



**HAL**  
open science

# Caractérisation structurale d'hydroxyapatites carbo-silicatées par RMN du solide : applications à l'ingénierie du tissu osseux

Aurélien Froment

► **To cite this version:**

Aurélien Froment. Caractérisation structurale d'hydroxyapatites carbo-silicatées par RMN du solide : applications à l'ingénierie du tissu osseux. Matériaux. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS435 . tel-04391284

**HAL Id: tel-04391284**

**<https://theses.hal.science/tel-04391284>**

Submitted on 12 Jan 2024

**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

Ecole doctorale 397, physique et chimie des matériaux  
*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris*

## **Caractérisation structurale d'hydroxyapatites carbo-silicatées par RMN du solide Applications à l'ingénierie du tissu osseux**

Par Aurélien FROMENT

Thèse de doctorat de physique et chimie des matériaux de Sorbonne Université

Dirigée par Christian BONHOMME et Cristina COELHO-DIOGO

Présentée et soutenue publiquement le 9 octobre 2023

Devant un jury composé de :

|                       |                            |                        |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|
| DROUET Christophe     | Directeur de recherche     | Rapporteur             |
| FAYON Franck          | Directeur de recherche     | Rapporteur             |
| MARCHAT David         | Maître de conférences      | Examineur              |
| MILLOT Yannick        | Maître de conférences      | Examineur              |
| BONHOMME Christian    | Professeur des universités | Directeur de thèse     |
| COELHO-DIOGO Cristina | Ingénieure de recherche    | co-Directrice de thèse |



*A Anne - Sophie*



## Remerciements

Tel l'épopée d'Ulysse, le voyage fut long, enrichissant, éprouvant, joyeux par moment, mélancolique par d'autres, mais jamais ennuyeux. Ce voyage, commencé lors du stage de fin de Master, aura été ponctué d'obstacles logistiques comme la période du COVID et ses confinements et déconfinements successifs qui, à la manière des fleurs de lotus qu'Ulysse avait rencontrées, nous ont fait oublier ce que nous étions. Ainsi, les différentes vagues n'ont jamais réellement permis de profiter pleinement et sereinement de l'émulation scientifique générée par une thèse. Des péripéties scientifiques auront été franchies comme vous pourrez le lire par la suite mais telle l'hydre de Lerne, lorsqu'une question est résolue, une nouvelle apparaît instantanément. Si ce voyage semble dangereux, les récompenses qu'il renferme sont proportionnelles. Avoir la chance de contribuer à la progression des connaissances humaines est un bien doux nectar. Cette ambrosie humaine s'est révélée, comme dans les contes et les histoires, uniquement sur la fin. Ce manuscrit vient retranscrire ce voyage qui m'aura mené, avec mes adjuvants, jusqu'à la soutenance de cette thèse et la possibilité de défendre mes résultats, tel Ulysse remportant les différentes épreuves pour sa bien-aimée...

Je tiens maintenant à remercier ces fameux adjuvants.

Je pense tout d'abord à mes parents, Patricia et Bernard Froment, qui m'ont soutenu depuis le début. Quelles que soient les circonstances, ils ont toujours été avec moi, à m'encourager dans les moments difficiles, me soutenir et me permettre de trouver le bon chemin.

Je pense ensuite à mes encadrants, Cristina Coelho et Christian Bonhomme, sans oublier celle sans qui l'aventure n'aurait pas été possible, Florence Babonneau. Je les remercie pour leur dévouement, leur accompagnement et l'opportunité qu'ils m'ont offerte et particulièrement Cristina pour m'avoir aussi bien formé à la technique de RMN du solide.

Je pense à David Marchat, qui est l'un des fondateurs de ce sujet de thèse par ses travaux, avec ses collaborateurs, sur la synthèse contrôlée des matériaux sur lesquels j'ai travaillé.

Je pense à Christel Gervais qui m'a beaucoup appuyé dans la réalisation des calculs *ab initio*. Je pense à Claire Troufflard, Régina Maruchenko, Yannick Millot, Baptiste Rigaud, Franck Lacour, Andrew Rankin, Cédric Lorthioir et Guillaume Laurent qui m'ont aidé lors de mes péripéties à la plateforme de RMN de Sorbonne Université et qui ont rendu ces journées d'expérimentation beaucoup plus joyeuses et passionnantes. Je pense aussi à Mohamed Selmane pour l'aide prodiguée en DRX.

Je pense aussi à tous mes camarades doctorants, post-doctorants ou stagiaires que j'ai pu croisé au LCMCP. Que ce soit Florence, Ryma, Edouard, Chloé, Tristan, Isabelle, Agathe, Daniel, Fanny, Mariette, Adam, Adeline, Ronan, Maia, Guillaume, Rémi, Pierre, Romain, Kethsovann, Milad, Morgan, Thomas, Camille, Anthony et tous les autres...

Je pense aux différents professeurs qui ont marqué le cours de ma formation, que ce soit au lycée Henri IV avec MM. Jeanney et Lemaire qui m'ont transmis le goût des mathématiques, MM. Lacas et Dewez le goût de la physique et Mme Leloup, le goût des lettres. Je pense à Mme Cabaret et M. Marangolo lors de ma formation de Master en physique des matériaux.

Je pense aussi à mes amis, du lycée, de l'université, de l'orchestre d'harmonie du 3<sup>e</sup> cycle du conservatoire du 5<sup>e</sup> arrondissement de Paris, des promotions Sciences et Management du Collège des ingénieurs ou d'ailleurs : Victor, Raphaël, Karthigan, Clara, Théo, Benjamin, Pierrick, Guillaume, Valentin, Barbara, Cécile, Jocelyn, Lucrece, Fiono, Louis, Augustin, Erwan, Maxime, Alexandre, Benjamin, Mazzarine, Sophie, Glen, Pierre, Anaïs, Hélène, Amine, Tobias, Laurie, Elisabeth, Jaffar, Basile, Renaud, Jean...

Enfin je tiens à remercier les membres du CST qui a suivi mes travaux pendant ces trois années : François Ribot, Yannick Millot et Franck Fayon ainsi que les membres du jury de ma thèse : Christophe Drouet et Franck Fayon les rapporteurs et Yannick Millot et David Marchat les examinateurs.

## SOMMAIRE GENERAL

**Avertissement au lecteur :** Le présent sommaire général est limité aux deux premiers niveaux de numérotation, pour proposer une vision synthétique. Un sommaire détaillé de chaque chapitre est présenté après sa page de garde.

|   |            |
|---|------------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>  | <b>9</b>   |
| <b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE AUTOUR DE L'HYDROXYAPATITE ET DE SES SUBSTITUTIONS<br/>CARBONATES ET/OU SILICATES – ÉTAT DE L'ART DE LA DETERMINATION DES STRUCTURES FINES DE<br/>MATERIAUX APATITIQUES .....</b> | <b>15</b>  |
| I.    LES MATERIAUX APATITIQUES – EXEMPLES D'UTILISATION .....  | 15         |
| II.   TECHNIQUES CLASSIQUES UTILISEES – OBJECTIFS, LIMITES ET METHODOLOGIES .....   | 18         |
| III.  STRUCTURES APATITIQUES (HYDROXYAPATITE STœCHIOMETRIQUE, CARBONATEE, SILICATEE) .....  | 22         |
| IV.  APPORT DE LA RMN DU SOLIDE.....  | 37         |
| V.    ÉCHANTILLONS ETUDIES .....  | 57         |
| <b>CHAPITRE II : ÉTUDE DES HYDROXYAPATITES NON-SUBSTITUEES.....</b>   | <b>63</b>  |
| I.    ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....  | 63         |
| II.   CARACTERISATION DE L'ÉCHANTILLON HA PAR RMN DU SOLIDE .....   | 72         |
| III.  ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA CALCINATION SUR HA.....   | 85         |
| IV.  MODELISATION DE L'ORGANISATION DES HYDROXYLES AU SEIN DES COLONNES .....   | 98         |
| V.    CONCLUSION .....  | 105        |
| <b>CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE DES HYDROXYAPATITES SILICATEES – APPORT DE LA RMN<br/>DU SOLIDE.....</b>  | <b>109</b> |
| I.    ÉTUDE PAR FTIR ET DRX DES COMPOSES SIHA ET SIHA-1000 .....  | 110        |
| II.   CARACTERISATION PAR RMN DU SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA .....   | 119        |
| III.  CARACTERISATION PAR RMN DU SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA-1000 .....  | 125        |
| IV.  ÉTUDE DE LA NOUVELLE ESPECE PROTONEE PRESENTE DANS LES HYDROXYAPATITES SILICATEES .....  | 134        |
| V.    MODELISATION STRUCTURALE D'HYDROXYAPATITES SILICATEES.....  | 145        |
| VI.   CONCLUSION .....  | 176        |
| <b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION STRUCTURALE DES HYDROXYAPATITES CARBO-SILICATEES PAR RMN EN<br/>PHASE SOLIDE .....</b>   | <b>181</b> |
| I.    ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA CARBONATATION PAR VOIE GAZEUSE SUR LA STRUCTURE DE L'HYDROXYAPATITE .....   | 181        |
| II.   ÉTUDE PAR IR ET DRX DE SIHA-CO2 ET SIHA-1000-CO2.....   | 193        |
| III.  CARACTERISATION PAR RMN EN PHASE SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA-CO2.....  | 202        |
| IV.  CARACTERISATION PAR RMN EN PHASE SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA-1000-CO2 .....   | 210        |
| V.    CONCLUSION .....  | 224        |
| <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>  | <b>227</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>  | <b>231</b> |
| <b>ANNEXES.....</b>   | <b>250</b> |
| TABLEAUX.....   | 250        |
| SIGLES ET ABBREVIATIONS.....  | 258        |
| <b>TABLE DES FIGURES.....</b>   | <b>260</b> |
| <b>TABLE DES SCHEMAS.....</b>   | <b>266</b> |
| <b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>  | <b>267</b> |



## Introduction générale

L'idée de pallier les déficiences physiques de patients est très ancienne, et même bien plus qu'on ne l'imaginerait au premier abord : des chercheurs munichoïses ont découvert que des médecins de l'Égypte ancienne, il y a près de 3000 ans, avaient remplacé un orteil amputé d'une femme d'une cinquantaine ou soixantaine d'années avec une prothèse en bois [1]. Cette intervention avait probablement un caractère plus esthétique que fonctionnel, mais montre que l'idée de remplacer des membres absents d'un patient est très ancienne.

Les dents sont aussi un sujet où les médecins des ères précédentes ont tenté de pallier les divers problèmes ou maladies. En effet, des fouilles archéologiques ont montré que des médecins sud-américains au 4<sup>e</sup> siècle tentaient de remplacer des dents manquantes par des prothèses en bois, en ivoire, voire même en or ! Le Moyen-Âge est aussi une période au sein de laquelle des tentatives plus « modernes » ont commencé à émerger, comme par exemple l'idée de transplantations dentaires en prélevant des dents chez d'autres individus. Cependant ces tentatives avaient un faible taux de réussite de par les réactions immunitaires que de telles opérations provoquaient (infections, rejet...), les douleurs importantes occasionnées, l'anesthésie n'étant à cette époque que peu pratiquée en raison de son coût, et probablement des risques associés.

Les tentatives d'aide aux patients ont continué à s'améliorer et se diversifier au cours de l'histoire. On peut citer comme exemple, en 1504, la tentative de prothèse de main à base de fer avec restauration fonctionnelle par une articulation mobile, ou encore en 1597 la chirurgie de reconstruction du nez par greffe de tissus. Les techniques progressent et à lieu, en 1682, la première tentative de réparation d'une fracture du crâne à l'aide d'os prélevés chez le chien, jusqu'à la découverte des techniques de croisances tissulaires de cellules *in vitro* en 1904. La notion de biocompatibilité introduite par l'identification du rôle du système immunitaire dans les rejets de greffes a permis d'améliorer les techniques associées, transplantation, pose de prothèses... jusqu'à conduire à la première création d'une biocéramique compatible pouvant faire des liaisons entre le collagène et l'os en 1969 [2, 3]. Rétrospectivement, on peut observer une accélération progressive des avancées de la médecine, jusqu'à une intensification au cours des XX<sup>ème</sup> et XXI<sup>ème</sup> siècle.

Parmi ces avancées, la notion de biomatériaux [4, 5] a émergé pour identifier des matériaux naturels ou de synthèse pour remplacer, suppléer ou guérir tout tissu, organe ou fonction d'un organisme vivant. Les biomatériaux d'intérêt dans notre travail sont parmi ceux qui seront implantés chez le patient et qui devront remplir leur fonction en contact intime avec les tissus vivants ou fluides biologiques ; plus particulièrement, ce sont les implants pour le comblement osseux et/ou la régénération osseuse. Cette définition est très large et englobe des matériaux utilisés à des localisations dans le corps et pour des fonctionnalités différentes. Mais de nombreux matériaux peuvent être utilisés aux mêmes endroits pour les mêmes fonctions. Quels critères utiliser pour les départager ?

La biocompatibilité [5], évoquée précédemment, évalue la compatibilité entre un système technique et un système biologique à court, moyen et long terme. Cette notion est évidemment associée au but recherché, puisque certains matériaux devront absorber les molécules du vivant (implants intra-osseux) ou au contraire y être hermétique (angioplastie). Au final, l'application voulue définit la biocompatibilité attendue du matériau

et n'a donc pas d'échelle absolue. La relation entre l'implant et le système vivant dans lequel il est implanté est à double sens : l'intégration et, *a contrario*, la dégradation.

La biocompatibilité peut avoir différentes origines, comme des origines superficielles, de contact ou bien des origines structurales, mécaniques. La compatibilité chimique, biologique et physique de l'interface vis-à-vis des tissus ou des fluides environnants (toxicité, dégradation...) caractérise la biocompatibilité d'origine superficielle. Au contraire, la résistance à la dégradation ou le concept de biofonctionnalité, qui est une adaptation optimisée du comportement mécanique du biomatériau, caractérise l'origine structurale, mécanique de la biocompatibilité.

La bioactivité [5] est une autre notion importante et intrinsèquement liée à celle de biocompatibilité. Effectivement, en fonction du type d'interaction entre l'organisme et le matériau, celui-ci sera situé différemment sur le spectre de bioactivité créé en fonction de la nature de l'application du matériau. Ce spectre va de la toxicité à la bioactivité associée à la biodégradabilité. Cette échelle passe par la biotolérance (par exemple par encapsulation fibreuse de l'implant), la bioinertie (aucune réaction adverse de l'organisme, du milieu physiologique et croissance normale des cellules autour de l'implant) et la bioactivité seule, capacité de l'implant à être un facteur de croissance cellulaire dans son environnement physiologique proche. Plus on se rapproche de la bioactivité couplée à la biodégradabilité, formation tissulaire stimulée combinée à une dégradation contrôlée progressive et non toxique de l'implant, plus on peut considérer le matériau comme biocompatible dans le cadre de l'application considérée du matériau. Le cas qui nous intéresse dans le contexte scientifique de cette thèse est la greffe d'implants osseux synthétiques favorisant la régénération tissulaire.

La notion de biocompatibilité a fortement évolué avec les différentes générations de biomatériaux, tout comme les implants osseux. En effet, la première génération (1960 - 1980) était basée sur les propriétés physiques des matériaux. On recherchait un mimétisme direct entre le matériau et les propriétés des organes à remplacer. Les facteurs décisifs étaient la biotolérance ou la non-toxicité, en d'autres termes la minimisation de la réponse inflammatoire après implantation du biomatériau. Cependant, la bioinertie est une notion qui se mesure à très long-terme et a donc pu entraîner des erreurs dans les choix des matériaux à long terme comme dans le cas de prothèses, où certaines prothèses en métal étaient utilisées sans couche de recouvrement, menant à la libération de particules métalliques nocives dans le corps.

La seconde génération (1980 - 1990) était portée par une autre force motrice, le développement de matériaux capables d'interagir de façon contrôlée avec l'organisme. Cette prise en compte des propriétés de surfaces et des interfaces a permis la création de matériaux bioactifs, comme les bioverres [6–10] ou les hydroxyapatites synthétiques [11–14], ou de matériaux à matrices biodégradables, comme les acides polylactique ou polyglucolique ou bien encore les phosphates de calcium de manière plus générale.

La génération actuelle se concentre davantage sur la capacité d'interaction avec les tissus environnants par reconnaissance biomoléculaire et/ou leur capacité à provoquer des réponses cellulaires spécifiques, et donc guider la néoformation de tissus spécifiques via des interactions tout aussi spécifiques. Ce sont donc les notions de régénération et d'ingénierie tissulaire qui sont les nouveaux axes de développement. De plus, la biodégradabilité des matériaux est une notion montante au sein de la recherche en biomatériaux et permet de mettre au jour des problématiques qui sont « cachées » au sein

des « échafaudages biologiques » construits par les chercheurs. En effet, si les matériaux permettant la régénération tissulaire sont dégradés progressivement par l'organisme, des déchets vont apparaître, qui ne devront pas être eux-mêmes toxiques.

La surface du biomatériau a un rôle prépondérant dans la biocompatibilité puisque c'est par elle que le biomatériau adhère physiquement au milieu physiologique. S'il n'y a pas adhésion, il est très peu probable que les réactions prévues, induites par le biomatériau, se déroulent, mettant alors en cause son utilité. Il est donc nécessaire de connaître parfaitement les forces en jeu ainsi que les différents acteurs de la chaîne de réaction pour comprendre la complexité engendrée par l'introduction du biomatériau. Ces acteurs sont la surface du biomatériau, les protéines du milieu et les cellules, tandis que les forces d'interactions en jeu peuvent être covalentes, électrostatiques ou hydrophobie/hydrophilie des molécules.

Lorsque l'adhésion cellulaire est finie, c'est l'adsorption des protéines du milieu qui est importante pour la continuité de la chaîne de réaction. En effet, si le biomatériau adsorbe trop peu de protéines, il risque de ne pouvoir agir sur les cellules avec lesquelles il devait être en contact. Au contraire, s'il y a trop de protéines, cela peut causer par exemple des thromboses qui seraient dangereuses pour santé du patient. Il faut donc bien étudier les critères d'adsorption des protéines pour identifier la situation. Cela nécessite ainsi de bien connaître, encore une fois, les caractéristiques surfaciques du biomatériau pour comprendre l'influence des différents critères d'adsorption, tels que les critères stériques ou physico-chimiques (polarité, rugosité, composition chimique...).

Dans le processus d'implémentation d'un biomatériau, la « case départ » est le besoin clinique des patients. Dans le cadre de cette thèse, cela serait la déficience osseuse, due à une maladie (ostéoporose...) ou à un accident. Pour pallier cette déficience, l'idée est de créer un implant qui serait greffé au patient dans la zone déficiente. Cet implant entrainerait une régénération osseuse de l'organisme qui utiliserait alors le matériau issu de la dégradation de l'implant pour reconstruire l'os. Ainsi, l'implant jouerait le rôle de facilitateur et d'entrepôt de matériau pour la reconstruction. Les « cases suivantes » du processus correspondent à l'élaboration du dispositif ainsi qu'à sa caractérisation structurale et biologique.

Les biomatériaux composant les futurs implants osseux synthétiques qui sont au centre du projet de thèse se doivent d'être similaires au tissu osseux humain au niveau de la composition et de l'organisation structurale. Les matériaux les plus proches de ces tissus sont les hydroxyapatites. Ces matériaux sont étudiés depuis un temps certain, les premières études de caractérisation structurale remontant aux années 1950, et les techniques couramment utilisées pour la caractérisation structurale ont évolué depuis des décennies, d'une manière remarquable. La Diffraction des Rayons X ou de neutrons, en passant par la spectroscopie Infra-Rouge ou Raman, la Microscopie Electronique à Balayage ou par Transmission, la Résonance Magnétique Nucléaire pour ne citer qu'elles, la variété des techniques est très grande.

Les biocéramiques à base de phosphates de calcium, et plus particulièrement d'hydroxyapatite (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) sont très largement plébiscitées pour les applications liées au comblement osseux [15]. Ces biocéramiques macroporeuses ostéoconductrices offrent une fonction de support de la repousse osseuse, mais les volumes sont faibles ( $\approx 1 \text{ cm}^3$ ) et uniquement situés sur les berges du tissu hôte. Ces

biocéramiques présentent également une capacité limitée à promouvoir l'ostéogénèse et l'angiogénèse au cœur de l'implant et ne se dégradent pas selon une cinétique concomitante à celle de la formation des nouveaux tissus [16]. Ces limites ont mis au jour la nécessité de développer une nouvelle génération de biomatériaux pour des applications cliniques de médecine régénérative, des biomatériaux n'ayant plus seulement la capacité d'accueillir la repousse osseuse mais devant la stimuler [17]. Ainsi, les propriétés intrinsèques des futures biocéramiques devront influencer le recrutement, la différenciation cellulaire ou encore contrôler et rétrocontrôler l'activité des acteurs cellulaires essentiels à la régénération osseuse [18], elles devront être «bio-instructives» [19].

Les substitutions ioniques permettent de moduler les propriétés chimiques (*i.e.* dissolution), architecturales (*i.e.* microporosité) et biologiques des hydroxyapatites [20]. En particulier, l'introduction d'ions carbonate dans la structure de l'hydroxyapatite améliore grandement les propriétés de biodégradation et d'ostéoconduction [21, 22]. Le silicium, sous forme de silicates solubles, favorise quant à lui, la formation osseuse [23]. Ces dernières années, les SiHA ont été beaucoup étudiées [24], mais restent aussi peu solubles que l'hydroxyapatite stoechiométrique [25]. En revanche, l'incorporation simultanée d'ions  $\text{SiO}_4^{4-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la structure apatitique permettrait d'associer les avantages de chacun, à savoir une biodégradation contrôlée, via le taux de substitution des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  par des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , et des propriétés biologiques pertinentes pour promouvoir l'ostéogénèse via le taux de substitution des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Des résultats préliminaires obtenus *in vitro* sur des pastilles polies en hydroxyapatite carbo-silicatée confirment l'impact positif de cette co-substitution sur le potentiel ostéogène de cellules souches mésenchymateuses dérivées de la moelle osseuse humaine, et ce, en absence d'inducteurs ostéogéniques dans le milieu de culture.

Nous remarquons bien que dans le cadre de ces nouveaux matériaux, les connaissances structurales sont limitées. L'hydroxyapatite est un matériau bien connu mais nous verrons au cours de l'étude bibliographique que certains points restent à affiner et plus particulièrement celui de l'organisation des ions hydroxyles au sein de l'hydroxyapatite. Cela représentera un premier objectif de ces travaux de thèse. Pour ce qui concerne les hydroxyapatites carbo-silicatées, matériaux cible, il est nécessaire de comprendre quel est l'impact sur la structure apatitique des diverses substitutions. Si la substitution en ions carbonates est d'ores et déjà bien documentée [26], la substitution en ions silicates l'est beaucoup moins. Des propositions de mécanismes existent, mais aucune ne décrit de manière précise l'insertion des ion silicates au sein de la maille apatitique et la modification de la maille apatitique autour de cet ion de taille et de charge différentes de l'ion phosphate remplacé. Il y a donc une disparité de connaissances structurales entre les hydroxyapatites carbonatées et - silicatées. Un autre objectif de ce travail de thèse est d'améliorer la connaissance de la substitution en ions silicates. Cette connaissance fournira alors les éléments nécessaires pour comprendre l'organisation structurale des hydroxyapatites carbo-silicatées, qui est un objectif majeur et finalisant de ce travail de thèse.

# **Chapitre I**

**Étude bibliographique autour de  
l'hydroxyapatite et de ses substitutions  
carbonates et/ou silicates**

**État de l'art de la détermination des  
structures fines de matériaux  
apatitiques**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE AUTOUR DE L'HYDROXYAPATITE ET DE SES SUBSTITUTIONS CARBONATES ET/OU SILICATES – ÉTAT DE L'ART DE LA DETERMINATION DES STRUCTURES FINES DE MATERIAUX APATITIQUES .....</b> | <b>15</b> |
| I. LES MATERIAUX APATITIQUES – EXEMPLES D'UTILISATION .....   | 15        |
| 1) <i>Les structures apatitiques</i> .....  | 15        |
| 2) <i>Le tissu osseux</i> .....   | 15        |
| 3) <i>Substitutions de l'hydroxyapatite</i> .....   | 17        |
| II. TECHNIQUES CLASSIQUES UTILISEES – OBJECTIFS, LIMITES ET METHODOLOGIES .....   | 18        |
| 1) <i>Diffraction des Rayons X</i> .....  | 18        |
| a) Présentation .....   | 18        |
| b) Objectifs de la DRX .....  | 18        |
| c) Méthode de Rietveld – Principe .....   | 18        |
| d) Limites de la méthode de Rietveld .....  | 20        |
| e) Méthodologie .....   | 20        |
| 2) <i>Spectroscopie Infra-Rouge (IR)</i> .....  | 21        |
| a) Présentation .....   | 21        |
| b) Objectifs et limites de la Spectroscopie FTIR .....  | 21        |
| c) Méthodologies.....   | 21        |
| III. STRUCTURES APATITIQUES (HYDROXYAPATITE STœCHIOMETRIQUE, CARBONATEE, SILICATEE) .....   | 22        |
| 1) <i>Hydroxyapatite stœchiométrique</i> .....  | 22        |
| a) Maille de l'hydroxyapatite stœchiométrique .....   | 22        |
| b) Diffraction des Rayons X (DRX).....  | 24        |
| c) Spectroscopie Infra-Rouge (IR) .....   | 24        |
| 2) <i>Hydroxyapatites carbonatées (CHA)</i> .....   | 25        |
| a) Substitution en site A ( $C_AHA$ ).....  | 26        |
| b) Substitution en site B ( $C_BHA$ ).....  | 27        |
| c) Substitutions en sites A et B ( $C_{AB}HA$ ) .....   | 27        |
| d) Diffraction des Rayons X.....  | 28        |
| e) Spectroscopie Infra-Rouge .....  | 29        |
| 3) <i>Hydroxyapatite silicatée (SiHA) et carbo-silicatée (CSiHA)</i> .....  | 32        |
| a) Substitution par des ions silicates (SiHA).....  | 32        |
| b) Substitution par des ions silicates et carbonates (CSiHA) .....  | 33        |
| c) Diffraction des Rayons X (DRX) .....   | 34        |
| d) Spectroscopie Infra-Rouge (IR).....  | 34        |
| 4) <i>Récapitulatif pour les CHA, SiHA et CSiHA</i> .....   | 36        |
| IV. APPORT DE LA RMN DU SOLIDE.....   | 37        |
| 1) <i>Introduction - Notion de désordre</i> .....   | 37        |
| 2) <i>Méthode de RMN</i> .....  | 38        |
| a) Objectifs de la RMN.....   | 39        |
| b) Séquences utilisées en RMN 1D .....  | 39        |
| c) Séquences utilisées en RMN 2D.....   | 43        |
| d) Modélisation et calculs de déplacements chimiques .....  | 46        |
| 3) <i>État de l'art de la RMN du solide des HA, CHA et SiHA</i> .....   | 49        |
| a) HA stœchiométrique .....   | 49        |
| b) Substitution par un ion carbonate.....   | 54        |
| c) Substitution par des ions silicates.....   | 55        |
| d) Présentation des calculs de déplacements chimiques .....   | 56        |
| V. ÉCHANTILLONS ETUDIÉS .....   | 57        |
| 1) <i>Synthèse et préparation des poudres</i> .....   | 57        |
| 2) <i>Mode opératoire [54, 55]</i> .....  | 57        |
| 3) <i>Paramètres de synthèse</i> .....  | 58        |
| 4) <i>Traitements thermiques</i> .....  | 59        |
| 5) <i>Enrichissement isotopique</i> .....   | 59        |
| 6) <i>Échantillons étudiés</i> .....  | 60        |

# Chapitre I : Étude bibliographique autour de l'hydroxyapatite et de ses substitutions carbonates et/ou silicates – État de l'art de la détermination des structures fines de matériaux apatitiques

## I. Les matériaux apatitiques – Exemples d'utilisation

### 1) Les structures apatitiques

La famille des phosphates de calcium réunit entre autres des minéraux cristallisant dans des systèmes hexagonaux ou pseudo-hexagonaux monocliniques de formule générale  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}_2$  avec X un anion monovalent : les apatites.

La particularité des apatites, par rapport aux autres phosphates de calciums observables dans la nature et/ou la biologie humaine, est le ratio Ca/P particulier de 1,67 dans le cas de l'hydroxyapatite stœchiométrique. Ce ratio peut légèrement varier dans le cas de sous-stœchiométrie ou de sur-stœchiométrie [27]. Les principaux membres de la famille des apatites sont la chlorapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , la fluorapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et l'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Cette dernière est d'ailleurs le minéral se rapprochant le plus de la composition de la phase minérale des os des mammifères [26]. En effet, bien que des substitutions soient présentes dans le matériau naturel, la structure de départ est celle de l'hydroxyapatite puisque les ions majoritaires sont les hydroxyles et non les fluorures (comme dans la dentine) ou les chlorures. Cette proximité structurale importante amène même les scientifiques du domaine des biomatériaux à désigner de manière directe la phase minérale des os comme étant de l'hydroxyapatite.

L'hydroxyapatite est utilisée pour diverses applications non-biologiques telles que la catalyse dans le cadre de la production « d'essence bio » (*biogasoline* en anglais) [28], ou dans d'autres réactions (synthèse de l'oxime de la benzophénone par exemple) [29, 30]. Ces applications dans le domaine chimique sont nombreuses et un certain nombre d'études sont publiées tous les ans dans le domaine de l'utilisation de l'hydroxyapatite stœchiométrique ou substituée comme catalyseurs spécifiques pour des réactions chimiques.

### 2) Le tissu osseux

Il existe de nombreux types de tissus chez l'être humain, ou chez l'animal de manière plus générale. Associé au cartilage, le tissu osseux est un tissu conjonctif constituant l'endosquelette des mammifères [31, 32]. Ce tissu complexe est constitué de divers types de cellules (ostéoblastes, ostéoclastes, ostéocytes...), permettant ainsi la réalisation de nombreuses fonctions.

Les premières fonctions que nous pouvons citer des os sont biomécaniques. C'est par exemple la structuration du corps en une entité compacte permettant la distribution spatiale des organes et assurant une protection mécanique de ceux-ci, tout en permettant

une mobilité dudit corps en supportant son poids et en travaillant de concert avec les muscles et les articulations.

Outre ces fonctions biomécaniques, le tissu osseux remplit aussi des fonctions métaboliques comme le maintien de l'homéostasie extracellulaire en servant de réservoirs aux différents espèces ioniques naturellement présentes dans l'organisme telles que le calcium, le phosphate, le sodium et le magnésium... Le tissu osseux est d'ailleurs le principal réservoir ionique de ces espèces respectivement à hauteur de 99, 75, 90 et 50 % [32].

En plus de l'homéostasie extracellulaire, le tissu osseux aurait potentiellement un rôle dans le maintien de l'homéostasie énergétique en agissant plus particulièrement sur la synthèse d'insuline par les tissus pancréatiques [13].

Mais l'un des rôles métaboliques les plus importants du tissu osseux est assuré par la moelle osseuse qui est inscrite dans les os. La production des lignées cellulaires érythrocytaires (globules rouges), thrombocytaires (plaquettes sanguines) et leucocytaires (globules blancs) est appelée hématopoïèse [33].

Ce n'est là qu'une liste des fonctions connues, dans l'état des connaissances actuelles scientifiques et/ou médicales, sur les fonctionnalités assurées par le tissu osseux. De la même manière que nous ne connaissons qu'une infime partie du rôle du code génétique, il est fort possible que nous ne connaissions pas la globalité des fonctions du tissu osseux.

Le tissu osseux est à la fois organique (fonctions métaboliques) et minéralisé (fonctions biomécaniques). Cela classe donc ce tissu dans la catégorie des tissus durs.

Ces deux phases s'articulent entre elles au sein de la matrice extracellulaire (MEC). La phase organique de la MEC est principalement composée de collagène de type I, à 90 %, et d'autres types de collagènes tels que les types III, V et X présents sous formes de traces ainsi que quelques autres protéines non collagéniques [34–36]. Les molécules de collagènes présentes s'associent en fibrilles de collagène qui s'organisent en un support architecturé propice au dépôt de cristaux de phosphates de calcium (phase inorganique) comme nous pouvons le voir sur le schéma CI-1 ci-après. Cette organisation structurelle des fibres organiques associées à la phase inorganique de la MEC confère à l'os ses propriétés mécaniques d'élasticité et de résistance à la traction.

La phase inorganique, qui représente environ 70 % de la masse de l'os sec, est majoritairement représentée par une phase dite apatitique [37, 38]. Celle-ci se trouve sous la forme de fines aiguilles hexagonales de tailles nanométriques qui s'entremêlent aux fibres de collagène de la phase organique de la MEC [31, 39], conférant ainsi les propriétés de rigidité, dureté, compression mais permettant aussi les fonctions métaboliques et hématopoïétiques [40, 41].

Les apatites sont déjà bien connu dans le domaine biomédical pour diverses applications comme agents d'administration de médicaments [11, 12], agents d'administration de gènes [42] ou comme matériau ayant un rôle dans l'inhibition de la croissance de nombreux types de cellules cancéreuses [14]. Des implants existent d'ores et déjà avec des matériaux de ce types [15], mais comme nous l'avons introduit précédemment, une nouvelle génération de biomatériaux est nécessaire pour répondre à l'ensemble des besoins.

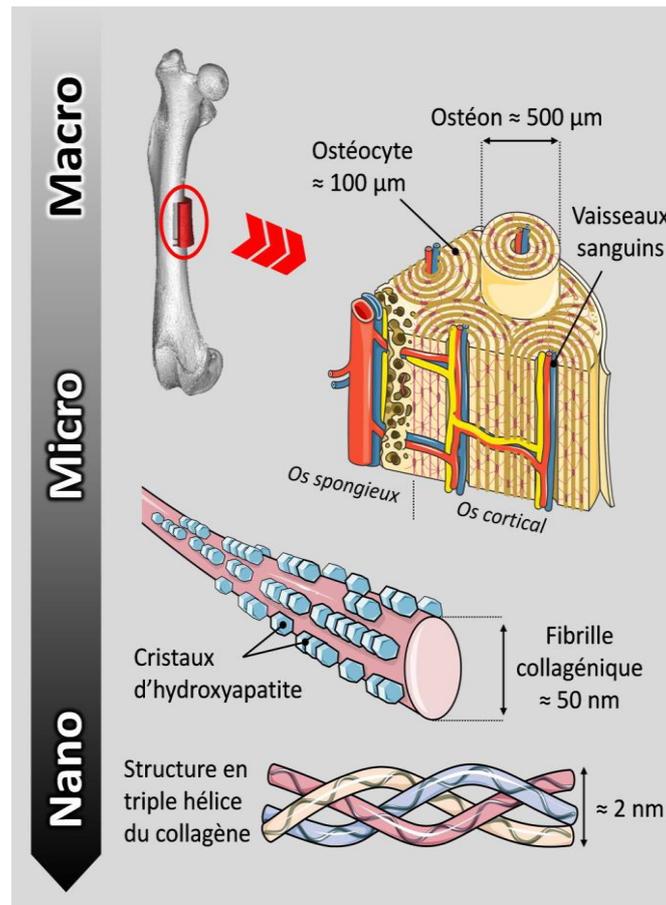


Schéma CI-1. Schéma des différentes composantes de l'os spongieux naturel à différentes échelles (courtoisie banque d'images Servier®)

### 3) Substitutions de l'hydroxyapatite

L'existence de nombreuses utilisations de ces matériaux apatitiques a entraîné par le passé de nombreuses études pour leur caractérisation. Néanmoins, l'hydroxyapatite n'est pas un minéral aisé à caractériser. En effet, ce matériau admet de très nombreuses substitutions ioniques comme des substitutions cationiques sur les sites de calcium par des ions sodium, magnésium, strontium... et des substitutions anioniques sur les sites des phosphates par des ions carbonates, silicates ou encore sur les sites hydroxyles par des ions carbonates, fluorures, chlorures. La structure de l'hydroxyapatite, ainsi que les substitutions d'intérêt seront détaillées par la suite. Les nombreuses substitutions possibles peuvent provoquer des modifications de la formule stœchiométrique avec la création de défauts, tels que des lacunes, afin de maintenir l'électroneutralité de la structure. Les paramètres de maille varient ( $\Delta_a = \Delta_b = \pm 0,2 \text{ \AA}$  au maximum) mais le groupe d'espace reste  $P6_3/m$  et ce jusqu'à de forts taux de substitution dans certains cas (12 % *at.* d'ions carbonates [43] ou encore 5 % *at.* d'ions zinc et 5 % *at.* d'ions strontiums dans le même échantillon [44]). La section III du présent Chapitre détaillera plus précisément la maille de l'hydroxyapatite et les modifications structurales connues en fonction des substitutions d'intérêt dans ce travail de thèse, à savoir les substitutions par des ions carbonates et/ou des ions silicates. Cette aptitude aux substitutions explique en partie la fonction de réservoir ionique évoquée pour le tissu osseux précédemment.

Les différentes substitutions possibles de l'hydroxyapatite permettent de moduler ses propriétés biologiques et/ou physico-chimiques. En effet, l'objectif de l'implant synthétique est de favoriser la régénération osseuse. Les substitutions par des ions carbonates favorisent cette régénération, comme l'ont montré de nombreuses études [21, 45–47]. Les substitutions en silicates favorisent elles aussi la régénération osseuse par une meilleure solubilité de l'hydroxyapatite silicatée [23, 48, 49]. L'idée est donc de combiner ces deux substitutions afin d'exacerber les propriétés biologiques de l'implant.

## **II. Techniques classiques utilisées – Objectifs, limites et méthodologies**

Les problématiques de ces travaux de thèses portent sur la caractérisation structurale fine des matériaux d'intérêt, ce qui correspond à l'établissement d'un modèle structural explicitant les positions atomiques des substituants dans la maille type, ainsi que les défauts permettant de compenser les modifications structurales engendrées par les substitutions. Nous utiliserons donc, dans un premier temps, différentes techniques telles que la Diffraction des Rayons X, la Spectroscopie IR.

### **1) Diffraction des Rayons X**

#### a) Présentation

La DRX sur poudre et l'analyse Rietveld [50, 51] associées permettent d'extraire les variations de paramètres de maille en fonction du taux/nature des substitutions, la quantification des substituants ainsi que les taux d'occupation des différents sites (approche statistique moyennée sur l'espace). Nous pourrions ainsi obtenir une première idée précise de la structure globale de l'HA substituée ou non. Ces premières idées pourront être complétées à la fois par l'analyse FTIR et la RMN du solide.

#### b) Objectifs de la DRX

Le premier objectif de cette caractérisation est d'observer si les échantillons sont bien monophasés, comme attendu, et si cette phase unique est bien apatitique.

Le second objectif est la détermination des paramètres de mailles des différents échantillons afin de les comparer à la littérature pour confirmer l'inscription des substituants dans la structure apatitique sur les différents sites.

Le troisième objectif est d'extraire des diffractogrammes obtenus les taux d'occupations ainsi que les positions atomiques moyennes dans les différents échantillons. Ces informations nous permettront d'avoir une première idée du ou des mécanismes qui ont eu lieu lors de la substitution.

#### c) Méthode de Rietveld – Principe

Cette méthode a été mise au point par H. M. Rietveld en 1969 [52] dans le but de modéliser les diffractogrammes de diffraction de neutrons. Depuis, avec l'accroissement des capacités de calculs, la méthode est fréquemment utilisée pour l'affinement des modèles de structures cristallines. Le principe de base est assez simple, partir d'une fonction analytique et de son diffractogramme simulé pour les faire tendre vers le diffractogramme expérimental. Un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés est utilisé afin de

remplir cet objectif en procédant par affinement progressif des coefficients libres jusqu'à minimiser l'écart quadratique entre la simulation et la mesure. Cet écart quadratique est donné par :  $M = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y_{ic})^2$

Avec  $y_i$  : l'intensité expérimentale du diffractogramme au point d'abscisse  $i$

$y_{ic}$  : l'intensité simulée au point  $i$

$\sigma_i$  : la variance associée à  $y_i$ .

Le calcul de l'intensité au point d'abscisse  $i$  du diffractogramme est la somme des contributions des pics de chaque phase de l'échantillon. Pour un pic donné, la forme, la position et l'intensité doivent être décrites. De plus, le bruit, l'émission éventuelle de fluorescence, ou la diffraction du faisceau des rayons X par les molécules d'air sont à prendre en compte... Par conséquent, dans la méthode de Rietveld, en plus de la contribution de tous les pics de l'échantillon, on affine aussi le bruit de fond  $y_{ib}$  qui peut être modélisé par interpolation entre les points où il n'y a pas de pics de diffraction ou par une fonction polynomiale dont le degré est spécifié par l'utilisateur. Ce qui donne :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_{k=K1}^K j_{\Phi k} L_{p\Phi k} P_{\Phi k} M |F_{\Phi k}|^2 \Omega_{i\Phi k}$$

Avec  $S_{\Phi}$  : Facteur d'échelle de la phase  $\Phi$

$K$  : indice de Miller pour une réflexion  $h, k, l$

$j_{\Phi k}$  : facteur de multiplicité du pic  $k$  pour la phase  $\Phi$

$L_{p\Phi k}$  : facteur de polarisation de Lorentz

$P_{\Phi k}$  : facteur de correction décrivant les orientations préférentielles de la phase  $\Phi$

$M$  : facteur de correction empirique de micro-absorption

$F_{\Phi k}$  : facteur de structure du pic  $k$  pour la phase  $\Phi$

$\Omega_{i\Phi k}$  : fonction de profils de pics de la phase  $\Phi$  (ici Thompson-Cox-Hastings pseudo Voigt)

Pour réaliser un affinement des variables d'intérêts, la méthode de Rietveld nécessite au préalable comme principaux paramètres de départ la connaissance de la structure cristalline des phases en présence (maille élémentaire, groupe d'espace, et positions atomiques), le choix de la méthode de modélisation du fond continu et des modèles de microstructure à utiliser.

En affinant progressivement l'intensité calculée par rapport à l'intensité diffractée, le programme EDCPR de la suite de programmes FullProf Suite affine des paramètres qui peuvent être classés en deux catégories :

- ✚ Les paramètres instrumentaux : décalage d'origine, centre de l'image 2D, la distance échantillon-détecteur, asymétrie des pics de diffraction, bruit de fond (polynômes ou autres types), élargissement des pics de diffraction, correction instrumentale.
- ✚ Les paramètres liés à la structure/microstructure de l'échantillon : paramètres de maille, positions atomiques, facteur d'agitation thermique, tailles des cristallites,

microdéformations, orientation préférentielle des cristallites, proportion des phases en présence, taux d'occupation.

Le processus d'affinement est alors répété un certain nombre de fois (cycles) jusqu'à ce que les variables mesurant la qualité de l'affinement soient satisfaisantes à la fois en termes de convergence et de proximité aux résultats expérimentaux.

Les paramètres instrumentaux sont déterminés au préalable par une procédure de calibration de l'instrument de mesure puis utilisés comme valeurs de départ pour l'affinement des mesures effectuées sur l'échantillon. Le nombre de paramètres, propres à l'échantillon, à affiner au cours de l'ajustement varie en fonction des propriétés visées par l'utilisateur.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons préalablement calculé les paramètres de mailles avant de travailler sur les taux d'occupation et les positions atomiques. En effet, ces premiers sont simulables sans positions atomiques ou taux d'occupation de départ mais seulement avec la symétrie du matériau qui est connue dans ce cas puisque c'est une symétrie  $P6_3/m$ . Après cela, les calculs portant sur les positions atomiques et taux d'occupation peuvent être menés en fixant les paramètres de mailles à ceux obtenus. Le processus de calcul des taux d'occupation est décrit plus précisément dans la contribution de J-M. Joubert [53].

#### d) Limites de la méthode de Rietveld

Cette méthode est très intéressante pour obtenir bon nombre d'informations. Néanmoins, certaines limitations apparaissent pour nos échantillons. En effet, certains d'entre eux sont moins cristallisés que les autres pouvant ainsi conduire à des erreurs plus importantes, comme pour le calcul des paramètres de mailles ou des domaines de cohérence qui nécessitent une certaine cristallisation afin d'être précis.

Le deuxième point concerne la qualité en elle-même des diffractogrammes. Ceux-ci ont été réalisés dans des conditions similaires à celles de la littérature afin d'obtenir les paramètres de mailles (10-16h d'accumulation par échantillon) mais plus faibles que celles classiquement utilisées pour rechercher les taux d'occupation ou les positions atomiques (Faisceaux de type synchrotron ou plusieurs journées sur diffractomètre classique). Les affinements portant sur ces variables seront donc à regarder avec précaution.

Le troisième point est sur la distinction entre les atomes de silicium et de phosphore. En effet ces deux atomes ont des nombres de masse proches (29 et 31 respectivement dans les échantillons) ce qui fait que les facteurs de structures des pics correspondant à chaque atome sont très proches, ce qui rend quasiment impossible leur différenciation. La faible masse des atomes d'hydrogène rend aussi complexe l'identification précise des positions atomiques de ces atomes. Une manière de contourner cette problématique est l'utilisation de la diffraction de neutrons permettant une meilleure observation des hydrogènes.

#### e) Méthodologie

Les expérimentations en DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8. Les diffractogrammes présentés au cours de ces travaux de thèse ont été réalisés avec des valeurs de  $2\theta$  allant de 10 à 60 ° avec un pas de 0,02 ° et un temps de comptage de 4 secondes par point. L'ensemble des diffractogrammes présentés sont les résultats bruts des expérimentations.

## 2) Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

### a) Présentation

L'analyse par FTIR est indispensable et universellement adoptée dans les laboratoires pour l'analyse de routine des structures apatitiques. Elle permet en effet de détecter très rapidement la présence d'ions  $CO_3^{2-}$  et  $SiO_4^{4-}$  au sein de la structure HA et de quantifier les pourcentages *relatifs* des substitutions sur les différents sites tels que les sites de substitutions potentiels des ions carbonates. La signature IR d'une poudre étudiée sera ainsi caractéristique et significative d'une composition donnée, comme une empreinte digitale.

### b) Objectifs et limites de la Spectroscopie FTIR

L'utilisation de la spectroscopie FTIR, dans le cadre de ce travail de thèse, provient de deux objectifs. Le premier consiste à identifier les différents groupements présents en observant l'apparition ou non des bandes caractéristiques de ces différents groupements. Nous pouvons ainsi savoir si des défauts de nitrates, des carbonates non-voulus lors de la synthèse, ou d'autres espèces sont présentes dans nos échantillons. Nous pouvons aussi observer si les substitutions en silicates et/ou carbonates attendues ont bien été réalisées.

Le second est de pouvoir possiblement identifier les sites de substitutions des ions carbonates. En effet, comme la littérature a pu le montrer, les bandes relatives aux ions carbonates sont différentes en fonction des sites occupés [26, 43, 54–63].

Concernant les limites, il est à noter que certains modes de vibrations en IR sont dégénérés. Ce sont les modes de vibration  $\nu_3$  et  $\nu_4$  des bandes relatives aux ions phosphates. Pour ces niveaux dégénérés, la levée de dégénérescence a lieu quand les sites portant les groupements sont de symétrie inférieure à une symétrie trigonale. Ce cas apparaît pour les CHA et CSiHA, complexifiant légèrement la lecture des bandes puisque des doublets différents peuvent être proches voire se superposer. La complexité s'accroît dans le cas des échantillons CHA et CSiHAs enrichis en Carbone 13, puisque de par la différence de masse des carbones, les valeurs caractéristiques des modes sont modifiées par un facteur proportionnel au rapport des masses. Une même bande représentant un site de groupement carbonates peut donc être repérée par quatre bandes différentes (deux issus de la levée de dégénérescence et deux pour les carbones 13 eux aussi avec une levée de dégénérescence).

### c) Méthodologies

Les expérimentations ont été menées à l'aide d'un instrument Perkin-Elmer spectrum 400 FT-IR. L'instrument ne permet pas d'observer en-deçà de  $530\text{ cm}^{-1}$  avec une précision acceptable, limitant ainsi l'observation de certaines bandes possibles. Après avoir réalisé une mesure d'environnement, 32 scans (avec une résolution de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ ) ont été réalisés pour chaque échantillon.

### III. Structures apatitiques (hydroxyapatite stœchiométrique, carbonatée, silicatée)

#### 1) Hydroxyapatite stœchiométrique

##### a) Maille de l'hydroxyapatite stœchiométrique

L'hydroxyapatite (appelée HA dans la suite du manuscrit) est un minéral pouvant appartenir à deux groupes d'espaces : un hexagonal ( $P6_3/m$ ), un monoclinique ( $P2_1/b$ ) [64]. La cristallisation la plus répandue de l'hydroxyapatite -et celle présente au sein du tissu osseux- est typique d'un réseau hexagonal, de groupe d'espace  $P6_3/m$  et de paramètres de mailles  $a = 9,4218\text{Å}$  et  $c = 6,8813\text{Å}$ . La maille type de l'HA stœchiométrique minérale naturelle de la source Holly Springs (JCPDS 09-432) est représentée sur la Figure CI-1.

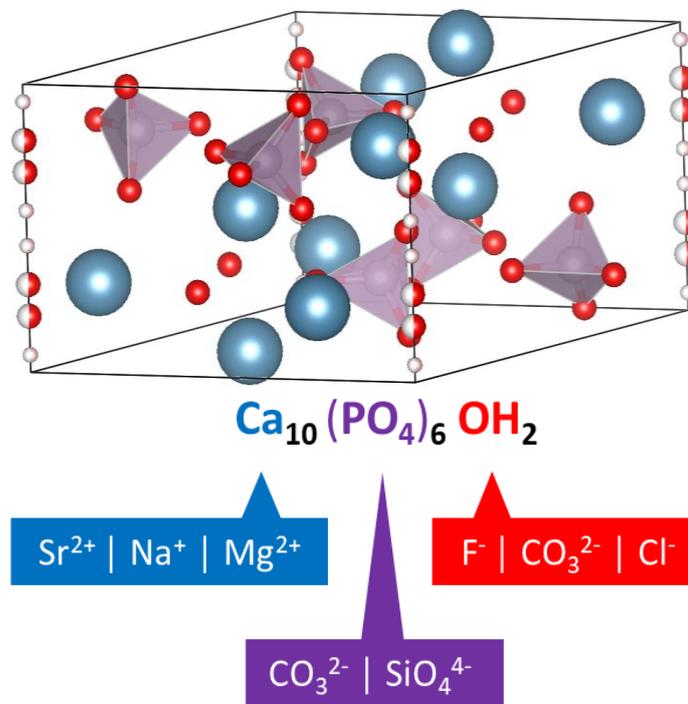


Figure CI-1. Schéma représentant une maille d'HA avec les différents sites de substitutions possibles.

Pour mieux appréhender la structure, il est intéressant de regarder la position des atomes sur les différents sites possibles au sein de la structure [26, 50]. Deux sites distincts existent pour les atomes de calcium : en position  $4f$  ( $\text{Ca}_1 : z = 0,0007$ ) et  $6h$  ( $\text{Ca}_2 : x = 0,2465 ; y = 0,9933$ ) conduisant ainsi à une multiplicité de dix sur quatre plans à quatre cotes différentes ( $z = i/4$  avec  $i \in [[0; 3]]$ ), dont deux communs aux phosphates. Ceux-ci sont présents en position  $6h$  ( $\text{P} : x = 0,3968 ; y = 0,3693$ ) de cote  $z = 1/4$  ou  $z = 3/4$ . Les atomes d'oxygène quant à eux occupent quatre sites différents qui sont les  $6h$ , en deux groupes ( $\text{O1} : x = 0,331 ; y = 0,480$  et  $\text{O2} : x = 0,579 ; y = 0,455$ ), les 12i

(O3 :  $x = 0,3394$  ;  $y = 0,2569$  ;  $z = 0,0694$ ) et les 4e (O4 :  $z = 0,192$  avec un taux d'occupation de 50 %). Les atomes d'hydrogène sont d'ailleurs eux aussi situés, avec un taux d'occupation de 50 %, en position 4e (H :  $z = 0,03$ ) pour former les ions hydroxyles inscrits au niveau des colonnes le long de l'axe  $c$ . Il est à noter que les positions des hydroxyles (sites 4e des oxygène et hydrogène) sont très sensibles aux désordres d'origine chimique et/ou géométrique provoqués par les différentes substitutions possibles.

Les hydroxyles OH<sup>-</sup> (O4 et H) sont nommés sites A, alors que les phosphates (P, O1, O2 et O3x2) sont appelés sites B. Comme le montre la Figure CI-1, deux sites de substitution sont possibles pour les ions carbonates : les sites A et les sites B, tandis que les silicates ne peuvent être présents que sur les sites B.

Les colonnes d'ions hydroxyles décrites précédemment sont couramment appelés « grands tunnels Ca II » (Tunnel II sur la Figure CI-2). En effet, l'organisation des phosphates en couronnes crée cette image de colonne ou de tunnel. Les ions calcium des sites Ca II donnent donc leur nom à ces tunnels de grande taille. Des tunnels plus petits existent aussi et sont appelés tunnels Ca I (Tunnel I sur la Figure CI-2). En effet, ils correspondent à l'encerclement des Ca I empilés les uns sur les autres, sans autres atomes intermédiaires, par les oxygènes des ions phosphates voisins.

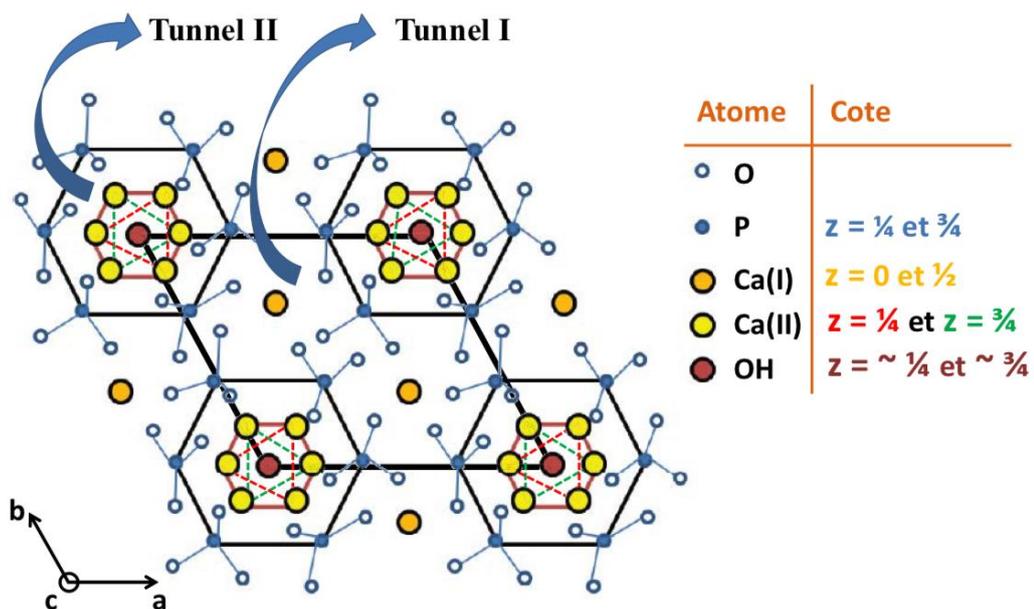


Figure CI-2 : Projection de la maille hexagonale de l'HA selon le plan (001), laissant apparaître la présence de deux types de tunnels colinéaires avec l'axe cristallographique  $c$  du réseau (tunnels I et II). Image reproduite d'après Beuvelot [65].

De nombreux défauts sont possibles au sein de cette structure. Les lacunes en hydroxyles sont courantes, particulièrement après un traitement thermique à température élevée (typiquement au-delà de 700°C) [66]. C'est le cas des oxy-hydroxyapatites [67]. Les lacunes d'hydroxyles sont compensées électriquement par la présence d'ions O<sup>2-</sup>. Les lacunes en calcium le sont également, comme dans le cas de substitutions cationiques [68] puisque ces lacunes peuvent permettre d'équilibrer les charges. La présence d'ions

$\text{HPO}_4^{2-}$  dans la structure est aussi possible. Il y a un impact sur les paramètres de mailles et plus particulièrement  $a$  [69].

### b) Diffraction des Rayons X (DRX)

La Figure CI-3-a [70] ci-après montre le diffractogramme d'une HA stœchiométrique bien cristallisée. Nous pouvons, à première vue, remarquer que les différents pics sont bien résolus et discernables les uns des autres. La Figure CI-3-b, ci-après, montre cette fois-ci une HA stœchiométrique moins cristallisée, puisque l'échantillon n'a pas été traité thermiquement afin d'améliorer l'ordre local.

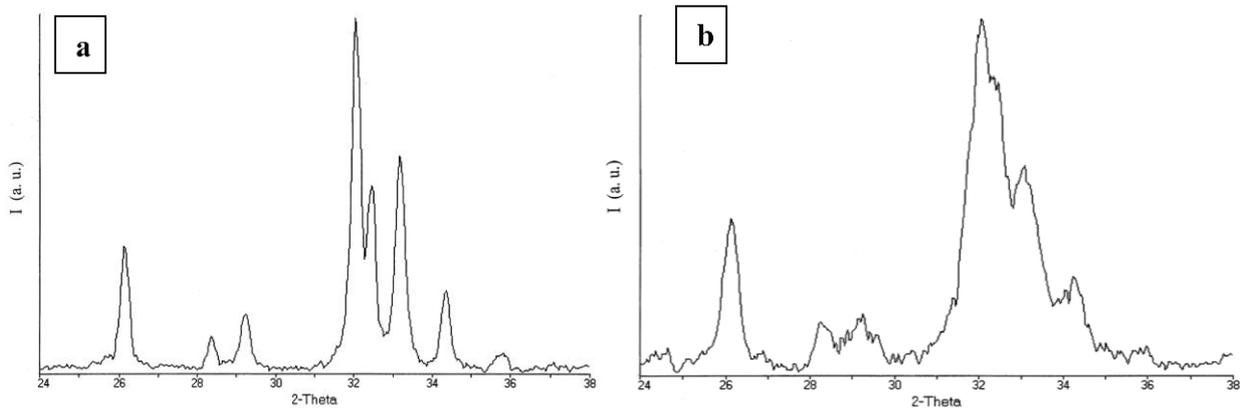


Figure CI-3 : Diffractogramme d'HA non-substituée a- bien cristallisée b- non-cristallisée [42]

Les pics de la Figure CI-3-b sont plus larges et indiscernables dans la zone où  $2\theta \in [31; 35^\circ]$ . La cristallinité est donc un facteur important, tout comme la taille des cristallites ou du domaine de cohérence. Le domaine de cohérence -lié à la taille des cristallites- est faible dans le cas des os naturels, rendant compte d'une faible cristallinité des apatites biologiques. Handschin et Stern [71] ont déterminé la taille moyenne des cristallites de l'os humain dans la direction de l'axe  $c$  à 28 nm dans le groupe d'âge de 0 à 25 ans, atteignant une taille de domaine moyenne constante d'environ 34 nm dans le groupe d'âge de 30 à 80 ans. Les diffractogrammes d'os naturels sont beaucoup plus complexe à lire (comme nous le verrons par la suite) et rendront difficile toute comparaison entre matériau synthétiques et matériaux naturels, à cause de cette faible cristallinité.

### c) Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Le spectre IR de référence d'une HA stœchiométrique est donc semblable à celui présenté Figure CI-4, ci-après [72]. Nous pouvons observer les différentes zones d'intérêts du spectre que sont les bandes phosphates et hydroxyles. À noter que les bandes de groupements non-voulus obtenus lors des synthèses, telles que les nitrates, carbonates ou autre, sont aussi observables. Cela rend cette technique très complémentaire de la DRX. En effet, si des groupements sont présents dans l'échantillon mais de manière inhomogène, dispersée et/ou dans des domaines de très petites tailles, ils ne seront pas forcément observés en DRX, alors qu'ils apparaîtront en spectroscopie IR.

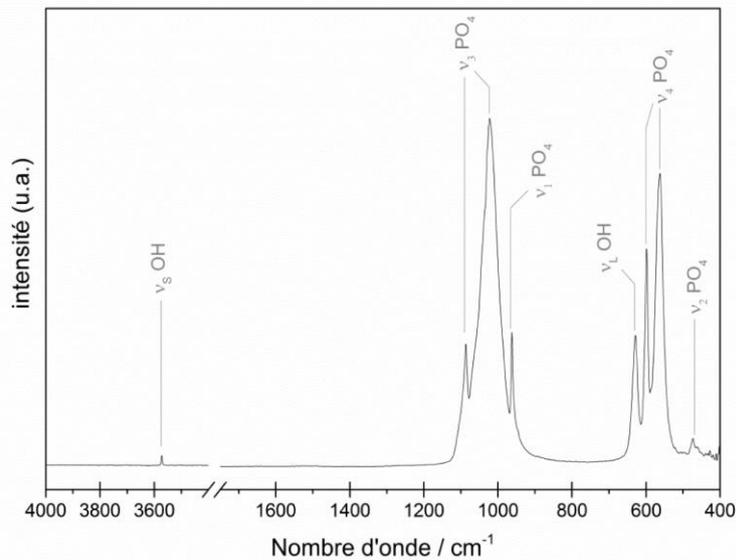


Figure CI-4 : Spectre IR d'HA stœchiométrique hexagonale, de groupe d'espace  $P6_3/m$ , dont les modes de vibration sont présentés dans le Tableau CI-4 [72]

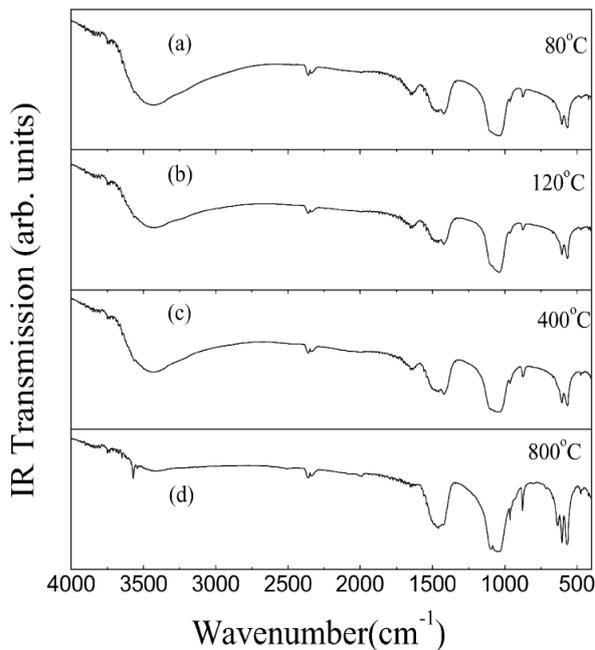


Figure CI-5 : Spectre FT-IR d'HA à différentes températures [59]

La Figure CI-5 [59] montre les spectres IR d'échantillons d'HA non-substituée soumis à différents traitements thermiques. L'augmentation de la température réduit largement l'amplitude de la bande large de l'eau adsorbée, montrant que le matériau s'est déshydraté.

L'analyse par spectroscopie IR peut être quantitative en plus d'être qualitative. À l'aide d'un processus long et complexe, consistant à ajouter aux échantillons un matériau « témoin » dont la position des bandes IR est différente de celle de l'échantillon et parfaitement connue, la quantité des différents groupements, pourra être estimée. La déconvolution des spectres permet d'identifier l'aire sous chaque bande et donc la quantité réelle (et non

relative) estimée du groupement au sein de l'échantillon [54].

## 2) Hydroxyapatites carbonatées (CHA)

La Figure CI-1 et la description de la maille de l'hydroxyapatite nous ont indiqué que les ions carbonates peuvent s'insérer sur plusieurs sites de la structure apatitique. Ils peuvent remplacer les ions hydroxyles (O4 et H) et seront donc appelés carbonates en site A (ou  $C_A$ ) ou les ions phosphates et être appelés carbonates en site B ( $C_B$ ).

Les ions carbonates en sites B sont classiquement obtenus par la présence d'ions carbonates dans le milieu de la synthèse [26, 73–75], tandis que les carbonates en site A

sont obtenus par carbonatation de l'hydroxyapatite par voie gazeuse (sous atmosphère de CO<sub>2</sub>) [26, 76].

