans la figure 3.4. En ce qui concerne le seuil *K* de l’oxygène, à l’exception des deux pics à 534 et 536.5 eV qui sont majoritairement dûs aux contributions dipolaires des deux oxygènes pontants et non-pontants, celui-ci est plus délicat à interpréter puisqu’il est la somme des spectres de deux oxygènes inéquivalents (cf. paragraphe 3.3.2).

Des comportements similaires se retrouvent dans la décomposition des seuils *K* du lithium, du carbone et de l’oxygène dans Li_2CO_3 . Le seuil *K* du lithium présente une grande sensibilité aux transitions $1s \rightarrow s$ sur toute sa zone d’intérêt alors que, dans le cas du seuil *K* du carbone, seul le pic σ^* est sensible aux transitions monopolaires. Le seuil *K* de l’oxygène dans Li_2CO_3 est principalement composé des contributions

dipolaires des spectres de deux oxygènes inéquivalents séparés de 0.7 eV et sera étudié plus en détail dans la suite de ce chapitre.

3.3.2 Contributions des sites cristallographiques inéquivalents

De nombreux composés possèdent plusieurs sites cristallographiques pour un même élément. C'est par exemple le cas de LiBO_2 et Li_2CO_3 dont les structures cristallographiques comprennent deux sites inéquivalents pour les atomes d'oxygène. L'implémentation de la spectroscopie XRS dans XSpecra permet de reconstituer le spectre total d'un élément à partir d'une moyenne pondérée des spectres associés à chaque site cristallographique en fonction de leur multiplicité (cf. paragraphe 2.4.5.2). La figure 3.8 donne la décomposition en oxygènes inéquivalents du spectre XRS calculés au seuil K de l'oxygène dans LiBO_2 et Li_2CO_3 .

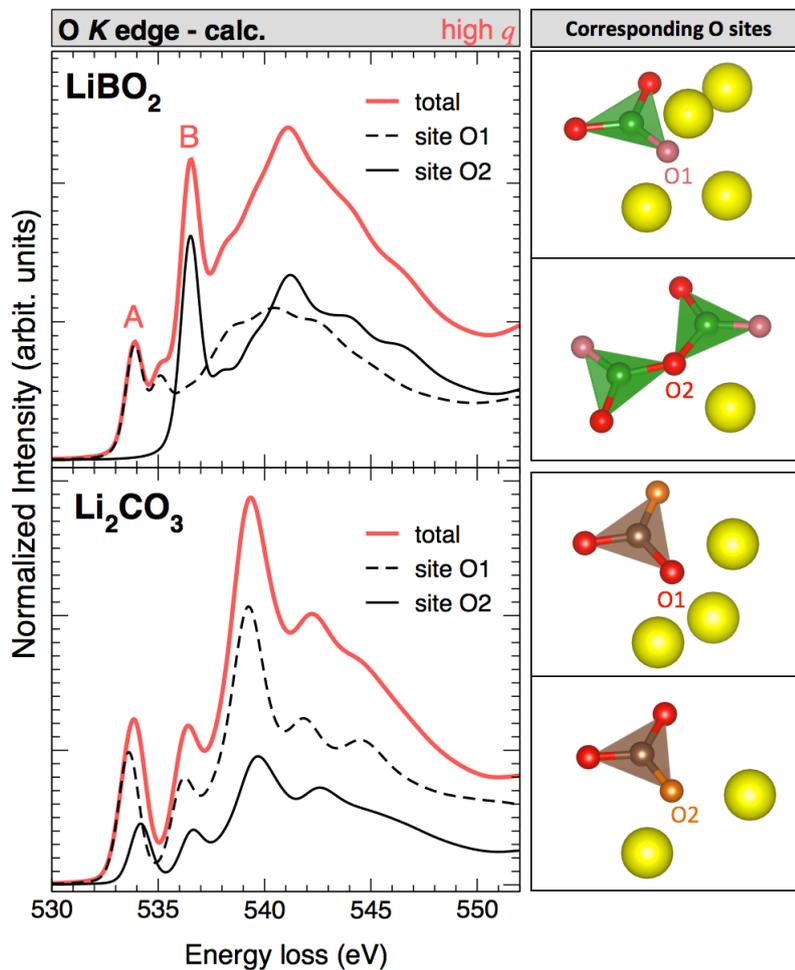


Figure 3.8 – Décomposition du spectre XRS (en rouge) au seuil K de l'oxygène à grand q en contributions individuelles où l'atome absorbeur (ici l'oxygène), occupe un des deux sites cristallographiques inéquivalents de la structure, noté soit O1 (contributions en tiret), soit O2 (contribution en trait plein), pour LiBO_2 (en haut, $q=10.2 \text{ \AA}^{-1}$) et Li_2CO_3 (en bas, $q=8.5 \text{ \AA}^{-1}$). Pour chaque cristal, l'environnement local dans un cluster de rayon 3 Å autour des deux oxygènes non-équivalents notés O1 et O2, est présenté sur la droite. Pour LiBO_2 , O1 est représenté en rose et O2 en rouge, pour Li_2CO_3 O1 est en rouge et O2 en orange.

Comme cela a été évoqué précédemment, LiBO_2 et Li_2CO_3 présentent des spectres XRS très similaires au seuil K du lithium, du bore et du carbone. Ces ressemblances se retrouvent également au seuil K de l'oxygène, surtout en comparaison avec le spectre d'un composé comme Li_2O . Contrairement à Li_2O où l'oxygène est présent sur un unique site cristallographique, les structures cristallines de LiBO_2 et Li_2CO_3 présentent deux sites inéquivalents correspondant à des atomes d'oxygène de coordinations différentes ($^{[3]}\text{O}$ et $^{[4]}\text{O}$), et qui sont impliqués dans des liaisons covalentes (O-B ou O-C) ou ioniques (O-Li). En conséquence, les spectres des deux oxygènes sont associés à des environnements électroniques différents. Ainsi, comme le montre la figure 3.8, dans LiBO_2 le pic A à 534 eV est dû à la transition d'un électron $1s$ de l'oxygène vers les états π^* des unités structurales BO_3 et est associé aux oxygènes non-pontants, alors que le pic B à 536.5 eV est lié à des transitions d'un électron vers les mêmes états non-liants mais pour des oxygènes pontants [117].

Dans Li_2CO_3 , l'oxygène O2 forme une double liaison avec l'atome de carbone au centre de l'unité CO_3 alors que O1 forme à la fois une liaison avec l'atome de carbone, et une liaison avec un atome de lithium voisin. Les deux atomes étant impliqués dans des liaisons de natures différentes, leurs spectres XRS individuels présentent un shift en énergie d'environ 0.5 eV, le spectre XRS de O1 commençant à plus basse énergie que celui de O2. Dans le cas de LiBO_2 , l'oxygène O2 est qualifié d'oxygène pontant puisqu'il est lié à deux atomes de bore là où l'oxygène O1 est dit non-pontant et forme une liaison avec un unique atome de bore. Ces différences d'environnement autour des deux oxygènes se traduisent par un écart en énergie d'environ 1.5 eV entre leurs spectres XRS respectifs (cf. Fig 3.8). Cet écart de plus d'1 eV entre les spectres XRS individuels de O1 et O2 dans LiBO_2 rend possible leur distinction, puisque seul O1 contribue au pic A du seuil K de l'oxygène dans le borate de lithium, O2 ne contribuant au spectre qu'à partir du pic B. A l'inverse, le shift en énergie entre les spectres individuels de O1 et O2 dans Li_2CO_3 est trop faible pour permettre de distinguer les spectres de chacun des deux oxygènes qui contribuent tous deux à l'ensemble des structures du spectre total.

Comme pour les spectres XRS du bore et du carbone, il est possible d'aller plus loin dans la compréhension du spectre du seuil K de l'oxygène dans Li_2CO_3 en s'appuyant sur des calculs de DOS effectués sur la même *supercell* que celle ayant servi aux calculs du spectre XRS. La figure 3.9 présente les spectres XRS expérimentaux et théoriques au seuil K de l'oxygène dans Li_2CO_3 , et leurs décompositions en contributions des spectres individuels de O1 et O2. Ces spectres XRS sont comparés aux DOS partielles de plusieurs oxygènes de type O1 et O2 calculées dans les deux configurations possibles, selon que l'atome absorbeur est de type O1 (O1_{abs}) ou O2 (O2_{abs}). Le but étant de déterminer la nature des oxygènes contribuant aux deux premiers pics du spectre XRS, seuls les états p_z des oxygènes considérés sont tracés ici, à l'exception des atomes absorbeurs pour lesquels les états s sont également présentés.

En s'appuyant sur la figure 3.9, on constate tout d'abord que les états vides des oxygènes de type O1, c'est-à-dire les oxygènes formant une liaison simple avec un atome de carbone, apparaissent toujours à plus basse énergie que les états vides des oxygènes de type O2 qui forment une double liaison avec un carbone, ce qui rappelle le comportement des oxygènes pontants et non-pontants dans LiBO_2 . Si on s'intéresse maintenant au premier pic du spectre XRS, on constate qu'il est composé du premier

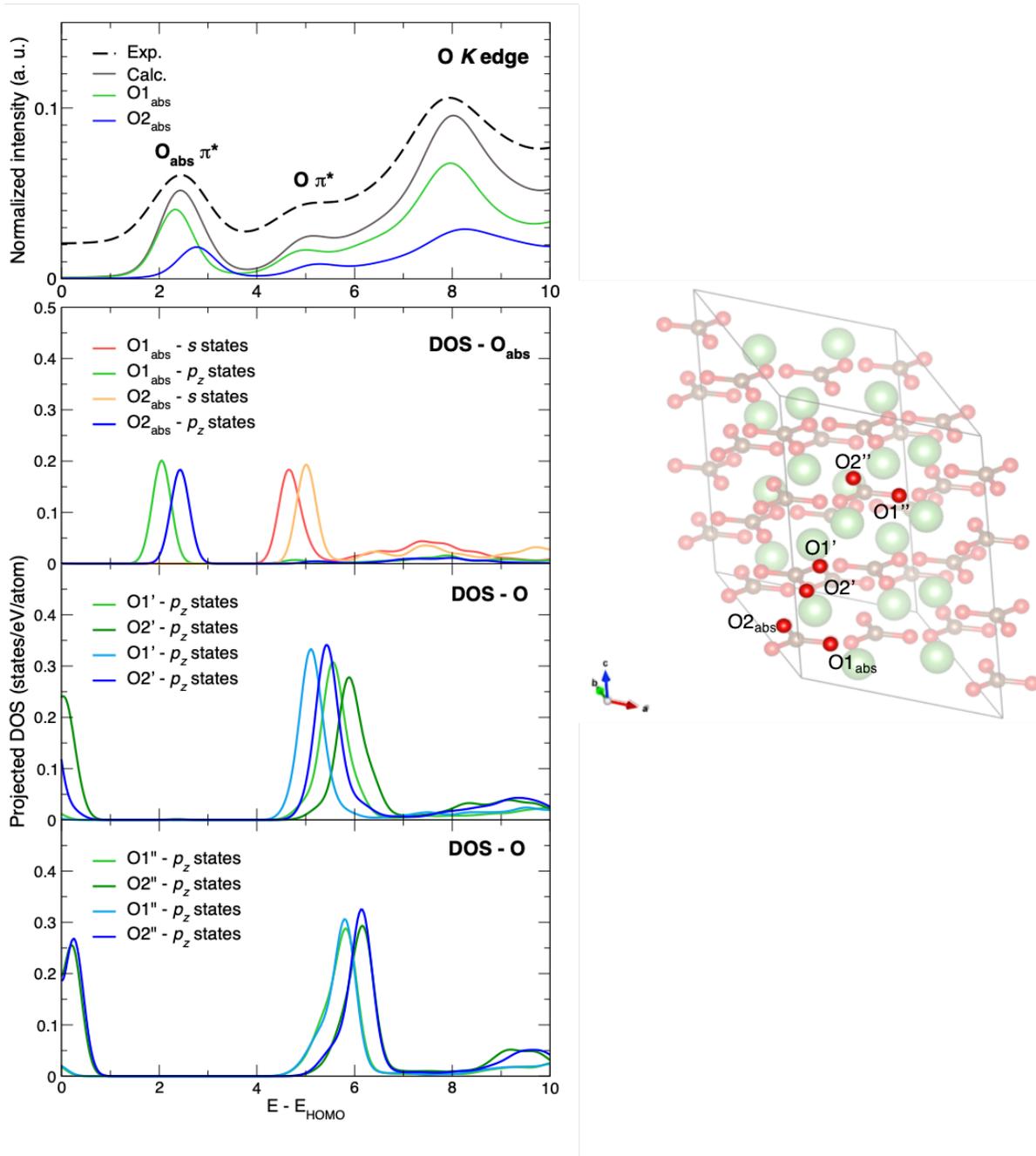


Figure 3.9 – Spectre XRS expérimental (noir) et théorique (gris) au seuil K de l’oxygène dans LiBO_2 à $q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ et sa décomposition en contributions de chaque oxygène inéquivalent, comparés aux DOS partielles projetées de six atomes d’oxygène de la *supercell* (droite). Les atomes O1_{abs} et O2_{abs} désignent des atomes absorbeurs, les atomes $\text{O1}'$, $\text{O2}'$, $\text{O1}''$ et $\text{O2}''$ sont des atomes non-excités situés respectivement à 3.16 Å, 3.67 Å, 6.37 Å et 6.90 Å de O1_{abs} et 3.44 Å, 4.48 Å, 6.60 Å et 6.37 Å de O2_{abs} . Les courbes en vert correspondent au cas où O1_{abs} porte un trou $1s$, les courbes en bleu correspondent au cas où le trou de cœur est porté par O2_{abs} . Les axes cristallographiques b et c sont respectivement confondus avec les axes y et z du repère cartésien (O, x, y, z) utilisé pour le calcul des DOS partielles, et l’axe cristallographique a se situe dans le plan (xOz)

pic des spectres individuels de O1 et O2. Pour chaque spectre individuel, ce pic est dû aux transitions vers les orbitales π^* de l'atome absorbeur considéré, ce qui se justifie par la présence à ces énergies des états p_z des atomes O1_{abs} et O2_{abs}. En ce qui concerne le pic à 5 eV, il est en partie lié aux états s des atomes absorbeurs, ce qui permet d'expliquer pourquoi la contribution monopolaire apparaît à cette énergie sur les spectres XRS à grand q . Ce pic porte donc la marque d'états s des atomes absorbeurs, et des orbitales π^* des oxygènes voisins qui sont distribuées en énergie en fonction de leur proximité avec l'atome absorbeur.

Comme cela a été montré précédemment (cf. paragraphe 2.4.3 et 3.2.2), l'effet du trou de cœur se ressent sur des distances de plusieurs angströms à partir de l'atome absorbeur. Les oxygènes O1'' et O2'' sont à plus de 6 Å de l'atome absorbeur, que ce dernier soit de type O1 ou de type O2, et ce, même en tenant compte des conditions de périodicité aux limites avec lesquelles sont réalisés les calculs dans Quantum ESPRESSO. Ils ne ressentent donc pas l'effet du trou de cœur et la position en énergie de leurs états p_z n'est alors liée qu'à leur nature propre dans le cristal non excité. Pour des atomes plus proches de l'absorbeur comme O1' et O2', qui sont à des distances comprises entre 3.1 Å et 4.5 Å de O1_{abs} et O2_{abs}, l'effet du trou se fait probablement ressentir par l'intermédiaire de l'atome de lithium qui sépare les deux unités CO₃, ce qui entraîne un décalage vers les plus basses énergies de leurs états p_z . Cet effet du trou de cœur reste moins sensible dans une structure très dépolymérisée comme Li₂CO₃ que dans une structure polymérisée comme LiBO₂ où l'effet du trou se ressent sur l'ensemble de la chaîne boratée (cf. Fig 3.4).

3.4 Conclusion

Ce chapitre est centré sur la validation du code de calcul de la spectroscopie XRS dont l'implémentation a été décrite dans le chapitre 2. Pour cela, une comparaison systématique entre données expérimentales et spectres XRS théoriques a été réalisée aux seuils K des éléments constitutifs de quatre sels de lithium : LiBO₂, Li₂CO₃, Li₂O et LiF, mesurés à différentes valeurs de q . Pour l'ensemble des cinq éléments étudiés, les paramètres de calculs décrits dans le chapitre 2 ont permis d'obtenir un bon accord entre spectres théoriques et expérimentaux aussi bien sur la forme générale des spectres que sur les modifications spectrales induites par les différentes valeurs de q . Ces modifications spectrales ont pu être explicitées en terme de variations relatives des contributions monopolaires et dipolaires en fonction de la valeur de q . Dans les différents composés étudiés, le seuil K du lithium se caractérise par une forte dépendance à q sur l'ensemble de la gamme en énergie considérée, et sa forme diffère fortement en fonction de la coordination du lithium dans le composé. A l'inverse, le seuil K du fluor ne présente qu'une modification localisée se traduisant par l'apparition d'un pic à basse énergie avec l'augmentation de q . Les spectres XRS au seuils K du bore et du carbone présentent des formes spectrales similaires, et peuvent être décomposés en un pic fin π^* et une structure σ^* plus large. En comparant ces spectres à des DOS partielles dans LiBO₂ et Li₂CO₃, il a été possible d'attribuer le pic π^* aux orbitales p_z de l'atome de bore ou de carbone absorbeur et d'explicitier les structures à basse énergie de la structure σ^* par des hybridations entre les états vides de l'atome absorbeur et les orbitales π^* d'atomes de bore et de carbone non-excités. Cela nous a en particulier

permis de mettre en évidence l'effet d'attraction du trou de cœur se traduisant par un décalage d'environ 5 eV vers les plus basses énergies des orbitales de l'atome absorbeur par rapport à une structure non-excitée. Cet effet se ressent sur les atomes voisins de l'absorbeur et à des distances d'autant plus grandes que la structure est polymérisée. Le seuil K de l'oxygène a été analysé sous deux points de vue différents, tout d'abord sous le point de vue des contributions monopolaires et dipolaires, à l'image des autres seuils étudiés, puis, pour LiBO_2 et Li_2CO_3 sous l'angle de la contribution des spectres individuels d'atomes occupant des sites cristallographiques inéquivalents. Pour Li_2CO_3 , cette analyse basée sur la décomposition en spectres individuels a été complétée par des calculs de DOS partielles ce qui a permis d'attribuer le premier pic du spectre XRS aux transitions d'un électron $1s$ vers les orbitales π^* des oxygènes absorbeurs, et le second pic du spectre total aux orbitales π^* des oxygènes non-excités.

Le bon accord entre spectres XRS théoriques et expérimentaux permet de valider l'implémentation du XRS dans Quantum ESPRESSO. Cela ouvre la possibilité d'utiliser XSpectra pour l'étude des seuils K en XRS et d'en améliorer la compréhension des structures fines en terme d'environnement local autour de l'atome absorbeur et d'étudier ainsi la configuration électronique de l'atome considéré. Nous verrons dans la suite l'application de cette méthode pour l'étude de la structure locale d'oxydes cristallins et vitreux à pression ambiante puis à haute pression.

Chapitre 4

Signatures spectrales de l'oxygène dans des oxydes cristallins et vitreux

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de l'environnement de l'oxygène dans des oxydes non-métalliques. En nous appuyant sur des références cristallines pouvant être étudiées à la fois par le biais de mesures expérimentales et de calculs théoriques, nous souhaitons trouver un moyen de distinguer des signatures spectrales spécifiques de certains arrangements atomiques dans le but d'obtenir des informations sur les arrangements structuraux des verres d'oxydes. Dans un premier temps, nous avons étudiés plusieurs silicates alcalins et alcalino-terreux afin de mettre en évidence des signatures spectrales propres aux ordres à courte et moyenne distance. Nous nous sommes ensuite intéressés à un set de borates de sodium qui présentent des unités superstructurales variées afin de déterminer si il était possible de trouver des signatures spectrales caractéristiques de ces unités superstructurales. Pour finir, nous avons étudiés des composés présentant des environnements chimiques de l'oxygène plus exotiques, au travers de l'étude de deux borosilicates et d'un aluminat de calcium.

4.1 Signature des oxygènes non-pontants dans les silicates alcalins et alcalino-terreux

Trois silicates de lithium cristallins, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 et Li_4SiO_4 , ainsi que le quartz α (SiO_2) qui sera utilisé ici comme composé de référence, ont été choisis pour cette étude. Ces composés permettent de suivre la dépolymérisation progressive du réseau silicaté [202] avec l'augmentation de la teneur en lithium. D'un réseau entièrement polymérisé pour le quartz, le réseau Si-O s'organise en plans infinis pour $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, puis en chaînes infinies pour Li_2SiO_3 et se compose enfin de tétraèdres SiO_4 isolés pour Li_4SiO_4 . A l'exception de Li_4SiO_4 , ces composés présentent des formes amorphes de même composition également mesurées en spectroscopie XRS : v- SiO_2 , v- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et v- Li_2SiO_3 .

Pour étendre cette étude à des matériaux d'intérêt pour les sciences de la Terre, et s'assurer de la généralisation des résultats obtenus sur les silicates de lithium à d'autres systèmes, nous avons également étudiés deux autres métasilicates cristallins : Na_2SiO_3

et MgSiO_3 . A l'image du metasilicate de lithium, ces deux composés présentent des unités SiO_4 organisées en chaînes infinies. L'ensemble des structures cristallines sont regroupées dans la figure 4.1, cette figure met également en évidence la structure et la dimension du réseau silicaté pour chacun de ces composés qui évoluent progressivement avec la dépolymérisation du système.

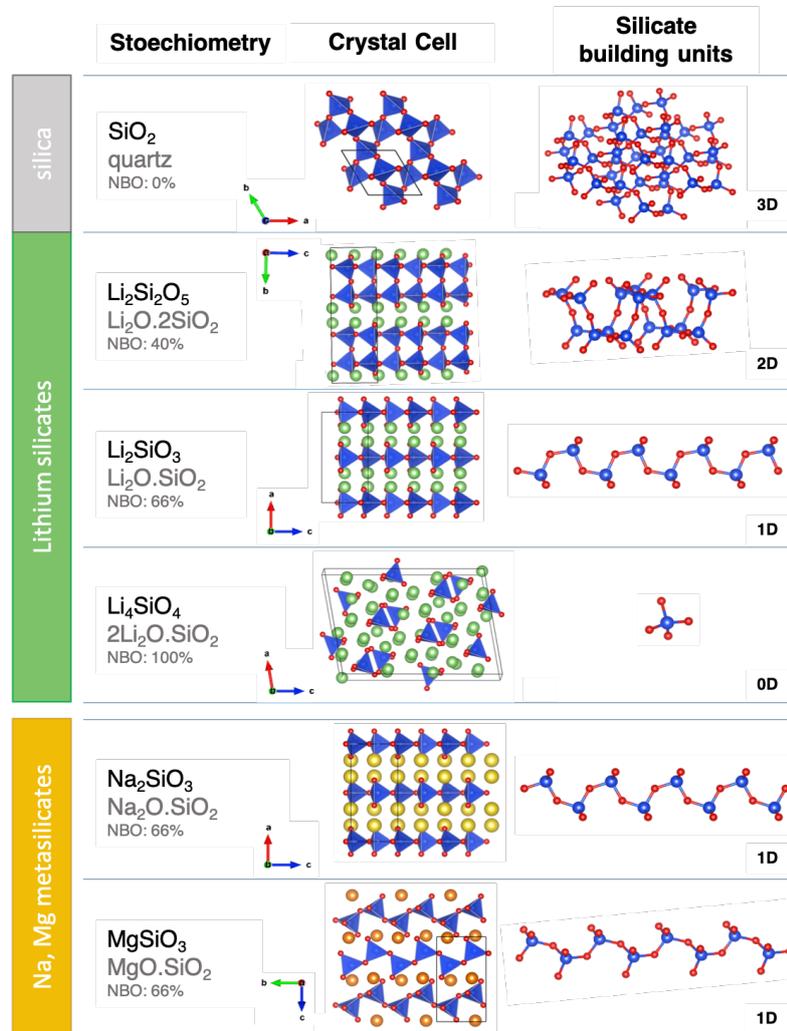


Figure 4.1 – Structures cristallines de SiO_2 (quartz α), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Na_2SiO_3 et MgSiO_3 [27, 69, 79, 93, 118, 199]. Les structures des quatre composés sont également présentées au travers de leur réseau silicaté, c'est-à-dire en omettant les atomes Li, Na et Mg, dont la dimension dépend de la teneur en cation modificateur de réseau dans le composé.

4.1.1 Mise en évidence d'une signature spectrale des oxygènes non-pontants

Le système binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ est un exemple idéal de réduction de dimensionnalité d'un réseau constitué de tétraèdres reliés par les sommets [202]. A l'exception de SiO_2 , toutes les structures cristallographiques ont un réseau silicaté partiellement voire totalement dépolymérisé, caractérisé par la présence d'oxygènes non-pontants (NBO). Le quartz est ici utilisé comme référence pour un réseau entièrement polymérisé dont

tous les oxygènes sont pontants (BO), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 et Li_4SiO_4 contenant respectivement un, deux et quatre NBO par tétraèdres SiO_4^{4-} .

L'ajout d'ions lithium à SiO_2 entraîne de fortes modifications sur la forme du spectre XRS au seuil K de l'oxygène (cf. Fig. 4.2). Le seuil K de l'oxygène dans le quartz α est caractérisé par un pic intense à 538-539 eV qui correspond aux transitions d'un électron de cœur $1s$ vers les orbitales non-liantes σ^* des unités tétraédriques SiO_4 [119]. Avec l'ajout d'ions alcalins dans SiO_2 , des structures spectrales additionnelles apparaissent vers 534-535 eV, l'intensité de ces pics à basse énergie augmentant avec la teneur en alcalin dans le composé, et donc avec le nombre de NBO présents dans la structure.

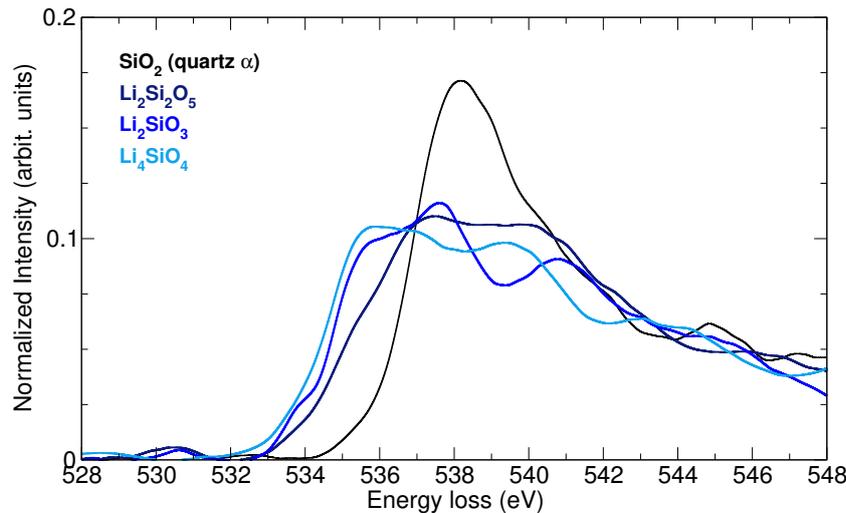


Figure 4.2 – Spectres XRS expérimentaux au seuil K de l'oxygène dans le quartz α SiO_2 (noir), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (bleu foncé), Li_2SiO_3 (bleu) et Li_4SiO_4 (bleu clair) mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF). La structure à basse énergie (environ 534-535 eV) est caractéristique de la présence d'oxygènes non-pontants dans des silicates.

Les spectres XRS théoriques reproduisent bien la forme générale des spectres expérimentaux mesurés au seuil K de l'oxygène dans les quatre composés étudiés, malgré une contraction des structures spectrales liées à l'emploi de la DFT (cf. Fig. 4.3). Les spectres théoriques tenant compte des contributions de tous les atomes cristallographiquement inéquivalents, ils permettent de différencier les contributions des oxygènes pontants et non-pontants pour chaque composé. A partir de cette décomposition en contribution des BO et NBO, il est possible de confirmer que le pic à basse énergie (534-535 eV) est bien lié aux transitions d'un électron $1s$ vers les orbitales σ^* d'un oxygène non-pontant d'une unité SiO_4 . Le premier pic attribué aux oxygènes pontants est décalé d'environ 1.5 eV vers les plus hautes énergies par rapport à celui des NBO et apparaît à environ 536-537 eV. Ce décalage en énergie, également observé dans les borates de lithium, peut être expliqué par une différence d'écrantage du trou de cœur par les électrons de valence dans les oxygènes pontants et non-pontants [117].

Le seuil K de l'oxygène dans les silicates de lithium est très sensible à la présence des oxygènes non-pontants dans les premiers eV du seuil d'absorption. La signature spectrale à 534-535 eV peut être utilisée comme un marqueur de la présence des NBO dont la quantification présente un intérêt pour l'étude des structures cristallines et amorphes. Les spectres XRS théoriques mettent également en évidence la difficulté de

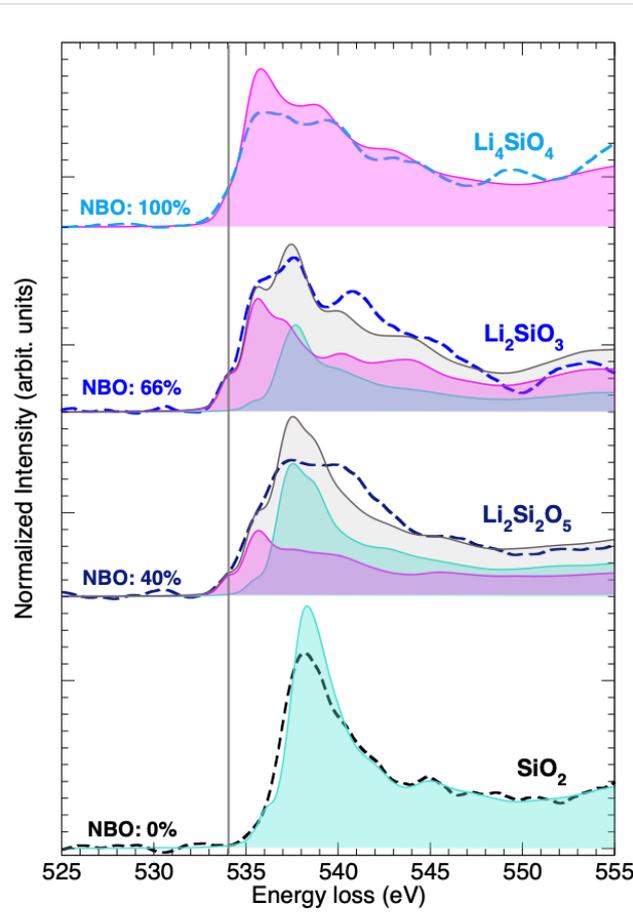


Figure 4.3 – Comparaison entre spectres XRS théoriques (traits pleins) et expérimentaux (pointillés) au seuil K de l’oxygène dans le quartz α (SiO_2), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 et Li_4SiO_4 à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$. La contribution des oxygènes non-pontants est représentée en magenta et celle des oxygènes pontants en cyan.

réaliser un fit par des fonctions gaussiennes du début du seuil K de l’oxygène des BO et NBO se superposent à partir de 535 eV, les rendant difficilement séparables de façon fiable. L’intensité à 534 eV peut malgré tout être considérée comme un bon indicateur de la quantité de NBO dans l’échantillon car elle n’est pas perturbée par le signal des oxygènes pontants.

Une relation de proportionnalité existe entre l’intensité normalisée à 534 eV et la proportion de NBO dans les phases cristallines. Cette relation linéaire est confirmée par les calculs DFT, qui présentent un très bon accord avec les valeurs expérimentales (cf. Fig. 4.4 (panel (b))), et permet d’estimer le taux de NBO dans l’échantillon à partir de l’équation suivante :

$$\%_{\text{NBO}} = 2335 \times I_{[534\text{eV}]} \quad (4.1)$$

où $I_{[534\text{eV}]}$ est l’intensité normalisée mesurée à 534 eV.

Cette relation est valable pour des taux de NBO allant de 0 à 66 %, au delà de quoi on observe une déviation. Ce phénomène, lié à un décalage vers les plus hautes

énergies du pic des NBO dans l'orthosilicate de lithium Li_4SiO_4 , s'observe également dans les borates de lithium [117]. De fait, l'intensité à 534 eV s'en trouve sous-estimée pour le cas limite d'anions SiO_4^{4-} isolés. Pour des concentrations en NBO inférieures à 66 %, l'équation 4.1 peut être utilisée pour quantifier le taux de NBO dans un composé de concentration inconnue, comme par exemple dans des matériaux amorphes, des liquides, ou des composés sous pression.

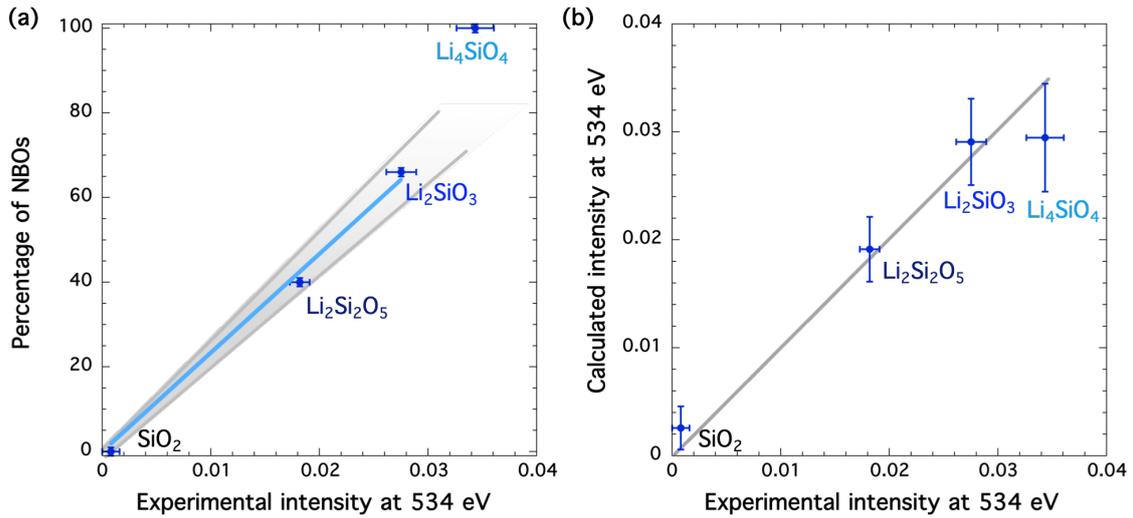


Figure 4.4 – (a) Proportion d'oxygènes non-pontants en fonction de l'intensité expérimentale mesurée à 534 eV au seuil K de l'oxygène pour quatre structures cristallines du système $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$: quartz α (SiO_2), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 et Li_4SiO_4 . La ligne bleue représente la relation de proportionnalité établie pour les trois premiers cristaux, et le fuseau gris indique son domaine de validité ; (b) Corrélation entre les intensités expérimentales et théoriques à 534 eV, la ligne grise correspondant à une corrélation parfaite entre ces deux grandeurs.

Afin de tester la validité de l'équation 4.1, trois verres de silicates de lithium ($v\text{-SiO}_2$, $v\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $v\text{-Li}_2\text{SiO}_3$) ont été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que les cristaux de même composition (cf. Fig. 4.5 (panel (a))). Afin d'assurer la neutralité du système, chaque ion lithium (Li^+) doit être compensé par un unique oxygène non-pontant, ce qui donne des ratios théoriques de NBO de 0 %, 40 % et 66 % pour, respectivement, $v\text{-SiO}_2$, $v\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $v\text{-Li}_2\text{SiO}_3$. Les données issues de mesures RMN du silicium qui permettent d'estimer la proportion de NBO à partir de la distribution des espèces Q_n , où n est le nombre d'oxygènes pontants d'une unité SiO_4 , donnent des taux de NBO identiques aux taux théoriques [38, 41, 102, 121, 208].

Les intensités expérimentales mesurées à 534 eV au seuil K de l'oxygène donnent des valeurs égales à 0.001, 0.021 et 0.027, correspondant à 3 %, 49 % et 64 % de NBO pour, respectivement, $v\text{-SiO}_2$, $v\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $v\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ (cf. Fig. 4.5 (panel (b))). En sachant que les incertitudes sur ces valeurs, liées au rapport signal sur bruit ainsi qu'à la soustraction du fond de diffusion, sont estimées à ± 5 %, on trouve donc un bon accord entre ces résultats et les prédictions basées sur l'équilibrage des charges et les valeurs déduites des données de RMN du silicium. La relation de proportionnalité proposée précédemment apparaît donc comme une méthode fiable pour la détermination et la quantification des NBO dans le système $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

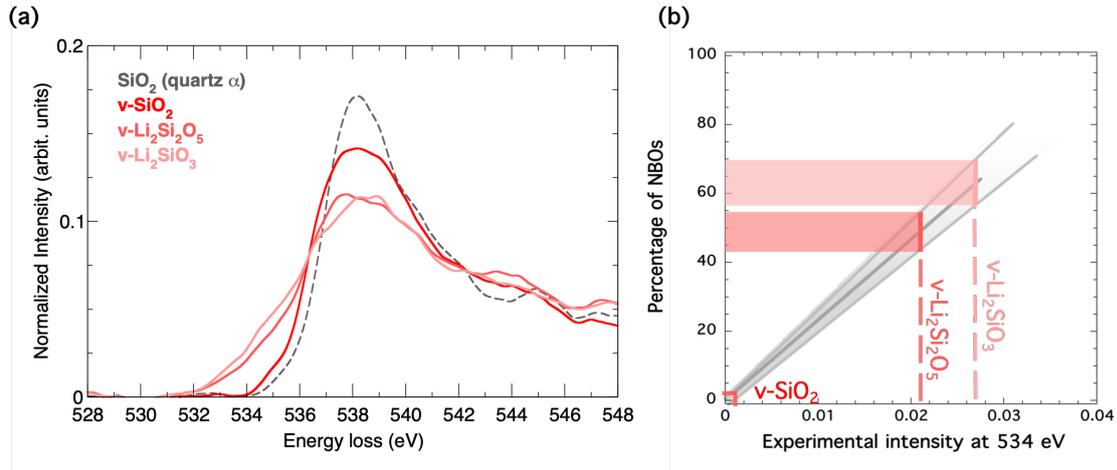


Figure 4.5 – (a) Spectres XRS au seuil K de l’oxygène pour trois composés amorphes du système binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: $v\text{-SiO}_2$ (rouge), $v\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (rose) et $v\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ (rose clair), mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF). Le spectre XRS pour le quartz α (SiO_2) est donné comme référence (gris pointillé) ; (b) Quantification de la proportion de NBO dans ces trois verres en s’appuyant sur la relation définie précédemment (cf. Fig. 4.4 (panel (a))).

4.1.2 Généralisation aux autres silicates alcalins et alcalino-terreux

La mise en évidence et la quantification des oxygènes non-pontants dans les silicates de lithium étant maintenant rendue possible par l’utilisation de la spectroscopie XRS, la question se pose de leur généralisation à d’autres silicates comme les silicates de sodium ou de magnésium qui sont des composés d’intérêt pour les communautés des sciences des matériaux et de la Terre.

Les spectres XRS au seuil K de l’oxygène dans Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 et MgSiO_3 sont présentés sur la figure 4.6 et comparés à celui dans le quartz α (SiO_2) qui sert de guide visuel et de référence pour des oxygènes pontants. Les metasilicates de sodium et magnésium présentent une signature spectrale similaire au metasilicate de lithium, à savoir un pic supplémentaire au début du seuil K de l’oxygène [56].

La principale différence entre ces trois composés réside dans la position en énergie du début du seuil : 532.2 eV pour Na_2SiO_3 , 532.7 eV pour Li_2SiO_3 et 533.2 eV pour MgSiO_3 . Le pic à 530 eV, est quant à lui attribué à des défauts d’irradiation causés par le faisceau de rayons X incidents [56, 88]. Dans la mesure où ces composés présentent des ordres à moyenne distance très similaires (cf. Fig. 4.1), l’origine de ce décalage en énergie se trouve probablement dans des propriétés plus locales, comme par exemple le pouvoir polarisant des cations modificateurs de réseau, qui est directement lié à leur force ionique : 0.19 \AA^2 pour Na^+ , 0.23 \AA^2 pour Li^+ et 0.45 \AA^2 pour Mg^{2+} [34, 205]. L’ajout d’un cation modificateur de réseau tend à changer la structure électronique des unités SiO_4 , la présence du cation augmentant le caractère ionique du réseau Si-O [11, 212]. La délocalisation de la densité électronique autour de l’atome d’oxygène est plus importante si il est lié à un ion Na^+ plutôt qu’à un ion Li^+ ou Mg^{2+} , ce qui donne un caractère ionique plus important à la liaison Na-O qu’aux liaisons Li-O et Mg-O. La différence de polarisation entre BO et NBO augmente alors avec le pouvoir

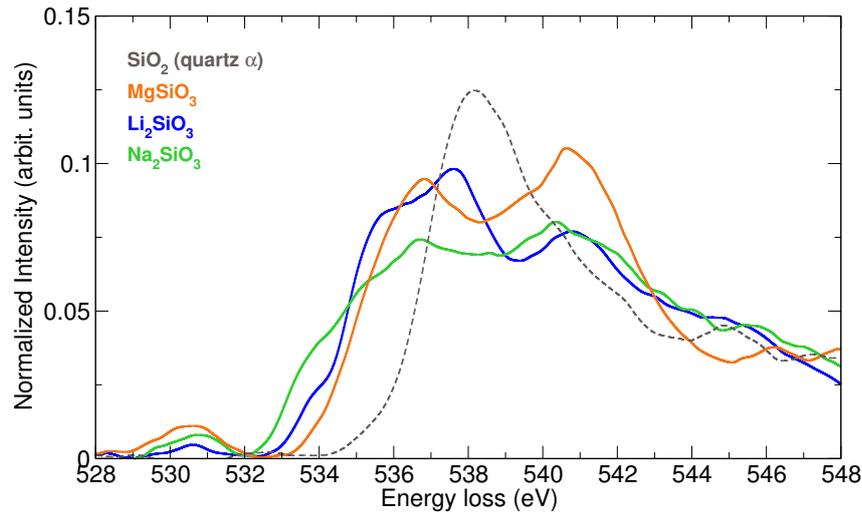


Figure 4.6 – Spectres XRS expérimentaux au seuil K de l’oxygène dans Li_2SiO_3 (bleu), Na_2SiO_3 (vert) et MgSiO_3 (orange) mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF). Le spectre XRS au seuil K de l’oxygène dans le quartz α (pointillé) est donné comme référence pour un composé ne contenant que des oxygènes pontants.

polarisant du cation, ce qui se traduit par une augmentation de l’écart en énergie (ΔE) entre les contributions des oxygènes pontants et non-pontants, qui est d’environ 1 eV entre Na et Li contre environ 0.5 eV entre Li et Mg. Une variation similaire de ΔE entre des verres de silicates de sodium et de lithium a été mise en évidence à partir de mesures sur l’oxygène réalisées en XPS [11, 12]. Plus intéressant encore, les mesures XPS réalisées par R. Bruckner *et al.* [12] indiquent que le ΔE entre oxygènes pontants et non-pontants est encore plus important pour les silicates de potassium et de césium, rendant a priori les NBO encore plus visibles dans ces composés.

Dans la configuration à faibles angles de diffusion utilisée pour réaliser ces mesures, seules les transitions dipolaires contribuent de façon notable au spectre total. Les signatures spectrales des oxygènes non-pontants dans les silicates étudiés ici sont donc observables de manière similaire par XAS ou EELS. En ce qui concerne la méthode de quantification des NBO proposées par les silicates de lithium, elle est adaptable aux autres silicates alcalins et alcalino-terreux et permet un suivi quantitatif du taux d’oxygènes non-pontants dans un composé lors d’une expérience *in situ* sur des matériaux soumis à des contraintes de pression et/ou température.

4.2 Structure électronique locale des borates de sodium

A l’image des silicates alcalins, les borates alcalins sont structurés autour d’un réseau boraté dont la forme et le degré de polymérisation dépend de la teneur en alcalin dans le système. Néanmoins le comportement du réseau des borates en fonction de la concentration en alcalin diffère de celui des silicates de par la nature du cation formateur de réseau. Si le silicium ne forme que des unités SiO_4 dans des conditions normales de pression et température, le bore peut former des agencements complexes

d'unités structurales planes BO_3 ou tétraédriques BO_4 avec l'oxygène, en fonction de la teneur en alcalin dans le borate considéré. L'ajout d'un cation modificateur de réseau a donc une influence bien plus importante sur la topologie des borates que sur celle des silicates. Ces variations topologiques se traduisent par des anomalies de certaines propriétés physiques des borates alcalins vitreux, à l'image de la viscosité qui présente un maximum pour une concentration en Na_2O d'environ 25 %mol dans les borates de sodium alors qu'elle diminue progressivement avec la concentration en Na_2O dans les silicates de sodium [216].

Les systèmes binaires $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ présentent des diagrammes de phases relativement complexes [94, 156] et bien qu'ils soient étudiés depuis plusieurs dizaines d'années, certaines structures cristallines restent encore à déterminer. D'autres structures ne sont connues que depuis les années 2010, à l'image de $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ dans le diagramme $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, ou des phases haute-température de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5$ et Na_3BO_3 [156, 174, 175].

Des études ont été menées sur de nombreuses phases cristallines et amorphes du système binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, que ce soit en XRS [116, 117], en RMN [2, 71], ou en Raman [42, 222], dans le but de déterminer les proportions de bore tri-coordonnés (^3B) et tétra-coordonnés (^4B), le degré de polymérisation du réseau boraté, ou encore de mettre indirectement en évidence les unités superstructurales dans ces composés. Le diagramme binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ reste quant à lui moins bien connu, plusieurs phases cristallines étant toujours inconnues à ce jour [215]. A l'instar des borates de lithium, l'existence de nombreux borates de sodium cristallins permet de couvrir une large gamme de concentration en sodium et donc de suivre l'évolution du réseau B-O lors de l'ajout d'oxyde de sodium à $v\text{-B}_2\text{O}_3$ pur. Afin de suivre au mieux les évolutions topologiques des borates de sodium cristallins et amorphes, cinq composés de différentes concentrations en Na_2O ont été sélectionnés : $v\text{-B}_2\text{O}_3$ utilisé ici comme référence d'un réseau entièrement polymérisé d'unités BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 et Na_3BO_3 .

Ces composés dont les structures sont présentées dans la figure 4.7, ont également été sélectionnés en vue d'une comparaison avec les compositions équivalentes du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (cf. Fig. 4.7). Les composés de faible teneur en alcalin, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ présentent des structures entièrement polymérisées très similaires avec des taux ^3B proches (75 % et 73 % respectivement) et des unités superstructurales de même nature. De même les structures de Li_3BO_3 et Na_3BO_3 sont comparables, ces deux composés étant uniquement constitués d'unités BO_3^{3-} isolées. Pour les compositions metaborate et diborate, les composés au sodium et au lithium diffèrent. Dans NaBO_2 , les unités structurales sont agencées en metaborate cyclique formées de trois unités BO_3 , alors que LiBO_2 est constitué d'unités BO_3 formant des chaînes infinies. Le diborate de lithium n'est constitué que de superstructures diborates formées de deux unités BO_3 et de deux unités BO_4 , alors que la structure du diborate de sodium présente des arrangements triborate (deux BO_3 et un BO_4) et di-triborate (deux BO_4 et un BO_3). En fonction de la teneur en alcalin, borates de lithium et de sodium de même composition peuvent donc différer fortement en terme d'arrangements structuraux ou au contraire présenter des environnements à courte et moyenne distance similaires.

Na_3BO_3 $3\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 100% [3]B: 100% [4]B: 0% [3]B-∅-[3]B: 0% [3]B-∅-[4]B: 0% [4]B-∅-[4]B: 0%
NaBO_2 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 50% [3]B: 100% [4]B: 0% [3]B-∅-[3]B: 50% [3]B-∅-[4]B: 0% [4]B-∅-[4]B: 0%
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\text{Na}_2\text{O}:2\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 7% [3]B: 63% [4]B: 37% [3]B-∅-[3]B: 22% [3]B-∅-[4]B: 71% [4]B-∅-[4]B: 7%
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ $\text{Na}_2\text{O}:4\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 0% [3]B: 75% [4]B: 25% [3]B-∅-[3]B: 38% [3]B-∅-[4]B: 62% [4]B-∅-[4]B: 0%
Li_3BO_3 $3\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 100% [3]B: 100% [4]B: 0% [3]B-∅-[3]B: 0% [3]B-∅-[4]B: 0% [4]B-∅-[4]B: 0%
LiBO_2 $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 50% [3]B: 100% [4]B: 0% [3]B-∅-[3]B: 54% [3]B-∅-[4]B: 0% [4]B-∅-[4]B: 0%
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{O}:2\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 0% [3]B: 50% [4]B: 50% [3]B-∅-[3]B: 0% [3]B-∅-[4]B: 86% [4]B-∅-[4]B: 14%
$\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ $3\text{Li}_2\text{O}:11\text{B}_2\text{O}_3$		NBO: 0% [3]B: 73% [4]B: 27% [3]B-∅-[3]B: 34% [3]B-∅-[4]B: 66% [4]B-∅-[4]B: 0%

Figure 4.7 – Structures cristallographiques de quatre borates de sodium cristallins (droite) : $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 et Na_3BO_3 ainsi que les unités superstructurales qui les constituent. Les structures cristallographiques des borates de lithium de composition similaire sont données pour comparaison (gauche) [13, 98, 101, 125, 156, 175, 191, 223].

4.2.1 Environnement local dans les borates de sodium cristallins

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence de la concentration en oxyde de sodium sur la structure électronique locale des borates de sodium cristallins, et plus particulièrement sur la forme des seuils K du bore et de l'oxygène dans ces composés.

4.2.1.1 Influence de la concentration en Na_2O sur le seuil K du bore

A l'image d'autres composés constitués d'atomes de bore tri-coordonnés, $v\text{-B}_2\text{O}_3$ présente un seuil K de B composé de deux pics caractéristiques des $^{[3]}\text{B}$: un premier pic à 194.6 eV correspondant aux transitions d'un électron $1s$ du bore vers les orbitales π^* des unités BO_3 et une structure plus large centrée aux environs de 203 eV correspondant aux transitions d'un électron de cœur vers les orbitales σ^* anti-liantes des liaisons B-O [52, 57, 106].

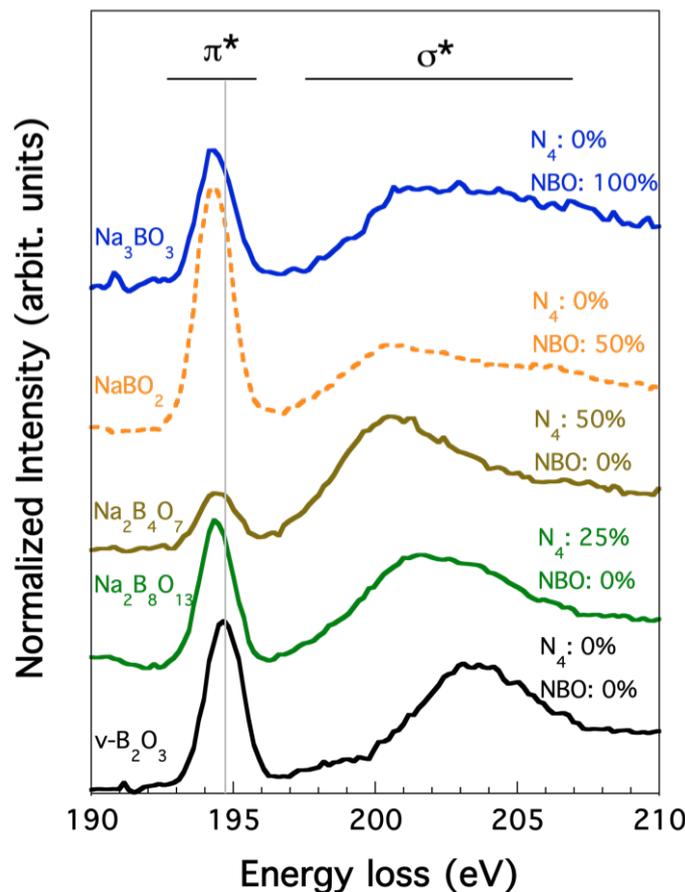


Figure 4.8 – Spectres XRS expérimentaux au seuil K du bore dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ (noir), $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (vert), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (marron), NaBO_2 (orange) et Na_3BO_3 (bleu) mesurés à $q = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$ sur GALAXIES (@SOLEIL). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

Comme on peut le voir sur la figure 4.8, l'intensité du pic à 194 eV diminue pour

$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, phénomène qui s'accompagne d'un décalage du pic σ^* vers les plus basses énergies. Cela traduit l'augmentation du nombre de $^{[4]}\text{B}$ dans la structure d'un composé, à l'image de ce qui a déjà été observé dans les borates de lithium [116]. Cette augmentation du nombre d'atomes de bore tétra-coordonnés est liée à la transformation des unités BO_3 en tétraèdres BO_4^- pour assurer la neutralité du système lors de l'ajout de cations Na^+ . Pour les composés contenant de plus hautes concentrations en Na_2O , on retrouve des pics π^* plus intenses, intensité renforcée dans NaBO_2 qui tend à s'orienter préférentiellement, signifiant que le composé est de nouveau entièrement constitué de $^{[3]}\text{B}$. En parallèle, la contribution principale au pic σ^* à 203 eV diminue en intensité au profit de la contribution à 200 eV, ce qui est caractéristique d'unités BO_3 portant au moins un oxygène non-pontant.

Outre les variations d'intensités relatives des pics π^* et σ^* , liées aux proportions de $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$ dans la structure des borates de sodium, le taux de Na_2O dans le composé a également une influence sur la position en énergie du pic π^* . Le pic π^* se décale vers les plus basses énergies avec l'augmentation de la concentration en sodium (cf. Fig. 4.9 (panel (a))), passant de 194.5 eV pour $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$ à 194 eV pour Na_3BO_3 . La position du pic π^* dépend des longueurs de liaisons $^{[3]}\text{B-O}$ et des angles $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$, elle est donc sensible à l'augmentation de la concentration en alcalin qui s'accompagne d'une augmentation des longueurs de liaisons $^{[3]}\text{B-O}$. Ainsi, dans $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$, la longueur de liaison moyenne $d_{^{[3]}\text{B-O}}$ est égale à 1.350 Å, à $d_{^{[3]}\text{B-O}} = 1.352$ Å dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et $d_{^{[3]}\text{B-O}} = 1.37$ Å dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Pour NaBO_2 et Na_3BO_3 , les oxygènes non-pontants forment des liaisons plus courtes avec les atomes de bore que les oxygènes pontants, mais la tendance reste la même, la longueur de liaison $^{[3]}\text{B-O}$ tendant à augmenter en moyenne ($d_{^{[3]}\text{B-O}} = 1.36$ Å dans NaBO_2 et $d_{^{[3]}\text{B-O}} = 1.39$ Å dans Na_3BO_3).

Ce décalage en énergie du pic π^* avec la concentration en alcalin a déjà été observé dans les borates de lithium [116]. Si on compare les deux systèmes, on constate que la tendance globale est respectée pour chaque système, l'augmentation de la concentration en alcalin s'accompagnant d'un décalage progressif du pic π^* vers les plus basses énergies (cf. Fig. 4.9 (panel (a))). Deux différences apparaissent malgré tout entre les deux systèmes. Premièrement, la position du pic π^* n'évolue quasiment pas entre $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ alors qu'elle diminue fortement entre $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. Ces deux borates alcalins ont des concentrations en alcalin très proches (20 %mol pour $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et 21 %mol pour $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$), mais les longueurs de liaison $^{[3]}\text{B-O}$ sont plus longues en moyenne dans le borate de lithium que dans le borate de sodium. D'autre part, la longueur de liaison moyenne $^{[3]}\text{B-O}$ dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est plus courte que dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$, ce qui peut expliquer un pic π^* à plus haute énergie pour ce composé, mais elle est de la même valeur que la longueur de liaison moyenne dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Les longueurs de liaisons seules, bien qu'elles permettent de comparer plusieurs composés d'un même système, ne suffisent donc pas à expliquer les différences de position du pic π^* entre les systèmes $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Comme cela a été évoqué précédemment (cf. paragraphe 4.1.2), sodium et lithium modifient le caractère ionique du réseau B-O. La modification de la densité électronique des atomes du réseau par le cation modificateur a une influence directe sur les atomes d'oxygène, et devrait se ressentir sur les atomes de bore au travers des liaisons B-O. Dès lors, le sodium ayant un pouvoir polarisant supérieur au lithium, il entraînerait des modifications plus importantes sur la densité électronique des atomes de bore que le lithium, ce qui pourrait expliquer le décalage plus important du pic π^* au seuil K du bore dans les borates de sodium en comparaison

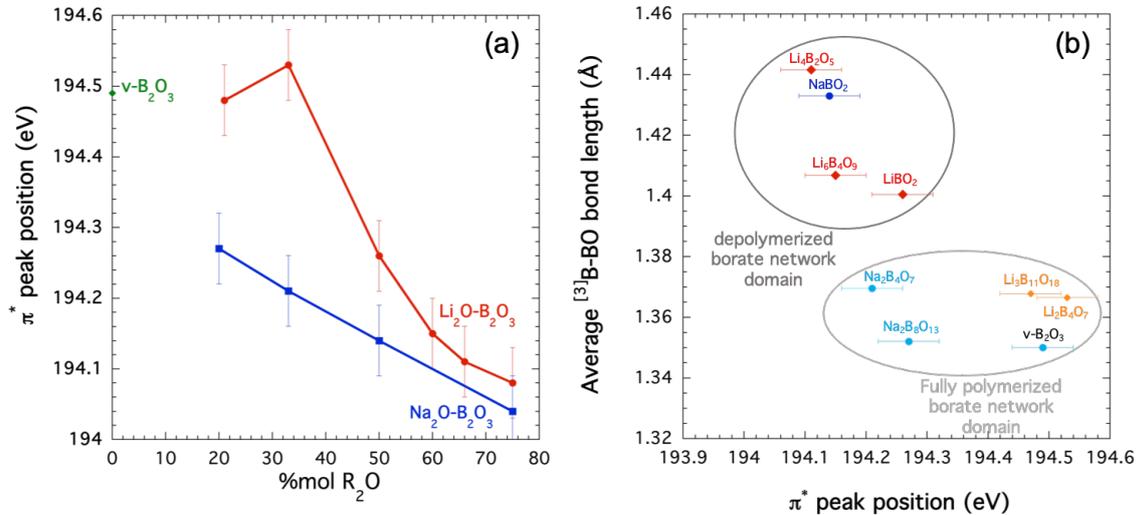


Figure 4.9 – (a) Position du pic π^* du seuil K du bore dans des borates de lithium* et de sodium cristallins en fonction de la concentration en alcalin. L’erreur en concentration est de la largeur des symboles ; (b) Evolution de la distance moyenne entre un atome de $[^3]B$ et les oxygènes pontants qui lui sont liés en fonction de la position du pic π^* pour les mêmes composés (*données issues de [116]). L’erreur sur la longueur de liaison $[^3]B-BO$ moyenne est de la largeur des symboles.

aux borates de lithium.

Si on s’intéresse maintenant à la position du pic π^* en fonction de la longueur moyenne des liaisons $[^3]B-BO$ dans les différents composés étudiés, on peut distinguer des domaines liés à la polymérisation du réseau boraté (cf. Fig. 4.9 (panel (b))). Les longueurs de liaisons $[^3]B-BO$ sont plus longues dans des composés partiellement dépolymérisés que dans des composés polymérisés. Cela peut s’expliquer par l’existence d’unités superstructurales plus complexes, par exemple des unités pentaborate constituées de cinq unités structurales, pour les composés de concentrations en alcalin inférieures à 50 %mol, que pour les composés partiellement dépolymérisés. Ces unités superstructurales, constituées d’unités BO_3 et BO_4 , imposent probablement des contraintes sur les valeurs des angles et des longueurs de liaison importantes pour des raisons de topologie et de répartition des charges, les unités BO_4 tendant à se repousser.

L’étude du seuil K du bore donne donc des informations sur les polyèdres de coordination des atomes de bore dans un composé, et peut permettre de déterminer si le composé est dépolymérisé ou non, dans le cas où les distributions de longueurs de liaison $B-O$ dans le composé sont connues.

4.2.1.2 Influence de la concentration en Na_2O sur le seuil K de l’oxygène

La figure 4.10 présente la comparaison entre les spectres XRS au seuil K de l’oxygène de quatre borates de sodium cristallins et de $v-B_2O_3$. Le seuil K de l’oxygène dans $v-B_2O_3$ peut être séparé en deux structures principales : un pic π^* assez étroit à 537 eV

et une structure σ^* plus large centrée autour de 546 eV, correspondant respectivement aux transitions des électrons de cœur 1s d'un oxygène doublement coordonné vers les orbitales π^* et σ^* non-liantes des liaisons B-O. Le pic π^* est particulièrement sensible aux angles $^{[3]}B-O-^{[3]}B$ dont la distribution est assez faible dans v- B_2O_3 [77], ce qui explique sa finesse pour ce composé.

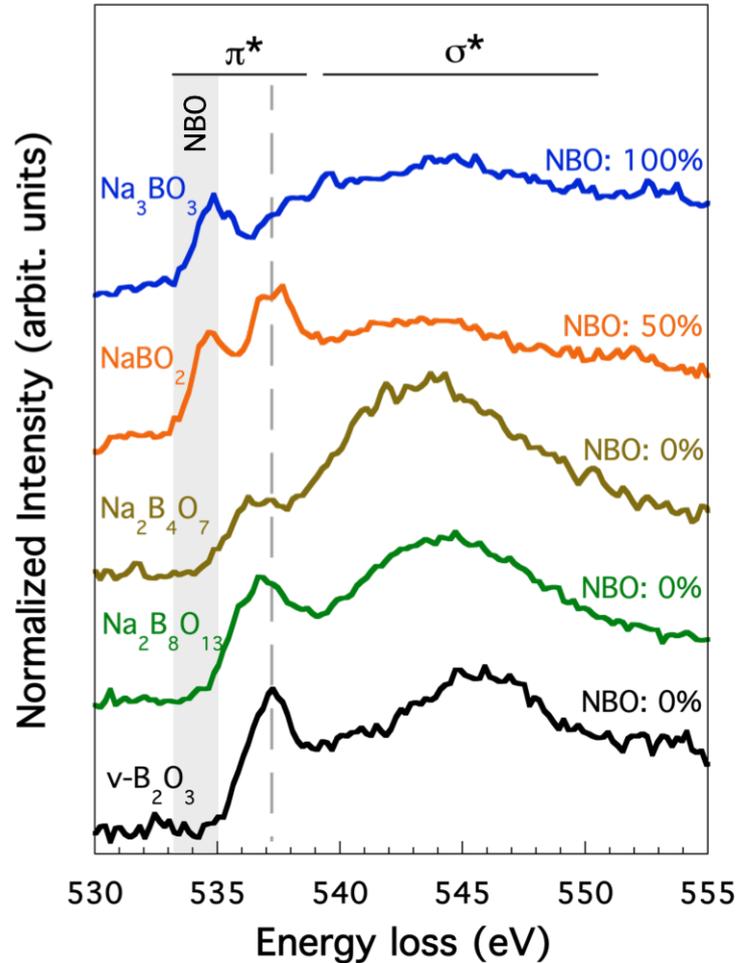


Figure 4.10 – Spectres XRS expérimentaux au seuil K de l'oxygène dans v- B_2O_3 (noir), $Na_2B_8O_{13}$ (vert), $Na_2B_4O_7$ (marron), $NaBO_2$ (orange) et Na_3BO_3 (bleu) mesurés à $q = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$ sur GALAXIES (@SOLEIL). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

Avec l'ajout dans la structure de Na_2O en concentration inférieure à 50 %mol, des unités BO_4 vont se former de sorte à assurer la compensation de charge. Le pic π^* étant associé aux liaisons $^{[3]}B-O-^{[3]}B$, il disparaît avec la formation de liaisons $O-^{[4]}B$ dans la structure des composés. Dans $Na_2B_8O_{13}$ et $Na_2B_4O_7$, il reste néanmoins des liaisons $^{[3]}B-O-^{[3]}B$, qui permettent d'expliquer le maintien d'une intensité spectrale notable à 537 eV. Pour les concentrations en oxyde de sodium supérieures à 50 %mol, les cristaux sont de nouveaux entièrement constitués d'unités BO_3 , la compensation de charge se faisant par le biais des oxygènes non-pontants. L'orthoborate de sodium Na_3BO_3 , étant entièrement dépolymérisé, il ne présente pas de pic π^* caractéristique des liaisons $^{[3]}B-O-^{[3]}B$. Par contre, $NaBO_2$ est partiellement polymérisé, on retrouve

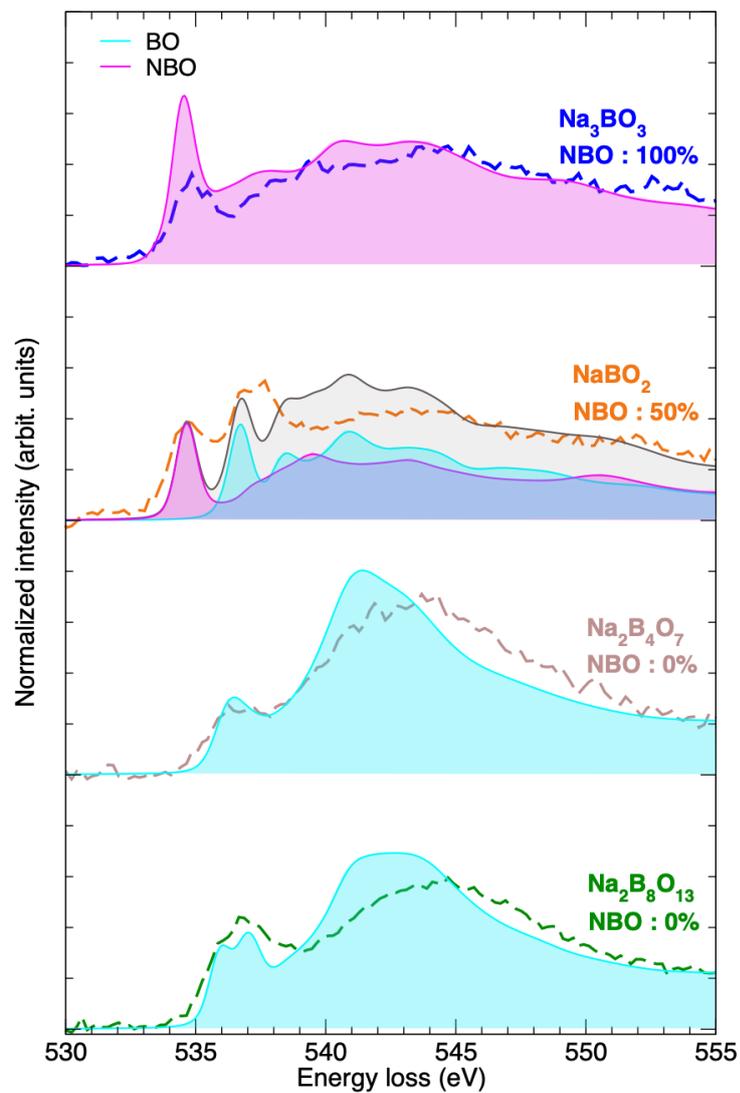


Figure 4.11 – Spectres XRS théoriques et expérimentaux au seuil K de l’oxygène dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 et Na_3BO_3 à $q = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$. Pour chaque spectre, les contributions des oxygènes non-pontants sont données en magenta et celle des oxygènes pontants en turquoise. Pour les composés présentant les deux types d’oxygènes, le spectre théorique total est indiqué en noir. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

donc un pic à 537 eV caractéristique des liaisons entre deux unités BO_3 . L'élargissement de la structure spectrale à basse énergie dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ s'explique par l'augmentation des distributions de longueurs de liaison et des angles qui diffèrent pour un oxygène lié à deux $^{[3]}\text{B}$, et un oxygène lié à un $^{[3]}\text{B}$ et un $^{[4]}\text{B}$.

La structure σ^* à plus haute énergie sur le seuil K de l'oxygène correspond aux transitions des électrons $1s$ vers les orbitales σ^* des liaisons B-O. Les unités BO_4 présentant davantage d'orbitales de ce type que les unités BO_3 , l'intensité de la structure σ^* est censée augmenter avec la proportion de $^{[4]}\text{B}$ dans le composé. Cela se confirme dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, composés pour lesquels l'intensité de la structure σ^* devient plus importante que celle des structures à plus basses énergies. Pour NaBO_2 et Na_3BO_3 , on retrouve des structures σ^* moins intenses, et ce malgré un pic π^* dans Na_3BO_3 que le spectre théorique calculé pour ce composé surestime (cf. Fig. 4.11). L'intensité de la structure σ^* à 542 eV paraît être un bon indicateur de la présence d'unités BO_4 dans le composé, l'intensité à cette énergie étant plus faible pour un composé uniquement constitué d'unités BO_3 .

Le seuil K de l'oxygène dans les borates de sodium dont le taux de Na_2O est supérieur à 33 % présente une structure additionnelle à 534-535 eV, liée à la présence des oxygènes non-pontants dans la structure. Cette signature spectrale a été confirmée à l'aide de calculs DFT (cf. Fig. 4.11) qui permettent de séparer les contributions des oxygènes pontants et non-pontants dans le spectre XRS total d'un composé donné. A l'instar d'autres systèmes complètement dépolymérisés, comme Li_4SiO_4 et Li_3BO_3 , on observe un décalage du début du seuil vers les plus hautes énergies dans Na_3BO_3 . Ce shift vers les plus hautes énergies, d'un composé pour lequel tous les oxygènes sont non-pontants, pourrait être lié à l'augmentation de la symétrie des unités BO_3 pour se rapprocher de ce que l'on peut trouver dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ où l'agencement des unités structurales en anneau boroxol impose des contraintes géométriques et topologiques sur les unités BO_3 [47].

4.2.2 Comparaison verre-cristal

Contrairement aux cristaux, les verres ne présentent pas l'ordre atomique à grande distance qui correspond à la périodicité du réseau boraté, leur structure est donc plus difficile à déterminer. Malgré l'absence d'ordre à grande distance, les borates alcalins vitreux sont néanmoins connus pour présenter deux échelles d'ordre : un ordre à courte distance, correspondant aux unités BO_3 et BO_4 , et un ordre à moyenne distance, au travers de la présence d'unités superstructurales dans leur structure.

Afin d'étudier l'ordre à courte distance dans les borates de sodium vitreux, on peut s'intéresser aux données XRS mesurées aux seuils K du bore et de l'oxygène dans une série de composés couvrant une grande gamme de concentration en sodium. A l'image des données obtenues sur les cristaux, le seuil K du bore dans les verres renseigne sur les polyèdres de coordination des atomes de bore dans la structure du composé, quant au seuil K de l'oxygène, il permet d'obtenir des informations sur la connectivité du réseau boraté. Le pic π^* au seuil K du bore étant uniquement lié à la présence de $^{[3]}\text{B}$ dans le système, son intensité dépend alors de la proportion d'unités BO_3 dans le composé. De fait, il est possible d'estimer la proportion d'unités BO_3 dans un composé en effectuant un rapport entre l'aire du pic π^* du composé considéré et celle du pic

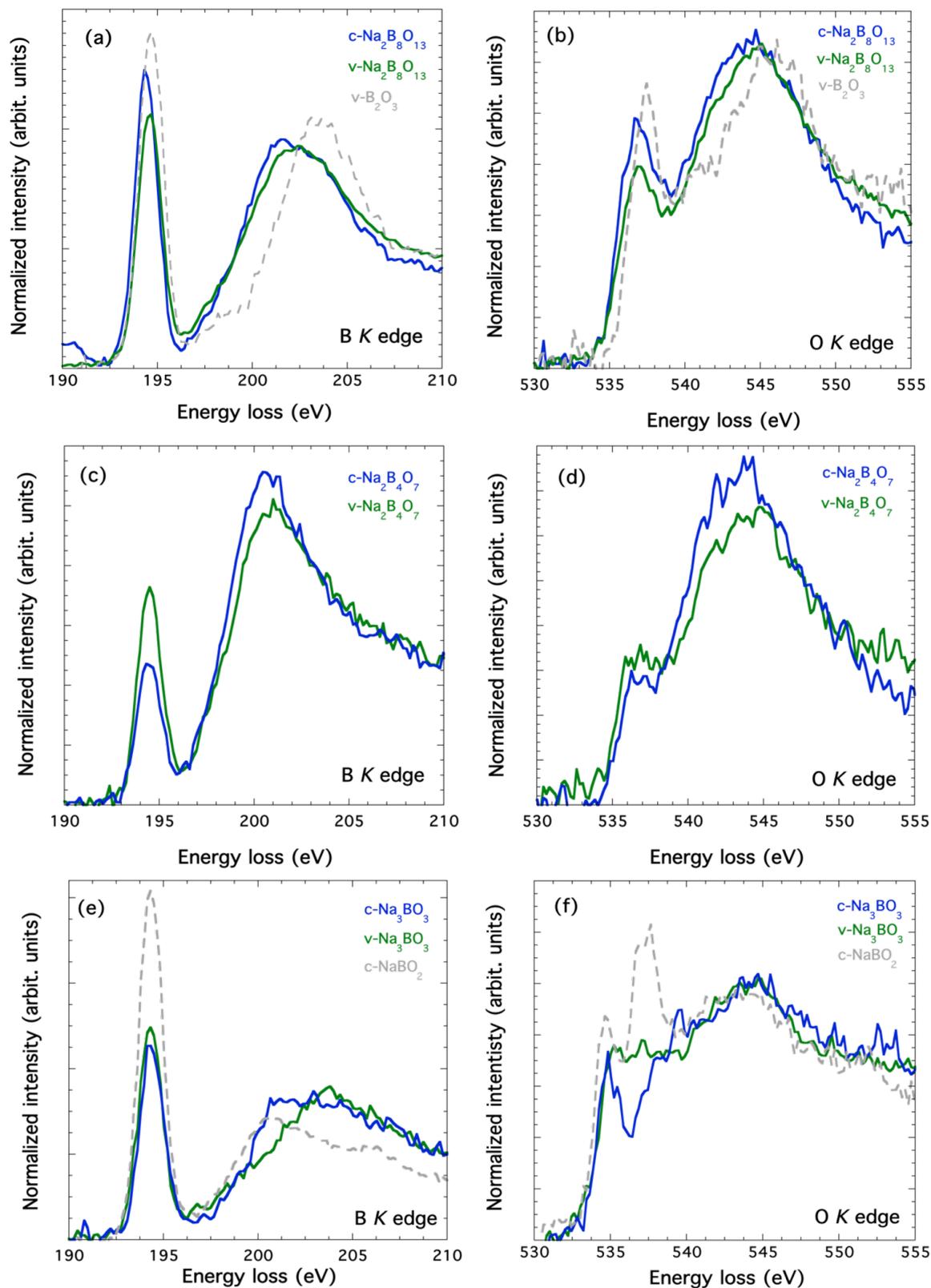


Figure 4.12 – Spectres XRS expérimentaux au seuil K du bore et de l’oxygène dans les verres (vert) et cristaux (bleu) des composés $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ avec $x = 0.20$ (a et b), 0.33 (c et d) et 0.75 (e et f) mesurés sur GALAXIES (@SOLEIL). Les spectres en gris présentés sur les panels (a) et (b) correspondent aux seuils K du bore et de l’oxygène de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et ceux présentés sur les panels (e) et (f) correspondent aux seuils K du bore et de l’oxygène de NaBO_2 .

π^* d'une référence dont la proportion de ^{11}B est connue. Dans la suite de ce paragraphe, les proportions d'unités BO_3 pour les différents composés cristallins et vitreux ont été estimées en utilisant $v\text{-B}_2\text{O}_3$ comme référence pour un composé boraté constitué uniquement d'unités BO_3 . En ce qui concerne l'organisation à moyenne distance, la comparaison entre spectres XRS des verres et cristaux de même composition peut permettre d'obtenir des informations sur les unités superstructurales présentes dans les verres. Les informations tirées des ressemblances et des différences entre verres et cristaux viendraient alors compléter les données locales obtenues à partir de la seule analyse des seuils K du bore et de l'oxygène et donner ainsi un aperçu de la structure des verres.

Les seuils K du bore et de l'oxygène dans trois borates de sodium vitreux ($v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$) ont donc été mesurés en XRS dans les mêmes conditions que les cristaux boratés de même composition afin de réaliser une comparaison systématique entre les seuils K des polymorphes cristallins et vitreux (cf. Fig. 4.12).

4.2.2.1 Composition $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$

Les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène dans $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ sont présentés en vert dans la figure 4.12 (panels (a) et (b)). Au seuil K de l'oxygène, l'absence de signature des oxygènes non-pontants à 534 eV traduit une forte polymérisation du réseau boraté. La présence du pic π^* au seuil K du bore indique la présence d'unités BO_3 dans le verre. Son intensité étant plus faible que le pic π^* de $v\text{-B}_2\text{O}_3$, le verre contient donc également des unités BO_4 , ce qui est confirmé par le décalage vers les plus basses énergies du pic des oxygènes pontants au seuil K de l'oxygène dans $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ en comparaison au pic π^* dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ (en gris pointillé). L'augmentation de l'intensité du spectre à 542 eV confirme également la présence d'unités BO_4 dans $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. Le verre $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ est donc fortement polymérisé et est constitué d'un mélange d'unités BO_3 et BO_4 .

Si on s'intéresse maintenant à la comparaison entre $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et le cristal de même composition, on constate que le pic π^* du verre est moins intense que celui du cristal. En comparant les aires des pics π^* du cristal et du verre à celle du pic π^* dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$, on trouve une proportion de ^{11}B dans $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ de $76 \pm 5 \%$ contre $83 \pm 5 \%$ pour le cristal. Verre et cristal contenant 25 %mol de Na_2O , la proportion de ^{11}B attendue dans la structure pour permettre la compensation des charges positives apportées par les ions Na^+ est de 25 % ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées par le rapport d'aire. La plus grande proportion d'unités BO_3 mesurée dans le cristal au seuil K du bore se retrouve également au seuil K de l'oxygène dans le cristal avec un pic à 536.5 eV plus intense qu'au seuil K de l'oxygène dans $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$.

Des modèles basés sur des analyses thermodynamiques ont calculés des distributions d'unités superstructurales pour les borates de sodium vitreux [215]. Pour un verre de composition similaire à $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, ces modèles proposent un mélange d'unités diborates, pentaborates et triborates avec une faible proportion d'anneaux boroxols (cf. Fig. 4.13). Le cristal $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ est quant à lui composé de triborates (B_3O_7^-) et pentaborates ($\text{B}_5\text{O}_{10}^-$) formant des groupements tetraborates (cf. Fig 4.7). Compte tenu de la forte ressemblance entre les spectres XRS du verre et du cristal, on peut supposer une grande ressemblance des structures à l'ordre local mais également entre les

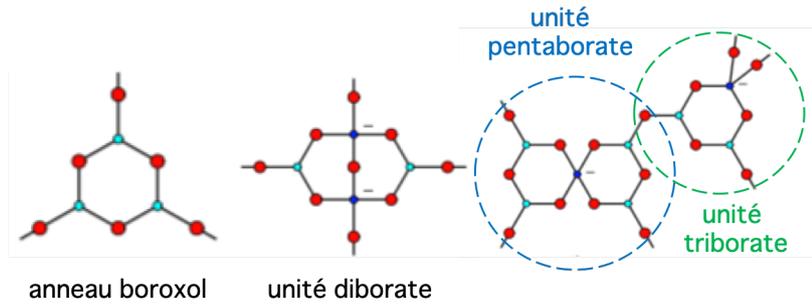


Figure 4.13 – Unités superstructurales schématiques proposées pour $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (figure adaptée de [215]) Les oxygènes sont représentés en rouge, les $^{[4]}\text{B}$ en bleu et les $^{[3]}\text{B}$ en cyan.

superstructures des deux composés. Les différences d'environnement local se traduisant par des différences de ratio entre $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$ peuvent s'expliquer par le désordre inhérent à la structure vitreuse.

4.2.2.2 Composition $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène dans le tetraborate de sodium vitreux $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont présentés en vert dans la figure 4.12 (panels (c) et (d)). Au seuil K de l'oxygène, on note l'absence du pic des NBO à 534 eV, ce verre est donc fortement polymérisé. La compensation de charge se fait par l'intermédiaire des unités BO_4^- , ce qui est cohérent avec une structure σ^* très intense entre 540 et 545 eV. La forte proportion d'unités BO_4 dans $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est confirmée au seuil K du bore par un rapport d'intensité entre structure π^* et σ^* en faveur de la structure à haute énergie. Bien que toujours polymérisé, $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ présente davantage de $^{[4]}\text{B}$ que $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ décrit précédemment, ce qui est cohérent avec une concentration en alcalin dans le metaborate de sodium plus importante que dans $v\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (33 %mol de Na_2O au lieu de 25 %mol).