Les substitutions en sites A et/ou B conduisent à des variations des paramètres structuraux tels que les paramètres de mailles. De très nombreuses études [26, 43, 54–57, 75] se sont attelées par le passé à caractériser ces modifications. Les variations engendrées par les différents sites et/ou mécanismes de substitution sont décrites dans les structures suivantes, l'électroneutralité est respectée grâce à la création de lacunes d'hydroxyles ou de calcium.

a) Substitution en site A (C<sub>A</sub>HA)

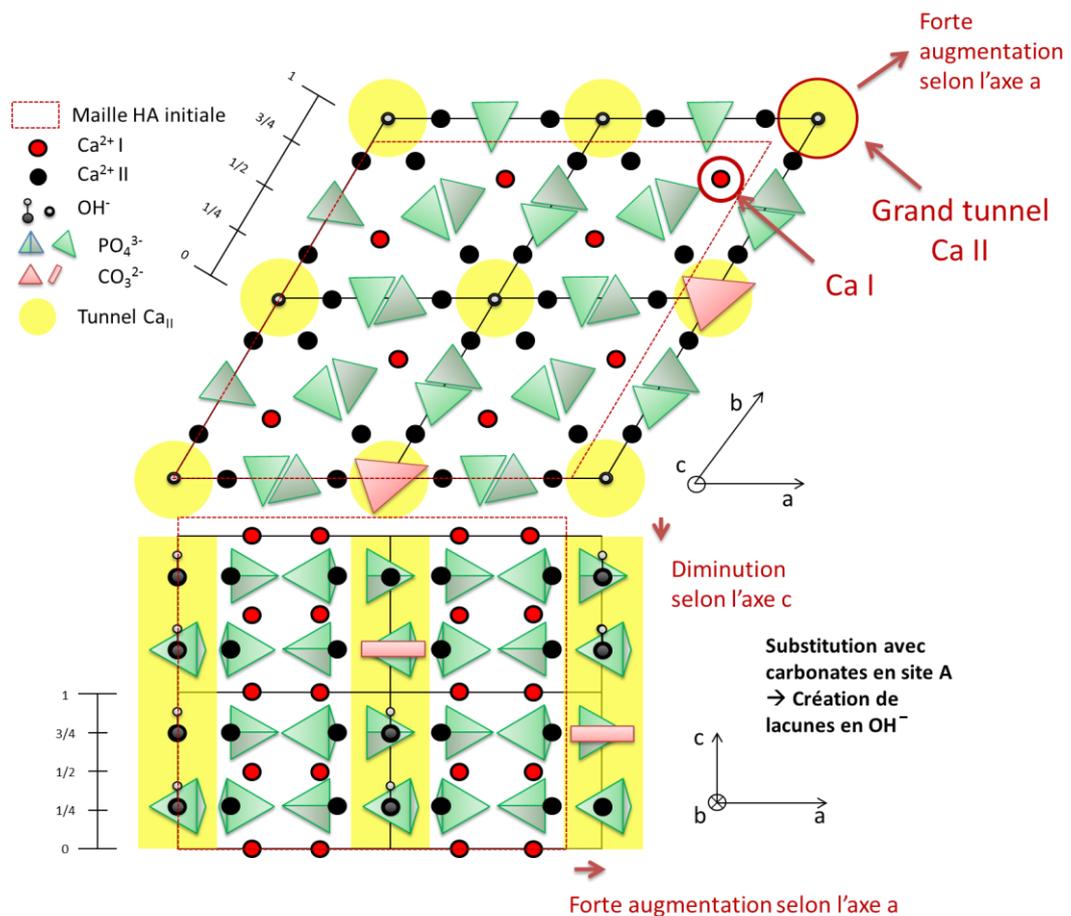


Figure CI-6 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion hydroxyle par un ion carbonate [55].

Formule :  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2z}(CO_3)_z(V_{OH})_z$  avec  $0 \leq z \leq 1$

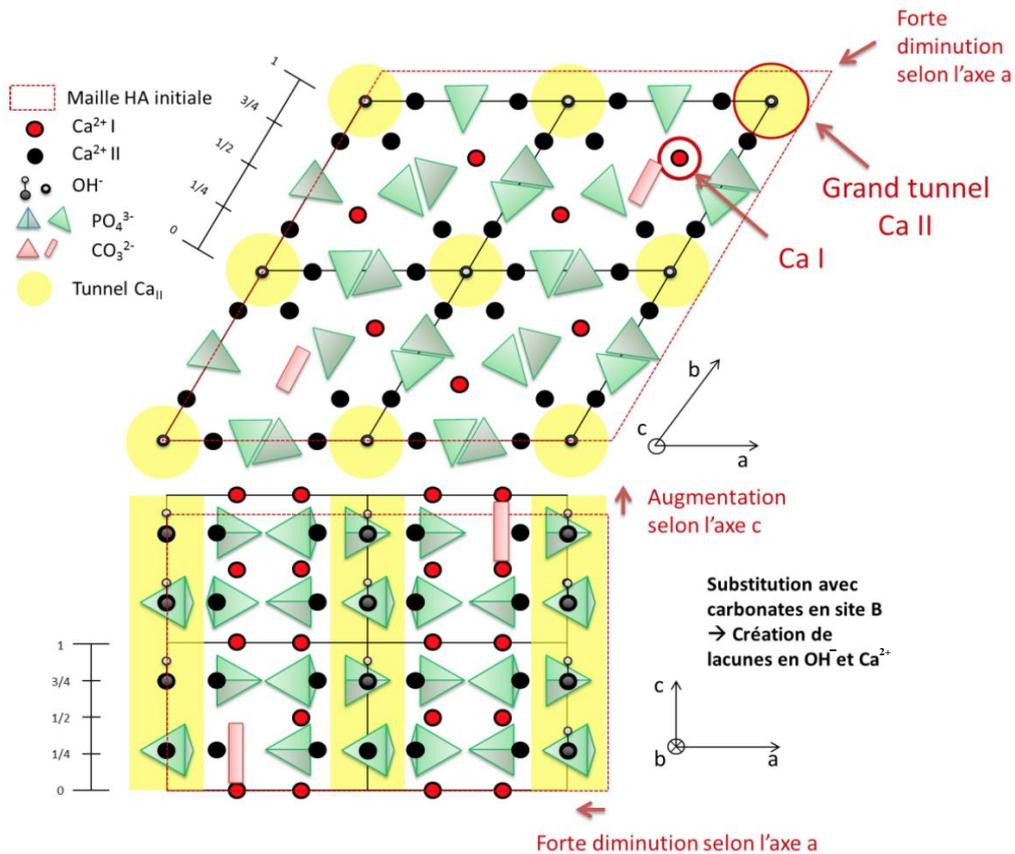
Le mécanisme est :  $2z OH^- \Leftrightarrow z CO_3^{2-} + z V_{OH}$  [76]

La substitution d'un ion hydroxyle par un ion carbonate en site A, présenté en Figure CI-6, entraîne le départ de deux hydroxyles pour respecter l'électroneutralité. Cette substitution conduit donc à la création de lacunes en hydroxyles au sein des colonnes. Étant donnée la taille plus conséquente des groupes carbonates ( $r \approx 1,31 \text{ \AA}$ ) par rapport aux hydroxyles ( $r \approx 0,97 \text{ \AA}$ ), le paramètre  $a$  tend à croître alors que  $c$  diminue du fait des lacunes le long des colonnes.

**b) Substitution en site B ( $C_BHA$ )**

**Formule :**  $Ca_{10-x}(V_{Ca})_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}(V_{OH})_x$  avec  $0 \leq x \leq 2$

Le mécanisme est :  $x PO_4^{3-} + x HO^- + x Ca^{2+} \leftrightarrow x CO_3^{2-} + x V_{OH} + x V_{Ca}$  [57]



Un ion phosphate est substitué par un ion carbonate dans ce cas-ci, présenté Figure CI-7. Cette fois-ci, la taille du groupement carbonate est inférieure ( $r = 1,31 \text{ \AA}$ ) à celle du groupement phosphate ( $r = 1,54 \text{ \AA}$ ). Cette différence de taille peut entraîner une augmentation de  $c$  en parallèle d'une diminution de  $a$ . Ces modifications sont à l'inverse de celles du cas des ions carbonates en site A, ce qui est assez logique puisque la différence de taille entre l'ion enlevé et l'ion substitué sont opposées. Des lacunes sur les sites Ca sont elles aussi générées en plus des lacunes sur les hydroxyles afin de respecter l'électroneutralité.

**c) Substitutions en sites A et B ( $C_{AB}HA$ )**

**Formule :**  $Ca_{10-x+u}(V_{Ca})_{x-u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u-2z}(CO_3)_z(V_{OH})_{x-2u+z}$  avec  $0 \leq x \leq 2$  &  $0 \leq 2u \leq x$  &  $0 \leq z \leq 2 - x + 2u$

Le mécanisme est :  $(x-u) Ca^{2+} + x PO_4^{3-} + (x+2z - 2u) OH^- \leftrightarrow x (CO_3^{2-})_B + z (CO_3^{2-})_A + (x-u) V_{Ca} + (x-2u-z) V_{OH}$  [57]

La Figure CI-8 présente le cas d'une double substitution, c'est à dire une substitution d'un ion phosphate par un ion carbonate (site B, cas de  $C_BHA$ ) et une substitution d'un ion

hydroxyle par un ion carbonate (site A, cas de  $C_AHA$ ). La présence concomitante de substitutions en site A et en site B amène l'appellation de ce type de matériau par  $C_{AB}HA$ . La littérature [26, 43, 55] indique que dans le cas d'une présence majoritaire de sites A, alors ce seront plutôt les conséquences structurales des sites A qui seront observées, et vice-versa avec les sites B. La complexité des mécanismes ne permet pas de proposer une formule chimique unique.

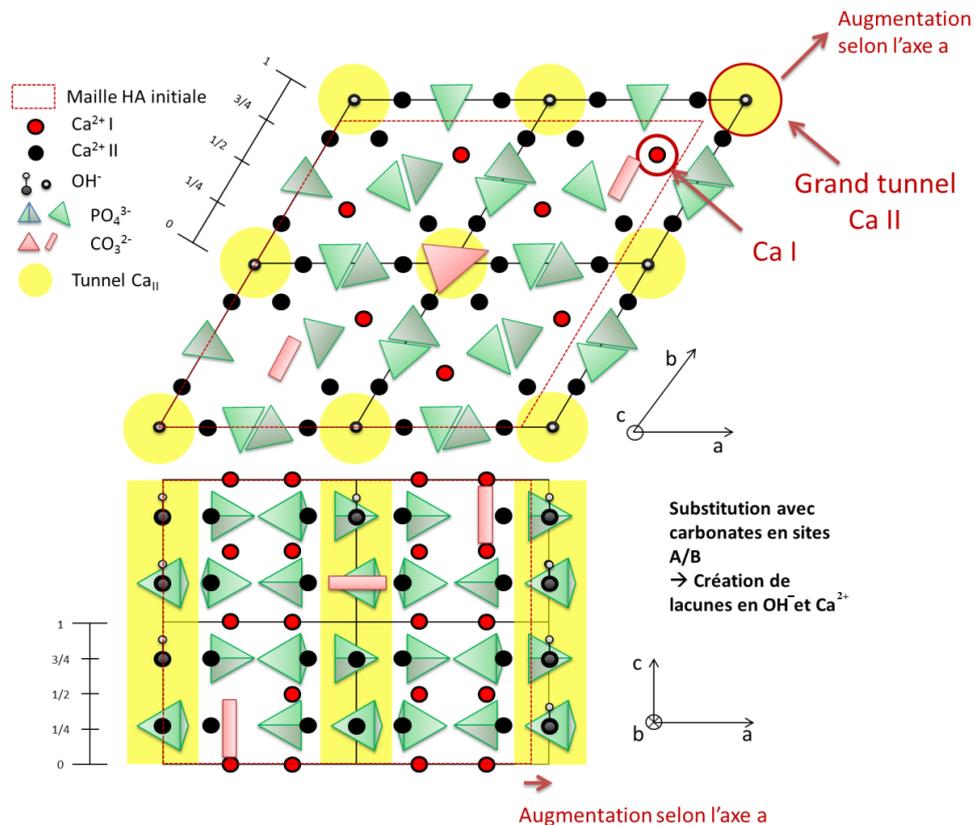


Figure CI-8 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion phosphate et d'un ion hydroxyle par deux ions carbonates [55]

#### d) Diffraction des Rayons X

Quel que soit le degré de cristallinité, il y a une réduction du domaine de cohérence lors d'une substitution en ions carbonates en sites A et/ou B. Dans une étude de la littérature [60], les échantillons ont été synthétisés par précipitation aqueuse à base de  $CaCl_2$  et  $H_3PO_4$  puis ajout de  $Na_2CO_3$  [77]. L'introduction d'ions  $Na^+$  en sus des ions carbonates est à considérer comme possible source de substituants [78, 79]. La figure CI-9 [60], ci-après, montre des diffractogrammes de DRX obtenus sur différents échantillons dont le taux de substitution en ions carbonates évolue. Les diffractogrammes (a) à (d) représentant respectivement des HA carbonatées synthétiques (CHA) variant de 0,3 à 5,9% wt. Le diffractogramme (e) représente de l'os minéral bovin.

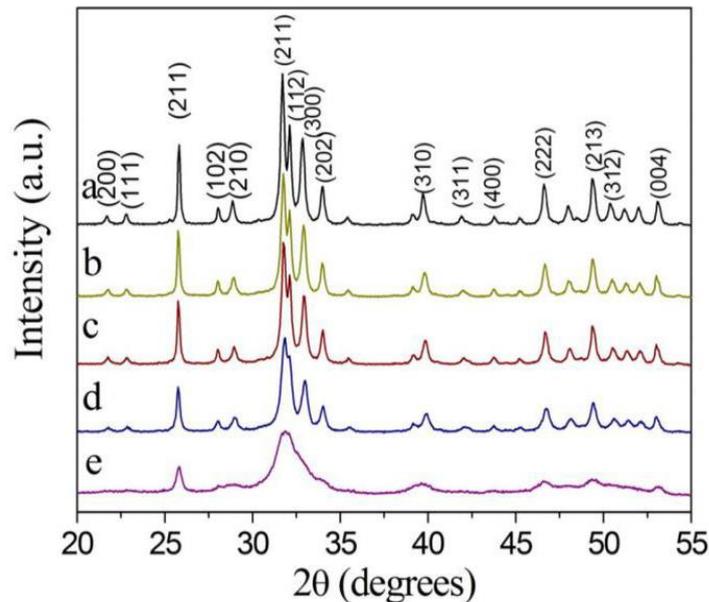


Figure CI-9 – Diffractogramme de RX de (a) CHA 0,3% wt (b) CHA 2,2% wt (c) CHA 3,6% wt (d) CHA 5,9% wt (e) os minéral bovin [60]

La première observation est que la substitution par des ions carbonates au sein de la structure ne modifie pas le groupe d'espace ( $P6_3/m$ ) et ce, sans apparition de phase secondaire visible en DRX. Ce résultat confirme la capacité de la structure de l'hydroxyapatite à s'adapter à de forts taux de substitutions sans apparition de phase secondaires. Cela permet à ce matériau de pouvoir remplir -une fois minéralisé dans les os des vertébrés du monde animal- la fonction de stockage d'ions afin de garantir l'homéostasie du milieu extracellulaire. C'est possiblement une des nombreuses raisons possibles au choix naturel de cette structure pour constituer le squelette par l'évolution.

La seconde observation est l'élargissement des pics de diffraction au fur et à mesure de l'augmentation du taux de carbonates, traduisant la notion de désordre engendré par la substitution.

La dernière observation est le défaut de cristallinité des os naturels -évoqué précédemment (en III/-1)-b)- qui est confirmé et montré sur le diffractogramme (e) correspondant à un échantillon d'os minéral bovin. Nous observons clairement un élargissement important des pics à tel point que ceux-ci sont indiscernables les uns des autres entre 30 et 35°.

#### e) Spectroscopie Infra-Rouge

Les modes de vibration des ions carbonates sont visibles par spectroscopie FTIR, à l'exception du mode  $\nu_1$ . Il y a ainsi trois domaines de vibration des groupements carbonates : vers  $1415\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), vers  $879\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ), et vers  $680\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ).

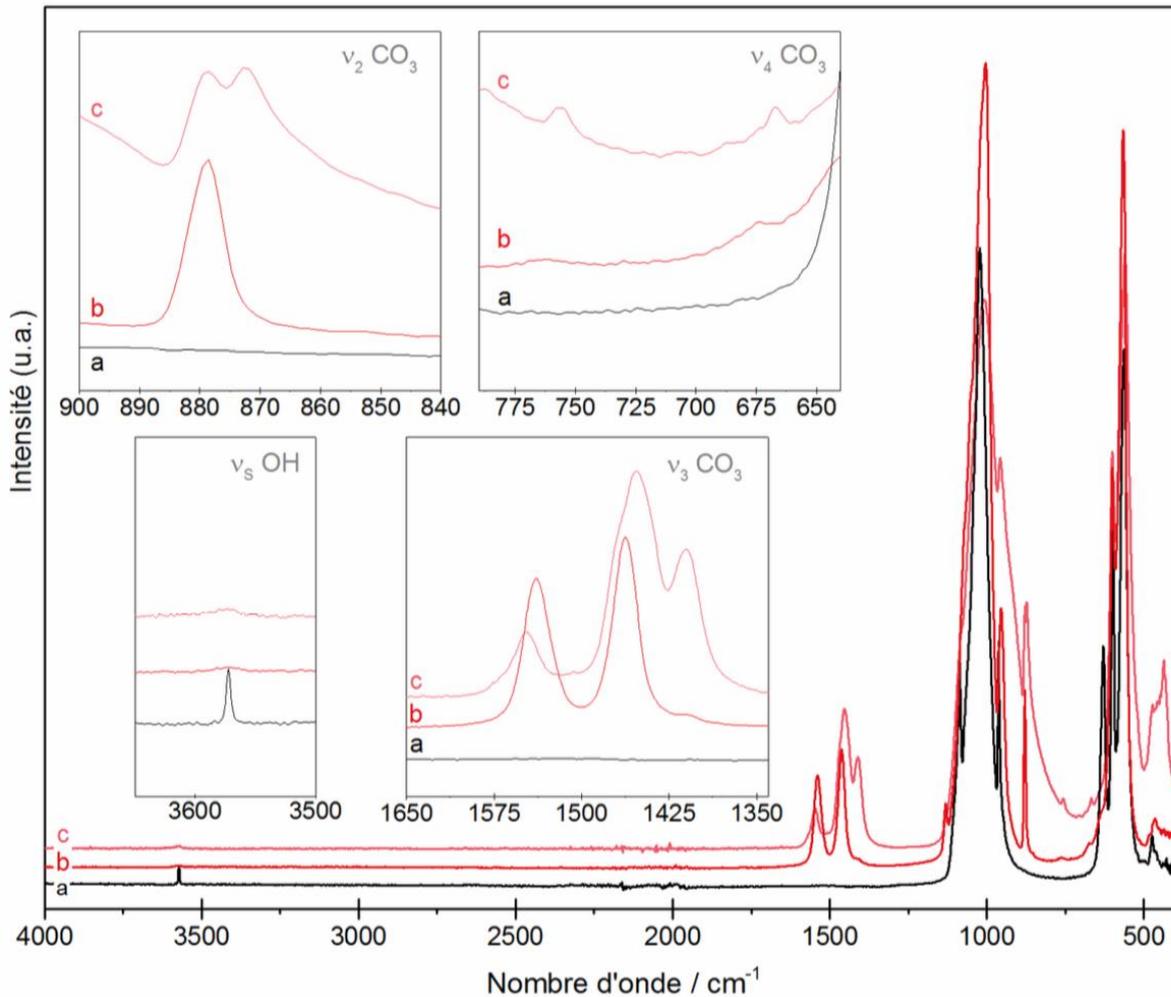


Figure CI-10 - Comparaison des spectres FTIR de différentes HAs avec (a) une HA stœchiométrique (1000°C-15h-air), (b) une CAHA (1000°C-1h-CO<sub>2</sub>), et (c) une CABHA (C<sub>0,8</sub>HA, 1000°C-1h-CO<sub>2</sub>). Aucune normalisation des spectres n'a été effectuée. Figure extraite de la thèse de B. Charbonnier [54].

Nous remarquons différents points sur la Figure CI-10.

Premièrement, la diminution des bandes caractéristiques des ions hydroxyles (vers 3580 cm<sup>-1</sup>), cohérente avec la réduction du nombre d'hydroxyles par la déshydratation (traitement thermique) et la carbonatation en site A, engendrant une réduction du nombre d'hydroxyles présents.

Deuxièmement, le massif caractéristique des modes de vibration  $\nu_1$  et  $\nu_3$  des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (1200-900 cm<sup>-1</sup> pour l'HA stœchiométrique) s'élargit de manière flagrante. Cet élargissement est associé à la présence d'ions carbonates dans la maille apatitique et semble corroborer un accroissement du désordre chimique local.

Nous retrouvons sur les spectres FTIR des hydroxyapatites carbonatées les bandes relatives aux modes de vibration de l'ion carbonate. À noter que les bandes des domaines  $\nu_3$  ( $\approx 1415$  cm<sup>-1</sup>) et  $\nu_2$  ( $\approx 879$  cm<sup>-1</sup>) des CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont nettement plus intenses que celles du domaine  $\nu_4$  ( $\approx 680$  cm<sup>-1</sup>). De plus, et comme attendu, la position et le nombre de ces bandes sont sensiblement modifiés en fonction de leur environnement chimique (site A ou

B). Les premières études réalisées à la fin des années 1960 ont permis d'identifier, respectivement, deux et quatre bandes de vibrations pour les domaines  $\nu_2$  et  $\nu_3$  [80].

Un autre exemple est présenté dans le cas de substitutions carbonate et d'os minéral bovin en figure CI-11 [60]. Sur cette figure, on remarque l'identification des différents groupements phosphates et carbonates. De plus, on voit que les groupements hydroxyles sont peu présents dans le cas des os bovins. Cette absence peut aussi être due à un important élargissement de la bande, entraînant uniquement une disparition visuelle.

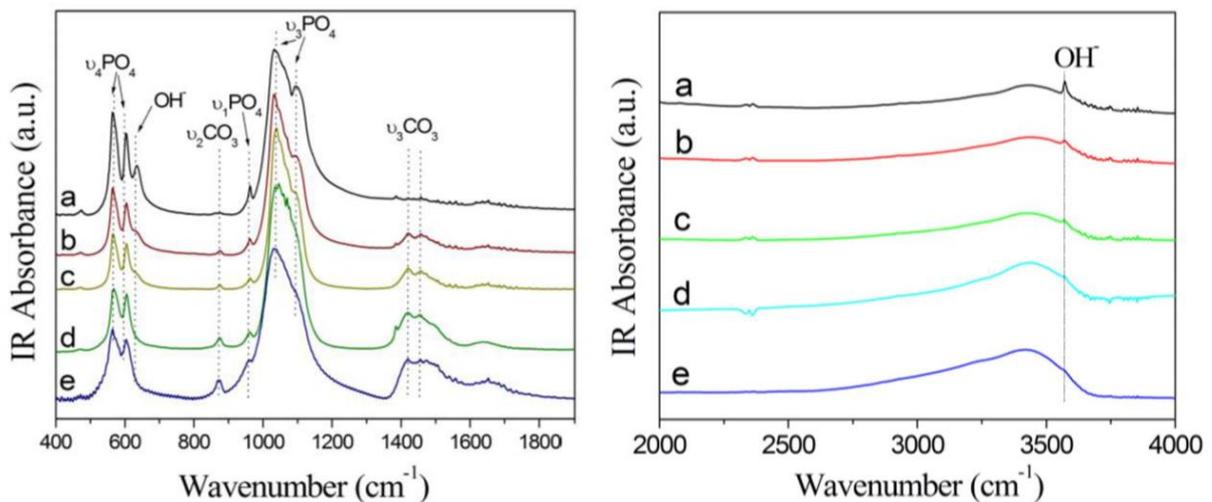


Figure CI-11 : Spectres FT-IR d'absorption de (a) CHA 0,3% wt (b) CHA 2,2% wt (c) CHA 3,6% wt (d) CHA 5,9% wt (e) os minéral bovin [60]

Différentes études disponibles dans la littérature [26, 43, 54, 56–58, 60, 61, 75, 81] donnent de nombreuses bandes attribuables à différents sites. Les bandes ont été attribuées dans certains cas aux deux sites de substitution comme le présente le Tableau CI-1 ci-après. Les interprétations varient et divergent dans certains cas sur la nature même du site aussi, puisque dans certaines études [54, 55], des sites A ou B dits « de surface » ont été avancés. Ces substitutions ne concerneraient que les sites A et B situés en surface des grains du matériau.

La variété de ces bandes infirme l'idée que les substitutions s'effectuent sur les différents sites de manière unique. Il n'y a pas qu'un seul type de site A ou B, mais une multitude qui est représentée en infra-rouge par la variété des bandes. La variété des sites A peut s'expliquer originellement du fait de la variété des hydroxyles le long des colonnes. En effet, dans la structure idéalisée de l'HAp, les hydroxyles ont un taux d'occupation de 50 % le long des colonnes. Il y a donc une variété de substitutions étant donnée la variété des sites hydroxyles. Pour les sites B, il faut considérer que si tous les sites phosphates sont équivalents, leurs environnements ne le sont pas toujours forcément à cause de la répartition des hydroxyles. La largeur observée des bandes des groupements phosphates peut traduire cette réalité de désordre locaux chimiques, géométriques et/ou topologiques. Lors des substitutions sur les sites B, les carbonates cassent la symétrie des sites phosphates et chaque site devient donc unique dans l'environnement localisé autour de la substitution.

| Références bibliographiques |      |      |      |      |                               |                               | Références bibliographiques |      |      |      |      |
|-----------------------------|------|------|------|------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
| [43]                        | [57] | [58] | [26] | [54] | Site A<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Site B<br>(cm <sup>-1</sup> ) | [43]                        | [57] | [58] | [26] | [54] |
|                             |      |      |      |      |                               | 1 409                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      |                               | 1 420                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 444                         | 1 441                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 450                         | 1 450                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      |                               | 1 455                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 459                         | 1 460                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 464                         |                               |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      |                               | 1 470                         |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 500                         |                               |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 528                         |                               |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      | 1 540                         |                               |                             |      |      |      |      |
|                             |      |      |      |      |                               | 1 572                         |                             |      |      |      |      |

Tableau CI-1 – Récapitulatif des différentes bandes carbonates observées en Spectroscopie FTIR en fonction du site de substitution

### 3) Hydroxyapatite silicatée (SiHA) et carbo-silicatée (CSiHA)

Deux nouveaux types de substitutions sont présentées ici. Les substitutions où seuls des silicates sont incorporés, menant aux hydroxyapatites silicatées (SiHA) et les hydroxyapatites carbo-silicatées (CSiHA) issues d'une double substitution en silicate et en carbonate qui sont l'objectif final de ces travaux de thèse. Leur analyse est présentée conjointement, en raison de la très faible littérature concernant les CSiHA. Nous avons vu précédemment que la littérature concernant les CHA est importante (comme montré par Fleet [26]), celle concernant les SiHA l'est beaucoup moins (bien que la tendance actuelle soit à la hausse). La bibliographie concernant les CSiHA est, quant à elle, quasi inexistante.

#### a) Substitution par des ions silicates (SiHA)

La Figure CI-12 montre l'impact sur la structure et les paramètres de mailles de la substitution d'un ion phosphate (site B) par un ion silicate. Les silicates ont la particularité de ne substituer que les sites phosphates (B) [82]. Les groupements silicates étant plus volumineux ( $r = 1,64 \text{ \AA}$ ) que les phosphates ( $r = 1,54 \text{ \AA}$ ), un accroissement de  $c$  est à prévoir tandis que les données expérimentales de nombreuses études [61, 83, 84] montrent que le paramètre  $a$  tend à rester inchangé ou à subir de très faibles variations ( $\pm 0,001 \text{ \AA}$ ). La substitution des silicates entraîne des lacunes d'hydroxyles pour compenser et atteindre l'électroneutralité [61, 85].

Formule :  $Ca_{10}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(OH)_{2-y}(V_{OH})_y$  avec  $0 \leq y \leq 2$

Le mécanisme est :  $y PO_4^{3-} + y HO^- \Leftrightarrow y SiO_4^{4-} + y V_{OH}$

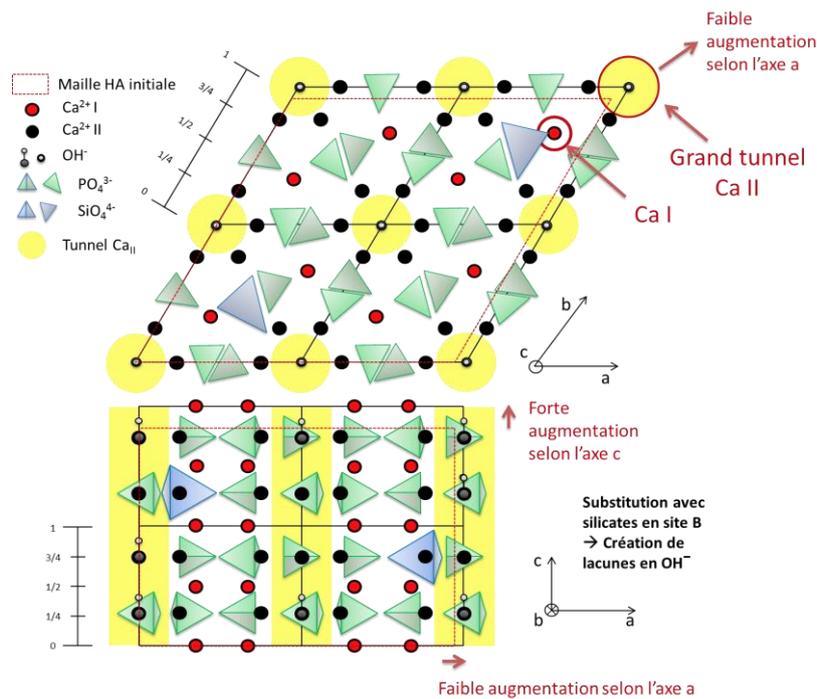


Figure CI-12 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion par un ion silicate [55]

***b) Substitution par des ions silicates et carbonates (CSiHA)***

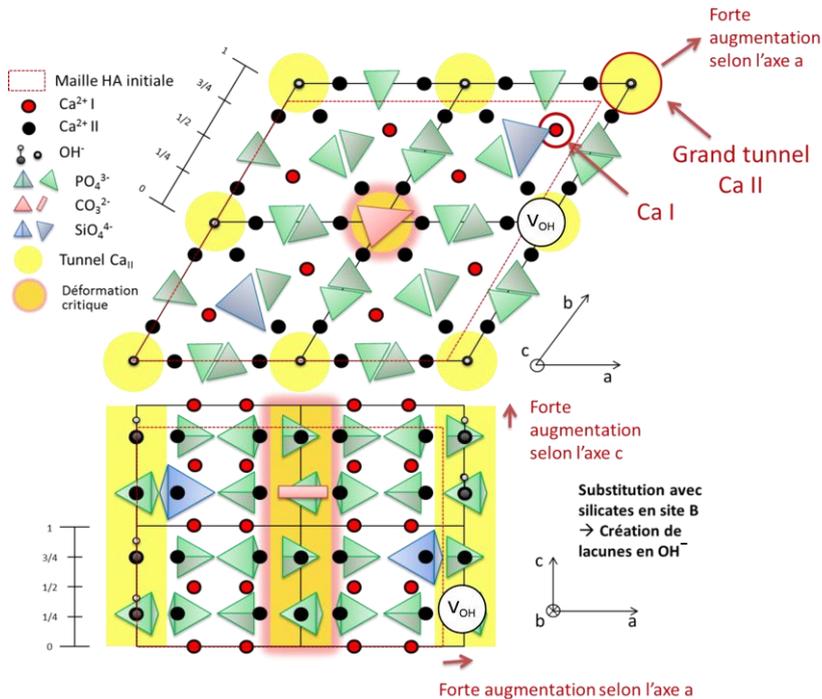


Figure CI-13 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion par un ion silicate [55]

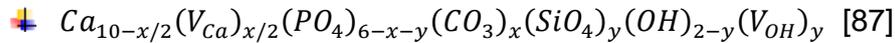
Trois formules ressortent de la littérature, dont les références sont précisées avec chacune d'elles :



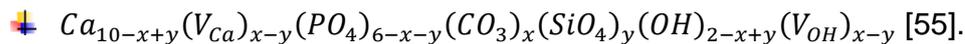
Cette formule représente l'hypothèse sans création de lacunes avec un mécanisme :



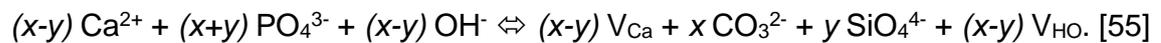
Ce mécanisme représente une substitution simultanée par un silicate et un carbonate de 2 sites phosphates (sites B) avec  $x=y$  dans ce cas présent [86].



Cette formule prend en compte des défauts tels que des lacunes d'hydroxyles ou de calciums :



Cette formule se base sur un mélange entre la formulation de  $\text{C}_B\text{HA}$  et de  $\text{SiHA}$  avec un mécanisme :



Ce mécanisme est plus complexe car il répartit de manière équitable les lacunes entre les sites calcium et hydroxyle. Il est intéressant de noter qu'aucune des propositions ci-dessus n'inclut la substitution des carbonates en site A ou même mixte A-B car très peu de substitutions sur les sites A ont été repérées par la spectroscopie IR dans les échantillons étudiés dans ces références. Cela peut poser une question sur l'existence ou non d'une préférence de la substitution par un ion carbonate en site B lorsque celle-ci est concomitante à une substitution par un ion silicate.

Les variations des paramètres de mailles relevées tendent à montrer de fortes augmentations des paramètres  $a$  et  $c$  afin de permettre l'insertion des substitutions [55].

### c) Diffraction des Rayons X (DRX)

Concernant les  $\text{SiHA}$ , la substitution d'un ion phosphate par un ion silicate n'entraîne que des modifications extrêmement faibles, mêmes imperceptibles, du diffractogramme. En effet, comme cela a été évoqué précédemment lors de la présentation des limites de la technique de DRX et de l'analyse Rietveld associée, la distinction entre silicium et phosphore est quasi-impossible à faire. Des modifications des paramètres de mailles peuvent être mesurées [61, 84, 85, 88], comme indiqué précédemment, limitant l'intérêt de cette technique dans l'étude des mécanismes de substitutions des  $\text{SiHA}$ .

Cependant, nous nous attendons à des modifications visibles des diffractogrammes dans le cas des  $\text{CSiHA}$  puisque des substitutions par des carbonates sont présentes dans l'échantillon. Nous avons vu précédemment dans le cas des  $\text{CHA}$  que des différences apparaissaient en raison de modifications de l'environnement local autour des substitutions. C'est ce que nous vérifierons au cours de ces travaux.

### d) Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

La Figure CI-14 ci-après présente le spectre IR de  $\text{SiHA}$  à différents taux de substitutions [85]. Les échantillons présentés sont nommés  $\text{Si}_x\text{HA}$  avec  $x$  correspondant au nombre d'ions silicates par maille dans les échantillons.

Nous pouvons remarquer la présence des bandes des silicates au sein de la structure apatitique vers 750, 893 et 985  $\text{cm}^{-1}$  (correspondant respectivement aux bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$

après levée de dégénérescence). L'insertion d'un silicate au sein de la maille brise en partie les symétries de celle-ci, ce qui provoque la levée de dégénérescence de certaines bandes (comme la  $\nu_3$ ). Dans l'échantillon étudié dans cette étude, la présence d'une phase secondaire correspondant à du  $\beta$ -TCP (phosphate tricalcique de formule  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) est observée. Ce matériau peut apparaître dans le cadre de la synthèse de SiHA pour les hauts pourcentages d'ions silicates introduits seulement. La présence de bandes représentant du  $\beta$ -TCP peut gêner l'observation de certaines bandes silicates, notamment celle située vers  $985 \text{ cm}^{-1}$ .

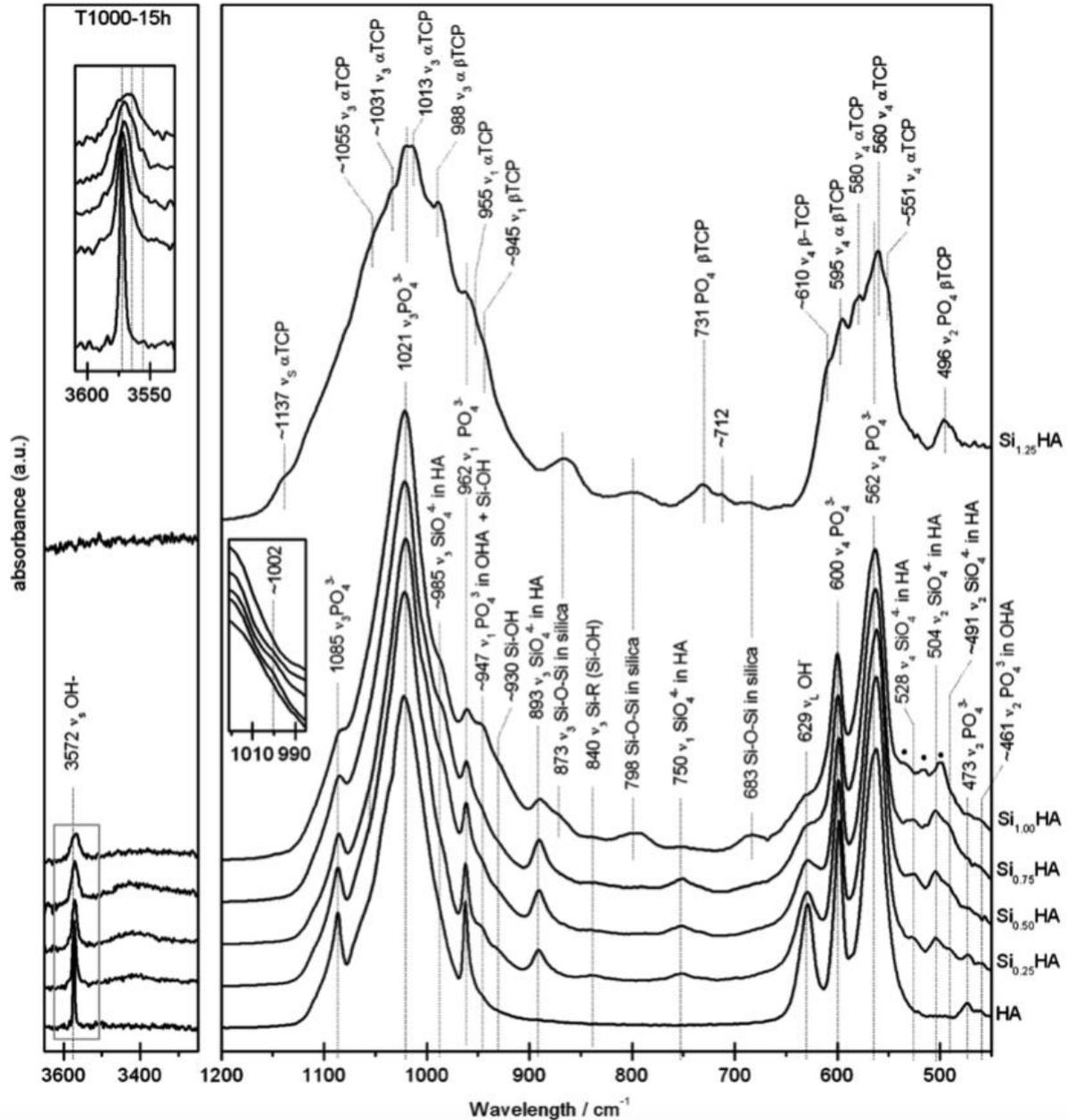


Figure CI-14 : Spectres IR de HA,  $\text{Si}_{0.25}\text{HA}$ ,  $\text{Si}_{0.50}\text{HA}$ ,  $\text{Si}_{0.75}\text{HA}$  et  $\text{Si}_{1.00}\text{HA}$  [85]

La bande située vers  $893 \text{ cm}^{-1}$  peut être recouverte par les bandes de carbonates alors que celle à  $985 \text{ cm}^{-1}$  peut être gênée par les bandes des groupements phosphates. Dans

le cas de la présence des deux substituants, il est plus clair d'observer la bande située à 750 cm<sup>-1</sup> afin de s'assurer de la présence ou non de silicates dans la maille apatitique, c'est donc celle-ci qui sera privilégiée par la suite. Nous pouvons voir sa croissance avec l'augmentation du taux de silicates dans l'échantillon. À Noter que pour le dernier échantillon (Si<sub>1,00</sub>HA), cette bande est plus faible mais nous observons une augmentation des bandes relatives aux TCP et aux domaines de silice amorphes (873 cm<sup>-1</sup>). Un autre point à remarquer concerne l'élargissement des bandes liées aux ions phosphates avec l'augmentation du taux de silicates, phénomène aussi observé pour les bandes liées aux groupes hydroxyles (3572 cm<sup>-1</sup>, insert de gauche).

#### 4) Récapitulatif pour les CHA, SiHA et CSiHA

Les tableaux CI-2, CI-3 et CI-4 suivants récapitulent les informations décrites pour les différentes familles. Le Tableau CI-2 présente des exemples de paramètres de mailles pour les différents types de substitutions.

| Nom Ech.                               | Référence         | % wt CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>(annoncé) | % wt SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup><br>(annoncé) | a (Å)      | c (Å)      |
|--|-------------------|---|--|------------|------------|
| HA                                     | JCPDS             | 0   | 0  | 9,4218     | 6,8813     |
| HA11                                   | Lazic [69]        | 0   | 0  | 9,438      | 6,884      |
| PC71                                   | Fleet [62]        | 4,4 % (A)                                       | 0  | 9,5211 (3) | 6,8725 (2) |
| 169                                    | Featherstone [89] | 5,7% (B)  | 0  | 9,386      | 6,873      |
| PC55                                   | Fleet [43]        | 10,6 % (A/B)                                    | 0  | 9,5143 (3) | 6,8821 (2) |
| Si <sub>0,5</sub> HA                   | Fiederichs [88]   | 0 %   | 8,2 %  | 9,4172 (1) | 6,9010 (1) |
| Si <sub>0,4</sub> HA                   | Moreno [90]       | 0 %   | 6,7 %  | 9,4345 (3) | 6,8883 (6) |
| Si <sub>0,5</sub> HA                   | Marchat [85]      | 0 %   | 8,3 %  | 9,428 (2)  | 6,899 (2)  |
| Si <sub>0,5</sub> - BCP                | Gomes [51]        | 0 %   | 8,1 %  | 9,4283 (1) | 6,9062 (1) |
| C <sub>0,5</sub> -Si <sub>0,5</sub> HA | Boyer [55]        | 1,23 % (B)                                      | 8,3 %  | 9,43 (1)   | 6,91 (1)   |

Tableau CI-2 – Exemples de paramètres de mailles relevés dans la littérature pour les différentes familles HAs, CHAs et SiHAs

| Substitution  | a   | c                          |
|---|---|----------------------------|
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> en site A (hydroxyle)             | <b>Forte augmentation</b>                 | <b>Faible réduction</b>    |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> en site B (phosphate)             | <b>Forte réduction</b>                    | <b>Faible augmentation</b> |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> en sites A & B                    | Variation selon le site majoritaire       |                            |
| SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>                                  | Stable ou <b>très faible augmentation</b> | <b>Forte augmentation</b>  |
| SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> et CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | <b>Forte augmentation</b>                 | <b>Forte augmentation</b>  |

Tableau CI-3 – Récapitulatif des modifications qualitatives des paramètres de mailles en fonction du type de substitution du matériau

Le Tableau CI-4 regroupe les différences de nombres d'ondes pour les bandes carbonates en fonction des sites de substitutions.

| <b>Bandes IR (<math>cm^{-1}</math>)</b> | <b>Intensité relative</b> | <b>Attribution</b>  |         |
|---|---------------------------|---|---------|
| <b>3700 - 3000</b>                      | <b>Moyenne</b>            | <b>H-O-H, <math>H_2O</math> adsorbée</b>  |         |
| 3640 et 3540                            | Faible                    | O-H, des groupes $Ca(OH)_2$   |         |
| <b>3580</b>                             | <b>Épaulement</b>         | <b>O-H, vibration de valence symétrique des groupes <math>OH^-</math></b>       | $\nu_s$ |
| 1400-1380                               | Forte                     | N-O, des groupes $NO_3^-$<br>(résidus nitrés de synthèse éliminés par la suite) |         |
| 1500 – 1350                             | Faible                    | C-O, des groupes $CO_3^{2-}$  | $\nu_3$ |
| 1200 – 1180                             | Épaulement                | P-OH, groupes $HPO_4^{2-}$  |         |
| <b>1120 - 1020</b>                      | <b>Forte</b>              | <b>P-O, élongation antisymétrique des groupes <math>PO_4^{3-}</math></b>        | $\nu_3$ |
| 985                                     | Épaulement                | Si-O, des groupes $SiO_4^{4-}$ dans HA  | $\nu_3$ |
| <b>965 - 960</b>                        | <b>Moyenne</b>            | <b>P-O, élongation symétrique des groupes <math>PO_4^{3-}</math></b>            | $\nu_1$ |
| 900 - 850                               | Faible                    | C-O, des groupes $CO_3^{2-}$  | $\nu_2$ |
| 890-895                                 | Moyenne                   | Si-O, des groupes $SiO_4^{4-}$ dans HA  | $\nu_3$ |
| 880 - 865                               | Faible                    | Élongation P-OH des groupes $HPO_4^{2-}$  |         |
| 820                                     | Faible                    | N-O, des groupes $NO_3^-$<br>(résidus nitrés de synthèse éliminés par la suite) |         |
| 750                                     | Faible                    | Si-O, des groupes $SiO_4^{4-}$ dans HA  | $\nu_1$ |
| <b>630</b>                              | <b>Épaulement</b>         | <b>O-H, mouvement de libration des groupes <math>OH^-</math></b>                | $\nu_L$ |
| <b>600 - 550</b>                        | <b>Forte</b>              | <b>P-O, déformation antisymétrique des groupes <math>PO_4^{3-}</math></b>       | $\nu_4$ |
| <b>460</b>                              | <b>Faible</b>             | <b>P-O, déformation symétrique des groupes <math>PO_4^{3-}</math></b>           | $\nu_2$ |

Tableau CI-4 – Récapitulatif des bandes IR d'intérêt pour les différentes familles HAs, CHAs, SiHAs

Sont présentées en gras les bandes présentes dans les HAs non-substituées

## IV. Apport de la RMN du solide

### 1) Introduction - Notion de désordre

Si la notion de composé cristallin est basée sur la répétition d'une cellule unitaire de base à travers l'ensemble du composé, il n'est pas rare que des différences apparaissent ponctuellement, à différents endroits du matériau. Il y a donc un désordre [91] comparativement au matériau idéal, ordonné. Ce désordre évoqué est particulier ; il est l'une des causes de l'élargissement de pics en DRX, des bandes en spectroscopie IR et

des raies en RMN. Cependant, la plupart de ces techniques permettent d'obtenir des informations sur ce désordre, il faut cependant que celui-ci soit de taille assez grande, de manière à ce que l'influence de la zone désordonnée soit significative par rapport à l'ensemble du matériau observé.

Ce désordre local peut-être de trois types.

Le plus évident, c'est le désordre chimique [91]. Si l'on substitue un atome ou ion par un autre, de manière très logique, l'environnement chimique autour de cette substitution est modifié par rapport à l'environnement chimique de la maille idéale. Mais comme évoqué précédemment, une substitution isolée ne sera pas discernable en DRX. L'un des intérêts de l'utilisation de la RMN se trouve ici, puisque la RMN permet de sonder les environnements chimiques locaux des noyaux concernés. Une modification structurale liée à une substitution pourra être observée en RMN puisqu'une modification de l'environnement chimique du noyau entraîne une modification de l'environnement magnétique de ce même noyau, entraînant des modifications de déplacement chimiques [92], ou une augmentation de la largeur de raie [93], ou encore une différence de signal enregistré à l'aide de séquence mettant en jeu le nouveau noyau voisin. Nous pourrions ainsi remonter aux caractéristiques de cet environnement local comme la proximité spatiale entre noyaux ou encore la distance d'une liaison.

Ce dernier point est d'ailleurs relié au second type de désordre local, qui est le désordre d'origine géométrique [91]. Ce désordre correspond à une rupture de symétrie de l'environnement chimique, qui peut être liée à une substitution, une lacune ou un atome interstitiel ; cette rupture entraîne une modification des environnements chimiques locaux. La conséquence peut-être sous la forme d'une modification de la longueur d'une liaison covalente, ou d'une modification des angles de liaisons. Cette différence d'environnement pourra elle aussi être observée et étudiée par RMN.

Le dernier type de désordre local correspond au désordre topologique [91]. Celui-ci trouve son origine dans la distribution des tailles, des caractéristiques des environnements eux-mêmes. Si un petit domaine de mailles ou cellules unitaires présente des paramètres plus petits ou grands que les autres mailles ou cellules sans pour autant pouvoir être de taille suffisante pour correspondre à une phase massique au sein du matériau, alors une différence sera observée, en DRX par exemple.

Nous voyons bien que pour étudier ces différents désordres, et principalement les désordres locaux, la RMN du solide est une technique importante et centrale. J'ai donc centré ces travaux de caractérisation structurale autour de cette technique au vu des apports importants qu'elle présente.

## **2) Méthode de RMN**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les noyaux d'intérêt sont évidents : le phosphore <sup>31</sup>P est magnétiquement actif et d'abondance naturelle de 100 %, l'hydrogène (appelé aussi communément proton) est le second noyau de grand intérêt puisqu'il bénéficie généralement d'un temps de relaxation court (sauf cas particulier) et qu'il est d'abondance naturelle de 99,99 %. Les autres noyaux magnétiquement actifs présents dans la structure apatitique comme le calcium <sup>43</sup>Ca et l'oxygène <sup>17</sup>O sont quant à eux très faiblement

abondants avec des abondances respectives de 0,14% et 0,037%. Ces deux noyaux ne seront donc pas étudiés dans le cadre de ces travaux.

Dans le cadre des échantillons présentant des substitutions par des ions carbonates et/ou silicates, les noyaux de carbone 13 et le silicium 29 (magnétiquement actifs) seront observés. Néanmoins leur abondance naturelle faible, 1,1 % et 4,8 % respectivement, limitera la rapidité d'accumulation des spectres. Pour améliorer ce point, l'enrichissement isotopique en carbone 13 et silicium 29 des réactifs les impliquant est très important pour faciliter l'étude.

#### a) Objectifs de la RMN

La RMN permet d'étudier les environnements locaux autour des noyaux sondés. Le premier objectif sera de compléter l'observation des différents groupements constituant l'ensemble du matériau. Il est possible que certains groupements présents dans le matériau n'apparaissent ni en DRX ni en spectroscopie IR mais en RMN.

Le second objectif sera de déterminer le nombre d'environnements locaux pour chaque noyau afin de le comparer à ceux observés en littérature. Une première comparaison entre échantillons sera ainsi possible.

Un autre objectif est l'identification précise des proximités spatiales entre atomes au sein de la structure par la réalisation de séquences appliquant un filtre en RMN 1D ou 2D. Les corrélations entre noyaux permettront de sonder de manière précise les environnements locaux autour des noyaux.

Dans la caractérisation de ces environnements locaux, nous pourrons ainsi observer si du désordre chimique ou géométrique (dans une moindre mesure) existe au niveau de ces environnements en observant les largeurs de raies ou l'apparition -ou non- de nouvelles raies.

#### b) Séquences utilisées en RMN 1D

##### ➤ **Polarisation Croisée (CP MAS)**

Dans certains cas, le signal d'une RMN simple impulsion reste trop faible pour être quantifié -voire détecté-, en raison, à la fois d'une faible abondance naturelle des noyaux d'intérêt, comme évoqué précédemment 1,1 % pour le  $^{13}\text{C}$  ou 4,8 % pour le  $^{29}\text{Si}$ , et de temps de relaxation extrêmement important ( $T_1 > 500$  s) entraînant des temps d'acquisitions directes très longs. Or ces noyaux seront peu nombreux dans les échantillons d'HA substituées avec des ions carbonates ou silicates, puisque le taux de substitution est de l'ordre de quelques pour cent.

Deux solutions sont donc possibles à différents niveaux : l'enrichissement isotopique (niveau de la synthèse) ou l'utilisation de séquences d'impulsion particulières (niveau de l'étude expérimentale RMN). L'enrichissement sera une technique assez sûre pour augmenter le nombre de noyaux sensibles mais aura un coût technique -en synthèse- et financier conséquent. L'utilisation de certaines séquences d'impulsion peut permettre d'augmenter l'intensité du signal observé sans pour autant le modifier. Il faudra toutefois systématiquement vérifier si l'analyse quantitative du spectre reste valide et/ou possible.

Le principe de cette séquence est de transférer la polarisation d'un noyau abondant I et/ou de forte sensibilité (comme le  $^1\text{H}$ ) vers le noyau d'intérêt S par exemple ( $^{13}\text{C}$  ou  $^{29}\text{Si}$ ). Ainsi, l'augmentation de la polarisation des noyaux déjà présents dans l'échantillon permet d'augmenter le signal, et donc la détection des noyaux d'intérêt.

Le transfert d'énergie est impossible dans le repère du laboratoire puisque les écarts d'énergie entre les niveaux des noyaux sont dépendants du champ  $B_0$  et du rapport gyromagnétique des noyaux :  $\gamma_I B_0 \neq \gamma_S B_0$  lorsque les spins sont uniquement soumis à l'effet Zeeman.

Mais dans le cadre de l'ajout de deux champs tournants ( $\vec{B}_1^I$  et  $\vec{B}_1^S$ ) et en se plaçant dans leur repère doublement tournant, l'écart entre les niveaux d'énergie des noyaux  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  n'est plus différent (comme dans le cas de l'interaction Zeeman), mais identique. Cela permet donc un transfert de la polarisation entre les deux noyaux. Le transfert de polarisation est optimal entre les noyaux lorsque les champs RF de verrouillage (« spin-lock ») suivent la condition de Hartmann-Hahn [94] :  $\omega_1^I = \gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S = \omega_1^S$ .

À Noter que la relation d'Hartmann-Hahn dans le cas d'une CP réalisée sous rotation à l'angle magique (CP MAS) :  $|\omega_1^I| = |\omega_1^S| \pm n\omega_{rot}$  avec  $n = \{1 ; 2\}$  et  $\omega_{rot}$  la pulsation de rotation en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .

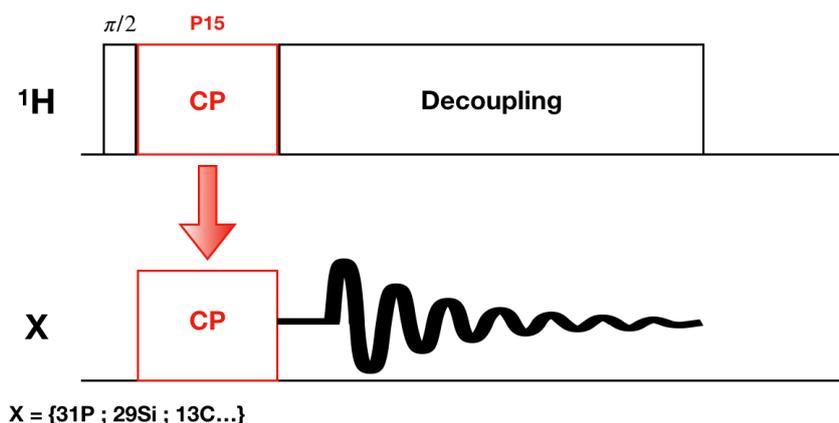


Figure CI-15 – Séquence de CP MAS avec  $I = ^1\text{H}$

Pour réaliser ce transfert, il faut basculer les spins du noyau abondant (spin I) dans le plan transversal, puis appliquer une impulsion RF « longue » pour verrouiller les spins du noyau abondant et de celui d'intérêt (spin S) dans le plan transversal. Après un certain temps - temps de contact-, les impulsions sont arrêtées et une séquence de découplage est appliquée sur le noyau abondant (Figure CI-15). Du côté des noyaux d'intérêt, ceux-ci étant bien plus polarisés que dans le cas d'une séquence simple impulsion, ils sont alors beaucoup plus facilement détectés. L'accumulation des différents scans est aussi plus simple puisqu'il n'est plus nécessaire d'attendre la relaxation complète des spins du noyau S mais uniquement celle des spins du noyau abondant I (généralement beaucoup plus rapide). Il faut cependant être vigilant à la relaxation du noyau I dans le référentiel tournant ( $T_{1\rho}$ ) qui peut être très rapide et donc empêcher le transfert de polarisation au-delà d'un certain temps puisqu'il n'y a plus de polarisation à transférer.

Cette séquence associée à la rotation à l'angle magique permet de filtrer la proximité entre les noyaux I et S uniquement. Ainsi, des noyaux S situés dans des zones dénuées de noyaux I ne seront pas observés sur le spectre CP MAS. De plus, la rotation à l'angle magique permet d'affiner les raies observées en moyennant les composantes anisotropes dues aux différentes interactions (dipolaires, déplacement chimique...). Ainsi, nous pouvons filtrer les noyaux d'intérêts et affiner le spectre obtenu. Cependant, cette séquence ne permet pas d'analyse quantitative du fait de la variation de l'interaction dipolaire hétéronucléaire I-S d'un site à un autre et de la présence éventuelle de mouvements locaux (dynamique locale) tendant à moyennner au moins partiellement l'interaction dipolaire I-S. Cette séquence permet donc un gain en sensibilité et en temps d'acquisition, mais une perte d'information quantitative.

### ➤ Échos de Hahn

Les impulsions sont, en principe, de forme rectangulaire. Cependant celles-ci ne sont évidemment pas parfaites ce qui entraîne des signaux parasites transitoires qui, s'ils sont captés par les bobines RLC de la sonde, vont polluer le signal mesuré. Il faut donc laisser un certain temps entre l'impulsion et le début de la mesure. Cette différence de temps entraîne de manière concomitante une perte d'une partie du signal. Cela peut être très gênant, puisque la dépendance de la spectroscopie RMN à la sensibilité est prépondérante : une perte de signal entraînant une chute significative de la quantification lors de l'analyse. Pour remédier à ce problème, la méthode des échos est une réponse possible.

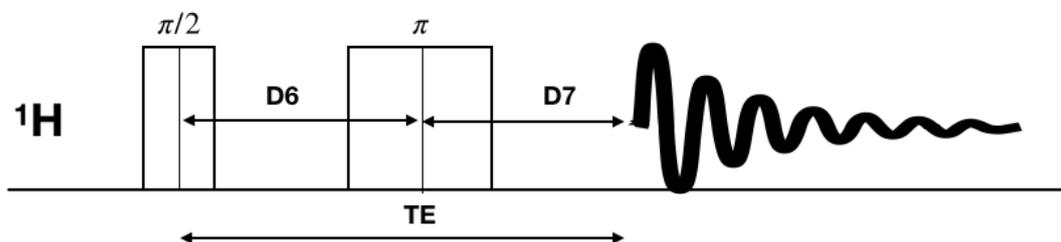


Figure CI-16 – Séquence d'échos de Hahn

Il s'agit d'une séquence d'impulsion  $90^\circ - T_{\text{échos}} - 180^\circ - T_{\text{échos}}$  permettant ainsi d'éviter une perte de signal due au délai séparant la fin de l'impulsion du début de l'acquisition. L'intérêt est un rephasage de la totalité des spins après seulement deux impulsions. En effet, après une impulsion de  $\pi/2$ , les spins des différents noyaux seront légèrement déphasés entre eux dans le plan transversal. Une impulsion est effectuée à un temps  $\tau$  : les spins sont alors renversés toujours dans le plan transversal et seront tous rephasés au temps  $D7$ . Il est cependant intéressant d'enregistrer l'écho complètement pour s'assurer d'enregistrer la valeur maximale de l'écho, et aussi pour gagner « automatiquement » un facteur  $\sqrt{2}$  en signal.

Une autre utilisation de cette séquence peut-être de séparer des espèces d'un noyau par leur  $T_2^*$  qui correspond au temps de relaxation transversal qui régit la décroissance du signal en fonction du temps d'écho ( $D6$  ou  $D7$ ). Il est important de préciser que seuls certains types d'interactions sont refocalisées par échos de Hahn et que cette séquence ne peut donc pas être utilisée dans n'importe quel cas.

### ➤ Spinlock

Il peut être utile dans certains cas, afin de filtrer les différentes espèces présentes dans le spectre d'un noyau, de les filtrer sur leurs caractéristiques. Cette séquence permet de filtrer les espèces en fonction de la décroissance exponentielle du signal au cours du temps où la magnétisation des noyaux est bloquée dans le plan transversal à l'aide d'un champ magnétique. Cette décroissance est régie par le  $T_{1\rho}$ , temps caractéristique de la relaxation transversale du signal alors que la magnétisation est maintenue basculée. À l'instar de la CP et la rotation à l'angle magique (MAS) évoquée précédemment, cette séquence est sensible aux dynamiques locales. De plus, l'importance de l'homogénéité du champ RF appliquée est haute puisque le but de cette séquence est de maintenir la polarisation des noyaux excités par l'application d'un champ RF, si celui-ci est légèrement discontinu, des différences de relaxations apparaîtront et l'aspect quantitatif de la séquence sera perdu.

Le temps de relaxation transversal dans le champ tournant ( $T_{1\rho}$ ) est d'autant plus court que le noyau est « mobile ». Cela donne par exemple des  $T_{1\rho}$  de quelques centaines de  $\mu\text{s}$  pour de l'eau adsorbée dans l'HA alors que le  $T_{1\rho}$  des protons des hydroxyles est de l'ordre de 30-50 ms. L'application de ce filtre permet d'éliminer le signal issu des protons de l'eau et de ne conserver que celui des hydroxyles des HA [95].

La séquence est présentée en Figure CI-17 ci-après. Le temps de verrouillage de la magnétisation est modifié en fonction des caractéristiques du ou des espèces que nous souhaitons filtrer pour les besoins de l'expérience.



Figure CI-17 – Séquence de spinlock

### ➤ CP-back

Cette séquence permet de sonder les proximités spatiales de la même manière que la CP classique évoquée précédemment mais en inversant les rôles entre le noyau qui transfère sa polarisation (ici le proton) et le noyau qui est soumis à la mesure (phosphore, silicium, carbone etc.). Ainsi, le spectre proton acquis peut-être comparé au spectre 1D MAS, permettant l'obtention d'informations sur les proximités spatiales du noyau X puisque seuls les protons à proximité de ces noyaux seront observés dans le spectre CP\_back.

Les temps de contact des deux CP successives sont variables et indépendants. Dans le cadre de ces travaux nous avons utilisé la séquence présentée en Figure CI-18. Le premier temps de contact (P15) régissant la CP  $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$  est fixé à 10 ms pour polariser le maximum des noyaux X.

Le second temps de contact (P16) régissant la CP  $\text{X} \rightarrow ^1\text{H}$  est variable. Plus ce temps sera court, plus ce sont les protons proches des noyaux X qui seront polarisés et apparaîtront donc dans le spectre.

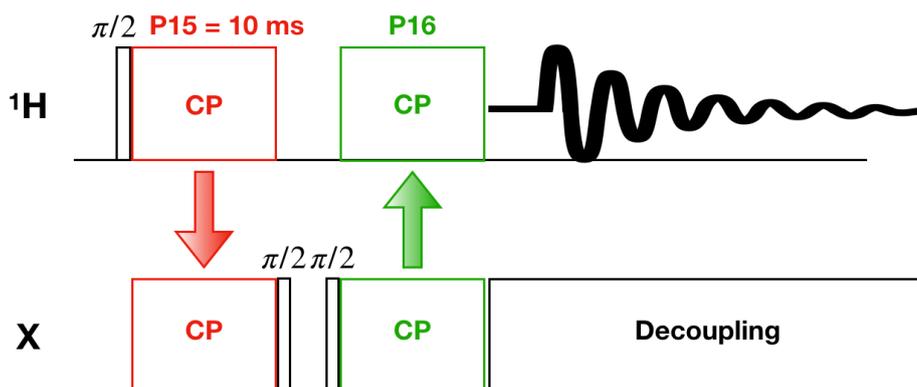


Figure CI-18 – Séquence de CP\_back inspirée de l'article de *N. Baccile et coll.* [96]

### c) Séquences utilisées en RMN 2D

Les séquences de RMN multidimensionnelle permettent d'obtenir des informations sur les proximités spatiales (interaction dipolaire) entre noyaux ou les connectivités chimiques, liaisons chimiques entre noyaux (couplage scalaire J) via les taches de corrélation observées dans les cartes 2D obtenues.

#### ➤ Heteronuclear Correlation (HETCOR)

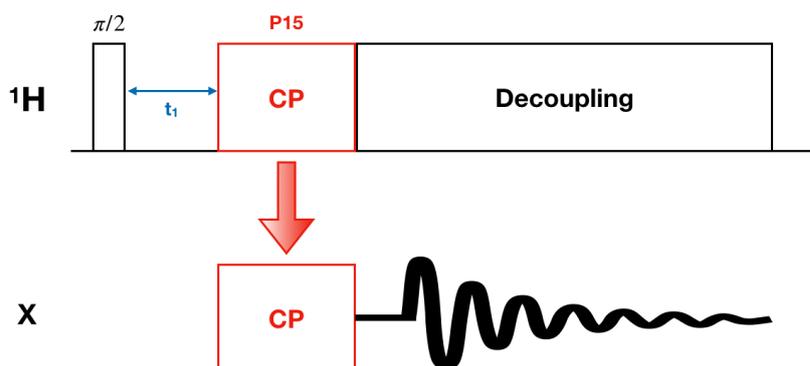


Figure CI-19 – Séquence d'HETCOR

Cette séquence est la plus courante en RMN 2D. En effet, elle consiste à réaliser une CP  $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$  avec un temps d'évolution progressif ( $t_1$ ) sur les protons avant d'acquérir le signal via le noyau X comme le montre la Figure CI-19.

De nouveau, le temps de contact de la CP est variable et peut permettre de sonder la proximité des noyaux X aux protons.

Afin d'améliorer la résolution de la voie indirecte (ici  $^1\text{H}$ ), il est possible d'appliquer durant la période d'évolution ( $t_1$ ) une séquence de découplage homonucléaire *Frequency-Switched Lee-Goldberg* (FSLG) permettant de moyennner l'interaction dipolaire homonucléaire proton à zéro. Cette possibilité n'est cependant pas nécessaire dans le cadre de ce travail de thèse.

### ➤ D-HMQC

La séquence D-HMQC [97] se base, tout comme la CP, sur l'interaction dipolaire entre deux noyaux. Cependant, celle-ci n'utilise pas le transfert de polarisation via cette interaction mais par le recouplage dipolaire hétéronucléaire grâce à la technique de recouplage  $SR4_1^2$ . Cette technique permet d'éviter le verrouillage de l'aimantation (observé en CP et par conséquent HETCOR) afin de recoupler l'interaction dipolaire entre le proton et le noyau X.

Dans le cadre de ces travaux, la technique a été appliquée sur la voie proton comme le montre la Figure CI-20.

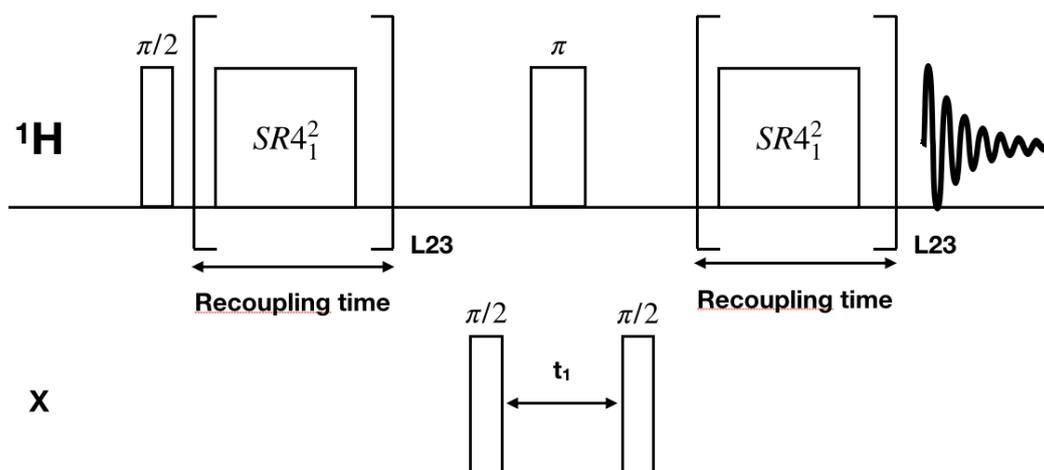


Figure CI-20 – Séquence de D-HMQC avec  $SR4_1^2$  comme technique de recouplage appliqué aux protons inspirée de l'article d'O. Lafon et al. [97]

Les proximités spatiales entre protons et noyaux X seront ainsi de nouveau sondées mais de manière différente de l'HETCOR. Dans le cadre des reconstructions de la voie indirecte, la séquence -HMQC, présente des avantages certains puisque chaque tranche est rapide d'acquisition (environ 3 minutes) du fait de l'acquisition directe proton dans notre cas. Le nombre de tranches peut donc être important sans pour autant augmenter de manière trop importante le temps d'acquisition. La voie indirecte reconstruite sera alors de bonne qualité et le gain de temps sera effectif, à qualité de résultat quasi équivalente.

### ➤ Double Quanta – Single Quantum (DQ-SQ)

La séquence DQ-SQ permet d'appliquer un filtre DQ au noyau choisi. Ainsi seules les paires de ce noyau, qui sont couplés dipolairement, apparaîtront sur la carte 2D. Si les deux noyaux sont issus de la même espèce, alors la corrélation sera située sur la diagonale puisque ce sont deux noyaux signant au même déplacement chimique qui corréleront ensemble. *A contrario*, si ce sont des noyaux d'espèces différentes (de déplacement chimique différent), alors la corrélation sera située hors de la diagonale. Cette séquence permet ainsi d'obtenir les proximités spatiales entre les différentes espèces d'un même noyau.

La Figure CI-21 présente la séquence DQ-SQ appliquée au proton dans le cadre de ces travaux.

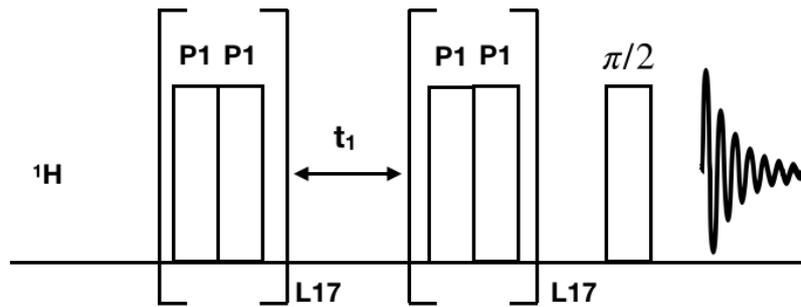


Figure CI-21 – Séquence DQ-SQ appliquée au proton

Le nombre de boucles effectuées  $n$  est optimisé comme les autres paramètres de l'expérience sur l'échantillon de référence proton (Adamanatane).

➤ **Double Polarisation Croisée (Double CP MAS)**

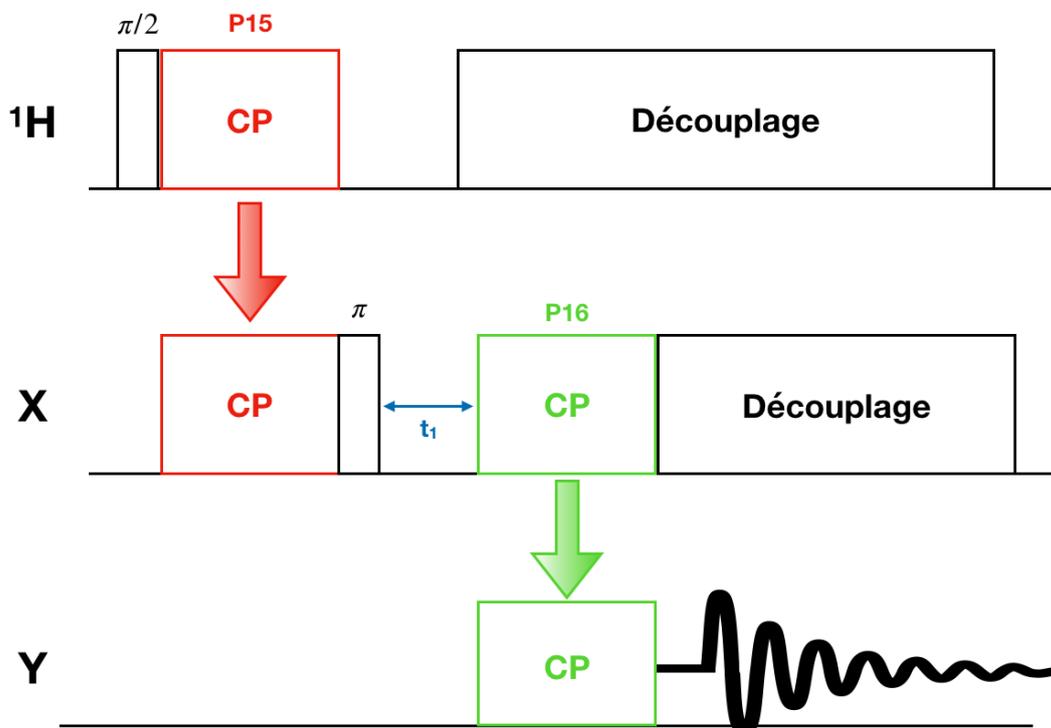


Figure CI-22 – Séquence Double CP MAS  $\{^1\text{H}\} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y}$

La séquence de double polarisation croisée (présentée Figure CI-22) reprend le principe de l'HETCOR. En effet, nous allons chercher à incrémenter le temps  $t_1$  de la voie indirecte, sauf que cette fois-ci, la voie indirecte ne sera pas la voie proton mais celle d'un autre noyau d'intérêt. Cet autre noyau ne possède probablement pas les mêmes propriétés de relaxation que les protons et le temps d'expérience d'une HETCOR classique serait alors très long. Afin d'accélérer le processus, une première polarisation croisée est effectuée du proton vers le noyau d'intérêt que nous souhaitons acquérir en voie indirecte. Ainsi, chaque scan de l'expérience pourra être recommencé au plus vite, car le noyau important à relaxer sera le proton.

L'une des difficultés de la mise en place de cette séquence est la problématique des réglages des différents CP. En effet, l'idéal est de régler les paramètres des deux CP sur un échantillon présentant les deux noyaux X et Y à la fois. Certaines combinaisons sont plus simples que d'autres (comme la combinaison  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ ), mais dans le cas de nos échantillons, où les noyaux d'intérêts sont les  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{31}\text{P}$ , les échantillons de références sont rares voire inexistantes puisqu'ils doivent aussi contenir des protons.

#### d) Modélisation et calculs de déplacements chimiques

Une rapide présentation des calculs *ab initio* est effectuée afin de donner les principales notions de l'utilisation de la DFT et de la méthode de calcul GIPAW dans la réalisation des calculs de paramètres RMN du Chapitre II et Chapitre III [98–100].

#### Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le point de départ des calculs de structure électronique est l'équation électronique non relativiste de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer (le mouvement des électrons est dissocié de celui des noyaux car ces derniers sont considérés comme beaucoup plus lents et donc fixes) :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$$

Avec  $\hat{H}$  l'Hamiltonien du système qui est un opérateur,  $\Psi$  la fonction propre associée à  $\hat{H}$  qui dépend des coordonnées électroniques  $\vec{r}_i$  et  $E$  l'énergie totale du système.

Résoudre cette équation nous ramène, en théorie, à déterminer les propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons. Cependant, du fait des interactions entre électrons, cette équation est insoluble de manière exacte. Des approximations sont alors nécessaires afin de pouvoir la résoudre et c'est ce que propose la DFT (Density Functional Theory) [101]. En lieu et place de la fonction d'ondes à  $N$  électrons  $\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ , la DFT utilise la densité électronique  $n(\vec{r})$  comme descripteur [101]. Les équations de Kohn-Sham permettent de nous placer dans un système fictif de  $N$  électrons n'interagissant pas entre eux et ayant la même densité électronique que le système réel. La fonctionnelle de la densité peut alors s'écrire sous la forme d'une somme des énergies du système tel que :

$$F[n] = TS[n] + EH[n] + Ech[n]$$

Avec  $TS[n]$  l'énergie cinétique du système,  $EH[n]$  l'énergie de Hartree (ou interaction coulombienne électron-noyau) du système et  $Ech[n]$  l'énergie d'échange et corrélation (électron-électron) représentant la tendance naturelle pour deux électrons de spin opposé à s'éviter durant leur déplacement.

#### Les différentes approximations

La fonctionnelle  $Ech[n]$  n'étant pas connue de façon exacte, nécessite une approximation. Il existe deux approximations différentes :

##### ➤ **La Local Density Approximation (LDA)**

La LDA [102] consiste à dire que chaque volume élémentaire du système contribue de la même manière (à l'énergie d'échange-corrélation) qu'un volume élémentaire équivalent de gaz uniforme d'électrons de même densité. On a alors :

$$Exc^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}$$

Où  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  est l'énergie d'échange et corrélation d'une particule dans un gaz uniforme d'électrons de densité  $n$ .

Le potentiel ressenti par un électron à l'approche d'un atome (ou d'une surface) n'est pas décrit avec cette approximation, c'est pourquoi une autre approximation a été développée.

### ➤ **La Generalized Gradient Approximation (GGA)**

La GGA [103] permet de considérer un terme d'échange et corrélation prenant en compte également le gradient de la densité en  $r$ , via (cette fonction dépend de la densité  $n(r)$  et de son gradient).

$$Exc^{GGA}[n(\vec{r})] = \int dr \cdot n(\vec{r})f_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$$

Les équations de Kohn-Sham doivent également être traitées par la méthode du champ autocohérent (car le potentiel dépend de la densité électronique qui est calculée avec une fonction d'onde qui elle-même dépend de la densité). Rapidement, la résolution des équations de Kohn-Sham donne accès aux fonctions d'ondes dites de de Kohn-Sham, permettant ainsi de calculer la densité électronique et de remonter à l'énergie totale. Dès lors, deux cas de figures sont possibles.

L'énergie est « convergée », c'est-à-dire que la différence d'énergie entre deux itérations est inférieure à une valeur fixée ; il en résulte que le système a atteint l'énergie fondamentale provoquant l'arrêt de l'algorithme.

L'énergie n'est pas « convergée », l'algorithme recommence le processus en itérant la densité électronique de départ.

On considère un solide infini en utilisant les propriétés des symétries de translation pour effectuer les calculs. La symétrie de translation est exploitée en utilisant des conditions aux bords périodiques.

### Ondes planes et approximation des pseudopotentiels

Les fonctions de bases utilisées généralement lors de tels calculs (solide infini aux conditions aux bords périodiques), sont des ondes planes. La simplicité de ces fonctions et l'utilisation des transformées de Fourier rapides permettent de conserver une bonne efficacité au niveau du temps de calcul, malgré le nombre de fonctions de bases nécessaires pour décrire la structure électronique. Ce choix est combiné à l'approximation des pseudopotentiels. Cette dernière consiste à "découper" un atome en deux parties : d'un côté le noyau et les électrons de cœur, de l'autre les électrons de valence, ces parties étant en interaction entre elles. Il ne reste plus qu'à traiter explicitement la partie des

électrons de valence (puisque les électrons de valence sont les seuls à participer aux propriétés chimiques du système).

Les ondes planes ont été calculées dans chaque modèle sur une base d'ondes planes avec une énergie cinétique coupée à 80 Ry.

#### ✚ Déplacement chimique : approche GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Wave)

Blöchl a montré dans la théorie PAW [104] (Projector Augmented Wave) qu'il était possible de reconstruire la réponse « all-electron » (électrons de cœur et de valence) à partir de calculs utilisant des pseudopotentiels. Une application de cette méthode est le calcul du tenseur de gradient de champ électrique [105].

Cette méthode a été utilisée par Pickard et Mauri et a amené à la création de la méthode GIPAW [98]. Le tenseur de déplacement chimique est une réponse des électrons, qui entourent le noyau, au champ magnétique externe. Ceci signifie qu'il dépend fortement de la nature des fonctions d'ondes dans la région de cœur. Il est donc nécessaire de reconstruire la réponse « all-electron ».

Le calcul du tenseur de déplacement chimique nécessite de connaître le courant induit et en particulier son effet au niveau du noyau :

$$\vec{B}_{in}(\vec{r}) = -[\sigma(\vec{r})]\vec{B}_0$$

$$\vec{B}_{in}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3r' j(\vec{r}') \cdot \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}$$

À partir du courant induit, nous pouvons avoir accès au tenseur d'anisotropie de déplacement chimique (CSA) et donc au déplacement chimique isotrope car :

$$\delta_{iso} = -[\sigma - \sigma_{ref}]$$

Avec  $\sigma$  la constante d'écran isotrope (= 1/3 de la trace du tenseur CSA) et  $\sigma_{ref}$  la constante d'écran de référence.

Pour chaque atome on utilise un pseudo potentiel représentant les électrons de cœur qui sont gelés dans la simulation et des ondes planes vérifiant les conditions de Bloch représentant les électrons de valence. La fonctionnelle utilisée pour les optimisations géométriques est la fonctionnelle GGA : PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [103].

Les calculs de déplacements chimiques ont été réalisés, sur les modèles imaginés puis optimisés avec VASP et vérifiés que ceux-ci ne présentaient pas de défauts majeurs (ions phosphates déformés, superpositions de différents atomes, distance interatomiques trop faible pour être plausible...), dans le formalisme DFT en utilisant le logiciel QUANTUM-EXPRESSO (QE) [106].

### 3) État de l'art de la RMN du solide des HA, CHA et SiHA

#### a) HA stœchiométrique

L'HA étant un matériau de la famille des phosphates de calcium et le noyau  $^{31}\text{P}$ , dont l'abondance naturelle étant à 100 % et possédant un spin  $1/2$ , il est ainsi logique de commencer par observer la RMN du Phosphore 31 pour mieux appréhender ces matériaux.

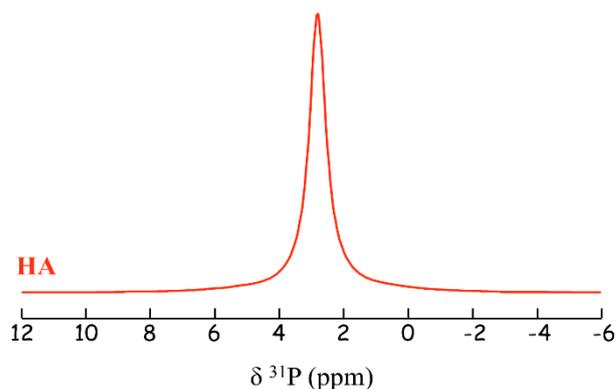


Figure CI-23 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'HA obtenu sur un spectromètre 300MHz à  $\nu_{\text{MAS}} = 14$  kHz [106].  
D1=60s, NS = 48

Un pic unique situé à 2,8 ppm compose le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  des HA. La Figure CI-23 présentée ci-contre montre l'unicité du pic vers 2,8 ppm. Ce spectre est extrait de la thèse de S. Von Euw [107] et en accord avec la littérature [108].

Un résultat différent dans la littérature est à relever. En effet, dans leur étude, Jäger *et al.* [109] montrent des résultats de RMN  $^{31}\text{P}$  de nanocristallites d'HA différents des autres résultats avec un pic unique centré à 2,3 ppm et non

2,8 ppm. Les nanoparticules de cette étude ont été préparées par précipitation aqueuse continue de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  à pH = 9,5 et un rapport molaire 1,67 entre les deux espèces [110, 111].

Les résultats d'autres expériences au sein de l'étude montrent toutes les propriétés classiques d'HA. Une interrogation existe donc sur l'origine de cette modification de déplacement chimique. Cette étude permet aussi de montrer que les résultats obtenus indiquent aussi la présence d'une seconde phase non-apatitique au sein de l'échantillon bien « qu'invisible » en DRX. Cela démontre la nécessité d'utiliser la RMN du solide pour contrôler la qualité des échantillons synthésés.

Au-delà de la RMN du solide des HA par la RMN  $^{31}\text{P}$ , il est nécessaire de poursuivre la caractérisation par la RMN du second noyau d'intérêt de l'HA, le proton ( $^1\text{H}$ ) qui est présent mais en plus faible quantité que le phosphore 31 mais avec le même type de spin nucléaire ( $1/2$ ).

Comme le montre la Figure CI-24 [107] ci-après, le spectre classique de la RMN du proton de l'HA est composé de deux pics principaux situés vers 0 et 5 ppm et correspondant respectivement aux protons issus des hydroxyles des colonnes et aux protons issus de l'eau adsorbée.

L'observation détaillée de certaines études [112] montre que les spectres protons ont une asymétrie du pic central à 0 ppm, comme présenté sur la Figure CI-25 ci-après. En effet, le pic à 0 ppm des HA hydratée (HAh) ou calcinée à 800 °C (HAc) suggère un pic des hydroxyles à plusieurs composantes. De plus, un ensemble de pics apparaît à côté du pic central dans la zone entre 1 et 1,3 ppm. Ces pics d'amplitudes inférieures sont aussi

présents dans d'autres études portant sur des nanocristallites d'HA [108, 113–115]. Les auteurs [112] avaient indiqués que les caractéristiques de  $T_1$  mesurées étaient similaires à celles du signal à 0 ppm.

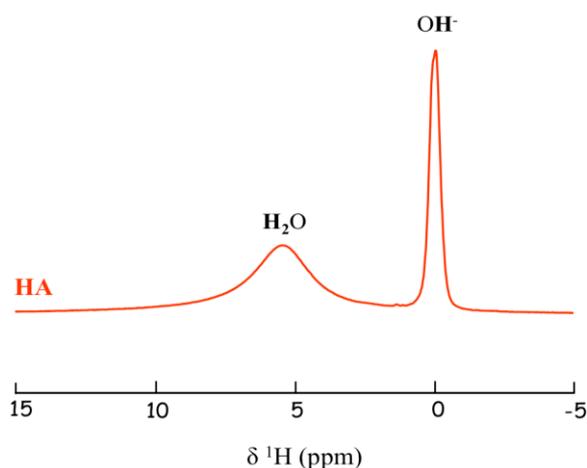


Figure CI-24 : RMN  $^1\text{H}$  MAS d'HA  
 $v_{\text{MAS}} = 14 \text{ kHz}$  [106].  
 $D1=5\text{s}$  et  $NS = 48$

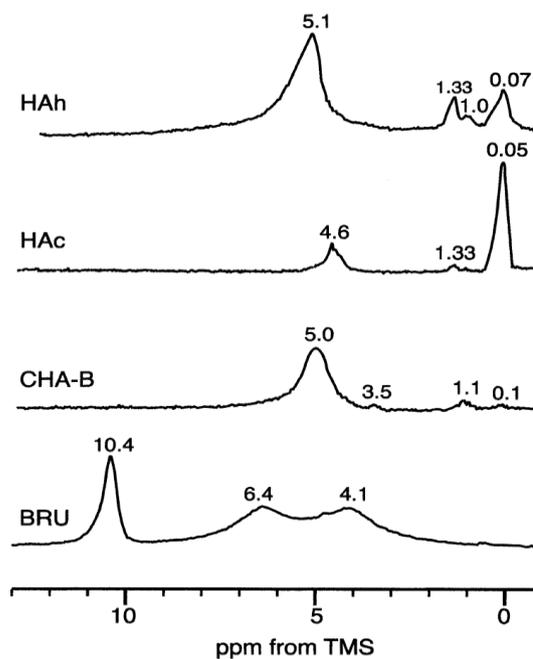


Figure CI-25 : RMN  $^1\text{H}$  MAS de différents échantillons ( $v_{\text{MAS}} = 40 \text{ kHz}$ ) [111]

Des séquences permettent d'aller chercher les proximités entre différents noyaux et voir même estimer les distances inter atomiques desdits noyaux : la polarisation croisée (CP).

Dans l'étude de Jäger *et al* [109], la CP est utilisée pour avoir une première idée de la quantité relative de phosphore proche des protons puisque la polarisation des protons est transférée aux noyaux phosphores. En effet, la quantité de signal obtenu par cette séquence est directement dépendante de la proximité des noyaux, ils montrent ainsi dans leur étude qu'environ la moitié des phosphores de la structure ne sont pas proches de protons, *i.e.* dans une phase non apatitique.

Une autre étude [114] présente une CP inverse entre des noyaux proton et phosphore, allant du phosphore vers le proton, permettant ainsi d'avoir une autre vue sur le matériau.

Dans cette étude, les nanocristallites ont été synthétisées par précipitation aqueuse continue en partant de  $\text{CaO}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , toujours avec un rapport molaire de 1,67 et un pH maintenu à plus de 11 tout au long de la réaction cette fois-ci [116].

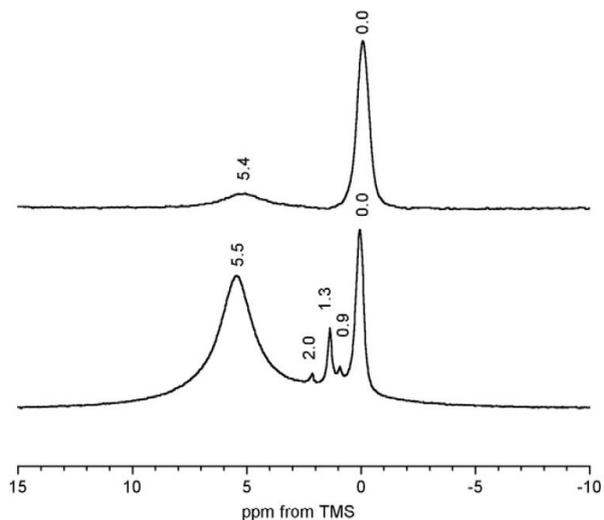


Figure CI-26 : RMN  $^1\text{H}$  simple impulsion (bas) (D1=50s et NS = 16) et CP  $^{31}\text{P}\rightarrow^1\text{H}$  (haut) avec D1=30s NS=32 et  $T_{\text{cont}}=20\text{ms}$  [113]

L'étude de Kolmas *et al* [114] montre des différences nettes entre le spectre classique et la polarisation croisée inverse. On y voit notamment sur la Figure CI-26 la diminution de la raie large de l'eau adsorbée à 5 ppm avec la polarisation croisée inverse, ainsi que la disparition complète des pics situés à 0,8 et 1,3 ppm observés précédemment Figure CI-25.

Un élargissement de la raie centrale semble apparaître avec la polarisation inverse puisque sur la figure les deux spectres ont été normalisés en amplitude.

La déconvolution de spectre RMN est possible pour résoudre la présence de différentes composantes au sein d'un pic. Précédemment, nous avons vu qu'il y

avait la possibilité d'une asymétrie du pic central dans le spectre proton.

Dans des études comme celles de L. Pajchel *et al* [117], il est suggéré l'existence de deux à trois composantes au sein du pic central de proton à 0 ppm montré Figure CI-27. Les échantillons étudiés ont été synthétisés à partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  selon la méthode explicitée dans le brevet [118]. Ces trois contributions obtenues par déconvolution des spectres sont en cohérence avec les résultats de l'étude de M. Ben Osman *et al* [108] utilisant une séquence basé sur le  $T_1(^1\text{H})$ . En effet, toujours en travaillant sur des

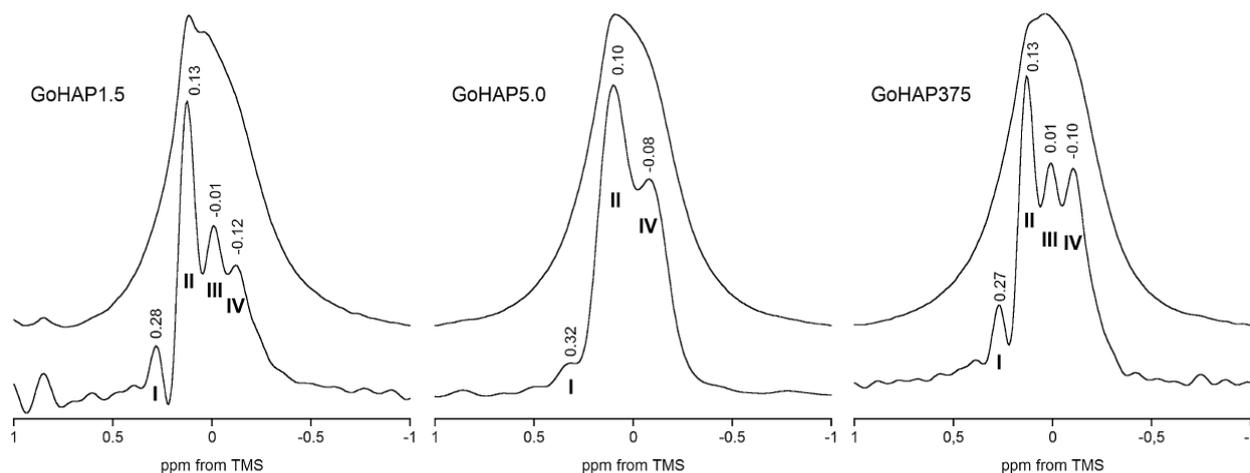


Figure CI-27 : RMN  $^1\text{H}$  MAS d'échantillon d'HA avec déconvolution [116]

nanocristallites d'HA, synthétisés par précipitation à base de  $Ca(NO_3)_2$  et  $(NH_4)H_2PO_4$  à pH= 10 durant toute la réaction, trois composantes ont été identifiées.

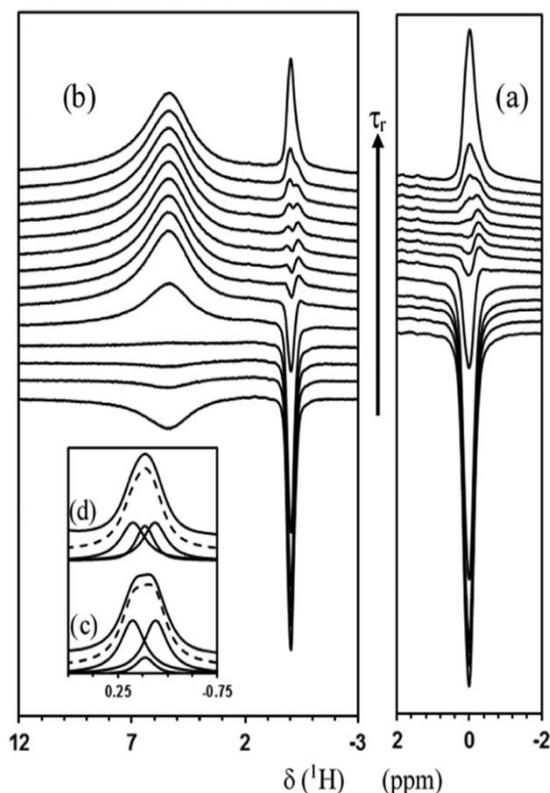


Figure CI-28 : Mesures d'inversion en RMN  $^1H$  MAS (a) d'HA (b) d'HA deutérée  
Zoom : (c) HA (d) HA deutérée avec les trois composantes sommées en pointillé [107]

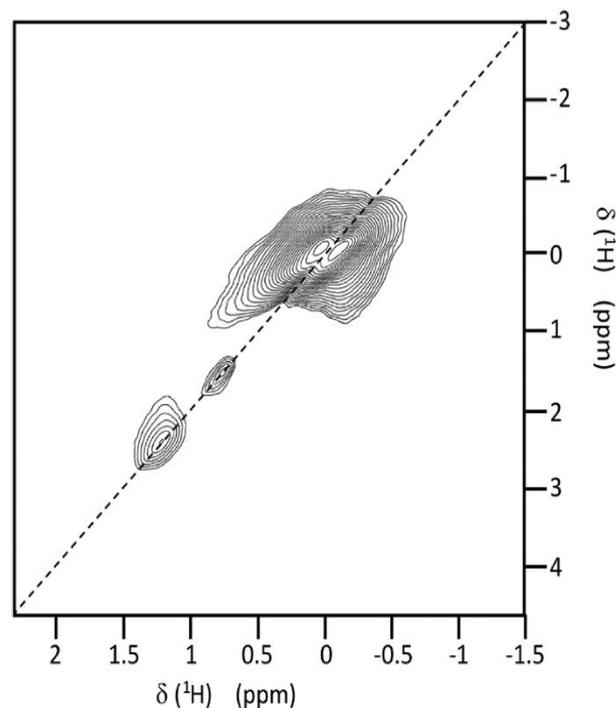


Figure CI-29 : 2D  $^1H$  POST-C7 DQ-SQ d'HA [107]

En utilisant des mesures de  $T_1(^1H)$ , une attribution a pu être proposée grâce à des expérimentations supplémentaires de type DQ-SQ (séquence POST-C7 issue de la Référence [119]), présentées respectivement sur les Figures CI-27 & CI-28, permettant de connaître les relations entre types de proton au sein d'une structure. Ces expérimentations ont pu confirmer que deux des trois composantes du pic central étaient proches les unes des autres et semblaient, de par leurs intensités, correspondre à deux types de protons issus des colonnes d'hydroxyles. Ces pics étant répartis de part et d'autre de la diagonale, les auteurs ont émis l'hypothèse d'une alternance « tête-bêche » des hydroxyles le long des colonnes, selon un schéma : O-H...H-O.

Concernant les pics situés entre 0,8 et 1,3 ppm, leur proposition, basée sur les résultats des expérimentations DQ-SQ (Figure CI-29), correspond à des molécules d'eau qui s'intégreraient aux colonnes d'hydroxyles en surface et seraient donc partie intégrante de la structure, tout en représentant une faible quantité de molécules comparé au nombre d'hydroxyles dans le cœur des nanocristallites. La différence de déplacement chimique proviendrait de l'orientation de la molécule d'eau fixée en bout de colonne.

La Figure CI-30 ci-après montre, de manière qualitative, les différentes composantes identifiées en RMN  $^1H$  dans l'étude de M. Ben Osman *et al* [108]. On y remarque trois composantes au sein du pic central, ainsi que les deux composantes supplémentaires

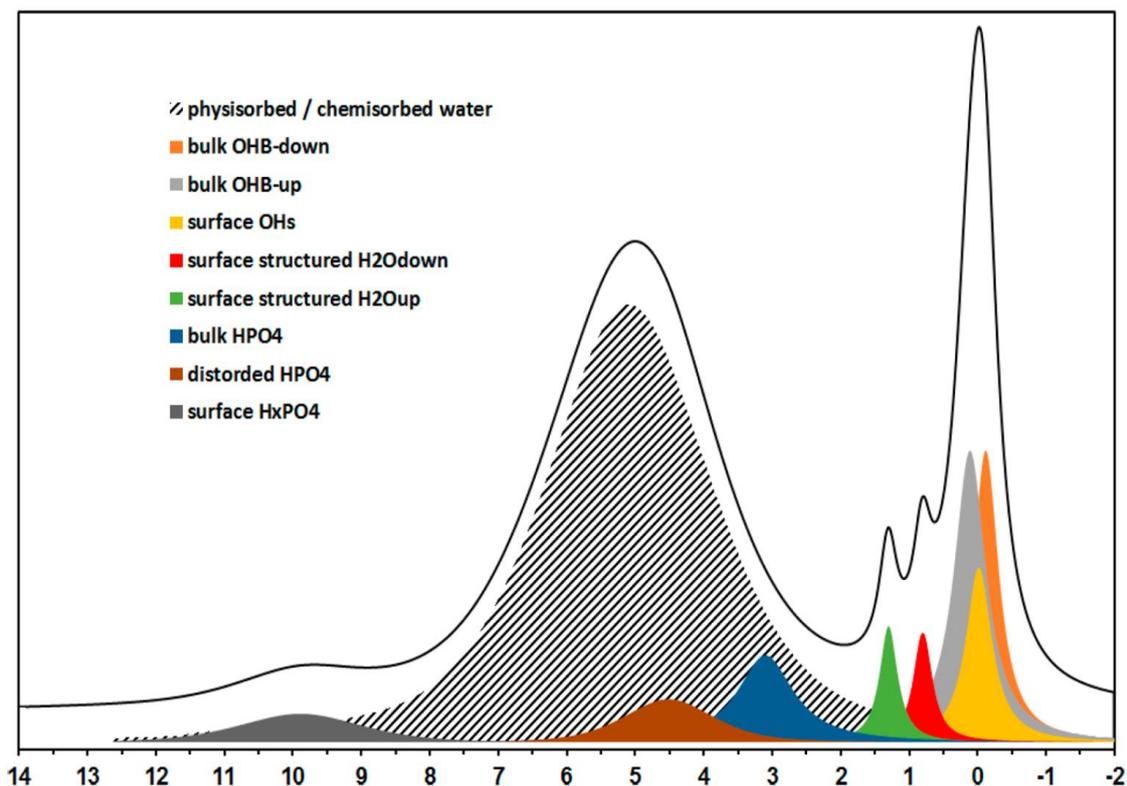


Figure CI-30 : Schéma qualitatif des composantes identifiées dans l'étude Ben Osman *et al.* [107]

discutées précédemment. Les pics « bulk OHB » up et down correspondent aux deux composantes observées en DQ-SQ de part et d'autre de la diagonale (Figure CI-29) et correspondent, selon les auteurs, à l'hypothèse des hydroxyles « tête-bêche ». La composante « Surface OH », de déplacement chimique valant 0,0 ppm, correspond aux hydroxyles libres en bout de colonnes (*i.e.* en surface). Enfin les pics « surface structured H<sub>2</sub>O » up et down, de déplacement chimique valant respectivement 1,3 et 0,8 ppm, correspondent aux molécules d'eau insérées en bout de colonnes sur certaines colonnes. Nous remarquons aussi la présence dans les échantillons de cette étude d'ion HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Avec ces différentes informations, se dessinent déjà les résultats attendus lors des premières expérimentations de RMN du proton et du phosphore sur nos échantillons d'HA.

### b) Substitution par un ion carbonate

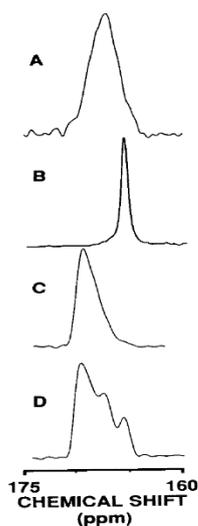


Figure CI-31 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de CHA CaP amorphe ; B- Sites A ; C- Sites B ; D- Sites A&B [119]

Pour les CHAs, deux types de signaux ont été repérés. Le premier correspond aux carbonates substitués au sein des colonnes, à la place des hydroxyles, dits carbonates de site A. Le pic caractéristique est situé à 166,0 ppm, il est assez fin et bien résolu. L'autre possibilité pour les carbonates, est la substitution au sein de la maille sur les sites phosphates, dits sites B. Leur pic caractéristique est assez large avec pour valeur 168-169 ppm. Ces signaux sont présentés dans la Figure CI-31 issue de l'étude de Beshah *et coll.* [120], faisant toujours consensus. Des études [121–123] relèvent la présence de plusieurs composantes au sein de ce pic large. Leur nombre va jusqu'à 4 comme dans l'étude de Leroy *et al* [123] en Figure CI-32.

Peu d'hypothèses ont été avancées pour discriminer de manière précise ces différents

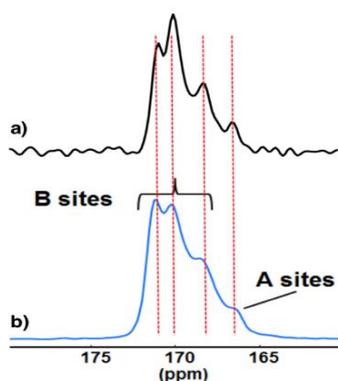


Figure CI-32 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de CHA [122]

signaux et leur donner une attribution individuelle. La seule discrimination Site A/Site B est utile dans le cadre de cette thèse puisque le protocole de carbonatation utilisé pour les échantillons (synthèse développée par la suite) est censé favoriser la substitution en site A, à la place des hydroxyles des colonnes. Il sera utile de vérifier si les résultats expérimentaux valident cette hypothèse de départ.

Cependant, une récente étude [124] reprenant des résultats et antérieurs et les comparant à de nombreux résultats de calculs *ab initio* de paramètres RMN de différents modèles décrivant la possible insertion des ions carbonates dans la maille apatitique a été publiée. Les auteurs ont constaté que les modèles construits avec les mono-substitutions A et B reproduisaient une partie des spectres RMN expérimentaux  $1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$  CP MAS et  $1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}\rightarrow^{13}\text{C}$  tandis que certains modèles énergétiquement favorables à multiple substitutions B—B et A—B proposent de très bonnes interprétations des différentes corrélations observées sur la carte RMN 2D  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  DNP DQ CP MAS présentée Figure CI-33.

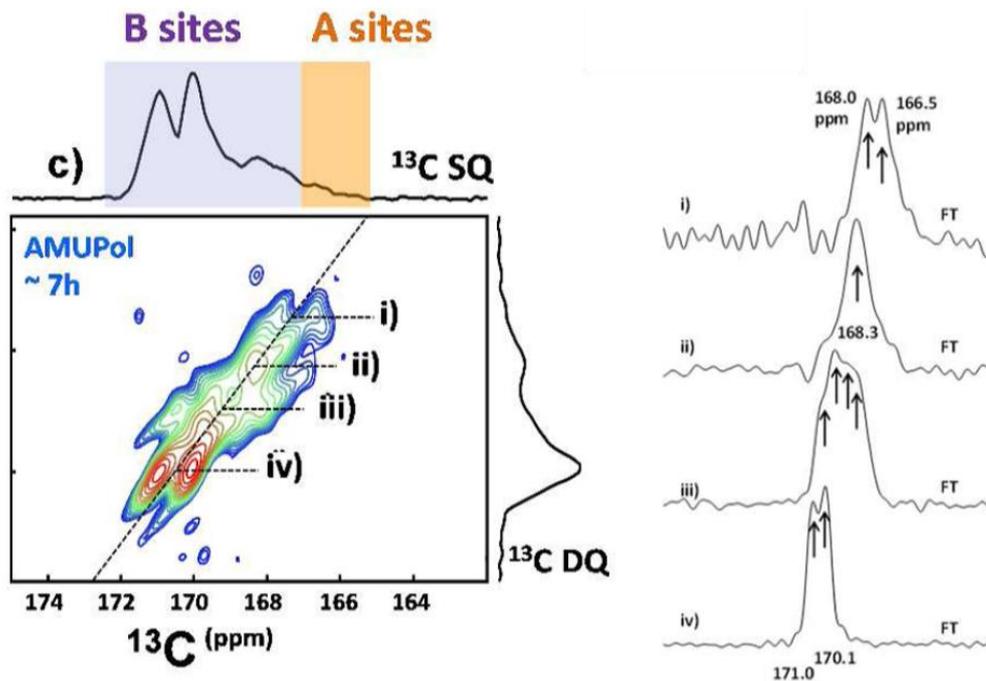


Figure CI-33 – Spectre RMN 2D  $1H \rightarrow 13C \rightarrow 13C$  DNP DQ CP MAS (SPC5). Tranches particulières (notées i  $\rightarrow$  iv) sont indiquées sur la portion droite. [123]  
 NS=31 et NT=96 et D1=8,5s

c) Substitution par des ions silicates

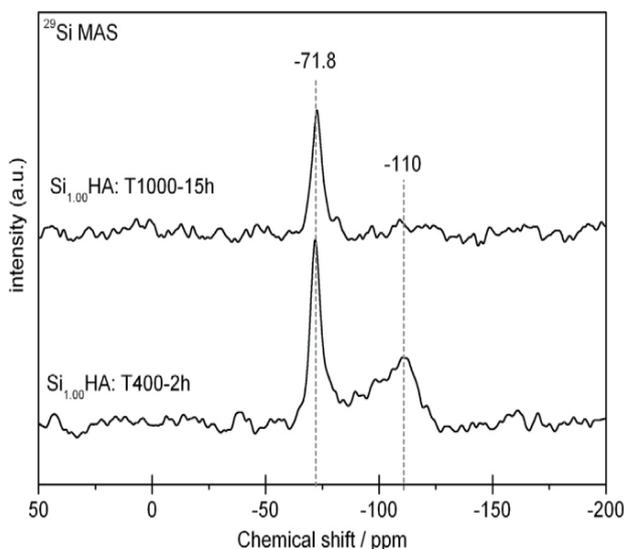


Figure CI-34 : Spectre RMN  $^{29}Si$  de SiHA [25]

Dans le cadre des SiHA, les différentes études de la littérature ont montré la présence d'un pic unique situé vers -72 ppm [25, 95, 125] correspondant aux silicates substitués au sein des HAs. La possibilité de présence de domaines de silice (domaines  $Q_3$ - $Q_4$  situés respectivement vers -100 et -110 ppm) au sein des matériaux est évoquée dans différentes études [25, 95]. Ce pic à -72 ppm est censé être unique et assez fin d'après les résultats dans la littérature citée et montrée sur la Figure CI-34.

Cette étude montre la disparition du domaine de silice après l'application d'un traitement thermique plus important (1000 °C pendant 15 h). Cette disparition peut être expliquée par la dispersion des  $SiO_4$  au sein de la structure afin de créer de nouvelles substitutions ou par un phénomène de départ des ions silicates composant les domaines de silices.

Néanmoins, les résultats obtenus dans différentes études semblent montrer des différences structurales au niveau des phosphores et des protons avec la substitution en

silicate [25, 51]. L'étude de Gomes *et coll.* [51] a d'ailleurs émis une hypothèse intéressante pour expliquer ces nouveaux signaux observés. Ce travail de thèse sera l'occasion de vérifier si les résultats expérimentaux confortent son hypothèse et, dans le cas contraire, l'amender en fonction de ces résultats expérimentaux.

Enfin, le matériau final de cette thèse étant l'HA carbo-silicatée (CSiHAs), aucune étude dans la littérature ne discute des caractéristiques structurales de ces matériaux. Cela en fait un matériau inconnu et les travaux réalisés dans cette thèse sont donc un apport scientifique nouveau aux connaissances générales des HAs substituées.

#### d) Présentation des calculs de déplacements chimiques

Les expériences sur les différents échantillons ont apporté nombre d'informations. Ces informations peuvent permettre de proposer un modèle sur l'organisation des hydroxyles au sein des colonnes. Pour travailler et vérifier ces modèles, les simulations de déplacements chimiques représentent un excellent outil. En plus de vérifier la conformité des modèles aux différents résultats classiques (DRX et IR), il est possible de prédire des valeurs de déplacements chimiques en fonction des environnements de chaque atome. Ainsi, nous pourrions exclure les modèles dont les résultats sont trop éloignés de la réalité expérimentale.

Avant de réaliser ces calculs, une étape est essentielle : la relaxation du modèle. À partir du modèle idéal de l'HA stœchiométrique, nous pouvons apporter des modifications, telle que la substitution d'un atome par un autre, ou bien la création de lacunes, ou encore l'insertion d'atome en site interstitiel. Mais pour que la simulation aboutisse, il faut prendre en compte l'équilibre des charges puis la minimisation de l'énergie de la structure. Si l'énergie est minimale, alors la structure est « relaxée ». Tous les modèles présentés et/ou simulés dans ce manuscrit ont été auparavant relaxés, afin de ne simuler que l'état le plus stable de la structure proposée.

De nombreuses études ont été publiées dans ce domaine que ce soit sur les HA et les simulations des défauts ou certaines substitutions dans les HAs [126, 127] ou encore sur le positionnement et l'orientation des carbonates substitués dans les CHAs [124, 128]. L'une de ces études [124] donne plusieurs conclusions très intéressantes. Le modèle dont l'énergie est la plus faible contient des associations groupées de quatre groupes carbonates, substituant quatre phosphates consécutifs, organisés en zigzag, ce qui confirme la tendance à l'agrégation des carbonates rapportée expérimentalement par Leroy *et al* dans leur étude [123]. Les substitutions multiples B (types B2, B3, B OH, A/B) semblent être énergétiquement favorisées par rapport aux substitutions mono B (type B1). Enfin, il convient de remarquer que la substitution de type A possède une valeur d'énergie moyenne supérieure à celle des substitutions multiples B. Ce résultat tendrait à rejoindre les observations précédentes rapportant de faibles taux de substitutions en carbonates en sites A dans le cadre des CSiHAs.

Les travaux de simulation présentés dans ce manuscrit porteront sur un domaine de matériaux pour lequel la littérature est muette : les SiHAs.

## V. Échantillons étudiés

### 1) Synthèse et préparation des poudres

Dans le cadre de ce travail de thèse, les échantillons d'hydroxyapatites (appelées HA par la suite) ont été synthétisés par D. Marchat avec un mode opératoire décrit ci-après. Les réactions sont optimisées pour des processus de synthèse au stade du « semi-pilote », dans l'optique d'une éventuelle industrialisation des processus de synthèses des matériaux (production de lots de 60g de poudre). Ce montage est complexe (Schéma CI-2) mais permet un contrôle et rétrocontrôle total des paramètres afin d'assurer la reproductibilité du processus de synthèse et de préparer une possible industrialisation, en plus d'une production quantitative à l'échelle des travaux menés.

### 2) Mode opératoire [54, 55]

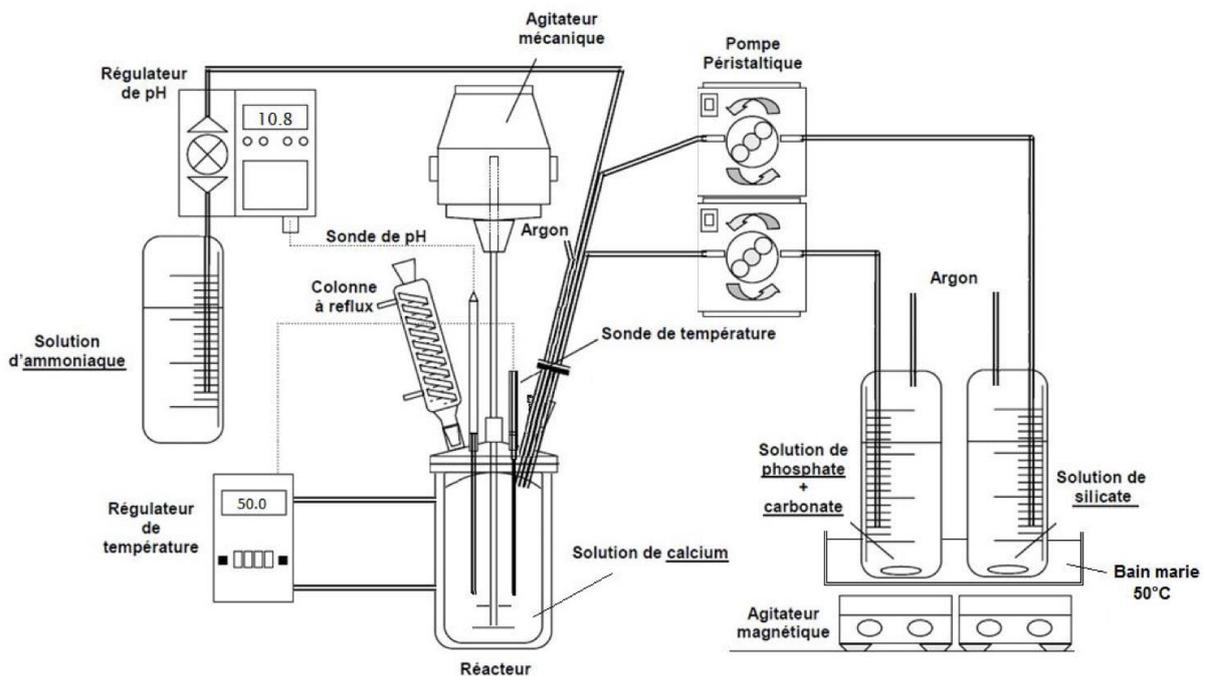


Schéma CI-2 – Schéma général du dispositif de synthèse [27]

Afin de synthétiser par précipitation en voie aqueuse les poudres d'HA substituées ou non, plusieurs précurseurs sont utilisés dans le montage présenté schéma CI-2 [55]. Parmi eux, le nitrate de calcium tétrahydraté ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pureté 99%, Merck 1.02121, Allemagne), l'hydrogénophosphate di-ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , pureté 99%, Merck 1.01207, Allemagne), et l'hydrogencarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , pureté 99%, Merck 1.01131, Allemagne).

La méthode par précipitation en voie aqueuse consiste à ajouter des solutions de phosphate, de carbonate à une solution de calcium. Comme le montre le Schéma CI-2, la vitesse d'introduction (par la pompe péristaltique), la valeur du pH (par le régulateur et la solution d'ammoniaque) et la température (par le régulateur) sont contrôlées et régulées durant tout le procédé.

La solution de nitrate de calcium est introduite dans un réacteur chauffé à la température choisie (50°C ou 60°C). Le milieu réactionnel est continuellement agité pendant toute la durée de la synthèse. Afin d'éviter la carbonatation du précipité par le gaz carbonique atmosphérique, le réacteur est balayé par un flux d'argon.

Les HA carbonatées lors de la synthèse seront appelées CHA par la suite. SiHA est le nom donné aux HA silicatées lors de la synthèse.

Les solutions des précurseurs ioniques sont préchauffées au bain marie et maintenues sous agitation magnétique jusqu'à leur introduction complète dans le réacteur. La solution de phosphate-carbonate est ajoutée à débit contrôlé à l'aide d'une pompe péristaltique.

L'ajout des réactifs terminé, le précipité en suspension est laissé à maturer sous flux d'argon à température maintenue constante, le pH (8 pour l'HA et 10,8 pour les CHA) et l'agitation (24 tours minutes pour l'HA et 48 pour les CHA) aux valeurs de consignes. À l'issue de la maturation, le précipité est filtré puis séché à l'étuve sous air pendant 24 heures à 100 °C.

Après séchage en étuve, la poudre est finement broyée à l'aide d'un broyeur planétaire composé de billes et de bols de broyage en zircone. La poudre obtenue est ensuite tamisée à 400 µm.

### 3) Paramètres de synthèse

Quelle que soit la stœchiométrie recherchée, la maîtrise de la composition de la poudre dépend de la maîtrise des paramètres de synthèse. Parmi eux :

- ✚ Le rapport molaire en réactifs Ca/(P+C) : les quantités initiales de nitrate de calcium, d'hydrogénophosphate di-ammonium, d'hydrogénocarbonate d'ammonium sont fixées en fonction de la formule de l'apatite substituée à synthétiser ;
- ✚ La concentration en réactifs : pour chaque synthèse, les quantités de réactifs introduites sont calculées afin d'obtenir une masse théorique de 60 g de poudre précipitée ;
- ✚ Le pH de la réaction : il est maintenu aux valeurs choisies selon les courbes de spéciations des espèces phosphates [129] et carbonates [130, 131] afin d'obtenir les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , et  $\text{CO}_3^{2-}$  comme espèces majoritaires dans le milieu réactionnel ;
- ✚ La vitesse d'introduction des réactifs : la durée d'introduction des solutions « phosphates + carbonates » et « silicates » est fixée à 25 minutes. Les débits des pompes péristaltiques sont calculés en conséquence ;
- ✚ La température : dans le cas de la synthèse de l'HA, la température est fixée à 60°C. Du fait d'un pH plus élevé, et afin de limiter la consommation en ammoniacque, la température de synthèse des apatites substituées est abaissée à 50°C ;
- ✚ Le temps de maturation : le temps est choisi afin d'obtenir une phase précipitée stable avec un rapport molaire Ca/(P+C) constant.

#### 4) Traitements thermiques

Afin de bloquer la maturation des phases apatitiques et d'éliminer un maximum de résidus nitrés de synthèse, toutes les poudres synthétisées sont traitées à 400°C pendant 2 heures sous air. Les poudres ainsi préparées sont appelées « poudres brutes ». Deux atmosphères différentes sont utilisées pour les traitements thermiques « post-synthèse » sur les poudres brutes : Ar + H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Les paramètres de calcination sont les suivants :

- ✚ 1000°C pendant 1 heure sous atmosphère inerte à pression ambiante d'Argon et d'eau.
- ✚ 1000°C pendant 1 heure sous CO<sub>2</sub> à pression ambiante, protocole établi à partir de résultats antérieurs afin de prévenir toute décarbonatation des HA carbonatées.
- ✚ 750°C pendant 2 heures sous <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> enrichi avec une vitesse d'introduction de 10 ml/min. Ce traitement a pour but de provoquer les substitutions en carbonates dans les structures. La voie gazeuse est privilégiée dans ces travaux pour favoriser la substitution desdits carbonates sur un site en particulier, précisions apportées dans la Partie II.
- ✚ 750°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte à pression ambiante d'Argon et d'eau pour séparer les impacts du traitement thermique à 750°C des effets de la carbonatation.

#### 5) Enrichissement isotopique

Les noyaux de <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si ont une abondance relativement faible (1,1% et 4,8% respectivement) et comme nous regardons des quantités réduites de substitution, un enrichissement permet d'apporter une solution à la réduction du temps-machine pour les expériences.

En effet, les quantités de substituants présentes dans les échantillons sont finalement assez faible (quelques pour cent massiques) et réduisent donc leur probabilité d'être à proximité les uns des autres. Cependant ces enrichissements ont un coût, à prendre en compte dans les enjeux. En effet, le litre de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> vaut environ 160€ tandis que le mg de TEOS enrichi vaut 7€. Dans le cadre de nos échantillons, le coût propre de la carbonatation par voie gazeuse est estimé à 192€ alors qu'il est de quelques dizaines d'euros pour les silicatées. Ce coût d'expérience incite fortement à l'optimisation totale des différents paramètres de synthèse de chaque échantillon. Mais outre ces coûts financiers directs, les coûts les plus importants sont les coups humains, puisque les processus de synthèse demandent certes du matériel, mais il demande surtout du temps aux chercheurs. Ce temps est précieux et est plus coûteux financièrement que l'ensemble des matériels et matériaux nécessaires. Les coûts consolidés de l'étude de toutes les pistes de substitution sont importants. Des choix doivent être faits en fonction des coûts humains et financiers.

La piste d'enrichissement des échantillons en <sup>17</sup>O par mécano-chimie a été étudiée pendant un temps, mais le coût consolidé des enrichissements isotopiques en <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si ont rendu cela très difficile.

L'enrichissement en  $^{43}\text{Ca}$  pouvait être d'intérêt mais de même, les coûts financier et temporel étaient trop importants.

## 6) Échantillons étudiés

Les différents échantillons à disposition pour ces travaux sont synthétisés selon le protocole explicité ci-dessus. Trois grandes familles d'échantillons se dégagent.

La première correspond aux HA non substituées, cela veut dire que ni silicates, ni carbonates ne sont introduit lors de la synthèse des poudres brutes. La seconde correspond aux échantillons dont des carbonates sont ajoutés pendant la synthèse, famille des CHA. La dernière correspond aux échantillons où des silicates ont été introduits pendant la synthèse, appelée famille SiHA.

L'échantillon post-synthèse est appelé pour chaque famille respectivement HA, CHA, SiHA. Pour nommer les échantillons, le ou les traitements thermiques appliqués sont ajoutés au nom de l'échantillon de base, donnant ainsi dans le cas de l'échantillon non-substitué calciné à  $1000^\circ\text{C}$  le nom HA-1000 et dans le cas du silicaté calciné à  $1000^\circ\text{C}$  avant carbonatation gazeuse à  $750^\circ\text{C}$  : SiHA-1000-CO<sub>2</sub>.

Le récapitulatif des traitements subis par chaque échantillon est reporté sur le tableau CI-5 ci-après.

|                                    |                   |                                   |   |                                    |                                 |   |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|---|
| N°1                                | 400°C<br>(2h/air) | 400°C<br>(2h/air)                 | 400°C (2h/air)  | 400°C<br>(2h/air)                  | 400°C<br>(2h/air)               | 400°C (2h/air)  |
| N°2                                |                   | 750°C<br>(2h/Ar+H <sub>2</sub> O) | 750°C (2h/ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> @<br>10mL/min) | 1000°C<br>(2h/Ar+H <sub>2</sub> O) | 1000°C<br>(2h/CO <sub>2</sub> ) | 1000°C (2h/Ar+H <sub>2</sub> O)                         |
| N°3                                |                   |                                   |   |                                    |                                 | 750°C (2h/ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> @<br>10mL/min) |
| HA                                 | HA                | HA-C750                           | HA-CO3  | HA-C1000                           |                                 |   |
| <sup>29</sup> Si <sub>0,6</sub> HA | SiHA              |                                   | SiHA-CO3  | SiHA-C1000                         |                                 | SiHA-C1000-CO3  |

Tableau CI-5 : Liste des échantillons et de leurs traitements thermiques subis

Les échantillons à disposition permettent d'étudier à la fois l'impact des substitutions en comparant les échantillons d'une même colonne et l'impact des traitements thermiques en prenant les échantillons par famille, ligne dans le tableau CI-5 ci-avant.

## **Chapitre II**

# **Étude des hydroxyapatites non-substituées**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>CHAPITRE II : ÉTUDE DES HYDROXYAPATITES NON-SUBSTITUEES.....</b>            | <b>63</b> |
| 1) <i>Spectroscopie IR</i> .....   | 63        |
| a) Bandes dues aux groupements phosphates.....                                 | 64        |
| b) Bande due à la présence d'eau & bandes dues aux groupements hydroxyles..... | 65        |
| c) Bandes dues aux groupes carbonates.....                                     | 66        |
| d) Conclusions.....  | 67        |
| 2) <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> .....                                 | 67        |
| a) Étude des diffractogrammes.....   | 67        |
| b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille.....                                | 68        |
| c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation des sites.....                         | 69        |
| 3) <i>Conclusions</i> .....  | 71        |
| II. CARACTERISATION DE L'ÉCHANTILLON HA PAR RMN DU SOLIDE.....                 | 72        |
| 1) <i>RMN du Phosphore (<sup>31</sup>P)</i> .....                              | 72        |
| 2) <i>RMN du proton (<sup>1</sup>H)</i> .....                                  | 73        |
| a) RMN 1D MAS.....   | 73        |
| b) Utilisation d'une séquence d'échos de Hahn.....                             | 74        |
| 3) <i>RMN Multidimensionnelle</i> .....  | 79        |
| a) Expérience homonucléaire : <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H.....              | 79        |
| b) Expérience hétéronucléaire : <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P.....           | 82        |
| III. ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA CALCINATION SUR HA.....                           | 85        |
| 1) <i>RMN du Phosphore (<sup>31</sup>P)</i> .....                              | 85        |
| 2) <i>RMN (<sup>1</sup>H)</i> .....  | 88        |
| a) RMN 1D MAS.....   | 88        |
| b) Séquence d'échos de Hahn.....   | 90        |
| c) Conclusions.....  | 94        |
| 3) <i>RMN multidimensionnelle</i> .....  | 94        |
| a) RMN <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H.....                                     | 94        |
| b) RMN <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P.....                                    | 96        |
| IV. MODELISATION DE L'ORGANISATION DES HYDROXYLES AU SEIN DES COLONNES.....    | 98        |
| 1) <i>Introduction</i> .....   | 98        |
| 2) <i>Rappel des résultats – Hypothèses émises</i> .....                       | 99        |
| 3) <i>Modèles étudiés</i> .....  | 102       |
| 4) <i>Résultats des simulations</i> .....                                      | 103       |
| 5) <i>Conclusions</i> .....  | 104       |
| V. CONCLUSION.....   | 105       |

## Chapitre II : Étude des hydroxyapatites non-substituées

L'étude et la caractérisation d'échantillons de référence sont nécessaires avant de commencer la caractérisation des échantillons finaux de ce travail de thèse. L'échantillon HA est l'échantillon ne présentant ni substitution hors de la synthèse, ni traitement thermique post-protocole. Il sera donc utilisé comme référence.

L'impact des traitements thermiques sur cet échantillon de référence sera étudié à travers HA-750 et HA-1000. Ces deux échantillons dérivés de l'échantillon de référence HA permettront de caractériser l'impact sur la structure de ces traitements thermiques à 750 °C et 1000 °C respectivement.

Enfin, la dernière problématique traitée au cours de ce chapitre concerne la question de l'organisation des hydroxyles le long des colonnes. En effet, nous avons vu lors du Chapitre I que certaines études [132, 133] indiquaient la présence de différents pics composant le signal central du spectre RMN proton de l'hydroxyapatite stœchiométrique. L'étude de M. Ben Osman *et al.* [132] proposait aussi une hypothèse d'organisation structurale des hydroxyles, que la présente étude tentera de confirmer.

### I. Étude par diffraction des Rayons X et spectroscopie Infrarouge

Nous commencerons l'étude de nos échantillons non-substitués par une caractérisation usuelle dans le domaine des hydroxyapatites, à savoir la Spectroscopie Infra-Rouge (IR) et la Diffraction des Rayons X (DRX).

Nous nous attendons à observer des spectres IR caractéristiques d'hydroxyapatites. Nous serons particulièrement attentifs sur les zones des bandes carbonates et nitrates afin d'observer si des impuretés ont pu se glisser dans les échantillons synthétisés.

Concernant la DRX, nous observerons les diffractogrammes des différents échantillons et chercheront à savoir si les traitements thermiques améliorent l'ordre local ou la cristallinité des échantillons comme attendu d'après la littérature (*cf.* Chapitre I). L'utilisation de la méthode d'analyse de Rietveld, nous permettra d'obtenir, en sus des paramètres de mailles, une première formulation en calculant les taux d'occupations des différents sites.

Nous pourrons ainsi, grâce à la complémentarité des deux techniques, obtenir de précieuses informations concernant nos échantillons, l'impact du traitement thermique sur la structure, qui guideront notre étude des échantillons par RMN du solide.

#### 1) Spectroscopie IR

La Figure CII-1 rassemble les spectres obtenus pour les échantillons HA, HA-750 et HA-1000. Il est à noter que pour des raisons techniques, la limite basse d'acquisition du spectre IR de HA-750 était de 550  $\text{cm}^{-1}$  contrairement aux autres échantillons pour lesquels la valeur était de 530  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres ont été normalisés en intensité sur la bande  $\nu_3$  des phosphates à 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Nous allons traiter les bandes une par une pour chaque étude de la spectroscopie IR de ce manuscrit.