En comparant verre et cristal de même composition, on constate que la proportion de $^{[3]}\text{B}$ est plus importante dans le verre (52 ± 5 %) que dans le cristal (37 ± 5 %), ce qui se traduit par un pic π^* au seuil K du bore plus intense dans $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ que dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Le taux théorique d'unités BO_4 attendu pour permettre la compensation de charge à la composition diborate étant de 50 %, le calcul de la proportion de $^{[3]}\text{B}$ à partir du spectre XRS sous-estime donc le nombre d'atomes de bore tri-coordonnés dans le cristal. La structure cristalline présente 12 sites inéquivalents pour les atomes de bore, la présence de ces nombreux environnements distincts tend à se traduire par un élargissement des structures au détriment de l'intensité par rapport à une structure plus homogène, ce qui pourrait expliquer cette différence entre les proportions mesurées et théoriques d'unités BO_3 dans le composé. Indépendamment des proportions exactes de $^{[3]}\text{B}$ dans le verre et le cristal, le fait que le verre contienne davantage d'unités BO_3 que le cristal de même composition est confirmé par les différences entre les spectres XRS au seuil K de l'oxygène. Le seuil K de l'oxygène dans le verre présente en effet une diminution d'intensité du seuil à 542 eV et un pic à 537 eV plus intense que le cristal. Cette tendance est en accord avec les données de RMN [9] qui donnent un taux d'unités BO_3 dans $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ de l'ordre de 56 % soit un peu plus que le cristal en contient 50 %.

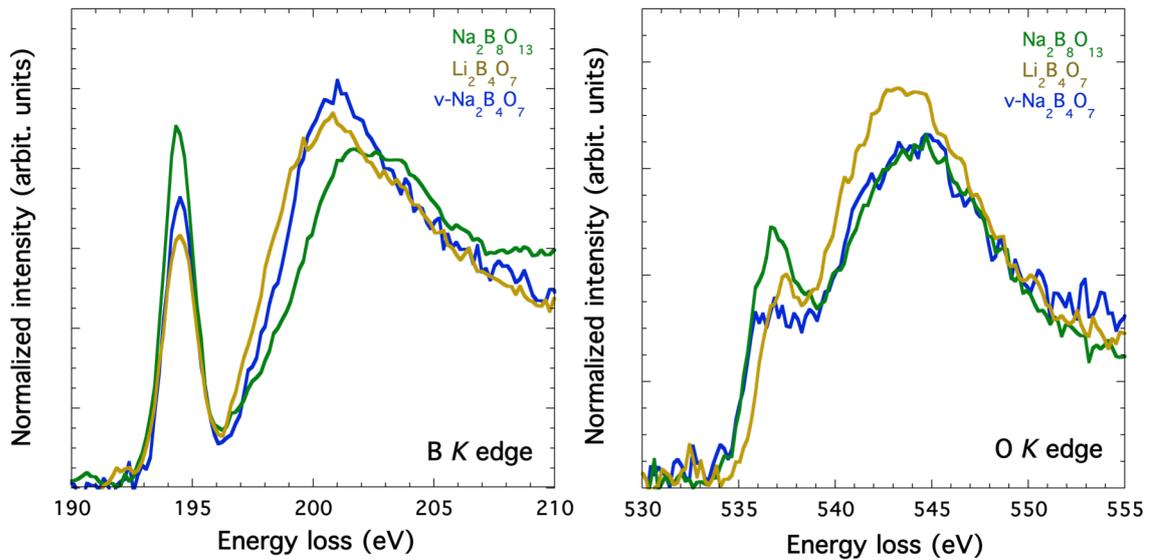


Figure 4.14 – Comparaison entre les spectres XRS au seuil K du bore (gauche) et de l'oxygène (droite) de $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (bleu), $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (vert) et $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^*$ (marron) (*données issues de [116]).

Les modèles thermodynamiques proposent des agencements tetraborates et diborates pour le verre de diborate de sodium [215]. Si on compare $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, respectivement constitués d'unités diborates et tetraborates (cf. Fig. 4.14), on constate que $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ diffère suffisamment de ces deux composés pour qu'un mélange d'unités diborates et tetraborates ne permette pas d'expliquer la forme des seuils K du bore et de l'oxygène dans $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Le cristal de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est, quant à lui, constitué d'unités triborate et di-triborate (cf. Fig. 4.7). Compte tenu de la ressemblance entre les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène du verre et du cristal, à l'exception du pic π^* dont l'intensité est sous-estimée pour le cristal, on peut supposer que les superstructures constituant $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont assez similaires à celles constituant le cristal de même composition. Le taux un peu plus élevé de BO_3 dans le verre serait alors potentiellement dû au désordre de la structure vitreuse.

4.2.2.3 Composition Na_3BO_3

Les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène dans $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ sont présentés en vert dans la figure 4.12 (panels (e) et (f)). Au seuil K de l'oxygène, on observe un intense pic à 534 eV, caractéristique de la présence d'oxygènes non-pontants dans le composé qui est donc fortement dépolymérisé. Au seuil K du bore, on note la présence d'un pic π^* fin et plus intense que la structure σ^* à plus haute énergie, le verre étant donc constitué de nombreuses unités BO_3 . En comparant les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène de $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ aux spectres XRS mesurés dans NaBO_2 (en gris sur la figure 4.12 (panels (e) et (f))), qui sert ici de référence pour un composé partiellement polymérisé, on observe au seuil K de l'oxygène la présence d'une intensité notable à 536 eV qui tendrait à indiquer la présence de quelques liaisons $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$ dans la structure du verre en quantité moindre que dans NaBO_2 .

Si on compare maintenant les seuils K du bore et de l'oxygène de $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ aux seuils du cristal de même composition (cf. Fig. 4.12 (panels (e) et (f))), on constate que le verre semble présenter un peu plus d'unités BO_3 que le cristal, les rapports d'aires des pics π^* donnant, respectivement, $90 \pm 5 \%$ et $82 \pm 5 \%$ de ^{11}B pour le verre et le cristal. Le cristal devant être uniquement constitué d'unités BO_3^{3-} isolées, il est possible que les taux de BO_3 dans le verre et le cristal soient un peu sous-estimés et qu'ils soient proches de 100 % pour les deux polymorphes. Verre comme cristal présentent des structures fortement dépolymérisées, néanmoins le cristal est uniquement composé d'unités triangulaires BO_3^{3-} isolées alors que le verre semble contenir encore des unités superstructurales polymérisées.

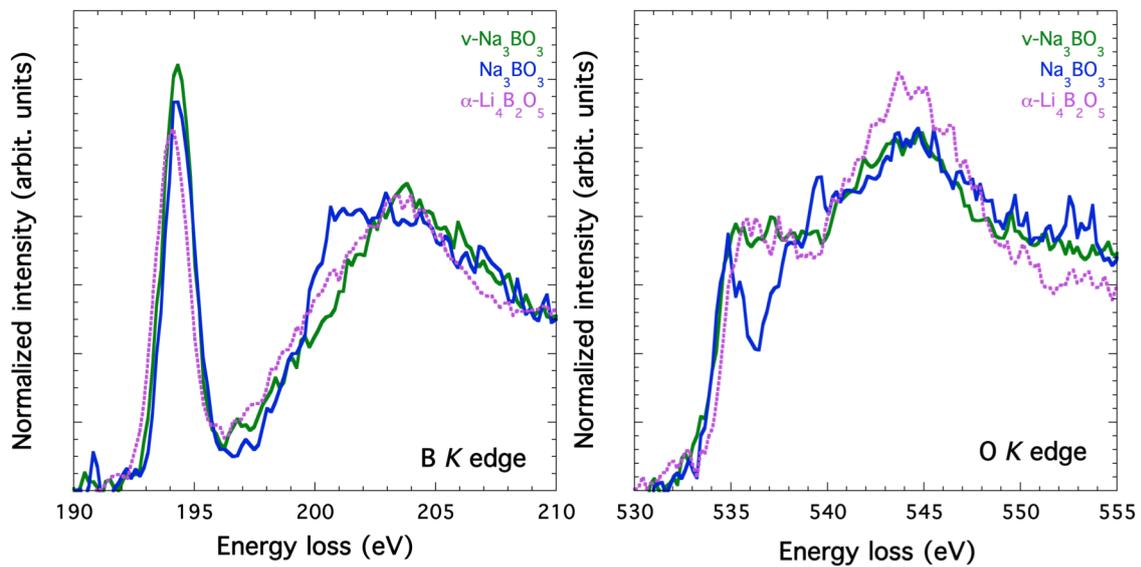


Figure 4.15 – Comparaison entre les spectres XRS au seuil K du bore (gauche) et de l'oxygène (droite) de $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ (vert), Na_3BO_3 (bleu) et $\alpha\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_5^*$ (violet pointillé) (*données issues de [116]).

Pour essayer de mieux comprendre la structure du verre, il peut être intéressant de comparer $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ à un composé cristallin légèrement plus polymérisé que Na_3BO_3 , par exemple $\alpha\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$, qui est constitué de dimères B_2O_6 (cf. Fig. 4.15). Les spectres XRS aux seuils K du bore et de l'oxygène dans $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ présentent à la fois des similitudes avec les spectres XRS du cristal de même composition et avec les spectres XRS du cristal d' $\alpha\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$. La structure de $v\text{-Na}_3\text{BO}_3$ pourrait donc présenter un mélange de monomères et de dimères d'unités BO_3 , à l'instar d'un verre de borate de lithium de teneur en alcalin proche (70 %mol de Li_2O) étudié par G. Lelong *et al.* [116].

4.2.3 Influence de la concentration en Na_2O sur la structure des verres

Comme indiqué précédemment, il est possible de déterminer les proportions de ^{11}B et de ^{10}B contenues dans les borates de sodium vitreux à partir de l'aire sous le pic π^* au seuil K du bore et de la mesure d'un composé de référence (ici $v\text{-B}_2\text{O}_3$). En comparant les valeurs obtenues par XRS aux données issues de la RMN du bore [9],

on constate que la proportion d'atomes de bore tétra-coordonnés (N_4) évolue de manière non-linéaire avec la concentration en Na_2O dans les verres boratés (cf. Fig. 4.16). Le bon accord entre les valeurs obtenues par XRS et les données de RMN du ^{11}B [9] permet de confirmer les hypothèses avancées sur la structure des verres à partir de la seule étude des spectres XRS aux seuils K du bore et de l'oxygène.

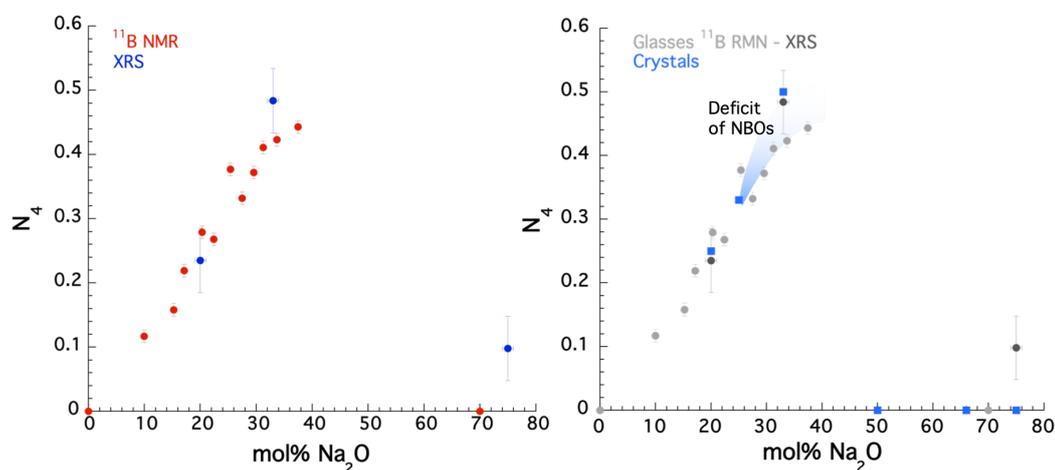


Figure 4.16 – Evolution de la proportion de $[^4]\text{B}$ (N_4) dans les borates de sodium vitreux en fonction de la teneur en Na_2O (gauche). Comparaison entre les proportions de N_4 dans les verres et les cristaux de borates de sodium en fonction de la teneur en Na_2O (droite). Les barres d'erreur en concentration pour les données de RMN sont de la taille des symboles.

En comparant l'évolution de la proportion N_4 dans les verres à celle dans les cristaux de borates de sodium, on constate que pour des concentration en Na_2O comprises entre 25 et 40 %mol, les verres sont constitués de moins d'unités BO_4 que les cristaux et présentent donc un excès de NBO dans leurs structures afin d'assurer la compensation de charge. Un comportement similaire se retrouve dans les borates de lithium où les verres dont la concentration en Li_2O est comprise entre 25 et 40 %mol sont plus dépolymérisés que les cristaux de même composition [116]. Le désordre structural des verres impose donc la formation des NBO à de plus faibles taux d'alcalin que dans les cristaux. Pour des concentrations en sodium supérieures à 40 %mol, il n'est pas possible de synthétiser des composés vitreux dans des conditions normales de pression et température [215].

4.2.4 Existe-t-il des signatures spectrales caractéristiques d'un ordre à moyenne distance dans les borates alcalins ?

4.2.4.1 Différenciation des oxygènes non-pontants

Les borates alcalins présentent des agencements superstructuraux qui ont une influence sur leurs propriétés physiques. La question se pose alors de savoir s'il est possible de mettre en évidence des signatures spectrales propres à ces différentes unités superstructurales (diborates, pentaborates, etc.). Pour cela, on peut s'intéresser à la décomposition des spectres XRS en contributions des oxygènes inéquivalents afin d'en extraire une tendance.

Dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ qui est entièrement constitué d'oxygènes pontants, ceux-ci se répartissent en deux groupes : les atomes d'oxygène qui sont liés à deux $^{[3]}\text{B}$ et ceux qui sont liés à un $^{[3]}\text{B}$ et un $^{[4]}\text{B}$. La figure 4.17 présente la décomposition en oxygènes inéquivalents du spectre XRS au seuil K de l'oxygène dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. On constate que les oxygènes qui contribuent au pic à 536 eV du spectre XRS sont des oxygènes liés à un $^{[3]}\text{B}$ et un $^{[4]}\text{B}$, les oxygènes liés à deux $^{[3]}\text{B}$ apparaissant à plus haute énergie, et ce quelque soit la superstructure à laquelle appartient l'oxygène considéré. Si on compare ces résultats aux longueurs de liaisons et distributions angulaires qui caractérisent les liaisons entre chaque oxygène et ses premiers voisins (cf. Tableau 4.1), on constate que les longueurs moyennes de liaison B-O sont plus courtes pour des liaisons $^{[3]}\text{B}$ -O que pour des liaisons $^{[4]}\text{B}$ -O et que les contributions des oxygènes liés à un $^{[4]}\text{B}$ tendent à apparaître à plus basses énergies que celles des oxygènes uniquement liés à des $^{[3]}\text{B}$. Ce comportement ressemble à celui qu'on observe pour les oxygènes non-pontants dont les liaisons avec les atomes de bore voisins sont plus longues que celles des oxygènes pontants et dont les contributions sortent également à plus basse énergie. Il est à noter que si cette tendance se vérifie en moyenne sur des oxygènes dont l'environnement diffère, il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre les longueurs de liaison B-O, la valeur des angles B-O-B et la position en énergie d'un oxygène donné parmi les autres oxygènes de même type.

Tableau 4.1 – Environnement atomique des oxygènes dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$

Oxygène	Premiers voisins	Longueur de liaison B-O moyenne (Å)	Angle B-O-B (degrés)	Unité superstructurale
O12	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.405	120.3	triborate
O13	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.410	118.8	triborate
O1	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.395	136.4	-
O9	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.425	121.6	pentaborate
O6	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.395	122.6	pentaborate
O4	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.410	122.1	pentaborate
O3	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.395	132.0	-
O5	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.405	122.7	pentaborate
O2	2 $^{[3]}\text{B}$	1.380	121.5	pentaborate
O11	2 $^{[3]}\text{B}$	1.385	117.1	triborate
O7	2 $^{[3]}\text{B}$	1.380	118.4	pentaborate
O10	2 $^{[3]}\text{B}$	1.365	130.1	-
O8	2 $^{[3]}\text{B}$	1.365	134.8	-

Il peut être intéressant de regarder une structure boraté équivalente à $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ en termes de composition et d'unités superstructurales afin de déterminer si la tendance observée sur les contributions des différents oxygènes dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ est généralisable. Il se trouve que $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ et $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ présentent des concentrations en alcalin très proches et sont constitués des mêmes arrangements superstructuraux, à savoir des unités triborates et pentaborates, ce qui fait de $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ un bon candidat pour une comparaison.

La figure 4.18 présente la décomposition du spectre XANES au seuil K de l'oxygène dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ en contributions des oxygènes inéquivalent de la structure cristallogra-

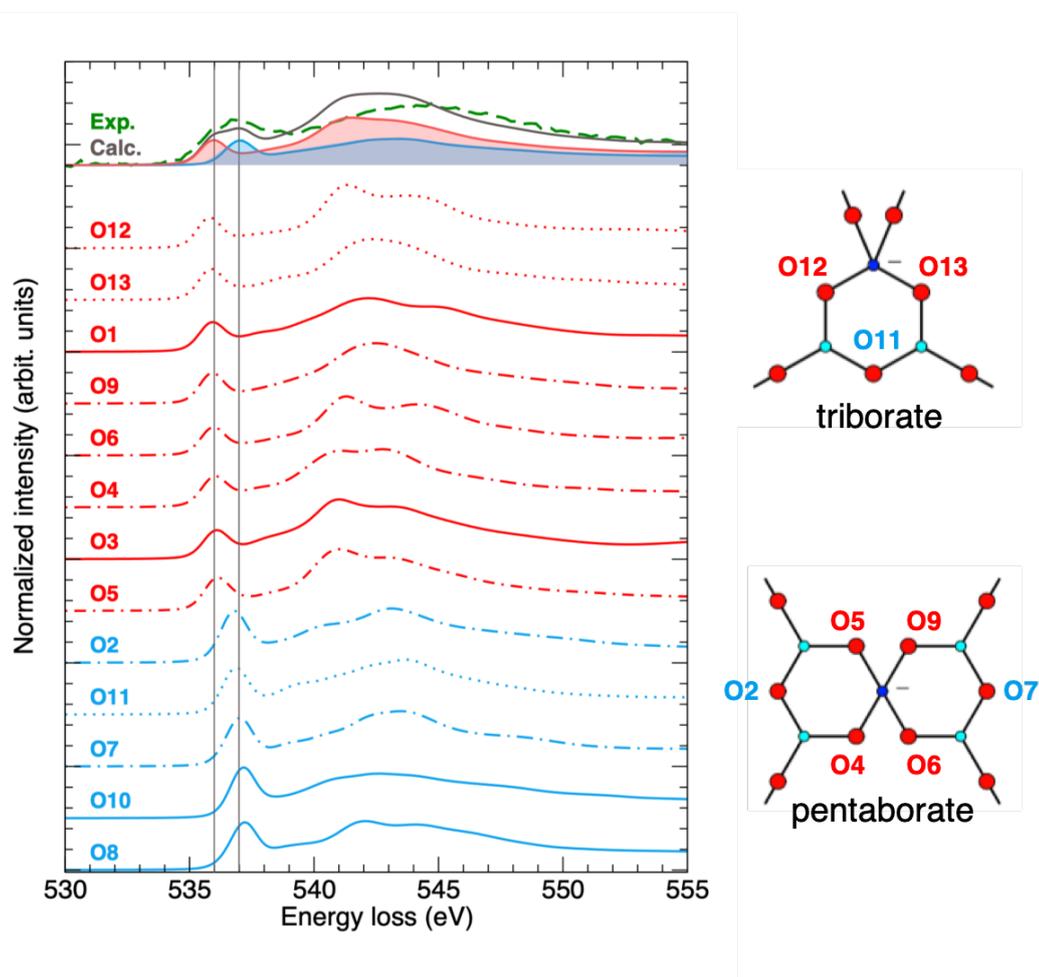


Figure 4.17 – Décomposition du spectre XRS au seuil K de l'oxygène dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ en contribution des différents oxygènes inéquivalents de la structure cristallographique (gauche). Les oxygènes de type ${}^{[3]}\text{B}-\text{O}-{}^{[4]}\text{B}$ sont représentés en rouge et ceux de type ${}^{[3]}\text{B}-\text{O}-{}^{[3]}\text{B}$ sont en bleu. Les contributions moyennes de chaque type d'oxygènes pontants au spectre total (gris) ainsi que le spectre XRS expérimental (vert) sont donnés pour comparaison. Les lignes verticales grises servent de guide visuel. Les courbes en pointillés correspondent aux oxygènes au centre d'agencements triborates, celles en tiret correspondent aux oxygènes au centre des structures pentaborates, et les courbes en trait plein sont des oxygènes partagés par plusieurs superstructures. Des représentations schématiques des superstructures triborates et pentaborates sont indiquées pour une meilleure visualisation (droite).

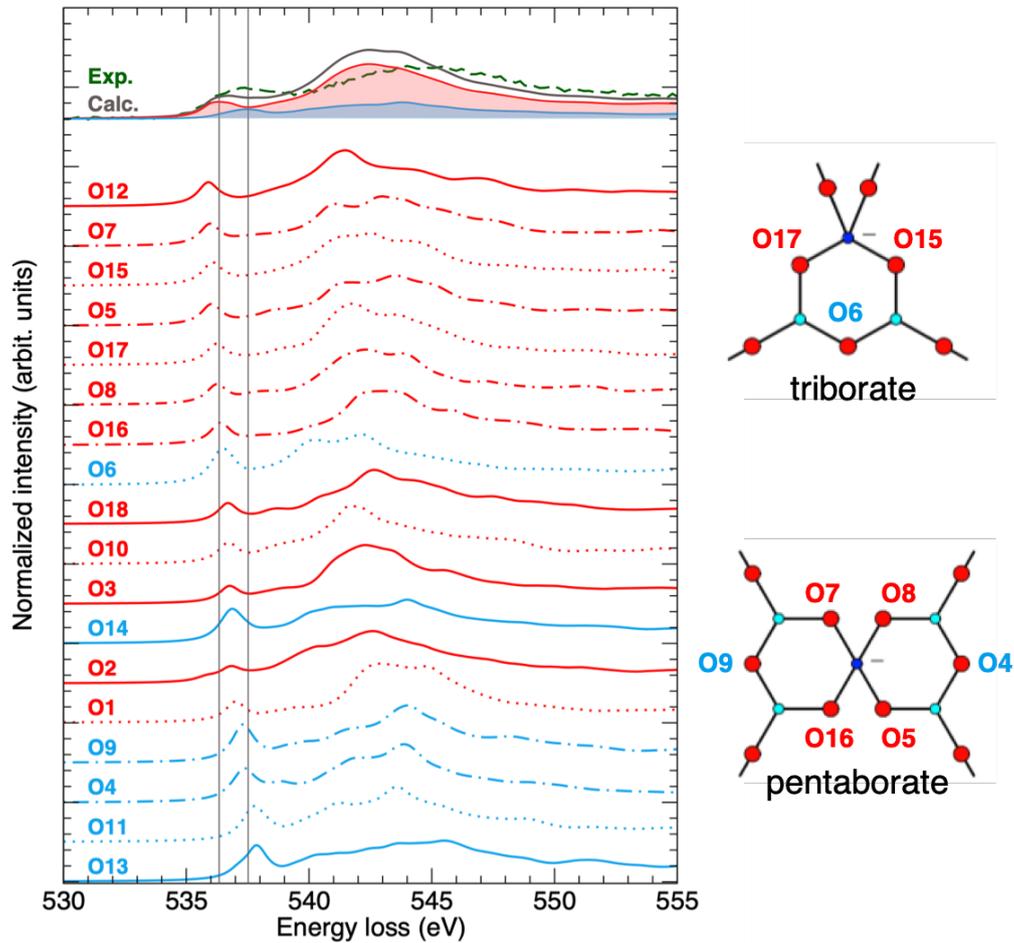


Figure 4.18 – Décomposition du spectre XANES au seuil K de l'oxygène dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ en contribution des différents oxygènes non-équivalents de la structure cristallographique (gauche). Les oxygènes de type $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$ sont représentés en rouge, et ceux de type $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$ sont en bleu. Les contributions moyennes de chaque type d'oxygènes pontants au spectre total (gris) ainsi que le spectre XRS expérimental (vert) sont donnés pour comparaison. Les lignes verticales grises servent de guide visuel. Les courbes en pointillés correspondent aux oxygènes au centre d'agencements triborates, celles en tiret correspondent aux oxygènes au centre des structures pentaborates, et les courbes en trait plein sont des oxygènes partagés par plusieurs superstructures. Des représentations schématiques des superstructures triborates et pentaborates sont indiquées pour une meilleure visualisation (droite).

phique, dont les environnements atomiques sont donnés en annexe (cf. Annexe B)¹. On constate que, si en moyenne les oxygènes liés à deux bores tri-coordonnés apparaissent effectivement à plus haute énergie que les oxygènes liés à un $^{[3]}\text{B}$ et un $^{[4]}\text{B}$, il y a un recouvrement des deux contributions moyennes plus important pour ce borate de lithium que pour $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. L'écart en énergie (*chemical shift*) entre le premier oxygène de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ et le premier oxygène de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$ est d'environ 0.6 eV dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ contre environ 1 eV dans $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. Cette différence de *chemical shift* entre les différents types d'oxygène dans les borates de sodium et de lithium se retrouve par exemple dans les métaborates alcalins, avec un écart en énergie entre BO et NBO d'environ 1.4 eV dans LiBO_2 et de presque 2 eV dans NaBO_2 . Ce phénomène, également observable dans les silicates, (cf. paragraphe 4.1.2), pourrait être lié aux différences d'électro-négativité du lithium (0.98) et du sodium (0.93) qui modifieraient les répartitions des densités électroniques des autres atomes.

Parmi les oxygènes pontants, il semble donc possible de distinguer les oxygènes liés à deux bore de même coordination ($^{[3]}\text{B}$ ou $^{[4]}\text{B}$) de ceux liés à deux atomes de bore de coordinations différentes. Les composés $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ et $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ présentent deux types d'oxygènes pontants ($^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$ et $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$), et nécessiteraient d'être comparés à un composé comprenant des oxygènes partagés entre deux unités BO_4 afin de déterminer si la position en énergie de la contribution d'un oxygène est liée à la coordination de ses voisins ou si c'est la symétrie de son environnement qui joue un rôle prépondérant (deux bores de même coordination ou non). Les compositions diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) présentent quant à elles le troisième type d'oxygènes pontants, correspondant à un atome d'oxygène lié à deux $^{[4]}\text{B}$. En particulier, le tetraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est constitué d'agencements triborates et di-triborates, et présente donc les trois types d'oxygènes pontants possibles dans sa structure. La figure 4.19 présente la décomposition du spectre XRS au seuil K de l'oxygène dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en contributions des oxygènes inéquivalent de la structure cristallographique, dont les environnements atomiques sont donnés en annexe (cf. Annexe B). Visuellement, la contribution moyenne des oxygènes liés à deux $^{[4]}\text{B}$ commence à contribuer au spectre XRS total à partir de 537 eV, c'est-à-dire à une énergie similaire à celle du pic π^* de la contribution moyenne des oxygènes liés à deux $^{[3]}\text{B}$.

Afin de déterminer si la distinction entre les oxygènes $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ et les autres oxygènes pontants est généralisable, on peut comparer $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à un composé boraté présentant également des oxygènes $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est un borate de lithium de même teneur en alcalin que $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et présentant également deux unités BO_4 partageant un oxygène, ce qui en fait donc un candidat intéressant pour une comparaison avec $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dont la décomposition en oxygène est donnée en annexe (cf. Annexe B), la situation est un peu différente de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. La contribution de l'oxygène lié à deux $^{[4]}\text{B}$ apparaît à la même énergie que celle des oxygènes liés à un $^{[3]}\text{B}$ et un $^{[4]}\text{B}$. Plusieurs raisons peuvent être proposées pour expliquer ce phénomène. La pre-

1. Les données XANES présentées ici sont issues des travaux de G. Lelong *et al.* sur les borates de lithium [117]. Les mesures XRS effectuées sur les borates de sodium ayant été réalisées à faible valeur de q , l'influence de la contribution monopolaire sur les spectres XRS théoriques et expérimentaux au seuil K de l'oxygène est ici négligeable et permet une comparaison directe entre les données XANES et XRS.

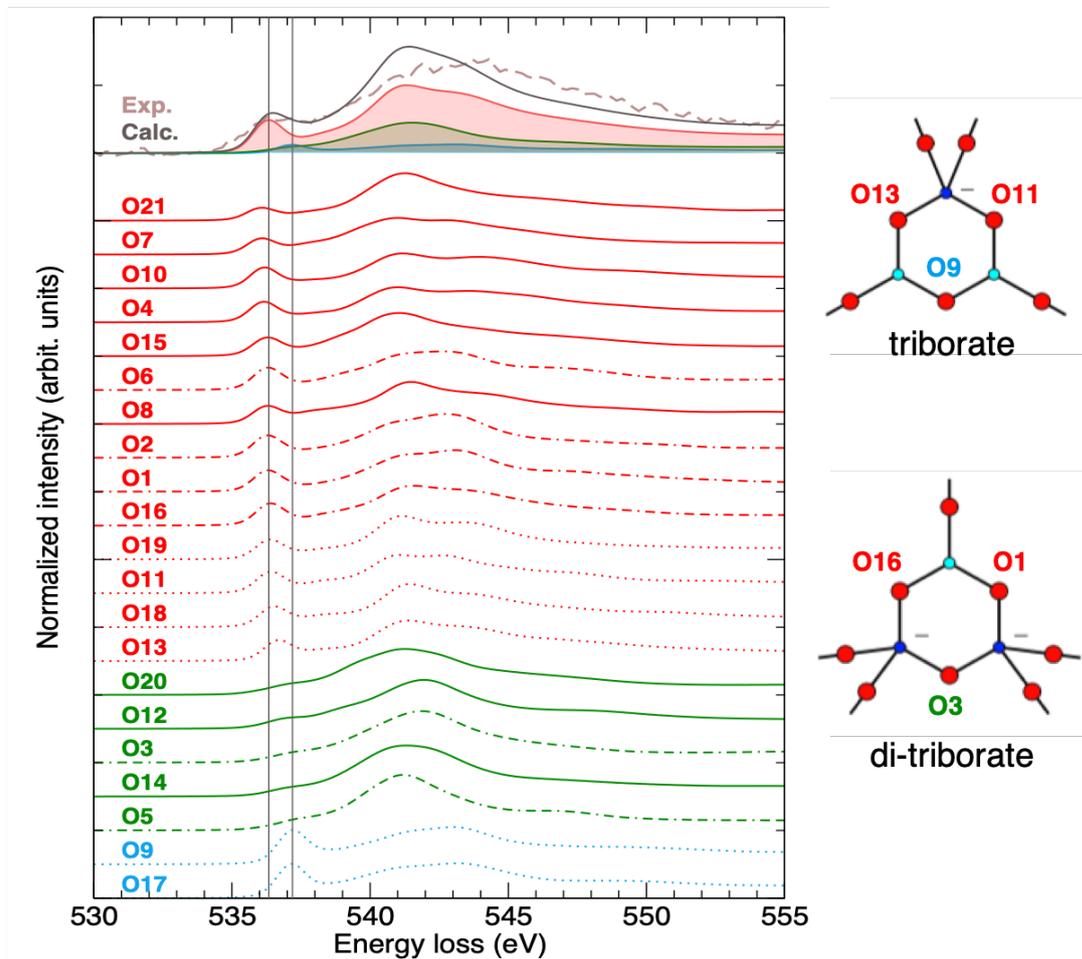


Figure 4.19 – Décomposition du spectre XRS au seuil K de l'oxygène dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en contribution des différents oxygènes non-équivalents de la structure cristallographique (gauche). Les oxygènes de type $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$ sont représentés en rouge, ceux de type $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$ sont en bleu, et les oxygènes de type $^{[4]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$ en vert. Les contributions moyennes de chaque type d'oxygènes pontants au spectre total (gris) ainsi que le spectre XRS expérimental (marron) sont donnés pour comparaison. Les lignes verticales grises servent de guide visuel. Les courbes en pointillés correspondent aux oxygènes au centre d'agencements triborates, celles en tiret correspondent aux oxygènes au centre des structures di-triborates, et les courbes en trait plein sont des oxygènes partagés par plusieurs superstructures. Des représentations schématiques des superstructures triborates et di-triborates sont indiquées pour une meilleure visualisation (droite).

mière explication tient à la structure de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ qui est entièrement constitué d'unités diborates, ce qui entraîne des contraintes importantes en termes d'angles et de longueurs de liaison et peut donc avoir un effet sur la position en énergie du spectre des différents oxygènes. Une autre hypothèse tient à l'influence de la nature du lithium qui diffère de celle du sodium, influence qui a déjà été évoquée précédemment. L'écart en énergie entre les contributions des $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ et des $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$ ou des $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ étant inférieure à 1 eV dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, elle est a priori encore plus faible dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ce qui pourrait expliquer la superposition des signaux des différents oxygènes dans le composé au lithium.

La question peut se poser de si cet effet de décalage en énergie est réel ou est lié aux effets d'excitation qui peuvent varier d'un oxygène à l'autre. Pour cela on peut s'intéresser aux DOS des oxygènes de $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ calculées sur un système dans son état fondamental, de sorte à s'affranchir des effets d'excitation.

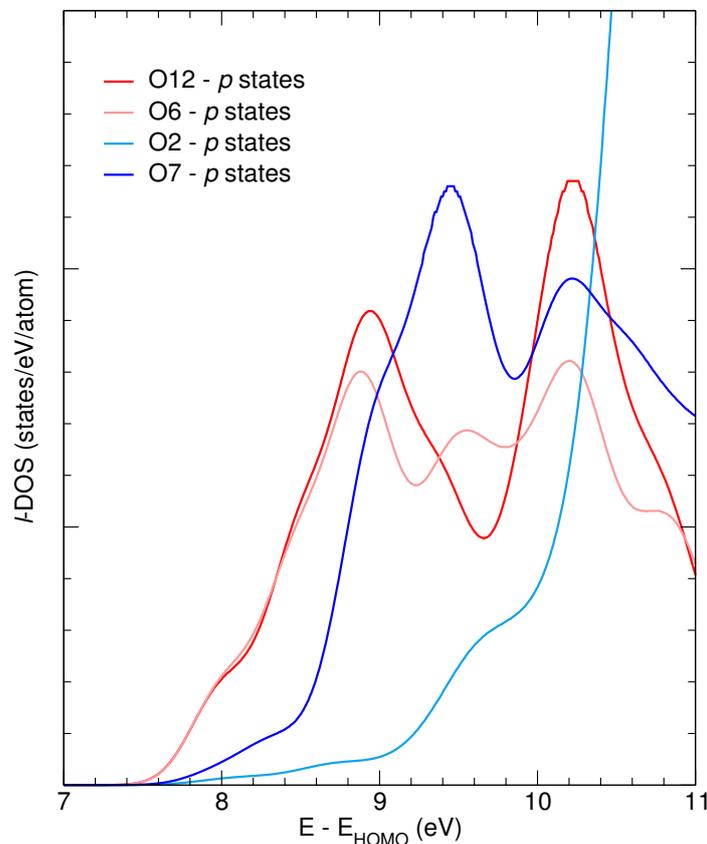


Figure 4.20 – DOS moyennes des états $2p$ de quatre atomes d'oxygène de $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, calculées pour un système dans son état fondamental. Les oxygènes O12 (rouge) et O6 (rouge clair) sont de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ et les oxygènes O2 (bleu) et O7 (bleu clair) sont de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$. La numérotation des oxygènes est identique à celle utilisée pour le calcul des spectres XRS de chaque oxygène de $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$.

La figure 4.20 présente les DOS des états $2p$ de deux oxygènes de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$, O6 et O12 (en rouge), et de deux oxygènes de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$, O2 et O7 (en bleu). On constate que, malgré l'absence du trou de cœur sur un oxygène du composé, la densité d'états $2p$ à basse énergie est plus importante pour les oxygènes de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ que pour les oxygènes de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$. L'oxygène est donc sensible aux variations

de son environnement électronique selon qu'il est lié à deux $^{[3]}\text{B}$ ou à un $^{[3]}\text{B}$ et un $^{[4]}\text{B}$. L'effet du trou de cœur s'ajoute à ces différences d'environnement électronique et est responsable d'un décalage en énergie des états des différents oxygènes en fonction de leur distance à l'absorbeur. Pour les oxygènes de type $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ qui ne présentent pas d'états π^* , l'écart en énergie avec les oxygènes de type $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ peut s'expliquer par le fait que leurs premiers états vides accessibles correspondent aux orbitales σ^* des liaisons B-O qui sont à plus haute énergie que les orbitales π^* . Ce phénomène peut être partiellement compensé par le décalage vers les plus basses énergies des orbitales σ^* dans les unités BO_4 par rapport à l'énergie de ces mêmes orbitales dans les unités BO_3 .

Au vu de la décomposition en oxygènes inéquivalents, on constate que les unités superstructurales sont difficiles à suivre puisqu'elles correspondent à des spectres relativement larges constitués des plusieurs signatures se superposant les unes aux autres. Il est néanmoins possible de distinguer les différents types d'oxygène en fonction de l'énergie à laquelle ils commencent à contribuer de manière notable au spectre total. L'oxygène semble en effet sensible à la symétrie de son environnement électronique, l'asymétrie de son environnement électronique tendant à faire ressortir la contribution de l'oxygène considéré à plus basse énergie. Cela se traduit de manière schématique par une contribution des $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ sortant plus basse énergie (environ 536 eV), suivie de celle des $^{[3]}\text{B-O-}^{[3]}\text{B}$ (environ 537 eV) puis de la contribution des $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ (537-540 eV) (cf. Fig. 4.21).

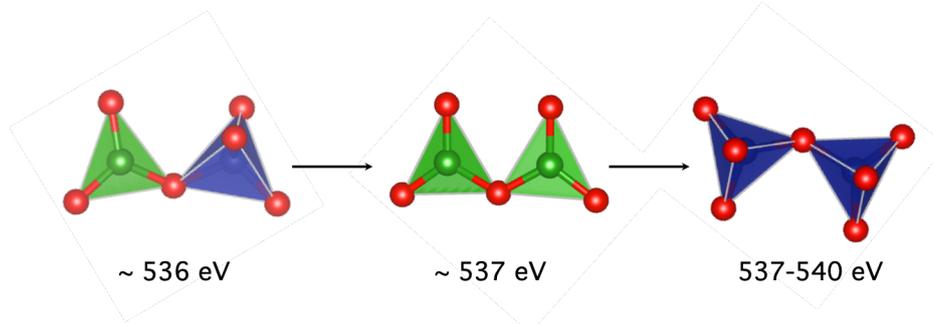


Figure 4.21 – Représentation schématique de l'ordre d'apparition des contributions des différents types d'oxygènes pontants dans les borates alcalins.

La distinction entre les différentes contributions dépend alors de la sensibilité de la mesure en terme de résolution expérimentale et de l'écart en énergie entre les différents oxygènes qui peut être plus ou moins prononcé en fonction de la composition chimique du composé étudié.

4.2.4.2 Existe-t'il des signatures spectrales caractéristiques des unités superstructurales ?

La possibilité de distinguer des oxygènes pontants en fonction de la nature de leurs voisins démontre une certaine sensibilité de l'oxygène à un ordre à moyenne distance, puisque la nature des unités structurales se partageant un oxygène pontant dépend directement des unités superstructurales qui constituent le composé. On peut alors se

demander si il est possible de mettre en évidence des signatures spectrales caractéristiques de certaines unités superstructurales. Pour cela nous nous sommes intéressés aux unités triborates présentes dans de nombreux composés boratés.