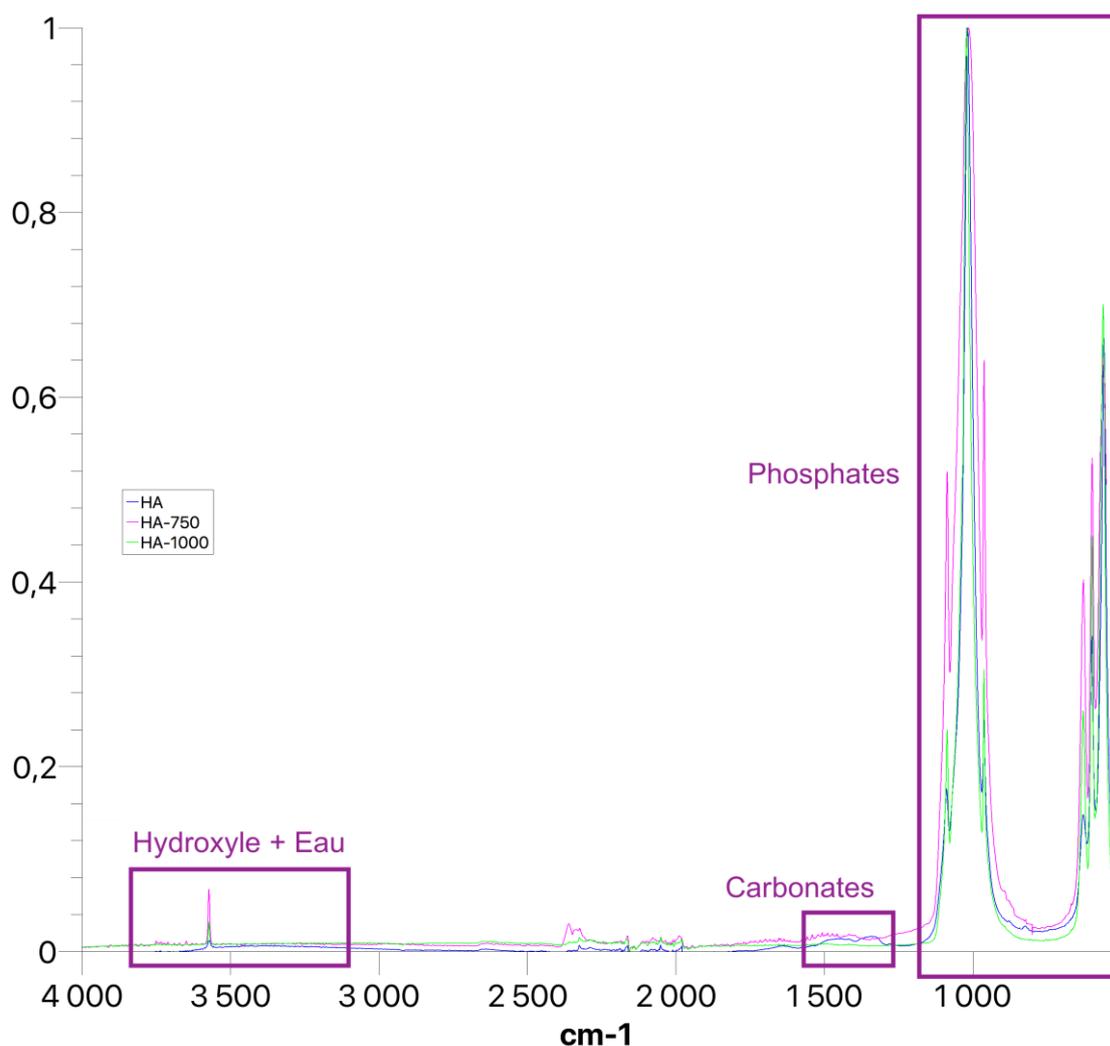


Figure CII-1– Spectres IR de HA (bleue), HA-750 (rose), HA-1000 (vert)

#### a) Bandes dues aux groupements phosphates

Les bandes d'élongation dues aux groupements phosphates de la structure de l'hydroxyapatite sont observées, comme attendu, avec le doublet des bandes  $\nu_3$  à 1015 et 1090  $\text{cm}^{-1}$ , et la bande à 960  $\text{cm}^{-1}$  due au mode  $\nu_1$  [54, 55, 57, 58, 60]. Le doublet de bandes  $\nu_4$  issu de la déformation angulaire des groupes phosphates à 560 et 600  $\text{cm}^{-1}$  est lui aussi observé. Ces observations sont en parfait accord avec les résultats de la littérature, pour l'hydroxyapatite stœchiométrique, présentés dans le Chapitre I.

Des différences sont observées selon les traitements post-synthèse. Avec l'augmentation de la température du traitement thermique, la position du second doublet du mode  $\nu_3$  (1017  $\text{cm}^{-1}$  pour HA), qui est la bande la plus intense du spectre, est déplacée vers des nombres d'onde plus élevés : 1019  $\text{cm}^{-1}$  (HA-750) et 1022  $\text{cm}^{-1}$  (HA-1000). On remarque également que les bandes de HA-750 sont bien plus larges que pour les deux autres échantillons. Cette différence est importante et ne semble pas avoir d'explication issue de la différence de température tant les spectres IR de HA et HA-1000 sont ressemblants, mais différents de celui de HA-750. Nous comparerons ces résultats à ceux obtenus en RMN.

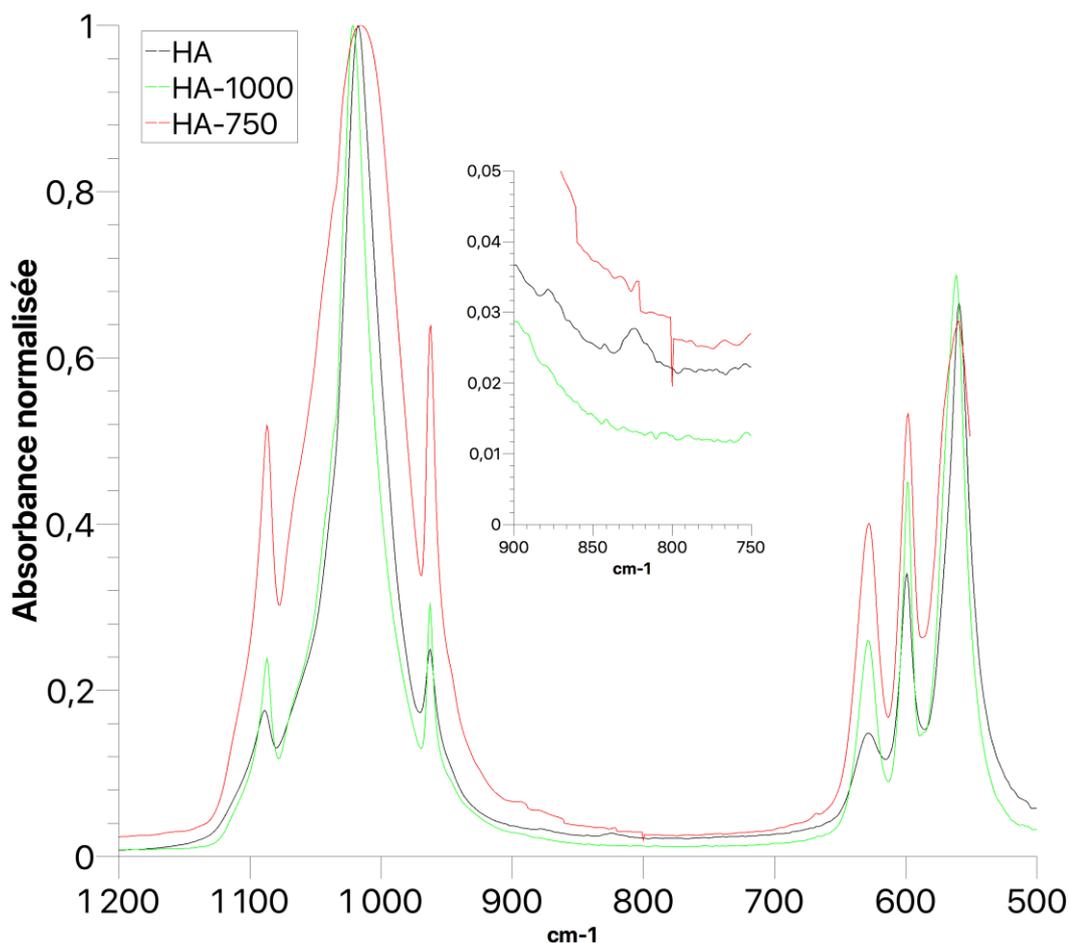


Figure CII-2 – Spectres IR des échantillons dans la zone des bandes dues aux groupes phosphates

La bande à  $825\text{ cm}^{-1}$  (encart de la Figure CII-2) montre la présence de résidus nitrates au sein de l'échantillon HA. Ceux-ci disparaissent après les traitements thermiques pour les échantillons HA-750 et HA-1000.

***b) Bande due à la présence d'eau & bandes dues aux groupements hydroxyles***

Concernant la bande de vibration d'élongation due aux groupes hydroxyles (fine à  $3572\text{ cm}^{-1}$ ), l'échantillon HA présente une bande large. Après les traitements thermiques, cette bande s'affine, comme vu pour HA-1000 et surtout HA-750 qui montre un accroissement de l'aire du signal. Cette différence est de nouveau complexe à expliquer puisqu'il est en toute logique assez difficile d'imaginer la « création » de nouveaux hydroxyles au sein des colonnes apatitiques des échantillons. Ce raisonnement est confirmé par la littérature, qui montre au contraire un départ d'une proportion de ceux-ci après une calcination [70, 134].

Nous pouvons voir que la bande due à la présence d'eau, très large, située entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , présente sur l'échantillon HA, est bien absente pour les échantillons recuits (HA-750 et HA-1000). Cependant, la disparition visible de la bande, ne permet pas de tirer une conclusion trop hâtive d'un départ total de l'eau adsorbée après les traitements thermiques. En effet, cette bande est de manière générale très large (plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$ ) et par conséquent, la quantité d'eau nécessaire à son apparition est très

importante. L'étude par RMN du solide nous permettra de déterminer si l'intégralité de l'eau adsorbée est éliminée ou s'il existe une quantité résiduelle.

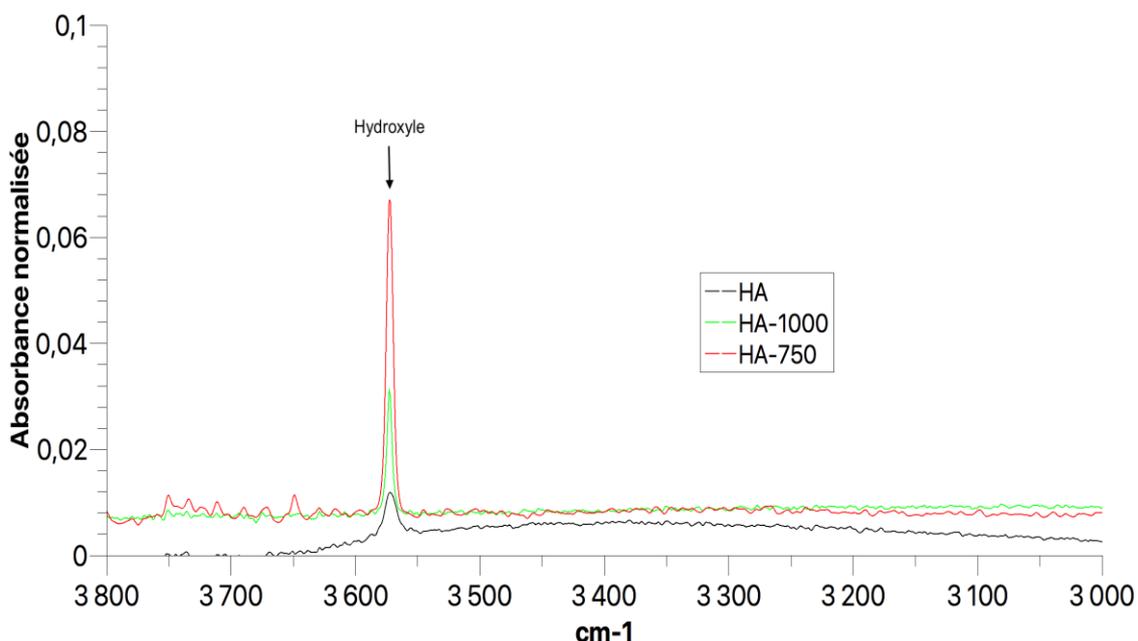


Figure CII-3 – Spectres IR des échantillons dans la zone des hydroxyles ( $3600\text{ cm}^{-1}$ )

### c) Bandes dues aux groupes carbonates

Les bandes dues aux groupements carbonates sont situées dans la zone entre  $1350$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons remarquer la présence de carbonates en faible quantité dans les échantillons de la famille HA alors qu'il n'y avait pas de carbonates au cours de la synthèse. Une hypothèse probable de cette présence serait une très légère carbonatation induite par une pollution de l'air de traitement (sous  $400\text{ °C}$ ) pendant la phase de déshydratation des échantillons synthétisés. Ces carbonates sont cependant éliminés par le traitement thermique à  $750\text{ °C}$  ou  $1000\text{ °C}$  où l'on voit une quasi-disparition de l'intensité de ces bandes.

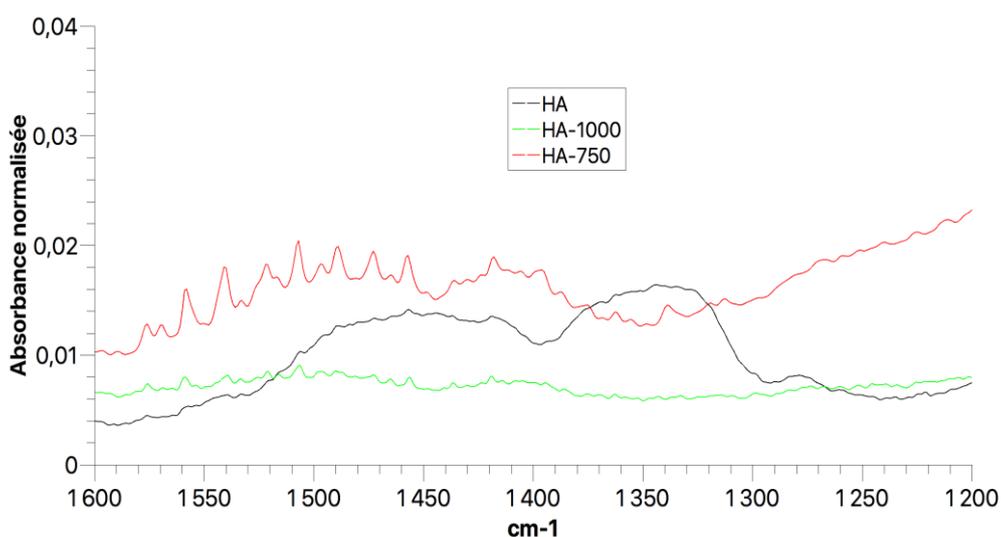


Figure CII-4 – Spectres IR des échantillons dans les zones carbonates

#### d) Conclusions

Les trois échantillons étudiés présentent les caractéristiques typiques d'échantillons d'hydroxyapatite stœchiométrique. Nous avons pu observer que l'échantillon non-traité thermiquement (HA) présentait deux types d'impuretés, toutes deux éliminées par le traitement thermique à 750°C ou 1000°C.

L'eau adsorbée de ce même échantillon est grandement éliminée par les traitements thermiques, tout en observant une meilleure organisation des hydroxyles des colonnes, puisque la bande caractéristique de ces groupes s'affine avec les traitements thermiques.

### 2) Diffraction des Rayons X (DRX)

Comme évoqué précédemment au cours du Chapitre I, nous pouvons aisément distinguer si les matériaux étudiés sont bien des hydroxyapatites grâce à la Diffraction des Rayons X.

#### a) Étude des diffractogrammes

Les diffractogrammes des échantillons HA, HA-750 et HA-1000 sont présentés en comparaison avec le diffractogramme correspondant à la fiche JCPDS 09-0432 de HA. Les principaux pics de diffraction de la phase d'hydroxyapatite ont été indiqués pour montrer l'unicité de la phase.

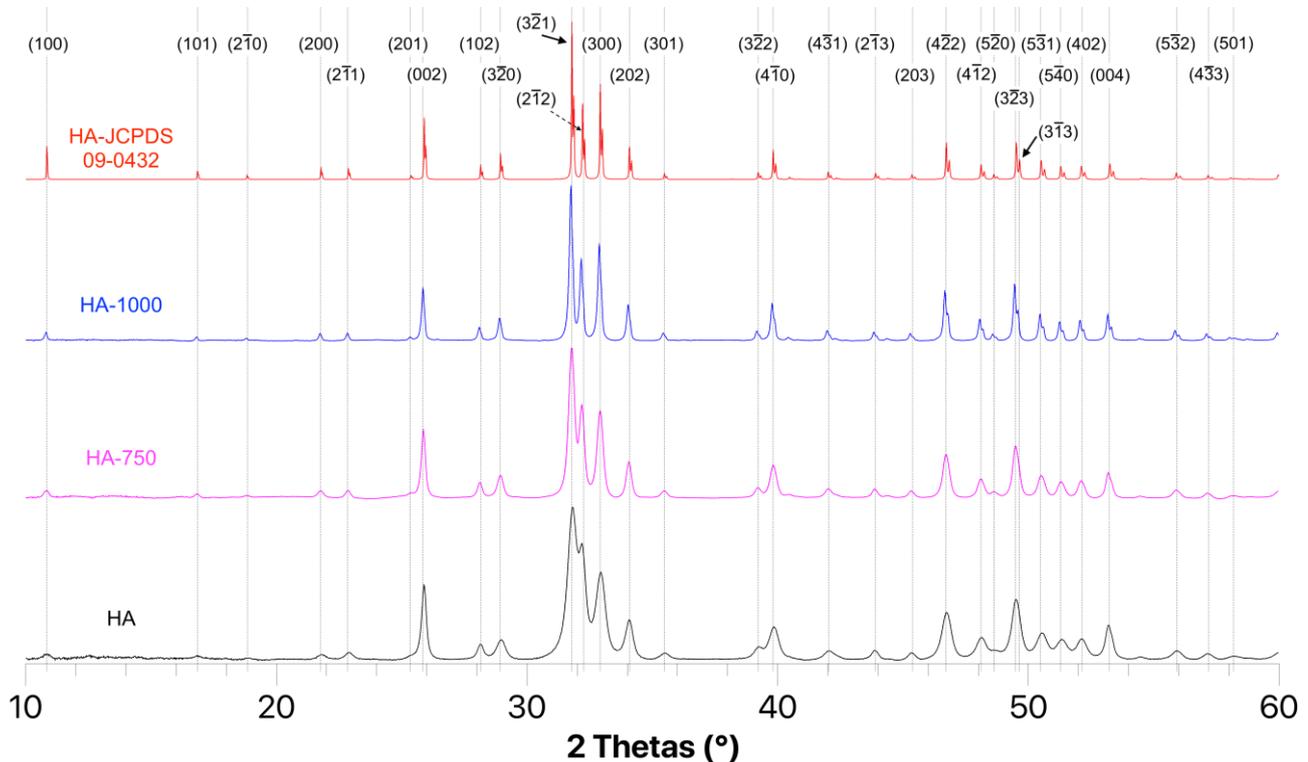


Figure CII-5 – Diffractogrammes de HA (noire), HA-750 (rose), HA-1000 (bleue) et celui calculé à partir de la fiche JCPDS 09-0432 et correspondant à la phase hexagonale de l'hydroxyapatite stœchiométrique (rouge).

Comme le montre la Figure CII-5, les différents pics de la phase de l'hydroxyapatite de groupe d'espace  $P6_3/m$  sont bien présents. Aucun autre pic caractéristique de phases pouvant apparaître lors de la synthèse par précipitation d'hydroxyapatites, telles que CaO ou TCP (de formule  $Ca_3(PO_4)_2$ ), n'est observé. Ces résultats montrent bien l'unicité de la phase obtenue dans ces échantillons.

Les effets des traitements thermiques sont visibles sur la Figure CII-5. L'affinement des pics de diffraction correspond à un accroissement de la taille des domaines de cohérence et par conséquent à une amélioration de la cristallinité des échantillons. En appliquant la méthode de Scherrer sur les pics dont nous pouvions observer la différence entre les deux longueurs d'ondes  $K-\alpha_1$  et  $K-\alpha_2$  dans le cas de l'échantillon HA-1000 (soit 15 pics), nous obtenons une moyenne des tailles des domaines de cohérence pour l'échantillon en fonction des différentes directions cristallographiques. Le Tableau CII-1 reporte, pour exemple, les valeurs obtenues pour un des pics mesurés qui est situé à  $2\theta = 25,9^\circ$  (002). Il est bien résolu et isolé, nous obtenons les largeurs à mi-hauteur et les tailles de cristallites associées.

| Échantillon | Taille des domaines de cohérence pour (002) (en nm) | Taille des domaines de cohérence moyenne (nm) | Variation de taille des domaines de cohérence moyenne. par rapport à HA |
|-------------|---|---|---|
| HA          | 37,5  | 37,7  | -   |
| HA-750      | 44,2  | 44,2  | + 17,2 %  |
| HA-1000     | 70,6  | 70,6  | + 87,2 %  |

Tableau CII-1 – Tailles des domaines de cohérence calculées

Les tailles des domaines de cohérence obtenues augmentent de 17 % après le traitement thermique à 750 °C et de 87 % après celui à 1000 °C conduisant à des tailles de cristallites moyennes d'environ 44 nm pour HA-750 et 71 nm pour HA-1000. L'impact de ces traitements thermiques montre clairement une meilleure organisation locale de la structure des HA.

#### b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille

Les paramètres de maille, présentés dans le Tableau CII-2, ont été obtenus grâce au logiciel ED PCR de la suite logicielle FullProf Suite. Les données brutes ont été utilisées pour réaliser les affinements.

| Échantillon | a (Å)       | c (Å)       | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| HA          | 9,41888 (6) | 6,88454 (1) | 528,9305                 |
| HA-750      | 9,42252 (1) | 6,88832 (1) | 529,638                  |
| HA-1000     | 9,43103 (9) | 6,88865 (9) | 530,619                  |

Tableau CII-2 – Paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode de Rietveld.

Ces résultats montrent que le paramètre  $c$  augmente très légèrement après un traitement thermique, mais de manière indépendante de la température appliquée puisque les paramètres  $c$  sont quasi-égaux pour HA-750 et HA-1000 alors que le paramètre  $a$  augmente différemment. Cette augmentation est trois fois plus grande pour HA-1000 (+ 0,012 Å) que pour HA-750 (+ 0,004 Å). La spectroscopie IR a montré précédemment que des groupements carbonates étaient présents au sein de l'échantillon HA, mais que

les traitements thermiques à 750 °C et 1000 °C éliminaient une grande partie, voire la totalité, de ces groupements. Ces résultats combinés à l'augmentation décrite du paramètre *a* et à la stabilité de *c*, tendent à montrer que ces groupements carbonates sont majoritairement en site B, conformément à ce que nous avons présenté dans le Chapitre I.

L'élimination des groupements carbonates, sous traitement thermique, s'accompagne d'un accroissement de l'ordre local et explique l'augmentation des tailles de domaine de cohérence.

### c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation des sites

Le calcul des taux d'occupation est important puisqu'il permet de déterminer si des lacunes existent dans nos matériaux, leur connaissance indiquant, dans le cas d'échantillons substitués, par quels mécanismes les substitutions ont pu se réaliser. Mais ici, nous travaillons sur des échantillons non-substitués et les quelques impuretés présentes dans HA, sont de très faible intensités. Dans ce cas, nous cherchons à déterminer les caractéristiques des échantillons qui nous serviront de référence lorsque nous traiterons les échantillons substitués.

Comme expliqué dans le Chapitre I, les taux d'occupation des différents sites cristallographiques peuvent être calculés à partir des positions atomiques, en partant de la structure et des positions atomiques correspondant à la fiche JCPDS 09-0432 de l'hydroxyapatite de groupe d'espace  $P6_3/m$ . Les paramètres de maille ont été fixés selon les résultats précédents, puis les positions ont été fixées avant de faire varier les taux d'occupation des différents sites.

Plusieurs contraintes ont été appliquées compte tenu de l'objectif de ces calculs. Pour tous les calculs, les taux d'occupation des sites O1, O2, O3 et P (sites décrits dans le Chapitre I) ont été maintenus égaux puisque si ces sites sont occupés, ils le sont par un ion phosphate  $PO_4^{3-}$ .

Dans une première approche, le problème est simplifié par deux hypothèses : d'une part l'exclusion de présence de carbonates au sein de la structure puisqu'il y a seulement des traces pour l'échantillon HA, et par ailleurs l'égalité imposée entre les taux d'occupation des sites O4 et H, correspondant à la présence exclusive de groupes OH au sein des colonnes, excluant ainsi la possibilité de présence d'ions  $O^{2-}$  au sein des colonnes.

L'affinement a été réalisé par cycles de 10 ajustements afin de s'assurer que le modèle ne diverge pas trop à chaque itération. Les résultats sont présentés sur la Figure CII-6 et dans le Tableau CII-3.

Les différentes formules brutes ont été recalculées afin de présenter une formule présentant un taux de remplissage des sites phosphates égal à 6 par maille. Les formules ont été normalisées de cette manière dans l'ensemble du manuscrit.

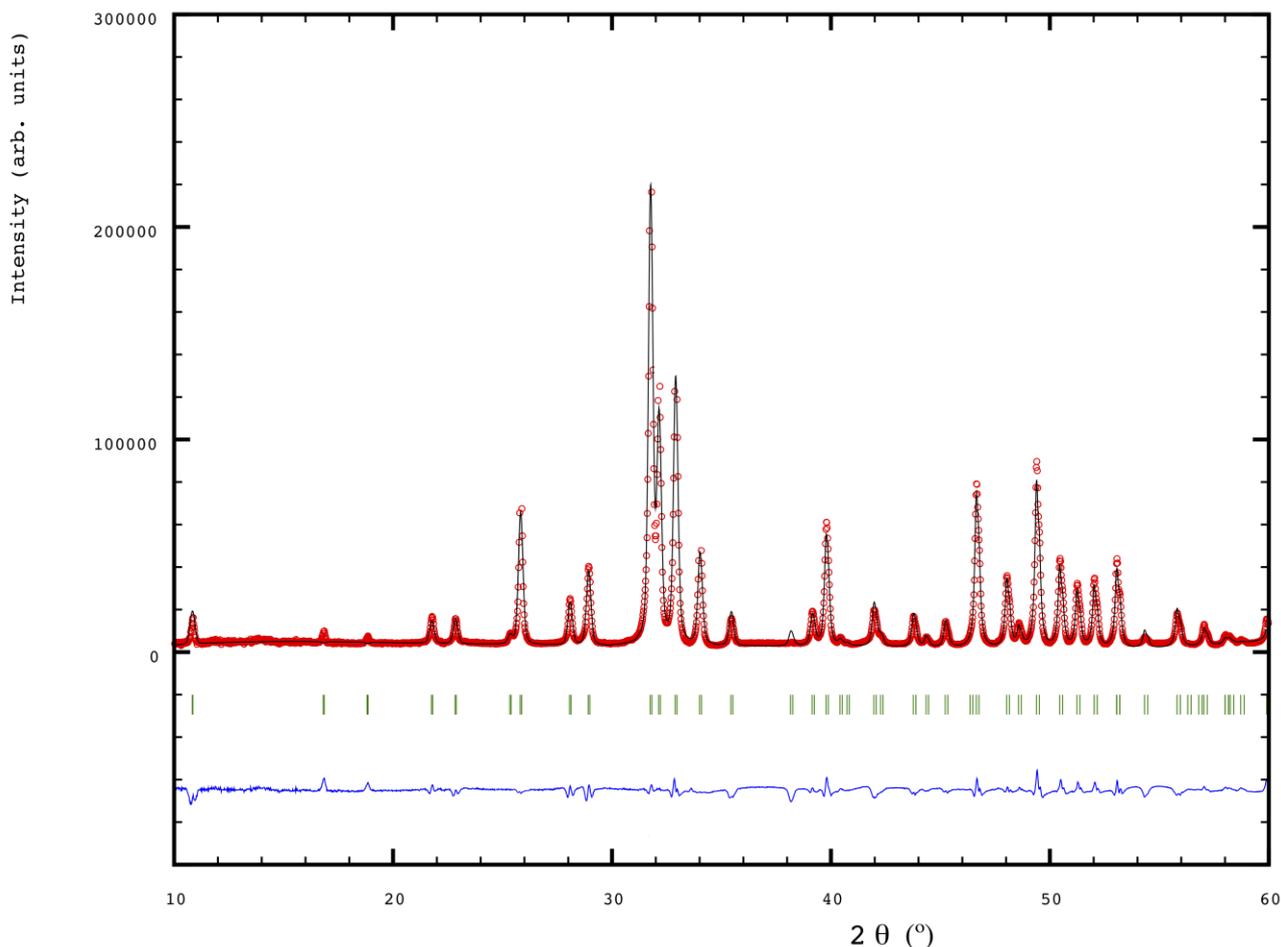


Figure CII-6 – Résultats de l'analyse Rietveld de l'échantillon HA-1000 : les points rouges correspondent au diffractogramme expérimental, la ligne noire au diffractogramme simulé, la ligne bleue à la différence entre les deux

| Échantillon | Occ. Ca1 | Occ. Ca2 | Groupe phosphate |                  | Groupe hydroxyle |          |
|-------------|----------|----------|------------------|------------------|------------------|----------|
|             |          |          | Occ. P           | Occ. O1, O2 & O3 | Occ. O4          | Occ. H   |
| HA          | 0,98 (1) | 0,98 (1) | 0,984 (2)        | 0,984 (2)        | 0,49 (1)         | 0,49 (1) |
| HA-750      | 0,98 (1) | 0,98 (1) | 0,982 (7)        | 0,982 (7)        | 0,48 (1)         | 0,48 (1) |
| HA-1000     | 0,99 (1) | 0,99 (1) | 0,991 (4)        | 0,991 (4)        | 0,48 (1)         | 0,48 (1) |

Tableau CII-3 – Taux d'occupation optimisés pour les échantillons

Les taux d'occupation peuvent nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de substitutions.

⇒ Pour HA : nous obtenons une formule  $\text{Ca}_{9,80}(\text{PO}_4)_{5,90}(\text{OH})_{1,96}$  qui est recalculée à  $\text{Ca}_{9,97}(\text{PO}_4)_{6,00}(\text{OH})_{1,99}$  afin de maintenir le remplissage des sites phosphates à 6. Cette formule est presque équilibrée (différence de charge de -0,05 par maille), ce à quoi nous nous attendions en tenant compte des traces de carbonates présentes dans la structure en site B. En effet, les carbonates sont moins chargés que les phosphates (2- contre 3-), nous pouvons donc déduire qu'il y a 0,06  $\text{CO}_3^{2-}$  par maille afin d'équilibrer les charges. Soit une formule équilibrée :  $\text{Ca}_{9,98}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{CO}_3)_{0,05}(\text{OH})_{1,96}$ .

⇒ Pour HA-750, nous avons une formule brute :  $\text{Ca}_{9,80}(\text{PO}_4)_{5,89}(\text{OH})_{1,92}$ , recalculée en  $\text{Ca}_{9,98}(\text{PO}_4)_{6,00}(\text{OH})_{1,96}$ , qui donne une différence de charge nulle. Ce résultat est cohérent avec les résultats de spectroscopie IR montrant qu'il n'y a presque plus aucune trace de carbonate au sein du matériau.

⇒ Pour HA-1000, nous avons une formule brute :  $\text{Ca}_{9,90}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{OH})_{1,92}$ , recalculée en  $\text{Ca}_{9,98}(\text{PO}_4)_{6,00}(\text{OH})_{1,94}$ , qui donne une différence de charge égale à +0,02. La différence de charge est légèrement plus élevée cette fois-ci. Est-ce un signe de la présence de  $\text{O}^{2-}$  ion par maille ? Nous ne pouvons pas y répondre directement ici puisque l'incertitude des résultats de l'analyse est trop importante, comme évoqué lors du Chapitre I.

Mais en tenant compte des résultats de la spectroscopie IR qui montre que, pour cet échantillon aussi, presque aucune trace de carbonates ne reste, nous sommes donc dans l'incertitude des résultats évoquée lors de la présentation de la méthode Rietveld (Chapitre I – II/2) *b* et *c*). La qualité des diffractogrammes montre que nous touchons les limites de cette méthode. Pour aller plus loin, une bien meilleure résolution était nécessaire, mais les paramètres expérimentaux le permettant (temps de comptage, qualité du faisceau...) n'ont pas pu être réunis.

Dans une seconde approche, j'ai mené les mêmes calculs en supprimant la contrainte imposée sur les sites O4 et H (*i.e.* les hydroxyles), afin d'étudier la possibilité d'une présence d'ions  $\text{O}^{2-}$ . Les différents calculs ont pu converger dans le cas de HA-750 et HA-1000 mais avec des résultats aberrants : le taux pour O<sub>4</sub> était respectivement de 2,5 et 3,1. Ce sont des résultats impossibles à expliquer chimiquement. Les résultats n'ont pu être améliorés malgré les tentatives de limiter le nombre de cycles d'itération successifs et d'aller-retours entre ajustements successifs. Les résultats ne sont donc pas exploitables pour une interprétation.

Dans une dernière approche, j'ai souhaité inclure la présence de carbonates, mais les calculs n'ont jamais réussi à converger. La faible proportion de sites occupé par des carbonates entraîne une grande incertitude sur les calculs et a donc empêché leur convergence.

### 3) Conclusions

Les différents échantillons étudiés présentent tous les mêmes caractéristiques propres aux hydroxyapatites stœchiométriques. Les diffractogrammes issus de la DRX ainsi que les spectres IR sont en cohérence avec ceux reportés dans la littérature. Le groupe d'espace et les pics de diffractions sont aussi les mêmes, ce qui nous permet d'affirmer que nous sommes bien en présence d'échantillons monophasiques d'hydroxyapatite non-substituée.

Nous avons aussi pu observer l'impact des traitements thermiques sur le spectre IR et vérifier que dans le cas de HA-1000, celui-ci correspondait à une réduction de la largeur de bandes de manière globale, et plus particulièrement pour la bande des hydroxyles des colonnes. De plus, les quelques résidus de carbonates et de nitrates issus de la synthèse ou de l'adsorption à l'air libre après la synthèse ont été éliminés totalement lors du traitement thermique. Le diffractogramme présente lui aussi une forte réduction des largeurs de raie, conséquence d'une augmentation de la taille des domaines de cohérence, liée à une amélioration de l'ordre local et/ou un accroissement de la taille des

grains de l'échantillon. L'analyse Rietveld nous a permis d'obtenir une première idée de la présence ou non de lacunes au sein des échantillons et de proposer une première formule pour le contenu de la maille.

Dans le cas de HA-750, la différence par rapport à HA est singulière. En effet, si les résultats en DRX sont comparables dans l'évolution à ceux de HA-1000 mais avec une proportion plus faible, le spectre IR ne présente pas du tout les mêmes caractéristiques. Ce dernier présente une augmentation importante de la largeur de bandes dues aux groupements phosphates. Ce résultat est en contradiction avec l'apparente réduction des largeurs de raies en DRX, preuve d'une amélioration de l'ordre local. La RMN du solide permettra d'éclaircir ces résultats.

## II. Caractérisation de l'échantillon HA par RMN du solide

Comme présenté dans le Chapitre I, la RMN du solide est utilisée pour explorer les environnements locaux autour des noyaux d'intérêt. Nous chercherons donc à caractériser les environnements des atomes de phosphore et d'hydrogène à travers diverses séquences présentées dans le Chapitre I. La problématique de l'organisation des protons, et *a fortiori* des hydroxyles le long des colonnes de la structure de HA, sera l'un des points centraux de cette partie.

### 1) RMN du Phosphore ( $^{31}\text{P}$ )

Comme attendu d'après la littérature [107], nous avons bien un pic unique, bien résolu (Figure CII-7), dont le déplacement chimique est de 2,76 ppm, dans la zone relevée dans la littérature (entre 2,6 et 3 ppm). Aucune trace de présence de pyrophosphates (entre -5 et -10 ppm), ou d'acide phosphorique (vers 5 ppm) n'est relevée.

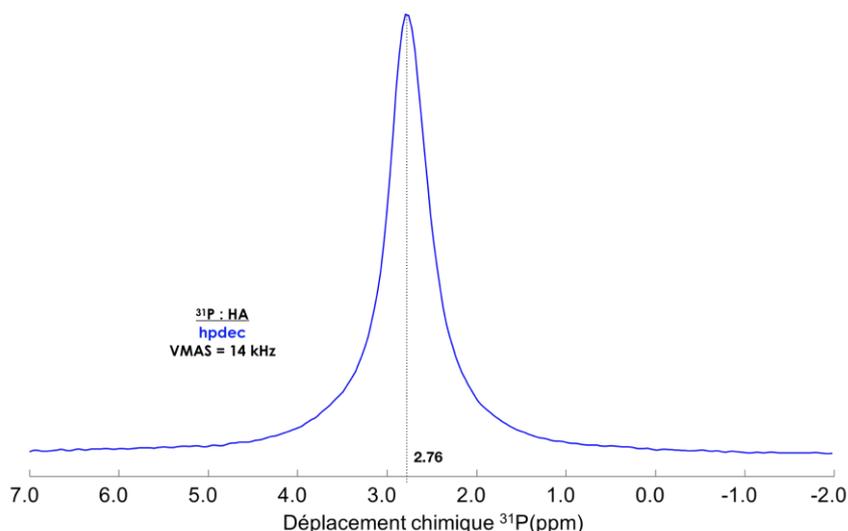


Figure CII-7 - Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion MAS de HA  
D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4

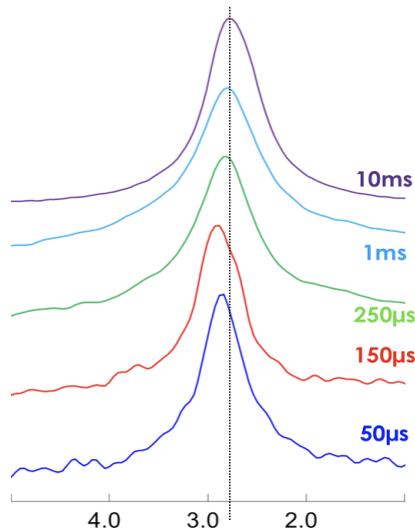


Figure CII-8 – Spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS de HA  
D1 = 5s ; NS = 2000

La Figure CII-8 présente une série de spectres RMN CP-MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  enregistrés en faisant varier le temps de contact de 50  $\mu\text{s}$  à 10 ms. Nous observons une différence de déplacement chimique entre les temps courts (50  $\mu\text{s}$  et 150  $\mu\text{s}$ ) et les temps plus longs (1 ms et 10 ms). Cette différence, même faible, suggère l'existence d'au moins deux environnements pour les sites phosphore. Le premier site majoritaire ( $\delta_{31\text{P}} = 2,77$  ppm), apparaissant à temps de contact long, correspond à l'environnement classique des phosphores des sites phosphates dans l'hydroxyapatite tandis que le second ( $\delta_{31\text{P}} = 2,86$  ppm), visible à temps de contact court, correspond à un environnement phosphate différent, plus proche spatialement des protons. Après avoir déconvolué cette série de spectres avec deux composantes de déplacements chimiques différentes, la simulation avec ces deux composantes appliquée au spectre 1D MAS de la Figure CI-1 n'a pas été fructueuse car la seconde

composante est nulle. Le spectre peut être simulé avec une seule composante montrant ainsi que la quantité de ces phosphores de déplacements différents est infime comparativement aux phosphores classiques de l'hydroxyapatite.

Les expériences RMN multidimensionnelles  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  nous permettront peut-être de conclure sur l'origine de ces nouveaux phosphores.

## 2) RMN du proton ( $^1\text{H}$ )

Afin de déterminer la présence ou non de plusieurs composantes du signal proton, nous avons réalisé différentes expériences de RMN  $^1\text{H}$  MAS sur l'échantillon HA avec diverses séquences 1D ou multidimensionnelles présentées dans le Chapitre I.

### a) RMN 1D MAS

La Figure CII-9 regroupe trois spectres obtenus pour l'échantillon HA à partir de différentes séquences décrites dans le Chapitre I.

Le premier spectre (ligne en bleu) est le spectre simple impulsion duquel on ressort trois observations. Tout d'abord nous avons, comme dans la littérature, la présence de deux signaux vers 0 ppm et 5 ppm correspondant respectivement aux protons des hydroxyles inscrits dans les colonnes et aux protons de l'eau adsorbée dans les échantillons. Ensuite, nous avons la présence de pics d'intensité faibles entre 0,8 et 1,4 ppm. Enfin, le pic situé à 0 ppm est asymétrique et semble donc contenir au moins deux composantes.

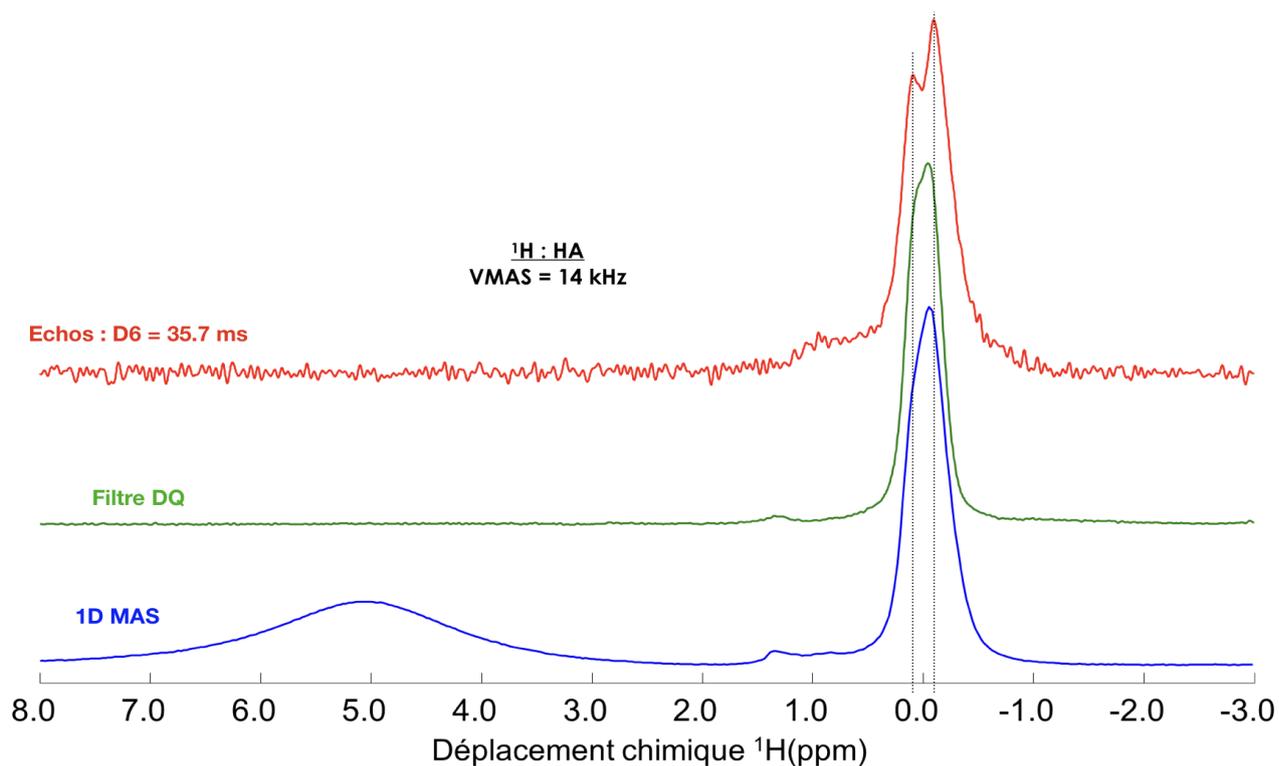


Figure CII-9 – Spectres  $^1\text{H}$  de HA enregistrés avec différentes séquences

Comme évoqué précédemment, cette asymétrie est l'une des premières problématiques à laquelle ces travaux de thèse ont essayé de répondre. Pour y répondre, j'ai tenté de séparer ces différentes composantes afin de pouvoir les attribuer. Si dans l'étude de M. Ben Osman *et al.* [132], les composantes observées avaient été séparées en jouant sur les différences de  $T_1$  (temps de relaxation longitudinale), nous avons ici exploité les différences de  $T_2^*$  (temps de relaxation transversale).

#### b) Utilisation d'une séquence d'échos de Hahn

La Figure CII-10 ci-après présente les résultats de la séquence d'échos pour certaines durées d'échos ( $T_{\text{echos}}$ ). Nous pouvons remarquer l'apparition progressive de deux composantes jusqu'à une séparation plus nette à  $T_{\text{echos}} = 35,7$  ms. Le spectre obtenu avec le dernier temps ( $T_{\text{echos}} = 35,7$  ms) est présenté en rouge sur la Figure CII-9 ci-avant afin de le comparer au spectre 1D MAS (en bleu). Les deux composantes semblent bien être à l'origine de l'asymétrie observée pour le pic du spectre 1D. Elles correspondent à des valeurs de déplacement chimique de 0,12 ppm et -0,12 ppm, similaires à celles rapportées dans une partie de la littérature [132, 133].

L'apparition de deux composantes résolues lors des expériences d'échos peut avoir plusieurs origines. La première est la diminution en intensité plus rapide de l'une des deux composantes, permettant ainsi de les différencier visuellement. La seconde est la décroissance plus rapide, assimilable à une disparition, d'une troisième composante située entre les deux observées, qui seules subsistent à longue durée d'échos.

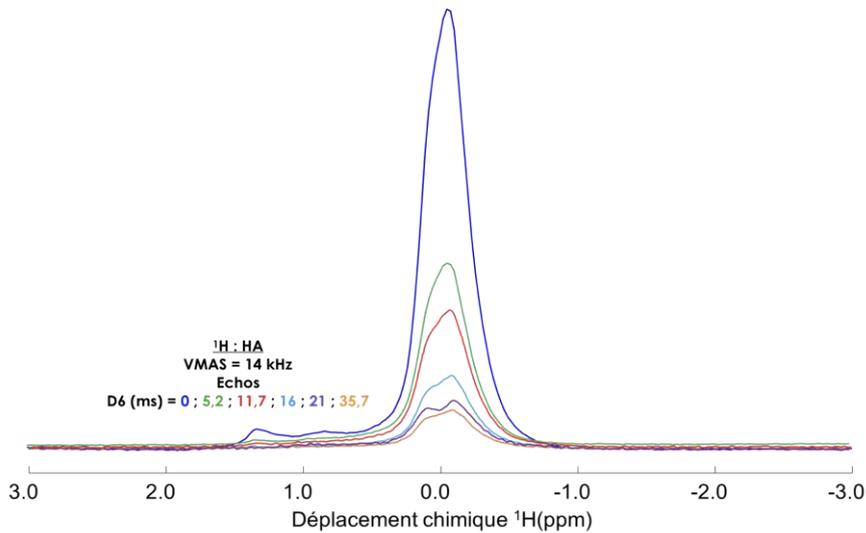


Figure CII-10- Spectres de HA obtenus à partir de la séquence d'échos de Hahn  
D1 = 5s ; NS = 2400

J'ai donc effectué des simulations des spectres en utilisant deux ou trois composantes pour le pic central. Les deux premières étant celles observées pour des temps d'échos ( $T_{\text{echos}}$ ) élevés et, dans le cas des simulations à trois composantes, une troisième située entre les deux à un déplacement chimique de 0 ppm comme valeur de départ, valeur à équidistance des deux autres déplacements. Trois simulations à trois composantes de spectres, issus de la séquence d'échos pour trois temps d'échos différents, sont présentées sur les Figures CII-11 à 13.

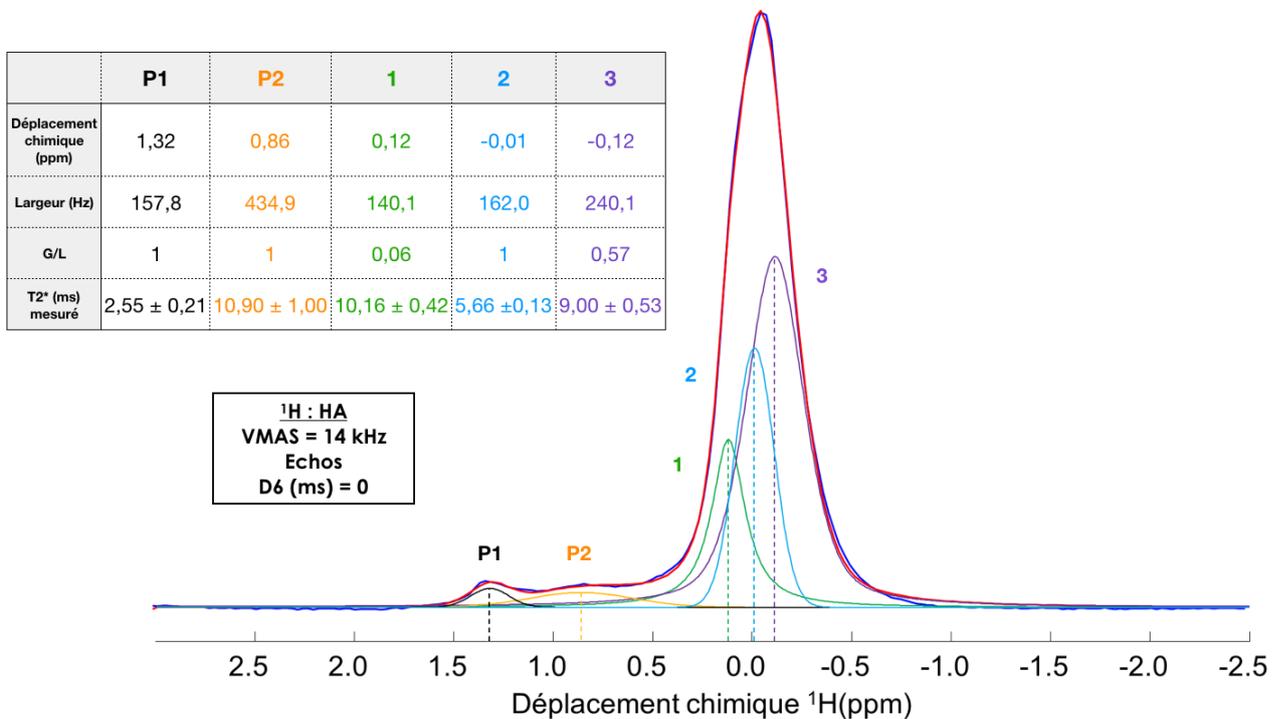


Figure CII-11 – Ajustement du spectre obtenu pour l'échantillon HA  $T_{\text{ech}} = 0$  ms

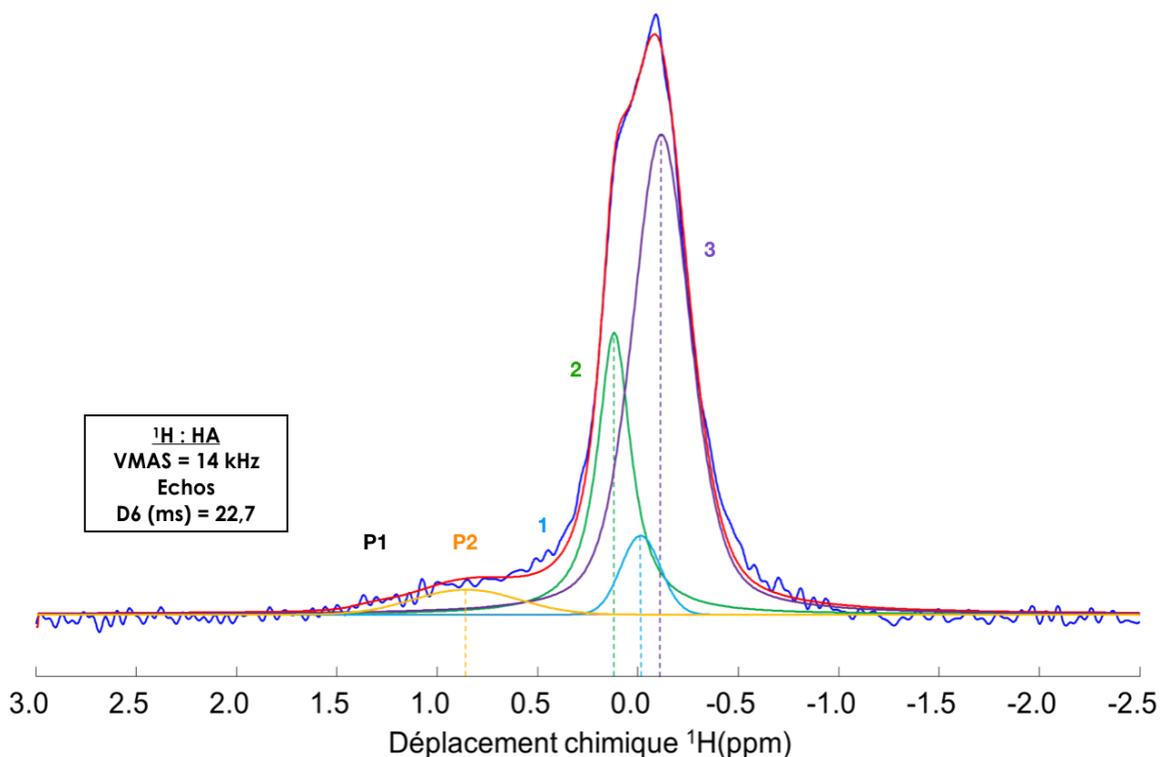


Figure CII-12 – Ajustement du spectre obtenu pour l'échantillon HA  $T_{ech} = 22,7$  ms

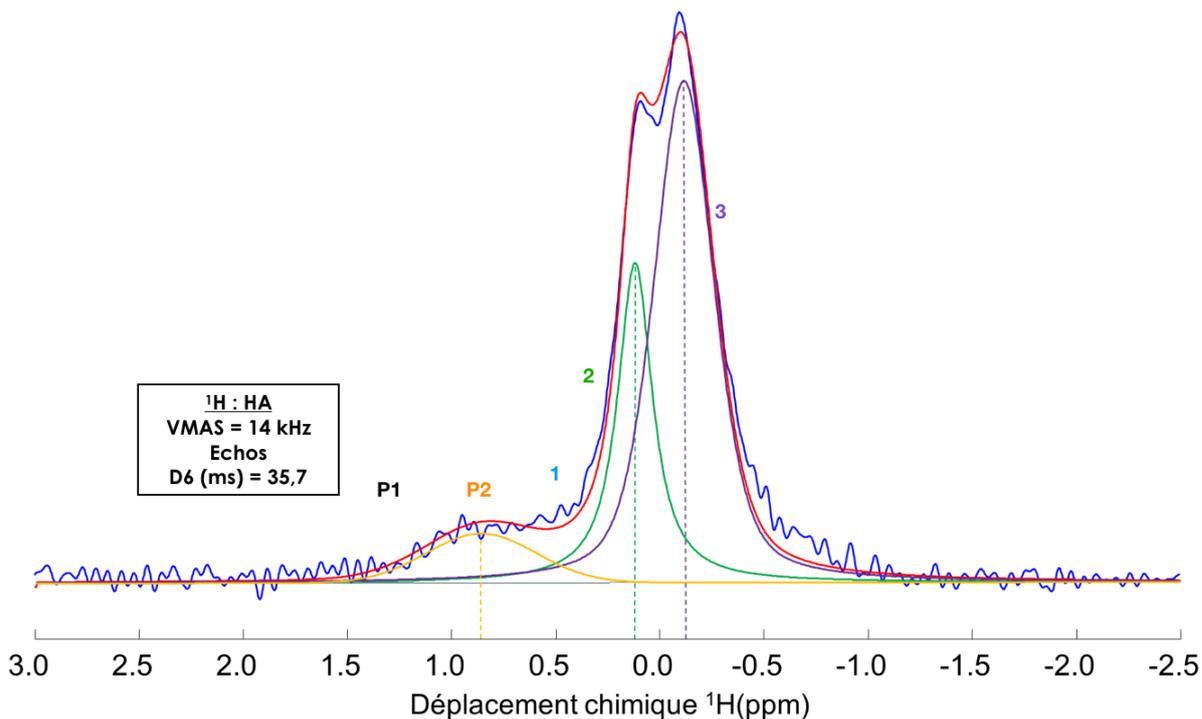


Figure CII-13 – Ajustement du spectre obtenu pour l'échantillon HA pour  $T_{ech} = 35,7$  ms

Les simulations présentées ont été réalisées avec cinq pics différents. Les pics 1, 2, 3 correspondent aux trois pics d'intérêt décrits précédemment tandis que les pics P1 et P2 correspondent aux deux petits pics présents vers 0,8 et 1,3 ppm sur la Figure CI-1. Ces derniers pics ne seront pas discutés ici.

Les valeurs de  $T_2^*$  présentées ont été relevées en mesurant l'intégrale d'une composante pour tous les temps d'échos et en ajustant une fonction de décroissance exponentielle (de la forme  $f(x) = A \times (1 - \exp(-x/T_2^*))$  où  $A$  est une constante et  $x$  le temps d'écho où l'intégrale a été mesurée. Tous les ajustements réalisés pour obtenir les valeurs de  $T_2^*$  des différents pics avaient un  $R^2 > 0,999$ .

Nous remarquons bien des différences de valeurs de  $T_2^*$  des différents pics. Si les valeurs sont proches pour les composantes à + 0,12 ppm et - 0,12 ppm (10,2 et 9,0 ms respectivement), la valeur pour le troisième pic est largement inférieure (5,7 ms). Cette différence montre que l'environnement des protons signant à ce déplacement chimique est de nature différente de ceux des deux autres composantes. Les pics 1 et 3 semblent présenter des similitudes puisque leurs caractéristiques de relaxation transversale sont proches.

Le second point intéressant est le rapport d'amplitude entre les différents pics. Le Tableau CII-4 présente les rapports des intégrales entre les deux pics 1 et 3 (+0,12 et -0,12 ppm respectivement) issues des différentes simulations.

| Temps | % Int. Pic 1 | % Int. Pic 3 | Rapport d'intensité des pics 3 et 1 |
|-------|--------------|--------------|-------------------------------------|
| 2,6   | 21,66        | 52,55        | 2,43                                |
| 9,1   | 22,35        | 58,11        | 2,60                                |
| 14,3  | 23,88        | 60,18        | 2,52                                |
| 16,9  | 24,63        | 61,08        | 2,48                                |
| 22,7  | 25,88        | 62,99        | 2,44                                |
| 24,7  | 26,51        | 64,24        | 2,42                                |
| 27,3  | 27,00        | 63,51        | 2,35                                |
| 32,5  | 28,07        | 65,29        | 2,33                                |
| 35,7  | 27,94        | 62,61        | 2,24                                |

Tableau CII-4 – Intensités des pics 1 et 3 issues des simulations des spectres de HA enregistrés pour différents temps d'échos

Nous pouvons remarquer que le rapport d'intensité du pic 3 sur le pic 1 est en moyenne de 2,4. De plus, ce rapport chute légèrement avec l'augmentation du temps d'écho, en raison d'une valeur de  $T_2^*$  légèrement inférieure pour le pic 1. Ce rapport très supérieur à 1, semble exclure l'idée que ces pics correspondraient à une paire de protons bien définie (auquel cas le rapport des intégrales vaudrait 1). Néanmoins, ce résultat pourrait suggérer l'organisation des hydroxyles en trio de deux espèces avec un ratio 2 pour 1 entre les deux espèces de protons.

Les simulations réalisées avec seulement deux composantes pour le signal central (composante 2 exclue donc) sont bien moins proches des spectres expérimentaux. En effet, les variables calculées permettant d'avoir une comparaison objective entre les ajustements - $R^2$  et reste de la somme des moindres carrés (RSMC) entre autres- montrent indéniablement de meilleures simulations dans le cas de l'hypothèse à trois composantes.

Le RSMC est multiplié par sept pour les simulations à deux composantes (en moyenne) par rapport au RSMC des simulations à 3 composantes. Ces dernières décrivent donc mieux la réalité expérimentale et confirment donc l'hypothèse de départ de la présence de trois espèces différentes au sein du signal proton central, tout en étant conforme aux résultats présentés dans la littérature décrivant la composition du pic central proton par plusieurs composantes.

Le spectre simple impulsion présenté sur la Figure CII-9 a pu être quasi-parfaitement simulé avec les trois composantes ajustées précédemment et sa simulation est présentée sur la Figure CII-14, ci-après.

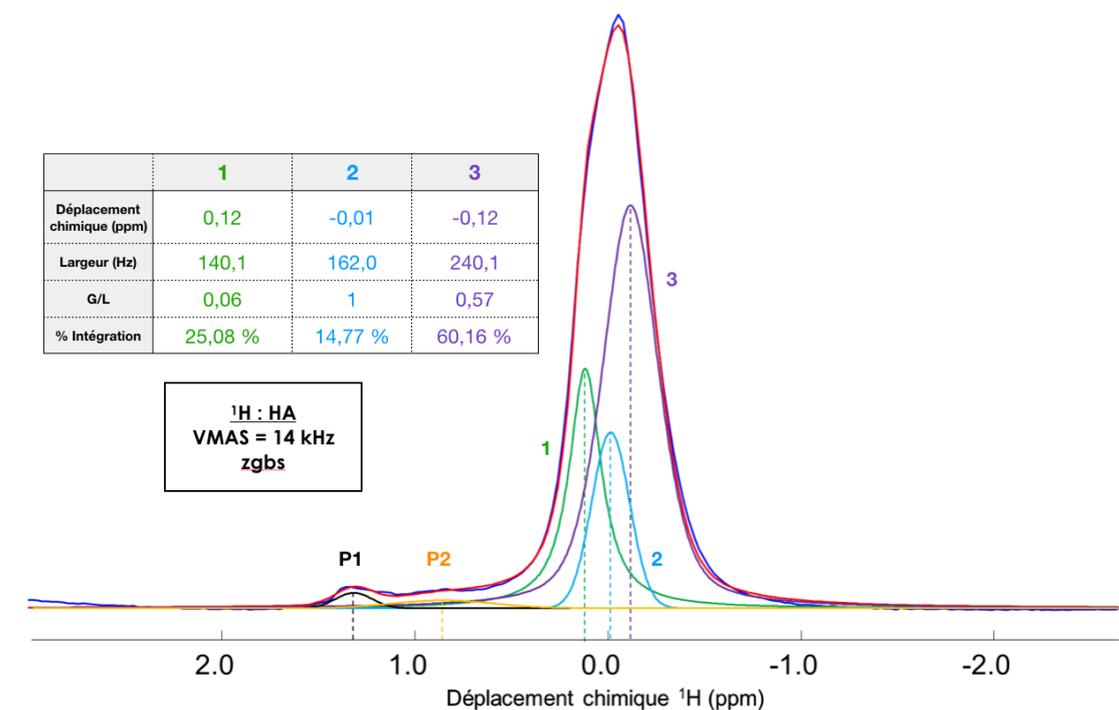


Figure CII-14 – Ajustement du spectre 1D MAS  $^1\text{H}$  de HA en utilisant les composantes extraites de la simulation des spectres issus de la séquence d'échos

L'analyse quantitative de cette simulation conduit à un pic 3 majoritaire (60%) et deux pics 1 et 2 minoritaires (25% et 15% respectivement). On peut remarquer qu'on retrouve un rapport d'intensité entre les pics 3 et 1 proche de celui obtenu précédemment lors des simulations des spectres obtenus par la séquence d'échos (Tableau CII-4).

Pour mieux comprendre l'organisation spatiale de ces divers protons, j'ai réalisé une expérience en appliquant un filtre Double Quanta (DQ) permettant de ne sélectionner que les protons couplés par interaction à d'autres protons et de filtrer les protons (et donc les hydroxyles) isolés comme expliqué lors du Chapitre I. Ce spectre est présenté sur la Figure CII-9 précédente. Nous pouvons remarquer une meilleure définition des composantes du pic central par rapport au spectre 1D MAS.

Cette séquence a ensuite été utilisée dans sa version à deux dimensions afin de réaliser une carte de corrélation 2D DQ-SQ (Double Quanta-Simple Quanta) permettant de caractériser les proximités entre protons. Cette expérience a aussi servi de comparaison avec les résultats de la littérature présentés dans l'étude de M. Ben Osman *et al.* [132].

### 3) RMN Multidimensionnelle

Plusieurs expériences de RMN multidimensionnelle ont été réalisées afin de sonder les proximités entre les différents noyaux,  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ .

#### a) Expérience homonucléaire : $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

La carte présentée sur la Figure CII-15 est une carte  $^1\text{H}$  DQ-SQ basée sur la séquence présentée au cours du Chapitre I (IV-2)-c). À noter qu'un découplage sur la voie phosphore a été appliqué durant l'acquisition de la carte.

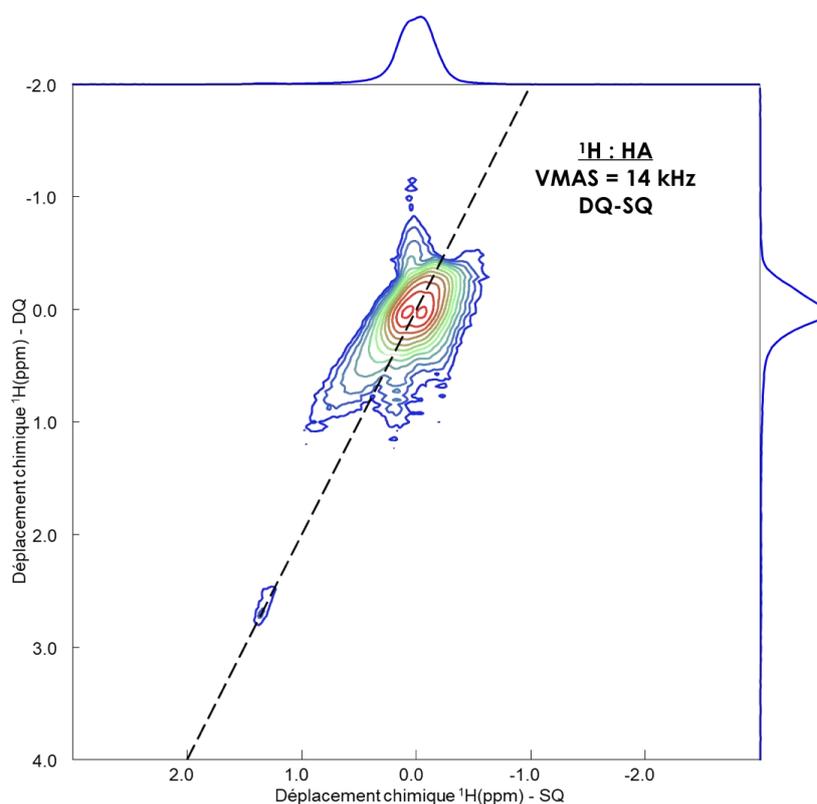


Figure CII-15 – Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQ-SQ de l'échantillon HA  
D1 = 5s ; NS = 16 ; NT = 512 ; L17 = 12

Nous remarquons la présence de deux corrélations distinctes de part et d'autre de la diagonale et aucun pic sur la diagonale, en cohérence avec les résultats de l'étude de M. Ben Osman *et al.* (1). Les déplacements chimiques correspondent sur la voie directe SQ à ceux obtenus grâce à la séquence d'échos présentée précédemment, à savoir + 0,1 ppm, que nous attribuerons aux groupes OH (1), et - 0,1 ppm, attribués à OH (3). Sachant que ces corrélations sont hors-diagonales, cela veut dire que les protons de chaque espèce OH (1) et OH (3) sont organisés avec un enchaînement entre sites dans les colonnes : OH (3) – OH (1) – OH (3) – OH (1) – OH (3) ...

L'origine de la différence entre les hydroxyles OH (1) et les hydroxyles OH (3) réside dans leur environnement chimique proche. La distance  $D$  séparant deux sites similaires OH (1) est aussi égale à celle séparant deux sites OH (3) comme le montre le schéma CII-1 ci-après. Si la distance  $d_1$  séparant un premier site OH(3) d'un site OH (1) suivant, est différente de la moitié de  $D$ , alors la distance  $d_3$ , séparant le site OH (1) du site OH (3) sera différente de  $d_1$  selon la règle  $D = d_1 + d_3$ . Dans ce cas-là, la distance entre le proton de l'hydroxyle OH (3) et l'oxygène de l'hydroxyle OH (1) sera différente de la distance

entre le proton de l'hydroxyle OH (1) et l'oxygène de l'hydroxyle OH (3) suivant. Cette différence d'environnement chimique, certes légère, entraîne la différence entre les deux sites hydroxyles.

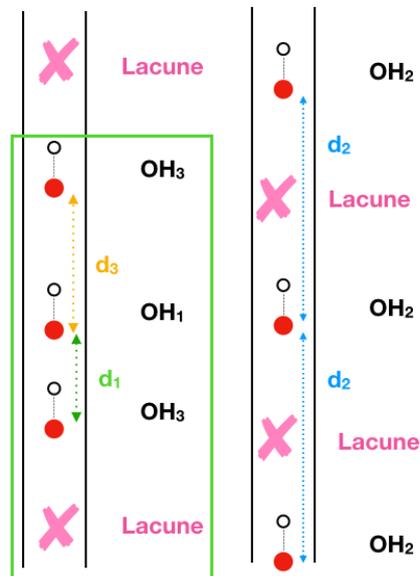


Schéma CII-1 – Schéma de l'hypothèse d'organisation des hydroxyles des colonnes en trio de deux espèces et d'une troisième espèce isolée

Or, nous avons vu précédemment que, d'un point de vue quantitatif, il semblait que l'une des deux espèces soit majoritaire par rapport à l'autre. Le rapport le plus important permettant une alternance des espèces est atteint dans le scénario où les hydroxyles sont organisés 3 par 3 et séparés par une lacune. C'est-à-dire que sur neuf sites consécutifs, nous avons une organisation de type :

Lacune – OH (3) – OH (1) – OH (3) – Lacune – OH (3) – OH (1) – OH (3) – Lacune

Cela représente des ratios de 2:1 entre les espèces d'hydroxyles (cohérent avec les simulations des spectres de la Figure CII-14) et un ratio 2:1 entre sites occupés et lacunes. Ce dernier ratio n'est néanmoins pas compatible avec les résultats de la DRX qui conduit à des taux d'occupation de 0,49 pour les sites H. Sachant que le taux d'occupation des sites hydroxyles des HAS stœchiométriques est de 0,5, cela veut dire qu'il n'y aurait que 2 % de lacunes au sein des colonnes, proportion incompatible avec la proposition précédente. En effet, le taux d'occupation de la proposition d'organisation trois par trois est de 0,375, soit un taux beaucoup plus faible que celui calculé à 0,49. Dans le Chapitre I, parmi les limites de la DRX et de l'analyse Rietveld, figurait la précision des calculs de taux d'occupation pour les hydroxyles des colonnes. En effet, ceux-ci possèdent des facteurs de forme bien plus faibles que les autres sites (calciums et phosphates), ce qui entraîne une plus grande incertitude sur les résultats calculés. Les résultats de RMN étant quantitatifs et d'incertitude moindre, ils nous poussent donc à remettre en cause les résultats de DRX obtenus précédemment. C'est pourquoi l'hypothèse d'une organisation trois par trois des hydroxyles le long des colonnes est, à ce stade, conservée.

Une autre hypothèse, consistant à remplacer la lacune dans l'organisation à neuf sites, proposée ci-avant, par une troisième espèce d'hydroxyle OH (2), permettrait à la fois

d'expliquer les résultats obtenus en DRX, l'organisation des hydroxyles proposée grâce aux résultats de la séquence DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , et les résultats des échos nous montrant la présence d'une troisième composante. Ces hydroxyles seraient alors à équidistance entre les deux sites OH (3), permettant donc de justifier leur déplacement chimique proton quasi-nul ( $\delta_{1\text{H}} = -0,01$  ppm dans les simulations) et leur « absence » de la carte DQ-SQ puisque les protons de ces hydroxyles ceux-ci auraient uniquement une corrélation avec les protons des sites OH (3) et la corrélation serait donc confondue avec les deux autres corrélations déjà discutées. L'organisation serait donc quatre protons par quatre protons du type :

OH (3) – [OH (2) – OH (3) – OH (1) – OH (3)] – [OH (2) – OH (3) – OH (1) – OH (3)] – OH (2)

La répartition des différents poids de chaque espèce protonée serait donc :  $P(\text{OH} (1)) = 25\%$  ;  $P(\text{OH} (2)) = 25\%$  ;  $P(\text{OH} (3)) = 50\%$ . Cette répartition théorique n'est pas aberrante par rapport à celle observée expérimentalement sur la Figure CII-14. Le Schéma CII-2 présente cette hypothèse ci-après.

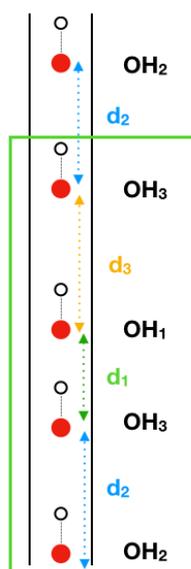


Schéma CII-2 – Schéma de l'hypothèse d'une organisation en quatuor à trois espèces proton des hydroxyles des colonnes

Nous pouvons également remarquer sur la Figure CII-15 un étalement des taches de corrélation hors de la diagonale. La notion de désordre avait été introduite dans le Chapitre I (IV-1)). Les différents types de désordres mentionnés alors ont tous pour effet d'élargir les signaux en RMN. Une organisation des hydroxyles trois par trois séparés par des lacunes pourrait présenter une certaine variabilité d'un groupement à l'autre (différence de distance entre deux sites ou de longueur de liaison hydrogène) qui se traduit par un désordre géométrique. Ce désordre serait donc observé en DQ-SQ avec un élargissement de la tache de corrélation. Cependant, les protons étant organisés en alternance, les protons légèrement différents corréleraient toujours avec ceux de l'autre espèce qui se trouveraient eux aussi très légèrement modifiés. L'étalement de la tache serait donc hors-diagonale comme observé expérimentalement.

Ce raisonnement existe aussi dans le cas de l'hypothèse de la troisième espèce d'hydroxyle OH (2) puisque cette hypothèse est basée sur le positionnement à équidistance de ces hydroxyles OH (2) par rapport aux hydroxyles OH (3), mais les distances entre les hydroxyles OH (1) et les hydroxyles OH (3) peuvent alors varier et entraîner le même type d'étalement, toujours hors-diagonale.

Enfin, nous pouvons apercevoir une corrélation sur la diagonale pour les protons dont le déplacement chimique est à 1,3 ppm. Ces protons sont donc suffisamment proches les uns des autres pour générer une tache de corrélation sur la carte DQ-SQ, mais isolés des autres espèces de proton pour ne pas voir apparaître de tache de corrélation avec les autres espèces. Cela pourrait suggérer que ces protons ne sont pas dans la structure apatitique.

### b) Expérience hétéronucléaire : $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$

Après avoir observé les corrélations entre protons et tenté de déduire une organisation générale des hydroxyles le long des colonnes, j'ai réalisé des cartes 2D hétéronucléaires  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  pour caractériser l'organisation des protons et des phosphores les uns par rapport aux autres.

La première expérience hétéronucléaire à deux dimensions, dénommée HETCOR (HETeronuclear CORrelation), basée sur la séquence de polarisation croisée, a été introduite dans le Chapitre I (IV-2-c)). Deux cartes HETCOR enregistrées à deux temps de contact (afin d'observer les possibles différences de déplacements chimiques observées en CP MAS  $^1\text{H}$ → $^{31}\text{P}$  à temps courts) différents sont présentées sur les Figures CII-16 et CII-17 ci-après.

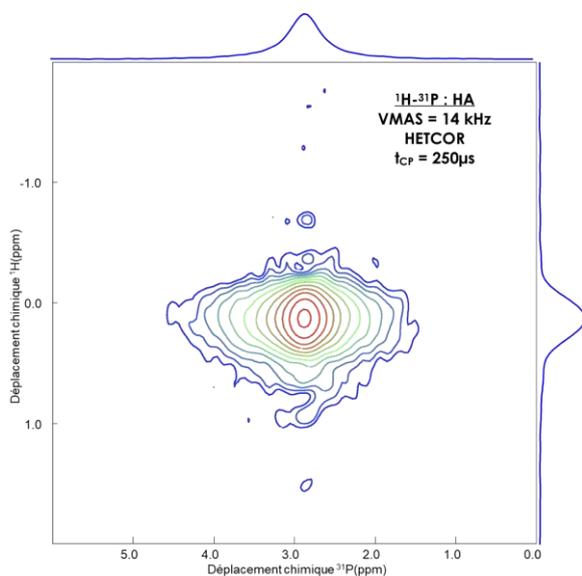


Figure CII-16 – Spectre RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR de HA obtenu pour  $t_{cp} = 250\mu\text{s}$   
D1 = 3s ; NS = 48 ; NT = 500

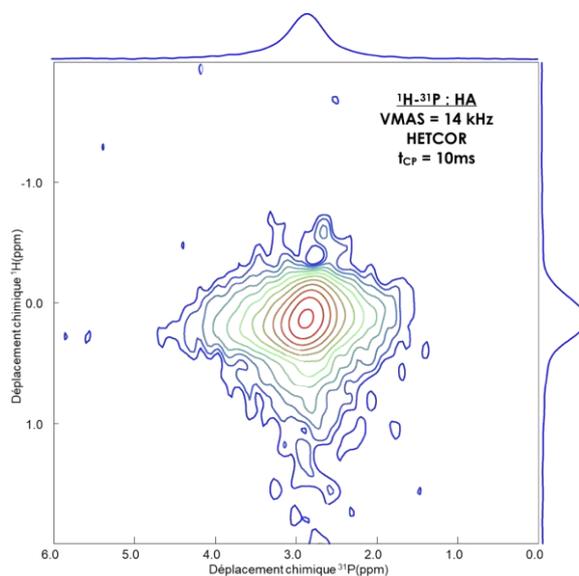


Figure CII-17 – Spectre 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR de HA obtenu pour  $t_{cp} = 10\text{ ms}$   
D1 = 3s ; NS = 48 ; NT = 500

Nous pouvons dans un premier temps faire deux remarques.

La première est l'absence de différence dans les cartes de corrélations pour les deux temps de contact, ce qui est paradoxal au vu des différences observées en CP MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ . Une seule corrélation entre les phosphates à 2,9 ppm et les protons vers 0,15 ppm est observée. L'étalement de la tache est similaire pour les deux temps de contact.

La seconde est que la corrélation proton n'est pas exactement à 0 ppm mais vers 0,15 ppm. Cette différence résulte-elle d'un aléa expérimental ou est-ce une vraie information ? Au vu des autres résultats de ce type de séquences sur les autres échantillons au cours de cette étude, la première hypothèse est retenue.

Les différentes composantes  $^1\text{H}$  précédemment révélées dans les spectres 1D, ne sont pas visibles en HETCOR, sans doute en raison d'une résolution insuffisante selon la dimension  $^1\text{H}$ , qui est indirecte dans cette séquence. Pour essayer d'accroître cette résolution, nous avons utilisé la séquence D-HMQC [97] qui a été présentée au cours du Chapitre I (IV-2)-c), et pour laquelle la détection du signal a lieu sur la voie  $^1\text{H}$ . Nous avons également utilisé la séquence Presto-III [135]. La détection du signal est sur la voie  $^{31}\text{P}$ , mais après un transfert de polarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ , cette séquence permet l'obtention d'un signal affranchi des interactions homonucléaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  tout en compensant des éventuelles anisotropies de déplacement chimique sur la voie proton [135]. Il est précisé dans l'article de référence que cette séquence tend à ne pas être performante dans le cas de distance internucléaire trop importante entre les deux noyaux. Il est de plus à souligner que les temps d'acquisition pour ces deux séquences sont plus faibles (1,5 jours et 1 jour respectivement) que ceux pour l'enregistrement d'une HETCOR (2,5 jours).

Les cartes obtenues pour HA sont présentées sur les Figures CII-18 et CII-19. Ces deux séquences, qui reposent sur des principes différents, permettent bien de montrer la présence de plusieurs composantes au sein du signal  $^1\text{H}$ . Nous observons sur la Figure CII-20 une asymétrie de la projection proton des deux cartes. Celle-ci est cependant bien plus marquée dans le cas de l'expérience Presto-III (Figure CII-18). Comme cette séquence est moins performante pour détecter des corrélations à longue distance et que la résolution obtenue pour les composantes  $^1\text{H}$  est meilleure, nous pouvons supposer que la troisième composante centrale que nous avons trouvée à 0 ppm, correspond à des protons qui se trouvent à plus grande distance des phosphates que les deux hydroxyles OH(1) et OH(3) précédemment cités.

Ces composantes  $^1\text{H}$  corrélaient avec un seul pic phosphore. Par ces expériences, nous avons pu observer que la séquence de D-HMQC peut être très utile pour sonder les proximités, tout en ayant un gain de temps d'acquisition conséquent.

A l'issue de cette étude RMN sur HA, nous avons comparé les spectres RMN 1D  $^1\text{H}$  enregistrés et les projections sur la voie  $^1\text{H}$  des différentes cartes 2D afin d'observer les différences au niveau du signal  $^1\text{H}$  selon la séquence employée (Figure CII-20).

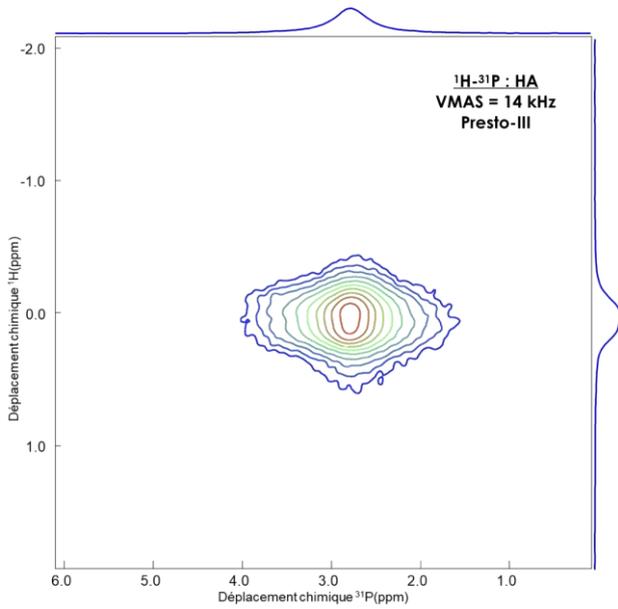


Figure CII-18- Carte Presto-III de HA  
 D1 = 3s ; NS = 48 ;  
 NT = 350 ; PLW17 = 28,2W ; PLW23 = 53,1W

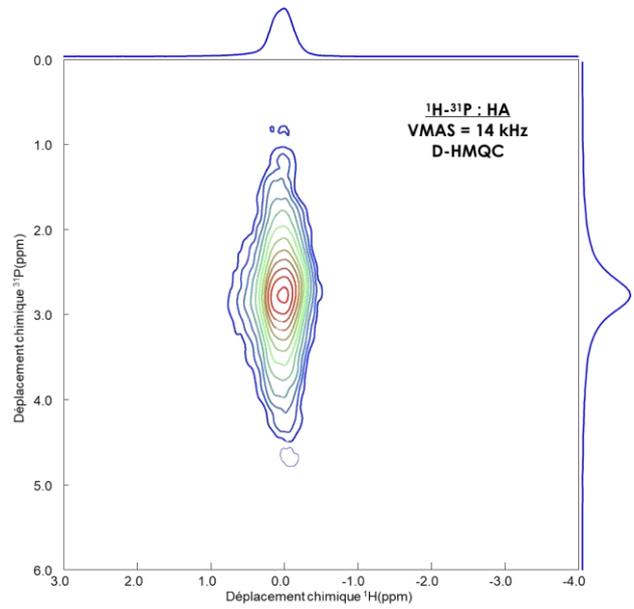


Figure CII-19- Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC de HA  
 D1 = 3s ; NS = 16 ; NT = 350 ; PLW11 = 14,1W

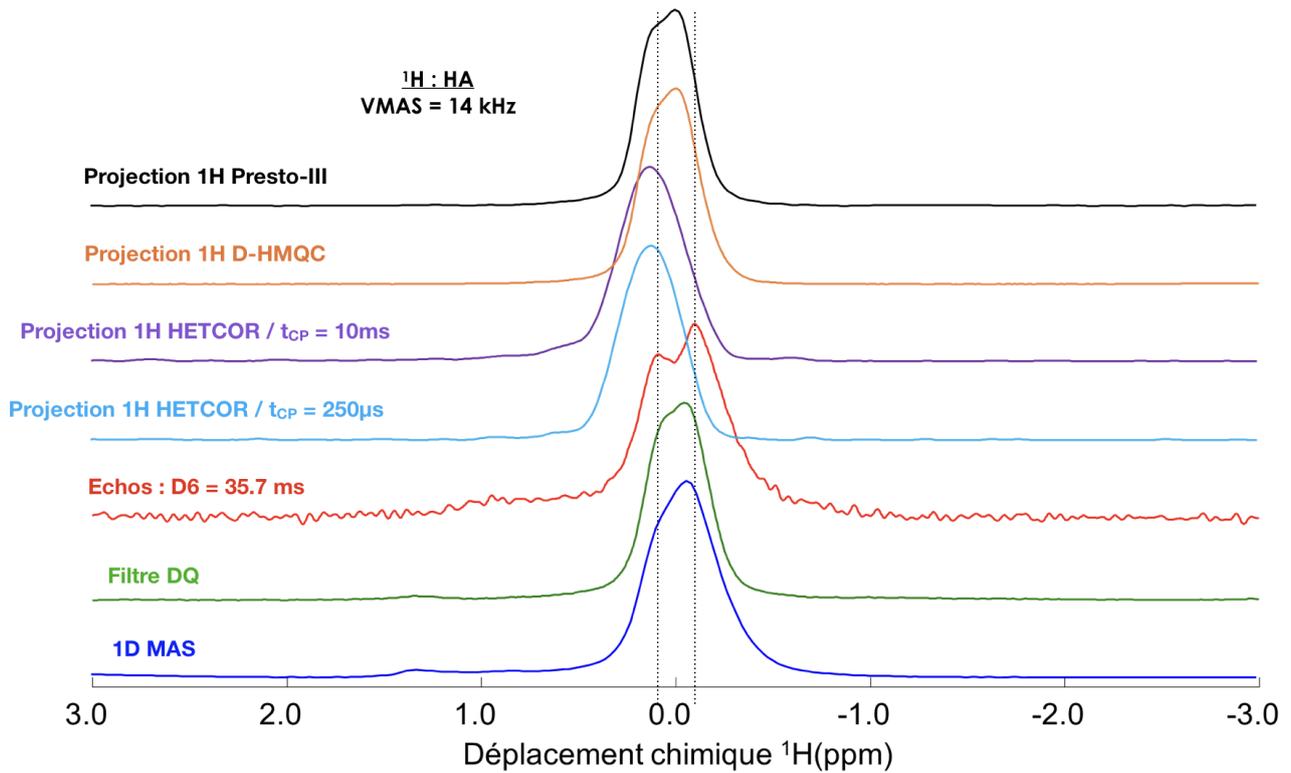


Figure CII-20 – Comparaison des spectres  $^1\text{H}$  1D et des projections sur la voie  $^1\text{H}$  des expériences 2D obtenues à partir des différentes séquences utilisées.

Nous pouvons observer qu'à l'exception des projections issues des HETCOR et présentant une légère modification de déplacement chimique, les différentes séquences utilisées ont permis de prouver l'existence de trois composantes toutes inscrites au sein du signal proton obtenu avec la séquence simple impulsion.

Après avoir réalisé ces expériences et collecté ces informations, l'objectif est de les confronter aux résultats des échantillons traités thermiquement afin d'observer si des différences apparaissent.

### III. Étude de l'impact de la calcination sur HA

Dans cette partie, nous traitons de l'impact d'un traitement thermique à haute température sur les hydroxyapatites non-substituées. D'après les résultats de DRX et d'IR, nous nous attendons à observer des résultats similaires à ceux de HA mais avec des largeurs de pics réduites de manière générale.

#### 1) RMN du Phosphore ( $^{31}\text{P}$ )

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  enregistrés en simple impulsion et en polarisation croisée sont représentés sur la Figure CII-21a pour HA-750 et la Figure CII-21b pour HA-1000. Les spectres  $^{31}\text{P}$  simple impulsion de HA, HA-750 et HA-1000 sont présentés sur la Figure CII-22.

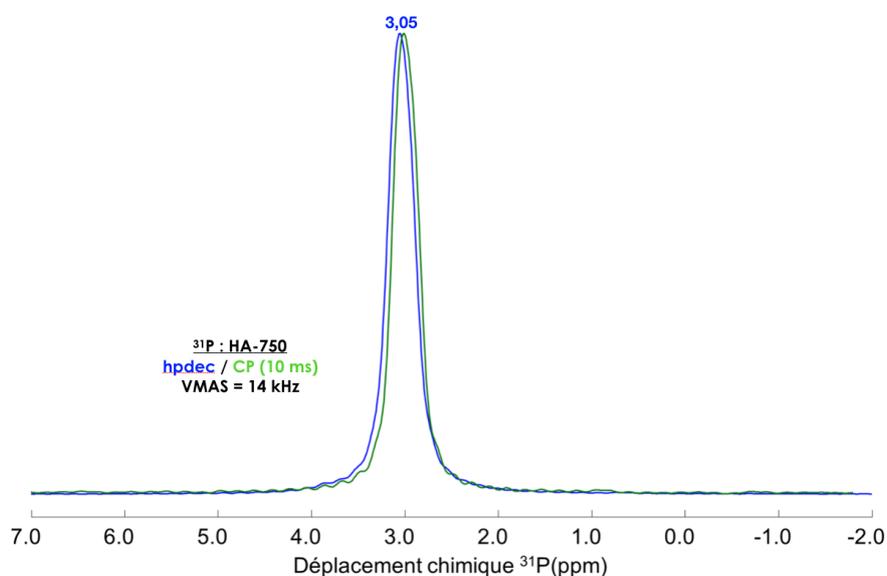


Figure CII-21a – Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (bleu) simple impulsion MAS et CP  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  (vert) de HA-750  
D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4 // CP : D1 = 5s ; P15 = 10 ms ; NS = 2000

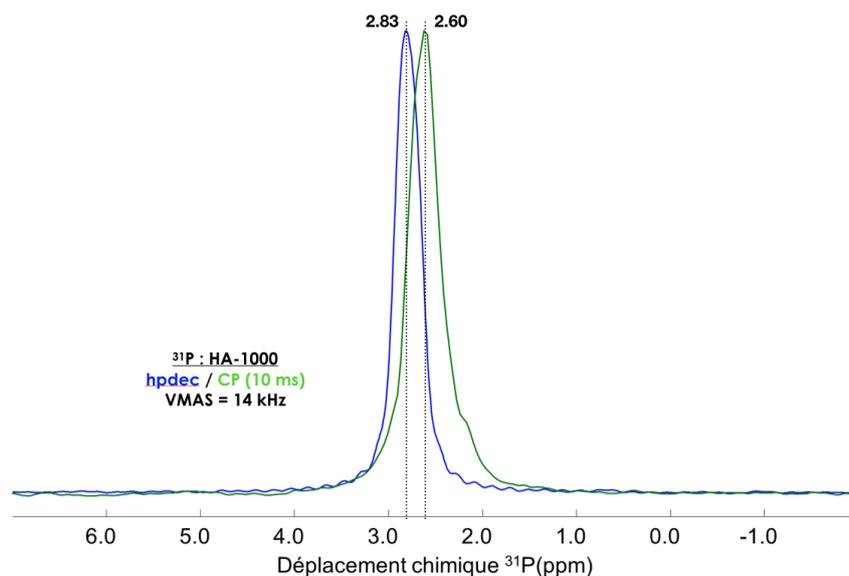


Figure CII-21b – Spectres  $^{31}\text{P}$  simple impulsion MAS (bleu) et CP  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  (vert) de HA-1000  
 D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4 // CP : D1 = 5s ; P15 = 10 ms ; NS = 2000

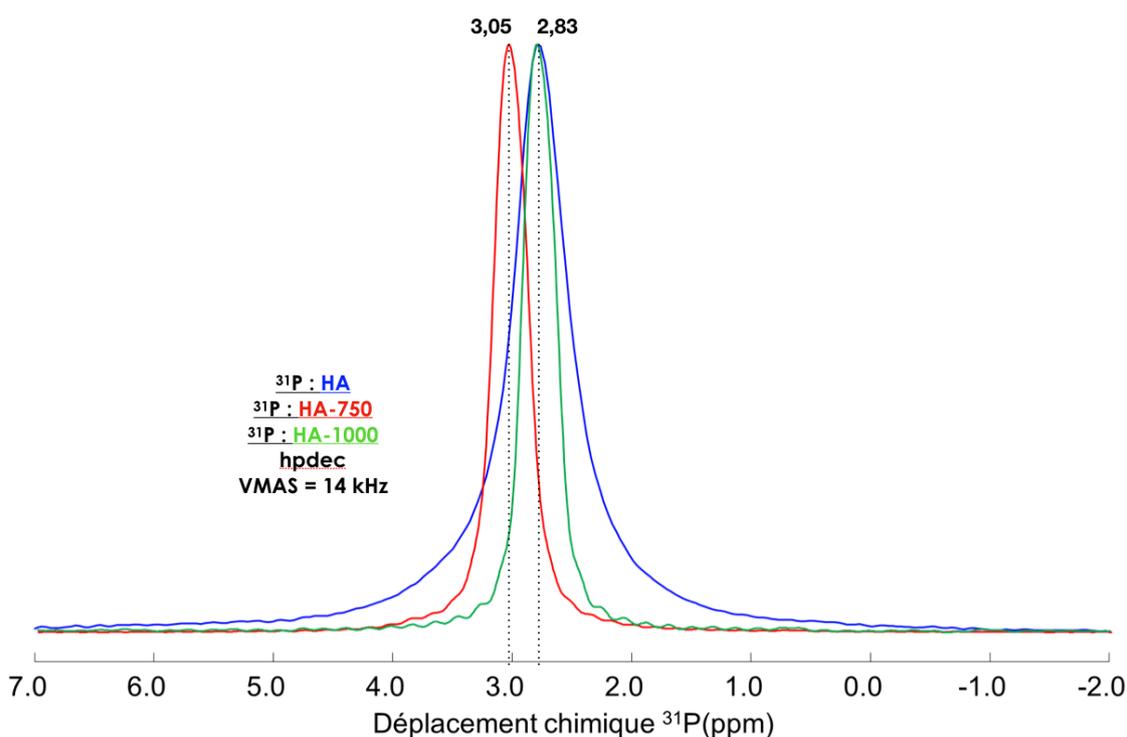


Figure CII-22 – Spectres 1D MAS  $^{31}\text{P}$  de HA (bleu), HA-750 (rouge), HA-1000 (vert)  
 D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4

Nous observons pour HA-750, un déplacement chimique cohérent avec la littérature (3,0 ppm) avec très peu de différence observée entre le spectre CP  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  (vert) et le spectre simple impulsion (bleu). Les valeurs de déplacements chimiques observées pour HA-750 en CP MAS  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 3,03$  ppm) sont différentes de celles de HA ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 2,77$  ppm) et HA-1000 ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 2,60$  ppm). Cette différence peut être mise en relation avec l'observation effectuée en spectroscopie IR où dans le cas de HA-750 les

bandes des groupements phosphates étaient bien plus larges que dans le cas de HA et HA-1000. L'élargissement des bandes IR, traduisant une réduction possible de l'ordre local autour des groupements phosphates, n'est pas en accord avec la réduction de la largeur de raie du phosphore en RMN du solide (91,2 Hz pour HA-750 contre 274,3 Hz pour HA). Cette dernière tend plutôt à confirmer les résultats d'accroissement de l'ordre local observés en DRX.

La différence de déplacement chimique peut traduire une modification dans l'environnement des phosphates qui n'est pas incompatible avec une amélioration de l'ordre local. Les spectres enregistrés pour différents temps de contact sont présentés sur la Figure CII-23 ci-après. Ceux-ci montrent une légère différence de déplacement chimique entre les temps courts et longs avec, à l'opposé de HA, une variation de déplacement chimique positive (2,91 vers 3,06 ppm). Il est intéressant de remarquer que le second signal observé ici à temps de contact court correspond à la même valeur que celui observé aux mêmes temps pour HA. Ce résultat confirme la présence d'un second environnement phosphate plus proche spatialement des protons.

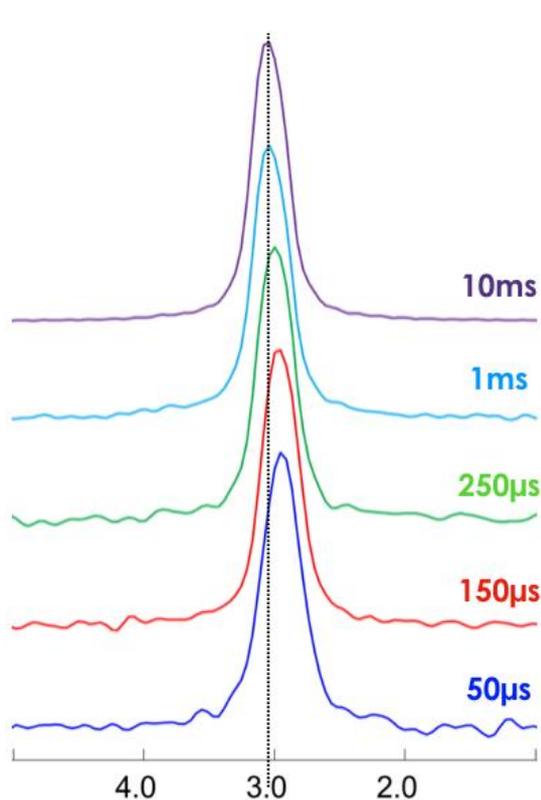


Figure CII-23 – Spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS de HA-750  
D1 = 5s ; NS = 2000

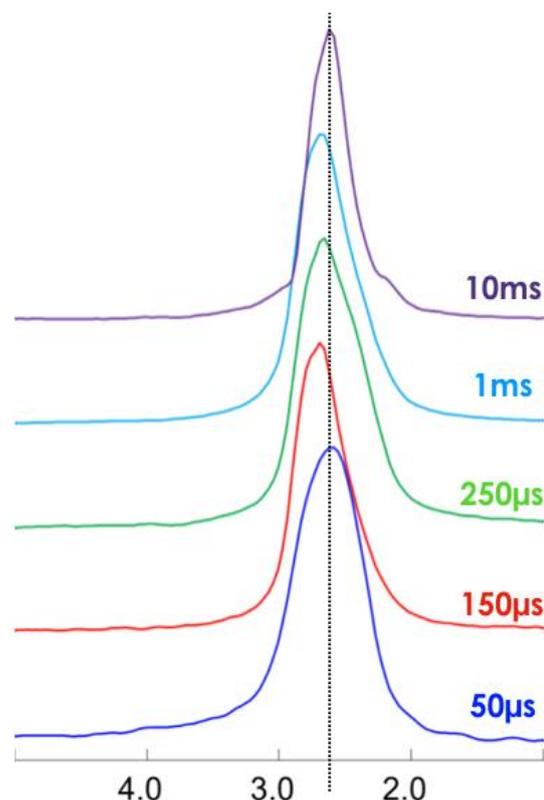


Figure CII-24 – Spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP de HA-1000

Cependant, ces valeurs de déplacement chimique correspondant aux temps de contact courts ne sont pas observées dans le cas de HA-750. La Figure CII-24 ci-avant présentant les résultats aux différents temps de contact pour HA-1000, nous n'observons pas de modifications du déplacement chimique mais une différence de forme du spectre, laissant penser à l'existence de deux composantes mais bien moins différentes que dans les cas

étudiés précédemment. Nous observons cependant une valeur du déplacement chimique en CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  pour HA-1000 (2,60 ppm) très différente de celle observée en simple impulsion sur la Figure CII-22 (2,83 ppm).

Cette différence est importante et peut s'expliquer de plusieurs manières. La première est expérimentale et correspondrait à un mauvais réglage de la référence entraînant un décalage observé mais non-réel. Ceci est exclu car les deux expériences ont été réalisées sur le même instrument et réglages à quelques minutes d'écart. Les deux déplacements ont alors été observés pour HA et HA-1000.

La seconde est d'ordre structural et serait due au fait que les phosphates observés dans l'expérience simple impulsion, pour HA-750, sont majoritairement éloignés spatialement des protons pour justifier une forte réduction de la composante observée en simple impulsion à 2,83 ppm. Cependant comment expliquer que ces phosphates si proches en terme de déplacement chimique de ceux de HA aient une distance si grande aux protons ?

## 2) RMN ( $^1\text{H}$ )

### a) RMN 1D MAS

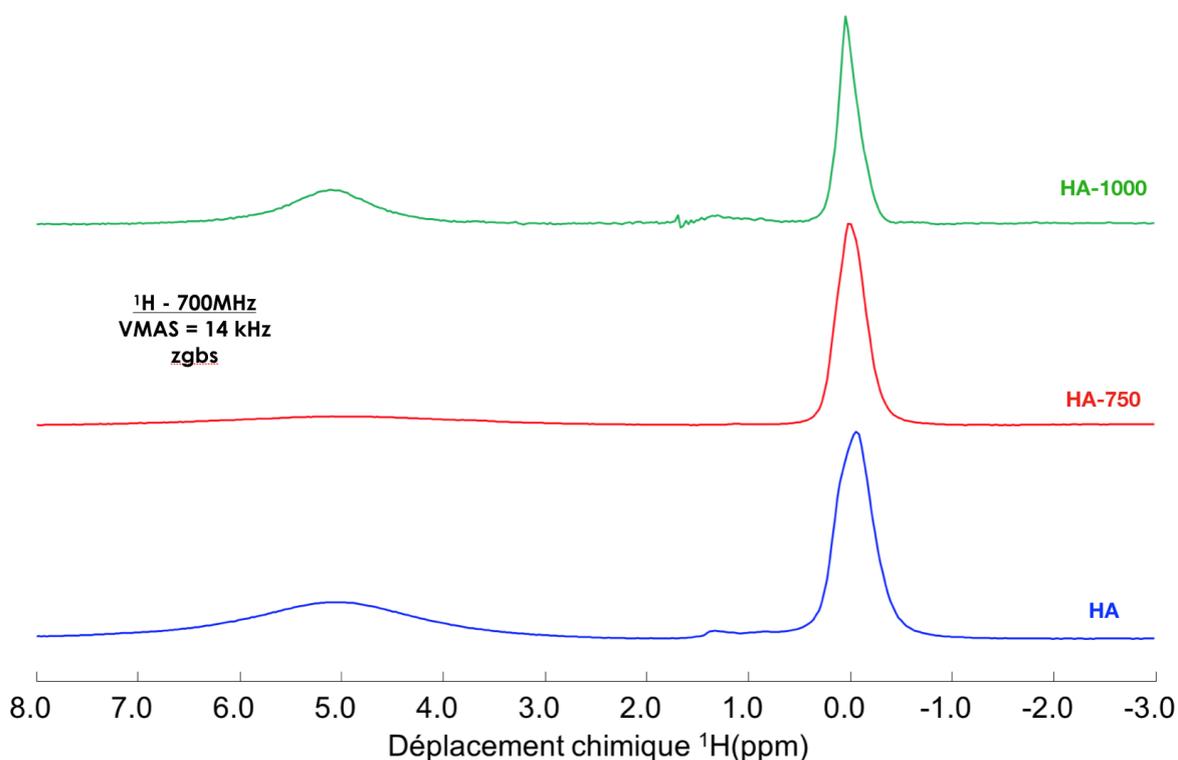


Figure CII-25 – Spectres simple impulsion  $^1\text{H}$  de HA (bleue), HA-750 (rouge) et HA-1000 (verte)

La Figure CII-17 représente les spectres  $^1\text{H}$  des échantillons HA, HA-750 et HA-1000 enregistrés en simple impulsion. On peut remarquer que l'asymétrie du pic central observée pour HA disparaît avec les traitements thermiques, tandis que le signal issu de l'eau adsorbée a très fortement diminué, bien plus que dans le cas de HA-1000 (Figure CII-25). Il faut toutefois noter la différence d'âge entre les échantillons. En effet l'échantillon HA-750 a été synthétisé en 2021, cinq ans après tous les autres échantillons de ces travaux de thèse. Il a donc été beaucoup moins exposé à l'atmosphère ambiante et a donc

moins pu réadsorber de l'eau après sa synthèse, *a contrario* de HA et HA-1000. Cela explique donc la présence plus importante d'eau dans HA-1000 par rapport à HA-750 malgré le traitement thermique plus important.

Un autre point à remarquer est la réduction des pics situés à 0,8 et 1,3 ppm. En effet ceux-ci sont d'intensité relative moindre à la fois dans HA-750 et dans HA-1000 comparativement à HA. Néanmoins, ceux-ci n'ont pas entièrement disparu, ce qui est une information à intégrer dans l'objectif de leur attribution.

Le traitement thermique a donc éliminé l'eau adsorbée tout en semblant *a priori* organiser de manière plus ordonnée les protons au sein des colonnes. Bien que le signal proton central vers 0 ppm ne montre plus d'asymétrie, nous allons utiliser la séquence d'échos pour comparer à HA et confirmer l'unicité du signal central.

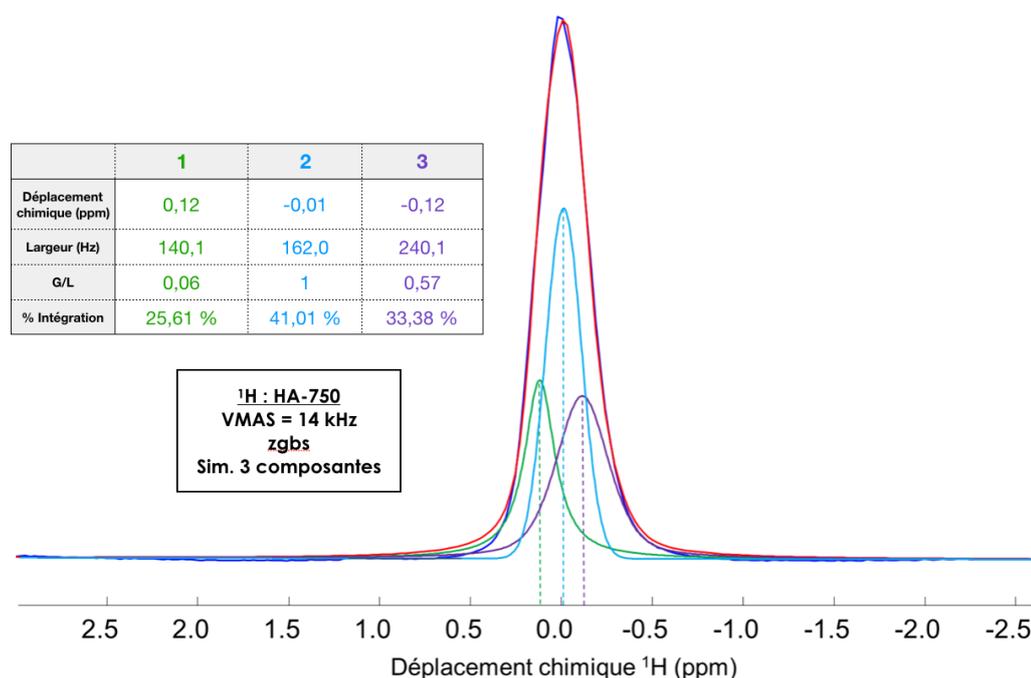


Figure CII-26 – Simulation du spectre RMN simple impulsion de HA-750 en utilisant les données issues des simulations des spectres de HA enregistrés avec la séquence d'échos

La Figure CII-26 présente la simulation du spectre simple impulsion de HA-750 (Figure CII-25) avec les trois composantes issues de la simulation des spectres de HA (figures CII-12 & CII-13). Le résultat de la simulation est satisfaisant.

| Composante                  | 1       | 2       | 3       |
|-----------------------------|---------|---------|---------|
| % dans HA (Fig. CII-14)     | 25,08 % | 14,77 % | 60,16 % |
| % dans HA-750 (Fig. CII-26) | 25,61 % | 41,01 % | 33,38 % |

Tableau CII-5 – Proportion des intégrales de chaque composante simulée pour HA et HA-750

La simulation à trois composantes (Figure CII-26) présente des différences dans les poids des intégrales de chaque composante par rapport à celle de HA (Figure CII-14), ces différences sont listées dans le Tableau CII-5. La composante négative (Comp. 3) était

majoritaire dans le spectre simple impulsion de HA (60,16%), ce qui n'est plus le cas dans HA-750 où elle ne représente plus qu'un tiers (33,38%). La composante positive (Comp. 1) présente quant à elle une intégrale constante avec 25,08 % dans HA et 25,61 % dans HA-750. Cette constance est intéressante puisqu'elle est contraire à la réduction de la composante 1 avec laquelle celle-ci est appariée en DQ-SQ sur HA (Figure CII-15), il est utile de rappeler que les OH (1) et OH (3) corrélaient ensemble sur cette carte.

Nous avons même un certain équilibre (25,61 % contre 33,38 % pour HA-750 au lieu de 25,08 % contre 60,16 % pour HA) entre les deux composantes pouvant laisser supposer une organisation des hydroxyles non-plus par trio mais par paires bien ordonnées. La composante centrale (Comp. 2) passe de minoritaire dans l'échantillon HA (14,77 %) à majoritaire dans HA-750 (41,01 %). Le traitement thermique a donc tendance, *a priori*, à favoriser les environnements du type de la composante centrale.

Nous allons vérifier si nous pouvons de nouveau affirmer que nous avons la présence de trois composantes au sein du pic central proton pour HA-750 et HA-1000.

### b) Séquence d'échos de Hahn

La Figure CII-27, qui regroupe les résultats pour HA-750, montre une décomposition en plusieurs composantes à nouveau. Le temps d'écho nécessaire pour faire apparaître les différentes composantes du signal proton est bien moindre que dans le cas de HA ( $T_{\text{échos}} \geq 25$  ms).

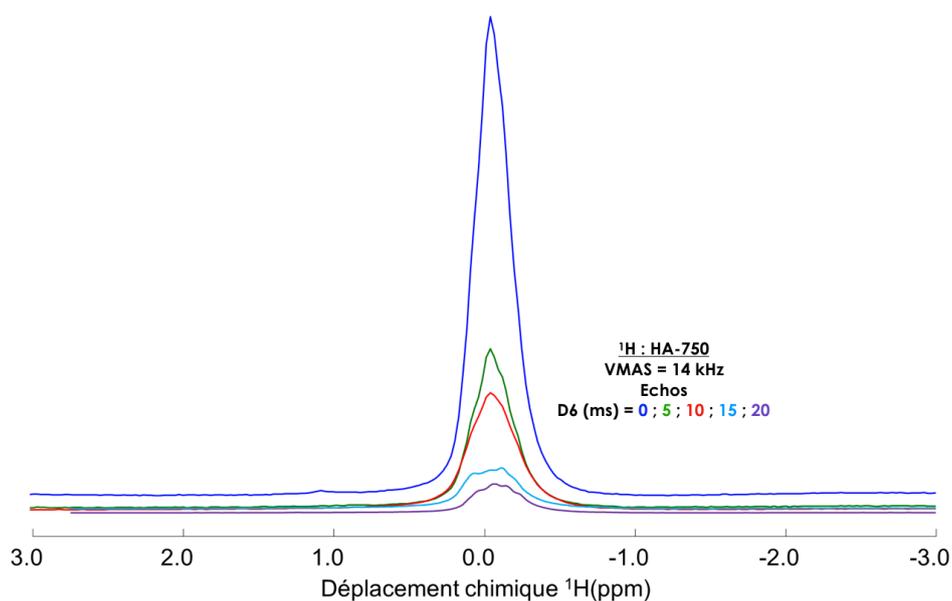


Figure CII-27 - Spectres obtenus à partir de la séquence d'échos pour HA-750  
D1 = 5s ; NS = 2400

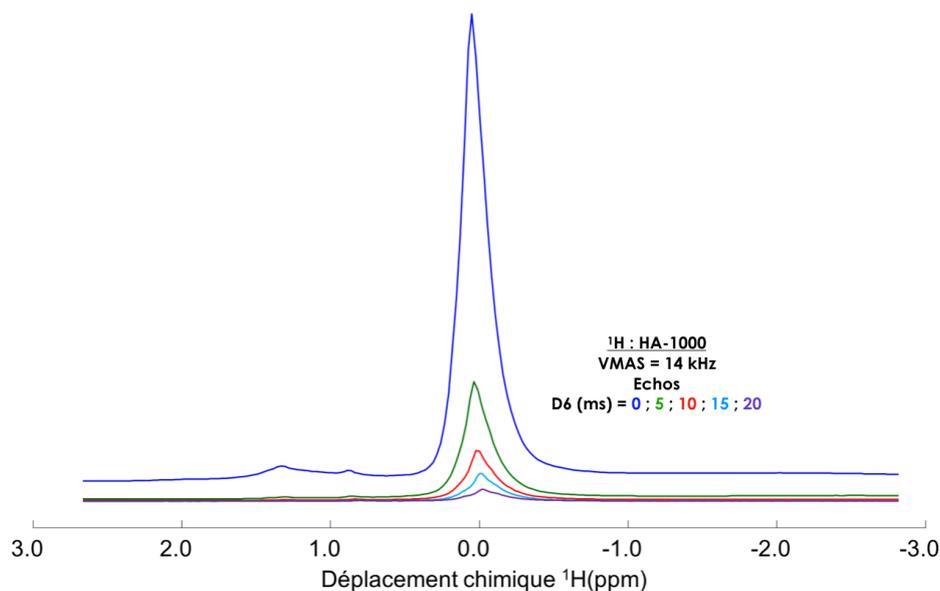


Figure CII-28 - Spectres obtenus à partir de la séquence d'échos pour HA-1000  
D1 = 5s ; NS = 2400

Les deux simulations (Figures CII-29 & CII-30) montrent la présence de quatre composantes au sein du signal  $^1\text{H}$ . Nous retrouvons les trois observées précédemment dans le cas de HA (pics 1 à 3) avec de très légères variations du déplacement chimique 0,10 au lieu de 0,12 ppm, -0,03 au lieu de -0,01 ppm et -0,13 au lieu de -0,12 ppm dans HA. Ces trois composantes présentent d'ailleurs des  $T_2^*$  différents de ceux de HA (Figures CII-12 à CII-14). Dans le cas de HA, la valeur de  $T_2^*$  (Pic 3) est de 10,16 ms au lieu de 13,34 ms pour la même composante 1 dans le cas de HA-750. Pour cette composante, nous observons une augmentation du  $T_2^*$ , *a contrario* des composantes 2 et 3 de HA-750 qui présentent une diminution de leur temps caractéristique par rapport aux mêmes composantes de HA. Nous passons de 5,66 ms pour la composante centrale ( $\delta_{1\text{H}} \approx 0,0$  ppm) pour HA à 4,35 ms pour HA-750. Mais la réduction la plus importante concerne la composante négative ( $\delta_{1\text{H}} \approx -0,12$  ppm) qui passe de 9,00 ms pour HA à 4,47 ms pour HA-750.

De plus, au-delà de ces variations de temps de relaxation, un point très important apparaît grâce à ces simulations. La présence d'une quatrième composante est confirmée pour HA-750, caractérisée par une valeur de  $T_2^*$  de 7,49 ms, intermédiaire entre les temps des autres composantes. L'apparition de cette composante peut donc être rattachée au traitement thermique.

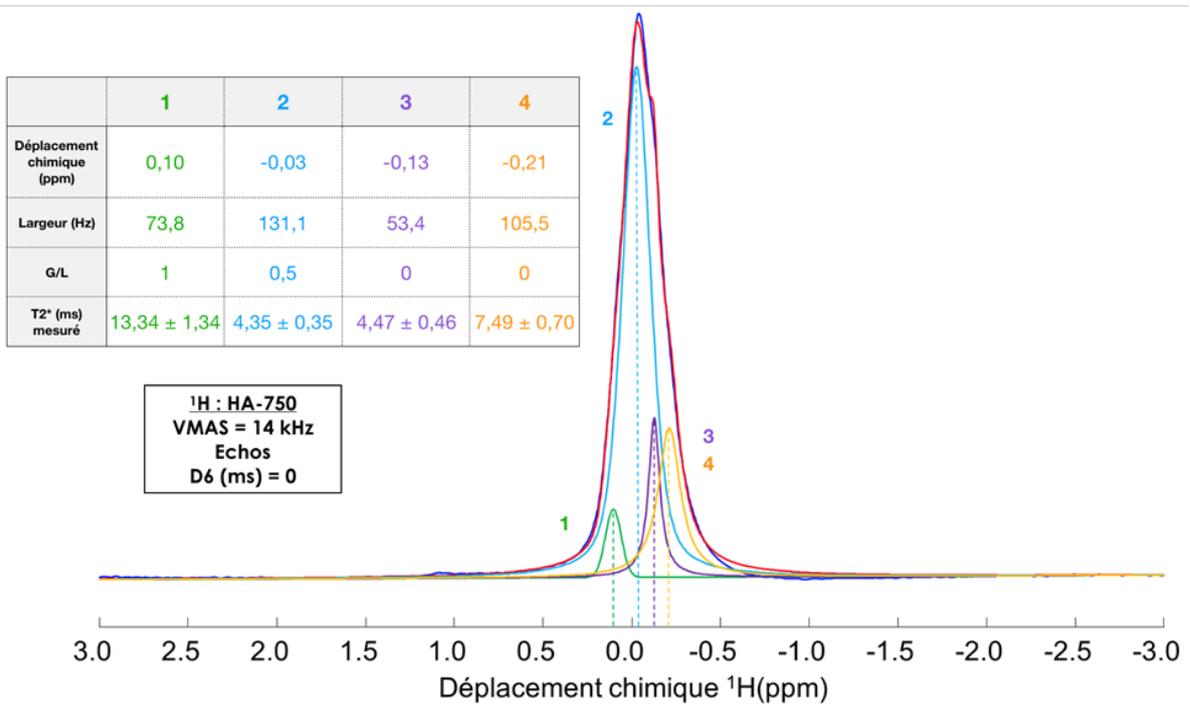


Figure CII-29 - Simulation du spectre de HA-750 obtenu pour  $T_{ech} = 0,0$  ms

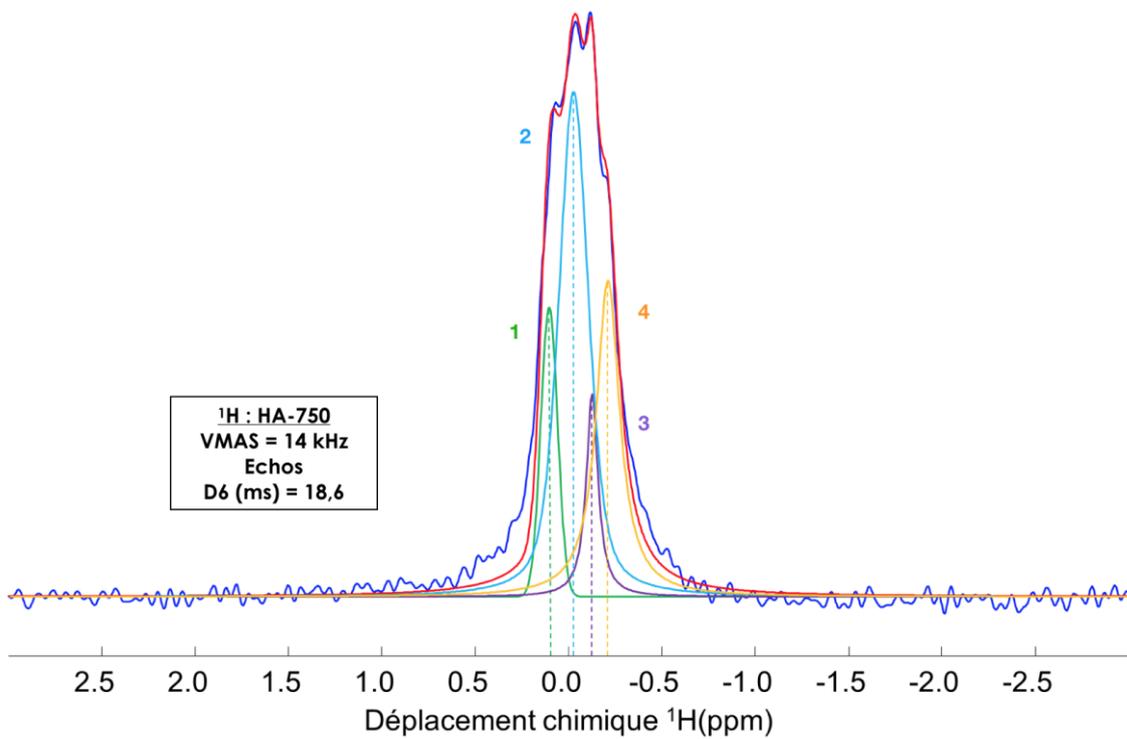


Figure CII-30 - Simulation du spectre de HA-750 obtenu pour  $T_{ech} = 18,6$  ms

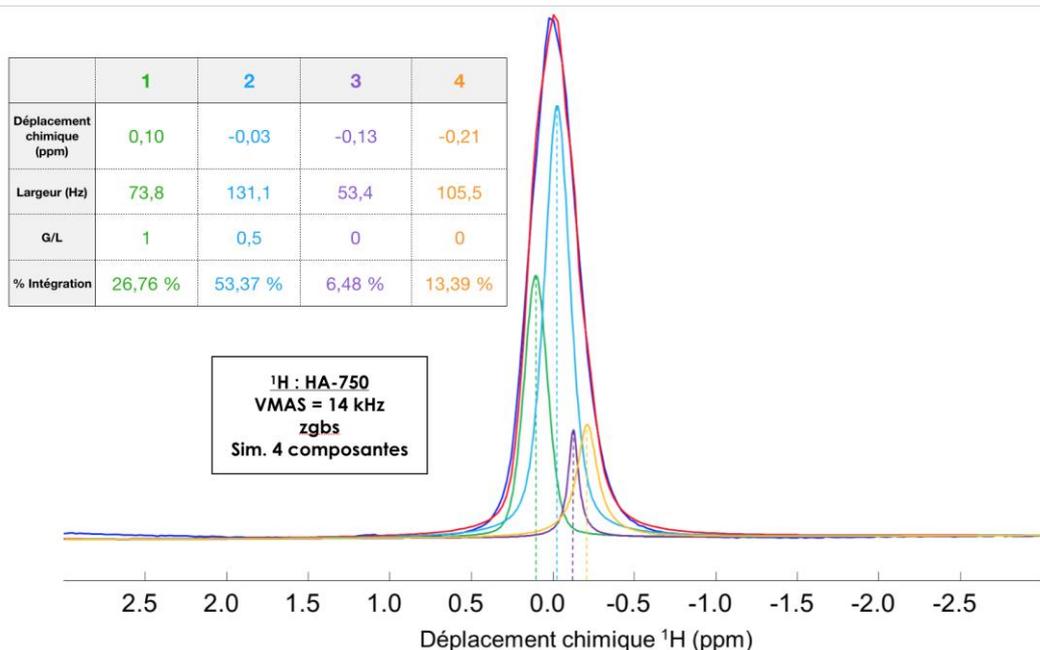


Figure CII-31 – Simulation du spectre RMN simple impulsion de HA-750 en utilisant les données issues des simulations des spectres de HA-750 enregistrés avec la séquence d'échos.

La simulation avec quatre composantes (Figure CII-31) présente elle aussi, à l'instar de celle réalisée à trois composantes précédemment (Figure CII-26), des différences par rapport à celle d'HA.

| Composante   | 1       | 2       | 3       | 4       |
|--|---------|---------|---------|---------|
| % dans HA (Fig. CII-14)                                  | 25,08 % | 14,77 % | 60,16 % | ∅       |
| % dans HA-750 – Simulation à 3 composantes (Fig. CII-26) | 25,61 % | 41,01 % | 33,38 % | ∅       |
| % dans HA-750 – Simulation à 4 composantes (Fig. CII-31) | 26,76 % | 53,37 % | 6,48 %  | 13,39 % |

Tableau CII-6 – Proportion des intégrales de chaque composante simulée pour HA et HA-750

On observe donc, au travers du Tableau CII-6 que la composante négative (Comp. 3), majoritaire dans le spectre simple impulsion de HA (60,16 %), devient très minoritaire (6,48 %). La réduction est très forte et le signal est divisé par neuf. La composante positive (Comp. 1) présente une intégrale constante : 25,08 % dans HA, 26,76 % dans HA-750. Nous avons cette fois-ci un rapport 1:4 entre ces deux composantes, bien différent du rapport 2,4:1 obtenu dans HA. L'organisation serait donc tout à fait différente d'une organisation par paire ou trio d'hydroxyles. L'appariement des deux environnements n'est plus envisagé au vu du rapport entre les deux composantes. La composante centrale (Comp. 2) passe, dans ce cas-là aussi, de minoritaire dans l'échantillon HA (14,77 %) à majoritaire dans HA-750 (53,37 %). Ce résultat semble lui aussi conforter la réorganisation des hydroxyles en favorisant l'un des environnements par rapport aux autres.

Nous pouvons donc supposer que l'environnement des protons de la composante centrale est favorisé par les traitements thermiques, tandis que l'environnement situé aux bords de

l'organisation en trio (OH (3) dans la partie portant sur HA) des hydroxyles dans HA est défavorisé.

Si nous reprenons l'hypothèse de l'organisation à 4 protons qui impliquait une répartition des protons avec OH (1) représentant 25% des protons, OH (2) 25% et OH (3) 50%, nous pouvons remarquer que la répartition n'est plus du tout en accord avec celle théorique concernant OH (2) et OH (3). Cela nous permet de conclure que l'organisation des hydroxyles le long des colonnes est bien modifiée dans HA-750.

Dans le cas de HA-1000, nous observons sur la Figure CII-28 que l'existence de plusieurs composantes au sein du signal proton est beaucoup moins nette que dans le cas de HA. Malgré des conditions expérimentales similaires pour les différents échantillons, le signal obtenu dans le cas de HA-1000 est beaucoup moins résolu. Ce signal est plus complexe à ajuster, les ajustements réalisés n'ont pas été suffisamment proches des résultats de l'expérience pour simuler la présence ou non des composantes observées dans le cas de HA et HA-750.

### c) Conclusions

Nous avons pu montrer que le traitement thermique modifie l'organisation des hydroxyles le long des colonnes, notamment dans l'échantillon HA-750.

Si les simulations à trois composantes reprenant celles de HA ont été satisfaisantes, les résultats de la séquence d'échos de Hahn nous ont permis de montrer la présence d'une quatrième composante. La majorité des poids des quatre composantes sont différents de ceux observés dans le cas de HA, montrant ces modifications organisationnelles. Afin de mieux les étudier, nous allons réaliser des expériences 2D et tenter de progresser vers la compréhension de cette nouvelle organisation.

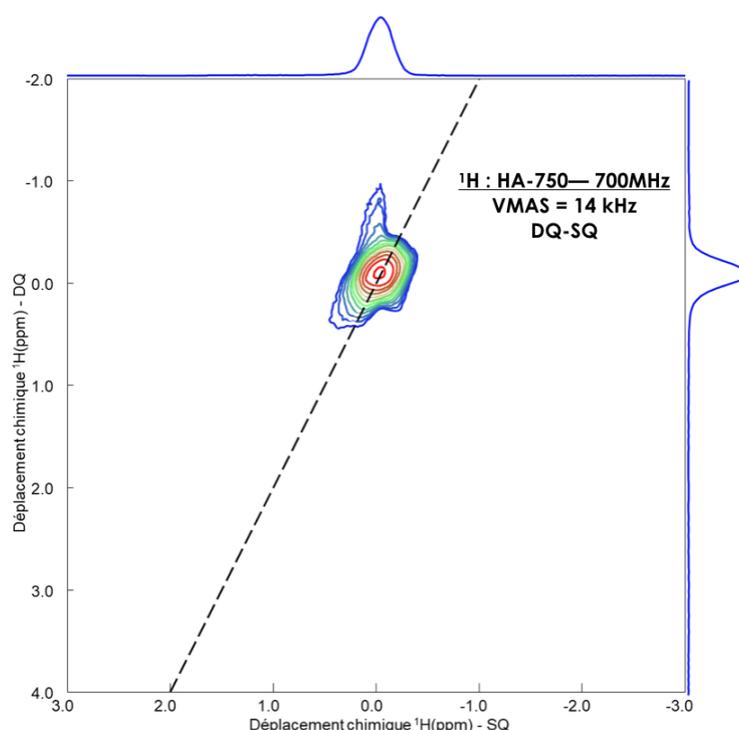
## 3) RMN multidimensionnelle

### a) RMN $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

La Figure CII-32 ci-contre montre la carte 2D DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  obtenue dans le cas du HA-750, tandis que la Figure CII-33 ci-après présente celle de HA-1000. Plusieurs différences sont observées par rapport à HA (Figure CII-15). À noter qu'un découplage sur la voie phosphore a été appliqué durant l'acquisition des cartes.

Figure CII-32 – Carte DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de HA-750

D1 = 5s ; NS = 16 ; NT = 512 ; L17 = 12



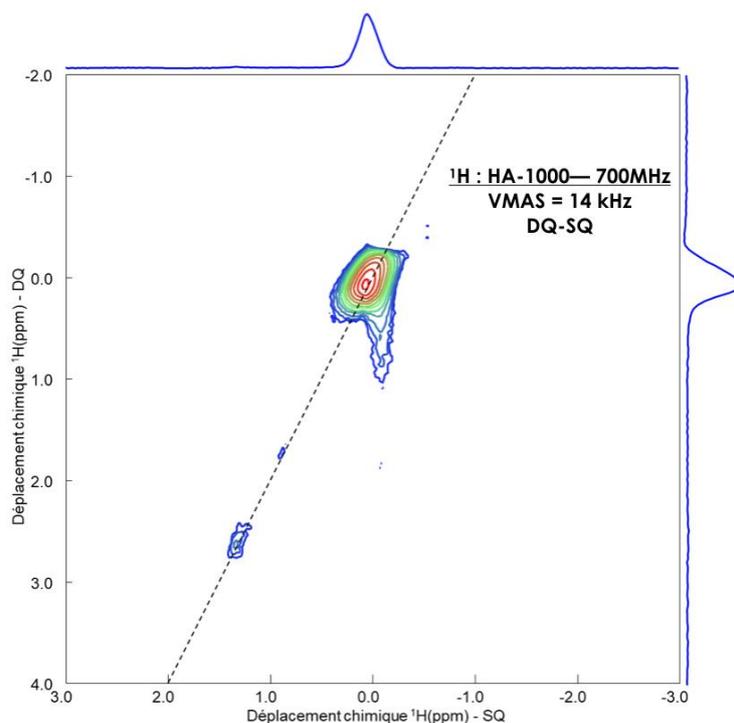


Figure CII-33 – Carte DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de HA-1000  
 D1 = 5s ; NS = 16 ; NT = 512 ; L17 = 12

La première observation, dans les deux cas, correspond à la disparition des deux corrélations de part et d'autre de la diagonale vers  $\pm 0,1$  ppm selon la voie SQ. Elles sont remplacées par une corrélation plus large les englobant probablement puisque les deux pics impliqués dans cette corrélation pour HA semblent toujours présents, d'après les résultats obtenus lors des expériences d'écho de Hahn. La composante centrale (OH (2)) vers 0,0 ppm est probablement celle englobant toutes les autres puisque le sommet de la tache de corrélation est presque à 0,0 ppm sur la diagonale. Ce résultat traduit une différence dans l'organisation des hydroxyles au sein des colonnes après le traitement thermique. En effet, la composante centrale est majoritaire dans l'échantillon HA-750 comme nous l'avons vu grâce à la séquence des échos.