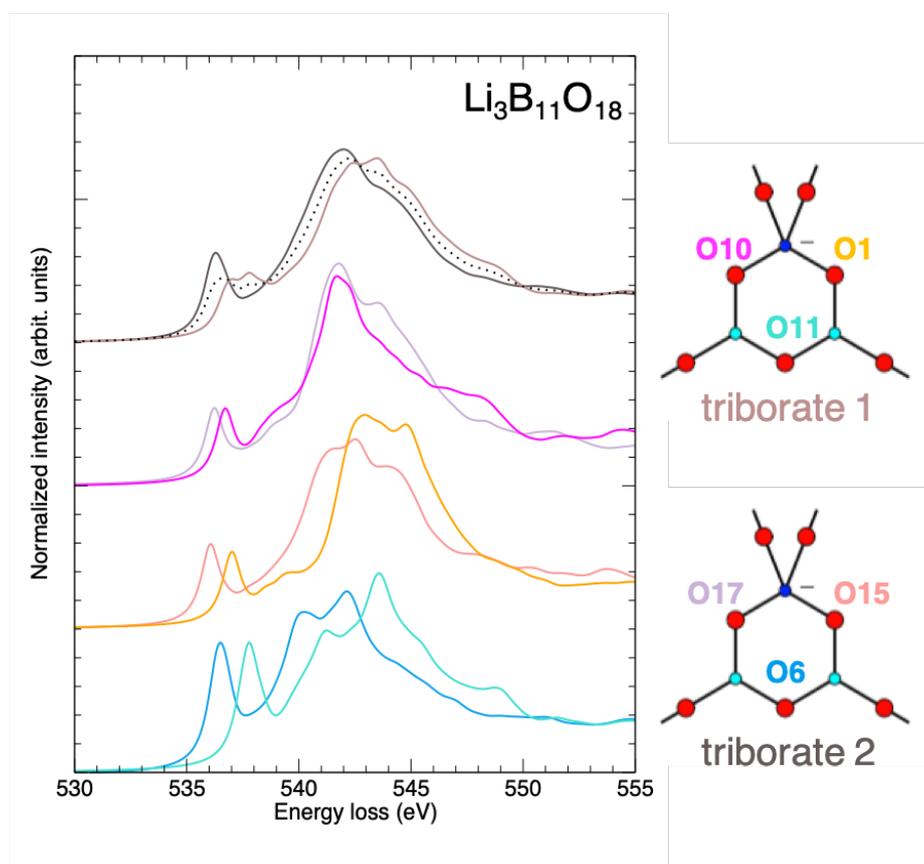


Figure 4.22 – Comparaison entre les spectres XANES (gauche) des oxygènes au centre de deux unités triborates dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$. Les oxygènes O6 (bleu clair) et O11 (turquoise) sont des oxygènes de type ${}^3\text{B-O-}{}^3\text{B}$ et les oxygènes O1 (orange), O15 (rouge clair), O10 (magenta) et O17 (violet clair) sont de type ${}^3\text{B-O-}{}^4\text{B}$. Les spectres moyens des unités triborates 1 (marron) et 2 (gris foncé) sont également représentés, de même que le spectre moyen de ces deux unités (pointillé). Les unités triborates 1 et 2 sont représentées schématiquement pour servir de guide visuel (droite).

Si on s'intéresse à la forme des spectres des oxygènes au centre de deux unités triborates dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ (cf. Fig. 4.22), on constate que les oxygènes ayant des positions équivalentes (par exemple O1 et O15) présentent des seuils K de forme globale similaire, les différences d'intensité relatives des différentes structures pouvant s'expliquer par des variations d'angles et de longueurs de liaisons entre les deux unités superstructurales. Il est à noter que pour les deux unités triborates étudiées, les deux oxygènes de type ${}^3\text{B-O-}{}^4\text{B}$ appartenant à la même unité (par exemple O1 et O10) ont des seuils K de forme différente alors qu'on pourrait s'attendre à ce que ces oxygènes aient un rôle parfaitement symétrique. En réalité, les unités triborates ne sont pas parfaitement planes et présentent une distortion dont l'impact se ressent sur la forme des spectres des oxygènes ${}^3\text{B-O-}{}^4\text{B}$.

Compte tenu des ressemblances entre les spectres des différents oxygènes, on pour-

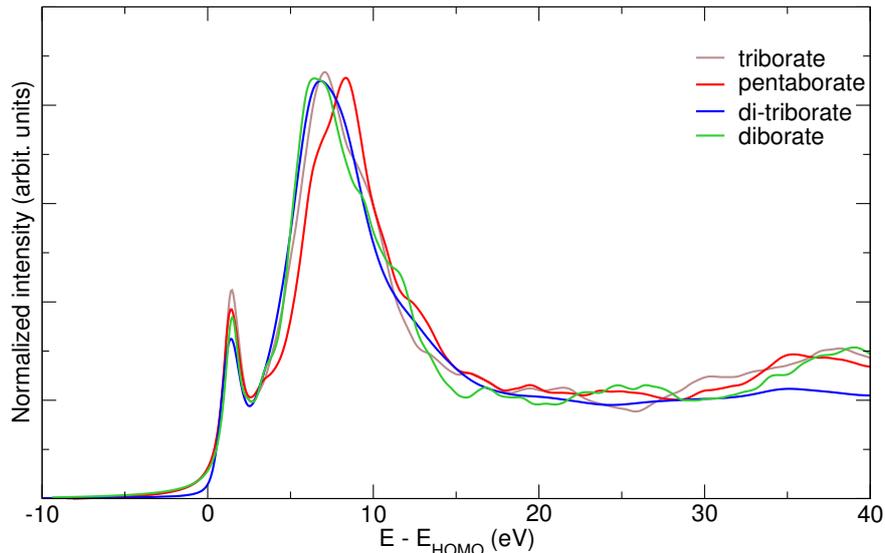


Figure 4.23 – Comparaison entre les spectres XANES des unités triborate (marron), pentaborate (rouge) de $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$, d’une unité diborate (vert) de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et le spectre XRS d’une unité di-triborate (bleu) de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Les spectres sont recalés de sorte à aligner les pics π^* .

rait s’attendre à obtenir des spectres moyens similaires pour les unités triborates 1 et 2. On constate que ces deux unités triborate présentent effectivement des spectres moyens relativement proches, constitué d’une structure à basse énergie relativement fine puis une structure à plus haute énergie plus large et plus intense. Néanmoins, les *chemical shift* entre les oxygènes d’une même unité diffèrent entre les unités triborate 1 et 2. De fait, les spectres moyens présentent certaines différences, en particulier sur la structure à basse énergie qui est constituée d’un unique pic pour l’unité triborate 2 contre deux pics pour l’unité 1. Il semble donc difficile de déterminer une forme de spectre réellement caractéristique de cette unité superstructurale. La forme globale du spectre des unités 1 et 2 étant classique d’un composé présentant des unités BO_3 et BO_4 .

En outre, si on s’intéresse maintenant à la contribution moyenne de ces deux unités triborates dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$, on constate qu’on perd en finesse des structures spectrales. Cela rend encore plus difficile le fait de trouver une signature spectrale spécifique aux unités triborates, et de distinguer cette contribution de celles d’autres unités contenant des unités BO_3 et BO_4 , nous reviendrons sur ce deuxième point dans la suite de ce paragraphe. Il paraît donc difficile de distinguer des unités superstructurales à partir des l’étude des seuils K de l’oxygène. Cela est encore plus vrai sur des composés amorphes pour lesquels les grandes distributions d’angles et de longueurs de liaison vont davantage lisser les différences entre les signaux correspondant aux différentes unités superstructurales et à leurs moyennes.

Si on compare maintenant les spectres XANES et XRS correspondant à différentes unités superstructurales (cf. Fig. 4.23), issues de borates de lithium et de sodium, on constate qu’ils présentent de légères différences dans les intensités relatives des différentes structures spectrales, mais qu’ils ont des formes générales très similaires. Il paraît donc difficile de différencier ces unités superstructurales, en particulier si la résolution expérimentale ne permet pas de séparer les structures fines qui différencient ces spectres. Pour des composés cristallins, le calcul permet de séparer les contributions

de chaque unité superstructurale, mais il semble difficile de pouvoir les différencier dans des composés vitreux à partir de mesures expérimentales seules, d'autant que ces unités peuvent être décalées en énergie faisant disparaître les structures fines qui pourraient permettre de les distinguer du spectre moyen. La spectroscopie Raman est en cela plus adaptée que la diffusion Raman des rayons X puisqu'elle permet de distinguer les différentes unités superstructurelles en fonction de leurs fréquences de vibration, fréquences qui diffèrent d'une unité à l'autre.

4.3 Autres signatures spectrales de l'oxygène dans les oxydes

4.3.1 L'oxygène dans les borosilicates

Après avoir étudié des borates et des silicates de lithium, il était naturel de regarder l'évolution de ces signatures lorsque l'on mélange ces deux formateurs de réseau aux caractéristiques différentes.

Les borosilicates cristallins étudiés ici présentent un réseau constitué d'un enchaînement d'unités structurales tétraédriques BO_4 et SiO_4 . A la différence des borates et des silicates alcalins, les oxygènes pontants en présence peuvent être liés à deux formateurs de même nature chimique (Si-O-Si et B-O-B) ou chimiquement différents (Si-O-B). Deux borosilicates de calcium ont été choisis afin de couvrir les quatre arrangements atomiques possibles pour l'atome d'oxygène et ses deux voisins : Si-O-Si, Si-O-B, B-O-B, et Ca-O-Si/B.

Les structures cristallographiques de ces deux composés sont présentés dans la figure 4.24. $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a une structure orthorhombique constituée d'un réseau entièrement polymérisé, formant des anneaux constitués d'unités BO_4 et SiO_4 . On distingue trois environnements possibles pour l'oxygène dans ce composé : Si-O-Si, Si-O-B et B-O-B. $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ se présente sous la forme de plans infinis composés d'un enchaînement d'unités BO_4 et SiO_4 . Afin d'assurer la neutralité du système, un oxygène d'une unité BO_4 est non-pontant. Les oxygènes pontants sont quant à eux liés soit à un atome de bore et un atome de silicium soit à deux atomes de bore.

En l'absence de données expérimentales, les spectres XRS du seuil K de l'oxygène présentés pour ces deux composés sont uniquement des spectres théoriques calculés avec des paramètres identiques à ceux utilisés pour calculer les spectres théoriques des borates de sodium ($q = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$). L'écart relatif en énergie entre les spectres de ces deux composés a été obtenu en suivant la méthode décrite dans le paragraphe 2.4.5.3.

Comme on peut le voir sur la figure 4.25, les spectres XRS ont le même type de structures fines à basse énergie que ceux des borates alcalins mais avec une forme générale qui rappelle davantage celle des silicates. La ressemblance entre la forme générale du spectre XRS dans les borosilicates et celle des spectres XRS dans les silicates est probablement liée au fait que les unités structurales de $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ sont des tétraèdres, comme c'est le cas dans les silicates. Si on s'intéresse maintenant à la décomposition de ces deux seuils en différents environnements de l'oxygène, on retrouve la contribution des oxygènes non-pontants dans $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ qui commence environ 1.1 eV

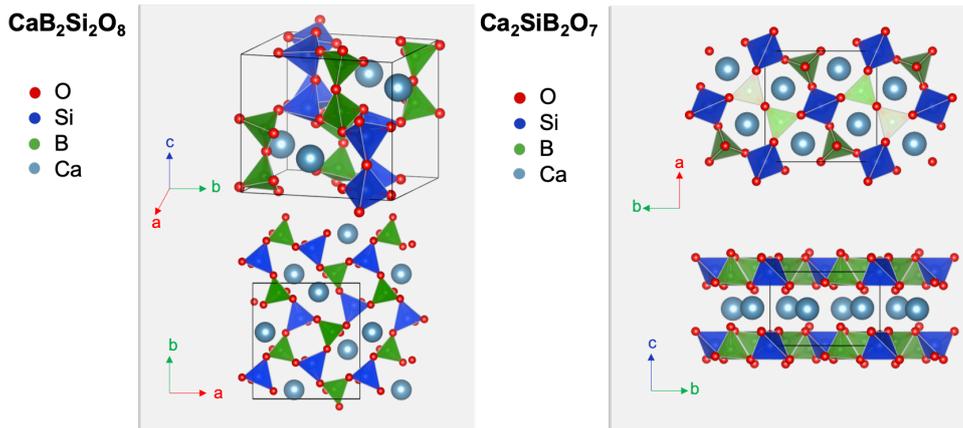


Figure 4.24 – Structures cristallographiques de $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ [63, 151].

à plus basse énergie que celle des oxygènes pontants. En comparant la position relative du début du seuil pour ces deux composés, on constate que ceux-ci sont décalés d'environ 1.5 eV, ce qui correspond principalement au signal des oxygènes non-pontants. Bien que les spectres calculés par DFT ne donnent pas la position exacte en énergie de chaque seuil, cet écart relatif permet de confirmer que les oxygènes non-pontants sont également visibles à basse énergie au seuil K de l'oxygène dans des composés contenant deux formateurs de réseau différents.

Si on s'intéresse maintenant aux contributions des différents oxygènes pontants (cf. Fig. 4.25), on constate qu'elles sont plus difficiles à distinguer. Dans chacun des deux composés étudiés, les contributions majoritaires correspondent aux oxygènes $\text{Si-O-}^{[4]}\text{B}$ qui présentent des formes similaires, bien que dans le cas de $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ cette contribution soit structurée en pics légèrement plus fins que dans $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Les oxygènes liés à deux $^{[4]}\text{B}$ sont visibles au travers d'un épaulement situé à environ 8 eV du début du seuil sur les deux spectres. Seul $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ présente une contribution pour des oxygènes liés à deux atomes de silicium, et dont la forme diffère de celle des oxygènes $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$. Les différences de nature chimique ont une influence sur les longueurs de liaison Cation-O et sur les angles Cation-O-Cation. Ainsi, les unités BO_4^- qui ont tendance à se repousser, présentent des longueurs de liaisons ($d_{\text{B-O}} = 1.61 \text{ \AA}$) et des angles $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{B}$ (136.8°) plus grands que les unités SiO_4 partageant un oxygène ($d_{\text{Si-O}} = 1.45 \text{ \AA}$ et un angle Si-O-Si de 130.3°). Ces différences peuvent expliquer les formes différentes des spectres XRS des oxygènes observées dans $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. On constate également que la position des pics principaux des oxygènes liés à deux silicium coïncident avec les pics des oxygènes $\text{Si-O-}^{[4]}\text{B}$, les rendant indétectables sur le spectre global.

Les différences entre les ordres d'apparition des contributions des oxygènes pontants dans les borosilicates n'est pas sans rappeler les variations observées dans les borates alcalins. Au vu des décompositions en oxygènes des borates de sodium et des borosilicates, il apparaît donc que l'oxygène est sensible à la symétrie de son environnement chimique et électronique. De manière simplifiée, les oxygènes dont l'environnement est asymétrique, que ce soit en terme de nature chimique de ses voisins ou de différence de coordination entre des cations de même nature, tendent à contribuer au spectre total à plus basse énergie que les oxygènes dont l'environnement chimique et électronique est

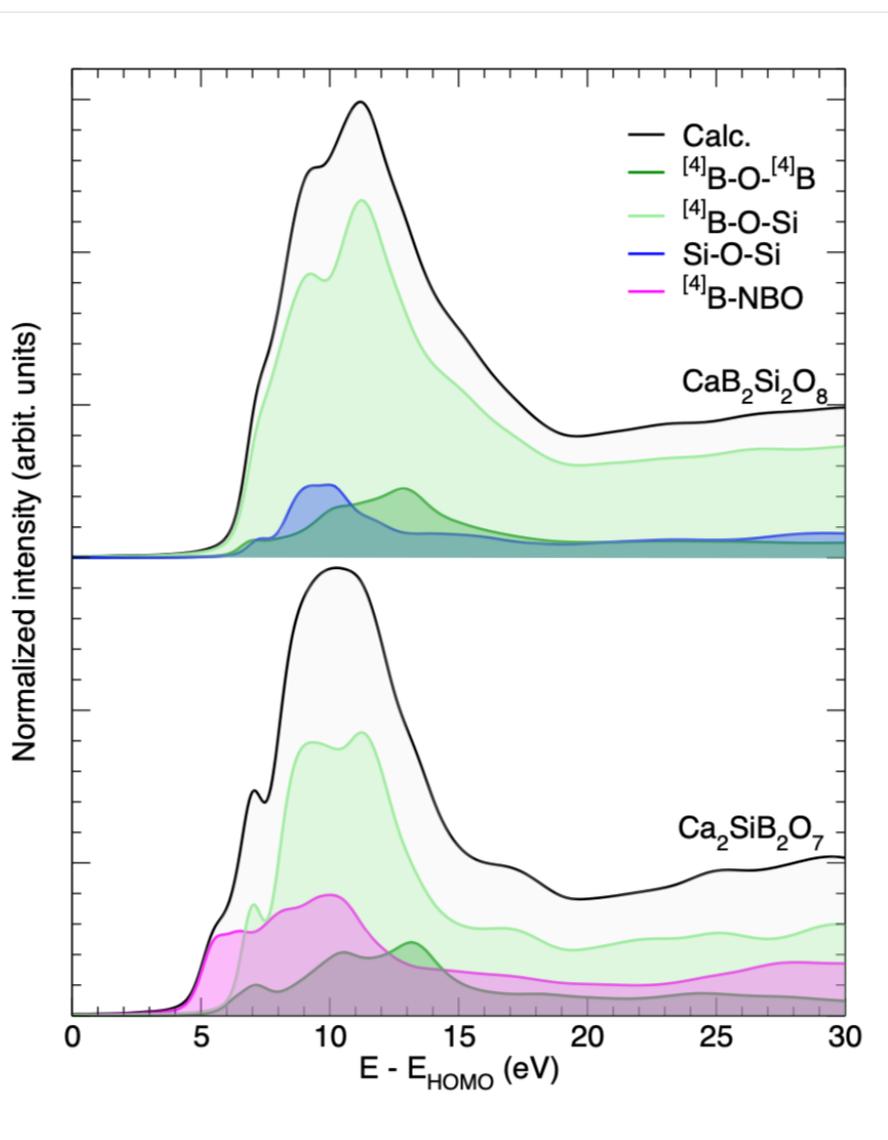


Figure 4.25 – Spectres XRS théoriques au seuil K de l'oxygène dans $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$ ($q=3.37 \text{ \AA}^{-1}$).

parfaitement symétrique. Les oxygènes non-pontants seraient alors un cas particulier de ce comportement, la liaison avec un ou plusieurs cations modificateurs de réseau entrainerait une forte asymétrie d'environnement autour de l'oxygène et serait responsable du décalage de la signature de ces oxygènes vers les plus basses énergies.

Pour finir, il paraît être impératif d'avoir recours aux calculs théoriques pour séparer les différentes contributions et affiner la compréhension des spectres expérimentaux en ses différentes composantes pour des oxydes composés d'au moins deux formateurs de réseau.

4.3.2 Cas d'un oxygène tricluster dans CaAl_4O_7

Dans tous les composés présentés jusqu'à présent, l'oxygène, qu'il soit pontant ou non-pontant était doublement coordonné ($^{[2]}\text{O}$). Toujours dans une optique exploratoire et afin de déterminer s'il était possible de mettre en évidence un oxygène avec une coordination plus importante, nous avons choisi de nous intéresser à CaAl_4O_7 . Cet aluminat de calcium, dont la structure est présentée figure 4.26, possède un réseau entièrement polymérisé constitué de tétraèdres AlO_4 reliés entre eux par les sommets. Ce composé cristallin a la particularité de présenter des oxygènes tri-coordonnés ($^{[3]}\text{O}$) dits oxygènes "tricluster", mis en évidence en 2001 par RMN [186].

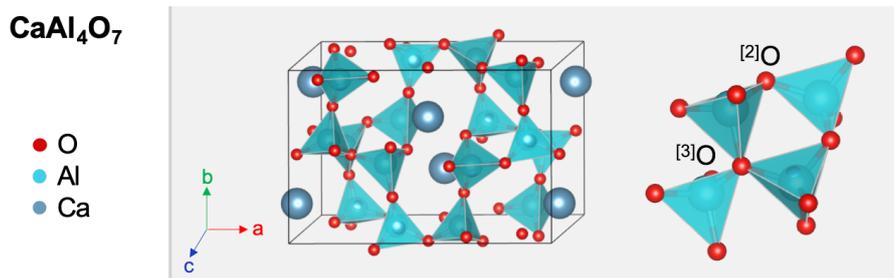


Figure 4.26 – Structure cristallographique de CaAl_4O_7 [6].

La figure 4.27 montre la comparaison entre les spectres XRS expérimentaux et théoriques au seuil K de l'oxygène dans CaAl_4O_7 , le spectre calculé a été décomposé de sorte à séparer la contribution moyenne des oxygènes en coordination deux de la contribution de l'oxygène tricluster. L'oxygène $^{[3]}\text{O}$ donne une contribution à plus haute énergie, soit une signature similaire à ce qui a été observé par S. Lee *et al.* au seuil K de l'oxygène de la phase haute pression d'un verre de MgSiO_3 [111]. Cela laisse à penser qu'il s'agit d'une tendance plus générale, tendance qu'on retrouve également sur les spectres d'absorption au seuil K de l'oxygène des phases haute-pression de GeO_2 et SiO_2 [115,150,176]. La comparaison entre spectres théoriques et expérimentaux permet d'attribuer l'épaule à 535 eV aux $^{[2]}\text{O}$ et celui à 540.5 eV aux $^{[3]}\text{O}$, ce qui rend possible le suivi des deux types d'oxygènes en pression et/ou en température. Il est à noter que l'apparition en énergie des contributions des différents oxygènes au spectre d'absorption suit l'ordre suivant : $\text{NBO} \rightarrow \text{BO} \rightarrow ^{[3]}\text{O}$.

En ce qui concerne la forme de la contribution de l'oxygène tricluster, celle-ci présente une structure constituée de trois pics, soit une forme générale qui ressemble à celle du seuil K de l'oxygène dans des composés ne comportant que des $^{[3]}\text{O}$ comme la

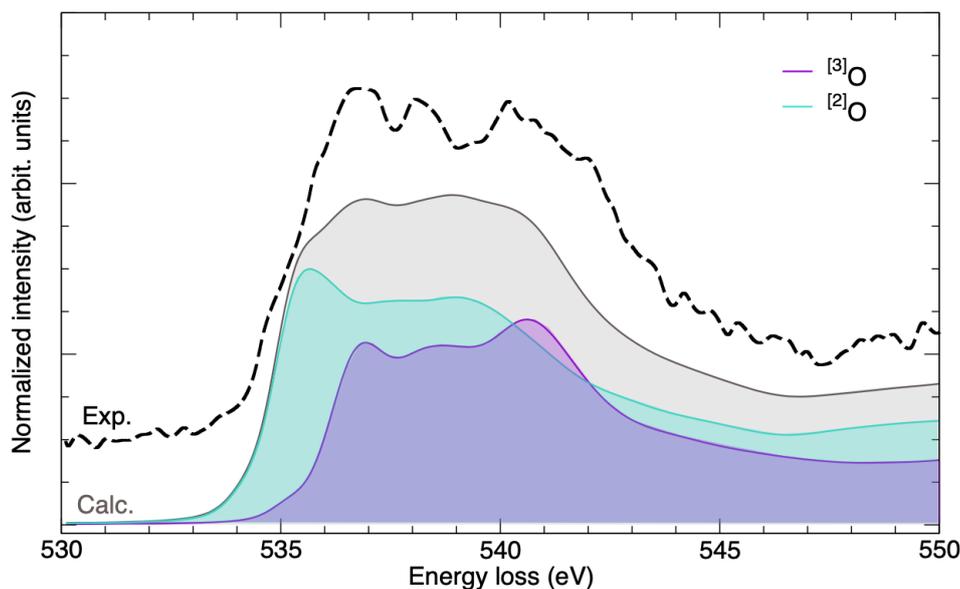


Figure 4.27 – Comparaison entre spectres XRS expérimentaux et théoriques au seuil K de l'oxygène dans CaAl_4O_7 à $q=3.37 \text{ \AA}^{-1}$.

forme rutille de GeO_2 ou la stishovite [89, 150]. Dans ces composés, l'oxygène tricluster est au sommet des octaèdres de coordination du germanium ou du silicium, alors que dans CaAl_4O_7 il est situé au sommet d'un tétraèdre de coordination de l'aluminium. L'appartenance à une unité en trois dimension, qu'elle soit octaédrique ou tétraédrique, semble alors avoir principalement un effet sur les intensités relatives des différents pics plutôt que sur la forme générale du seuil K de l'oxygène. Il est à noter que cela diffère du passage d'une unité triangulaire - de dimension deux -, à une unité tétraédrique - de dimension trois -, transition qui entraîne une modification importante de la forme du seuil K de l'oxygène, comme l'illustre les spectres des oxygènes dans des unités BO_3 et BO_4 .

Les principales signatures aisément détectables de l'oxygène par XRS correspondent donc à des oxygènes présentant des environnements locaux très différents des autres oxygènes du composé, que ce soit lié à un nombre de coordination plus élevé ou à la nature des cations auxquels sont liés les oxygènes considérés. Pour des composés plus complexes et constitués de plus de deux formateurs de réseau, certaines contributions peuvent être distinguées sur les spectres expérimentaux, mais cette différenciation est de plus en plus difficile avec l'augmentation du nombre de constituants qui entraîne une augmentation du nombre d'environnements différents de l'oxygène. Les calculs théoriques apportent alors de précieuses informations en permettant de visualiser la contribution de chaque oxygène inéquivalent de la structure cristalline.

4.4 Conclusion

Ce chapitre est centré sur l'environnement de l'oxygène dans divers oxydes dans des conditions normales de pression et température. Les oxydes binaires dépolymérisés de type $M_2O-B_2O_3$ et M_2O-SiO_2 vitreux et cristallins présentent des signatures spectrales caractéristiques de la présence d'oxygènes non-pontants apparaissant à basse énergie (534 eV) au seuil K de l'oxygène. Cette signature, dont l'intensité dépend de la proportion de NBO dans le composé, a été confirmée à l'aide de calculs DFT qui permettent de séparer les contributions des BO et des NBO. Par ailleurs, la comparaison entre les spectres XRS des composés vitreux et cristallins de même composition a permis d'apporter des informations sur les structures des verres, avec la proposition d'une méthode pour estimer le nombre de NBO dans les verres silicatés et la détermination des proportions de $^{[3]}B$ et $^{[4]}B$ dans les verres boratés.

Les calculs de spectres XRS ont également permis de s'intéresser à d'autres environnements de l'oxygène dans des composés ternaires comme les borosilicates ou dans un aluminat de calcium présentant un oxygène tricluster. En s'appuyant sur des calculs DFT, il a été possible de séparer les contributions des différents oxygènes dans les borosilicates en fonction de la nature des cations auxquels ils étaient liés. En ce qui concerne la signature de l'oxygène tricluster dans $CaAl_4O_7$, celle-ci est visible à haute énergie (541 eV) au seuil K de l'oxygène, ce qui est en accord avec les données expérimentales obtenues sur d'autres composés qui présentent ce type d'oxygène.

Nous avons également pu mettre en évidence deux tendances qui semblent régir l'apparition en énergie des contributions au spectre d'absorption des différents oxygènes cristallographiquement inéquivalents d'un composé. D'une part, plus la coordination de l'oxygène augmente plus sa contribution tend se décaler vers les plus hautes énergies. Ainsi les oxygènes doublement coordonnés sortent à plus basse énergie que les oxygènes tricluster. D'autre part, l'oxygène paraît présenter une certaine sensibilité à la symétrie chimique et électronique de son environnement. Les oxygènes dont l'environnement est asymétrique tendent à apparaître à plus basse énergie que les oxygènes ayant un environnement symétrique, que cette asymétrie soit liée à la nature chimique des cations voisins de l'oxygène ou à leur nombre de coordination. Ce phénomène peut, dans certains cas, permettre de différencier différents types d'oxygènes pontants. Les oxygènes non-pontants peuvent alors être considérés comme un cas particulier de cette tendance, la liaison avec un cation modificateur de réseau plutôt qu'à deux cations formateurs renforcerait l'asymétrie d'environnement de l'oxygène et pourrait expliquer qu'ils contribuent à plus basse énergie dans les spectres d'absorption au seuil K de l'oxygène.

Dans le prochain chapitre, nous allons étendre cette étude de la structure locale des oxydes alcalins à des mesures réalisées *in situ* en pression sur deux borates de lithium partiellement dépolymérisés, afin de mettre en évidence les changements structuraux induits par la pression. Nous nous intéresserons en particulier au rôle des oxygènes dans le comportement des borates alcalins en pression.

Chapitre 5

Borates de lithium sous pression

Le polymorphisme se définit comme l'habilité d'un système à former plusieurs phases cristallines de même composition sous l'application de pression et/ou température. Plusieurs borates alcalins ont déjà été étudiés dans l'optique de mettre en évidence du polymorphisme, que ce soit en température comme $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et NaB_3O_5 [174, 175], ou en pression LiBO_2 [114, 126]. De manière analogue, il est possible de définir la notion de polyamorphisme comme l'habilité d'un système à former plusieurs phases amorphes de même composition en pression et/ou température. Les études réalisées par S. Lee *et al.* au début des années 2000 ont montré l'existence d'un phénomène de polyamorphisme dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ ainsi que dans deux borates alcalins vitreux : $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en pression seule [108, 109]. Ces trois verres boratés étant tous entièrement polymérisés, on peut donc se demander si le polyamorphisme est affecté par le degré de polymérisation de la structure. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc à l'étude du poly(a)morphisme des phases cristallines et vitreuses de même composition de deux borates de lithium partiellement polymérisés, en nous appuyant sur les résultats présentés dans le chapitre précédent pour l'interprétation des données XRS au seuil K du bore et de l'oxygène mesurées pour deux composés boratés.

5.1 Polyamorphisme des borates alcalins

Les études de S. Lee *et al.* sur $v\text{-B}_2\text{O}_3$, puis sur $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ont permis de mettre en évidence l'existence d'un polyamorphisme pour les borates alcalins entièrement polymérisés [106, 108, 109]. Dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$, ce changement de structure se traduit par la formation progressive d'unités BO_4 dans le composé (cf. Fig 5.1) qui est entièrement constitué d'atomes de bore tri-coordonnés à pression ambiante [106]. Ce phénomène de densification serait lié à la recombinaison des oxygènes d'anneaux boroxol superposés de sorte à former des unités BO_4 reliées entre elles par des oxygènes triclusters [106].

En ce qui concerne les deux borates alcalins étudiés en pression par S. Lee *et al.*, $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, il est possible de distinguer deux comportements différents en pression en fonction de la nature de l'alcalin présent dans le composé. Le tetraborate de lithium, $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ suit un comportement en pression assez similaire à celui de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ (cf. Fig 5.1), caractérisé par une transformation des unités BO_3 en unités BO_4 au cours de plusieurs étapes de densification, alors que $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ présente une évolution structurale beaucoup plus linéaire sous l'effet de la pression (cf. Fig 5.1).

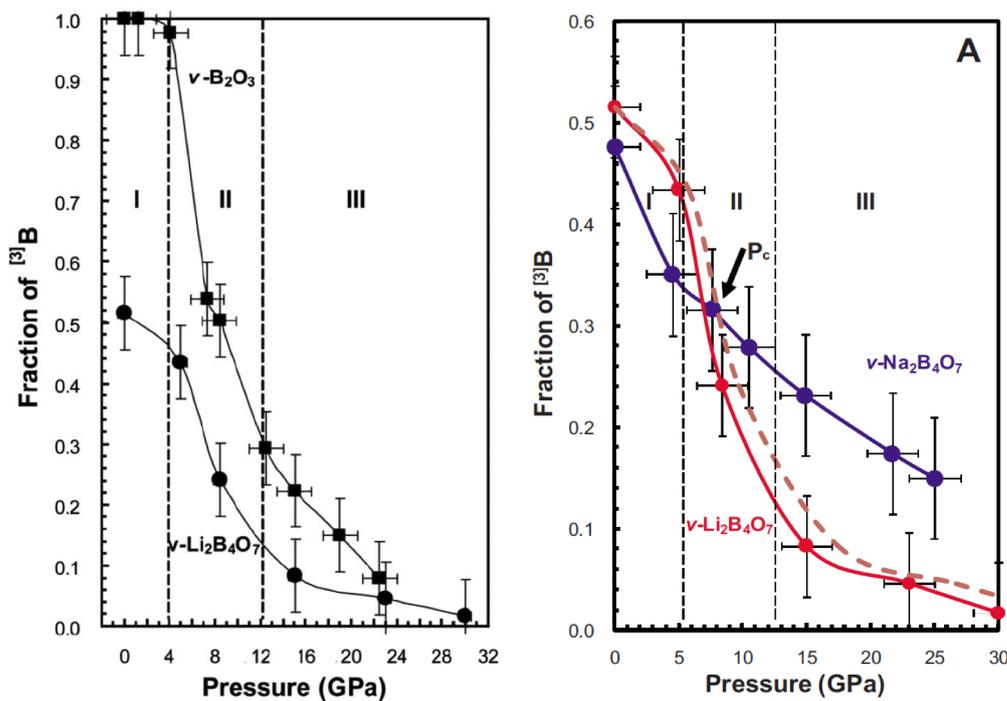


Figure 5.1 – Evolution de la proportion de $^{[3]}B$ dans $v-B_2O_3$ et $v-Li_2B_4O_7$ en fonction de la pression (gauche); Evolution de la proportion de $^{[3]}B$ dans $v-Li_2B_4O_7$ et $v-Na_2B_4O_7$ en fonction de la pression (droite) (*extrait de [108, 109]*).

5.2 Mesures *in situ* en pression

Pour mettre en évidence le poly(a)morphisme dans des borates de lithium comportant des oxygènes non-pontants dans leur structure, deux compositions correspondant respectivement à 50 %mol et à 60 %mol de Li_2O ont été retenues. Ces composés sont les premières phases cristallines partiellement dépolymérisées, synthétisables, présentant une plus forte teneur en lithium que $Li_2B_4O_7$, et pour lesquelles il est possible de former un verre de même composition. Les structures cristallines des deux composés étudiés sont présentées sur la figure 5.2. Le métaborate de lithium $LiBO_2$ a une structure cristalline monoclinique formée de chaînes infinies d'unités BO_3 orientées selon l'axe unique $[100]$, chaque unité triangulaire portant deux oxygènes pontants et un oxygène non-pontant. La composition $Li_6B_4O_9$ a une structure monoclinique composée de chaînes de quatre unités BO_3 orientées selon l'axe unique $[010]$, chaque unité superstructurale comportant trois oxygènes pontants et six oxygènes non-pontants.

$LiBO_2$ et $Li_6B_4O_9$ sont deux borates de lithium partiellement dépolymérisés qui présentent néanmoins des problématiques structurales différentes. Le métaborate de lithium $LiBO_2$ présente des structures cristallines et vitreuses qui diffèrent fortement au niveau local, le cristal étant entièrement constitué d'unités BO_3 alors que le verre contient environ 35 % d'unités BO_4 [9, 116]. A l'inverse, verre et cristal de $Li_6B_4O_9$ sont très similaires d'un point de vue local et présentent un plus fort degré de dépolymérisation que $LiBO_2$. La comparaison entre ces deux compositions renseigne donc à la fois sur l'influence du degré de polymérisation sur le poly(a)morphisme des borates de lithium, mais également sur le rôle de la structure de départ sur les changements structuraux induits par la pression.

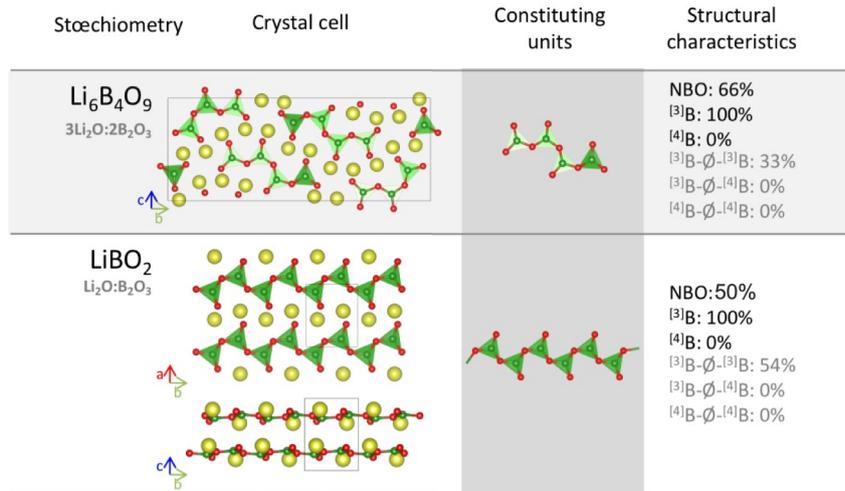


Figure 5.2 – Structures cristallographiques de LiBO_2 [223] et $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ [156].

Les mesures de spectres XRS en pression ont été réalisées *in situ* en cellule à enclumes de diamant (CED), sans milieu transmetteur de pression, sur ID20 à l'ESRF. La cellule utilisée pour les mesures est une cellule panoramique sur laquelle ont été montés des diamants de culasse $500\ \mu\text{m}$. Les joints en beryllium ont été indentés à l'ESRF pour obtenir un trou de $150\ \mu\text{m}$. Les données ont été acquises avec une résolution en énergie d'environ $0.7\ \text{eV}$ obtenue grâce à deux monochromateurs, le premier Si(111) et le second Si(311). Les spectres ont été acquis par quatre blocs de 12 analyseurs Si(660) dont deux étaient placés à un angle de diffusion de 26° et les deux autres à un angle de diffusion de 30.5° , soit un moment de transfert moyen de $q = 2.4\ \text{\AA}^{-1}$.

Les mesures de DRX sur poudre en pression ont été réalisées *in situ* en CED, sans milieu transmetteur de pression à l'IMPIC par Benoit Baptiste, le responsable de la plate-forme de DRX. La CED a été montée sur un diffractomètre Rigaku MM007HF équipé d'une anode tournante au Mo ($K\alpha_1 = 0.709319\ \text{\AA}$, $K\alpha_2 = 0.713609\ \text{\AA}$) et d'un détecteur RAXIS4++. Pour chaque pression, la CED a été placée perpendiculairement au faisceau incident et l'acquisition réalisée pendant une oscillation de 10° selon l'axe Φ . Un échantillon de LaB_6 a également été mesuré dans les mêmes conditions expérimentales de sorte à calibrer le programme Fit2D [74] qui est le logiciel permettant d'intégrer les intensités des anneaux de Debye-Scherrer et de générer ainsi les diffractogrammes 1D présentés dans le paragraphe 5.3.1.

5.3 Poly(a)morphisme de LiBO_2 en pression

5.3.1 Polymorphisme de LiBO_2 en pression

Le cristal de metaborate de lithium est un composé partiellement polymérisé constitué d'unités BO_3 agencées en chaînes infinies (cf. Fig. 5.2). A pression atmosphérique, les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène sont caractéristiques de ces unités BO_3 portant un oxygène non-pontant. Au seuil K du bore, un pic π^* très intense situé à environ $194\ \text{eV}$ traduit la présence de $^{[3]}\text{B}$ dans la structure et au seuil K de l'oxygène,

un pic à 534 eV indique la présence d'oxygènes non-pontants [117]. Les mesures XRS réalisées *in situ* à 0 GPa et hors CED sont très similaires, malgré un pic π^* au seuil K du bore nettement moins intense pour le spectre mesuré *in situ* à 0 GPa (cf. Fig. 5.3). Cela peut s'expliquer par le fait que LiBO_2 présente une orientation préférentielle qui exacerbe l'intensité du pic π^* lors des mesures *ex situ* (notées *room conditions*) et que l'utilisation d'une CED a permis de réduire les effets d'orientation du cristal.

A 20 GPa, le seuil K du bore dans LiBO_2 ne présente plus de pic π^* à 194 eV, et la structure σ^* à plus haute énergie est fortement déformée, avec une augmentation importante de l'intensité à 200 eV (cf. Fig. 5.4). Ces changements s'expliquent par une modification de la coordination des atomes de bore dans la structure avec une transition $^{[3]}B \rightarrow ^{[4]}B$ [57, 112]. Le signal à 20 GPa est d'ailleurs très semblable à celui de BPO_4 , fréquemment utilisé comme référence d'un composé uniquement constitué de $^{[4]}B$. En ce qui concerne le seuil K de l'oxygène, celui-ci montre également les marques de ce changement de coordination des atomes de bore avec la disparition du pic à 537 eV caractéristiques des liaisons $^{[3]}B\text{-O}$, et une augmentation de l'intensité à 542 eV (cf. Fig. 5.4). On constate également la disparition du pic caractéristique des NBO, ce qui indique que la structure haute pression de LiBO_2 est entièrement polymérisée. A haute pression, LiBO_2 est donc un composé entièrement polymérisé constitué de tétraèdres BO_4 . La formation de ces unités BO_4 se fait probablement par recombinaison des NBO des chaînes infinies qui constituent LiBO_2 à pression ambiante, les oxygènes non-pontants de chaque unité BO_3 étant situés au dessus d'un atome de bore selon l'axe cristallographique [001] (cf. Fig. 5.5).