L'absence des corrélations de part et d'autre de la diagonale montrant l'organisation en trio des hydroxyles peut aussi être justifiée par la très forte réduction de ces trios. En effet, la forte réduction de la composante négative ( $\delta_{1\text{H}} = -0,12$  ppm) observée dans la simulation à quatre composantes (Figure CII-31) réduirait massivement ces corrélations. Ces résultats sont donc cohérents avec l'hypothèse de la présence d'un troisième type d'hydroxyle (OH (3) dans la partie portant sur HA) séparant les trios d'hydroxyles. Le cumul de ces deux faits entraîne donc bien la disparition de ces corrélations au profit de la corrélation centrale sur la diagonale entre les protons de la composante centrale (OH (3)). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les hydroxyles dans HA-750 sont organisés de manière très régulière avec la même distance entre eux dans ces domaines amenant donc la composante centrale de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 0,0$  ppm et sa corrélation sur la diagonale en DQ-SQ.

La seconde observation est qu'aucune autre corrélation n'est clairement observée qui mette en jeu les petits pics de la zone [0,8 ; 1,3] ppm ou bien la quatrième composante observée à -0,2 ppm grâce aux expériences d'échos de Hahn sur HA-750. Les premiers ont déjà une présence réduite sur le spectre simple impulsion, ce qui peut justifier leur absence sur la carte de corrélation DQ-SQ. Nous pouvons cependant supposer qu'ils sont toujours présents dans HA-750 puisqu'en effet leurs corrélations respectives sont observées dans le cas de HA-1000. De nouveau, nous pouvons comprendre que ces deux espèces protonées sont dans des zones non-apatitiques du matériau *a priori*, puisqu'aucune corrélation avec les protons et/ou les phosphores apatitiques n'est relevée, comme nous le verrons par la suite.

La dernière observation concerne l'étalement de la tache de corrélation centrale qui est plus faible pour les deux échantillons traités thermiquement que dans le cas de HA. Cela confirme encore une fois la réduction du désordre par le traitement thermique.

### b) RMN $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$

Les cartes 2D D-HMQC et HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  sont présentées ci-après sur les Figures CII-34 à CII-36 respectivement.

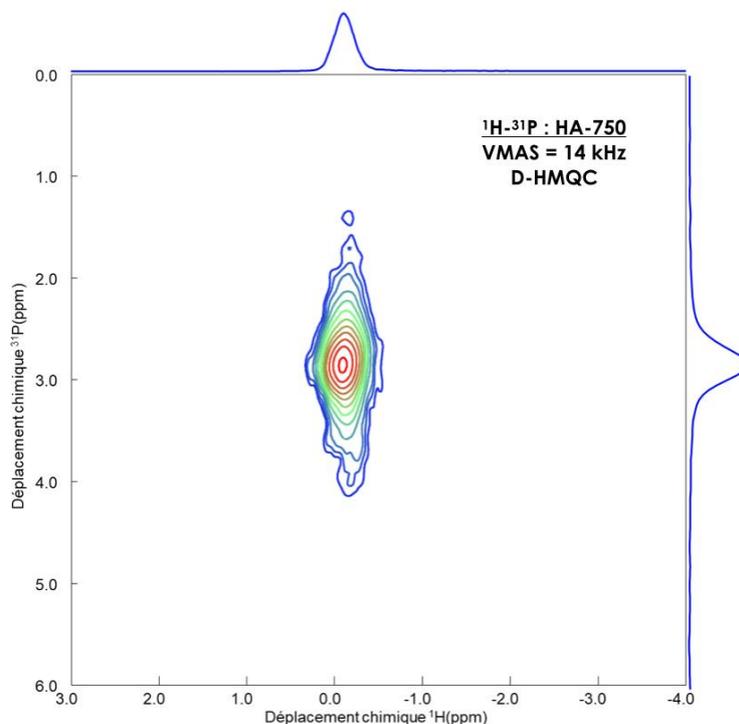
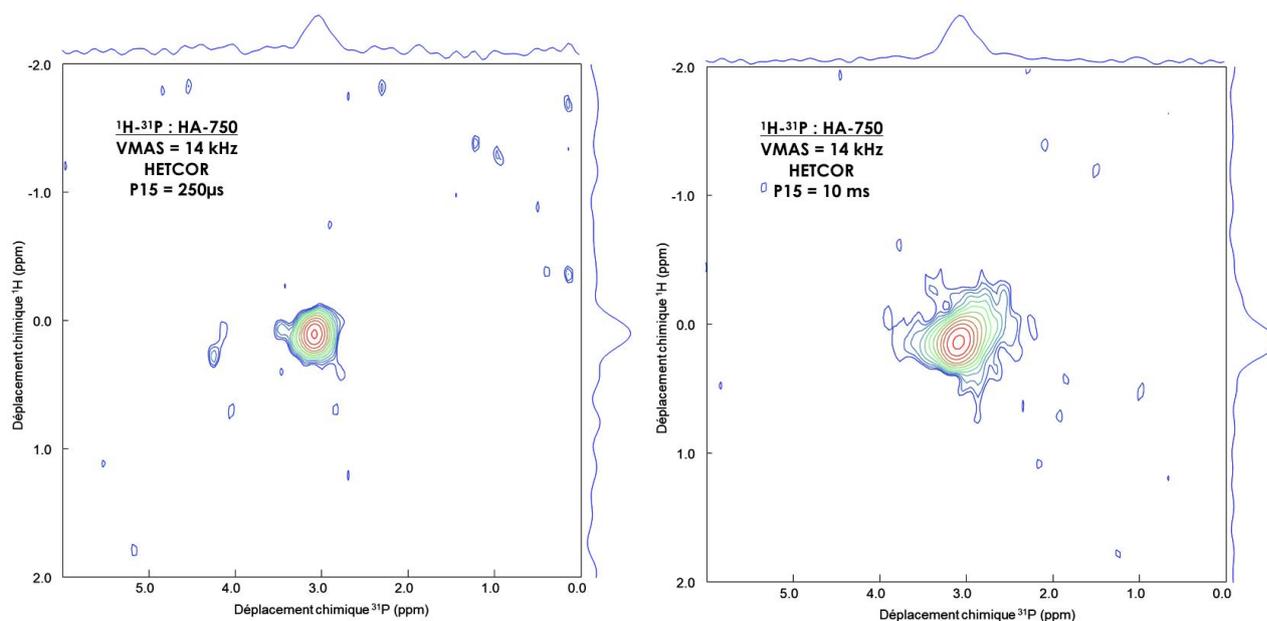


Figure CII-34 – Carte D-HMQC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  de HA-750  
D1 = 3s ; NS = 16 ; NT = 350 ; PLW11 = 14,1W



Figures CII-35 & CII-36 – Spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$   
 HETCOR MAS avec  $P15 = 250 \mu\text{s}$  (gauche) et  $T_{\text{cont}} =$   
 $10 \text{ ms}$  (droite)  
 $D1 = 3\text{s}$  ;  $NS = 48$  ;  $NT = 500$

Comme attendu, en première observation nous retrouvons une corrélation principale entre sites phosphore ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 3,0 \text{ ppm}$ ) et proton ( $\delta_{^1\text{H}} = 0,0 \text{ ppm}$  pour la D-HMQC et  $\delta_{^1\text{H}} = 0,15 \text{ ppm}$  pour les HETCORs) dans les trois expériences.

La seconde concerne la Figure CII-35 où nous observons une autre corrélation située vers  $\delta_{^1\text{H}} = 0,25 \text{ ppm}$  et  $\delta_{^{31}\text{P}} = 4,2 \text{ ppm}$ . Cette corrélation n'était pas prédite puisqu'aucun signal n'était observé, même à temps courts, en CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ . Cette corrélation disparaît à temps long (Figure CII-36) et n'apparaît pas en D-HMQC (Figure CII-34). Est-ce que ces protons, non observés précédemment, sont situés en surface dans des mailles incomplètes, justifiant l'environnement différent des phosphores ? Nous n'avons pas assez d'informations à ce stade pour conclure de manière certaine.

La Figure CII-37 présente la carte D-HMQC  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  pour l'échantillon HA-1000.

La corrélation principale entre phosphore ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 2,8 \text{ ppm}$ ) et proton ( $\delta_{^1\text{H}} = 0,0 \text{ ppm}$ ) est bien présente. La tache de corrélation est cependant d'une forme particulière, rendant la projection sur la voie proton fortement asymétrique rappelant la forme du spectre 1D.

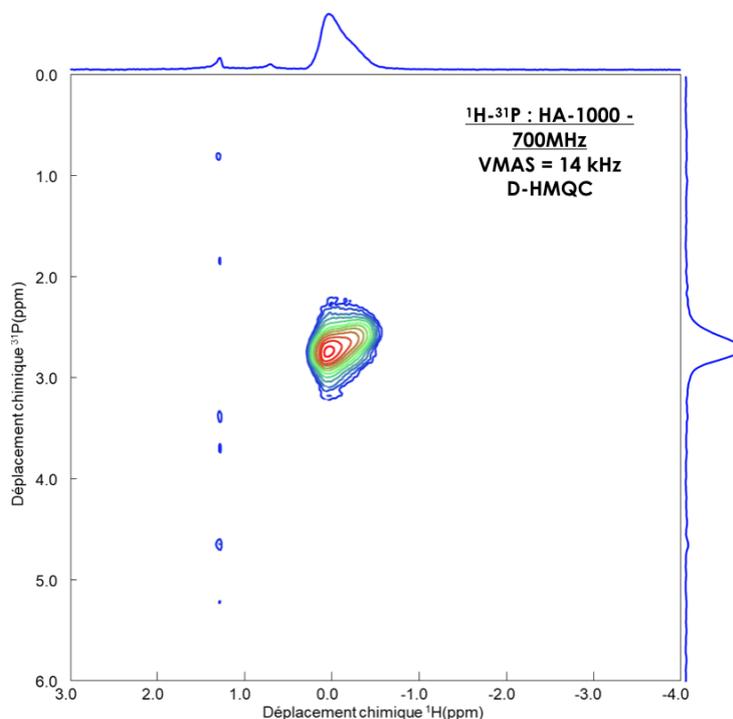


Figure CII-37 – Carte 2D RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC de HA-1000  
 D1 = 3s ; NS = 16 ; NT = 350 ; PLW11 = 14,1W

#### 4) Conclusions

Grâce à la combinaison de séquences RMN 1D et 2D, nous avons pu observer que le traitement thermique avait pour effet de réorganiser les hydroxyles des colonnes. En effet, si les différentes espèces protonées observées pour HA sont toujours présentes, une quatrième composante (située vers -0,2 ppm) apparaît. Les rapports entre les différentes composantes évoluent aussi puisque la composante centrale (OH (3)) est désormais majoritaire dans HA-750 contrairement à HA où elle était minoritaire.

Fort de ces résultats, nous allons tenter de modéliser ces hypothèses et comparer les résultats des calculs de déplacements chimiques à nos résultats expérimentaux afin de conclure quant à nos hypothèses sur l'organisation des hydroxyles le long des colonnes.

### **IV. Modélisation de l'organisation des hydroxyles au sein des colonnes**

#### **1) Introduction**

Comme évoqué lors du Chapitre I, certaines études de la littérature rapportent, en RMN du proton, la décomposition du pic central en trois composantes. Au cours de ce chapitre, et plus particulièrement de l'étude de l'impact de la calcination sur les hydroxyapatites non-substituées (HAs), nous avons confirmé l'existence de ces trois composantes. Nous avons aussi pu confirmer les corrélations observées dans l'étude de M. Ben Osman *et al.* [108] entre deux des trois composantes en DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figure CII-15). Cette dernière carte a pu nous renseigner quant aux positionnements relatifs des différentes espèces entre elles avec deux composantes en alternance le long des colonnes.

Le traitement thermique à 750°C (HA-750) n'a pas modifié le nombre de composantes du pic principal. Au contraire, nous avons remarqué l'apparition d'une quatrième composante. Les proportions de chacune des composantes dans le pic central ont été modifiées quant à elles. La composante majoritaire dans l'échantillon HA est devenu largement minoritaire. Les résultats en DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figure CII-32) ont montré soit une modification totale de l'organisation des hydroxyles puisqu'une seule corrélation sur la diagonale était observée, soit une perte de résolution due à un équilibrage des différentes taches menant à l'observation d'une seule tache superficielle.

Le traitement thermique à 1000°C (HA-1000) a entraîné une forme de signal étrange lors des séquences d'échos de Hahn sur cet échantillon (Figure CII-28). En effet, le signal très triangulaire observé était inhabituel dans les séquences expérimentales puisque les expériences présentées ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles présentées pour HA et HA-750 (même spectromètre et réglages expérimentaux). Cette forme particulière nous a empêché de produire des simulations de spectres de bonne qualité afin de vérifier factuellement la présence des différentes composantes attendues au vu des autres échantillons.

À partir de ces résultats, nous avons émis plusieurs hypothèses quant à l'organisation des hydroxyles le long des colonnes. L'objectif de cette partie est de tenter de confirmer ou infirmer ces hypothèses à l'aide de la modélisation structurale des environnements et des calculs de déplacements chimiques.

## 2) Rappel des résultats – Hypothèses émises

Les expériences RMN réalisées sur les différents échantillons ont apporté un certain nombre d'informations qui peuvent être utilisées pour proposer des modèles quant à l'organisation des hydroxyles au sein des colonnes de la structure apatitique.

Concernant HA, trois espèces de protons (et donc d'hydroxyles) ont été relevées grâce aux résultats de la séquence d'échos de Hahn (Figure CII-10 à CII-13). Le spectre simple impulsion  $^1\text{H}$  MAS a pu être simulé de manière satisfaisante avec ces trois composantes (Figure CII-14). Nous les appellerons Composante 1, 2, 3 en fonction de leur déplacement chimique. La composante 1 correspond à la composante de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 1}} = +0,12$  ppm. La composante de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 2}} = -0,01$  ppm est la composante 2, alors que la composante 3 correspond à celle de déplacement chimique valant  $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 3}} = -0,12$  ppm.

Deux d'entre elles (Composantes 1 et 3) corrélaient l'une avec l'autre en DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figure CII-15) de part et d'autre de la diagonale indiquant une alternance de ces deux espèces le long de la diagonale. Ces deux composantes représentent 85% des protons de la phase apatitique de l'échantillon, avec la composante 3 ( $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 3}} = -0,12$  ppm) largement majoritaire avec 60% du total des protons de l'apatite, contre seulement 25% pour la composante 1. La composante 2, plus centrale ( $\delta_{1\text{H}} = -0,01$  ppm), quant à elle, ne représente que 15% des protons de l'apatite.

Ces résultats nous ont amenés à nous questionner sur l'origine de la différence de déplacement chimique entre les trois composantes. Est-ce l'environnement des couronnes de phosphates adjacentes ? *A priori* non, puisque les cartes HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (Figures CII-16 et CII-17) réalisées pour deux temps de contact différents ne nous ont pas

montré de différences de corrélation entre les phosphores classiques et les protons des différentes composantes. Si la carte issue de la D-HMQC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (Figure CII-19) ou celle issue de la séquence Presto-III (Figure CII-18), nous ont montré un début de différenciation entre les composantes protons, aucune de ces composantes protons n'a corré avec des phosphores de déplacement chimique différent de ceux classiques de l'hydroxyapatite. L'écart de déplacement chimique ne peut donc provenir que des hydroxyles eux-mêmes et de leur positionnement.

L'origine de la différence entre les hydroxyles OH (1) (Composante 1) et les hydroxyles OH (3) (Composante 3) réside dans leur environnement chimique proche. Les OH (1) et les OH (3) présentent des distances inter-espèces ( $d_1$  et  $d_3$ ) différentes entrainant de légères modifications des environnements protons et menant donc à ces déplacements chimiques un peu différents. Cette organisation dite par trio est présentée sur le schéma CII-3 gauche. Pour expliquer la composante 2 plus centrale, l'hypothèse est que ces hydroxyles soient isolés les uns des autres par des lacunes entre chacun d'entre eux (Schéma CII-3 droite).

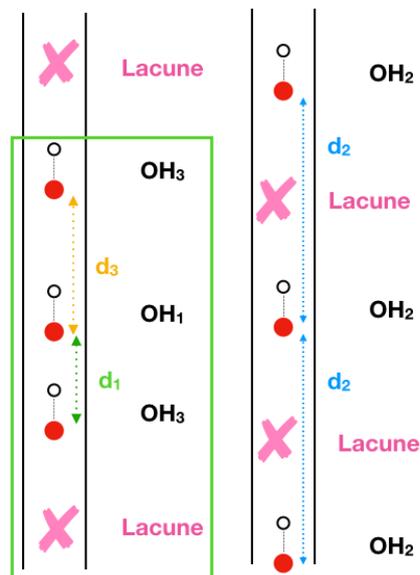


Schéma CII-3 – Organisation des hydroxyles des colonnes OH (1) et OH (3) en trio (gauche) et organisation isolée des hydroxyles OH (2) (droite)

Or, nous avons vu précédemment que, d'un point de vue quantitatif, la composante 3 est majoritaire par rapport à la composante 1 avec un ratio de 2,4:1. Le scénario présenté sur le schéma avec des lacunes entre chaque trio entraîne un rapport 2:1 entre la composante 3 et la composante 1, rapport assez proche de celui observé expérimentalement donc.

La seconde hypothèse est présentée sur le Schéma CII-4 ci-après.

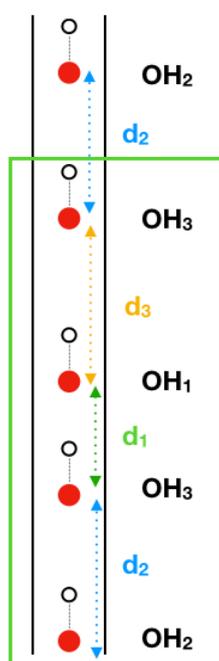


Schéma CII-4 – Organisation des hydroxyles des colonnes OH (1), OH (2) et OH (3) en quatuor

Cette seconde hypothèse consiste à remplacer la lacune dans l'organisation en trio par la troisième espèce d'hydroxyle OH (2) située à équidistance ( $d_2$ ) des OH (1) et des OH (3). Cela permettrait à la fois d'expliquer les résultats obtenus à partir de la séquence DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et les résultats des échos montrant la présence de trois composantes. Ces hydroxyles OH (2) seraient alors à équidistance entre les deux sites OH (3), permettant donc de justifier leur déplacement chimique proton quasi-nul ( $\delta_{1\text{H}} = -0,01$  ppm dans les simulations) et leur « absence » de la carte DQ-SQ puisque les protons de ces hydroxyles auraient uniquement une corrélation avec les protons des sites OH (3) ; la corrélation serait donc confondue avec les deux autres corrélations déjà discutées (Figure CII-15). L'organisation serait donc quatre protons par quatre protons, du type :

OH (3) – [OH (2) – OH (3) – OH (1) – OH (3)] – [OH (2) – OH (3) – OH (1) – OH (3)] – OH (2)

La répartition des différents poids de chaque espèce protonée serait donc  $P(\text{OH (1)}) = 25 \%$  ;  $P(\text{OH (2)}) = 25 \%$  ;  $P(\text{OH (3)}) = 50 \%$ . Cette répartition théorique n'est pas aberrante par rapport à celle observée expérimentalement sur la Figure CII-14 :  $P_{\text{exp}}(\text{OH (1)}) = 25 \%$  ;  $P_{\text{exp}}(\text{OH (2)}) = 15 \%$  ;  $P_{\text{exp}}(\text{OH (3)}) = 60 \%$ .

Les rapports des poids de chaque composante évoluent fortement dans le cas de HA-750 puisque les trois composantes de HA sont retrouvées avec des poids de 26,8 %, 53,4 % et 6,5 % pour les composantes 1 à 3 respectivement. La très forte chute de la Composante 3 est compensée par la forte montée de la composante 2. Néanmoins, le total de ces trois composantes n'est pas de 100 %. En effet, nous avons indiqué la présence d'une quatrième composante (composante 4) de déplacement chimique proton mesuré à -0,21 ppm, ayant un poids de 13,4 %.

La première hypothèse est plutôt exclue pour HA-750 puisque celle-ci signifierait la multiplication des lacunes et fragiliserait le matériau. En revanche, la seconde hypothèse

peut être conservée pour cet échantillon. En effet, la réorganisation des hydroxyles lors du traitement thermique peut amener les hydroxyles à se ranger de manière régulière avec des distances similaires entre tous, entraînant donc l'augmentation de la composante 2 centrale.

Il est donc nécessaire de tester des modèles représentant ces organisations structurales afin de progresser dans la caractérisation structurale des hydroxyapatites non-substituées et plus particulièrement dans l'organisation des hydroxyles le long des colonnes

### 3) Modèles étudiés

Les modèles étudiés dans cette partie ont été imaginés, travaillés et simulés dans le cadre de travaux antérieurs à ces travaux de thèse, travaux non-publiés de C. Gervais et C. Bonhomme à partir de résultats de RMN obtenus sur des échantillons synthétisés par Satoshi *et al.* [122]. Bien que ces modèles n'aient pas été créés spécifiquement par rapport à nos hypothèses, ceux-ci nous permettront ou non de dégager des tendances relatives à nos hypothèses. Plusieurs modèles ont été étudiés et nous nous concentrerons plus particulièrement sur trois d'entre eux : VASP-2, VASP-3 et VASP-4. Les autres modèles proposés correspondaient à des modèles d'hydroxyapatite monoclinique ne concernant pas ces travaux de thèse.

Après avoir été construits, les modèles structuraux doivent être optimisés énergétiquement. En effet, les diverses hypothèses d'organisation des créateurs d'un modèle ne conduisent pas toujours à des modèles dont l'énergie de la structure est basse, synonyme de stabilité du modèle. Une première étape est donc la relaxation des modèles imaginés en choisissant quels atomes et quels paramètres de la structure peuvent varier afin d'abaisser l'énergie de la structure.

L'optimisation des structures VASP-*i* (avec  $i \in \llbracket 2 ; 4 \rrbracket$ ) a été réalisée dans le cadre de VASP, en utilisant la DFT, des pseudo-potentiels "Vanderbilt-like" ultradoux et des ondes planes, l'approximation GGA et le potentiel de corrélation d'échange développé par Perdew [126, 136]. La définition du noyau pour O est  $1s^2$  et  $1s^2 2s^2 2p^6$  pour P. Pour Ca, l'orbitale 3s a également été considérée. Les orbitales 3p de Ca ont une influence directe sur les propriétés de la coquille de valence ; par conséquent, elles sont calculées avec les électrons 4s. En utilisant Ecut (500 eV) et une grille de points k de Monkhorst-Pack ( $2 \times 2 \times 2$ ), les énergies convergent à 0,03 eV près ( $< 0,01$  %) et les paramètres du réseau à 1,5 % près des paramètres expérimentaux. Les coordonnées atomiques ont été optimisées par une technique de gradients conjugués combinant l'énergie totale et les forces de Hellmann-Feynman sur les atomes. Les trois modèles pour HA correspondent aux configurations 2, 3 et 4, qui ont été considérées comme stables d'un point de vue énergétique. Cependant, la structure VASP-3 est la moins favorable. Les différences structurales sont liées aux orientations relatives des OH et aux interactions des liaisons H (voir la Figure CII-38). Le Tableau CII-7 renseigne les données d'intérêt des modèles VASP-2, VASP-3 et VASP-4.

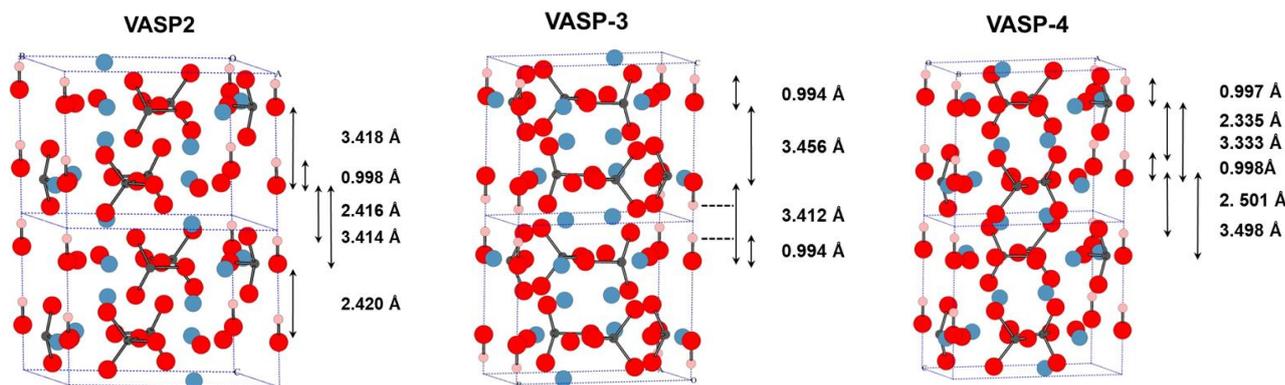


Figure CII-38 – Modèles VASP 2-3-4

| Modèle                       | VASP-2        | VASP-3        | VASP-4        |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| $a = b$ (maille) en Å        | 9,564         | 9,551         | 9,563         |
| $c$ (maille) en Å            | 6,831         | 6,865         | 6,832         |
| Alternance OH                | Stricte       | Tête-bêche    | Stricte       |
| Distance OH (1) – OH (2) (Å) | 3,418 / 3,414 | 3,412 / 3,456 | 3,333 / 3,498 |
| Distance H1 – H2 (Å)         | 3,418 / 3,414 | 1,424 / 5,441 | 3,332 / 3,499 |

Tableau CII-7 – Données d'intérêt des modèles VASP-2, VASP-3 et VASP-4 après optimisation énergétique

Dans la configuration VASP-2, les groupes OH sont alignés le long de l'axe  $c$  avec une alternance stricte des atomes O et H et organisés de manière régulière : les deux distances entre les deux OH sont égales. Dans la configuration VASP-3, des paires de groupes OH organisées en tête-bêche sont observées avec de courtes distances H...H (1,424 Å). La configuration VASP-4 est comparable à la configuration VASP-2 en terme d'alternance O et H stricte. Néanmoins, les distances OH...O y diffèrent dans une colonne donnée alignée sur l'axe  $c$ . Il faut remarquer que pour les structures d'hydroxyapatite, la symétrie  $P6_3/m$  conduit à des occupations de taux 0,5 pour les groupes OH sur les sites OH. Par conséquent, les structures VASP-2, VASP-3 et VASP-4 ont une symétrie  $P6_3$ , afin d'attribuer des occupations 0 et 1 pour les sites OH le long de l'axe  $c$  (les occupations entières sont requises pour les calculs RMN GIPAW [98]).

Le modèle VASP-2 correspondrait à des environnements bien ordonnés avec des hydroxyles répartis de manière uniforme le long des colonnes, tandis que le modèle VASP-4 correspondrait à des environnements similaires à ceux de la première hypothèse (organisation par trio). Le modèle VASP-3 peut être assimilé quant à lui à l'hypothèse émise dans l'étude de M. Ben Osman *et al.* [108] concernant l'organisation des hydroxyles en tête-bêche.

#### 4) Résultats des simulations

Les résultats présentés dans le Tableau CII-8 permettent de tirer plusieurs conclusions. Premièrement, le modèle VASP-3 ne semble pas du tout adapté pour décrire l'organisation structurale des HAs non-substituées. En effet, le déplacement chimique  $^{31}\text{P}$  simulé est trop

élevé pour HA, et juste au-delà de la limite de l'erreur de calcul (2,8 ppm + 0,7 ppm = 3,5 ppm). De plus, le déplacement chimique  $^1\text{H}$  est bien trop négatif par rapport à celui attendu pour que ce modèle soit validé.

| Site | $\delta_{\text{iso}}$ (ppm) |        |        |
|------|-----------------------------|--------|--------|
|      | VASP-2                      | VASP-3 | VASP-4 |
| H1   | 0,09                        | -2,01  | 0,41   |
| H2   | 0,07                        | -2,01  | -0,19  |
| P1   | 3,08                        | 3,58   | 3,04   |
| P2   | 3,08                        | 3,58   | 3,04   |
| P3   | 3,08                        | 3,58   | 3,11   |
| P4   | 3,08                        | 3,58   | 3,04   |
| P5   | 3,08                        | 3,58   | 3,11   |
| P6   | 3,08                        | 3,58   | 3,11   |

Tableau CII-8 – Déplacements chimiques simulés pour les différents modèles

Deuxièmement, le modèle VASP-2 propose des résultats intéressants quant aux déplacements chimiques simulés pour les deux noyaux. Les valeurs obtenues sont très proches de celles attendues pour HA (Composante 1 principalement) : +0,07 ppm et +0,09 ppm pour les protons et 3,08 ppm (pour 2,8 ppm) pour les phosphores. Néanmoins, ce modèle n'explique pas réellement les résultats obtenus avec les séquences d'échos et DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ . L'écart de déplacement chimique entre les deux protons paraît trop faible pour être comparé à celui observé expérimentalement (0,02 ppm au lieu de 0,2 ppm).

Enfin, le modèle VASP-4 propose des résultats cohérents pour les déplacements chimiques des phosphates (3,04 et 3,11 ppm pour 2,8 ppm) mais éloignés des valeurs attendues pour les protons (+0,41 et -0,19 ppm au lieu de 0,0 ppm). Néanmoins, ce modèle présente l'intérêt de montrer une vraie différence entre les deux protons simulés avec un écart de 0,6 ppm au lieu de 0,2 ppm relevé expérimentalement. Le modèle VASP-4 présente la particularité d'avoir deux jeux de distances entre les protons de la colonne, tout comme VASP-2 mais à une plus grande échelle.

Si dans VASP-2, une différence de 0,004 Å dans la distance OH (1) – OH (2) engendre 0,02 ppm d'écart en simulation et que dans VASP-4, avec une différence de 0,165 Å, l'écart engendré est de 0,6 ppm dans ce cas-là, nous pouvons conclure que la réalité est entre ces deux valeurs. Nous verrons par la suite dans le Chapitre III, avec d'autres modèles structuraux si nous retrouvons ce type d'organisation.

## 5) Conclusions

Nous avons pu observer si notre hypothèse concernant l'organisation des hydroxyles par trio était pertinente au vu des résultats des calculs de déplacements chimiques appliqués aux différents modèles créés par C. Gervais et C. Bonhomme. La tendance qui se dégage du modèle VASP-2 semble conforter notre hypothèse.

La seconde hypothèse, portant sur l'organisation des hydroxyles en quatuor avec trois espèces différentes n'a pas été traitée dans cette partie. Néanmoins, sa proximité à la première hypothèse nous permet de ne pas l'exclure après ces travaux. Nous verrons par la suite, dans le Chapitre III si cette hypothèse peut se confirmer ou non.

## V. Conclusion

À travers cette étude portant sur les hydroxyapatites non-substituées, nous avons pu observer différents points.

Premièrement, le traitement thermique à 750°C ou 1000°C possède un impact important sur la cristallinité et l'organisation des mailles à grande échelle du matériau. En effet, les échantillons HA-750 et HA-1000 ont montré des réductions des désordres locaux (réduction des largeurs de pics en DRX et des raies en RMN), tandis que la spectroscopie IR nous a montré que les groupements non-voulus, les impuretés dus à la synthèse (carbonates, nitrates), étaient entièrement éliminés après les traitements thermiques.

Notre étude RMN de ces échantillons a mis en évidence des observations de la littérature portant sur les hydroxyles des colonnes. En effet, nous avons pu décomposer le pic central proton des hydroxyles des colonnes en trois composantes dans le cas de HA et même quatre (trois similaires à celle de HA) dans le cas de HA-750. Ces composantes, différenciées par une séquence d'échos de Hahn jouant sur le temps de relaxation transversal des protons ( $T_2^*$ ), sont de déplacements chimiques très proches ( $\delta_{1H} = 0,0$  ou  $\pm 0,12$  ppm).

Ces composantes sont organisées d'une manière remarquable le long des colonnes, puisque nous avons pu mettre en évidence une alternance de deux des différentes espèces protonées ( $\delta_{1H} = \pm 0,12$  ppm) le long des colonnes grâce à la carte de DQ-SQ  $^1H$ - $^1H$ . Ces deux espèces, et plus particulièrement celle de déplacement chimique négatif, sont majoritaires dans l'échantillon HA.

Le traitement thermique modifie l'organisation de ces hydroxyles puisque la carte DQ-SQ  $^1H$ - $^1H$  de HA-750 montre une corrélation sur la diagonale au niveau de 0 ppm, zone de la composante centrale ( $\delta_{1H} = -0,01$  ppm), majoritaire dans l'échantillon HA-750 justement. Ce changement de majorité semble montrer que le traitement thermique tend à réorganiser de manière plus régulière les hydroxyles des colonnes, selon l'environnement du type de la composante centrale.

Nous avons pu formuler deux hypothèses quant à l'organisation des différentes espèces protonées. La première, en trio séparé par des lacunes sur des sites hydroxyles, permet de mettre en jeu des jeux de distances entre deux des espèces afin d'expliquer les deux composantes de déplacement non-nuls, tandis que des zones où les hydroxyles sont organisés de manière régulière à équidistance les uns des autres simuleraient la composante centrale, majoritaire après traitement thermique dans HA-750. La seconde hypothèse consiste à remplacer les lacunes de la première hypothèse par la troisième espèce d'hydroxyle qui serait à équidistance de chacune des deux autres espèces du trio. Elle expliquerait l'entièreté des résultats de RMN observés au cours des travaux de ce chapitre.

Les calculs de déplacement chimiques de différents modèles, proposés et optimisés par C. Gervais et C. Bonhomme dans des travaux antérieurs à cette thèse, nous ont permis d'observer que notre première hypothèse possédait une bonne tendance vis-à-vis des déplacements chimiques protons et phosphores calculés. Nous pouvons donc conclure que nos deux hypothèses sont toujours candidates à l'explication de l'organisation remarquable des hydroxyles des colonnes au sein des hydroxyapatites non-substituées.

## **Chapitre III**

### **Caractérisation structurale des hydroxyapatites silicatées Apport de la RMN du solide**

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE DES HYDROXYAPATITES SILICATEES – APPORT DE LA RMN DU SOLIDE.....</b> | <b>109</b> |
| 1) <i>Spectroscopie IR</i> .....   | 110        |
| a) Bandes relatives aux groupes phosphates .....   | 110        |
| b) Bandes relatives à l'eau et aux groupements hydroxyles .....  | 111        |
| c) Bandes relatives aux groupes carbonates .....   | 112        |
| d) Bandes dues aux groupes silicates .....   | 113        |
| e) Conclusions.....  | 114        |
| 2) <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> .....   | 114        |
| a) Étude des diffractogrammes .....  | 114        |
| b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille .....   | 116        |
| c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation .....  | 117        |
| 3) <i>Conclusion</i> .....   | 119        |
| II. CARACTERISATION PAR RMN DU SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA .....  | 119        |
| 1) <i>RMN <sup>31</sup>P MAS</i> .....   | 119        |
| 2) <i>RMN <sup>1</sup>H MAS</i> .....  | 120        |
| 3) <i>RMN Multidimensionnelle <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P</i> .....   | 121        |
| 4) <i>RMN <sup>29</sup>Si MAS</i> .....  | 122        |
| 5) <i>Conclusions</i> .....  | 124        |
| III. CARACTERISATION PAR RMN DU SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA-1000 .....  | 125        |
| 1) <i>RMN <sup>31</sup>P MAS</i> .....   | 125        |
| 2) <i>RMN <sup>1</sup>H MAS</i> .....  | 128        |
| 3) <i>RMN <sup>29</sup>Si MAS</i> .....  | 129        |
| 4) <i>RMN multidimensionnelle</i> .....  | 131        |
| a) <i>RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P D-HMQC MAS</i> .....   | 131        |
| b) <i>RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si D-HMQC MAS</i> .....  | 132        |
| 5) <i>Conclusions</i> .....  | 134        |
| IV. ÉTUDE DE LA NOUVELLE ESPECE PROTONEE PRESENTE DANS LES HYDROXYAPATITES SILICATEES .....                        | 134        |
| 1) <i>Introduction</i> .....   | 134        |
| 2) <i>Hypothèses envisagées</i> .....  | 135        |
| a) Hypothèse de molécules d'eau présentes dans les colonnes.....   | 135        |
| b) Hypothèse de la présence d'hydroxyles « basculés » .....  | 136        |
| c) Hypothèse d'un ion phosphate protoné (ion hydrogénophosphate) .....   | 136        |
| 3) <i>Expérience de RMN DQ-SQ <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H</i> .....  | 137        |
| a) Zones d'intérêt en lien avec HA.....  | 137        |
| b) Zones d'intérêt propres aux SiHAs .....   | 138        |
| 4) <i>Estimation de la quantité relative de la nouvelle espèce protonée</i> .....                                  | 138        |
| a) Estimation théorique.....   | 138        |
| 5) <i>Estimation de la distance entre les différentes espèces protonées et les silicium dans SiHA-1000</i> .       | 142        |
| 6) <i>Conclusions</i> .....  | 144        |
| V. MODELISATION STRUCTURALE D'HYDROXYAPATITES SILICATEES.....  | 145        |
| 1) <i>Présentation des problématiques</i> .....  | 145        |
| a) Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux obtenus pour SiHA et SiHA-1000.....                        | 145        |
| b) Problématiques à résoudre .....   | 146        |
| 2) <i>Simulation de modèles d'hydroxyapatite silicatée intégrant l'hypothèse du proton basculé</i> .....           | 146        |
| a) Présentation des modèles .....  | 146        |
| c) Conclusions sur les premiers modèles.....   | 152        |
| d) Nouveaux modèles.....   | 152        |
| f) Observations sur les hydroxyles de la colonne éloignée de la substitution silicate .....                        | 156        |
| g) Conclusions.....  | 157        |
| 3) <i>Simulation de modèles considérant la protonation d'ions phosphates et l'insertion de molécules d'eau</i> 158 |            |
| a) Présentation des modèles .....  | 158        |
| c) Conclusions.....  | 167        |
| 4) <i>Proposition d'un modèle structural en adéquation avec les données RMN</i> .....                              | 168        |
| a) Présentation des modèles .....  | 168        |
| b) Résultats des calculs des valeurs isotropes de déplacements chimiques .....                                     | 170        |
| c) Conclusions.....  | 175        |
| VI. CONCLUSION .....   | 176        |

## **Chapitre III : Caractérisation structurale des hydroxyapatites silicatées – Apport de la RMN du solide**

Au cours du Chapitre I introduisant les hydroxyapatites et leurs caractéristiques, nous avons vu que ce sont des matériaux où les substitutions sont facilement réalisables, que ce soit par des cations ou des anions.

Le contexte de ces travaux de thèse est l'utilisation d'hydroxyapatites carbo-silicatées (CSiHAs) à des fins biomédicales. Les substitutions en ions carbonates et silicates sont donc les substitutions qui vont nous intéresser plus particulièrement. Le processus de synthèse des hydroxyapatites carbo-silicatées est séparé en deux étapes distinctes. La première correspond au protocole de synthèse des hydroxyapatites silicatées (présenté dans la partie V du Chapitre I). Une partie de l'échantillon ainsi synthétisé (SiHA) est alors traité thermiquement conduisant à l'échantillon SiHA-1000. La deuxième étape, en vue de l'obtention des CSiHAs, est la carbonatation de ces hydroxyapatites silicatées par voie gazeuse, conduisant aux échantillons de CSiHAs : SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, dont l'étude détaillée des structures sera reprise dans le Chapitre IV.

Afin de comprendre quelles sont les caractéristiques structurales propres aux CSiHAs, nous allons d'abord étudier l'impact de la substitution d'ions phosphates par des ions silicates sur la structure des hydroxyapatites. Les deux échantillons traités dans ce chapitre seront donc SiHA et SiHA-1000 qui pourront être comparés à HA et HA-1000 respectivement, pour identifier les modifications structurales liées à la substitution. Ces deux derniers ont d'ores et déjà été étudiés lors du Chapitre II portant sur les hydroxyapatites non-substituées.

Nous commencerons donc cette étude par l'utilisation des techniques de caractérisation structurale de la matière classiquement utilisée dans la littérature scientifique que sont la Spectroscopie Infra-Rouge (IR) et la Diffraction des Rayons X (DRX). Nous essaierons de porter un intérêt particulier sur l'insertion ou non des ions silicates dans la maille apatitique et au taux atomique d'ions silicates substitués qui est théoriquement de 10%. Nous aurions donc en théorie 5,4 ions phosphates et 0,6 ion silicate par maille. Nous essaierons de déterminer comment l'électroneutralité est conservée avec l'insertion de ces ions tétravalents.

Nous étudierons ensuite ces échantillons par RMN en phase solide et plus particulièrement par RMN <sup>29</sup>Si MAS puisque les ions silicates introduits lors de la synthèse sont enrichis en <sup>29</sup>Si, comme indiqué dans la partie V du Chapitre I. La RMN <sup>1</sup>H MAS en phase solide sera largement utilisée, elle aussi, afin d'étudier le positionnement et le(s) mécanisme(s) de substitution des ions silicates en sites B. Nous tenterons aussi d'observer si les hypothèses, formulées au cours du Chapitre II, concernant l'organisation des hydroxyles des colonnes sont à exclure ou non.

Enfin, nous tenterons de modéliser par des méthodes de premiers principes le ou les environnements des ions silicates substitués. Les modèles structuraux seront optimisés en utilisant la DFT et serviront de points de comparaison avec les données expérimentales.

# I. Étude par FTIR et DRX des composés SiHA et SiHA-1000

## 1) Spectroscopie IR

La Figure CIII-1a présente les spectres FTIR obtenus pour les échantillons SiHA et SiHA-1000, tandis que la Figure CIII-1b présente la comparaison des spectres obtenus avec ceux relatifs à HA et HA-1000.

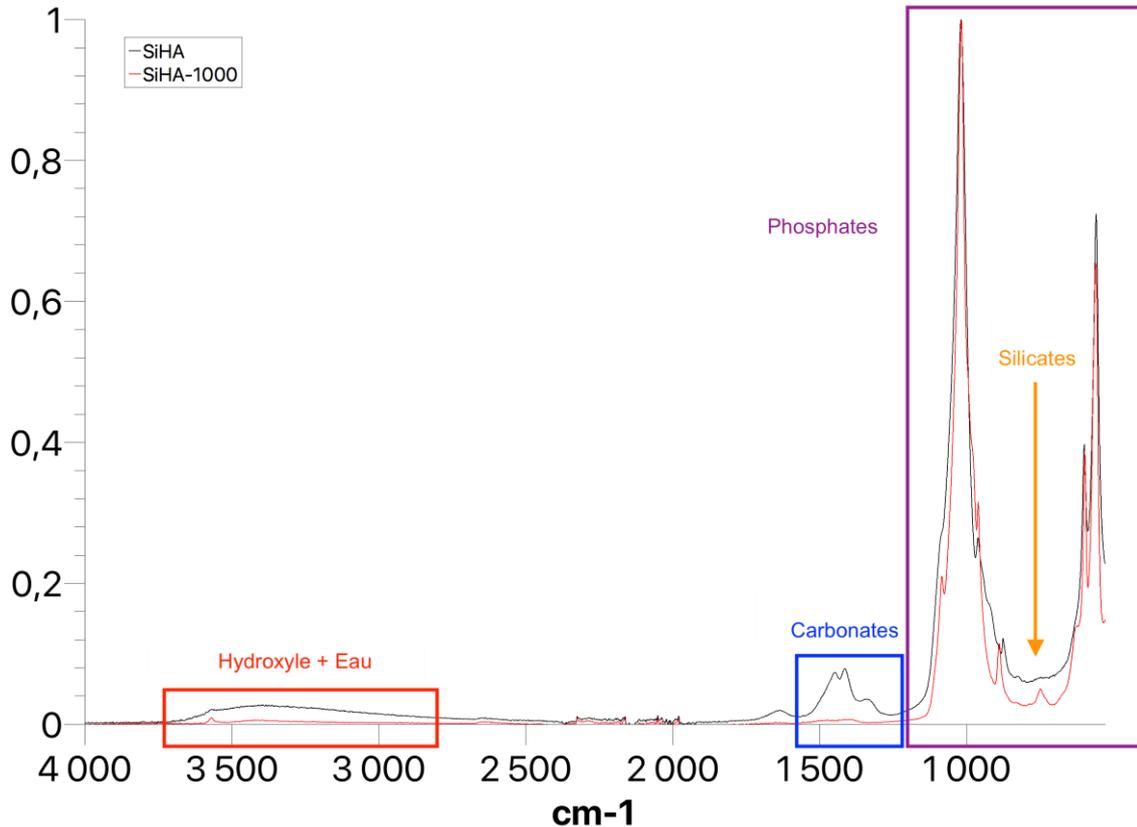


Figure CIII-1 – Spectres FTIR des échantillons SiHA et SiHA-1000

Les spectres ont été normalisés, en intensité, sur la bande  $\nu_3$  des phosphates à  $1020\text{ cm}^{-1}$ . À première vue, toutes les bandes principales des hydroxyapatites silicatées dues aux groupements phosphates, hydroxyles et silicates sont présentes comme l'indiquera l'agrandissement présenté Figure CIII-2. Sont aussi observées les bandes propres à la présence d'eau ou de carbonates comme montré sur les agrandissements présentés Figures CIII-3 & CIII-4 respectivement.

### a) Bandes relatives aux groupes phosphates

Les bandes dues aux groupements phosphates sont observables, comme attendu, sur tous les échantillons. Le doublet dû au mode  $\nu_4$  à  $560$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  ainsi que celui dû au mode  $\nu_3$  à  $1015$  et  $1090\text{ cm}^{-1}$ , tout comme la bande à  $960\text{ cm}^{-1}$  dû au mode  $\nu_1$ , montrent la présence des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$ , caractéristiques des apatites.

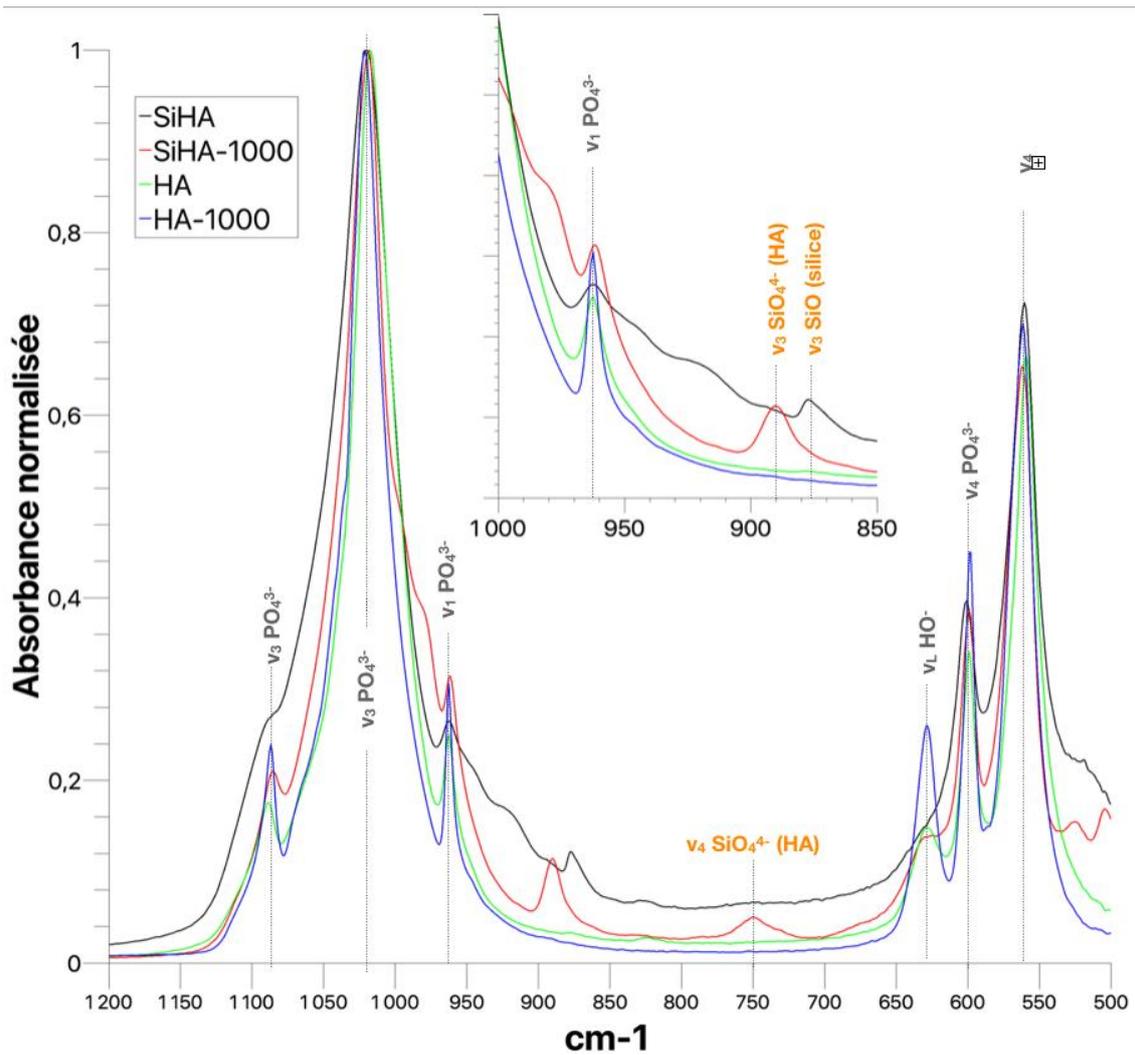


Figure CIII-2 – Zone des spectres FTIR des échantillons HA, HA-1000, SiHA et SiHA-1000 présentant les bandes relatives aux groupements phosphates

Nous pouvons constater que les bandes phosphates en elles-mêmes sont affectées par le traitement à 1 000 °C. Celles-ci sont un peu plus fines pour SiHA-1000 que pour SiHA, différence particulièrement marquée pour les bandes situées vers 960 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Une organisation locale plus régulière des groupements phosphates au sein de SiHA-1000, comme observée précédemment pour HA-1000 et HA (Chapitre II – I/-1)), peut justifier cette différence.

#### b) Bandes relatives à l'eau et aux groupements hydroxyles

La Figure CIII-3 présente les résultats obtenus pour HA, HA-1000, SiHA et SiHA-1000 au niveau de la zone des bandes caractéristiques des molécules d'eau adsorbées et des groupements hydroxyles des colonnes.

Pour la bande associée aux groupements hydroxyles (vers 3570  $\text{cm}^{-1}$ ), l'échantillon SiHA présente une bande large, comme le montre la Figure CIII-3 où nous observons que la bande des hydroxyles de SiHA (noire) semble plus large que pour HA (verte).

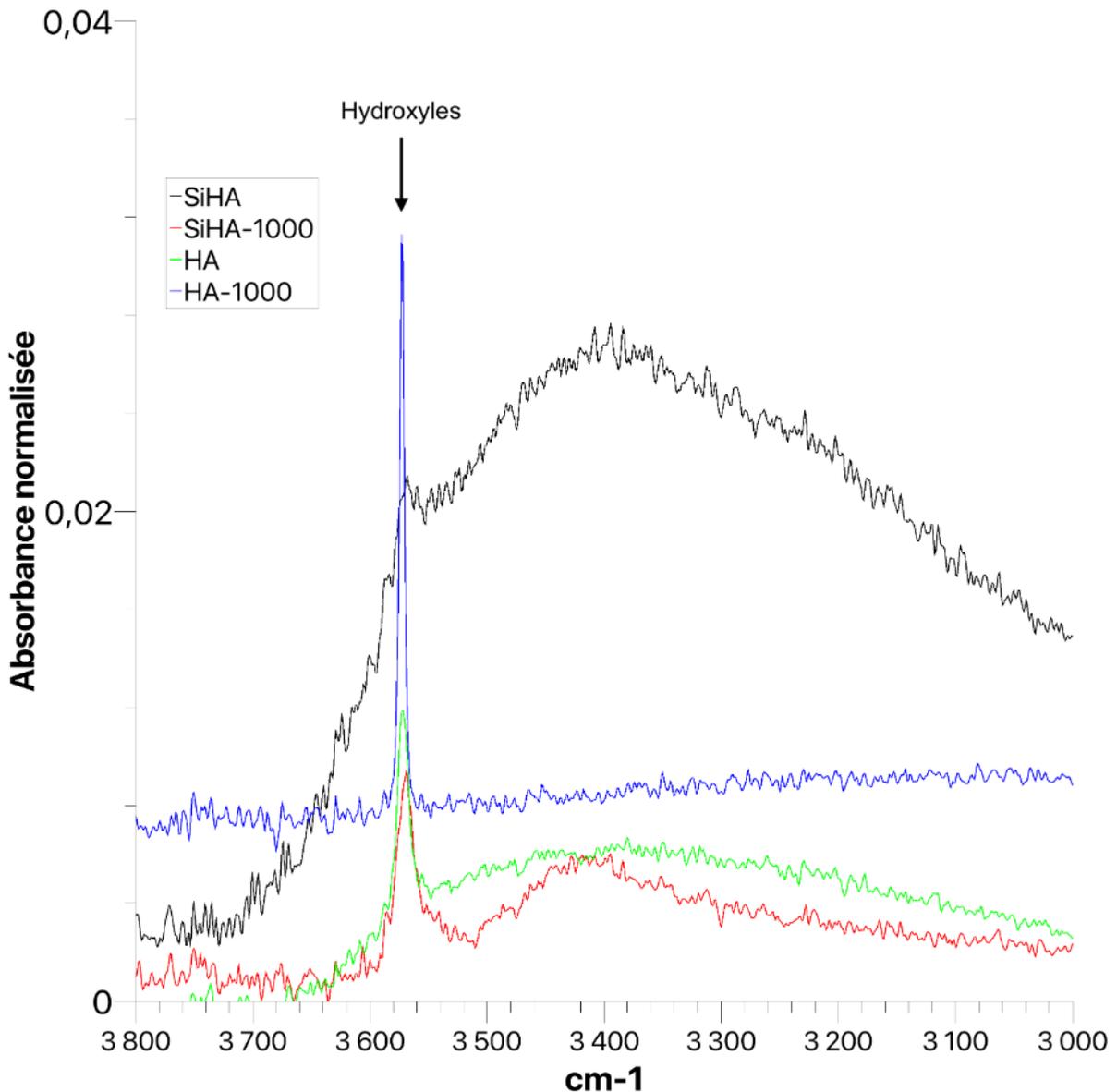


Figure CIII-3 – Zone des spectres FTIR des échantillons HA, HA-1000, Si-HA et Si-HA1000 présentant les bandes relatives à la présence d'eau et d'hydroxyles

Comme dans le cas des HAs non substituées, nous observons un affinement de la bande associée aux groupements hydroxyles, accompagné d'un accroissement de l'aire sous la courbe, après traitement thermique à 1000°C. Cette différence est de nouveau complexe à expliquer puisqu'il est assez difficile d'imaginer la « création » de nouveaux hydroxyles au sein des colonnes apatitiques des échantillons, la littérature [59] montrant au contraire leur diminution après une calcination à haute température (1000°C dans ce cas-ci).

La bande très large entre 3 000 et 3 600  $\text{cm}^{-1}$  est très présente pour l'échantillon SiHA. Elle persiste pour l'échantillon SiHA-1000, mais est logiquement très atténuée du fait du traitement thermique.

### c) Bandes relatives aux groupes carbonates

Les bandes relatives aux groupements carbonates apparaissent dans la zone située entre 1 350 et 1 600  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons remarquer la présence en quantité relativement

importante de carbonates au sein de l'échantillon SiHA. Les bandes intenses et plus larges de la Figure CIII-4 montrent, quant à elles, plutôt une distribution sur les deux types de sites, A et B. En effet, le Tableau CIII-1 ci-après recense les différentes bandes observées dans la littérature concernant les bandes carbonates.

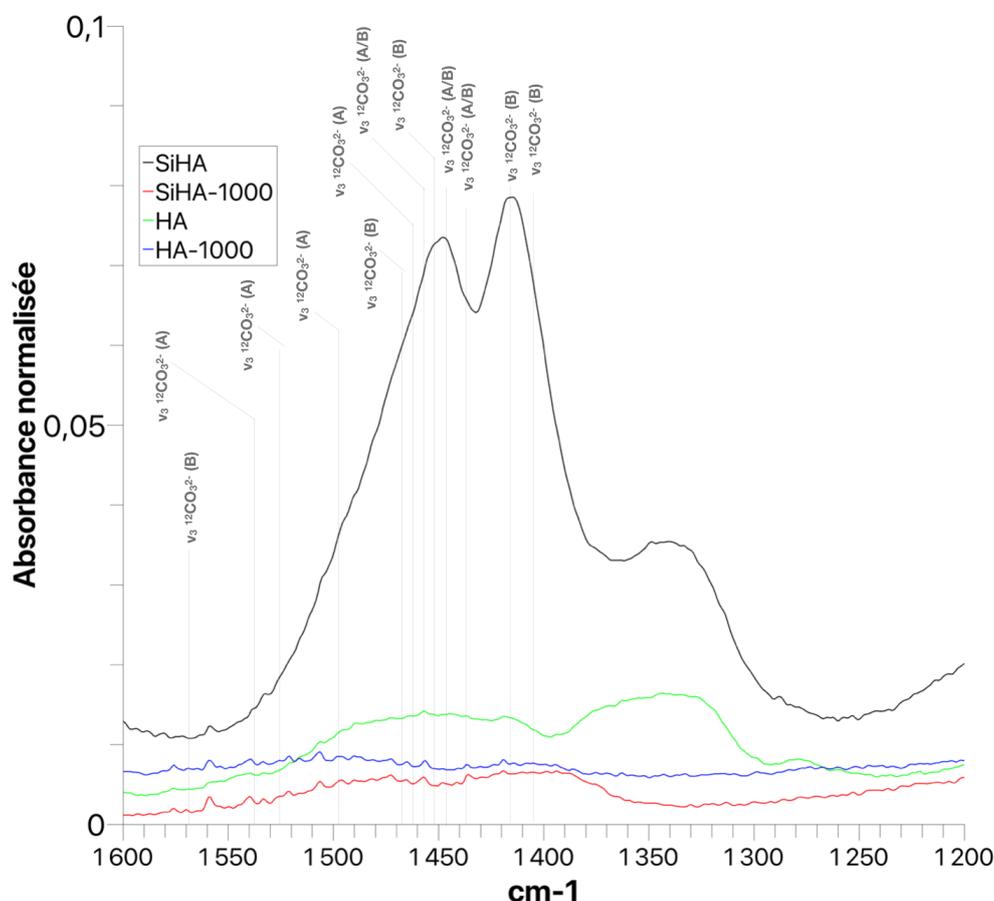


Figure CIII-4 – Zone des spectres FTIR des échantillons HA, HA-1000, Si-HA et Si-HA-1000 présentant les bandes relatives aux groupements carbonates

Au vu de la Figure CIII-4, il est clair que les deux types de substitutions semblent présentes, tant les bandes sont larges et peuvent se recouvrir les unes et les autres pour donner les larges bandes observées. Il est néanmoins possible de prédire que la substitution en site B semble favorisée au vu des bandes indiquées sur la Figure CIII-1.

Il est à noter que la bande plus large vers  $1338\text{ cm}^{-1}$  n'a pas d'attribution particulière connue dans la littérature.

Les carbonates non-voulus sont totalement éliminés par le traitement thermique à  $1000\text{ °C}$  comme le montre la comparaison entre SiHA-1000 et SiHA sur la Figure CIII-4.

#### d) Bandes dues aux groupes silicates

Les bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  dues aux groupes silicates sont observées dans les deux échantillons à  $750$  et  $893\text{ cm}^{-1}$  respectivement, sur la Figure CIII-2. Ces résultats sont comparables à ceux de l'étude de D. Marchat *et coll.* [25] ainsi qu'à ceux de la littérature [61, 84, 137]. La dernière bande, située à  $985\text{ cm}^{-1}$  dans la littérature, semble apparaître dans le cas de SiHA-1000, vers  $980\text{ cm}^{-1}$ , entre deux bandes liées aux groupements phosphates

complicant le repérage de cette bande relative aux groupements silicates dans l'hydroxyapatite.

Ces bandes, caractéristiques des ions silicates dans l'hydroxyapatite, sont bien plus intenses dans le cas de SiHA-1000 mais peu discernables dans le cas de SiHA. Cette différence peut expliquer la disparition de la bande typique des liaisons Si-O présentes dans la silice ( $873\text{ cm}^{-1}$ ), fortement présente dans SiHA et absente pour SiHA-1000. En effet, les silicates présents dans le(s) domaine(s) de silice sont *a priori* pleinement intégrés dans la structure apatitique après le traitement thermique. Ces modifications pourront être vérifiées de manière directe grâce à la RMN du solide.

#### e) Conclusions

En conclusion, comme dans le cas des HA non-substituées (Chapitre II – I/-1)), les bandes relatives aux groupements carbonates sont éliminées après traitement thermique à  $1000^{\circ}\text{C}$ . La forte réduction de la bande de l'eau adsorbée est également observée à haute température. Après le traitement thermique, la bande caractéristique de la silice ( $873\text{ cm}^{-1}$ ) disparaît pour laisser place à une bande caractéristique des ions silicates dans l'hydroxyapatite, beaucoup plus marquée ( $750\text{ cm}^{-1}$ ).

## **2) Diffraction des Rayons X (DRX)**

### a) Étude des diffractogrammes

Les diffractogrammes des échantillons silicatés sont présentés sur la Figure CIII-5 avec en comparaison la fiche JCPDS 09-0432 en rouge de l'HA stœchiométrique hexagonale, minérale naturelle de la source Holly Springs, de groupe d'espace  $P6_3/m$  (groupe d'espace  $N^{\circ}=176$ ).

Les tailles des domaines de cohérence calculées à partir du pic (002) et leur moyenne sont reportées dans le Tableau CIII-1 et comparées à celles obtenues pour HA et HA-1000.

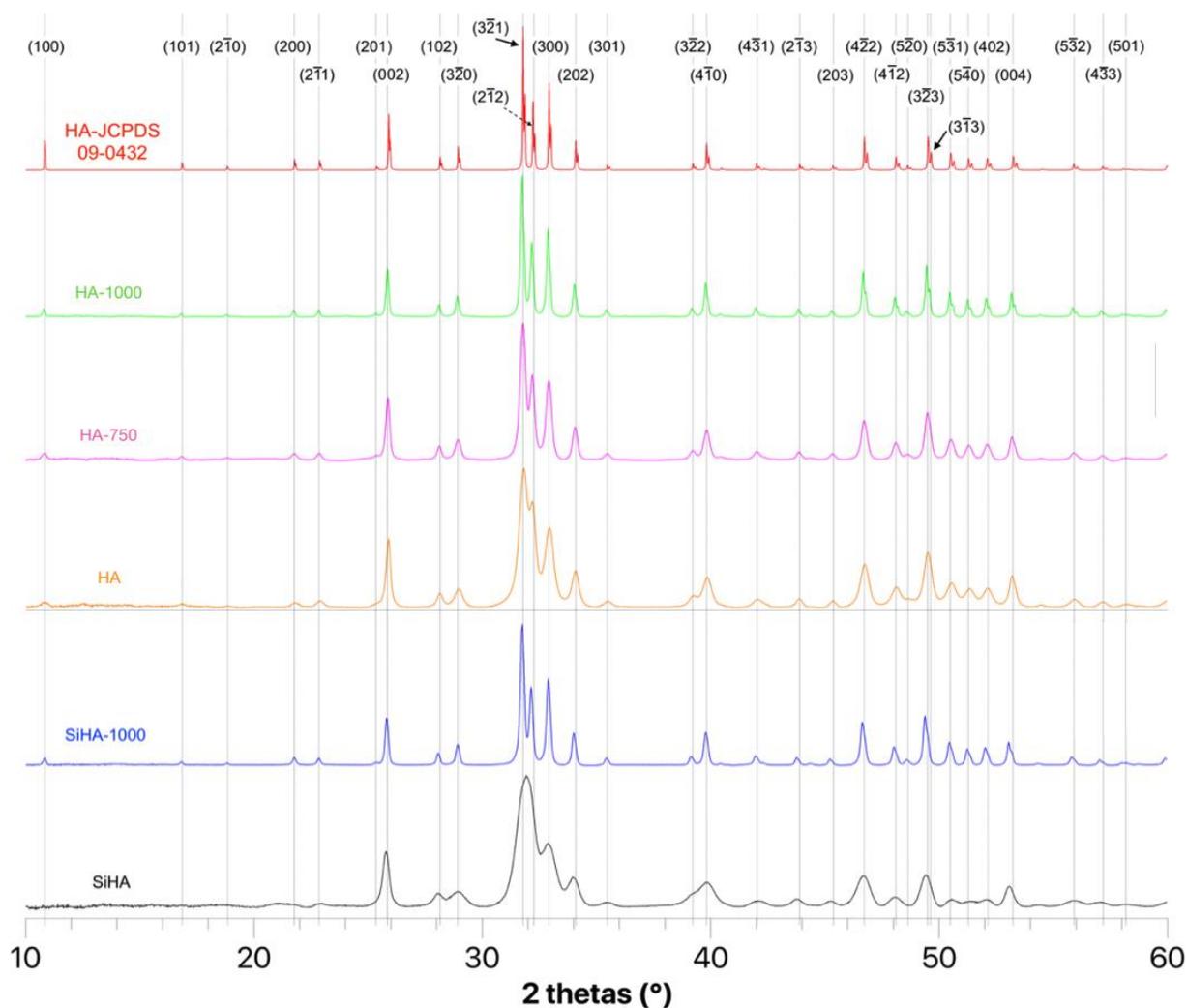


Figure CIII-5 – Diffractogrammes des échantillons silicatés : SiHA (noir) & SiHA-1000 (bleu) et celui correspondant à la fiche JCPDS de l’hydroxyapatite stœchiométrique (rouge)

| Échantillon      | Taille des domaines de cohérence pour (002) (en nm) | Taille des domaines de cohérence moyenne (nm) | Variation par rapport à HA |
|------------------|---|---|----------------------------|
| HA               | 37,5  | 37,7  | -                          |
| <b>SiHA</b>      | <b>25,9</b>   | <b>26,0</b>                                   | <b>- 30,8%</b>             |
| HA-1000          | 70,6  | 70,6  | + 87,2 %                   |
| <b>SiHA-1000</b> | <b>50,3</b>   | <b>50,2</b>                                   | <b>+ 33,2 %</b>            |

Tableau CIII-1 – Tailles des domaines de cohérence calculées pour chaque échantillon et leur variation par rapport à l’échantillon référence HA

Nous observons que la substitution par des ions silicates entraîne un élargissement des pics de diffraction important et donc une réduction de la taille des domaines de cohérence (- 31 %) par rapport à l’échantillon HA. La substitution avec des ions silicates entraîne probablement un désordre local plus important puisqu’il faut garder en mémoire que des

effets de tailles de cristallites peuvent entrer en jeu. En effet, l'introduction d'ions silicates sur des sites phosphates entraîne une réduction de l'ordre local. Aucun pic caractéristique de CaO, TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ou de silicocarnotite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Si}$ ) n'est observé. Seule une phase apatitique est observée dans ces échantillons silicatés.

Comme dans le cas des HA non-substituées, la taille des domaines de cohérence augmente fortement (+ 93 %) après le traitement thermique. De plus, la taille des domaines de cohérence est plus importante (+ 33,2 %) que dans le cas de HA malgré la présence de silicates au sein de la structure. Cela suggère une certaine organisation de ces substitutions à une échelle plus macroscopique.

***b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille***

| Échantillon      | a (Å)             | c (Å)               | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|
| HA               | 9,41888 (6)       | 6,88454 (1)         | 528,9305                 |
| <b>SiHA</b>      | <b>9,4245 (3)</b> | <b>6,9056 (3)</b>   | <b>531,188</b>           |
| HA-1000          | 9,43103 (9)       | 6,88865 (9)         | 530,619                  |
| <b>SiHA-1000</b> | <b>9,4302 (3)</b> | <b>6,90107 (10)</b> | <b>531,486</b>           |

Tableau CIII-2 – Paramètres de maille extraits de l'analyse Rietveld des échantillons SiHA et SiHA-1000 comparés à ceux de HA et HA-1000.

Le Tableau CIII-2 regroupe les paramètres de maille optimisés à partir des diffractogrammes bruts obtenus pour SiHA et SiHA-1000, ainsi que ceux obtenus au Chapitre II (Section I/-2)) pour HA et HA-1000. On remarque une faible augmentation de la valeur du paramètre a (+ 0,006 Å) et une augmentation plus importante de celle du paramètre c (+ 0,02 Å) quand on compare SiHA à HA. Ces résultats sont en accord avec ceux attendus d'après la spectroscopie FTIR (augmentation de la bande relative aux ions silicates dans l'hydroxyapatite) et les évolutions des paramètres de maille en fonction du type de substitution présentées au Chapitre I III-3)-a). En effet, la substitution d'ions silicates sur des sites d'ions phosphates entraîne une forte augmentation du paramètre c et une très faible augmentation de a [61, 84], soit les résultats observés pour SiHA et SiHA-1000.

Nous pouvons voir qu'après la calcination, la valeur de c a légèrement diminué (- 0,005 Å), tandis que la valeur de a augmente (+ 0,006 Å). Ces deux variations conduisent à un volume de la maille en très légère augmentation après la calcination. Cette augmentation de a après calcination est cohérente avec les observations faites au Chapitre II (Section I/- 2)) sur les HA non-substituées. La diminution de c peut être reliée à une diminution de la quantité de carbonates en sites B (observée expérimentalement en spectroscopie FTIR) ou à une réduction globale du taux de silicates dans la maille apatitique. Cette dernière hypothèse est peu probable puisque la bande IR caractéristique des ions silicates substitués au sein de l'hydroxyapatite augmente fortement après le traitement thermique. *A priori*, les variations de paramètres de maille ne laissent pas supposer une variation quelconque en termes de taux de silicates puisque le paramètre c est stable contrairement à ce qui est attendu dans le cas d'une augmentation du taux de silicates (comme présenté lors du Chapitre I Section III/ – 3) – c).

### c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation

Comme expliqué théoriquement lors du Chapitre I et vu de manière pratique au cours du Chapitre II, les taux d'occupation peuvent être calculés à partir des positions atomiques. Partons de la structure et des positions atomiques obtenue dans l'étude de S. Gomes *et coll.* [137], qui portait sur des échantillons ayant deux phases, dont l'une d'entre elles était très proche de celle observée dans nos échantillons. Le groupe d'espace et les valeurs des paramètres de maille ont été fixés aux données obtenues par l'analyse Rietveld précédente, puis les positions atomiques de chaque site ont été fixées avant de laisser varier les taux d'occupation de ces différents sites.

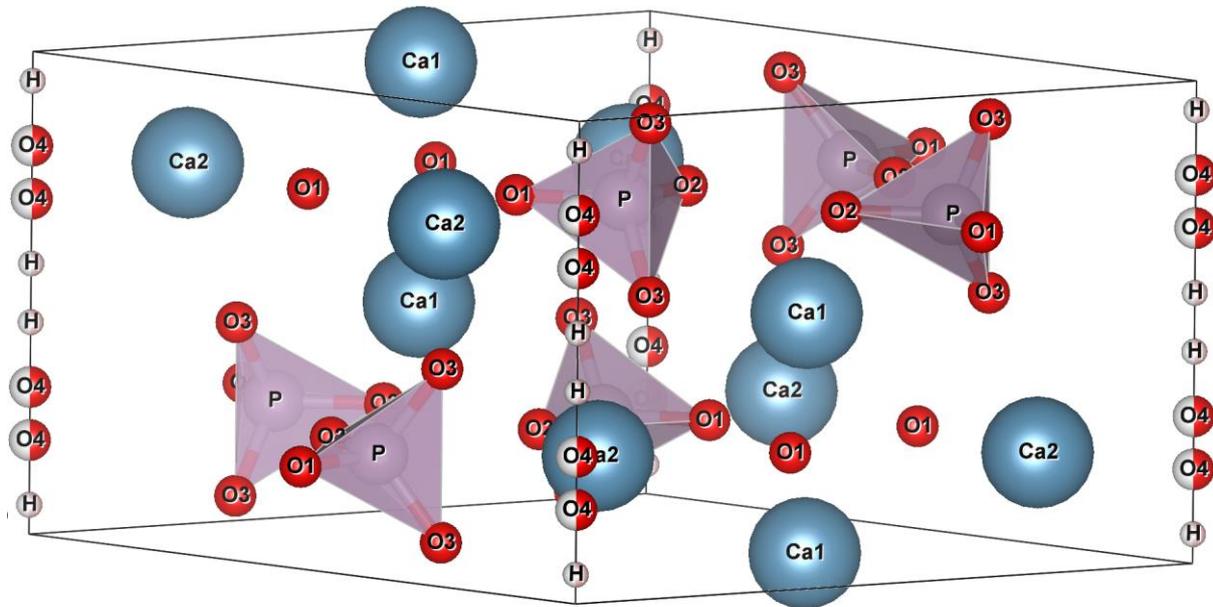


Schéma CIII-1 – Maille d'HA avec l'indication des sites de chaque atome

Le schéma CIII-1 représente les différents sites de la maille d'hydroxyapatite utilisé pour l'affinement des taux d'occupations. Il est évidemment à préciser que nous attendons parmi les résultats pour cette maille, de groupe d'espace  $P6_3/m$ , que le taux d'occupation des sites O4 et H soient tous deux proches de 0.5 afin de satisfaire l'électroneutralité de la maille.

Comme lors du Chapitre II (Section I-2), plusieurs contraintes ont été appliquées. La première porte sur les taux d'occupation des sites O1, O2 et O3 et du site P (présenté sur le schéma CIII-1 ci-avant), qui ont été mis strictement égaux pour rendre compte de la présence d'un ion phosphate. Bien sûr, la présence d'une lacune est possible. La seconde contrainte porte sur la non-différentiation faite entre la position des atomes de  $^{31}\text{P}$  et des atomes de  $^{29}\text{Si}$  puisque ce sont des atomes dont les caractéristiques (dont le nombre de masse) sont très proches et difficilement discernables par DRX. La troisième contrainte porte sur l'égalité entre les taux d'occupation des sites O4 et H (*i.e.* les hydroxyles) excluant ainsi la possibilité de la présence d'ions  $\text{O}^{2-}$  au sein des colonnes de la structure.

L'affinement a été réalisé par cycles de dix ajustements afin de s'assurer que le modèle ne s'éloigne pas trop à chaque itération. Les résultats sont présentés dans le Tableau CIII-3.

| Échantillon | Occ. Ca1  | Occ Ca2   | Occ. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Occ. O4  | Occ. H   | Référence             |
|-------------|-----------|-----------|------------------------------------|----------|----------|-----------------------|
| SiHA        | 0,98 (1)  | 0,98 (1)  | 0,985 (8)                          | 0,45 (3) | 0,45 (3) |                       |
| SiHA-1000   | 0,99 (1)  | 0,99 (1)  | 0,982 (7)                          | 0,44 (2) | 0,44 (2) |                       |
| Si0,5 - BCP | 0,985 (7) | 0,991 (9) | 0,987 (9)                          | 0,45 (1) | 0,41 (1) | Gomes <i>et coll.</i> |

Tableau CIII-3 – Taux d'occupation extraits de l'analyse Rietveld des échantillons SiHA et SiHA-1000, comparés à ceux obtenus à partir d'un échantillon de la littérature [137]

Le Tableau CIII-3 présente les taux d'occupation obtenus selon la méthodologie présentée ci-avant. Le premier point à préciser est l'incertitude sur les valeurs obtenues. Le nombre de point et le temps de comptage sont trop faibles pour permettre une analyse précise puisque ces deux paramètres jouent directement sur la résolution et le rapport signal/bruit du diffractogramme. Les positions atomiques utilisées sont aussi un facteur d'incertitudes, puisque nous utilisons celles issues d'une étude, certes très sérieuse, mais portant sur des échantillons issus de processus de synthèse différents des nôtres. Ces différences peuvent donc ajouter une incertitude certaine sur les résultats des calculs des taux d'occupation. Enfin le désordre local présent au sein des échantillons tend à élargir les pics de diffraction et donc réduire la résolution du diffractogramme. Ces calculs permettent néanmoins d'avoir une première formulation des échantillons, malgré les incertitudes évoquées, qui nécessitera d'être ensuite discutée.

Dans le cas de SiHA, en tenant compte de l'électroneutralité, les taux d'occupation obtenus conduisent à la formule brute  $\text{Ca}_{9,80}(\text{PO}_4)_{5,91}(\text{OH})_{1,80}$  et recalculée en  $\text{Ca}_{9,95}(\text{PO}_4)_{6,00}(\text{OH})_{1,83}$ , avec une différence de charges de + 0,07. Nous pouvons donc suggérer que 0,07 phosphates est remplacé par des silicates conduisant à la formule :  $\text{Ca}_{9,95}(\text{PO}_4)_{5,93}\text{SiO}_4)_{0,07}(\text{OH})_{1,83}$ .

La question de l'incertitude des taux d'occupation se pose à nouveau comme dans le cas des HAs non-substituées. Le taux d'occupation des ions calciums pour SiHA est de 0,98 +/- 0,01. Le nombre d'ion calcium par maille est donc 9,8 +/- 0,1 soit une incertitude de +/- 0,2 sur la différence de charges de valeur finale 0,07. Cela montre bien que les résultats sont au mieux qualitatifs.

Dans le cas de SiHA-1000, nous obtenons comme formule brute  $\text{Ca}_{9,90}(\text{PO}_4)_{5,89}(\text{OH})_{1,76}$ , recalculée en  $\text{Ca}_{10,08}(\text{PO}_4)_{6,00}(\text{OH})_{1,79}$ , soit une différence de charges de + 0,37 qui en suivant le même raisonnement que pour SiHA, conduirait alors à une nouvelle formule prenant en compte la présence de silicates, à savoir  $\text{Ca}_{10,08}(\text{PO}_4)_{5,63}(\text{SiO}_4)_{0,37}(\text{OH})_{1,79}$ .

La quantité d'ions silicates substitués en sites B est clairement à la hausse puisque le taux de silicates inscrits dans la phase apatitique est de 6,17 % dans SiHA-1000, soit une multiplication par plus de 5 comparativement à SiHA (1,17 %). Ces deux taux atomiques mesurés sont éloignés des taux atomiques théoriques de la synthèse qui était de 10 %. Cette augmentation du taux de silicates est en désaccord avec l'évolution des paramètres de maille, qui ne laissait pas présager d'une augmentation du taux de silicates dans la phase apatitique, mais en accord avec les résultats de spectroscopie Infra-Rouge qui montraient une augmentation nette de la bande caractéristique des silicates dans l'apatite (750 cm<sup>-1</sup> sur la Figure CIII-2).

Le faible taux de silicates observé dans SiHA pourrait être justifié par la présence de domaine(s) de silice puisque leur bande était observée en spectroscopie IR ( $893\text{ cm}^{-1}$  sur la Figure CIII-2).

Enfin, lorsque nous regardons les taux d'occupation des hydroxyles calculés, nous observons que la quantité d'hydroxyles est moindre dans les échantillons silicatés comparativement aux échantillons non-substitués du Chapitre II puisque les taux d'occupations sont de 0,45 et 0,44 pour SiHA et SiHA-1000 respectivement contre 0,49 et 0,48 pour HA et HA-1000 respectivement. Cette différence nous laisse penser que l'un des mécanismes de substitution des ions phosphates par des ions silicates dans nos échantillons est compatible avec la création de lacunes au niveau des sites hydroxyles des colonnes.

### 3) Conclusion

Après traitement thermique, on observe la disparition des groupements carbonates issus de la synthèse (comme dans le cas des HAs non-substituées). Les taux d'occupation calculés montrent que les hydroxyles des colonnes sont moins nombreux dans les échantillons silicatés que dans le cas des HA non-substituées. La spectroscopie FTIR montre qu'après traitement thermique, les colonnes d'hydroxyles sont mieux « organisées » que les échantillons soient substitués ou non.

Bien que les résultats de l'analyse Rietveld soient à manier prudemment du fait de leur incertitude intrinsèque, leur association aux résultats de la spectroscopie IR permet, *a priori*, d'affirmer qu'une portion importante des silicates introduits lors de la synthèse ne sont pas inscrits dans la phase apatitique mais forment des domaines de silice amorphe.

## II. Caractérisation par RMN du solide de l'échantillon SiHA

Après avoir étudié le composé SiHA par FTIR et DRX, nous nous orientons vers une caractérisation par RMN en phase solide de façon à aborder les questions suivantes : Quels sont les mécanismes de substitution des ions silicates en sites B et comment cette substitution affecte l'environnement chimique des ions phosphates voisins ? Qu'en est-il de la structure des colonnes d'hydroxyles en présence d'ions silicates ?

### 1) RMN $^{31}\text{P}$ MAS

La Figure CIII-6 présente le spectre de RMN simple impulsion  $^{31}\text{P}$  MAS de SiHA comparé à celui de HA.

Pour SiHA, un pic centré sur 2,8 ppm est présent, en accord avec une structure apatitique. Comparativement à HA, nous observons une largeur de raie bien plus importante (499 Hz au lieu de 152 Hz) qui suggère un désordre local dans la structure. En effet, la présence de silicates en substitution peut générer un désordre chimique (explicité au cours du Chapitre I, Section IV/ - 1)), ainsi que du désordre géométrique *a minima* pour les environnements des phosphates.

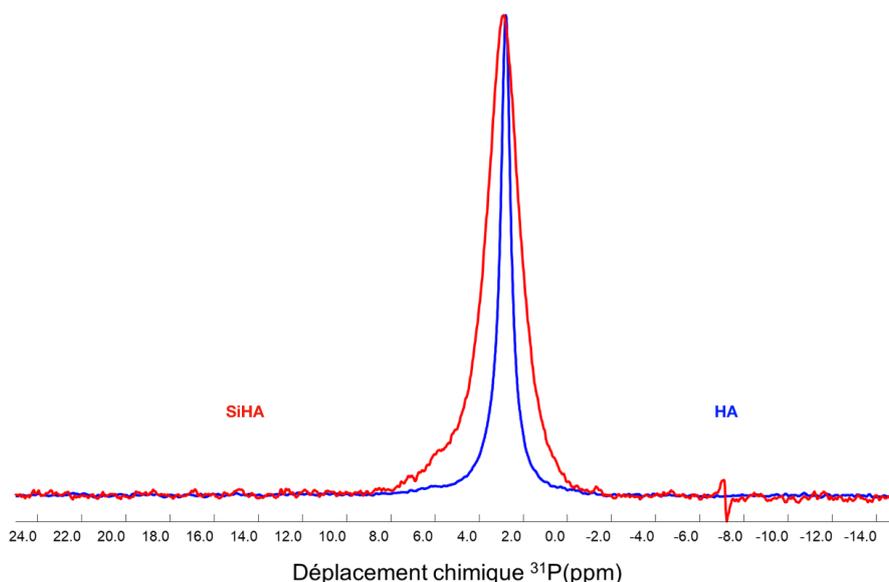


Figure CIII-6 – Spectres normalisés  $^{31}\text{P}$  MAS de SiHA (rouge) comparé à celui de HA (bleu)  
 D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4

Nous pouvons aussi remarquer la présence d'un « pied de pic » centré entre 4,5 et 6 ppm, qui n'apparaît pas dans l'échantillon non-substitué HA. Son origine est liée à l'introduction d'ions silicates dans la structure apatitique. Ce point sera rediscuté par la suite.

## 2) RMN $^1\text{H}$ MAS

La Figure CIII-7 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  MAS simple impulsion de SiHA et de HA normalisés en amplitude, dont la comparaison conduit à plusieurs observations.

La première observation concerne l'intensité de chaque pic dans le spectre. En effet, l'intensité du pic à 0,0 ppm, correspondant aux hydroxyles des colonnes, diminue en passant de HA à SiHA. *A contrario*, le poids du pic large à 5,1 ppm, communément attribué à la présence d'eau absorbée, est bien plus important dans le spectre de SiHA. Cette observation conduit à deux hypothèses : soit la présence d'eau est bien plus importante dans SiHA que dans HA, soit il y a une nouvelle espèce de proton sous-jacente vers 5 ppm dans la phase apatitique. À ce stade, rien ne permet de conclure pour cette étude, mais la seconde option est privilégiée. En effet, le chapitre I présente des études RMN portant sur des hydroxyapatites silicatées [25, 137, 138] montrant l'apparition d'une nouvelle espèce de proton vers 5,0 ppm dans ce type d'échantillons.

Une deuxième observation est la présence confirmée d'espèces protonées minoritaires avec des déplacements chimiques dans la zone [0,8 ; 1,4] ppm. Néanmoins, l'une d'entre elle, associée à un pic à 1,1 ppm très fin, correspond à un signal d'éthanol (utilisé dans le nettoyage du matériel : rotor, bouchon). Le second pic dû à l'éthanol est situé à 3,7 ppm. Quant aux autres pics présents dans cette zone, nous les retrouvons déjà dans HA comme décrit dans le Chapitre II (Sections II – 2) et III – 2).

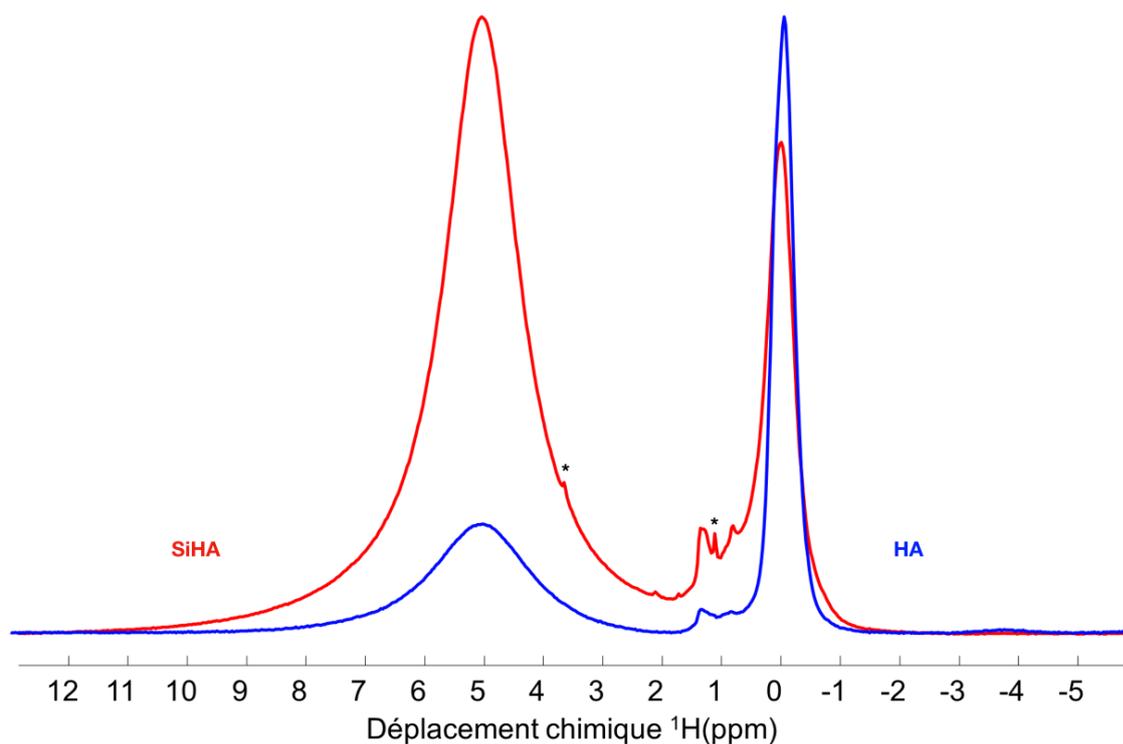


Figure CIII-7 – Spectres normalisés  $^1\text{H}$  simple impulsion MAS de SiHA (rouge) comparé à celui de HA (bleu)

\* : présence d'éthanol ; D1 = 5s ; NS = 16 ; DS = 4

La dernière observation concerne le pic situé à 0,0 ppm associé aux ions hydroxyles des colonnes. Nous remarquons, comme dans le cas de la RMN du phosphore, un élargissement du pic, semblant montrer un désordre local plus important, accompagné d'une rupture de « l'asymétrie » observée dans le cas de HA (Chapitre II – Section II – 2))

### 3) RMN Multidimensionnelle $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS relatif à SiHA est présenté sur la Figure CIII-8.

Deux corrélations principales sont observées entre les sites protons et les sites phosphores.

La première, classique, correspond aux hydroxyles des colonnes ( $\delta_{^1\text{H}} = 0,0$  ppm) et aux groupements phosphates ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 2,8$  ppm). La largeur de la tache le long de la dimension  $^{31}\text{P}$  reflète un désordre local engendré par la substitution des ions silicates au sein de la structure.

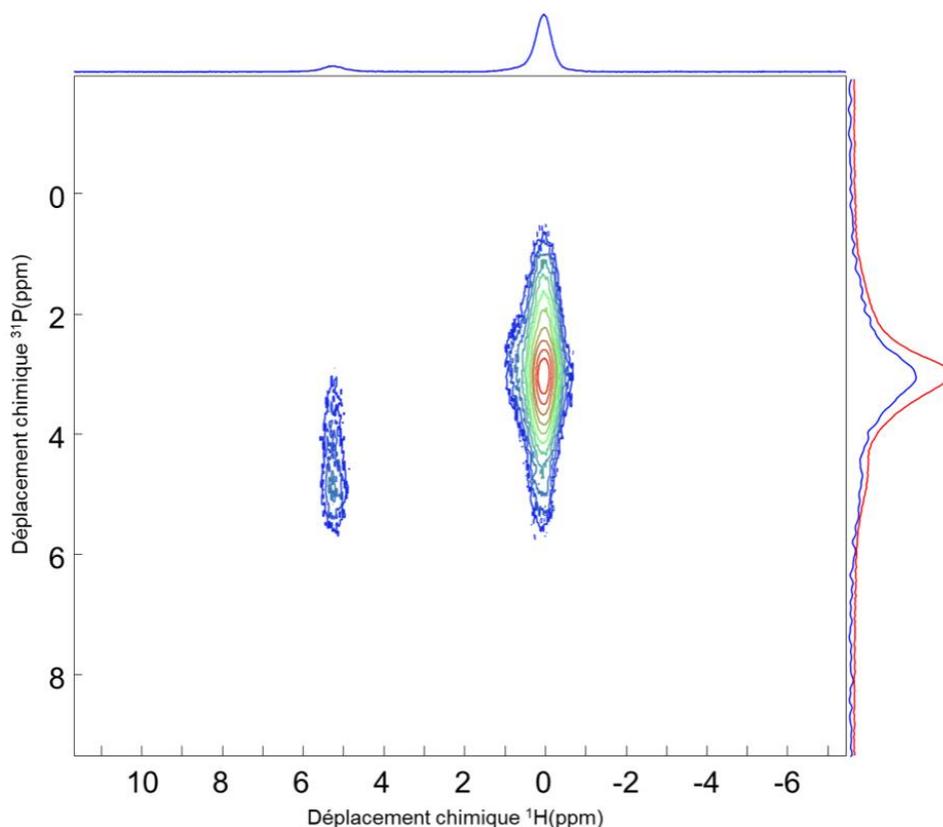


Figure CIII-8 – Carte de RMN D-HMQC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  relative à SiHA – Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  CP MAS de SiHA (en rouge) est superposé à la projection de la carte sur la voie indirecte  $^{31}\text{P}$ .  
 D1 = 5s ; NS = 32 ; NT = 350 ; PLW11 = 14,1W

La seconde tache tend à confirmer la présence d'une nouvelle espèce protonée ( $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm) qui corrèle avec des groupements phosphates dont l'environnement est différent de celui habituellement trouvé pour une hydroxyapatite ( $\delta_{31\text{P}} = 4,8$  ppm). La tache présente une forte asymétrie selon la voie  $^{31}\text{P}$  vers de plus faibles déplacements chimiques. Cela suggère que ces nouveaux protons ( $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm) sont proches de phosphores ( $\delta_{31\text{P}} = 4,8$  ppm) dont les environnements sont perturbés par la présence de silicates. Ces nouveaux phosphores feraient donc bien partie de la phase apatitique et non au sein d'une autre phase puisqu'il serait aussi à proximité des nouveaux protons ( $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm) eux-mêmes à proximité des phosphates classiques. La réalisation d'une carte 2D DQ-SQ  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  pourrait permettre de confirmer directement cette hypothèse et de mieux comprendre la localisation de ces nouveaux phosphores par rapport aux phosphores classiques. Par manque de disponibilité des différents spectromètres et de temps, cette expérience n'a pu être réalisée.

Nous pouvons aussi émettre l'hypothèse que les groupements protonés caractérisés par  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm sont proches également des silicates substitués dans la phase apatitique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous envisageons une étude par RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS.

#### 4) RMN $^{29}\text{Si}$ MAS

La Figure CIII-9 présente le spectre de RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS simple impulsion de l'échantillon SiHA.

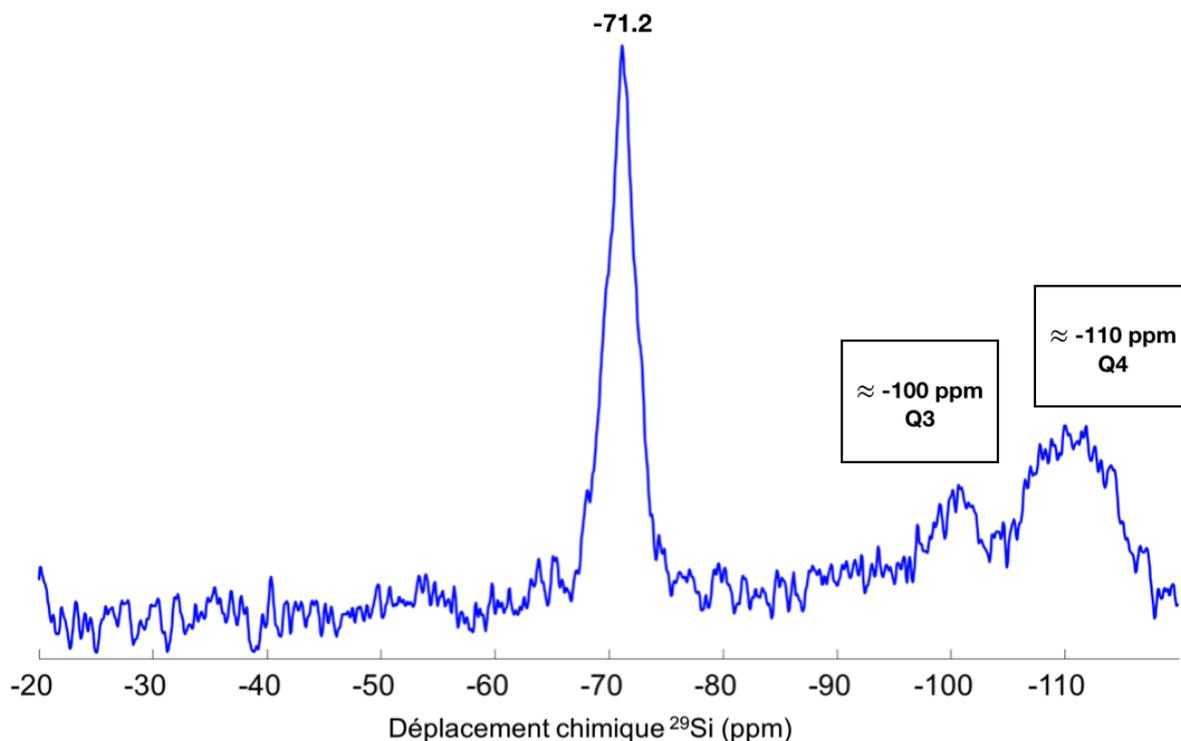


Figure CIII-9 – Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  simple impulsion de l'échantillon SiHA  
 D1 = 600s ; NS = 84 ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 30 Hz

Ce spectre présente est comparable avec les résultats de la littérature (présentés au Chapitre I – Section IV/ -2) -c ), avec un pic centré à  $\delta_{^{29}\text{Si}} = -71,2$  ppm correspondant aux siliciums des ions silicates présents dans la phase apatitique.

Néanmoins nous pouvons remarquer la présence de deux signaux larges situés vers -110 ppm et -100 ppm. Ces deux signaux correspondent à ceux classiquement obtenus pour des domaines de silice amorphe avec une composante vers -100 ppm correspondant à des sites Q<sub>3</sub> (SiO<sub>3</sub>(OH)) et une composante vers -110 ppm associés à des sites Q<sub>4</sub> (SiO<sub>4</sub>).

Nous déduisons de l'intégration des différents pics que 57% des siliciums sont dans les domaines de silice (intégrale des domaines Q3-Q4 réunis) et seulement 43 % des siliciums sont donc au sein des ions silicates en substitution dans la phase apatitique. La Figure CIII-10 présente le résultat de la séquence CP MAS en RMN  $^{29}\text{Si}$  pour SiHA.

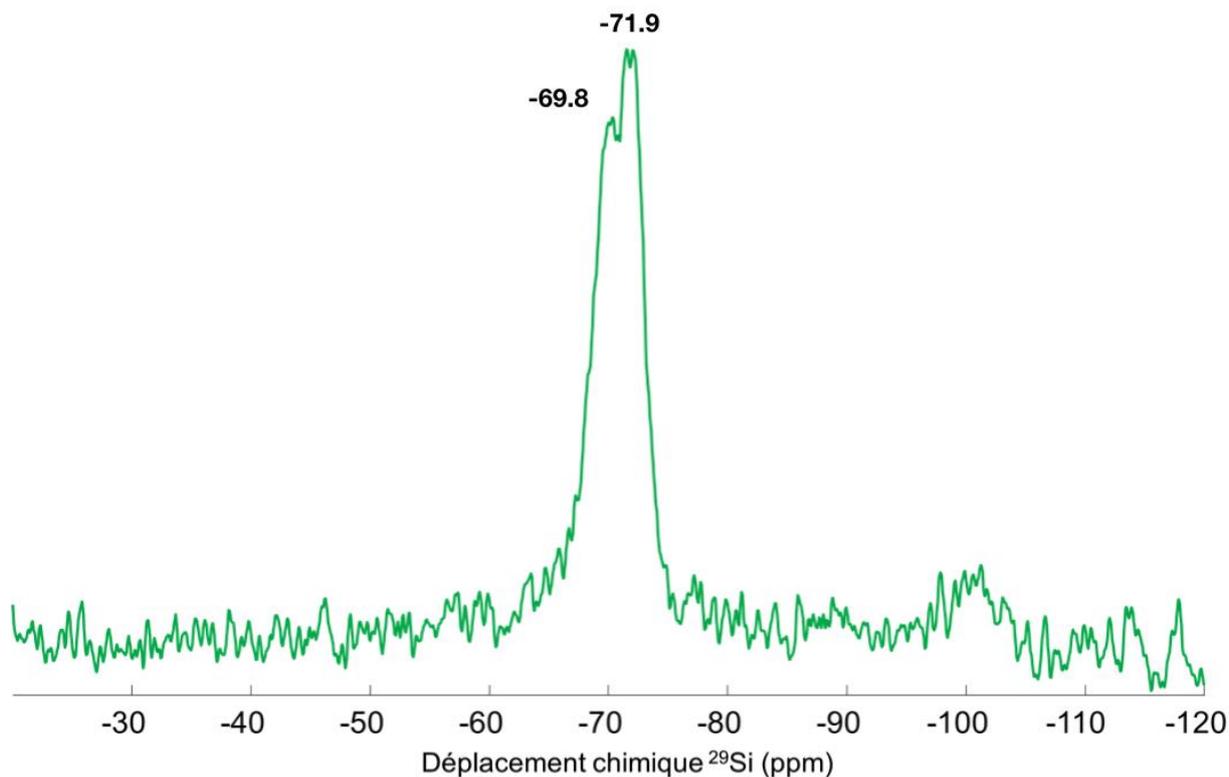


Figure CIII-10 – Spectre RMN CP MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  MAS relatif à l'échantillon SiHA  
 D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 1000 ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 30 Hz

Comparativement à la Figure CIII-9, nous observons une disparition complète du signal vers - 110 ppm dû aux domaines  $\text{Q}_4$ , ce qui est attendu puisque par définition aucun proton n'est proche de ces siliciums. Un faible signal vers - 100 ppm correspond aux sites  $\text{Q}_3$ . Dans le cas des siliciums  $\text{Q}_3$ , les protons de la liaison Si-O-H sont à proximité directe des siliciums, qui devraient donc bien être polarisés et voir leur signal enregistré. De plus, avec un temps de contact de 10 ms, la magnétisation des siliciums  $\text{Q}_3$  est presque maximale [139]. Dans des conditions classiques, nous devrions donc observer un fort signal au niveau de ces domaines en CP MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  au vu de la quantité de silicium présente dans ces domaines. Or ce n'est pas le cas ici puisque la réduction du signal est très forte. Les unités  $\text{Q}_3$  ne correspondent donc probablement pas à une majorité de groupements silanols, mais à des groupements déprotonés.

La seconde information importante de ce spectre concerne l'observation d'au moins deux composantes siliciums. Si le spectre simple impulsion MAS montrait un signal unique avec un maximum à - 71,2 ppm, le spectre CP montre deux composantes à - 71,9 et - 69,8 ppm.

## 5) Conclusions

Nous observons, en RMN  $^{31}\text{P}$  MAS, un élargissement du pic principal, caractéristique des sites phosphates d'une hydroxyapatite, centré à 2,8 ppm. Cet élargissement suggère une modification de l'environnement local. Plus intéressant est l'apparition d'une seconde espèce d'ions phosphates puisqu'un second déplacement chimique phosphore est observé ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 4,8$  ppm). Dans l'expérience d'HETCOR  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ , une corrélation avec une nouvelle espèce de proton ( $\delta_{^1\text{H}} = 5,2$  ppm) est mise en évidence. Ces nouveaux

environnements protons et phosphates semblent directement liés à la présence des ions silicates en substitution.

Les divers résultats obtenus permettent de conclure que SiHA est bien une hydroxyapatite dont une partie des ions silicates introduits (44 %) ont substitués des ions phosphates. La RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS montre la présence d'au moins deux types d'environnement silicatés avec des déplacements chimiques de - 70,5 ppm et - 72,3 ppm.

Une quantité importante des atomes de silicium correspond à de la silice amorphe (unités Q3 et Q4). Les unités Q3 sont sans doute peu protonées.

### III. Caractérisation par RMN du solide de l'échantillon SiHA-1000

L'échantillon SiHA-1000 est issu de SiHA et a subi un traitement thermique à 1 000 °C sous atmosphère inerte. Ce traitement thermique doit conduire à une mise en ordre de la structure apatitique et à une augmentation de la cristallinité. Cet échantillon sera comparé à HA-1000, étudié dans le Chapitre II, afin d'étudier l'effet de la substitution par des ions silicates sur la structure apatitique et l'effet du traitement thermique à 1000°C sur celle-ci.

Nous chercherons si des similitudes sont observées au niveau des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  et si nous retrouvons les deux composantes silicium observées dans le cas de SiHA. De plus, nous chercherons à mieux comprendre, si la nouvelle espèce protonée et la nouvelle espèce d'ions phosphates sont à nouveau observées, l'origine de celles-ci en utilisant diverses séquences RMN.

#### 1) RMN $^{31}\text{P}$ MAS

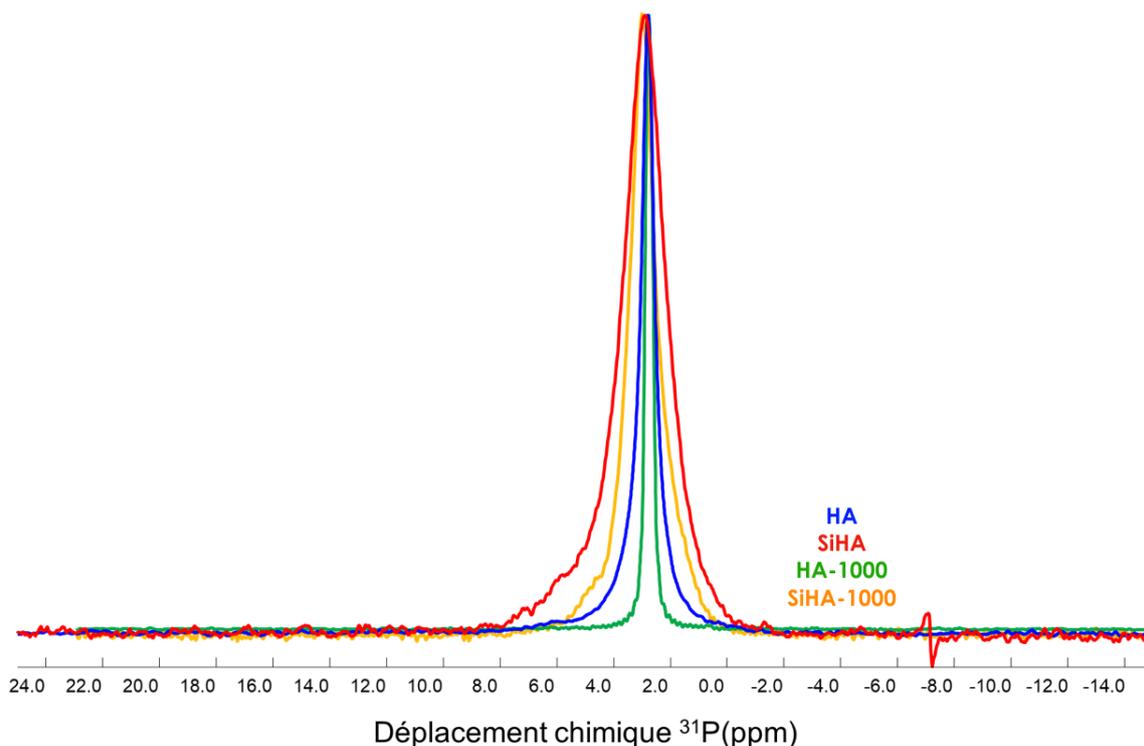


Figure CIII-11 – Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion MAS de HA, SiHA, HA-1000 et SiHA-1000  
D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4

La Figure CIII-11 montre pour SiHA-1000, un pic situé à 2,90 ppm : ce déplacement chimique est comparable à celui observé pour SiHA mais légèrement différent de celui observé pour HA-1000 ( $\delta_{31P} = 2,83$  ppm). Comme dans le cas de SiHA, nous observons un pied de pic situé autour de 4,8 ppm. Nous étudierons ultérieurement les corrélations éventuelles de cette composante avec les protons de la structure (comme nous l'avons fait pour SiHA). À la différence de SiHA, nous détectons également un second pied de pic, centré vers 1,5 ppm. Comme pour SiHA, la largeur de raie du pic à 2,90 ppm est beaucoup plus importante pour l'échantillon silicaté que celle de l'échantillon HA-1000. Cette augmentation traduit le désordre chimique et structural relié à la substitution par des ions silicates.

Nous observons bien que le traitement à 1000°C a le même effet chez les hydroxyapatites silicatées que chez les hydroxyapatites non-substituées, à savoir la réduction de la largeur de raie du spectre  $^{31}P$ . Nous pouvons aussi remarquer que les pieds de pic observés vers 4,8 ppm et 1,5 ppm pour SiHA et SiHA-1000 ne sont pas observés pour les échantillons non-substitués.

La Figure CIII-12 présente les spectres CP  $^1H \rightarrow ^{31}P$  des échantillons HA-1000 et SiHA-1000.

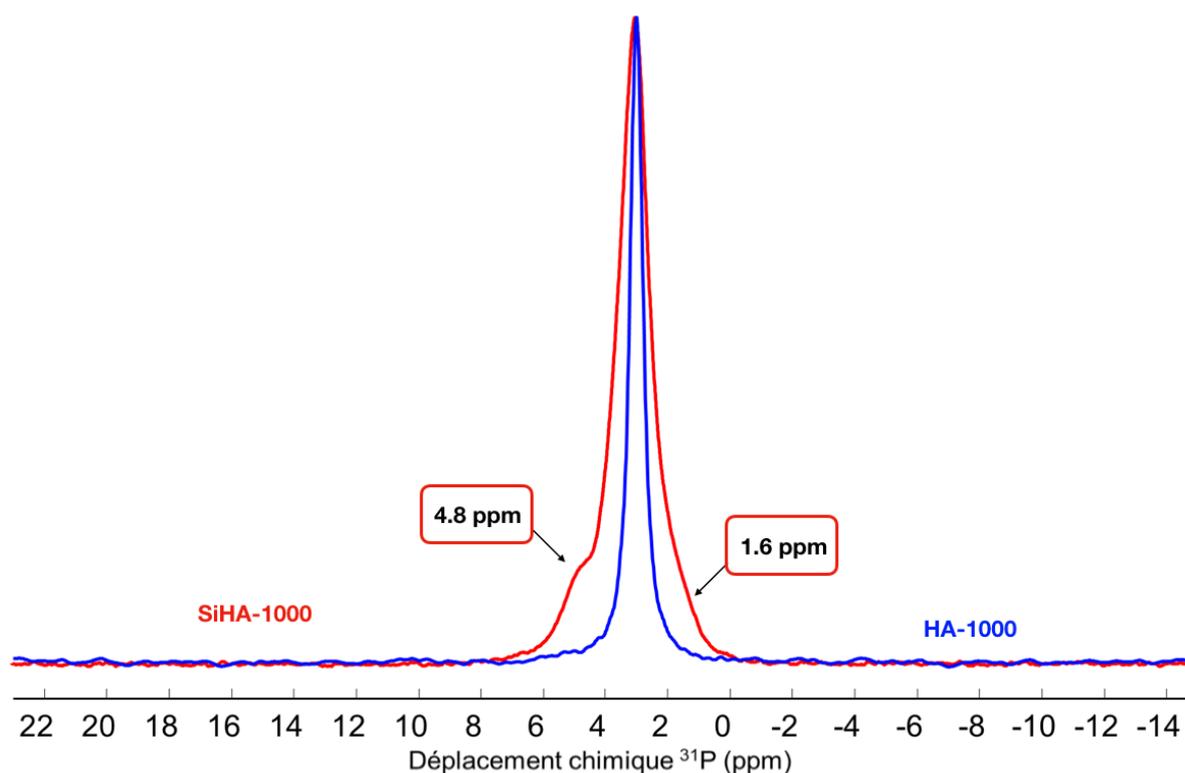


Figure CIII-12 - Spectres normalisés RMN  $^1H \rightarrow ^{31}P$  CP MAS de SiHA-1000 (rouge) et HA-1000 (bleu)  
D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 2000

L'utilisation de la séquence de  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS nous permet de bien mieux résoudre les différentes composantes du signal phosphore observées sur le spectre simple impulsion (Figure CIII-11). Nous observons nettement le pied de pic situé à 4,8 ppm, ainsi que l'épaulement situé sur la droite du pic vers 1,6 ppm. Des simulations avec trois composantes ont été réalisées sur le spectre SiHA-1000 présenté Figure CIII-13.

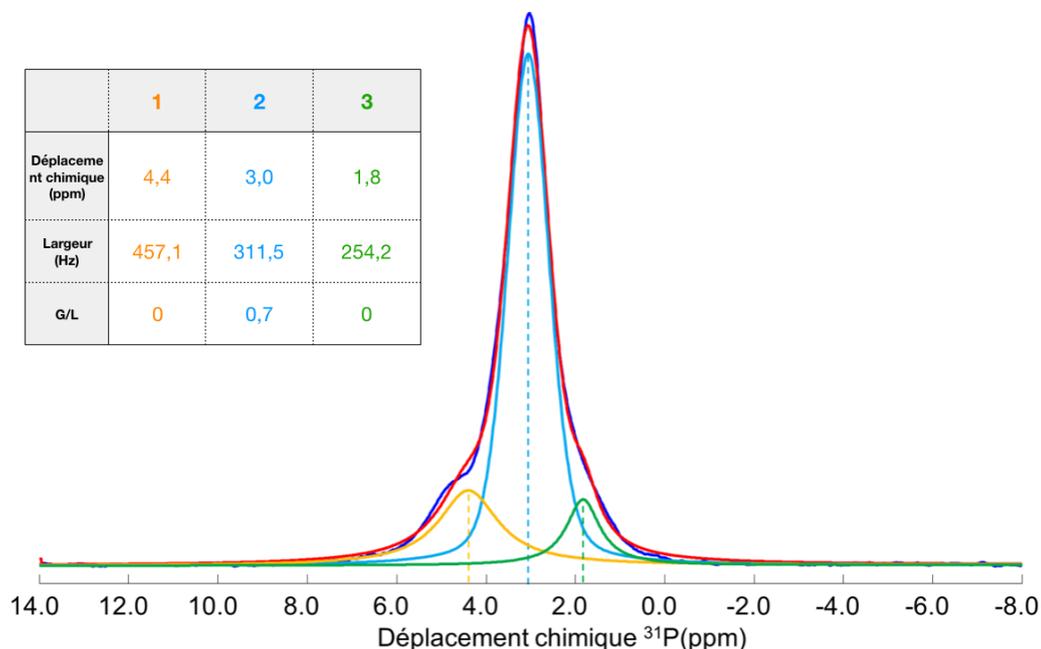


Figure CIII-13 – Simulation du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion de SiHA-1000 avec les paramètres optimisés

Après optimisation des paramètres, une simulation a été effectuée sur le spectre simple impulsion dont le résultat est présenté sur la Figure CIII-14 ci-après.

La composante 1, déjà observée dans l'échantillon SiHA vers 4,8 ppm, est ici aussi présente à 4,69 ppm et représente environ 8% des phosphores.

La 2<sup>ème</sup> composante, majoritaire avec presque 77% des phosphores de l'échantillon (Comp. 2), correspond à un déplacement chimique typique de phosphores dans une hydroxyapatite ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 3,05$  ppm).

Quant à la 3<sup>ème</sup> composante à 1,83 ppm mise en évidence ici, elle représente environ 15% des phosphores et est, *a priori*, directement liée à la substitution en silicates et au traitement thermique puisqu'il n'apparaît ni dans l'échantillon HA, ni dans HA-1000, ni dans SiHA comme le montre la Figure CIII-13.

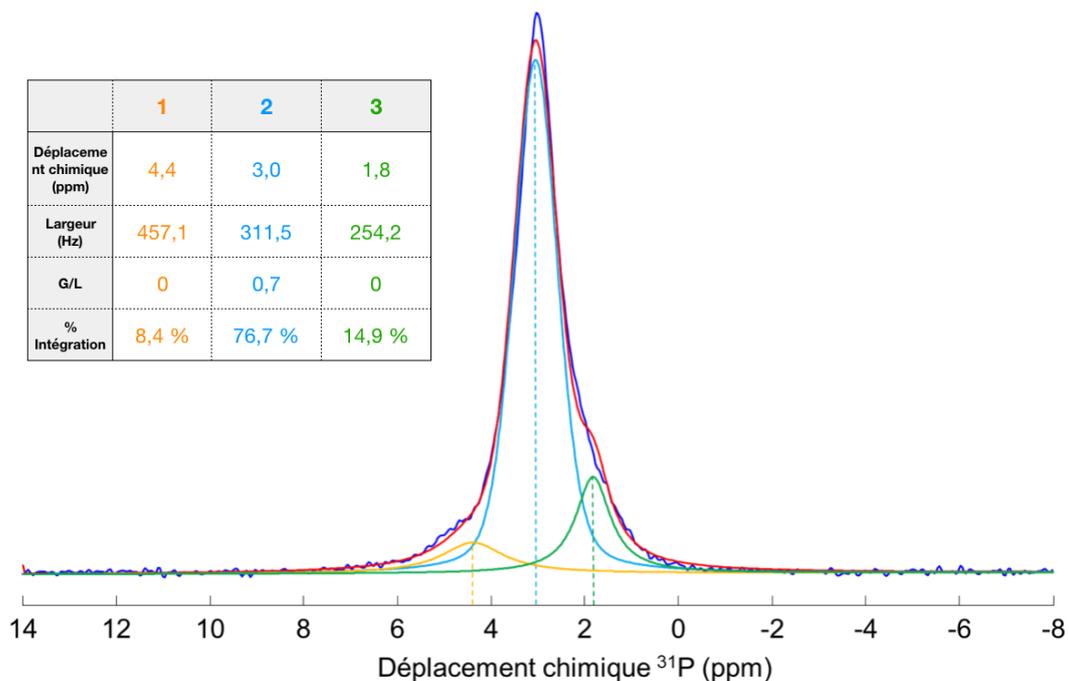


Figure CIII-14 – Simulation du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion de SiHA-1000 avec les paramètres optimisés à partir des simulations du spectre CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$

## 2) RMN $^1\text{H}$ MAS

La Figure CIII-15 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  simple impulsion de SiHA-1000 et HA-1000.

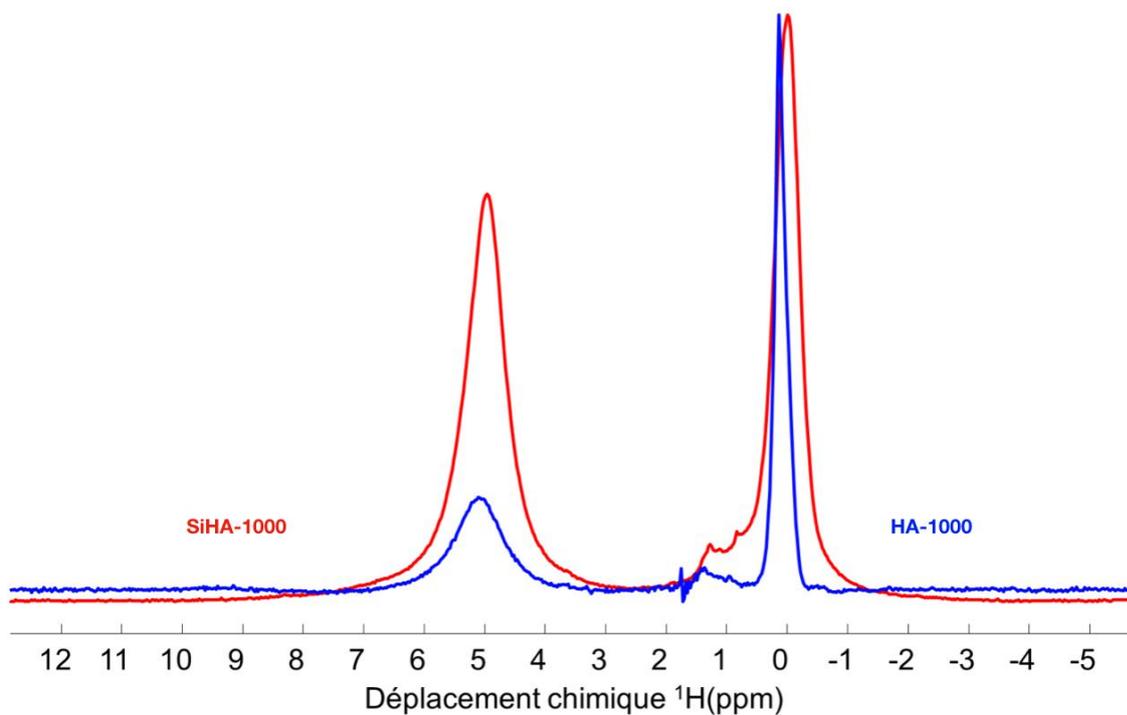


Figure CIII-15 – Spectres normalisés RMN MAS  $^1\text{H}$  MAS simple impulsion de SiHA-1000 (rouge) et HA-1000 (bleu)

D1 = 5s ; NS = 16 ; DS = 4

Plusieurs différences apparaissent. Ainsi, comparativement à HA-1000, SiHA-1000 est caractérisé par un pic situé à 0,0 ppm au lieu de 0,2 ppm, mais cette valeur est bien celle mesurée pour SiHA et semble donc caractéristique de la substitution par les ions silicates.

Comme pour SiHA, nous retrouvons une augmentation nette de la contribution du signal vers 5 ppm par rapport à celui vers 0 ppm. Cela pourrait, là encore, suggérer la présence de la nouvelle espèce protonée distincte des molécules d'eau adsorbées puisque le traitement à 1000°C en élimine une part très importante.

De manière globale, comme dans le cas des échantillons non-calcinés, les largeurs de raies sont plus importantes pour l'échantillon substitué SiHA-1000, montrant un désordre lié à la présence d'ions silicates au sein de la structure.

### 3) RMN $^{29}\text{Si}$ MAS

La Figure CIII-16 présente le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS simple impulsion de SiHA-1000.

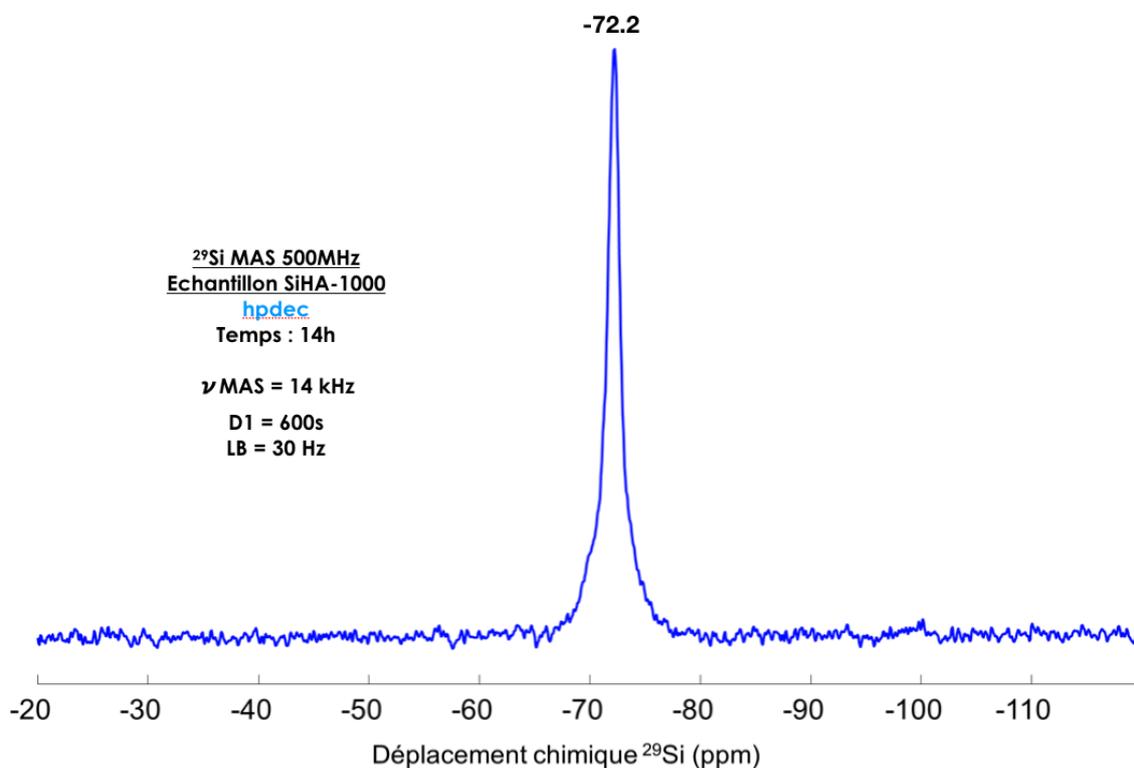


Figure CIII-16 – Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  simple impulsion MAS de SiHA-1000  
D1 = 600s ; NS = 84 ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 30 Hz

Nous pouvons voir, à la différence de SiHA (Figure CIII-9), qu'il n'y a, *a priori*, plus de traces de domaines de silice et par conséquent, que tous les silicates sont maintenant inscrits dans la phase apatitique. Ce résultat est d'ailleurs conforté par l'intégrale du pic apatitique signant à - 72,2 ppm (83 k unité arb.) qui est similaire à celle cumulée des différents pics pour SiHA (77 k unité arb.) observée en Figure CIII-9. De plus, le pic est fin et bien résolu, ce qui laisse penser à un environnement silicate majoritaire bien défini. Un pied de pic est présent sur la portion gauche du signal, vers - 70 ppm.

La Figure CIII-17 représente le spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS obtenu pour SiHA-1000 ainsi que la simulation de ce spectre à l'aide de deux composantes. Nous remarquons un

pic très fin et bien résolu à - 72,3 ppm, caractéristique d'ions silicates en substitution, organisés avec un environnement majoritaire très bien défini. Le pied de pic deviné sur le spectre simple impulsion est clairement visible cette fois-ci vers - 70,5 ppm.

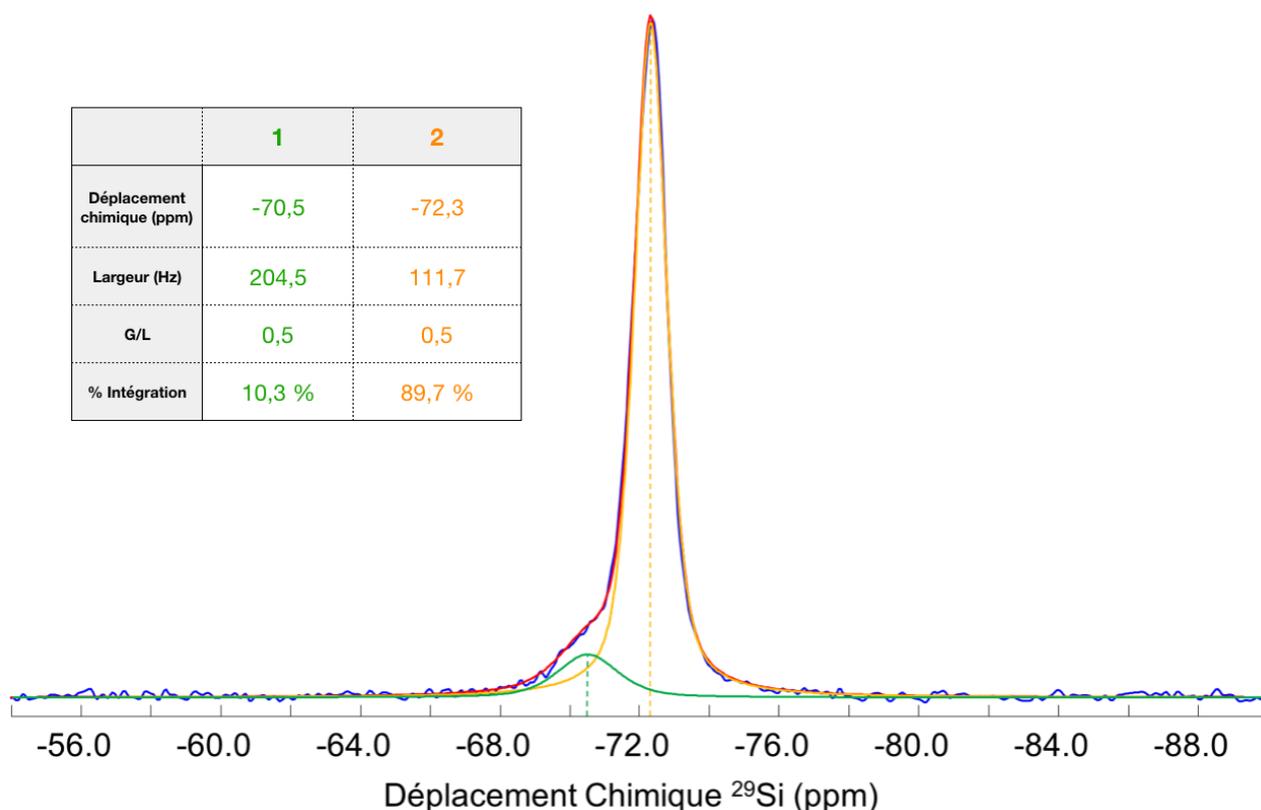


Figure CIII-17 – Simulation du spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS de l'échantillon SiHA-1000  
Paramètres du spectre CP expérimental : D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 1000 ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 30 Hz

La simulation présentée Figure CIII-17 révèle de grandes similitudes avec les composantes observées dans le cas de la simulation du spectre  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS de SiHA. En effet, les deux composantes possèdent des déplacements chimiques comparables.

Si le rapport G/L est le même pour les deux composantes, le rapport des intégrales des deux composantes est complètement renversé comparé à SiHA. C'est la seconde composante qui est largement majoritaire dans le cas de SiHA-1000. Il y a donc eu transition d'un environnement silicate majoritaire dans SiHA vers un second dans le cas de SiHA-1000.

Lorsque nous simulons le spectre simple impulsion MAS  $^{29}\text{Si}$  de SiHA-1000 avec les deux composantes affinées sur le spectre CP (Figure CIII-18), nous observons une différence importante entre les quantités relatives de chacune des deux composantes, comme attendu. La seconde composante ( $\delta_{^{29}\text{Si}} = -72,3$  ppm) est majoritaire (environ 85% de l'aire totale), ce qui est très différent de ce que nous pouvions observer pour SiHA.