D'après les données XRS, LiBO_2 devient donc un composé totalement polymérisé constitué à 100 % de $^{[4]}B$ à haute pression. Afin d'obtenir de plus amples informations sur cette structure, des mesures *in situ* de diffraction des rayons X ont été réalisées sur poudre et sur monocristal. Les mesures de DRX sur poudre, ont mis en évidence l'apparition progressive de la phase haute pression à partir de 2-3 GPa, qui devient la seule phase en présence pour des pressions supérieures à 6 GPa. Ces changements de structure progressifs s'accompagnent d'une augmentation de la symétrie de la maille cristalline de LiBO_2 entre la basse et la haute pression (cf. Fig. 5.6). La phase haute pression ne subit pas de nouvelle transition sous l'application de pressions plus élevées, mais le composé tend à s'amorphiser pour des pressions de l'ordre de 20 GPa, ce qui pourrait expliquer le changement de couleur de la poudre de blanc vers incolore lors de la montée en pression.

5.3.2 Polyamorphisme de $v\text{-LiBO}_2$ en pression

Si on compare maintenant les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène dans le verre et le cristal de même composition à 0 GPa (cf. Fig. 5.7), on constate que les spectres présentent des différences qui sont en accord avec les différences structurales des deux polymorphes. Ainsi, le pic π^* du seuil K du bore dans $v\text{-LiBO}_2$ est moins intense que celui du cristal, ce qui indique la présence de $^{[4]}B$ dans le verre alors que le cristal en est dépourvu. En prenant comme référence le seuil K du bore dans LiBO_2 , on trouve une proportion de $^{[3]}B$ dans $v\text{-LiBO}_2$ de $66 \pm 5\%$, ce qui est cohérent avec les données de la littérature (60 à 70 % de $^{[3]}B$ en RMN, 65 % de $^{[3]}B$ en XRS) [9, 21, 116], les unités BO_4 présentes dans le verre étant pour partie agencées en unités diborates [116]. La présence d'unités BO_4 dans le verre explique également les différences de forme entre les structures σ^* du verre et du cristal. Si on s'intéresse

maintenant au seuil K de l'oxygène, le spectre XRS du verre montre des pics à 534 et 537 eV moins intense que ceux du spectre XRS de LiBO_2 . La présence d'unités BO_4 dans le verre permet de partiellement assurer la compensation des charges des ions Li^+ d'où une plus faible proportion de NBO dans la structure, et donc un pic à 534 eV moins intense. Au seuil K du bore, la présence d'une plus grande quantité d'oxygènes non-pontants dans le cristal pourrait expliquer le léger décalage du pic π^* vers les plus basses énergies en comparaison à la position du pic π^* dans le verre [116].

Si on s'intéresse maintenant aux mesures en pression réalisées au seuil K du bore et de l'oxygène de la structure de metaborate de lithium vitreuse, les spectres XRS ont été mesurés à plusieurs pressions allant de 0 à 30 GPa soit une gamme en pression comparable à celle utilisée par S. Lee *et al.* lors de leurs études sur $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_3\text{O}_7$ [108]. La figure 5.8 montre l'évolution des seuils K du bore et de l'oxygène dans $v\text{-LiBO}_2$ à 0, 6, 10 et 20 GPa. Au seuil K du bore, on constate que l'application de la pression se traduit par une perte d'intensité du pic π^* qui s'explique par une transition progressive de la majeure partie des ^{10}B présents dans la structure à pression ambiante en ^{11}B . A haute pression, le seuil K du bore dans $v\text{-LiBO}_2$ présente toujours un pic π^* permettant d'estimer à 10 ± 5 % la proportion de ^{10}B encore présents dans la structure.

Si on s'intéresse maintenant à l'évolution en pression du seuil K de l'oxygène dans $v\text{-LiBO}_2$ (cf. Fig. 5.8), on constate une diminution progressive de l'intensité des pics à 534 et 537 eV qui correspondent aux pics caractéristiques de la présence de NBO et des liaisons $^{10}\text{B-O}$ dans la structure. En parallèle, on constate une augmentation de l'intensité à 542 eV du spectre XRS au seuil K de l'oxygène avec l'augmentation de la pression, ce qui est cohérent avec l'augmentation du nombre de liaisons $^{11}\text{B-O}$ dans le composé. L'augmentation du degré de polymérisation du réseau boraté a également un impact sur le seuil K du bore avec un léger déplacement du pic π^* vers les plus hautes énergies pour des pressions supérieures à 10 GPa (cf. Fig. 5.8). Le verre tend vers une structure haute-pression présentant un plus fort degré de polymérisation et contenant un taux nettement plus important d'unités BO_4 que sa structure à pression ambiante.

En comparant les spectres XRS au seuil K du bore et de l'oxygène dans le verre et le cristal à haute pression (cf. Fig. 5.9), on constate que si le cristal présente des spectres XRS caractéristiques d'une structure entièrement polymérisée d'unités BO_4 , la structure haute-pression du verre diffère de celle du cristal puisqu'elle contient encore des unités BO_3 . Néanmoins, la ressemblance entre structures σ^* au seuil K du bore et de l'oxygène du verre et du cristal laisse présager des environnements électroniques très proches pour les unités BO_4 de ces deux composés. Auquel cas, les différences entre structures cristalline et vitreuse peuvent s'expliquer par les différences de disponibilité des oxygènes non-pontants entre les structures du verre et celle du cristal qui rendent difficile l'obtention d'un état entièrement constitué de ^{11}B dans le verre.

Les différences de comportement en pression entre le verre et le cristal de même composition chimique peuvent s'expliquer par les différences de structures locales de ces deux composés à pression ambiante. Le cristal étant formé de chaînes infinies de BO_3 portant un NBO par unité structurale, cet oxygène est disponible pour former une liaison avec l'unité BO_3 supérieure lorsque les chaînes se rapprochent sous l'effet de la pression (cf. Fig. 5.5). La formation des unités BO_4 est énergétiquement plus

favorable puisqu'elle permet un empilement atomiques en trois dimensions et s'accorde donc mieux à une diminution du volume de la structure et une optimisation de l'espace de sorte à tendre vers une structure de compacité plus importante. Dans le cas du verre, moins dépolymérisé et plus désordonné que le cristal, la distribution aléatoire des NBO dans la structure ne permet pas forcément la recombinaison NBO-BO₃ entraînant la formation des unités BO₄ sous l'effet de la pression.

5.3.3 Réversibilité des transformations structurales en pression

Les mesures effectuées après décompression mettent en évidence la réversibilité des modifications structurales du verre (cf. Fig. 5.10), que ce soit au seuil K du bore et de l'oxygène. A contrario, les spectres mesurés dans le cristal après décompression diffèrent de ceux mesurés à 0 GPa. Les mesures obtenues après décompression présentent certaines caractéristiques propres à la structure en chaînes infinies de LiBO₂ à pression ambiante, à savoir un pic à 202 eV au seuil K du bore, et deux pics à 534 et 536 eV au seuil K de l'oxygène. Néanmoins, le pic à 197 eV au seuil K du bore et le pic à 540 eV au seuil K de l'oxygène, témoignent de la présence de ¹¹B résiduels dans le cristal récupéré, ces ¹¹B sont un reliquat de la structure haute-pression. Le pic à 530 eV au seuil K de l'oxygène dans LiBO₂ après décompression est attribué à des défauts d'irradiation qui apparaissent sous l'effet du faisceau [55].

Cette réversibilité partielle de la structure cristalline est cohérente avec les mesures de DRX qui indiquent que la structure du cristal n'est pas réversible et pourrait être liée à l'amorphisation partielle de la structure du cristal à très haute pression. Ces zones plus amorphes changeraient de structure avec la décompression alors que les parties du composé ayant gardé un caractère plus cristallin conserveraient un arrangement local similaire à celui obtenu à haute pression. Une autre explication pourrait venir de la manière dont ont été faites les mesures après décompression. Bien que la membrane ait été décomprimée, il peut rester un peu de pression résiduelle au niveau de l'échantillon si la cellule n'a pas été dévissée. La structure cristalline de LiBO₂ transitant sous quelques GPa, s'il restait des zones de pression plus importante, par exemple à proximité des diamants, il pourrait y avoir des domaines cristallins différents en fonction des régions de l'échantillon avec des parties principalement composées de ¹¹B et d'autres qui auraient récupérées la structure en chaînes infinies du composé à l'ambiante. Le verre changeant a priori peu sous quelques GPa, cette hypothèse reste alors en accord avec les mesures XRS effectuées sur v-LiBO₂.

5.4 Poly(a)morphisme de la composition Li₆B₄O₉ en pression

A l'instar de la composition metaborate de lithium, dont le comportement en pression des phases cristalline et vitreuse a été décrite dans le paragraphe précédent, le verre et le cristal à la composition 3Li₂O-2B₂O₃ sont des borates alcalins partiellement dépolymérisés. La teneur en lithium pour cette composition étant plus importante que dans le metaborate de lithium (60 %mol contre 50 %mol), son étude va permettre de mettre en évidence le rôle de la pression et de la teneur en lithium sur la structure des borates de lithium dépolymérisés.

5.4.1 Polymorphisme de $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ en pression

Le cristal de $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ est constitué d'arrangements superstructuraux linéaires formés de quatre unités BO_3 et dont six des neuf oxygènes sont non-pontants (cf. Fig. 5.2). Cela se traduit sur le spectre au seuil K du bore par la présence d'un pic π^* assez intense et au seuil K de l'oxygène par les pics signatures des oxygènes non-pontants à 534 eV et des liaisons $^{[3]}\text{B-O-[3]B}$ à 537 eV (cf. Fig. 5.11). Contrairement à LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ n'a pas été mesuré dans la CED à 0 GPa en raison des différences de rapport signal/bruit qui limitaient la comparaison directe.

A haute pression, la forme du spectre au seuil K du bore dans $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ met en évidence la transition de $80 \pm 5\%$ des $^{[3]}\text{B}$ de la structure en $^{[4]}\text{B}$. La diminution de l'intensité du pic π^* au seuil K du bore s'accompagne d'un décalage du pic vers les plus hautes énergies qui indique une augmentation du degré de polymérisation du réseau boraté, le pic π^* tendant à se décaler vers les plus basses énergies avec l'augmentation du nombre de NBO dans la structure (cf. paragraphe 4.2.1.1). Toujours au seuil K du bore, la forme de la structure σ^* change avec la montée en pression, avec l'augmentation de l'intensité de la structure à 198-199 eV allant de pair avec la plus grande proportion de $^{[4]}\text{B}$ dans la structure. L'augmentation de la polymérisation du réseau boraté se confirme au seuil K de l'oxygène avec la diminution de l'intensité du pic à 534 eV (cf. Fig. 5.11). La structure haute pression de $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ correspond donc à une structure fortement polymérisée dont environ 80 % des unités structurales sont des unités tétraédriques BO_4 . Le maintien d'unités triangulaires BO_3 dans la structure peut s'expliquer par la nécessité de maintenir la neutralité du système. En effet, si tous les atomes de bore étaient tétra-coordonnés, une partie des ions Li^+ de la structure ne seraient pas compensés, à moins d'avoir des tétraèdres BO_4 portant un NBO, ce qui est a priori peu favorable d'un point de vue énergétique par rapport au maintien d'unités BO_3 dans la structure. Il faut donc qu'environ 20 % des bores restent tri-coordonnés de sorte à maintenir un taux de NBO dans la structure suffisant pour assurer la compensation de charge.

A l'image de LiBO_2 , le phénomène de densification est basé sur la recombinaison des $^{[3]}\text{B}$ avec un NBO situé dans l'unité structurale en dessous. Néanmoins, à la différence de LiBO_2 pour lequel cette recombinaison NBO- BO_3 est permise par un simple rapprochement des chaînes, dans $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ les unités doivent d'abord être décalées légèrement les unes aux autres de sorte à aligner NBO et unités BO_3 avant d'être rapprochées (cf. Fig. 5.12).

5.4.2 Polyamorphisme de v- $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ en pression

A pression ambiante, le verre v- $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ présente une structure locale assez proche de celle du cristal de même composition, le spectre XRS au seuil K du bore permettant d'estimer à $96 \pm 5\%$ le taux de $^{[3]}\text{B}$ présents dans le verre à l'ambiante (cf. Fig. 5.13). Le réseau boraté de v- $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ présente une dépolymérisation partielle comme le traduit la présence du pic caractéristique des NBO au seuil K de l'oxygène. En l'absence de mesures *in situ* effectuées sur le cristal à 0 GPa, il est difficile de pouvoir affiner la comparaison entre les structures cristalline et vitreuse à pression ambiante, les rapports d'intensité des différentes structures spectrales pouvant être modifiées par le passage en cellule, comme cela est le cas pour LiBO_2 (cf. paragraphe 5.3.1).

Avec l'augmentation de la pression, on assiste à une évolution de la structure de $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ similaire à celle du cristal de même composition, qui se traduit par la diminution en intensité du pic π^* au seuil K du bore et son décalage progressif vers de plus hautes énergies (cf. Fig. 5.13). Le seuil K du bore présente également un changement de forme de la structure σ^* dont l'intensité à 198-199 eV augmente avec la pression. A l'instar du cristal, $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ subit donc une transformation progressive des unités structurales BO_3 triangulaires en tétraèdres BO_4 . A 20 GPa, le verre ne comprend plus qu'une trentaine de pour-cent de bore tri-coordonnés, soit une proportion un peu plus élevée que dans le cristal, ce qui se traduit par un pic π^* un peu plus intense au seuil K du bore dans $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (cf. Fig. 5.14). Au seuil K de l'oxygène dans $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, on observe une diminution des pics caractéristiques des NBO et des oxygènes liés à des bores tri-coordonnés, ce qui est en accord avec les informations obtenues à partir du spectre XRS au seuil K du bore. Compte tenu de la forte ressemblance entre les spectres à haute pression du verre et cristal de même composition, les deux composés évoluent vers des structures locales similaires, fortement polymérisées et majoritairement constituées d'unités BO_4 .

Après décompression, on constate que $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ retrouve une structure proche de sa structure d'origine comme le confirme les fortes ressemblances entre les spectres XRS aux seuils K du bore et de l'oxygène à 0 GPa et "après décompression" (cf. Fig. 5.15). En l'absence de données pour le cristal après décompression, il n'est pas possible de déterminer si ce comportement en décompression est lié par la composition chimique du composé ou si la réversibilité des modifications structurales est uniquement due à une plus grande plasticité structurale du verre.

5.5 Comportement des borates alcalins vitreux sous pression

5.5.1 Comparaison entre le comportement en pression de $v\text{-LiBO}_2$ et de $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$

Les deux verres étudiés dans le paragraphe 5.3 suivent la même évolution globale avec la pression, à savoir la formation progressive d'unités BO_4 , ce qui augmente la connectivité tri-dimensionnelle du réseau sous l'influence de la pression. Le modèle de densification de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ proposé par S. Lee *et al.* repose sur la recombinaison d'oxygènes avec des unités BO_3 de sorte à former des tétraèdres BO_4 liés par des oxygènes tri-clusters, phénomène facilité par la superposition d'anneaux boroxol dans la structure du verre. Pour des composés présentant une dépolymérisation partielle, nous avons proposé un modèle de densification qui repose principalement sur la recombinaison des NBO avec des unités BO_3 proches dans la mesure où la formation d'unités BO_4 reste compatible avec le maintien de la neutralité du système. Afin de vérifier si ce modèle est valable pour des structures vitreuses, on peut s'intéresser à l'évolution conjointe du taux de ^{11}B dans les verres en fonction de l'intensité mesurée à 534 eV, qui est liée à la présence de NBO dans la structure. Pour les deux composés, le taux d'atomes de bore tri-coordonnés dans la structure du verre évolue conjointement avec l'intensité du pic des NBO, ce qui renforce l'hypothèse d'une densification par recombinaison d'une unité triangulaire et d'un oxygène non-pontant (cf. Fig. 5.16) dans les borates de li-

thium partiellement polymérisés.

Si on regarde plus en détail l'évolution de la structure de $v\text{-LiBO}_2$ et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ avec la pression, on constate que les deux composés ne présentent pas le même comportement en pression (cf. Fig. 5.17). Pour les deux composés, il devrait y avoir assez peu de changements structuraux pendant les premiers 1-2 GPa, à l'image du comportement en pression de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [108]. Sur les premiers GPa, l'effet de la pression se traduirait principalement par un rapprochement progressif des différentes unités structurales, sans formation d'unités BO_4 . L'existence de ce palier ne peut pas être confirmée faute de mesures réalisées à ces pressions, mais son existence semble confirmée par les mesures DRX réalisées sur le cristal de LiBO_2 qui ne montrent pas de changements structuraux autre que des diminutions de paramètres de maille pour des pressions de l'ordre de 1 GPa .

Dans le verre de metaborate de lithium, on observe une transformation des unités BO_3 en unités BO_4 de 2 à 7-8 GPa avant que le taux de $^{[3]}\text{B}$ dans la structure n'atteigne un palier vers 8 GPa (cf. Fig. 5.17). Ce palier peut s'expliquer par le fait que toutes les unités BO_3 à proximité d'un NBO ont été combinés pour former une unité tétraédrique. Un réarrangement atomique est alors nécessaire pour rapprocher des NBO aux unités BO_3 restantes. A partir de 12 GPa, le nombre de $^{[4]}\text{B}$ dans la structure recommence à augmenter, avant de tendre progressivement vers un comportement qui semble asymptotique.

Dans $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, les changements structuraux induits par la pression sont nettement plus abruptes que dans $v\text{-LiBO}_2$ (cf. Fig. 5.17). Entre 2 et 5 GPa, la proportion de $^{[3]}\text{B}$ dans la structure chute brutalement, diminuant d'un tiers environ, ce qui s'explique par une consommation des NBO proches d'unités BO_3 pour former des unités BO_4 dans des proportions importantes dues à la proportion élevée d'unités BO_3 dans la structure du verre. Entre 5 et 10 GPa, le taux de $^{[3]}\text{B}$ et de NBO dans la structure de $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ évolue peu, sous-entendant des réorganisations spatiales ne s'accompagnant pas de la formation d'unités BO_4 mais plus probablement de diminution de longueurs de liaisons et d'angles les unités structurales. A partir de 10 GPa, on observe de nouveau une importante modification de la structure avec une division par deux du nombre d'atomes de bore tri-coordonnés dans la structure. Enfin pour les pressions supérieures à 16 GPa, l'évolution du taux de $^{[3]}\text{B}$ dans la structure semble tendre vers un comportement asymptotique similaire lié à la nécessité de maintenir des unités BO_3 portant des NBO dans la structure de $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ afin d'assurer la compensation de charge, ce qui n'est pas nécessaire dans $v\text{-LiBO}_2$.

Afin de mieux comprendre les changements structuraux ayant lieu dans $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ et $v\text{-LiBO}_2$, il peut être pertinent de s'intéresser à l'organisation spatiale de ces composés et plus précisément à l'occupation volumique des atomes qui les composent.

5.5.2 Lien entre empilement de l'oxygène et changements structuraux en pression

Pour ces deux verres, l'atome qui a le plus grand rayon ionique et qui occupe donc le plus de volume dans la structure est l'oxygène. Les arrangements structuraux de ces composés sont donc contraints spatialement par l'empilement des atomes d'oxygène

dans la structure, les autres atomes s'insérant dans les vides laissés entre les oxygènes [62]. Dans leurs travaux sur les transformations de la structure des verres et des liquides d'oxydes, A. Zeidler *et al.* ont proposé une méthode permettant de relier les changements structuraux des verres sous l'effet de la pression et une grandeur appelée *oxygen packing fraction*, notée η_O , qui représente l'empilement des atomes d'oxygène dans la structure considérée. Pour une structure de réseau donnée, et sous l'effet de la pression, η_O augmente jusqu'à atteindre une valeur η_O^{\max} correspondant à l'empilement maximal permis par la structure dans la configuration de départ. En augmentant encore la pression, les formateurs de réseau doivent progressivement changer de coordination, ce qui se traduit par un nouveau type d'empilement des atomes d'oxygène plus favorable à des structures plus denses. Pour un borate alcalin de la forme $M_xB_yO_z$, η_O est définie par [225] :

$$\eta_O = \frac{V_O \times \rho_n \times c_O}{1 - \sum V_M \times \rho_n \times c_M}, \quad (5.1)$$

où c est la fraction atomique de l'atome (O ou M) considéré, V le volume occupé par cet atome, égal à $\frac{4}{3}\pi r^3$ avec r le rayon ionique de l'atome, et ρ_n la densité numérique. En faisant intervenir la densité ρ plutôt que la densité numérique ρ_n , η_O devient :

$$\eta_O = \frac{V_O \times \rho \times N_{\text{compo}}^O \times \mathcal{N}_A}{M_{\text{compo}} - \sum V_M \times \rho \times N_{\text{compo}}^M \times \mathcal{N}_A}, \quad (5.2)$$

où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro, M_{compo} la masse molaire du composé et N_{compo} le nombre d'atomes (O ou M) considérés dans le composé (par exemple $N_{\text{B}_2\text{O}_3}^O = 3$).

D'après A. Zeidler *et al.*, le comportement d'un borate alcalin vitreux en pression peut être prédit à partir du comportement de v-B₂O₃ établi à partir des travaux de S. Lee *et al.* [112, 225]. En utilisant l'équation 5.2, il est possible de calculer η_O à pression ambiante pour v-B₂O₃, v-LiBO₂ et v-Li₆B₄O₉ (cf. Tableau 5.1). Le volume ionique de l'oxygène pouvant varier en fonction de son environnement, il a été choisi selon les valeurs proposées par A. Zeidler *et al.* en fonction de s'il appartient à une unité BO₃ ($r_O = 1.178 \text{ \AA}$) ou BO₄ ($r_O = 1.207 \text{ \AA}$) [225], quant au rayon ionique du lithium il a été choisi égal à 0.73 \AA [61, 62]. Les valeurs obtenues pour les trois verres considérés sont en bon accord avec les données de la littérature qui donnent $0.32 \leq \eta_O \leq 0.41$ pour des borates de faible concentration en cation modificateur de réseau.

Tableau 5.1 – Paramètres de calcul de la grandeur η_O pour v-B₂O₃, v-LiBO₂ et v-Li₆B₄O₉ à pression ambiante.

Composé	N_{compo}^O	r_O (\AA)	N_{compo}^M	ρ (g.cm^{-3})	M_{compo} (g.mol^{-1})	η_O	coordination moyenne
v-B ₂ O ₃	3	1.178	-	1.8 [226]	68	0.327	3.0
v-LiBO ₂	2	1.187	1	2.24 [116]	49	0.403	3.3
v-Li ₆ B ₄ O ₉	9	1.179	6	2.16 [116]	196	0.377	3.0

Si on s'intéresse au comportement en pression de v-B₂O₃ du point de vue de l'empilement des oxygènes, on constate que pour des valeurs de η_O comprises entre 0.32 et 0.45 (cf. Fig. 5.18), la coordination moyenne des atomes de bore est d'environ trois. A partir de $\eta_O = 0.45$, la coordination des atomes de bore augmente progressivement

pour atteindre 3.9, ce qui se traduit par une valeur de η_O avoisinant 0.54. Si on compare maintenant ces changements structuraux dans v-B₂O₃ à l'évolution du taux de ³B dans le composé avec la pression présentée dans les travaux de S. Lee *et al.* [112], on peut associer l'augmentation de η_O sans changement de coordination du bore au palier existant entre 0 et 5 GPa, qui se traduit probablement par le rapprochement des anneaux boroxol entre eux (cf. Fig. 5.18). A partir de 5 GPa, la proportion de ³B chute brutalement, traduisant la formation d'une grande quantité d'unités BO₄ par formation de liaisons entre des anneaux boroxol superposés, ce qui correspondrait à un empilement des atomes d'oxygène supérieur à la valeur limite 0.45. Entre 7 et 10 GPa, le nombre d'unités BO₃ dans la structure semble stagner, puis diminuer de nouveau avec l'augmentation de la pression, ce qui correspond à l'augmentation progressive de la coordination des atomes de bore en fonction de η_O pour tendre vers un composé entièrement constitué d'unités BO₄.

En considérant que l'évolution du taux de ³B et l'empilement des atomes d'oxygène dans les borates alcalins suivent une tendance similaire à celle de v-B₂O₃, les différences de comportement en pression entre v-LiBO₂ et v-Li₆B₄O₉ peuvent alors s'expliquer par les différences entre les structures des deux verres à l'ambiante (cf. Fig. 5.18 (gauche)). Pour v-Li₆B₄O₉ dont la coordination moyenne des atomes de bore à l'ambiante est proche de celle des atomes de bore dans v-B₂O₃, on peut s'attendre à un comportement en pression très proche de celui de v-B₂O₃. La principale différence vient de l'empilement initial des oxygènes dans v-Li₆B₄O₉ ($\eta_O = 0.377$) qui est plus important que dans v-B₂O₃ ($\eta_O = 0.327$). Les atomes d'oxygène étant plus proches les uns des autres dans v-Li₆B₄O₉ que dans v-B₂O₃, on peut s'attendre à une pression plus faible pour atteindre $\eta_O^{max} = 0.45$ et faire transiter les atomes de bore de ³B à ⁴B pour v-Li₆B₄O₉ que pour v-B₂O₃, ce qui semble se confirmer par les données issues des mesures XRS.

Le verre de metaborate de lithium v-LiBO₂, présente quant à lui une structure avec un taux d'empilement des atomes d'oxygène bien plus important ($\eta_O = 0.403$), ce qui est probablement lié à la présence d'unités BO₄ dans la structure à l'ambiante qui permet un empilement en trois dimensions plus compact que dans le cas d'une structure uniquement constituée d'unités BO₃. Compte tenu de la valeur de η_O à l'ambiante dans v-LiBO₂, on peut s'attendre à des pressions encore plus faibles pour commencer à former de nouvelles unités BO₄ dans la structure, que celles nécessaires pour modifier la structure de v-Li₆B₄O₉. La formation des unités BO₄ dans v-LiBO₂ devrait être moins abrupte que pour v-B₂O₃ et v-Li₆B₄O₉, moins d'unités BO₃ pouvant être rapprochées d'oxygènes non-pontants afin de former des unités BO₄. Les modifications structurales ayant lieu à 1-2 GPa sont probablement limitées par la présence d'unités tétraédriques dans le verre à pression ambiante qui imposent des contraintes topologiques à l'organisation spatiale de v-LiBO₂.

Le comportement en pression de v-Li₆B₄O₉ est suffisamment proche de celui de v-B₂O₃, pour que ce dernier puisse être considéré comme un modèle représentatif du comportement en pression de composés entièrement constitués d'unités BO₃. Afin de déterminer si le comportement en pression de v-LiBO₂ est quant à lui représentatif de composés présentant des unités BO₄ dans leurs structures à pression ambiante, on peut s'intéresser à v-Li₂B₄O₇ et v-Na₂B₄O₇, deux verres de borate alcalins étudiés en

pression par S. Lee et *et al.* et dont les structures à pression ambiante mélangent unités BO_3 et BO_4 [109].

5.5.3 Influence de la pression sur la structure des verres de borates alcalins

Les tétraborates de lithium et de sodium vitreux sont des composés entièrement polymérisés qui contiennent, respectivement, 52 % et 48 % de $^{[3]}\text{B}$ dans leurs structures à l'ambiante. Si on compare leurs comportements en pression à $v\text{-LiBO}_2$, on remarque que $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ suit une évolution similaire à celle du verre de metaborate de lithium sur l'ensemble de la gamme de pression considérée, là où $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ diffère de par son comportement à basse pression (cf. Fig. 5.19 (gauche)). Compte tenu du comportement en pression des autres composés, le taux de $^{[3]}\text{B}$ dans $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ présente probablement un palier autour de 8-10 GPa qui ne peut être confirmé par manque de données dans cette gamme de pression.

A l'image de ce qui a été fait précédemment pour $v\text{-LiBO}_2$ et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (cf. paragraphe 5.5.2), il est possible de calculer l'empilement de l'oxygène η_O dans $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (cf. Tableau 5.2), en prenant un rayon ionique pour les ions Na^+ égal à 1.16 Å [61]. Les deux tétraborates vitreux $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ont des valeurs de η_O qui diffèrent de celles de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ (0.327) et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (0.307), et sont proches de celle de $v\text{-LiBO}_2$ (0.403), puisqu'elles valent respectivement 0.410 et 0.401. La ressemblance de comportement entre $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-LiBO}_2$ en pression (cf. Fig. 5.19 (gauche)) peut donc se justifier en terme d'occupation similaire de l'espace par les atomes d'oxygène à pression ambiante, ce qui va donc avoir une influence similaire sur les modifications structurales possibles dans les deux composés.

Tableau 5.2 – Paramètres de calcul de la grandeur η_O pour $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à pression ambiante.

Composé	N_{compo}^O	r_O (Å)	N_{compo}^M	ρ (g.cm ⁻³)	M_{compo} (g.mol ⁻¹)	η_O	coordination moyenne
$v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7	1.192	2	2.22 [116]	166	0.410	3.48
$v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7	1.193	2	2.37 [96]	196	0.401	3.52

En ce qui concerne $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sa valeur de $\eta_O = 0.401$ à pression ambiante est quasiment identique à celle de $v\text{-LiBO}_2$, ce qui suppose des comportements en pression très proches pour ces deux composés. A partir de 12 GPa, la proportion de $^{[3]}\text{B}$ dans la structure des deux composés est similaire, ce qui laisse présupposer des arrangements atomiques similaires et peut donc justifier des changements structuraux identiques à haute pression. A l'ambiante, le taux de $^{[3]}\text{B}$ dans $v\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est plus proche de celui de $v\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ que de $v\text{-LiBO}_2$, mais le tétraborate de sodium ne présente pas le même comportement que son équivalent au lithium, l'influence de la nature du modificateur de réseau sur la structure des oxydes a été évoquée précédemment (cf. chapitre 4) et pourrait jouer un rôle dans les phénomènes de densification des composés [109], bien que l'absence de données sur d'autres borates de sodium en pression ne permette pas de confirmer le rôle du cation modificateur de réseau dans le comportement en pression des verres boratés.

5.5.4 Arrangements des oxygènes dans les verres de borates alcalins à haute pression

Jusqu'à présent nous avons essayé de comprendre le comportement en pression de différents verres boratés en fonction de l'occupation de l'espace par les atomes d'oxygène (η_O) dans les structures à pression ambiante. En nous appuyant sur l'évolution de η_O en fonction de la pression établie sur v-B₂O₃ par A. Zeidler *et al.* [225], et à la lumière des résultats de spectroscopie, nous avons extrapolé le comportement en pression des borates alcalins vitreux.

L'empilement des atomes d'oxygène est corrélé aux proportions d'unités structurales BO₃ et BO₄ présentes dans la structure, et en s'appuyant sur le comportement de v-B₂O₃, il est possible de déterminer la valeur de η_O dans les borates vitreux à haute pression à partir de la coordination moyenne des atomes de bore n_B^O qui dépend du ratio entre ^[3]B et ^[4]B dans la structure. La plupart des composés constitués d'unités tétraédriques forment des structures stables jusqu'à des empilements η_O d'environ 0.55-0.60 [225], au-delà de quoi les formateurs de réseau tendent à changer de coordination pour permettre des empilements d'oxygènes encore plus compacts à l'image du comportement en pression de SiO₂ et GeO₂, composés dans lesquels les atomes de silicium et de germanium passent en coordination cinq puis six pour approcher une valeur de η_O limite égale à 0.64 qui correspond à la compacité limite d'une organisation désordonnée de sphères dures.

A 20 GPa, la proportion de ^[3]B dans v-B₂O₃ avoisine les 16 %, soit une coordination moyenne $n_B^O = 3.84$, ce qui correspond à une valeur η_O d'environ 0.53. On peut donc s'attendre à transformer des ^[3]B restants en ^[4]B jusqu'à ce que l'empilement des atomes d'oxygène dans la structure dépasse les 0.55, ce qui se vérifie par les mesures XRS réalisées vers 23 GPa et qui donnent un taux de ^[3]B d'environ 8 %. La même évolution est alors attendue pour v-Na₂B₄O₇ et v-LiBO₂ qui présentent des valeurs de n_B^O et donc de η_O similaires à des pressions équivalentes.

La coordination moyenne des atomes de bore dans v-Li₂B₄O₇ à 20 GPa est d'environ 3.94, soit un empilement des atomes d'oxygène, η_O , d'environ 0.55. Ce composé arrive donc dans la zone limite de compacité structurale permise par des unités tétraédriques. Le comportement asymptotique suivi par le taux de ^[3]B dans ce verre pour des pressions allant de 20 à 30 GPa (cf. Fig. 5.19) s'explique alors par le fait que pour augmenter de nouveau l'empilement des oxygènes dans v-Li₂B₄O₇ il faudrait faire augmenter la coordination des atomes de bore de quatre à cinq ce qui paraît fortement défavorable d'un point de vue énergétique.

En ce qui concerne v-Li₆B₄O₉, la coordination moyenne des atomes de bore dans la structure du verre à 20 GPa avoisine les 3.76, ce qui correspond à une grandeur η_O de l'ordre de 0.51. Pour ce composé, bien qu'on pourrait s'attendre à une augmentation du taux de ^[4]B dans la structure sous de plus hautes pression compte tenu de sa valeur de η_O , un compromis structural va probablement se mettre en place entre la formation d'unités BO₄ pour optimiser l'empilement des atomes d'oxygène dans une structure plus compacte et la nécessité de maintenir la compensation des charges positives apportées par les ions Li⁺.

Des processus de densification et d'évolution structurales peuvent donc être proposés pour des verres boratés au lithium et au sodium en couplant coordination moyenne des atomes de bore, suivi des oxygènes non-pontants et calcul de taux d'empilement des oxygènes dans la structure. Pour des borates alcalins dont le cation à un rayon ionique supérieur à celui de l'oxygène (K, Rb, Cs), le comportement en pression pourrait différer des borates de lithium et de sodium, l'élément chimique limitant l'organisation dans l'espace étant cette fois l'alcalin et plus l'oxygène.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux apports de la spectroscopie XRS dans l'étude du comportement en pression de deux borates de lithium partiellement polymérisés, de concentration en Li_2O respectives de 50 et 60 %mol, sous leurs formes cristallines et vitreuses. Des mesures réalisées aux seuils K du bore et de l'oxygène ont permis de mettre en évidence que verres et cristaux de borates de lithium tendaient à former des structures haute-pressions fortement polymérisées et présentant un grand nombre d'unités BO_4 . Les polymorphes vitreux nécessitent de plus hautes pressions pour que les ré-arrangements atomiques permettent par la formation d'unités tétraédriques, probablement en raison d'une distribution des oxygènes non-pontants moins favorable dans les structures vitreuses. En suivant l'évolution de l'intensité du pic des NBO, nous avons pu proposer un processus de densification basé sur la recombinaison des NBO avec des unités BO_3 proches, formant ainsi une unité BO_4 plus adaptée à des structures plus compactes. Pour LiBO_2 dont les structures du verre et le cristal diffèrent fortement à l'ambiante, les environnements des atomes de bore et d'oxygène à haute pression sont assez similaires, malgré la présence d'unités BO_3 à haute pression dans le verre alors que le cristal en est dépourvu. Pour les composés cristallins et vitreux contenant 60 %mol de Li_2O , dont les structures à pression ambiante sont assez similaires, verre et cristal tendent vers la même structure à haute pression, le verre contenant néanmoins une dizaine de pour-cent de ^{11}B supplémentaire dans sa structure haute-pression que le cristal de même composition.

En comparant les verres $v\text{-LiBO}_2$ et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ aux trois autres verres boratés étudiés par XRS et référencés dans la littérature, nous avons pu proposer des hypothèses expliquant le comportement de ces verres en pression, en tenant compte du taux d'empilement des atomes d'oxygène et du ratio entre ^{11}B et ^{10}B dans la structure des verres à pression ambiante. Plus le verre présente une organisation spatiale des oxygènes proche de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et plus leurs comportements en pression sont proches. A l'inverse, des verres dont le taux d'empilement des atomes d'oxygène est bien plus grand que celui de $v\text{-B}_2\text{O}_3$, ce qui s'accompagne d'un pourcentage plus important d'unités BO_4 dans la structure, présentent leurs comportements en pression qui diffèrent de celui de $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Malgré les différences de structure à pression ambiante, les borates de lithium et de sodium semblent suivre une évolution en pression permettant d'optimiser l'agencement des atomes d'oxygène en accord avec les règles d'empilement de sphères dures dans une structure désordonnée et dense.

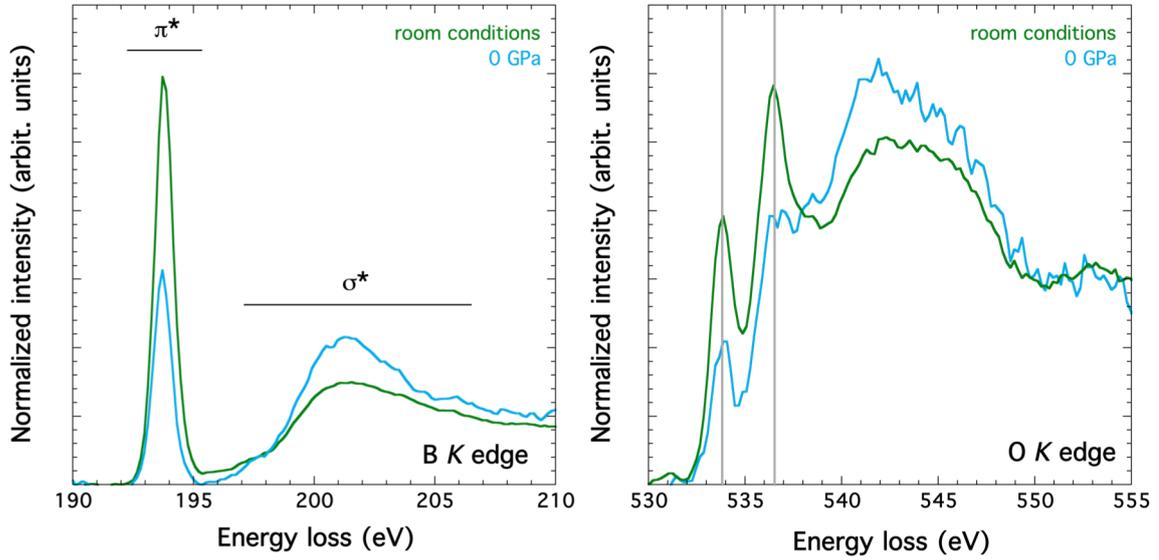


Figure 5.3 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore et de l’oxygène (droite) dans LiBO_2 mesurés *ex situ* (vert), *in situ* en CED et à pression ambiante (bleu clair), mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

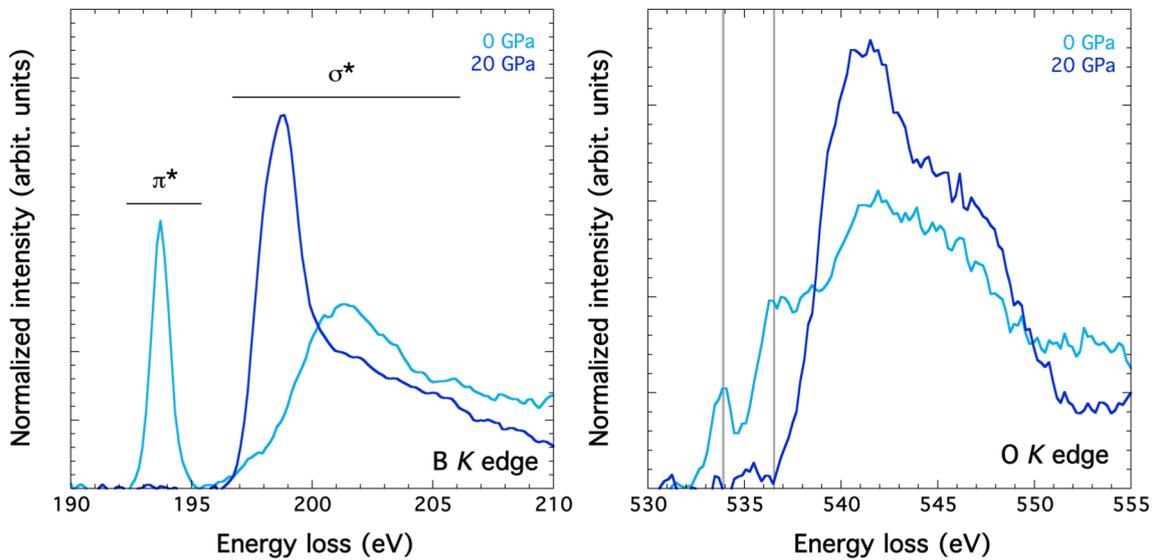


Figure 5.4 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans LiBO_2 à 0 GPa (bleu clair) et à 20 GPa (bleu foncé), mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

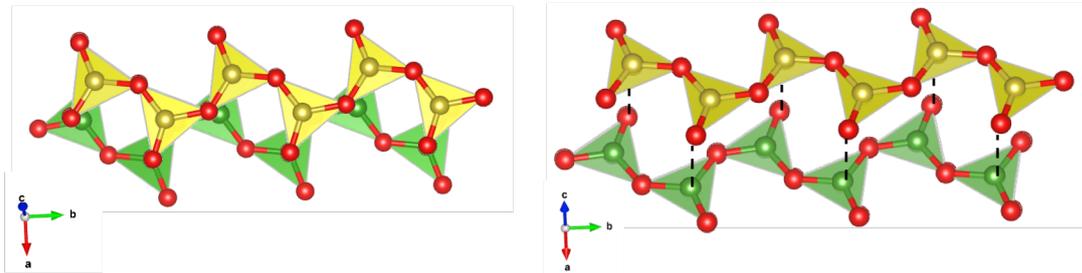


Figure 5.5 – Représentation de deux chaînes infinies d'unités BO_3 dans LiBO_2 .

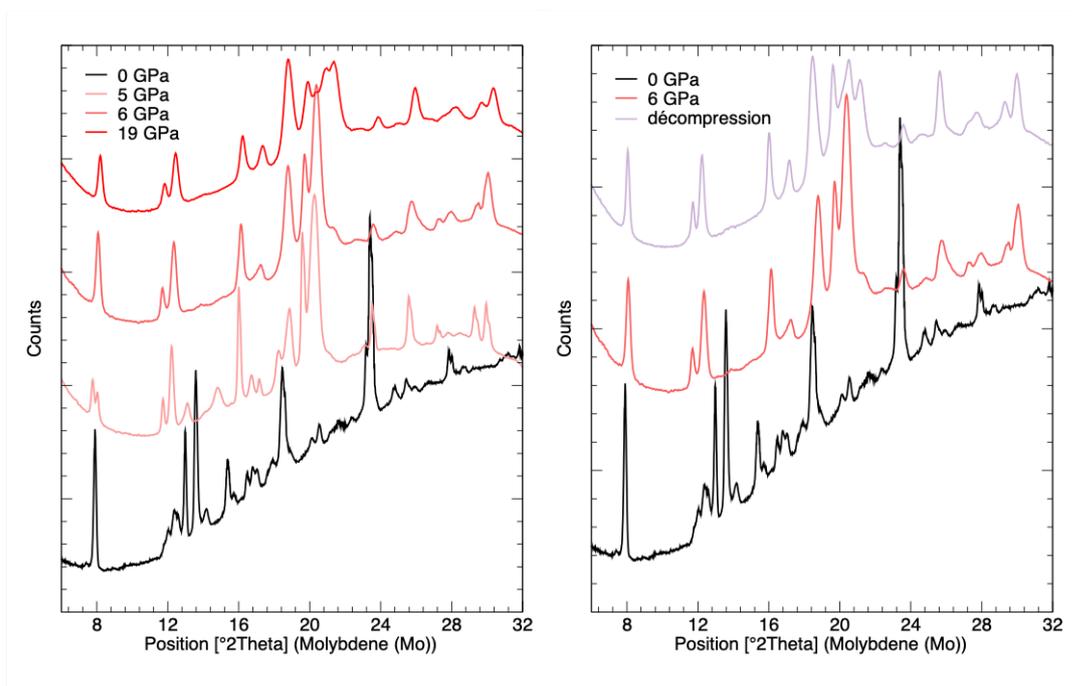


Figure 5.6 – Diffractogrammes de poudre de LiBO_2 mesurés *in situ* à 0 (noir), 5 (rose), 6 (rouge clair) et 19 GPa (rouge) et après décompression (violet clair).

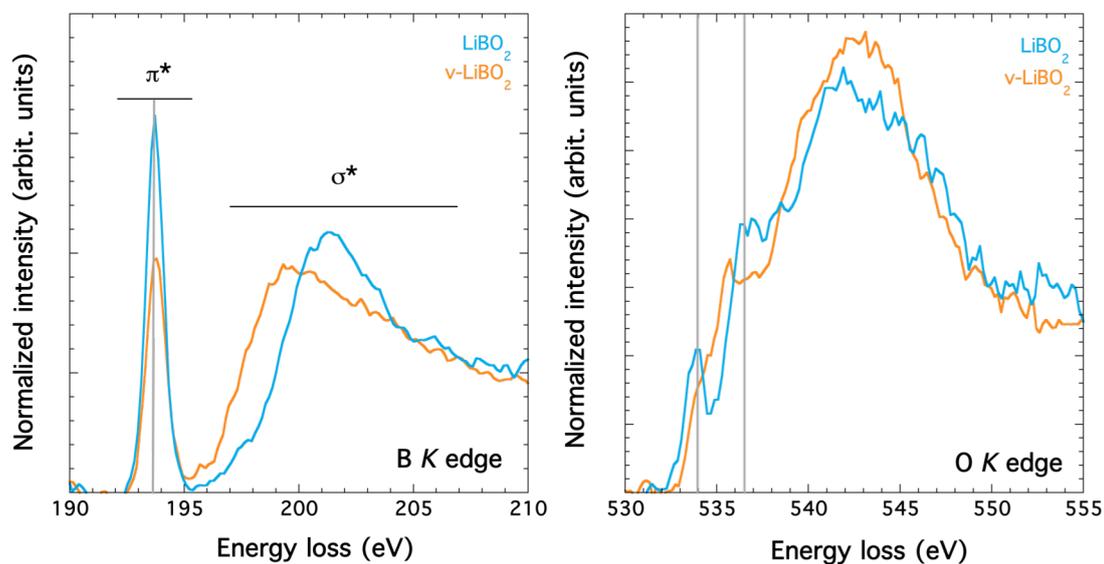


Figure 5.7 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l'oxygène (droite) dans LiBO_2 et $v\text{-LiBO}_2$ à 0 GPa, mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

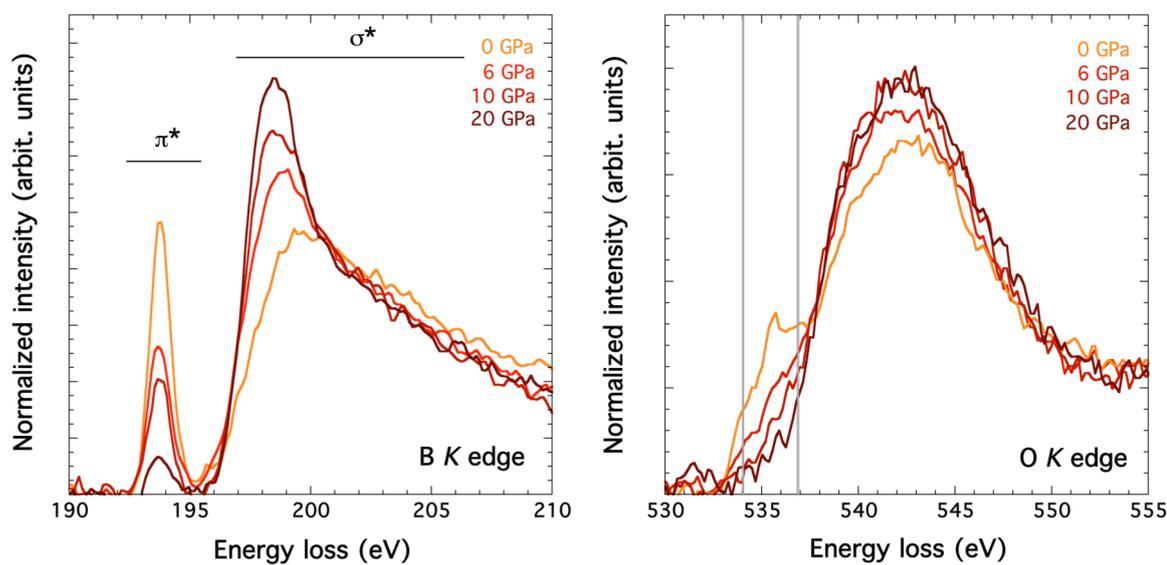


Figure 5.8 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l'oxygène (droite) dans $v\text{-LiBO}_2$ à 0, 6, 10 et 20 GPa, mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

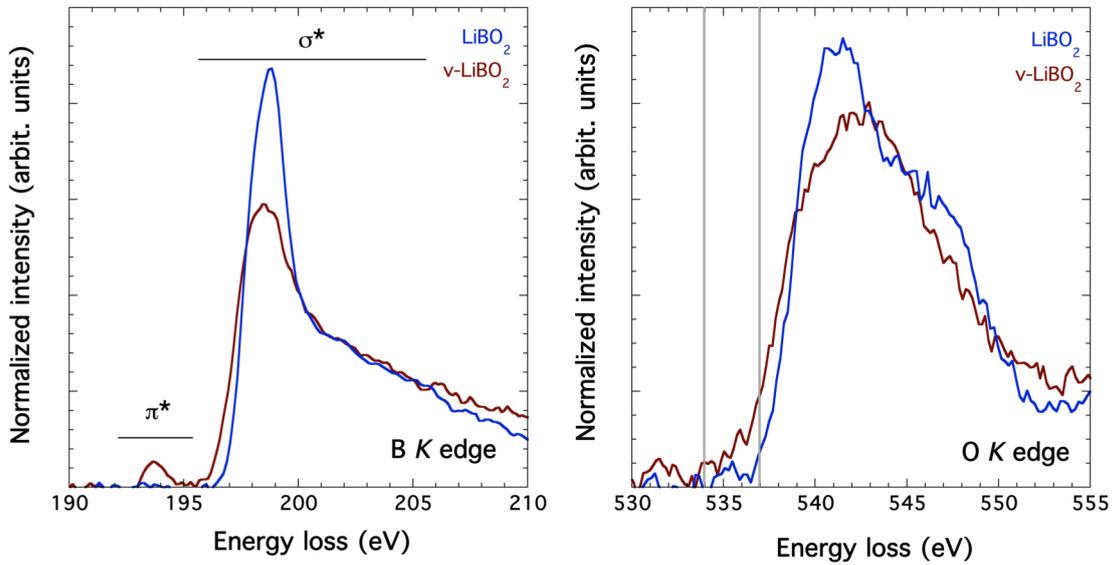


Figure 5.9 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans LiBO_2 et $v\text{-LiBO}_2$ à 20 GPa, mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

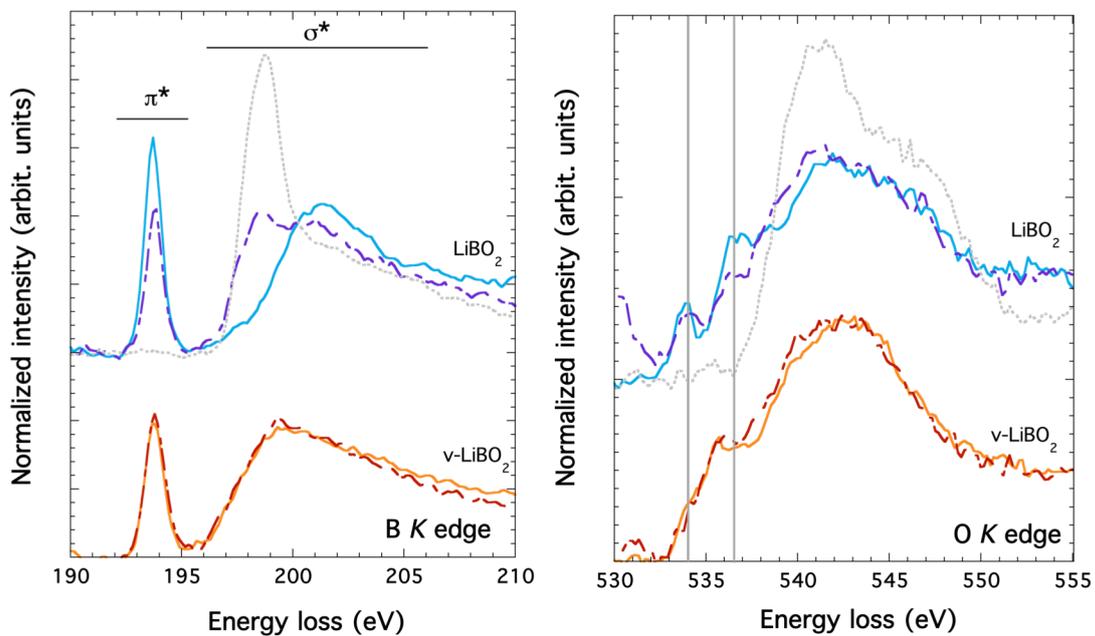


Figure 5.10 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans LiBO_2 et $v\text{-LiBO}_2$ à 0 GPa (traits pleins) et après décompression de la cellule (tirets). Les spectres XRS à 20 GPa (gris pointillés) sont donnés pour comparaison pour LiBO_2 .

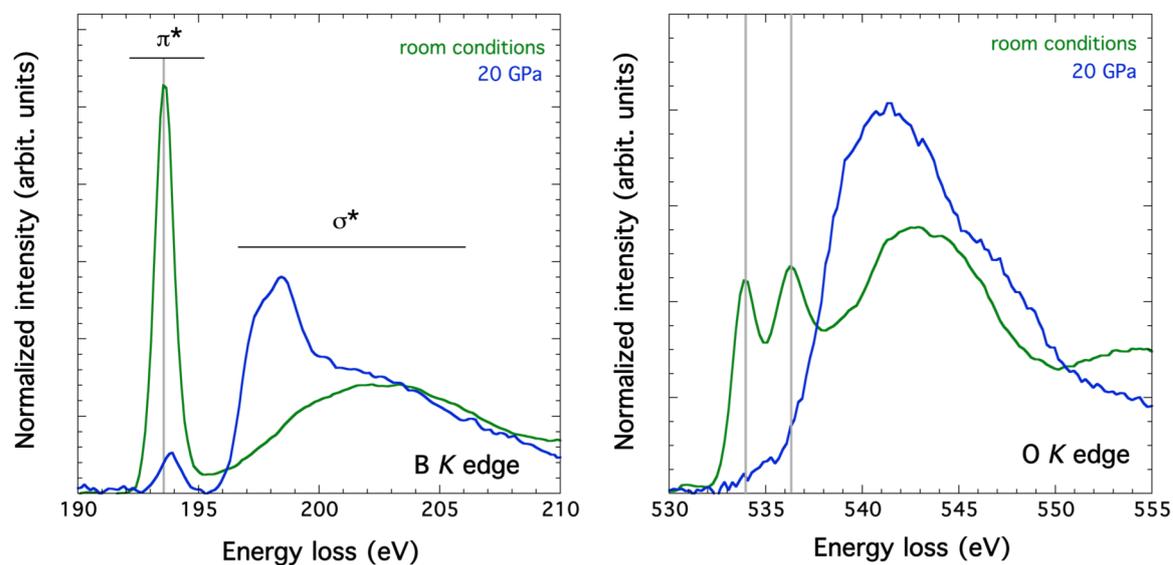


Figure 5.11 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ mesurés *ex situ* (vert) et *in situ* à 20 GPa (bleu), mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

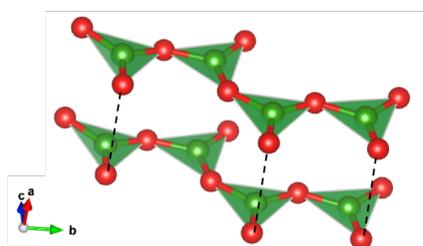


Figure 5.12 – Représentation de deux unités superstructurales dans $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$.

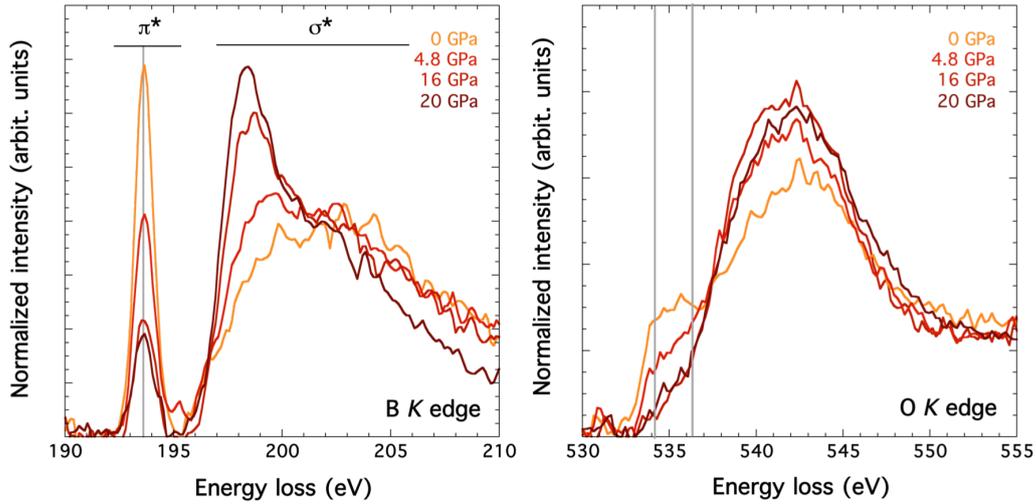


Figure 5.13 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ mesurés *in situ* à 0, 3, 16 et 20 GPa, mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

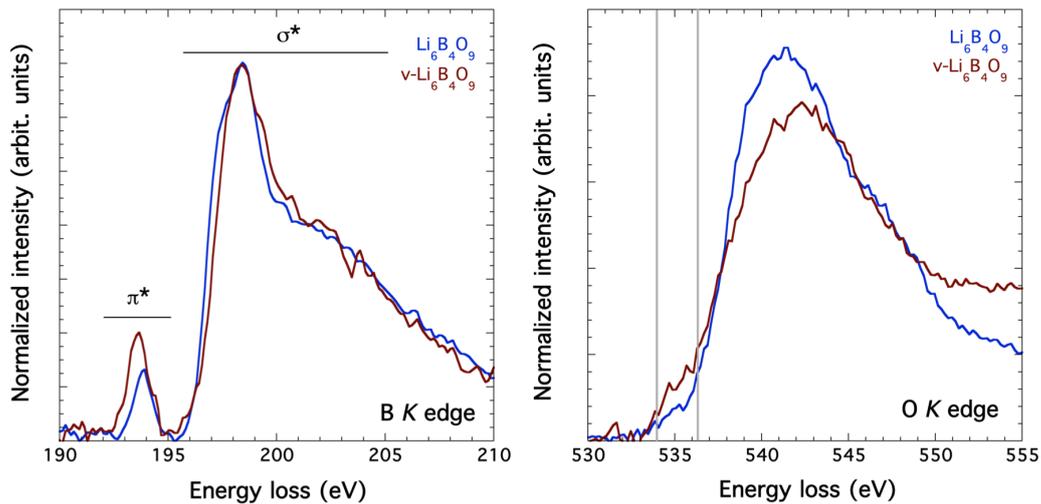


Figure 5.14 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (bleu) et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (marron) à 20 GPa, mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

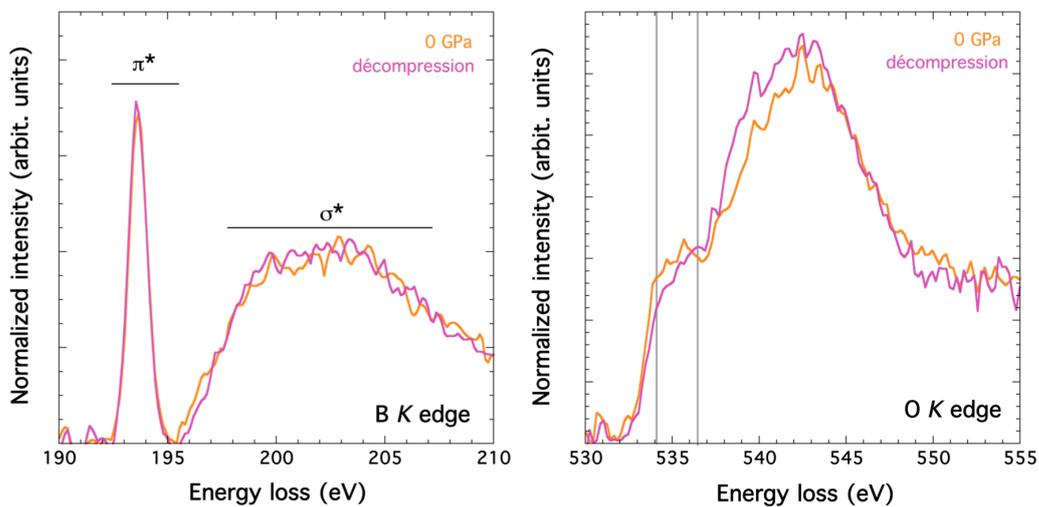


Figure 5.15 – Spectres XRS expérimentaux aux seuils K du bore (gauche) et de l’oxygène (droite) dans $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ à 0 GPa (orange) et après décompression (rose), mesurés à $q = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ sur ID20 (@ESRF).

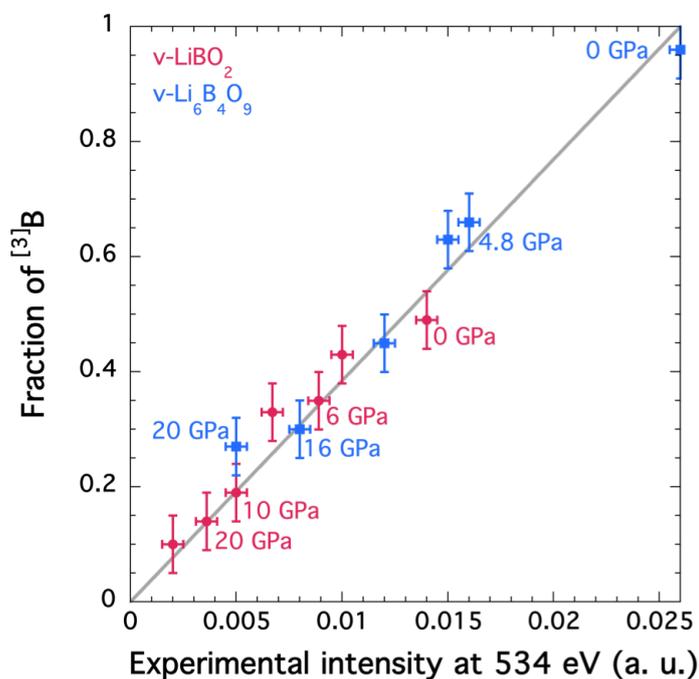


Figure 5.16 – Proportion de $^{[3]}B$ dans $v\text{-LiBO}_2$ et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ en fonction de l'intensité du pic à 534 eV caractéristique des oxygènes non-pontants.

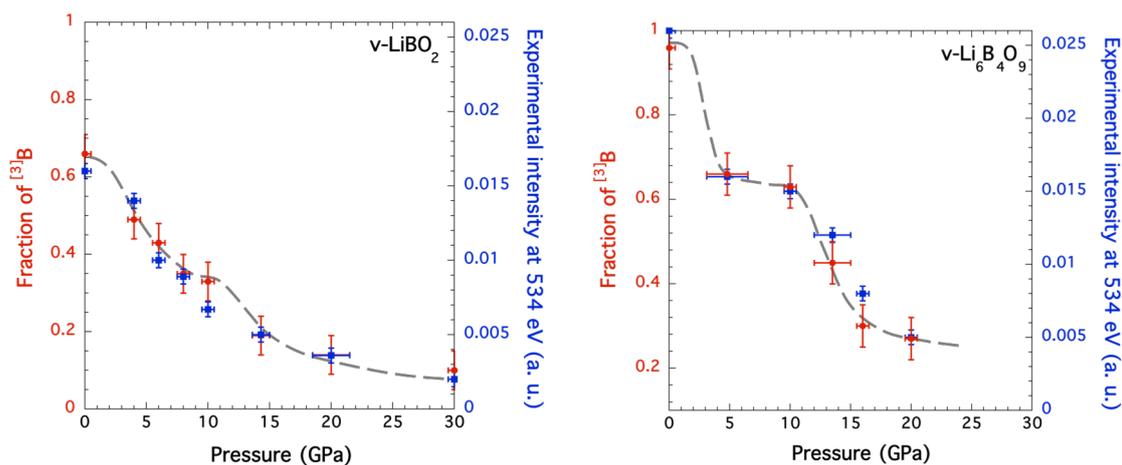


Figure 5.17 – Evolution de la proportion de $^{[3]}B$ (rouge) et de l'intensité à 534 eV (bleu) en fonction de la pression dans $v\text{-LiBO}_2$ (gauche) et $v\text{-Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (droite). Les barres d'erreur en pression correspondent aux variations de pression dans la CED au cours de la mesure des spectres XRS. Les courbes en pointillé servent de guide visuel pour mettre en évidence les tendances estimées.

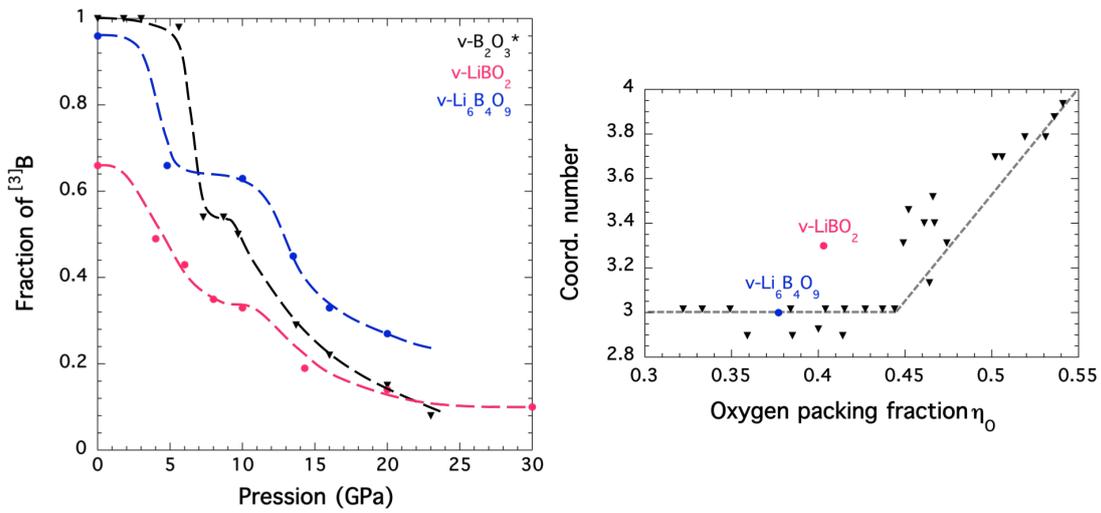


Figure 5.18 – Evolution du taux de $[^3]B$ en fonction de la pression dans $v-B_2O_3^*$ (*données issues de [108]), $v-LiBO_2$, $v-Li_6B_4O_9$ et $v-B_2O_3$ (gauche). Les barres d'erreur ne sont pas représentées pour plus de lisibilité mais sont identiques à celles de la figure 5.17. Evolution de la coordination des atomes de bore en fonction de η_O dans $v-B_2O_3^*$ sous pression, les nombres de coordination des atomes de bore en fonction de η_O à pression ambiante pour $v-LiBO_2$ et $v-Li_6B_4O_9$ sont également représentées (*données issues de [225]) (droite). Les courbes en pointillé servent de guide visuel pour mettre en évidence les tendances estimées.

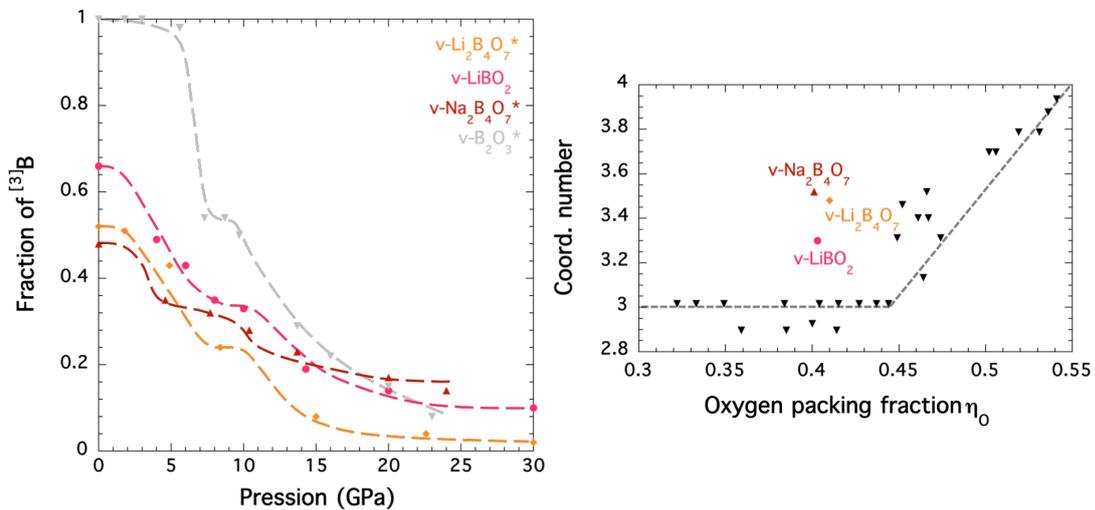


Figure 5.19 – Evolution du taux de $[^3]B$ en fonction de la pression dans $v-LiBO_2$, $v-Li_2B_4O_7^*$, $v-Na_2B_4O_7^*$, et $v-B_2O_3^*$ utilisé comme référence (*données issues de [108]). Les barres d'erreur ne sont pas représentées pour plus de lisibilité mais sont identiques à celles de la figure 5.17 (gauche). Evolution de la coordination des atomes de bore en fonction de η_O dans $v-B_2O_3^*$ sous pression, les nombres de coordination des atomes de bore en fonction de η_O à pression ambiante pour $v-LiBO_2$, $v-Li_2B_4O_7$ et $v-Na_2B_4O_7$ sont également représentées (*données issues de [225]) (droite). Les courbes en pointillé servent de guide visuel pour mettre en évidence les tendances estimées.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait deux objectifs principaux, le premier était le développement d'un outil de simulation de la diffusion Raman des rayons X (XRS) pour améliorer la compréhension des données expérimentales. Le second objectif de cette thèse était d'étudier la structure locale des borates et silicates alcalins cristallins et vitreux à pression ambiante et à haute pression.

La spectroscopie XRS présente de fortes similitudes avec les spectroscopies d'absorption des rayons X lorsqu'elle est décrite dans une approche mono-électronique. Une méthode de calcul des seuils K en XRS a donc été mise en place en s'inspirant de l'implémentation du calcul des seuils K en XAS dans XSpecra, un code de calcul faisant partie de la distribution Quantum ESPRESSO, basée sur la DFT. Cette méthode d'implémentation repose sur le calcul de la section efficace du système pour les différentes transitions électroniques (monopolaire, dipolaire et quadrupolaire) pouvant entrer en jeu en fonction de l'élément considéré. Après détermination des états finaux du système, le calcul du spectre s'effectue sous la forme d'une fraction continue afin d'éviter le calcul des états vides du système. Pour représenter au mieux les données expérimentales, différents essais ont été réalisés, que ce soit pour déterminer la meilleure approximation permettant de tenir compte des interactions électrons-trou de cœur, pour choisir des paramètres de convolution qui permettent de prendre en compte le temps de vie du photo-électron, ou encore de déterminer l'influence de chaque contribution multipolaire sur le spectre XRS final.

Afin de valider cette méthode d'implémentation, une comparaison systématique a été réalisée entre spectres XRS expérimentaux et calculés de seuils K d'éléments légers allant du lithium au fluor pour différents angles de diffusion, et donc pour différentes valeurs du transfert de moment q . Cette comparaison a été réalisée sur quatre composés de structures cristallographiques différentes : LiBO_2 , Li_2CO_3 , Li_2O et LiF . Nous avons pu mettre ainsi en évidence un bon accord global entre théorie et expérience, et une bonne représentation de la dépendance en q des calculs. En nous appuyant sur les données calculées, nous avons pu proposer différentes décompositions des spectres XRS, que ce soit en terme de transitions multipolaires ou contributions des atomes occupant des sites cristallographiques inéquivalents, comme par exemple l'oxygène dans LiBO_2 qui occupe deux sites distincts. En couplant calculs XRS et calculs de DOS, nous avons également pu mettre en évidence l'influence du trou de cœur sur la position en énergie des états s et p des atomes en fonction de leur distance à l'absorbeur. La présence d'un trou de cœur entraîne un décalage vers les plus basses énergies des états vides de l'absorbeur pouvant aller jusqu'à quelques eV, cet effet se ressentant sur plusieurs angströms autour de l'atome absorbeur et étant responsable de certaines structures fines, comme au début de la structure σ^* au seuil K du carbone dans Li_2CO_3 .

Ces effets d'excitation sur la position et la forme des états vides sont peu étudiés et mériteraient d'être l'objet d'une étude plus systématique afin de mieux les appréhender.

Les oxydes binaires comme les silicates et les borates alcalins peuvent présenter des structures variées en fonction de leur teneur en alcalin, ces structures étant liées à la topologie plus ou moins complexe des réseaux formateur-oxygène. Afin d'étudier la structure de ces composés, nous avons couplés mesures expérimentales et calculs de spectres XRS au seuil K de l'oxygène dans des silicates de lithium et des borates de sodium de sorte à mettre en évidence des signatures spectrales caractéristiques de certains environnements de l'oxygène. Nous avons ainsi pu montrer que la signature des oxygènes non-pontants, déjà mise en évidence sur des borates de lithium, se retrouvait dans ces composés à basse énergie au seuil K de l'oxygène dans les cristaux comme dans les verres. En comparant borates de lithium et borates de sodium, nous avons également pu montrer que la position en énergie du spectre XRS d'un oxygène pontant dépendait de la nature des cations formateur de réseau auxquels il est lié, deux cations de nature différente entraînant un décalage du seuil K de cet oxygène vers de plus basses énergies. Ce décalage en énergie des contributions de certains oxygènes en cas d'asymétrie de leur environnement local se retrouve également dans les borosilicates. Dans les borates comme dans les silicates, nous avons également pu mettre en évidence l'influence de la nature du cation modificateur de réseau, et plus particulièrement de son électro-négativité sur la différenciation en énergie des oxygènes pontants et non-pontants. Enfin, l'étude d'un aluminate de calcium dont la structure contient un oxygène tri-coordonné nous a permis de confirmer que les signatures spectrales de ces oxygènes contribuaient à haute énergie au spectre total de l'oxygène, ouvrant la porte au suivi de ces oxygènes dans des composés sous pression où leur concentration est plus importante.

Compte tenu des bons résultats apportés par la spectroscopie XRS sur l'étude de l'environnement de l'oxygène dans les borates alcalins à pression ambiante, nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de la structure des borates de lithium sous pression. Les borates de lithium tendent à former des structures fortement polymérisés présentant un grand nombre d'unités BO_4 dans leur structure de sorte à permettre un empilement des atomes d'oxygène compatible avec la diminution du volume de la structure du composé. L'empilement des atomes d'oxygène à pression ambiante conditionne l'évolution de la structure des borates de lithium sur les premiers GPa. A haute pression, un compromis doit être trouvé entre l'empilement des atomes d'oxygène et le maintien de la neutralité de charge dans le système qui peut se faire par des unités BO_4^- ou la présence d'oxygènes non-pontants dans la structure du composé. Le seul exemple de borate de sodium sous pression référencé dans la littérature tend à montrer que l'alcalin joue un rôle dans le comportement en pression des borates alcalins. Il serait intéressant d'étudier le comportement d'autres borates de sodium afin de confirmer cette hypothèse, et de mieux cerner le rôle joué par l'alcalin dans les phénomènes de densification. Par ailleurs, la relation entre empilement des oxygènes et comportement en pression pourrait être vérifiée sur d'autres composés comme les silicates ou les germanates alcalins, en s'appuyant sur le comportement en pression de SiO_2 et GeO_2 , à l'image de ce qui a été proposé pour les borates en utilisant $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$ comme référence. Pour finir, il pourrait être utile de s'intéresser au cas où le cation modificateur de réseau présente un rayon ionique supérieur à celui de l'oxygène et devient alors l'atome

dont l'empilement devrait régir l'organisation spatiale du composé et donc modifier les phénomènes de densification par rapport aux composés au sodium et au lithium.

Enfin, pour en revenir au développement de la spectroscopie XRS, celle-ci présente un intérêt réel dans l'étude de la structure locale d'oxydes alcalins, en particulier dans des conditions de haute pression. Il serait maintenant intéressant d'implémenter le calcul des seuils $L_{2,3}$ d'éléments légers (Al, Si, Mg, P, S), peu exploités jusqu'à maintenant et pour lesquels une approche monoélectronique peut s'avérer pertinente.

Références

- [1] J. M. Ablett, D. Prieur, D. Céolin, B. Lassalle-Kaiser, B. Lebert, M. Sauvage, T. Moreno, S. Bac, V. Balédent, A. Ovono, M. Morand, F. Gélébart, A. Shukla, and J.-P. Rueff. The GALAXIES inelastic hard X-ray scattering end-station at Synchrotron SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 26(1), 2019. 17, 27, 29
- [2] P. M. Aguiar and S. Kroeker. Boron speciation and non-bridging oxygens in high-alkali borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(18-21) :1834–1839, 2007. 13, 80
- [3] A Q R Baron. Introduction to High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering. *arXiv :1504.01098 [cond-mat]*, 2015. 15
- [4] U. Bergmann, P. Glatzel, and S. P. Cramer. Bulk-sensitive XAS characterization of light elements : from X-ray Raman scattering to X-ray Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*, 71(2-3) :221–230, 2002. 32
- [5] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50 :17953–17979, 1994. 40
- [6] E. Boyko and L. G. Wisnyl. The optical properties and structures of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallographica*, 11(6) :444–445, 1958. 26, 106
- [7] J. A. Bradley, K. T. Moore, G. van der Laan, J. P. Bradley, and R. A. Gordon. Core and shallow-core d- to f-shell excitations in rare-earth metals. *Physical Review B*, 84 :205105, 2011. 18
- [8] J. A. Brandes, S. Wirick, and C. Jacobsen. Carbon *K*-edge spectra of carbonate minerals. *Journal of Synchrotron Radiation*, 17 :676–682, 2010. 58
- [9] P. J. Bray. NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates. *Inorganica Chimica Acta*, 289(1-2) :158–173, 1999. 90, 92, 93, 110, 112
- [10] P. J. Bray and J. G. O’Keefe. Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 4(2) :37–46, 1963. 9
- [11] R. Brückner, H.-U. Chun, and H. Goretzki. XPS-Measurements on Alkali Silicate and Soda Aluminosilicate Glasses. *Japanese Journal of Applied Physics*, 17(S2) :291, January 1978. 78, 79
- [12] R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki, and M. Sammet. XPS measurements and structural aspects of silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42(1-3) :49–60, 1980. 13, 79
- [13] R. S. Bubnova, J. F. Shepelev, N. A. Sennova, and S. K. Filatov. Thermal behaviour of the rigid boron-oxygen groups in the $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ crystal structure. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 217(9), 2002. 23, 81

- [14] S. Buchner, A. S. Pereira, J. C. de Lima, and N. M. Balzaretti. X-ray study of lithium disilicate glass : High pressure densification and polyamorphism. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387 :112–116, 2014. 10
- [15] O. Bunau and M. Calandra. Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges. *Physical Review B*, 87 :205105, 2013. 41
- [16] D. Cabaret, S. Rossano, and N. Trcera. Comment on Femtosecond laser-induced modification of potassium-magnesium silicate glasses : An analysis of structural changes by near edge x-ray absorption spectroscopy [Appl. Phys. Lett. 100, 224101 (2012)]. *Applied Physics Letters*, 102 :196101, 2013. 58
- [17] R. Caciuffo, G. van der Laan, L. Simonelli, T. Vitova, C. Mazzoli, M. A. Dencke, and G. H. Lander. Uranium 5d-5f electric-multipole transitions probed by nonresonant inelastic x-ray scattering. *Physical Review B*, 84 :195104, 2010. 18
- [18] Y. Q. Cai, H.-K. Mao, P. C. Chow, J. S. Tse, Y. Ma, S. Patchkoskii, V. Struzhkin, R. J. Hemley, H. Ishii, C. C. Chen, I. Jarrige, C. T. Chen, S. R. Shieh, E. P. Huang, and C. C. Kao. Ordering of Hydrogen Bonds in High-Pressure Low-Temperature H_2O . *Physical Review Letters*, 94 :025502, 2005. 17
- [19] R. J. Charles. Metastable Liquid Immiscibility in Alkali Metal Oxide-Silica Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(2) :55–62, 1966. 7
- [20] T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri, and C. J. Pickard. First-Principles Calculation of ^{17}O , ^{29}Si , and ^{23}Na NMR Spectra of Sodium Silicate Crystals and Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13) :4147–4161, 2004. 8, 13
- [21] G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. S. Bitsis, and M. A. Karakassides. The devitrification of lithium metaborate : polymorphism and glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126(1) :42–51, December 1990. 112
- [22] T. M. Clark and P. J. Grandinetti. Calculation of bridging oxygen ^{17}O quadrupolar coupling parameters in alkali silicates : A combined ab initio investigation. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 27(4) :233–241, 2005. 13
- [23] L. Cormier, G. Calas, and B. Beuneu. Structure of single and mixed alkali lithium borate glasses by neutron diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(18) :1779–1784, 2007. 9
- [24] L. Cormier, G. Calas, and P. H. Gaskell. Cationic environment in silicate glasses studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Chemical Geology*, 174(1-3) :349–363, 2001. 8
- [25] A. Dal Corso. Pseudopotentials periodic table : From H to Pu. *Computational Materials Science*, 95 :337–350, 2014. 39
- [26] K. N. Dalby, H. W. Nesbitt, V. P. Zakaznova-Herzog, and P. L. King. Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS : Implications for O and Si speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17) :4297–4313, 2007. 13
- [27] H. d’Amour, W. Denner, and H. Schulz. Structure determination of α -quartz up to 68×10^8 Pa. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(3) :550–555, 1979. 25, 74
- [28] K. Das Gupta. Smekal-Raman Type Modified X-Ray Scattering. *Physical Review Letters*, 3(1) :38–40, 1959. 16

-
- [29] B. Davis and D. P. Mitchell. Fine Structure of the Scattered Radiation from Graphite. *Physical Review*, 32(3) :331–335, 1928. 16
- [30] E. de Clermont Gallerande, D. Cabaret, G. Lelong, C. Brouder, M.-B. Attaiaa, L. Paulatto, K. Gilmore, C. J. Sahle, and G. Radtke. First-principles modeling of x-ray Raman scattering spectra. *Physical Review B*, 98(21), 2018. 14, 17, 18
- [31] B. H. W. S. De Jong, C. M. Schramm, and V. E. Parziale. Silicon-29 magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates. *Journal of the American Chemical Society*, 106(16) :4396–4402, 1984. 8
- [32] D. De Sousa Meneses, M. Eckes, L. del Campo, C. N. Santos, Y. Vaills, and P. Echegut. Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 65 :50–57, 2013. 8
- [33] R. T. DeVol, R. A. Metzler, L. Kabalah-Amitai, B. Pokroy, Y. Politi, A. Gal, L. Addadi, S. Weiner, A. Fernandez-Martinez, R. Demichelis, J. D. Gale, J. Ihli, F. C. Meldrum, A. Z. Blonsky, C. E. Killian, C. B. Salling, A. T. Young, M. A. Marcus, A. Scholl, A. Doran, C. Jenkins, H. A. Bechtel, and P. U. P. A. Gilbert. Oxygen Spectroscopy and Polarization-Dependent Imaging Contrast (PIC)-Mapping of Calcium Carbonate Minerals and Biominerals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(28) :8449–8457, 2014. 14
- [34] A. Dietzel. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 48(1) :9–23, 1942. 78
- [35] P. J. Dirken, S. C. Kohn, M. E. Smith, and E. R. H. van Eck. Complete resolution of Si-O-Si and Si-O-Al fragments in an aluminosilicate glass by ^{17}O multiple quantum magic angle spinning NMR spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 266(5) :568–574, 1997. 13
- [36] S. Doniach, P. M. Platzman, and J. T. Yue. X-Ray Raman Scattering in Metals. *Physical Review B*, 4(10) :3345–3350, 1971. 16
- [37] J. Du and A. N. Cormack. The medium range structure of sodium silicate glasses : a molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 349 :66–79, 2004. 8
- [38] J. Du and L. R. Corrales. Characterization of the Structural and Electronic Properties of Crystalline Lithium Silicates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45) :22346–22352, 2006. 77
- [39] L.-S. Du, L. Peng, and J. F. Stebbins. Germanosilicate and alkali germanosilicate glass structure : New insights from high-resolution oxygen-17 NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(30) :2910–2918, 2007. 13
- [40] J. W. M. DuMond. The Linear Momenta of Electrons in Atoms and in Solid Bodies as Revealed by X-Ray Scattering. *Reviews of Modern Physics*, 5 :11, 1933. 16
- [41] R. Dupree, D. Holland, and M. G. Mortuza. A MAS-NMR investigation of lithium silicate glasses and glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 116(2-3) :148–160, 1990. 8, 77

- [42] B. P. Dwivedi and B. N. Khanna. Cation dependence of Raman scattering in alkali borate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(1) :39–49, January 1995. 80
- [43] J. F. Emerson, P. E. Stallworth, and P. J. Bray. High-field ^{29}Si NMR studies of alkali silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113(2-3) :253–259, 1989. 8
- [44] D. L. Farber and Q. Williams. An in situ Raman spectroscopic study of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ at high pressures and temperatures : Structures of compressed liquids and glasses. *American Mineralogist*, 81(3-4) :273–283, 2015. 10, 12
- [45] Y. Feng, G. T. Seidler, J. O. Cross, A. T. Macrander, and J. J. Rehr. Role of inversion symmetry and multipole effects in nonresonant x-ray Raman scattering from icosahedral B_4C . *Physical Review B*, 69 :125402, 2004. 14, 17, 18
- [46] Y. Feng, J. A. Soininen, A. L. Ankudinov, J. O. Cross, G. T. Seidler, A. T. Macrander, J. J. Rehr, and E. L. Shirley. Exciton spectroscopy of hexagonal boron nitride using nonresonant x-ray Raman scattering. *Physical Review B*, 77 :165202, 2008. 14, 17
- [47] G. Ferlat, A. P. Seitsonen, M. Lazzeri, and F. Mauri. Hidden polymorphs drive vitrification in B_2O_3 . *Nature Materials*, 11(11) :925–929, 2012. 87
- [48] T. T. Fister, G. T. Seidler, E. L. Shirley, F. D. Vila, J. J. Rehr, K. P. Nagle, J. C. Linehan, and J. O. Cross. The local electronic structure of $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$. *The Journal of Chemical Physics*, 129 :044702, 2008. 18
- [49] T. T. Fister, G. T. Seidler, L. Wharton, A. R. Battle, T. B. Ellis, J. O. Cross, A. T. Macrander, W. T. Elam, T. A. Tyson, and Q. Qian. Multielement spectrometer for efficient measurement of the momentum transfer dependence of inelastic x-ray scattering. *Review of Scientific Instruments*, 77(6) :063901, June 2006. 17
- [50] T. T. Fister, F. D. Vila, G. T. Seidler, L. Svec, J. C. Linehan, and J. O. Cross. Local Electronic Structure of Dicarba-closo-dodecarboranes $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :925–932, 2007. 18
- [51] T. T. Fister, M. Wilke, P. Fenter, C. S. Johnson, M. D. Slater, M. K. Y. Chan, and E. L. Shirley. Electronic structure of lithium battery interphase compounds : Comparison between inelastic x-ray scattering measurements and theory. *The Journal of Chemical Physics*, 135 :224513, 2011. 14, 46, 58, 60, 62
- [52] M. E. Fleet and S. Muthupari. Boron K -edge XANES of borate and borosilicate minerals. *American Mineralogist*, 85(7-8) :1009–1021, 2000. 82
- [53] H. Fukui, M. Kanzaki, N. Hiraoka, and Y. Q. Cai. Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa : An x-ray Raman scattering study at the silicon L edge. *Physical Review B*, 78 :012203, 2008. 17
- [54] T. Fuss, A. Moguš-Milanković, C. S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman, and D. E. Day. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(38-39) :4101–4111, 2006. 10
- [55] L. A. Garvie, A. J. Craven, and R. Brydson. Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals. *American Mineralogist*, 79 :411–425, 1994. 114

-
- [56] L. A. J. Garvie. Can electron energy-loss spectroscopy (EELS) be used to quantify hydrogen in minerals from the O K edge? *American Mineralogist*, 95(1) :92–97, 2010. 78
- [57] L. A. J. Garvie, A. J. Craven, and R. Brydson. Parallel electron energy-loss spectroscopy (PEELS) study of B in minerals : The electron energy-loss near-edge structure (ELNES) of the B K edge. *American Mineralogist*, 80(11-12) :1132–1144, 1995. 82, 112
- [58] S. J. Gaudio, S. Sen, and C. E. Lesher. Pressure-induced structural changes and densification of vitreous MgSiO₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4) :1222–1230, 2008. 10
- [59] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21 :395502, 2009. 38
- [60] K. Gilmore, J. Vinson, E. L. Shirley, D. Prendergast, C. D. Pemmaraju, J. J. Kas, and J. J. Vila, F. D. and Rehr. Efficient implementation of core-excitation Bethe-Salpeter equation calculations. *Computer Physics Communications*, 197 :109–117, 2015. 18, 45
- [61] S. Giri, C. Gaebler, J. Helmus, M. Affatigato, S. Feller, and M. Kodama. A general study of packing in oxide glass systems containing alkali. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(1) :87–92, November 2004. 118, 120
- [62] S. K. Giri, E. R. Hemesath, C. J. Olson, S. A. Feller, and M. Affatigato. A study of packing in alkali borate glass systems. *Physics and Chemistry of Glasses*, 44(3) :230–233, 2003. 118
- [63] G. Giuli, L. Bindi, and P. Bonazzi. Rietveld refinement of okayamalite, Ca₂SiB₂O₇ : Structural evidence for the B/Si ordered distribution. *American Mineralogist*, 85(10) :1512–1515, 2000. 26, 104
- [64] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger. ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12) :2582–2615, 2009. 45
- [65] R. A. Gordon, G. T. Seidler, T. T. Fister, M. W. Haverkort, G. A. Sawatzky, A. Tanaka, and T. K. Sham. High multipole transitions in NIXS : Valence and hybridization in 4f systems. *Europhysics Letters*, 81 :26004, 2008. 17, 18
- [66] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, C. Brouder, A. Shukla, and F. Mauri. Intrinsic charge transfer gap in NiO from Ni K -edge x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 79, 2009. 42

- [67] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, and F. Mauri. First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials : from α -quartz to high- T_c compounds. *Physical Review B*, 80 :075102, 2009. 38, 40, 49
- [68] G. Greaves. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1) :203–217, May 1985. 8
- [69] A. Grund and M. Pizy. Structure cristalline du metasilicate de sodium anhydre, Na_2SiO_3 . *Acta Crystallographica*, 5(6) :837–840, 1952. 25, 74
- [70] S. S. Gupta, J. A. Bradley, M. W. Haverkort, G. T. Seidler, A. Tanaka, and G. A. Sawatzky. Coexistence of bound and virtual-bound states in shallow-core to valence x-ray spectroscopies. *Physical Review B*, 84 :075134, 2011. 18
- [71] E. Göbel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschläger, and H. Dutz. ^7Li NMR spectra, nuclear relaxation, and lithium ion motion in alkali silicate, borate, and phosphate glasses. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 36(3) :371–387, 1979. 80
- [72] W. Haller, D. H. Blackburn, and J. H. Simmons. Miscibility Gaps in Alkali-Silicate Binaries - Data and Thermodynamic Interpretation. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(3) :120–126, 1974. 7
- [73] K. Hämäläinen, S. Galambosi, J. A. Soininen, E. L. Shirley, J.-P. Rueff, and A. Shukla. Momentum dependence of fluorine K -edge core exciton in LiF . *Physical Review B*, 65, 2002. 18, 62
- [74] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann. Two-dimensional detector software : From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14(4-6) :235–248, 1996. 111
- [75] K. Handa, K. Kojima, K. Taniguchi, K. Ozutsumi, and S. Ikeda. Studies on the Extremely Soft X-ray Absorption Spectrometry at BL-2. *Memoires of the SR Center Ritsumeikan University*, 7 :3–6, 2007. 58
- [76] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5 :2845–2858, 1972. 42
- [77] G. S. Henderson, F. M. F. de Groot, and B. J. A. Moulton. X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1) :75–138, 2014. 85
- [78] G. S. Henderson, D. R. Neuville, and L. Cormier. An O K -edge XANES study of calcium aluminates. *Canadian Journal of Chemistry*, 85(10) :801–805, October 2007. 14
- [79] K F Hesse. Refinement of the crystal structure of lithium polysilicate. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(3) :901–902, 1977. 25, 74
- [80] L. Huang and J. Kieffer. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. II, Irreversible transitions and densification limit. *Physical Review B*, 69(22) :224204, 2004. 10
- [81] S. Huotari, C. J. Sahle, C. Henriquet, A. Al-Zein, K. Martel, L. Simonelli, R. Verbeni, H. Gonzalez, M.-C. Lagier, C. Ponchut, M. Moretti Sala, M. Krisch, and G. Monaco. A large-solid-angle X-ray Raman scattering spectrometer at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, 24(2) :521–530, 2017. 17, 27, 30

-
- [82] S. Huotari, E. Suljoti, C. J. Sahle, S. Rädell, G. Monaco, and F. M. F. de Groot. High-resolution nonresonant x-ray Raman scattering study on rare earth phosphate nanoparticles. *New Journal of Physics*, 17 :043041, 2015. 18
- [83] K. Hämäläinen, S. Manninen, and J. R. Schneider. (fast high energy compton scattering spectrometer with fluorescence coincidence detection). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 297(3) :526–530, December 1990. 17
- [84] J. Inkinen, A. Sakko, K. O. Ruotsalainen, T. Pylkkänen, J. Niskanen, S. Gallambosi, M. Hakala, G. Monaco, S. Huotari, and K. Hämäläinen. Temperature dependence of CO₂ and N₂ core-electron excitation spectra at high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 :9231–9238, 2013. 14
- [85] F. Izumi and K. Momma. Three-dimensional visualization in powder diffraction. In *APPLIED CRYSTALLOGRAPHY XX*, volume 130 of *Solid State Phenomena*, pages 15–20. Trans Tech Publications Ltd, 10 2007. 153
- [86] G. E. Jellison and P. J. Bray. A structural interpretation of B¹⁰ and B¹¹ NMR spectra in sodium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29(2) :187–206, 1978. 9
- [87] N. Jiang. On detection of non-bridging oxygen in glasses by electron-energy-loss spectroscopy. *Solid State Communications*, 122(1-2) :7–10, 2002. 13
- [88] N. Jiang, J. Qiu, A. Ellison, and J. Silcox. Fundamentals of high-energy electron-irradiation-induced modifications of silicate glasses. *Physical Review B*, 68(6), 2003. 78
- [89] N. Jiang and J. C. H. Spence. Electron energy-loss spectroscopy in irradiation-sensitive rutile-GeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(29) :2813–2816, 2007. 107
- [90] Y. Joly, C. Cavallari, S. A. Guda, and C. J. Sahle. Full-Potential Simulation of X-ray Raman Scattering Spectroscopy. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13 :2172–2177, 2017. 17, 18, 62
- [91] I. Juurinen, T. Pylkkänen, K. O. Ruotsalainen, C. J. Sahle, G. Monaco, , K. Hämäläinen, S. Huotari, and M. Hakala. Saturation Behavior in X-ray Raman Scattering Spectra of Aqueous LiCl. *Journal of Physical Chemistry B*, 117 :16506–16511, 2013. 14
- [92] A. S. Kanishcheva, A. V. Egorysheva, Y. E. Gorbunova, Y. F. Kargin, Y. N. Mikhajlov, and V. M. Skorikov. Crystal structure of the metastable polymorph gamma-Na₂O·2B₂O₃. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, 49(6) :1006–1011, 2004. 23
- [93] M. Kanzaki and X. Xue. Protoenstatite in MgSiO₃ samples prepared by conventional solid state reaction. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 112(6) :359–364, 2017. 25, 26, 74
- [94] A. B. Kaplun and A. B. Meshalkin. Na₂O-B₂O₃ Phase equilibria in the region from 48 to 84 mol% B₂O₃. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 48(10) :1560–1566, 2003. 22, 80
- [95] S. Kapoor, L. Wondraczek, and M. M. Smedskjaer. Pressure-Induced Densification of Oxide Glasses at the Glass Transition. *Frontiers in Materials*, 4, 2017. 10

- [96] A. Karki, S. Feller, H. P. Lim, J. Stark, C. Sanchez, and M. Shibata. The density of sodium-borate glasses related to atomic arrangements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 92(1) :11–19, June 1987. 120
- [97] J. J. Kas, J. Vinson, N. Trcera, D. Cabaret, E. L. Shirley, and J. J. Rehr. Many-pole model of inelastic losses applied to calculations of XANES. *Journal of Physics : Conference Series*, 190 :012009, 2009. 56
- [98] H. Koenig and R. Hoppe. Zur Kenntnis von Na_3BO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 434(1) :225–232, 1977. 23, 81
- [99] M. H. Krisch, F. Sette, C. Masciovecchio, and R. Verbeni. Momentum Transfer Dependence of Inelastic X-Ray Scattering from the Li K Edge. *Physical Review Letters*, 78(14) :2843–2846, 1997. 17, 18
- [100] S. Kroeker, P. M. Aguiar, A. Cerquiera, J. Okoro, W. Clarida, J. Doerr, M. Oleśniuk, G. Ongie, M. Affatigato, and S. A. Feller. Alkali dependence of tetrahedral boron in alkali borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 47(4) :393–396, 2006. 9
- [101] J. Krogh-Moe. The crystal structure of sodium diborate, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(3) :578–582, 1974. 81
- [102] C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S. Feller, D. Holland, and M. E. Smith. A ^{29}Si MAS NMR study of silicate glasses with a high lithium content. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(49) :11323–11331, 2006. 8, 77
- [103] J. Laukkanen, K. Hämäläinen, and S. Manninen. The absolute double-differential Compton scattering cross section of Cu $1s$ electrons. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8(13) :2153–2162, 1996. 17
- [104] J. Laukkanen, K. Hämäläinen, S. Manninen, and V. Honkimäki. Inelastic X-ray scattering study on Ag K -shell electrons utilizing coincidence technique on a synchrotron radiation source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 416(2-3) :475–484, 1998. 17
- [105] E. Le Bourhis. *Glass : mechanics and technology*. John Wiley & Sons, 2014. 7
- [106] S. K. Lee, P. J. Eng, H.-K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M. Y. Hu, and J. Shu. Probing of bonding changes in B_2O_3 glasses at high pressure with inelastic X-ray scattering. *Nature Materials*, 4 :851–854, 2005. 17, 58, 82, 109
- [107] S. K. Lee, P. J. Eng, H.-K. Mao, Y. Meng, and J. Shu. Structure of Alkali Borate Glasses at High Pressure : B and Li K -Edge Inelastic X-Ray Scattering Study. *Physical Review Letters*, 98(10), 2007. 12
- [108] S. K. Lee, P. J. Eng, H.-K. Mao, Y. Meng, and J. Shu. Structure of Alkali Borate Glasses at High Pressure : B and Li K -Edge Inelastic X-Ray Scattering Study. *Physical Review Letters*, 98 :105502, 2007. 17, 109, 110, 113, 117, 130
- [109] S. K. Lee, P. J. Eng, H.-K. Mao, and J. Shu. Probing and modeling of pressure-induced coordination transformation in borate glasses : Inelastic x-ray scattering study at high pressure. *Physical Review B*, 78(21), 2008. 12, 109, 110, 120
- [110] S. K. Lee, Y.-H. Kim, P. Chow, Y. Xiao, C. Ji, and G. Shen. Amorphous boron oxide at megabar pressures via inelastic X-ray scattering. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(23) :5855–5860, 2018. 12

-
- [111] S. K. Lee, J.-F. Lin, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, P. J. Eng, T. Okuchi, H. Mao, Y. Meng, M. Y. Hu, P. Chow, J. Shu, B. Li, H. Fukui, B. H. Lee, H. N. Kim, and C.-S. Yoo. X-ray Raman scattering study of MgSiO_3 glass at high pressure : Implication for triclustered MgSiO_3 melt in Earth's mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(23) :7925–7929, 2008. 10, 17, 106
- [112] S. K. Lee, K. Mibe, Y. Fei, G. D. Cody, and B. O. Mysen. Structure of B_2O_3 Glass at High Pressure : A B^{11} Solid-State NMR Study. *Physical Review Letters*, 94(16), 2005. 12, 14, 112, 118, 119
- [113] J. Lehtola, M. Hakala, A. Sakko, and K. Hämäläinen. ERKALE-A flexible program package for X-ray properties of atoms and molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 33 :1572–1585, 2012. 18
- [114] L. Lei, D. He, K. He, J. Qin, and S. Wang. Pressure-induced coordination changes in LiBO_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, 182(11) :3041–3048, 2009. 109
- [115] G. Lelong, L. Cormier, G. Ferlat, V. Giordano, G. S. Henderson, A. Shukla, and G. Calas. Evidence of fivefold-coordinated Ge atoms in amorphous GeO_2 under pressure using inelastic x-ray scattering. *Physical Review B*, 85 :134202, 2012. 14, 17, 106
- [116] G. Lelong, L. Cormier, L. Hennet, F. Michel, J.-P. Rueff, J. M. Ablett, and G. Monaco. Lithium borate crystals and glasses : How similar are they ? A non-resonant inelastic X-ray scattering study around the B and O K -edges. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 472 :1–8, 2017. 14, 80, 83, 84, 91, 92, 93, 110, 112, 113, 118, 120
- [117] G. Lelong, G. Radtke, L. Cormier, J.-P. Bricha, H. and Rueff, J. M. Ablett, D. Cabaret, F. Gélébart, and A. Shukla. Detecting Non-bridging Oxygens : Non-Resonant Inelastic X-ray Scattering in Crystalline Lithium Borates. *Inorganic Chemistry*, 53 :10903–10908, 2014. 13, 14, 18, 50, 64, 69, 75, 77, 80, 97, 112
- [118] F. Liebau. Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $\text{Am}(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallographica*, 14(4) :389–395, 1961. 25, 74
- [119] J.-F. Lin, H. Fukui, D. Prendergast, T. Okuchi, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, C.-S. Yoo, A. Trave, P. Eng, M. Y. Hu, and P. Chow. Electronic bonding transition in compressed SiO_2 glass. *Physical Review B*, 75 :012201, 2007. 17, 75
- [120] G. Lucovsky. Multiplet Theory for Conduction Band Edge and O-Vacancy Defect States in SiO_2 , Si_3N_4 , and Si Oxynitride Alloy Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(4S) :04DC09, April 2011. 14
- [121] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127(1) :53–64, 1991. 8, 77
- [122] D. Manuel, D. Cabaret, C. Brouder, P. Sainctavit, A. Bordage, and N. Trcera. Experimental evidence of thermal fluctuations on the x-ray absorption near-edge structure at the aluminum K edge. *Physical Review B*, 85, 2012. 47
- [123] W. L. Mao, H.-K. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, and R. J. Hemley. Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite. *Science*, 302 :425–427, 2003. 17

- [124] A. Marcelli, I. Davoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Gargano, C. R. Natoli, M. Benfatto, P. Chiaradia, M. Fanfoni, E. Fritsch, G. Calas, and J. Petiau. Local Structure in SiO₂ Glasses By Oxygen *K* Edge XANES. *Le Journal de Physique Colloques*, 46(C8) :C8-107-C8-112, 1985. 14
- [125] M. Marezio, H. A. Plettinger, and W. H. Zachariasen. The bond lengths in the sodium metaborate structure. *Acta Crystallographica*, 16(7) :594-595, 1963. 23, 81
- [126] M. Marezio and J. P. Remerika. Polymorphism of LiMO₂ Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of LiBO₂. *The Journal of Chemical Physics*, 44(9) :3348, 1966. 109
- [127] M. D. Mathews, A. K. Tyagi, and P. N. Moorthy. High-temperature behaviour of lithium borates : Part I : Characterization and thermal stability. *Thermochimica Acta*, 320(1-2) :89-95, 1998. 22
- [128] A. Mattila, J. A. Soinenen, S. Galambosi, S. Huotari, G. Vankó, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, and K. Hämäläinen. Local Electronic Structure of MgB₂ by X-Ray Raman Scattering at the Boron *K* Edge. *Physical Review Letters*, 94 :247003, 2005. 17
- [129] P. McMillan. Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69(7-8) :622-644, 1984. 10
- [130] Y. Meng, H.-K. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, M. Y. Hu, C. Kao, J. Shu, D. Hausermann, and R. J. Hemley. The formation of sp³ bonding in compressed BN. *Nature Materials*, 3 :111-114, 2004. 17
- [131] Y. Mizuno and Y. Ohmura. Theory of X-Ray Raman Scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22 :445-449, 1967. 14, 16
- [132] K. Momma and F. Izumi. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3) :653-658, 2008. 153
- [133] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13 :5188-5192, 1976. 52
- [134] B. J. A. Moulton, G. S. Henderson, H. Fukui, N. Hiraoka, D. de Ligny, C. Sonnevile, and M. Kanzaki. In situ structural changes of amorphous diopside (CaMgSi₂O₆) up to 20 GPa : A Raman and O *K*-edge X-ray Raman spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178 :41-61, 2016. 17
- [135] B. J. A. Moulton, G. S. Henderson, C. Sonnevile, C. O'Shaughnessy, L. Zuin, T. Regier, and D. de Ligny. The structure of haplobasaltic glasses investigated using X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy at the Si, Al, Mg, and O *K*-edges and Ca, Si, and Al *L*_{2,3}-edges. *Chemical Geology*, 420 :213-230, 2016. 13
- [136] K. Munakata and Y. Yokoyama. Ab Initio Study of Electron State in Li₄SiO₄ Crystal. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 38(10) :915-918, 2001. 14
- [137] R. A. Murray and W. Y. Ching. Electronic structure of sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 94(1) :144-159, 1987. 14
- [138] H. Nagasawa. Near edge fine structure of Li, Be and graphite by X-ray Raman Scattering. *Le Journal de Physique Colloques*, 48(C9) :C9-863-C9-866, 1987. 17

-
- [139] H. Nagasawa, S. Mourikis, and W. Schülke. Momentum-Transfer Dependence of the Near Edge Structure of Li. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(10) :3139–3146, 1997. 17
- [140] H. Nasu, J. Heo, and J. D. Mackenzie. XPS study of non-bridging oxygens in Na₂O-SiO₂ gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 99(1) :140–150, 1988. 13
- [141] R. Nemausat, D. Cabaret, C. Gervais, C. Brouder, N. Trcera, A. Bordage, I. Errea, and F. Mauri. Phonon effects on x-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectroscopies. *Physical Review B*, 92, 2015. 47
- [142] R. Nemausat, C. Gervais, C. Brouder, N. Trcera, A. Bordage, C. Coelho-Diogo, P. Florian, A. Rakhmatullin, I. Errea, L. Paulatto, M. Lazzeri, and D. Cabaret. Temperature dependence of X-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectra : probing quantum vibrations of light elements in oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 :6246–6256, 2017. 47
- [143] H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, G. S. Henderson, R. Ho, K. N. Dalby, Y. Huang, and Z. Yan. Bridging, non-bridging and free (O²⁻) oxygen in Na₂O-SiO₂ glasses : An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(1) :170–180, 2011. 13
- [144] W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizogushi, Pusching P., and C. Ambrosch-Draxl. All-electron Bethe-Salpeter calculations for shallow-core x-ray absorption near-edge structures. *Physical Review B*, 79 :041102(R), 2009. 56
- [145] C. O’Shaughnessy, G. S. Henderson, B. J. A. Moulton, L. Zuin, and D. R. Neuville. A Li K-edge XANES study of salts and minerals. *Journal of Synchrotron Radiation*, 25 :543–551, 2018. 58
- [146] H. Ott. XI. Die Strukturen von MnO, MnS, AgF, NiS, SnJ₄, SrCl₂, BaF₂ ; Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 63, 1926. 22, 56
- [147] J. Oviedo and J. Fernández Sanz. Molecular-dynamics simulations of (NaO₂)_x(SiO₂)_{1-x} glasses : Relation between distribution and diffusive behavior of Na atoms. *Physical Review B*, 58(14) :9047–9053, 1998. 8
- [148] T. A. Pascal, U. Boesenberg, R. Kostecki, T. J. Richardson, T.-C. Weng, D. Sokaras, D. Nordlund, E. McDermott, A. Moewes, J. Cabana, and D. Prendergast. Finite temperature effects on the X-ray absorption spectra of lithium compounds : First-principles interpretation of X-ray Raman measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 140 :034107, 2014. 18, 47, 58
- [149] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865–3868, 1996. 39
- [150] S. Petitgirard, C. J. Sahle, C. Weis, K. Gilmore, G. Spiekermann, J. S. Tse, M. Wilke, C. Cavallari, V. Cerantola, and C. Sternemann. Magma properties at deep Earth’s conditions from electronic structure of silica. *Geochemical Perspectives Letters*, pages 32–37, 2019. 106, 107
- [151] M. W. Phillips, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe. The crystal structure of Danburite : a comparison with Anorthite, Albite and Reedmergnerite. *American Mineralogist*, 59 :79–85, 1974. 26, 104
- [152] D. Prendergast and G. Galli. X-Ray Absorption Spectra of Water from First Principles Calculations. *Physical Review Letters*, 96(21) :215502, 2006. 13, 47

- [153] T Pylkkänen, V M Giordano, J-C Chervin, A Sakko, M Hakala, J A Soinen, K Hämäläinen, G Monaco, and S Huotari. Role of Non-Hydrogen-Bonded Molecules in the Oxygen K -Edge Spectrum of Ice. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 :3804–3808, 2010. 14, 17, 18
- [154] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41 :1227–12230, 1990. 39
- [155] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta. Structure of rings in vitreous SiO_2 . *Physical Review B*, 47(6) :3053–3062, 1993. 7, 8
- [156] G. Rouse, B. Baptiste, and G. Lelong. Crystal Structures of $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ and Application of the Dimensional Reduction Formalism to Lithium Borates. *Inorganic Chemistry*, 53(12) :6034–6041, 2014. 22, 23, 80, 81, 111
- [157] J.-P. Rueff, J. M. Ablett, F. Strigari, M. Deppe, M. H. Haverkort, L. H. Tjeng, and A. Severing. Absence of orbital rotation in superconducting CeCu_2Ge_2 . *Physical Review B*, 91 :201108(R), 2015. 17, 18
- [158] J.-P. Rueff and A. Shukla. Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure. *Reviews of Modern Physics*, 82 :847–896, 2010. 17, 33
- [159] C. J. Sahle, A. Mirone, J. Niskanen, J. Inkinen, M. Krisch, and S. Huotari. Planning, performing and analyzing X-ray Raman scattering experiments. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(2) :400–409, 2015. 31
- [160] C. J. Sahle, C. Sternemann, C. Schmidt, S. Lehtola, S. Jahn, L. Simonelli, S. Huotari, M. Hakala, T ; Pylkkänen, A. Nyrow, K. Mende, M. Tolan, K. Hämäläinen, and M. Wilke. Microscopic structure of water at elevated pressures and temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110 :6301–6306, 2013. 17
- [161] A. Sakko, S. Galambosi, J. Inkinen, T. Pylkkänen, M. Hakala, S. Huotari, and K. Hämäläinen. Inelastic X-ray scattering and vibrational effects at the K -edges of gaseous N_2 , N_2O , and CO_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 :11678, 2011. 14
- [162] A. Sakko, M. Hakala, J. A. Soinen, and K. Hämäläinen. Density functional study of x-ray Raman scattering from aromatic hydrocarbons and polyfluorene. *Physical Review B*, 76 :205115, 2007. 18
- [163] M. M. Sala, M. Rossi, A. Al-Zein, S. Boseggia, E. C. Hunter, R. S. Perry, A. T. Prabhakaran, D. Boothroyd, N. B. Brookes, D. F. McMorrow, G. Monaco, and M. Krisch. Crystal field splitting in $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1,2$) iridates probed by x-ray Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 90 :085126, 2014. 17
- [164] T. Sato and N. Funamori. High-pressure structural transformation of SiO_2 glass up to 100 GPa. *Physical Review B*, 82(18) :184102, 2010. 10
- [165] N. Schell, R. O. Simmons, and E. Burkel. First observation of inelastic X-ray scattering from condensed ^4He using high energy resolution. *Journal of Synchrotron Radiation*, 3(6) :316–317, 1996. 17
- [166] N. Schell, R. O. Simmons, A. Kaprolat, W. Schülke, and E. Burkel. Electronic Excitations in hcp ^4He at 61.5 MPa and 4.3 K Studied by Inelastic X-Ray Scattering Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 74(13) :2535–2538, 1995. 17
- [167] J. Schneider, V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedischeva, A. C. Wright, and H. Panepucci. Q^n distribution in stoichiometric

- silicate glasses : thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325(1-3) :164–178, 2003. 8
- [168] W. Schülke. *Electron dynamics by inelastic X-ray scattering*. Number 7 in Oxford series on synchrotron radiation. Oxford Univ. Press, Oxford, 2007. 14, 17, 28, 31
- [169] C. P. Schwartz, F. Ponce, S. Friedrich, S. P. Cramer, J. Vinson, and D. Prendergast. Temperature and radiation effects at the fluorine K -edge in LiF. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 218 :30–34, 2017. 47
- [170] W. Schülke and H. Nagasawa. Performance of a spherically bent crystal spectrometer for inelastic scattering experiments with synchrotron X-radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 222(1-2) :203–206, 1984. 16
- [171] W. Schülke, H. Nagasawa, S. Mourikis, and P. Lanzki. Dynamic structure of electrons in Li metal : Inelastic synchrotron x-ray scattering results and interpretation beyond the random-phase approximation. *Physical Review B*, 33(10) :6744–6757, May 1986. 17
- [172] M. P. Seah and W. A. Dench. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces - a Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, volume 82. National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards, 1978. 49
- [173] U. Selvaray, K. J. Rao, C. N. R. Rao, J. Klinowski, and J. M. Thomas. MAS NMR as a probe for investigating the distribution of Si-O-Si angles in lithium silicate glasses. *Chemical Physics Letters*, 114(1) :24–27, 1985. 8
- [174] N. A. Sennova, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, and I. G. Polyakova. High-temperature crystal chemistry of $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\beta\text{-NaB}_3\text{O}_5$ layered borates. *Glass Physics and Chemistry*, 33(3) :217–225, June 2007. 80, 109
- [175] N. A. Sennova, R. S. Bubnova, J. Shepelev, S. K. Filatov, and O. Yakovleva. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal structure in anharmonic approximation at 20, 200, 400 and 500°C. *Journal of Alloys and Compounds*, 428(1) :290–296, January 2007. 80, 81, 109
- [176] T. Sharp, Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, M. Doerr, and E. Paris. Distinction between six- and fourfold coordinated silicon in SiO_2 polymorphs via electron loss near edge structure (ELNES) spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23(1) :17–24, 1996. 106
- [177] J. E. Shelby. Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry. *Cambridge CB4 0WF, UK*, 2005. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13
- [178] E. L. Shirley. Ab Initio Inclusion of Electron-Hole Attraction : Application to X-Ray Absorption and Resonant Inelastic X-Ray Scattering. *Physical Review Letters*, 80 :794–797, 1998. 18
- [179] J. V. Smith. The crystal structure of proto-enstatite, MgSiO_3 . *Acta Crystallographica*, 12(7) :515–519, 1959. 25
- [180] J. A. Soininen, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr. Inelastic scattering from core electrons : A multiple scattering approach. *Physical Review B*, 72 :045136, 2005. 17, 18, 33
- [181] J. A. Soininen, W. A. Hämmäläinen, K. and Caliebe, C.-C. Kao, and E. L. Shirley. Core-hole electron interaction in X-ray Raman Scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13 :8039–8047, 2001. 18, 45, 46

- [182] J. A. Soininen, A. Mattila, J. J. Rehr, S. Galambosi, and K. Hämäläinen. Experimental determination of the core-excited electron density of states. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :7327–7336, 2006. 18, 64
- [183] A. Sommerfeld. Concerning the Shape of the Compton Lines (From a Letter to A. H. Compton). *Physical Review*, 50 :38, 1936. 16
- [184] D. R. Spearing, I. Farnan, and J. F. Stebbins. Dynamics of the α - β phase transitions in quartz and cristobalite as observed by in-situ high temperature ^{29}Si and ^{17}O NMR. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(5) :307–321, 1992. 13
- [185] J. E. Stanworth. *Physical properties of glass*, volume 6. Clarendon Press, 1950. 6
- [186] J. F. Stebbins, J. V. Oglesby, and S. Kroeker. Oxygen triclusters in crystalline CaAl_4O_7 (grossite) and in calcium aluminosilicate glasses : ^{17}O NMR. *American Mineralogist*, 86(10) :1307–1311, 2001. 106
- [187] J. F. Stebbins, J. V. Oglesby, and S. K. Lee. Oxygen sites in silicate glasses : a new view from oxygen-17 NMR. *Chemical Geology*, 174(1-3) :63–75, 2001. 13
- [188] J. F. Stebbins and Z. Xu. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390(6655) :60–62, 1997. 13
- [189] C. Sternemann, M. Volmer, J. A. Soininen, H. Nagasawa, M. Paulus, H. Enkisch, G. Schmidt, M. Tolan, and W. Schülke. Momentum-transfer dependence of x-ray Raman scattering at the Be K -edge. *Physical Review B*, 68, 2003. 18
- [190] C. Sternemann and M. Wilke. Spectroscopy of low and intermediate Z elements at extreme conditions : in situ studies of Earth materials at pressure and temperature via X-ray Raman scattering. *High Pressure Research*, 36(3) :275–292, 2016. 16
- [191] F. Stewner. Die Kristallstruktur von α - Li_3BO_3 . *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(5) :904–910, 1971. 81
- [192] T. Suzuki. X-Ray Raman Scattering Experiment. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22(5) :1139–1150, 1967. 16
- [193] T. Suzuki, T. Kishimoto, T. Kaji, and T. Suzuki. X-Ray Raman Scattering. II. Experiment with Cr $K\alpha$ Radiation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 29(3) :730–736, 1970. 16
- [194] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K -edge in diamond and α -quartz. *Physical Review B*, 66, 2002. 38, 40, 56
- [195] K. Tohji and Y. Udagawa. Novel approach for structure analysis by x-ray Raman scattering. *Physical Review B*, 36, 1987. 14, 17
- [196] K. Tohji and Y. Udagawa. Observation of X-ray Raman scattering. *Physica B : Condensed Matter*, 158(1-3) :550–552, 1989. 17
- [197] K. Tohji and Y. Udagawa. X-ray Raman scattering as a substitute for soft-x-ray extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 39(11) :7590–7594, 1989. 17
- [198] K. Tomita, T. Miyata, W. Olovsson, and T. Mizoguchi. Strong excitonic interactions in the oxygen K -edge of perovskite oxides. *Ultramicroscopy*, 178 :105–111, 2017. 14

-
- [199] D. Tranqui, R. D. Shannon, H.-Y. Chen, S. Iijima, and W. H. Baur. Crystal structure of ordered Li_4SiO_4 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(1) :2479–2487, 1979. 25, 74
- [200] N. Trcera, D. Cabaret, S. Rossano, F. Farges, A.-M. Flank, and P. Lagarde. Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36 :241–257, 2009. 58
- [201] J. S. Tse, M. Hanfland, R. Flacau, S. Desgreniers, Z. Li, K. Mende, K. Gilmore, A. Nyrow, M. Moretti Sala, and C. Sternemann. Pressure-Induced Changes on The Electronic Structure and Electron Topology in the Direct FCC \rightarrow SH Transformation of Silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 :1161–1166, 2014. 17
- [202] E. G. Tulsky and J. R. Long. Dimensional Reduction :ÄL A Practical Formalism for Manipulating Solid Structures. *Chemistry of Materials*, 13(4) :1149–1166, 2001. 73, 74
- [203] H. Uhlig, M. J. Hoffmann, H.-P. Lamparter, F. Aldinger, R. Bellissent, and S. Steeb. Short-Range and Medium-Range Order in Lithium Silicate Glasses, Part I : Diffraction Experiments and Results. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(11) :2833–2838, 1996. 8
- [204] G. Van der Laan. Nonresonant inelastic x-ray scattering from actinides and rare earths. *Physical Review B*, 86 :035138, 2012. 18
- [205] A. K. Varshneya. *Fundamentals of inorganic glasses*. Elsevier, 2013. 78
- [206] R. Verbeni, T. Pylkkänen, S. Huotari, L. Simonelli, G. Vankó, K. Martel, C. Henriquet, and G. Monaco. Multiple-element spectrometer for non-resonant inelastic X-ray spectroscopy of electronic excitations. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(4) :469–476, July 2009. 17
- [207] J. Vinson, J. J. Rehr, J. J. Kas, and E. L. Shirley. Bethe-Salpeter equation calculations of core excitation spectra. *Physical Review B*, 83, 2011. 17, 18, 62
- [208] U. Voigt, H. Lammert, H. Eckert, and A. Heuer. Cation clustering in lithium silicate glasses : Quantitative description by solid-state NMR and molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 72(6) :064207, 2005. 77
- [209] S. Wang and J. F. Stebbins. On the structure of borosilicate glasses : a triple-quantum magic-angle spinning ^{17}O nuclear magnetic resonance study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 231(3) :286–290, 1998. 13
- [210] N. Watanabe, H. Hayashi, Y. Udagawa, K. Takeshita, and H. Kawata. Anisotropy of hexagonal boron nitride core absorption spectra by X-ray Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 69 :1370–1372, 1996. 17
- [211] P. Wernet, D. Nrodlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hrisch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson. The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water. *Science*, 304 :995–999, 2004. 14
- [212] G. Wiech, E. Zöpf, H.-U. Chun, and R. Brückner. X-ray spectroscopic investigation of the structure of silica, silicates and oxides in the crystalline and vitreous state. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21(2) :251–261, 1976. 78

- [213] T. Willers, F. Strigari, N. Hiraoka, Y. Q. Cai, M. W. Haverkort, K.-D. Tsuei, Y. F. Liao, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglisch, L. H. Tjeng, and A. Severing. Determining the In-Plane Orientation of the Ground-State Orbital of CeCu_2Si_2 . *Physical Review Letters*, 109 :046401, 2012. 17, 18
- [214] A. C. Wright. Neutron scattering from vitreous silica. V, The structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies? *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179 :84–115, 1994. 7
- [215] A. C. Wright. Borate structures : crystalline and vitreous. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 51(1) :1–39, 2010. 9, 10, 11, 12, 80, 89, 90, 91, 93
- [216] A. C. Wright, G. Dalba, F. Rocca, and N. M. Vedishcheva. Borate versus silicate glasses : why are they so different? *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 51(5) :233–265, 2010. 9, 10, 11, 80
- [217] A. C. Wright, N. M. Vedishcheva, and B. A. Shakhmatkin. The interrelationship between the structures of borate glasses and crystals. *Borate Glasses, Crystals & Melts*, pages 80–87, 1997. 9
- [218] M. Wu, Y. Liang, J.-Z. Jiang, and J. S. Tse. Structure and Properties of Dense Silica Glass. *Scientific Reports*, 2 :398, 2012. 17
- [219] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume 1. Wiley, New York, NY, inter-science publishers edition, 1963. 22, 56
- [220] Z. Xu, H. Maekawa, J. V. Oglesby, and J. F. Stebbins. Oxygen Speciation in Hydrous Silicate Glasses : an Oxygen-17 NMR Study. *Journal of the American Chemical Society*, 120(38) :9894–9901, 1998. 13
- [221] X. X. Xue, J. F. Stebbins, and M. Kanzaki. Correlations between ^{17}O NMR parameters and local structure around oxygen in high-pressure silicates : implications for the structure of silicate melts at high pressure. *American Mineralogist*, 79(1-2) :31–42, 1994. 13
- [222] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, and M. Yamane. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II, Conversion between BO_4 and BO_2O units at high temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321(3) :147–156, 2003. 80
- [223] W. H. Zachariasen. The crystal structure of lithium metaborate. *Acta Crystallographica*, 17 :749–751, 1964. 23, 56, 81, 111
- [224] William Houlder Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851, 1932. 5
- [225] A. Zeidler, P. S. Salmon, and L. B. Skinner. Packing and the structural transformations in liquid and amorphous oxides from ambient to extreme conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28) :10045–10048, 2014. 118, 121, 130
- [226] A. Zeidler, K. Wezka, D. A. J. Whittaker, P. S. Salmon, A. Baroni, S. Klotz, H. E. Fischer, M. C. Wilding, C. L. Bull, M. G. Tucker, M. Salanne, G. Ferlat, and M. Micoulaut. Density-driven structural transformations in B_2O_3 glass. *Physical Review B*, 90(2) :024206, 2014. 118
- [227] J. Zemmann. Die Kristallstruktur von Li_2CO_3 . *Acta Crystallographica*, 10 :664–666, 1957. 22, 56

Annexe A

Echantillons

Cette annexe regroupe les diffractogrammes de poudre réalisés sur les échantillons présentés dans le chapitre 2, ainsi que les informations sur les composés de référence. Tous les diffractogrammes expérimentaux sont en rouge dans les figures qui suivent, les pics simulés à partir des composés de référence sont représentés dans d'autres couleurs (bleu, vert, gris).

Silicates

Formule chimique : SiO_2
Code ICOD : 01-085-0457
Code ICSD : 16331
Système : trigonal
Groupe d'espace : $P3_22_1$
Paramètres de maille : 4.921(1) 4.921(1) 5.400(4) 90. 90. 120.

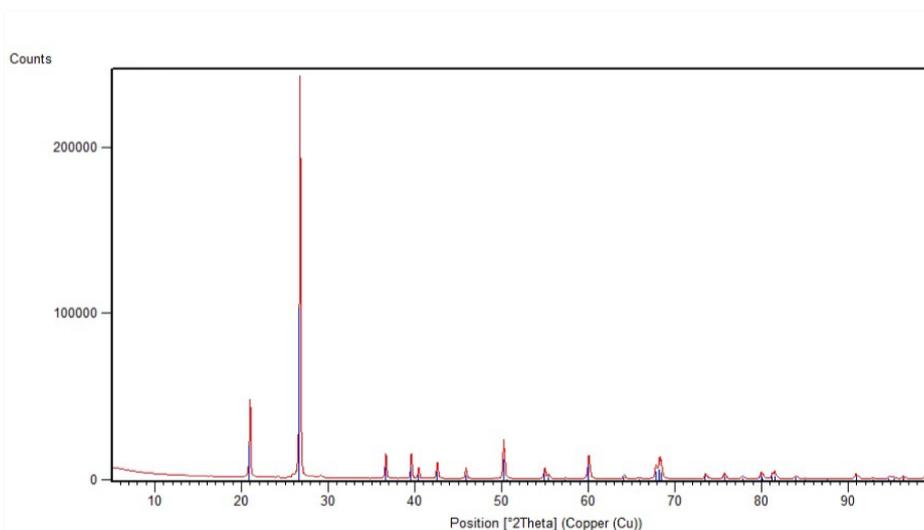


Figure A.1 – Diffractogramme de poudre de quartz α (SiO_2)

Formule chimique : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
Code ICOD : 01-072-0828
Code ICSD : 15414
Système : monoclinique
Groupe d'espace : Cc
Paramètres de maille : 5.82 14.66 4.79 90. 90. 90.

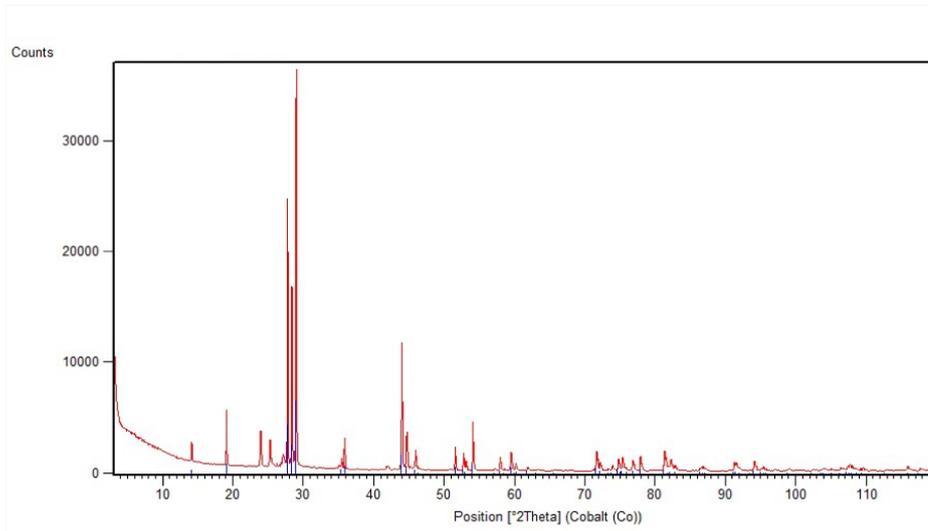


Figure A.2 – Diffractogramme de poudre de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Formule chimique : Li_2SiO_3
Code ICOD : 01-070-0330
Code ICSD : 853
Système : orthorhombique
Groupe d'espace : $Cmc2_1$
Paramètres de maille : 9.392(2) 5.397(2) 4.660(1) 90. 90. 90.

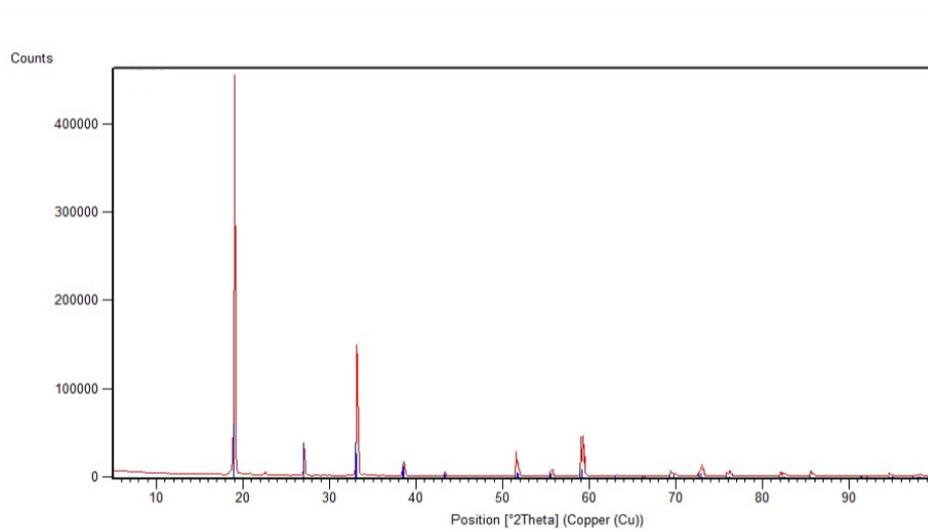


Figure A.3 – Diffractogramme de poudre de Li_2SiO_3

Formule chimique : Li_4SiO_4
Code ICOD : 01-076-1085
Code ICSD : 35169
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $P2_1/m$
Paramètres de maille : 5.147(1) 6.094(1) 5.293(1) 90. 90.33(2) 90.

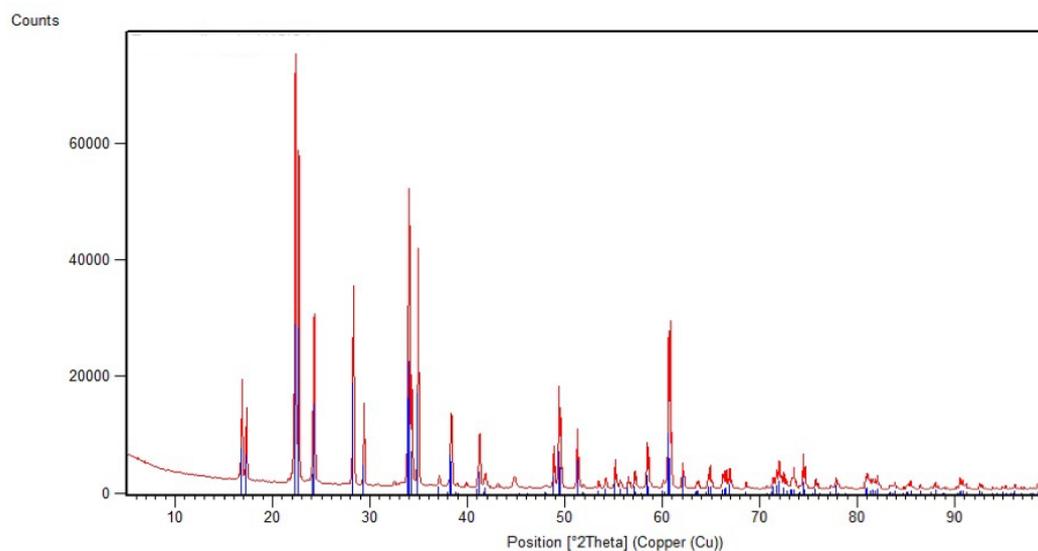


Figure A.4 – Diffractogramme de poudre de Li_4SiO_4

Dans le cas de Li_4SiO_4 , la structure de référence de l'échantillon est une structure dans laquelle les atomes de lithium occupent des sites avec des taux d'occupation partiels. L'utilisation du code de calcul Quantum ESPRESSO nécessitant des occupations entières pour les différents sites atomiques, nous avons dû considérer une maille plus grande afin de représenter convenablement les taux d'occupations des différents sites des atomes de lithium tout en attribuant un taux d'occupation entier à chaque atome considéré. Comme le montre la figure A.5, on retrouve bien les mêmes positions pour les pics des deux diffractogrammes de poudre simulés avec VESTA [85, 132], un logiciel de visualisation de structures cristallographiques permettant également de simuler des diffractogrammes de poudre. Les intensités relatives étant généralement mal reproduites par la simulation à partir de VESTA, elles ne sont pas à prendre en compte dans la comparaison entre les deux diffractogrammes.

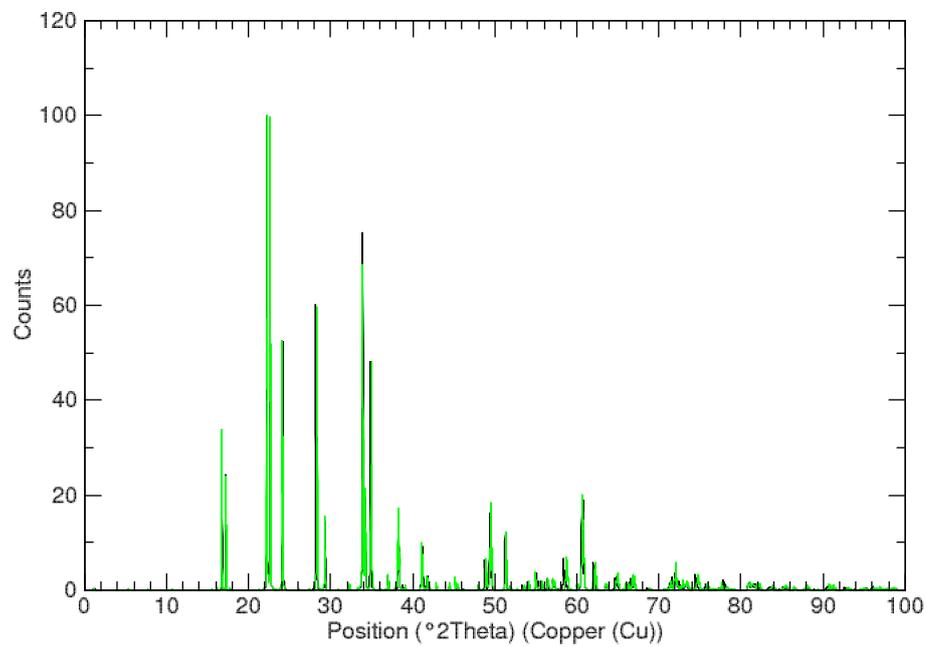


Figure A.5 – Comparaison entre les diffractogrammes de poudre simulés pour la référence de Li_4SiO_4 (noir) et la structure considérée pour les calculs de spectre XRS donnée dans le manuscrit (vert)

Formule chimique : Na_2SiO_3
Code ICOD : 01-073-2115
Code ICSD : 24664
Système : orthorhombique
Groupe d'espace : $Cmc2_1$
Paramètres de maille : 10.43 6.02 4.81 90. 90. 90.

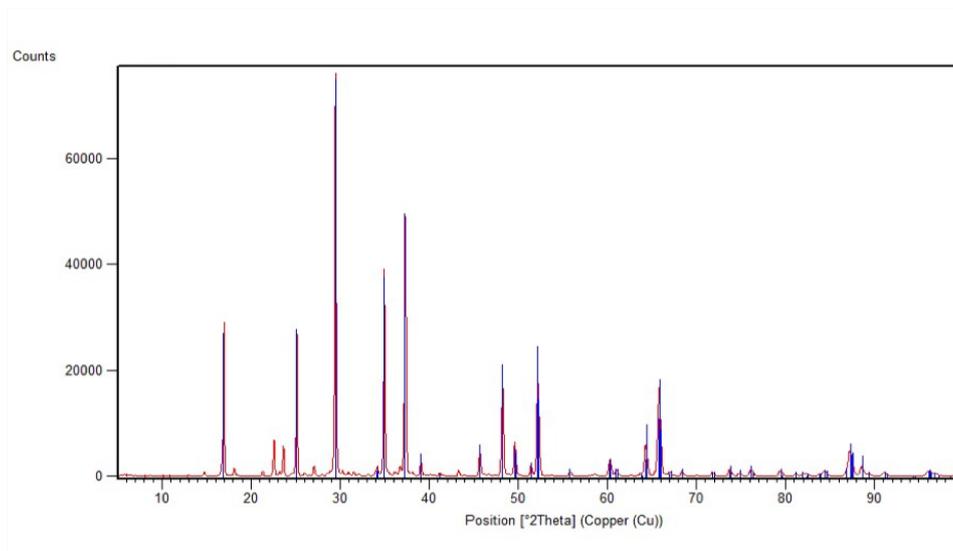


Figure A.6 – Diffractogramme de poudre de Na_2SiO_3

Formule chimique : MgSiO₃ (bleu foncé)
Code ICOD : 01-076-0526
Code ICSD : 34163
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $P2_1/c$
Paramètres de maille : 9.604(1) 8.813(1) 5.166(1) 90. 108.46(1) 90.

Formule chimique : MgSiO₃ (gris)
Code ICOD : 00-074-0816
Code ICSD : 26489
Système : orthorhombique
Groupe d'espace : $Pbcn$
Paramètres de maille : 9.250(5) 8.740(5) 5.320(5) 90. 90. 90.

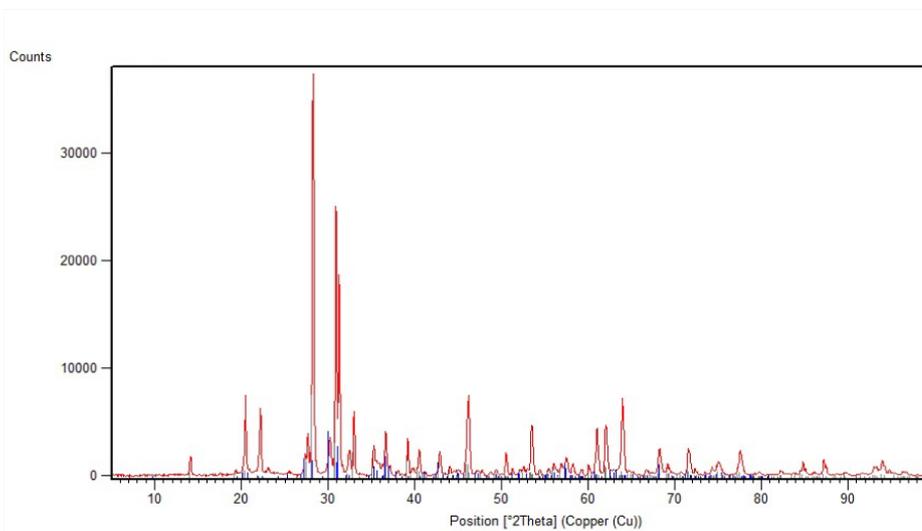


Figure A.7 – Diffractogramme de poudre de MgSiO₃

Borates

Formule chimique : LiBO_2
Code ICOD : 01-072-1087
Code ICSD : 16568
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $P2_1/c$
Paramètres de maille : 5.845(1) 4.353(1) 6.454(1) 90. 115.09(1) 90.

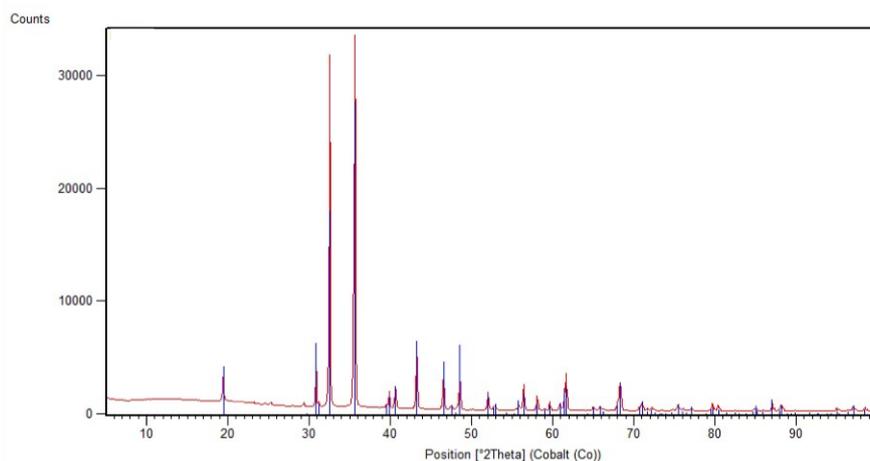


Figure A.8 – Diffractogramme de poudre de LiBO_2

Formule chimique : $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$
Code ICOD : 01-084-5348
Code ICSD : 427421
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $P2_1/c$
Paramètres de maille : 3.319 23.410 9.1582 90. 92.65 90.

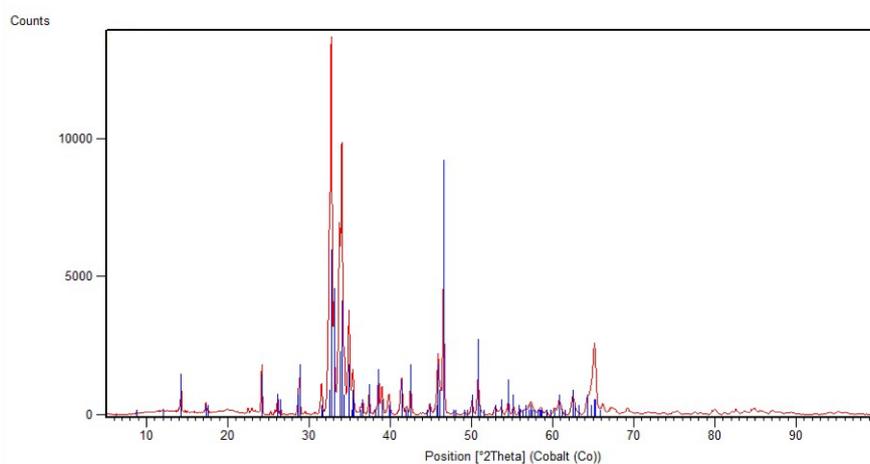


Figure A.9 – Diffractogramme de poudre de $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$

Formule chimique : $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$
Code ICOD : 01-072-6034
Code ICSD : 95868
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $P2_1/a$
Paramètres de maille : 6.507(3) 17.796(8) 8.377(5) 90. 96.60(4) 90.

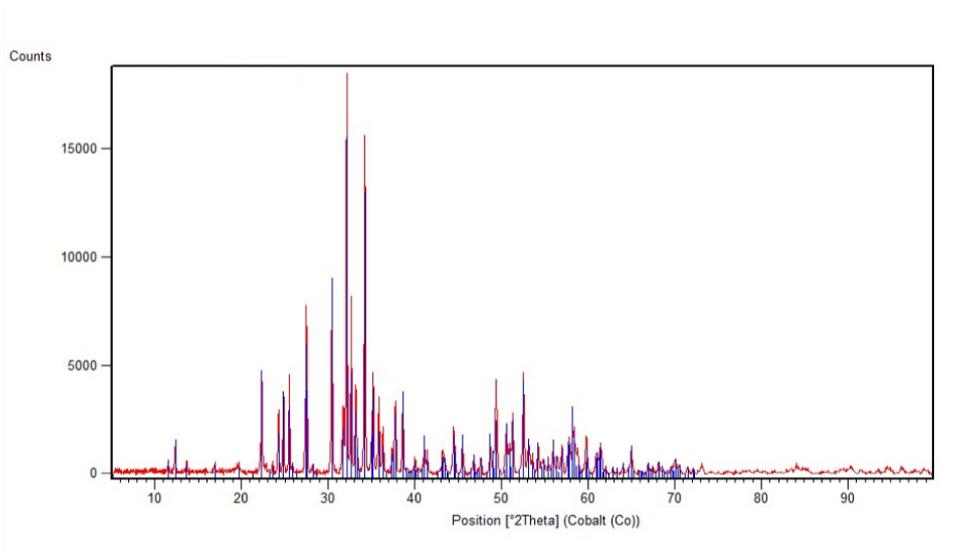


Figure A.10 – Diffractogramme de poudre de $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$

Formule chimique : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Code ICOD : 01-073-4247
Code ICSD : 250194
Système : triclinique
Groupe d'espace : $P\bar{1}$
Paramètres de maille : 6.705(1) 9.601(2) 13.272(3) 104.21(3) 91.58(3) 106.40(3)

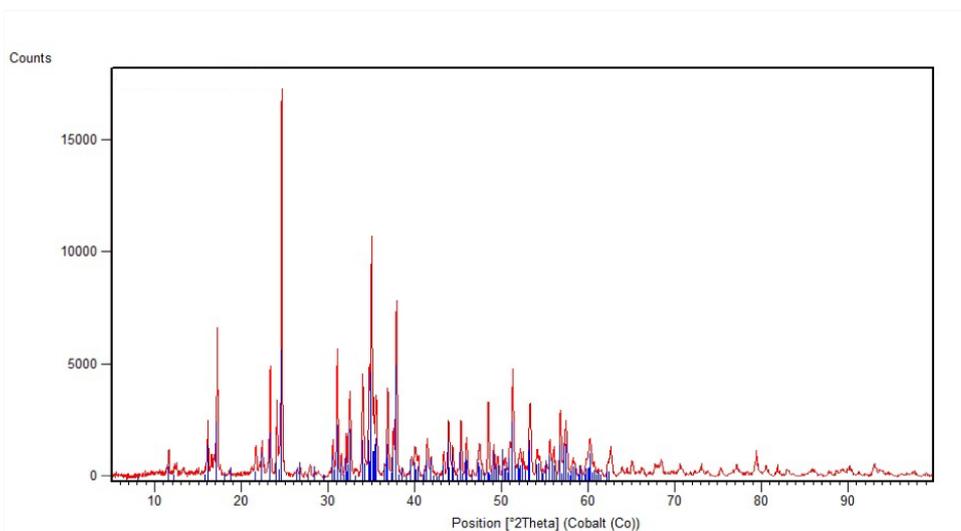


Figure A.11 – Diffractogramme de poudre de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Formule chimique : NaBO_2
Code ICOD : 01-072-0585
Code ICSD : 15967
Système : trigonale
Groupe d'espace : $R\bar{3}c$
Paramètres de maille : 11.925 11.925 6.439 90. 90. 120.

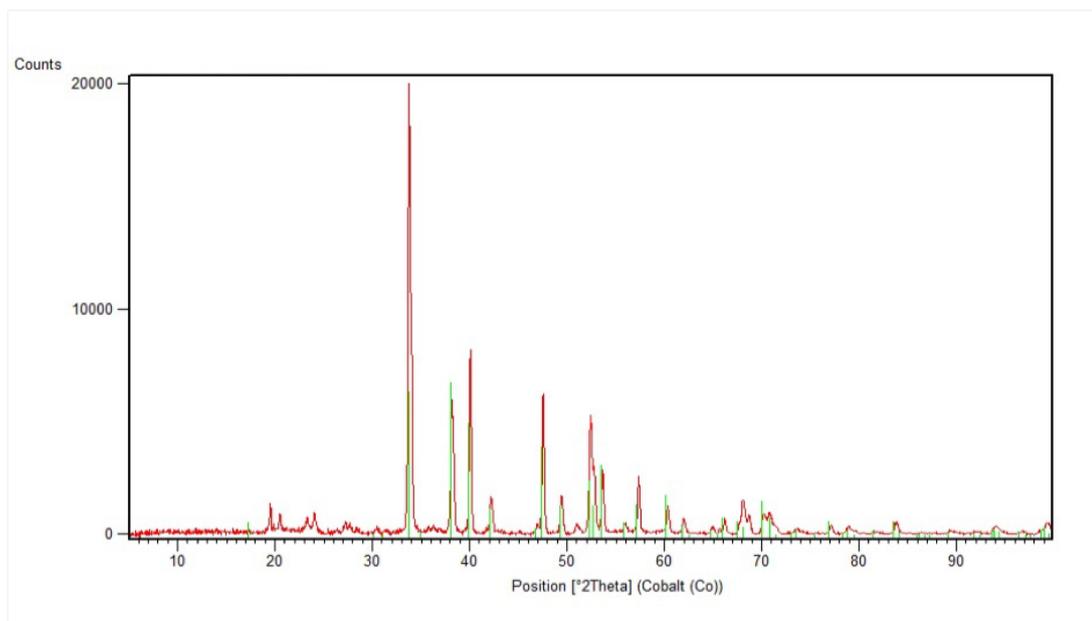


Figure A.12 – Diffractogramme de poudre de NaBO_2

Formule chimique : Na_3BO_3 (bleu foncé)
Code ICOD : 01-071-2163
Code ICSD : 1351
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $P2_1/c$
Paramètres de maille : 5.687 7.53 9.993 90. 107.15 9.

Formule chimique : NaBO_2 (vert)
Code ICOD : 01-072-0585
Code ICSD : 15967
Système : trigonale
Groupe d'espace : $R\bar{3}c$
Paramètres de maille : 11.925 11.925 6.439 90. 90. 120.

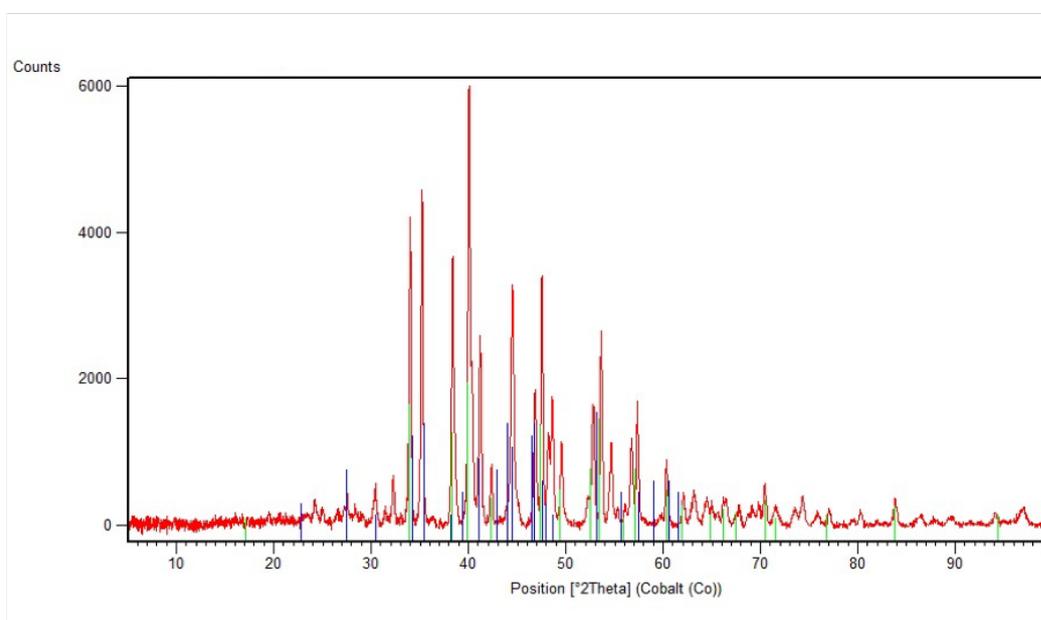


Figure A.13 – Diffractogramme de poudre de Na_3BO_3

Les mesures DRX effectuées sur Na_3BO_3 ont mis en évidence la présence de NaBO_2 dans la poudre étudiée. La tendance de NaBO_2 à s'orienter préférentiellement rend difficile toute quantification de cette phase dans le composé à partir des mesures DRX. Néanmoins, au vu de la comparaison entre les spectres XRS au seuil K de B et de O mesurés pour NaBO_2 et ceux obtenus pour Na_3BO_3 , on peut supposer que la quantité de NaBO_2 dans le composé est assez faible. En particulier, le seuil K de O dans Na_3BO_3 ne présente pas de signature particulière indiquant la présence d'un fort taux de BO dans le composé mesuré.

Autres composés

Formule chimique : CaAl_4O_7
Code ICOD :
Code ICSD : 44519
Système : monoclinique
Groupe d'espace : $C2/c$
Paramètres de maille : 12.89 8.88 5.45 90. 107.05 90.

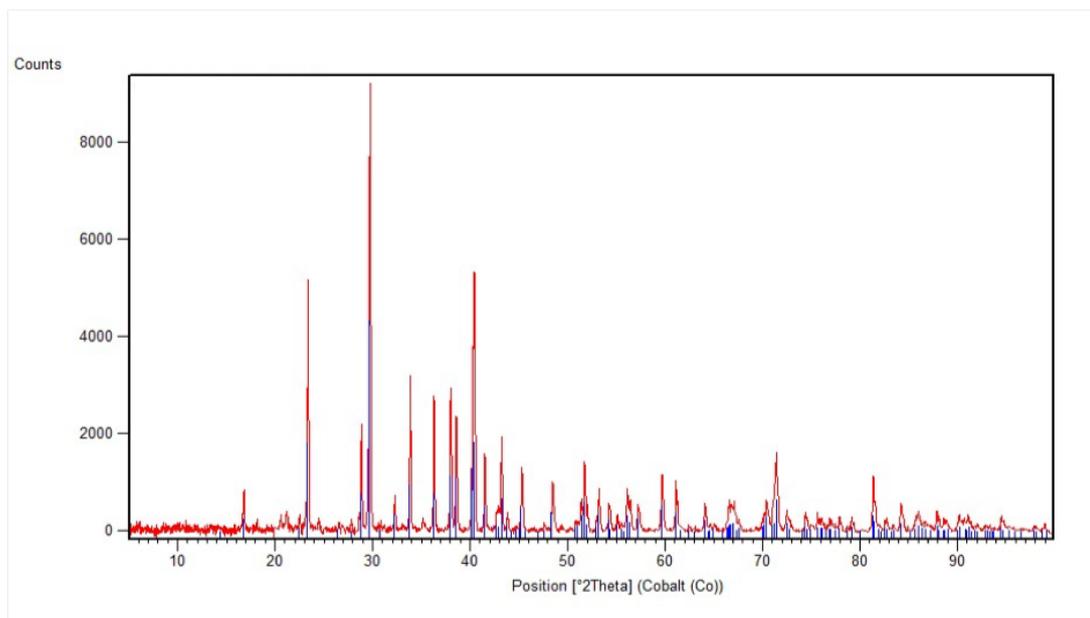


Figure A.14 – Diffractogramme de poudre de CaAl_4O_7

Annexe B

Environnement de l'oxygène

Cette annexe regroupe les tableaux décrivant l'environnement des différents oxygènes inéquivalents de deux borates de lithium, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ et d'un borate de sodium, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Pour $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Ces tableaux viennent compléter les décompositions des seuils K de l'oxygène en contributions des oxygènes inéquivalents présentées dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.18 et 4.19), qui sont accompagnées d'une représentation schématique des superstructures qui constituent ces deux composés. Une figure similaire est présentée ici pour illustrer le tableau regroupant les environnements des quatre oxygènes inéquivalents de la structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

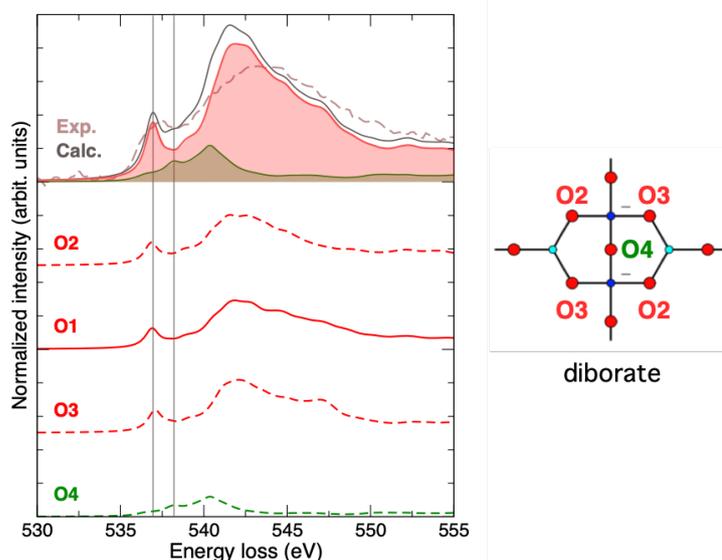


Figure B.1 – Décomposition du spectre XANES au seuil K de l'oxygène dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en contribution des différents oxygènes inéquivalents de la structure cristallographique (gauche). Les oxygènes de type $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$ sont représentés en rouge, et ceux de type $^{[4]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$ sont en vert. Leurs contributions moyennes au spectre total (gris) ainsi que le spectre XRS expérimental (marron) sont donnés pour comparaison, les lignes verticales grises servent de guide visuel. Les courbes en tiret correspondent aux oxygènes au centre d'agencements daborates, les courbes en trait plein sont des oxygènes partagés par plusieurs superstructures. Une représentation schématique de la superstructure daborate est donnée pour une meilleure visualisation (droite).

Tableau B.1 – Environnement atomique des oxygènes dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Oxygène	Premiers voisins	Longueur de liaison B-O moyenne (Å)	Angle B-O-B (degrés)	Unité superstructurale
O1	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.400	126.1	-
O2	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.440	116.2	diborate
O3	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.440	119.9	diborate
O4	2 $^{[4]}\text{B}$	1.452	108.5	diborate

Tableau B.2 – Environnement atomique des oxygènes dans $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$

Oxygène	Premiers voisins	Longueur de liaison B-O moyenne (Å)	Angle B-O-B (degrés)	Unité superstructurale
O12	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.405	129.2	-
O7	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.415	121.4	pentaborate
O15	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.405	123.5	triborate
O5	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.410	122.4	pentaborate
O17	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.415	122.2	triborate
O8	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.400	122.7	pentaborate
O16	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.390	122.6	pentaborate
O6	2 $^{[3]}\text{B}$	1.405	117.6	triborate
O18	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.395	133.4	-
O10	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.425	118.1	triborate
O3	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.395	124.2	-
O14	2 $^{[3]}\text{B}$	1.380	126.9	-
O2	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.415	125.6	-
O1	$^{[4]}\text{B} + ^{[3]}\text{B}$	1.405	120.0	triborate
O9	2 $^{[3]}\text{B}$	1.385	117.8	pentaborate
O4	2 $^{[3]}\text{B}$	1.395	118.1	pentaborate
O11	2 $^{[3]}\text{B}$	1.395	118.5	triborate
O13	2 $^{[3]}\text{B}$	1.365	128.9	-

Tableau B.3 – Environnement atomique des oxygènes dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Oxygène	Premiers voisins	Longueur de liaison B-O moyenne (Å)	Angle B-O-B (degrés)	Unité superstructurale
O21	[4]B + [3]B	1.433	121.8	-
O7	[4]B + [3]B	1.450	139.3	-
O10	[4]B + [3]B	1.405	141.1	-
O4	[4]B + [3]B	1.425	135.1	-
O15	[4]B + [3]B	1.450	126.1	-
O6	[4]B + [3]B	1.420	122.3	di-triborate
O8	[4]B + [3]B	1.440	140.7	-
O2	[4]B + [3]B	1.435	119.2	di-triborate
O1	[4]B + [3]B	1.433	120.6	di-triborate
O16	[4]B + [3]B	1.425	121.6	di-triborate
O19	[4]B + [3]B	1.425	121.3	triborate
O11	[4]B + [3]B	1.425	124.3	triborate
O18	[4]B + [3]B	1.425	121.5	triborate
O13	[4]B + [3]B	1.425	123.9	triborate
O20	2 [4]B	1.435	134.2	-
O12	2 [4]B	1.425	133.5	-
O3	2 [4]B	1.435	126.2	di-triborate
O14	2 [4]B	1.450	132.2	-
O5	2 [4]B	1.450	121.1	di-triborate
O9	2 [3]B	1.395	121.0	triborate
O17	2 [3]B	1.400	120.8	triborate