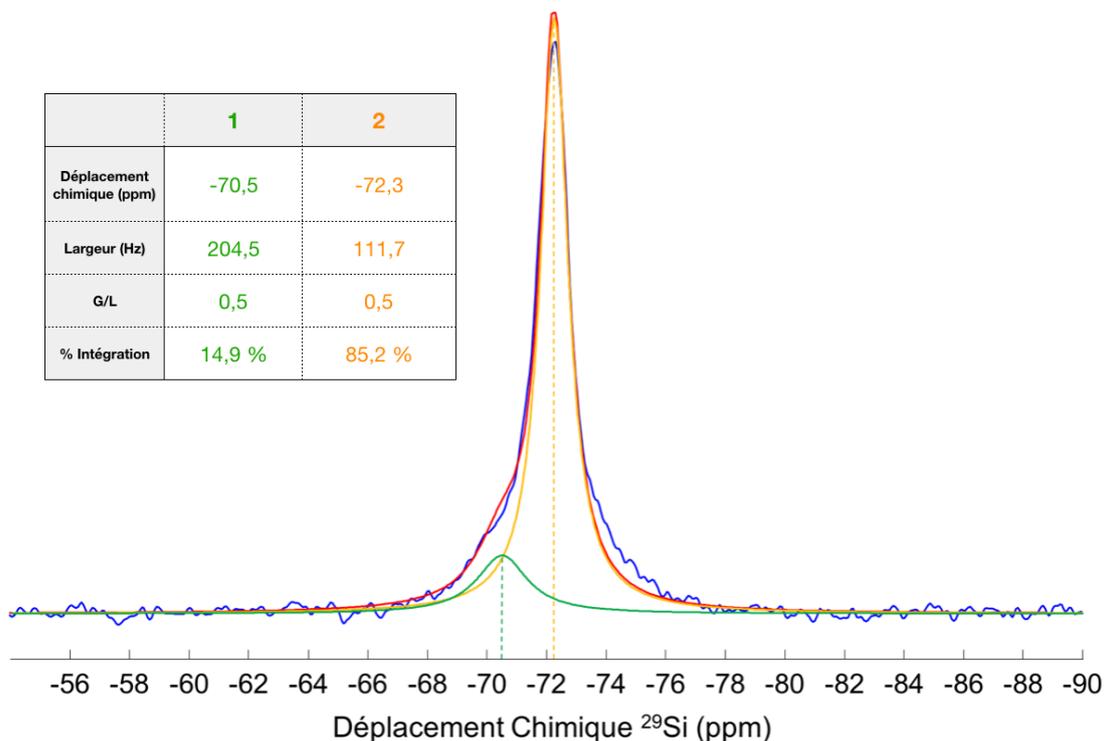


Figure CIII-18 - Simulation du spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  simple impulsion MAS de l'échantillon SiHA-1000

Sachant, grâce aux résultats en simple impulsion MAS et aux résultats préalables en spectroscopie IR, que les silicates des domaines de silices se sont insérés dans la phase apatitique, il est évident que ces ions silicates se sont substitués à des ions phosphates d'une manière différente par rapport au cas de SiHA puisque le pic observé est très fin et résolu au contraire de celui de SiHA (Figure CIII-9). Nous pouvons supposer que le second environnement ( $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm) est un environnement favorisé par la calcination à 1 000 °C puisqu'il est largement majoritaire dans SiHA-1000.

Il est intéressant de souligner que les deux environnements ( $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm et  $-70,5$  ppm) coexistent dans les deux échantillons. De plus, après la calcination, la première composante silicium présente une largeur de raie réduite de plus de moitié comparativement à celle observée dans SiHA (environ 205 Hz dans SiHA-1000 contre 470 Hz dans SiHA). La calcination à 1000°C conduit donc à une meilleure organisation locale des ions silicates substitués.

#### 4) RMN multidimensionnelle

##### a) RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ D-HMQC MAS

La carte RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS présentée sur la Figure CIII-19 est similaire à celle obtenue pour SiHA (Figure CIII-8), avec une corrélation entre une nouvelle espèce protonée ( $\delta_{1\text{H}} = 5,1$  ppm) et une nouvelle espèce de phosphates ( $\delta_{31\text{P}} = 4,9$  ppm), caractérisés par le pied de pic observé sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  CP MAS (Figure CIII-12).

Nous pouvons remarquer que le pied de pic observé vers 1,8 ppm sur la Figure CIII-12 présentant le spectre simple impulsion  $^{31}\text{P}$  MAS simulé ne semble pas apparaître sur cette

carte. Cette absence de corrélation semble montrer que ces phosphores sont situés dans des zones à distance des hydroxyles des colonnes.

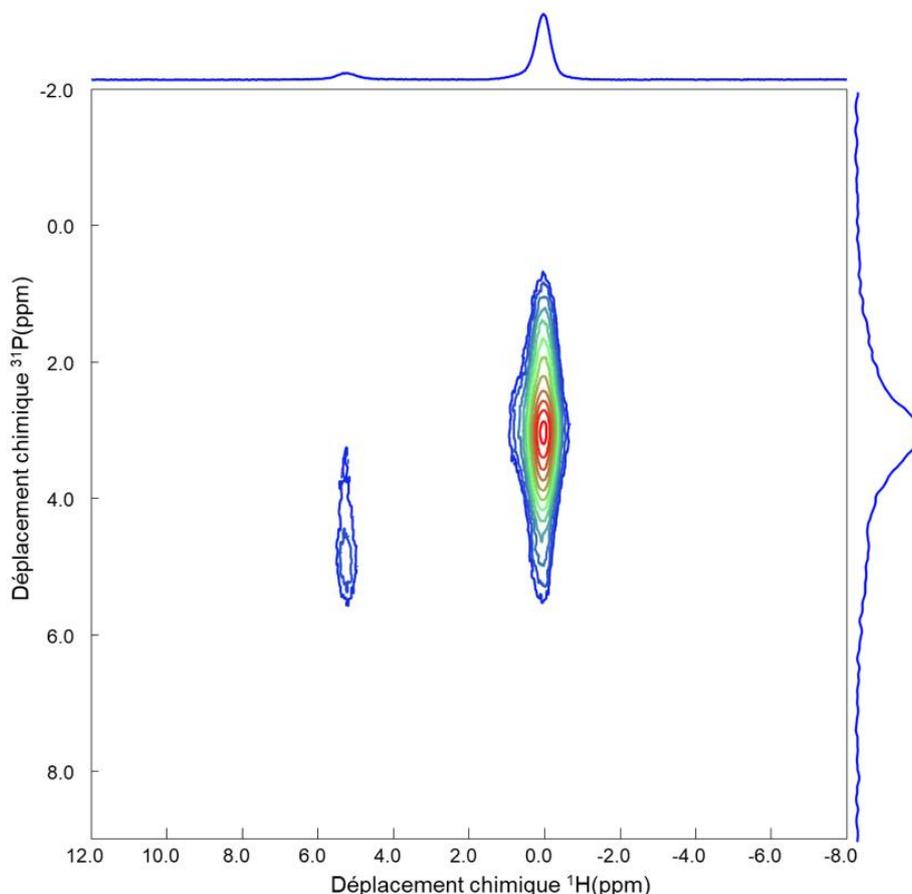


Figure CIII-19 – Carte RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  de SiHA-1000  
 $D1 = 5\text{ s}$  ;  $NS = 32$  ;  $NT = 350$  ;  $PLW11 = 14,1\text{ W}$  ;  $LB(^{31}\text{P}) = 10\text{ Hz}$

### b) RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ D-HMQC MAS

Afin de sonder les proximités entre les espèces protonées et les ions silicates, une expérience 2D  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  a été réalisée et présentée Figure CIII-20.

Une carte RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS a été enregistrée pour l'échantillon Si-HA1000 (Figure CIII-20). Rappelons que les spectres 1D (Figure CIII-17 & CIII-20) ont révélé la présence de deux pics  $^{29}\text{Si}$  vers - 70,5 et - 72,3 ppm.

Une première corrélation est visible à  $\delta_{1\text{H}} = 0,0\text{ ppm}$  et  $\delta_{29\text{Si}} = - 72,2\text{ ppm}$ ). Si celle-ci n'est pas la plus intense, elle montre tout de même une proximité spatiale entre les silicates de la phase apatitique et les protons des hydroxyles des colonnes.

Une deuxième tache très intense corréle les silicates à - 72,3 ppm avec les protons de la nouvelle espèce à 5,2 ppm, montrant une proximité forte entre la nouvelle espèce de protons et les siliciums de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3\text{ ppm}$ .

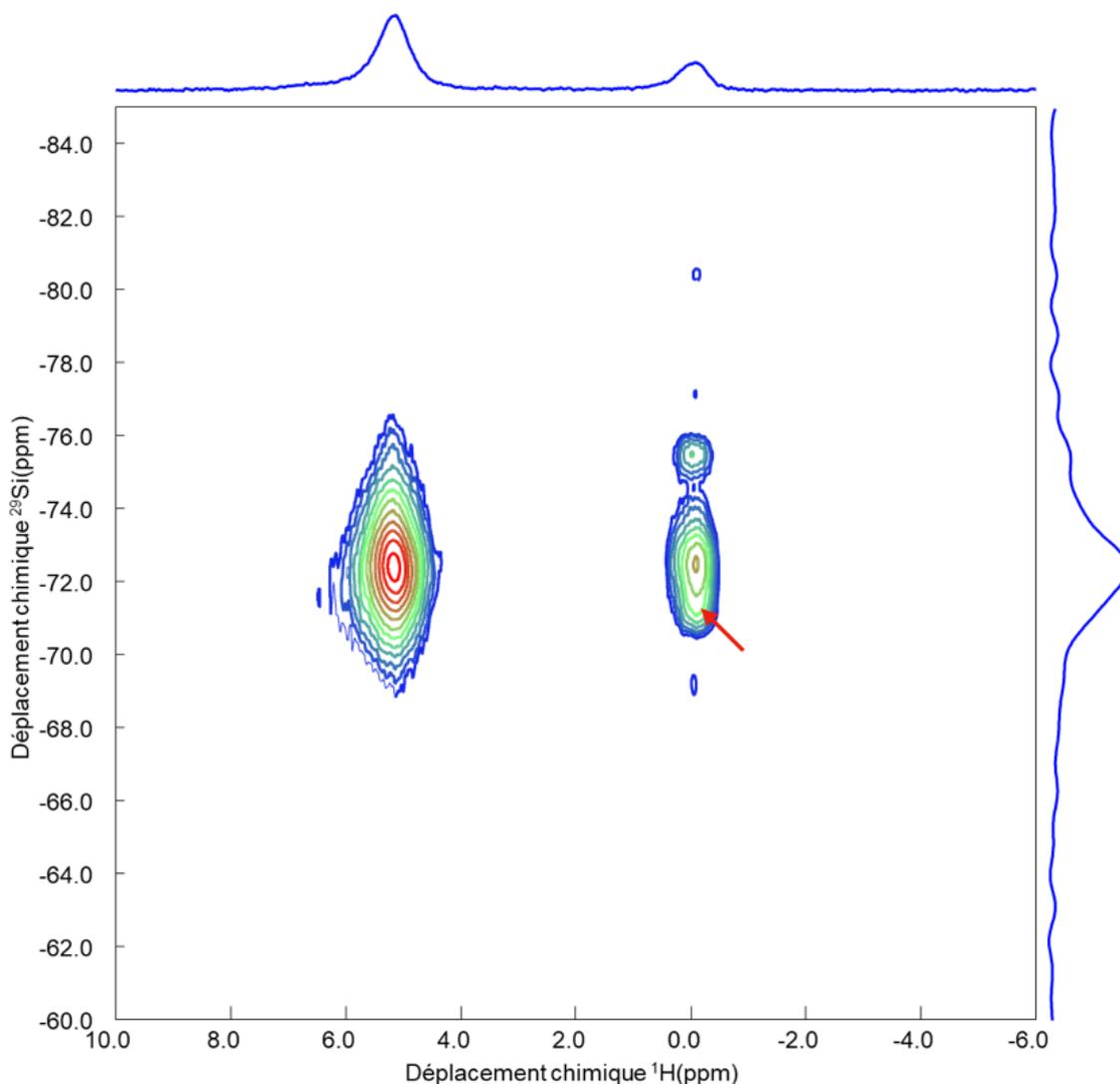


Figure CIII-20 – Carte D-HMQC MAS  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de SiHA-1000  
 D1 = 5s ; NS = 100 ; NT = 128 ; PLW11 = 12,6W ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 5 Hz

Une flèche rouge sur la Figure CIII-20 indique un léger épaulement entre une autre composante silicium ( $\delta_{^{29}\text{Si}} \approx -71$  ppm) et les protons des hydroxyles classiques ( $\delta_{^1\text{H}} = 0,0$  ppm). En effet, un léger plateau semble se dessiner dans l'étalement vertical de la tache. Le déplacement chimique silicium auquel ce plateau semble se dessiner n'est pas exactement égal à celui observé en CP des échantillons SiHA et SiHA-1000 où la composante silicium avait un déplacement chimique de -70,5 ppm. Néanmoins, ce plateau peut indiquer la corrélation entre le composante de déplacement chimique  $\delta_{^{29}\text{Si}} = -70,5$  ppm et les protons classiques.

Une corrélation particulièrement marquée est observée à -75 ppm en  $^{29}\text{Si}$  et 0,0 ppm en  $^1\text{H}$ . Il est difficile pour l'instant de donner une attribution définitive à celle-ci.

Pour conclure section, il est classique d'étudier les corrélations hétéronucléaires par des expériences de double CP [140–142]. Des expériences de RMN double CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  MAS ont été tentées à partir de l'échantillon SiHA-1000. Le temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un rapport signal sur bruit raisonnable pour un incrément de  $t_1$  est très long, de l'ordre de 14h. Les résultats obtenus se sont avérés être peu exploitables.

## 5) Conclusions

Contrairement à SiHA, SiHA-1000 est composée d'une phase unique d'hydroxyapatite silicatée. Ce résultat montre donc que les domaines de silice amorphe présents dans SiHA ont réagi pendant le traitement thermique à 1000°C avec la phase apatitique conduisant à l'insertion totale des ions silicates en sites B. Une augmentation du taux de substitution est observée passant de 1,17% pour SiHA à 5,77% pour SiHA-1000 selon les résultats de DRX (Section I/ - 2) – c)).

Deux types d'environnements silicatés caractérisés par des déplacements chimiques vers -70,5 et -72,3 ppm ont été mis en évidence dans SiHA. Il est clair que dans SiHA-1000, les silicates de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm deviennent très majoritaires. La composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm est de nouveau observée mais de manière bien plus faible que dans SiHA. Cela montre que le traitement thermique a modifié en partie les environnements silicatés préexistants pour les « transformer » d'un environnement typique de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm à un environnement typique de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm.

## IV. Étude de la nouvelle espèce protonée présente dans les hydroxyapatites silicatées

### 1) Introduction

Dans cette partie, nous allons essayer de comprendre l'origine du nouveau pic présent dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  MAS de SiHA-1000 vers 5,2 ppm et qui corrèle avec un nouveau pic  $^{31}\text{P}$  vers 4,8 ppm. Ces nouveaux pics sont évidemment liés à l'existence de nouveaux sites protons et phosphores au sein de la structure apatitique qui sont créés suite à la substitution de certains ions phosphates par des ions silicates au sein de la structure. Point important, dans les spectres RMN  $^1\text{H}$  MAS simple impulsion, le signal situé à 5,2 ppm correspond à la somme du signal de l'eau adsorbée et de la nouvelle espèce protonée. Il sera donc nécessaire de filtrer le signal de l'eau adsorbée pour l'éliminer avant de pouvoir étudier le signal de la nouvelle espèce.

La nouvelle composante  $^1\text{H}$  observée est directement liée à la présence des ions silicates. Une hypothèse a été émise quant à la nature de l'environnement des protons à l'origine de cette valeur de déplacement chimique particulièrement élevée et ne correspondant pas à des molécules d'eau, dans une étude publiée par Gomes *et coll.* [137]. Les auteurs suggèrent le basculement d'un proton d'un groupement hydroxyle des colonnes vers un ion silicate substitué à un ion phosphate adjacent, établissant ainsi une liaison hydrogène,  $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ . Il est admis [143] que la force de la liaison H (mesurée par exemple par la distance  $\text{O}\cdots\text{H}$  la plus courte) a un impact fort sur le déplacement chimique isotrope  $^1\text{H}$ . Ceci pourrait expliquer le déblindage observé, bien que celui-ci apparaisse particulièrement élevé à ce stade (+ 5,2 ppm).

Pour approfondir cela, nous avons étudié différentes hypothèses qui pourraient expliquer cette valeur de déplacement chimique, dont celle de l'étude de Gomes *et al.* [137].

## 2) Hypothèses envisagées

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer les intensités relatives des deux signaux vers 0,0 et 5,2 ppm obtenus dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  simple impulsion à celles des projections sur la voie  $^1\text{H}$  des deux cartes  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS réalisées pour SiHA-1000 (Figure CIII-21).

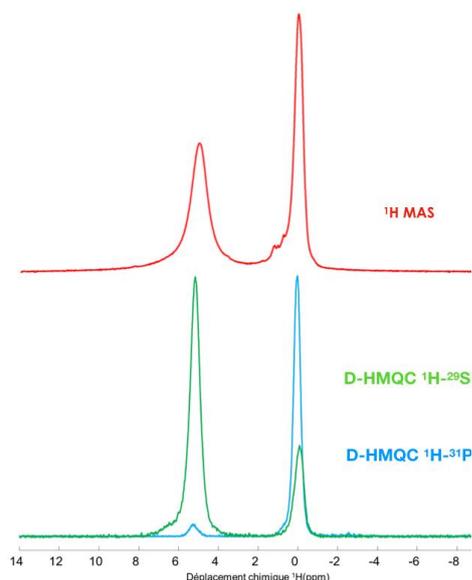


Figure CIII-21 - Projections  $^1\text{H}$  des cartes  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS de SiHA-1000, comparées au spectre RMN  $^1\text{H}$  MAS simple impulsion.

La Figure CIII-21 montre que les protons de la composante de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm, sont sous-représentés dans la projection  $^1\text{H}$  de la carte RMN  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS. Cela semble indiquer une distance avec les phosphates plus importante pour ces protons, comparativement aux protons des colonnes ( $\delta_{1\text{H}} = 0,0$  ppm). Le résultat le plus intéressant concerne la projection  $^1\text{H}$  de la carte RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS où les protons de la nouvelle composante à 5,2 ppm sont très majoritaires. Cela indique clairement que ces protons sont très proches spatialement des siliciums et des ions silicates de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm.

### a) Hypothèse de molécules d'eau présentes dans les colonnes

La première hypothèse correspond à la présence d'une molécule d'eau au sein des colonnes en substitution d'un hydroxyle. En effet, dans le cas de la substitution d'un ion phosphate par un ion silicate, la différence de charge entre les deux espèces doit être compensée. Ainsi, le remplacement d'un ion hydroxyle, proche, chargé négativement par une molécule d'eau neutre électroniquement permet cette compensation selon le mécanisme :



La présence d'eau au sein des échantillons est déjà prouvée depuis le début de ces travaux, que ce soit dans le cas des échantillons non-substitués ou des échantillons silicatés. Cependant le déplacement chimique proton engendré par la présence de cette molécule d'eau ne serait pas forcément spécifique de la présence du silicate.

Afin de déterminer la nature des protons de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm, une DQ-SQ  $^1\text{H}$  -  $^1\text{H}$  peut s'avérer utile. En effet, la molécule d'eau possède deux protons qui ne seront pas observés sur la diagonale de la carte DQ-SQ à une seule condition : que les deux protons soient magnétiquement équivalents. Or, par la présence du silicate à proximité et le léger désordre naturel régnant, il est tout simplement impossible que ces deux protons soient magnétiquement parfaitement équivalents.

Si ces protons de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm proviennent de molécules d'eau, nous nous attendons donc à obtenir une corrélation sur la diagonale vers un  $\delta_{1\text{H-SQ}} = 5,2$  ppm et  $\delta_{1\text{H-DQ}} = 10,4$  ppm.

### b) Hypothèse de la présence d'hydroxyles « basculés »

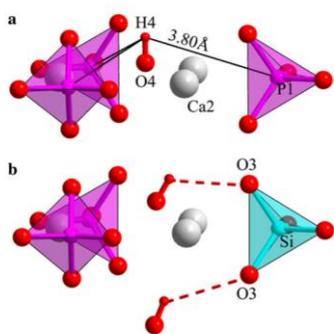
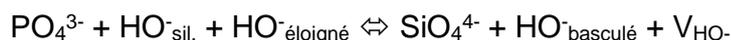


Schéma CIII-2 – Figure représentant le basculement du proton extrait de l'étude Gomes et al. (1)

Comme indiqué en introduction, Gomes *et coll.* [137] avaient suggéré le possible basculement du proton d'un hydroxyle vers l'ion silicate voisin afin de réduire la distance H...O–Si, renforçant ainsi la liaison hydrogène entre le proton et l'oxygène du silicate (schéma CIII-2 ci-contre). Selon les résultats de l'étude de F. Pourpoint *et coll.* [143], une distance H...O de 1,9 Å donnerait un déplacement chimique d'environ 5 ppm.

Le proton « basculé » serait donc plus proche du silicium et pourrait ainsi justifier la forte corrélation observée sur la carte RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS (Figure CIII-20) entre ces espèces protonées et les siliciums. Dans ce cas, les protons basculés sont spécifiques à la présence de silicates.

Pour justifier l'électroneutralité de cette hypothèse, une lacune sur un site hydroxyle pourrait être présente, non sur le site de l'hydroxyle voisin du silicate, mais sur un site plus éloigné selon le mécanisme :

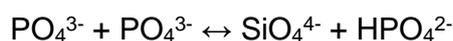


En effet, une lacune sur le site hydroxyle face au site silicate est contraire à l'hypothèse en elle-même.

Dans ce cas, aucune corrélation sur la diagonale ne serait observée sur une carte DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  si ces hydroxyles « basculés » sont isolés les uns des autres. Si les protons « basculés » sont suffisamment proches les uns des autres, alors une corrélation sur la diagonale serait envisageable. Néanmoins, au vu du taux de silicates dans l'échantillon et du stress imposé à la structure par la substitution d'un ion phosphate par un ion silicate, la probabilité que deux substitutions aient lieu sur des sites consécutifs est extrêmement faible, rendant donc quasi-nulle, la possibilité d'une corrélation sur la diagonale dans le cas de cette hypothèse.

### c) Hypothèse d'un ion phosphate protoné (ion hydrogénophosphate)

Une troisième hypothèse serait que lors de la substitution d'un ion phosphate par un ion silicate, l'un des phosphates adjacents soit protoné afin d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Le mécanisme serait alors :



Le groupement P-OH serait alors proche spatialement de l'ion silicate, substitué en site B, justifiant à la fois la corrélation observée en RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS mais aussi la différence d'environnements observée pour certains phosphates ( $\delta_{31\text{P}} = 4,8$  ppm) et leur proximité directe avec ces nouveaux protons centrés à 5,2 ppm. Cette hypothèse est hautement improbable car le déplacement chimique isotrope  $^1\text{H}$  d'un groupement hydrogénophosphate se situe au-delà de 10 ppm [144, 145].

L'enregistrement d'une carte DQ-SQ  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  sur SiHA-1000 est donc justifiée afin d'éliminer une ou plusieurs de ces hypothèses.

### 3) Expérience de RMN DQ-SQ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

La Figure CIII-22 présente la carte  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQ-SQ MAS réalisée pour SiHA-1000.

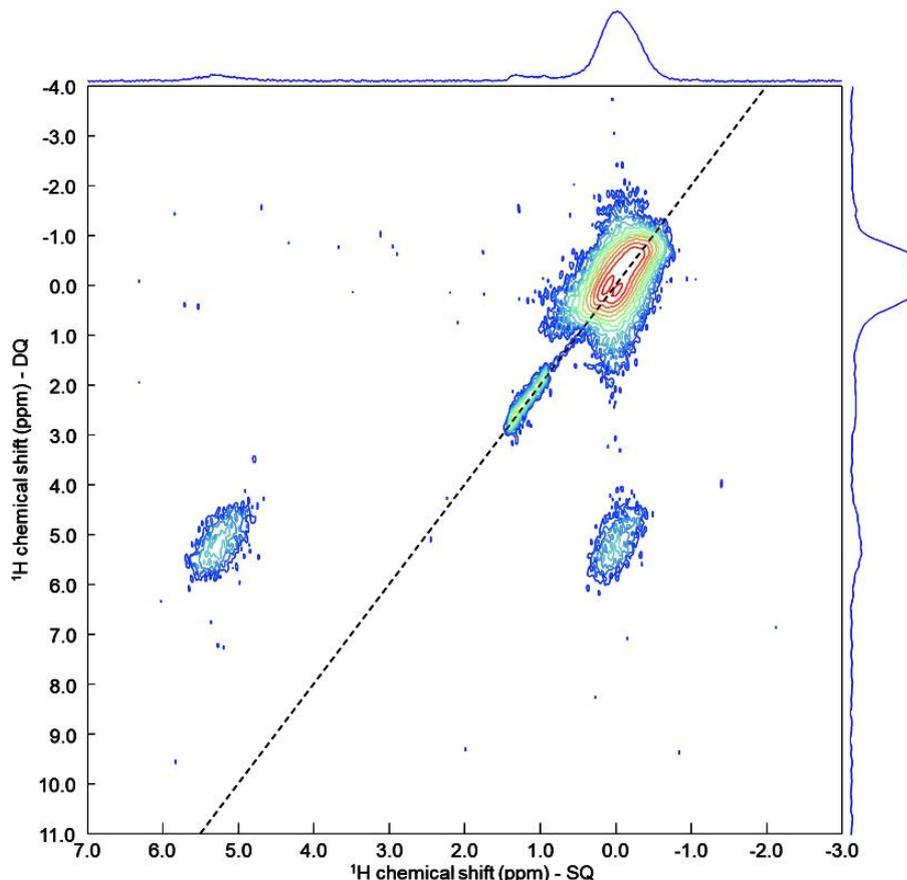


Figure CIII-22 – Carte 2D  $^1\text{H}$  -  $^1\text{H}$  DQ-SQ MAS de SiHA-1000

D1 = 5s ; NS = 32 ; NT = 700 ; L17 = 10 ; PLW12 (Decouplage  $^{31}\text{P}$ ) = 100W ; LB ( $^1\text{H}$ ) = 5 Hz

La Figure CIII-22 présente de nombreuses corrélations mettant en jeu les deux familles de protons à 0 et à 5,2 ppm. Nous allons donc présenter l'analyse de cette carte en deux parties. La première portera sur les signaux comparables à ceux observés dans les échantillons HAs non-substitués (Chapitre II) tandis que la seconde traitera spécifiquement des signaux liés aux protons de déplacement chimique  $\delta^1\text{H} = 5,2$  ppm.

#### a) Zones d'intérêt en lien avec HA

Nous retrouvons tout d'abord des corrélations similaires à celles observées dans le cas des HAs non-substituées dans le Chapitre II (Figure CII-15). Les deux corrélations de part et d'autre de la diagonale vers +0,1 ppm et -0,1 ppm pourraient de nouveau correspondre à une organisation des hydroxyles en alternance le long des colonnes. Malgré les substitutions partielles par des ions silicates et le traitement thermique, cette organisation est comparable à celle observée pour HA (Chapitre II – Section II). Ce résultat nous amène à penser que l'organisation en paire ou en trio des hydroxyles le long des colonnes peut être l'organisation préférentielle des hydroxyles dans les hydroxyapatites silicatées.

La seconde observation concerne les pics situés à 0,8 ppm et 1,3 ppm qui sont de nouveau présents et qui corrélient le long de la diagonale uniquement avec eux-mêmes.

Ces corrélations entre protons de même espèce suggèrent encore que ces protons d'une même espèce sont isolés des autres noyaux, rendant leur attribution délicate en l'état actuel.

La troisième observation concerne le signal qui s'étale le long de la diagonale vers  $\delta_{1H-SQ} = -0,2$  ppm. Cette corrélation pourrait rappeler la composante protonée observée dans le cas de HA-750 (Figure CII-31). Cette espèce de protons, caractérisée par un déplacement chimique légèrement négatif, semble associée aux traitements thermiques.

#### b) Zones d'intérêt propres aux SiHAs

La Figure CIII-22 montre de manière claire qu'aucune tache de corrélation n'apparaît sur la diagonale au déplacement chimique attendu des protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm. Au contraire, nous observons des corrélations de part et d'autre de la diagonale entre les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm et les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H-SQ} = 0,0$  ppm. Ceci est cohérent avec les corrélations observées dans l'expérience RMN  $^1H$ - $^{29}Si$  D-HMQC MAS qui montraient des corrélations des siliciums avec les deux types de protons et les siliciums.

Ce résultat démontre aussi que l'augmentation de déplacement chimique observée pour la nouvelle espèce de protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm provient d'une modification de l'environnement structural de ces protons et non de la présence d'eau au sein des colonnes, éliminant donc la première hypothèse.

### 4) Estimation de la quantité relative de la nouvelle espèce protonée

#### a) Estimation théorique

Nous pouvons estimer la quantité théorique des protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm en fonction du taux de substitution en silicates de l'échantillon et des hypothèses concernant les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm. Nous ferons quelques hypothèses de travail comme l'absence de lacunes en hydroxyles avant la substitution des ions phosphates par des ions silicates, et le fait qu'une seule substitution se produit autour d'un site phosphate (*i.e.* une seule substitution possible par couronne).

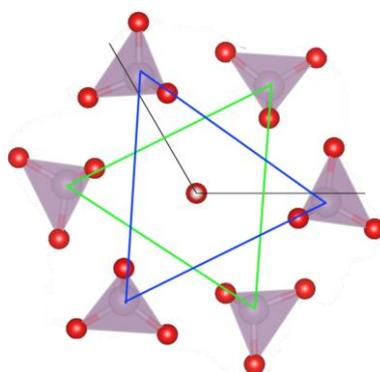


Schéma CIII-3 – Schéma des couronnes de phosphates autour de la colonne des hydroxyles, pour un hydroxyle donné

Dans le cadre de l'hypothèse du proton « basculé » (Section IV – 2) – a)), chaque silicate est lié par liaison H à un proton basculé. Si nous regardons 100 couronnes de phosphates sur une même colonne d'hydroxyles, entourant chacune un hydroxyle, cela correspond donc à 300 phosphates (3 ions phosphates forment chaque couronne comme le montrent

les couronnes bleue et verte sur le schéma CIII-3). Le taux de substitution des ions phosphates par des ions silicates théorique est de 10 %, nous avons donc 30 ions phosphates substitués par des ions silicates. Ces substitutions ne pouvant être situées sur la même couronne, nous avons donc 30 couronnes de phosphates différentes impactées par une substitution, entraînant ainsi la génération de 30 protons basculés. De plus, selon le mécanisme évoqué dans cette hypothèse, pour chaque substitution, une lacune se crée sur un site hydroxyle non-voisin d'un silicate. Nous avons donc 30 lacunes sur différents sites hydroxyles.

Au total, seuls 70 hydroxyles restent dont 30 hydroxyles présentant un proton basculé, soit un pourcentage théorique de 43% des protons restants.

Ce raisonnement appliqué à notre échantillon SiHA-1000 entraîne que le pourcentage théorique de protons basculés soit de 24,77% puisque nous avons un taux de substitution de 5,78% en silicates selon les résultats de l'analyse Rietveld (Section I - 2) - c)).

Dans le cadre de l'hypothèse de la protonation d'ions phosphates, chaque site phosphate substitué par un ion silicate entraîne la création d'un ion hydrogénophosphate. De plus, selon le mécanisme explicité précédemment, aucune lacune sur les sites hydroxyles n'est générée dans le cas de ce mécanisme.

Si nous reprenons l'exemple des 100 couronnes avec un taux de substitution théorique de 10 %, cela veut dire que 30 sites phosphates sont substitués, entraînant la création de 30 protons liés à un ion phosphate adjacent. Les 100 autres sites hydroxyles sont occupés et nous avons donc 30 protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm sur une population totale de 130 protons (100 issus des hydroxyles et 30 nouveaux). Cela correspond à 23% de la population totale en protons.

Ce raisonnement appliqué à notre échantillon ayant un taux de substitution de 5,78% en ion silicates, nous amène donc à un pourcentage théorique de 13,34% de protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm.

Ces deux calculs conduisent à des pourcentages minimaux puisque nous avons considéré qu'aucune lacune sur des sites hydroxyles n'existait avant la substitution. Dans le cas contraire, les pourcentages théoriques de ces protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm ne pourraient qu'augmenter avec la croissance du nombre de lacunes.

### b) Détermination expérimentale

Pour obtenir le pourcentage réel de cette nouvelle espèce protonée ( $\delta_{1H} = 5,2$  ppm), une série d'expériences de RMN  $^1H$  basée sur la séquence de spinlock a été réalisée. Comme explicité dans le Chapitre I, cette séquence est basée sur un des temps caractéristiques de relaxation des noyaux, le  $T_{1\rho}(^1H)$ . Les protons des molécules d'eau, en général mobiles, présentent un  $T_{1\rho}$  faible traduisant une relaxation très rapide de l'aimantation quand elle est verrouillée selon le champ magnétique  $B_1$ . En maintenant le verrouillage suffisamment longtemps, nous pouvons ainsi éliminer le signal proton issu de l'eau adsorbée. Les résultats à différents temps de verrouillage sont présentés sur la Figure CIII-23.

Nous observons que l'intensité du pic situé à 0,0 ppm ne décroît que très peu. C'est confirmé avec les ajustements réalisés qui montrent un  $T_{1\rho}$  que l'on peut considérer comme infini au vu des temps de verrouillages ( $T_{1\rho \text{ mes } 0,0 \text{ ppm}} = 220 \text{ ms}$ ).

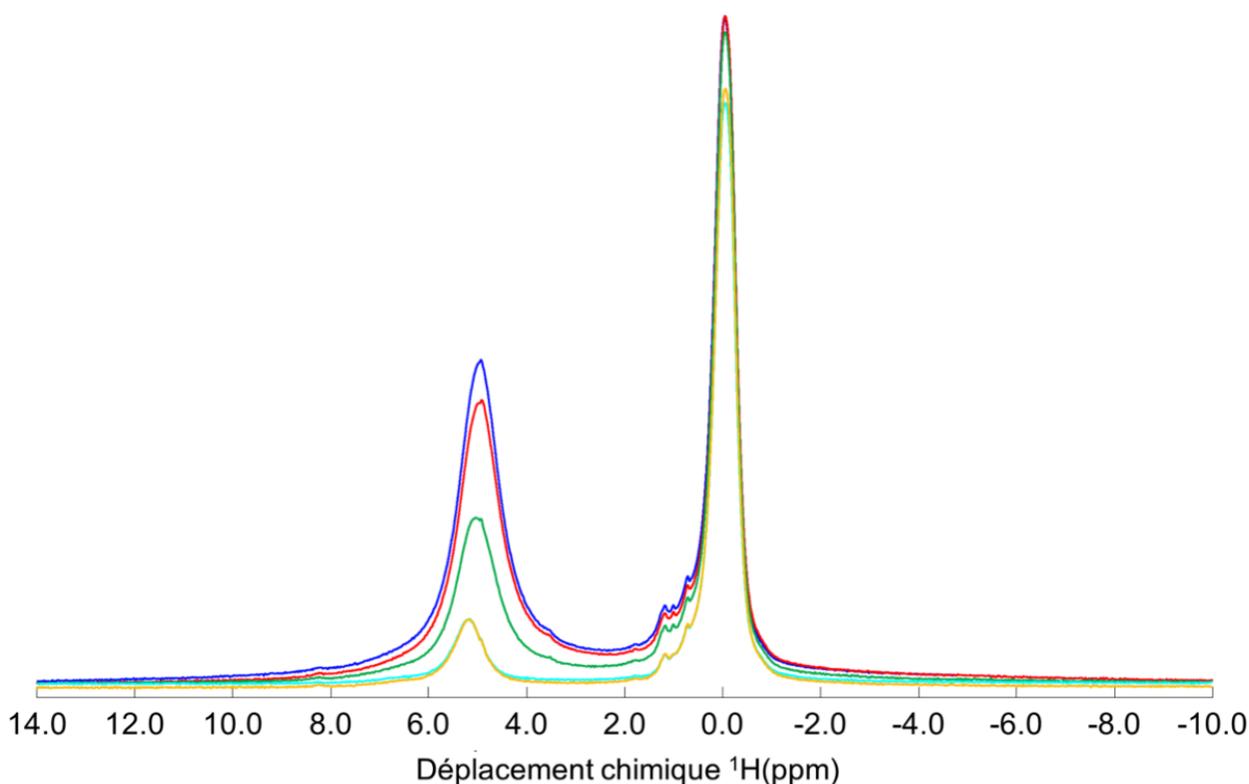


Figure CIII-23 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  MAS de SiHA-1000 enregistrés en utilisant une séquence de spinlock pour différents temps de verrouillage qui sont précisés sur la figure.  
 $D1 = 5\text{ s}$  ;  $NS = 2000$  ;  $DS = 16$  ;  $T_{\text{verr.}} = 50\mu\text{s}$  (bleu) ;  $250\mu\text{s}$  (rouge) ;  $1,5\text{ms}$  (vert) ;  $10\text{ms}$  (cyan) ;  $14\text{ms}$  (orange)

Afin de mesurer le  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des protons des molécules d'eau adsorbée et celui de l'espèce des protons de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm, nous avons simulé les spectres dont le temps de verrouillage était long ( $P15 > 10$  ms). À ces temps-là, le signal issu de l'eau adsorbée avait déjà été éliminé dans le cas des HAs non-substitués (Chapitre II). Nous avons ajusté les caractéristiques du pic de l'espèce des protons de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm (positions, largeur, Rapport G/L). De là, nous avons simulé le premier spectre mesuré pour un temps de verrouillage de  $0,1\mu\text{s}$  en ajustant cette fois-ci les caractéristiques du pic des protons de l'eau adsorbée (position, largeur, Rapport G/L). Puis l'ensemble des spectres enregistrés ont été simulés pour chaque temps de verrouillage avec les pics ajustés précédemment. Les ajustements sont, *a priori*, de bonne qualité puisque le  $R^2$  est supérieur à 0,99 pour chaque spectre simulé. Les aires de chaque pic ont été extraites et en les compilant pour chaque composante, nous avons pu ajuster une courbe de décroissance exponentielle (présentée Figure CIII-24 ci-après) nous donnant la valeur du  $T_{1\rho\text{ mes}}$  pour chaque composante :  $T_{1\rho\text{ mes}}^{5,2\text{ ppm}} = 82\text{ ms}$  et  $T_{1\rho\text{ mes}}^{\text{eau}} = 1,1\text{ ms}$ . Théoriquement, à cinq fois le  $T_{1\rho}$  d'une espèce, le signal doit avoir disparu. Ici, nous observons une absence de la composante de l'eau adsorbée dans les simulations à partir du spectre dont le temps de verrouillage vaut  $T_{\text{verr.}} = 6\text{ ms}$ .

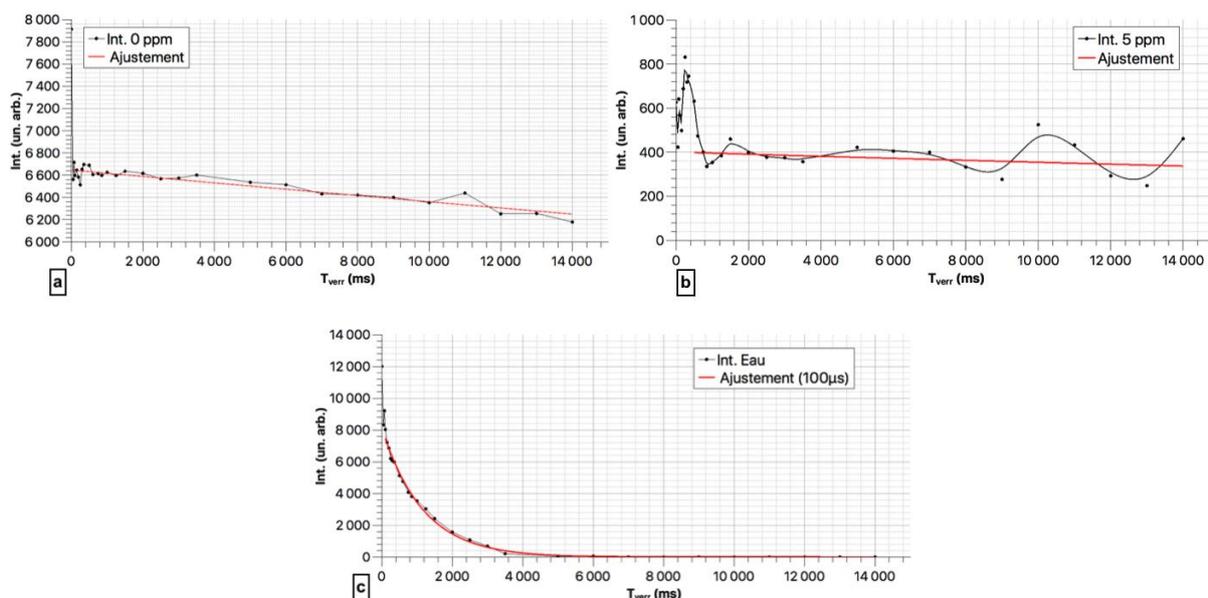


Figure CIII-24 – Ajustements des intégrales simulées pour les trois pics de déplacements chimiques  $\delta_{1H} = 0,0$  ppm (a) ; 5,2 ppm (b) ; 5,1 ppm (H<sub>2</sub>O) (c)

Les spectres obtenus au-delà de 6 ms ne contiennent donc plus de signal issu des molécules d'eau absorbées et peuvent donc être considérés comme quantitatifs sous réserve de prendre en compte la différence de décroissance entre les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm et les protons classiques. Pour ce faire, nous avons corrigés les intégrales mesurées à chaque temps de verrouillage ( $A_{mes}(t)$  ici) en prenant en compte une décroissance supposée mono-exponentielle selon la formule :

$$A_{corr}(t) = A_{mes}(t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{1\rho\ mes}}\right)$$

Les résultats corrigés de la relaxation pour chaque temps de verrouillage sont présentés dans le Tableau CIII-4.

| Temps (ms)     | Int. 5,2 ppm         | Int 0,0 ppm           |
|----------------|----------------------|-----------------------|
| 7              | 5,8 %                | 94,2 %                |
| 8              | 4,9 %                | 95,1 %                |
| 9              | 4,1 %                | 95,9 %                |
| 10             | 7,6 %                | 92,4 %                |
| 11             | 6,3 %                | 93,7 %                |
| 12             | 4,5 %                | 95,5 %                |
| 13             | 3,8 %                | 96,2 %                |
| 14             | 6,9 %                | 93,1 %                |
| <b>Moyenne</b> | <b>5,5 +/- 1,4 %</b> | <b>94,5 +/- 1,4 %</b> |

Tableau CIII-4 – Rapports des aires corrigées des deux pics d'intérêt aux différents temps de spinlock

La moyenne des aires obtenue est assez homogène et présente un écart-type faible. Nous pouvons donc conclure que la proportion de la nouvelle espèce de protons directement liée à la présence de silicates est d'environ 5,5 % du montant total des protons. Logiquement, 94,5 % des protons présents correspondent donc aux protons classiques des hydroxyles dans les colonnes).

Ce résultat est bien différent des résultats théoriques obtenues à partir des deux hypothèses faites

précédemment (respectivement 24,77% et 13,34%). Nous ne pouvons donc conclure sur l'hypothèse à privilégier à partir de ce seul résultat.

### 5) Estimation de la distance entre les différentes espèces protonées et les silicium dans SiHA-1000

Pour avancer dans la caractérisation des environnements des diverses espèces silicatées et de la nouvelle espèce protonée, nous avons essayé de déterminer des distances  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ . Mais les composantes dues aux différents siliciums dans les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  sont très proches les unes des autres, rendant difficile leur différenciation lors d'expériences de polarisation croisée (CP MAS) avec variation du temps de contact. Néanmoins, une séquence de RMN dite de « cp\_back »  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  (présentée dans le Chapitre I – Section IV/ - 2) - b)) permet de réaliser deux transferts de polarisation successifs afin d'enregistrer un spectre  $^1\text{H}$ . Ce spectre contient une information sur le couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ , et par conséquent sur les distances internucléaires. Dans notre cas, les deux signaux  $^1\text{H}$  qui nous intéressent sont bien différenciés en déplacement chimique avec des écarts d'environ 5,2 ppm entre les deux pics. Si nous enregistrons l'augmentation de l'intensité des signaux  $^1\text{H}$  après le transfert de polarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$ , nous pourrions ainsi tenter d'en déduire une distance proton-silicium en utilisant l'expression reliant le second moment magnétique et l'aimantation mesurée au  $t_{1/2}$ , temps pour lequel l'aimantation est égale à la moitié de l'aimantation maximale [146, 147].

En effet, le second moment magnétique dépend de l'aimantation maximale, *i.e.* le nombre de noyaux à exciter pour un noyau émetteur, et du temps de polarisation mis en œuvre. La formule se simplifie dans le cas où le temps de polarisation équivaut au  $t_{1/2}$  :

$$\langle M_2^{\text{Si-H}} \rangle (\text{à } t_{1/2}) = \frac{\pi^2}{t_{1/2}\sqrt{n}} \text{ avec } n \text{ le nombre de protons à distance les plus proches}$$

Le second moment magnétique est aussi relié à la distance Si-H par :

$$r_{\text{Si-H}}^6 = \frac{\gamma_{\text{Si}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2}{5 \langle M_2^{\text{Si-H}} \rangle}$$

On peut donc déduire que :

$$r_{\text{Si-H}} = \sqrt[6]{\frac{\gamma_{\text{Si}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 * t_{1/2} \sqrt{n}}{5 \pi^2}}$$

Ainsi, nous pouvons mesurer les distances entre protons de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 0,0$  ppm et les silicium en analysant les courbes de montée de polarisation des signaux  $^1\text{H}$  à 0,0 ppm et la distance entre protons de déplacement chimique  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm et silicium en analysant celle du pic à 5,2 ppm. La Figure CIII-25 montre les spectres RMN obtenus pour différents temps de contact  $^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$  (second transfert de polarisation).

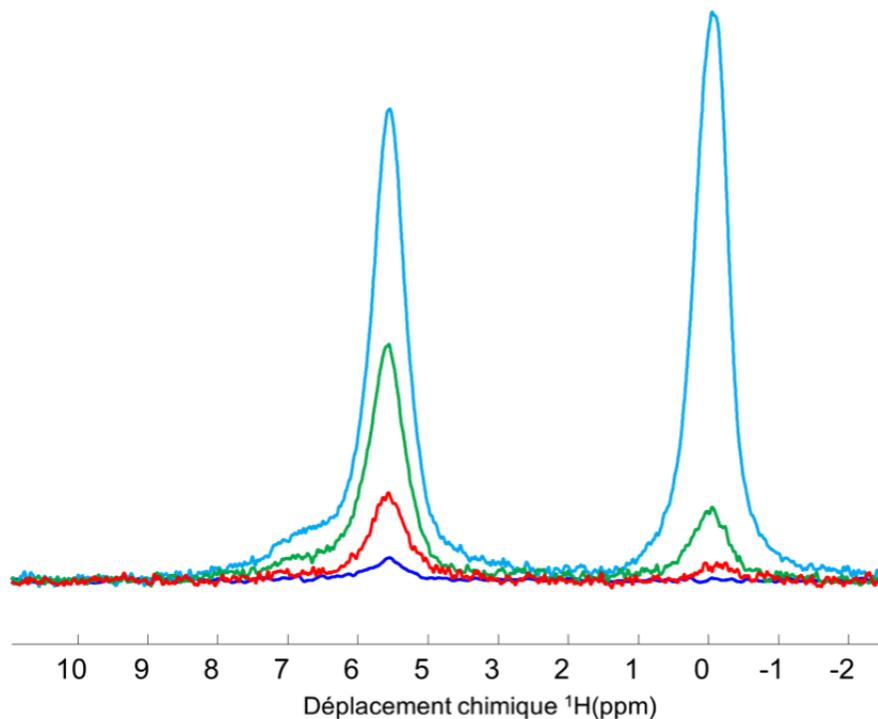


Figure CIII-25 – Spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$  CP\_back MAS enregistrés pour SiHA-1000 pour différents temps de contact  $^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$ .

D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 2000 ; DS = 16. Le premier temps de contact  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  est fixé à 10 ms.  
 Second  $T_{\text{cont}} = 300\mu\text{s}$  (bleu) ;  $600\mu\text{s}$  (rouge) ;  $1,5\text{ms}$  (vert) ;  $10\text{ms}$  (cyan)

La Figure CIII-26 montre les deux courbes de montée de polarisation. Nous observons donc une croissance bien plus rapide du signal à 5,2 ppm, ce qui confirme une distance Si-H plus faible pour les protons correspondants, comparée à celle associée aux hydroxyles des colonnes.

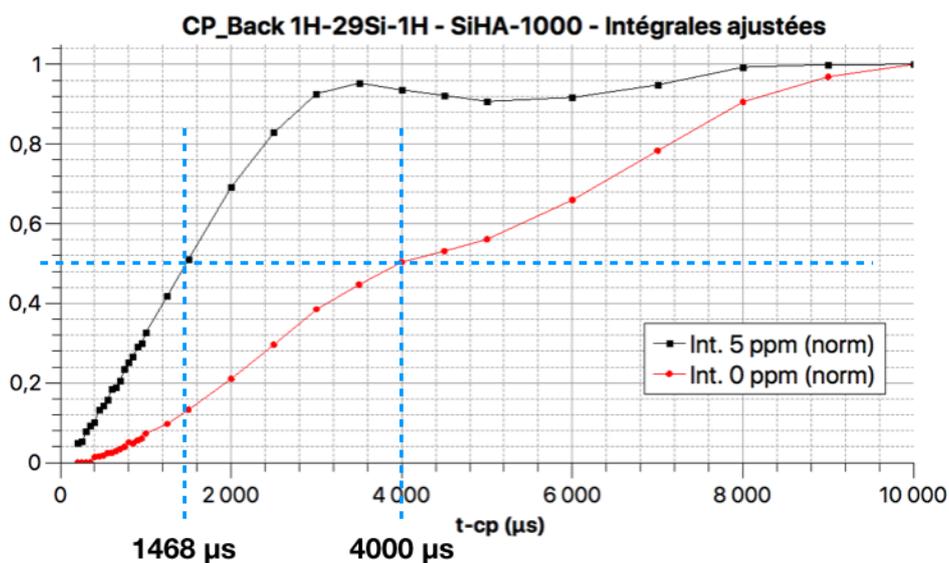


Figure CIII-26 – Courbes de montées de polarisation  $^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$  pour les deux signaux  $^1\text{H}$  à 0,0 et 5,2 ppm dans le cas de SiHA-1000 (expérience cp back, le premier temps de contact est fixé à 10 ms)

En considérant  $n=1$ , i.e. un seul proton est premier voisin du silicium, nous obtenons comme valeurs expérimentales de distance Si-H,  $r_{Si-H}$  ( $\delta_{1H} = 5,2$  ppm) = 2,0 Å et  $r_{Si-H}$  ( $\delta_{1H} = 0,0$  ppm) = 2,8 Å.

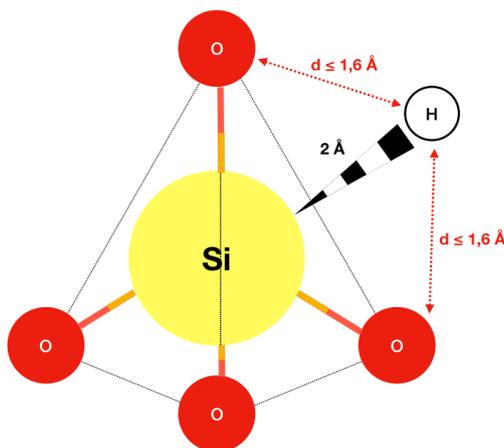


Schéma CIII-4 – Distance maximale entre un proton à proximité directe du silicium ( $d_{Si-H} = 2,0$  Å) et un oxygène lié au silicium

Le maximum de la plus faible des 3 distance maximale entre un proton, situé à 2,0 Å du silicium, et un oxygène du silicate est de 1,6 Å (Schéma CIII-4) soit une distance potentiellement cohérente avec celle attendue (1,9 Å).

Dans le cadre de l'hypothèse du proton « basculé » (Schéma CIII-5), la distance minimale entre l'un des oxygènes de l'ion silicate et le proton basculé est de 2,5 Å, soit bien supérieure à la distance attendue nécessaire pour l'augmentation du déplacement chimique. La distance minimale d'un proton basculé vers un ion silicate et le silicium de cet ion est de l'ordre de 2,8 Å.

## 6) Conclusions

Grâce à la carte RMN  $^1H$ - $^{31}P$  D-HMQC MAS, le nouvel environnement proton/phosphore vu dans le cas de SiHA a pu être à nouveau observé. En étudiant la carte RMN  $^1H$ - $^{29}Si$  D-HMQC MAS, nous comprenons que les silicates sont fortement corrélés aux protons du nouvel environnement.

Nous avons aussi pu déterminer, par l'utilisation de la séquence CP\_back  $^1H \rightarrow ^{29}Si \rightarrow ^1H$ , que la distance interatomique entre les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm et les siliciums des ions silicates de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29Si} = -72,3$  ppm est plus faible que celle entre ces siliciums et les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 0,0$  ppm, des hydroxyles des colonnes.

Nous avons aussi éclairci l'origine du déplacement chimique élevé de la nouvelle espèce de protons grâce à la séquence DQ-SQ  $^1H - ^1H$  qui a montré que ce signal ne correspondait pas à des molécules d'eau insérées dans la structure, mais bien à des protons dans un certain environnement, différent de ceux des colonnes. Les différents travaux portant sur les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm à travers l'estimation de la quantité relative de ces protons ainsi que de la distance proton silicaté – silicium. Nous allons donc travailler lors de la modélisation de la substitution plutôt autour

d'une hypothèse plaçant le proton en proximité directe de l'ion silicate pour la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm.

Enfin, l'autre information de la carte DQ-SQ présentée est la similitude d'organisation des hydroxyles au sein des colonnes avec celle observée dans les échantillons non-substitués du Chapitre II. Nous retrouvons les corrélations de part et d'autre de la diagonale vers 0 ppm tout en observant un plateau le long de cette diagonale vers -0,1 / -0,2 ppm semblant confirmer la présence d'une quatrième composante protonée directement liée aux traitements thermiques.

## V. Modélisation structurale d'hydroxyapatites silicatées

Comme nous l'avons vu précédemment, l'introduction d'ions silicates dans la structure d'une hydroxyapatite en sites B entraîne des modifications structurales importantes. L'apparition de plusieurs environnements pour les ions silicates et la présence ou non de domaines de silice amorphe en sont de bons exemples. Nous avons analysé l'apparition de nouveaux sites protonés et phosphates par différentes expériences de RMN. Ces modifications sont dues au remplacement de certains ions phosphates par des ions silicates, qui sont plus volumineux ( $r = 1,64$  Å contre 1,54 Å pour l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et à la différence de charge entre ces deux d'anions.

Les résultats obtenus pour les échantillons SiHA et SiHA-1000 nous ont conduits à imaginer des modèles structuraux qui permettraient de mieux comprendre les changements structuraux impliqués par l'introduction de silicates et de proposer des mécanismes de substitution. Nous avons ainsi construit différents modèles de compensation de charges à partir du modèle de référence de l'hydroxyapatite (HollySprings, Fiche JCPDS 09-0432). Nous avons optimisé énergétiquement ces modèles structuraux par DFT. Les déplacements chimiques correspondant aux différents modèles optimisés ont ensuite été calculés à l'aide de la méthode GIPAW et comparés systématiquement avec les valeurs expérimentales trouvées.

### 1) Présentation des problématiques

#### a) Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux obtenus pour SiHA et SiHA-1000

Concernant les ions phosphates en RMN  $^{31}\text{P}$ , un pic majoritaire typique de l'hydroxyapatite à 2,8 ppm (phosphores classiques) a été relevé avec un pied de pic situé vers 4,8 ppm.

Pour les protons en RMN  $^1\text{H}$ , les protons des hydroxyles présents dans les colonnes de l'hydroxyapatite ont été détectés à 0,0 ppm. Une nouvelle espèce protonée caractérisée par un déplacement chimique à 5,2 ppm a été observée et caractérisée (Section IV du présent Chapitre).

Dans le cas des siliciums en RMN  $^{29}\text{Si}$ , deux composantes ont été observées, présentes dans les deux échantillons SiHA et SiHA-1000 : une première de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm (large) et une seconde composante (fine) de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm. Cette dernière est clairement majoritaire dans l'échantillon calciné SiHA-1000 tandis que la première apparaît majoritaire dans l'échantillon non-traité SiHA.

Les nouveaux protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm corrélient eux très fortement avec les nouveaux phosphates silicatés à  $\delta_{31P} = 4,8$  ppm, et très légèrement avec les phosphores classiques de déplacement chimique valant  $\delta_{31P} = 2,8$  ppm (cf. Figures CIII-8 et CIII-19). Ces protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm corrélient aussi de manière forte avec les ions silicates de déplacement chimique  $\delta_{29Si} = -72,3$  ppm dans SiHA-1000 (Figure CIII-20). Une corrélation d'intensité plus faible existe entre les protons classiques ( $\delta_{1H} = 0,0$  ppm) et les siliciums de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29Si} = -70,5$  ppm (cf. Figure CIII-20).

Enfin, les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm sont en proximité des protons des hydroxyles classiques (cf. Figure CIII-22), mais ne corrélient pas entre eux en RMN  $^1H$ - $^1H$  DQ-SQ MAS.

### b) Problématiques à résoudre

Ces résultats expérimentaux conduisent à différents questionnements :

Concernant les groupements phosphates, quelle est l'origine de la modification de leur déplacement chimique quand ils se trouvent à proximité des siliciums des ions silicates ?

Dans le cas des ions silicates, quels sont les environnements chimiques spécifiques des deux composantes observées à  $-70,5$  et  $-72,3$  ppm? Pourquoi celui de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29Si} = -72,3$  ppm est-il privilégié après le traitement thermique à  $1000^\circ C$  ?

La carte RMN  $^1H$ - $^1H$  DQ-SQ MAS de SiHA-1000 (Figure CIII-22) montre que l'organisation des différentes espèces protonées composant ce pic central est similaire à un mélange entre HA et HA-750. Est-ce que l'organisation des hydroxyles des colonnes est bien similaire à celle postulée lors du Chapitre II ?

Dans le cas de la nouvelle espèce de protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm, celle-ci est à proximité directe des ions silicates et plus particulièrement des ions de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29Si} = -72,3$  ppm. Comment justifier cette augmentation importante de la valeur du déplacement chimique de ces protons ?

## **2) Simulation de modèles d'hydroxyapatite silicatée intégrant l'hypothèse du proton basculé**

### a) Présentation des modèles

En partant du modèle structural de l'hydroxyapatite composé de deux mailles accolées suivant l'axe  $c$ , nous avons d'abord imaginé un modèle de substitution basé sur une compensation électronique obtenue par création d'une lacune en hydroxyle :



L'équilibre des charges est conservé, mais les sites possibles pour la lacune sont au nombre de quatre dans la maille du modèle (correspondant à deux mailles réelles superposées selon l'axe  $c$ ) où la substitution se produit. En effet, ce sont les quatre sites hydroxyles présents le long de la colonne dont les protons sont aux cotes de valeur  $z = \{0,22 ; 0,46 ; 0,72 ; 0,97\}$ .

Nous avons donc construit quatre modèles en positionnant la lacune d'hydroxyle sur une des quatre cotes possibles tout en conservant le même site phosphate substitué par un ion silicate. Ces modèles sont présentés Figure CIII-27 ci-après.

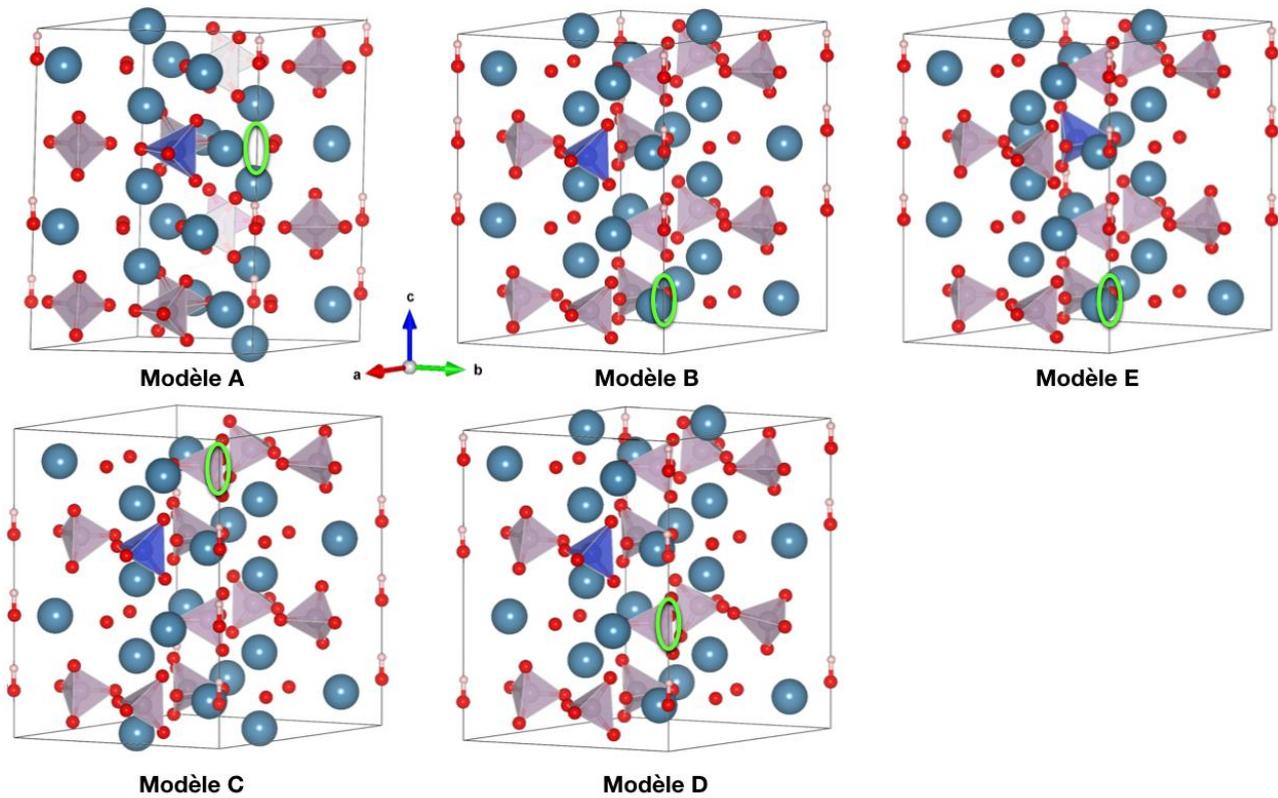


Figure CIII-27 – Représentation des Modèles A, B, C, D, E après optimisation énergétique

Ainsi nous arrivons à quatre valeurs différentes de distances entre l'ion silicate et la lacune allant de 3,84 Å à 6,65 Å, avant optimisation énergétique. À travers les trois modèles B, C et D, nous souhaitons étudier l'hypothèse du proton basculé évoquée précédemment puisque la lacune est située à une cote autre que celle du site de substitution. Le modèle A, quant à lui, permet de caractériser l'environnement de l'ion silicate dans le cas où la lacune est à proximité directe du site de substitution (distance de 3,84 Å).

Un cinquième modèle a été créé à partir du modèle B. La lacune est positionnée à la même cote, mais le site de l'ion phosphate substitué par l'ion silicate est plus au centre de la maille du modèle qui est appelé Modèle E.

Dans les cinq modèles, nous n'observons aucune modification du site de la lacune. Les variations ont été calculés en comparant les positions atomiques après optimisation énergétique par rapport à celles du modèle de départ. Le Tableau CIII-5 résume ces différences moyennes des positions atomiques selon chaque axe entre les positions post et pré-optimisation énergétiques. Les données complètes pour chaque site sont présentées dans les tableaux en Annexe, et nous montre que ce sont uniquement des très faibles variations. Les différences indiquées dans ce tableau résultent d'une moyenne des écarts en distance absolue selon chaque axe.

Il est aussi à noter que le proton de l'hydroxyle voisin du site de la substitution par un ion silicate n'a jamais « basculé » vers l'ion silicate dans les modèles présentés.

|                    | Modèle A | Modèle B | Modèle C | Modèle D | Modèle E |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Moyenne écarts (Å) | 0,0414   | 0,0475   | 0,0476   | 0,0636   | 0,0384   |
| Écart Maximal (Å)  | 0,1684   | 0,1469   | 0,1558   | 0,3528   | 0,1754   |

Tableau CIII-5 – Tableau des écarts entre les positions des modèles après optimisation énergétique et les modèles de départ

*b) Simulations des valeurs isotropes de déplacement chimique*

Les résultats des calculs des valeurs isotropes de déplacement chimique sont présentés dans le Tableau CIII-6. Ø indique le site proton où la lacune est présente. Dans le cas des phosphates, Ø indique le site où l'ion silicate s'est substitué à l'ion phosphate.

| Modèle | A                                      | B     | C     | D     | E     |
|--------|--|-------|-------|-------|-------|
|        | <b><math>\delta_{iso}</math> (ppm)</b> |       |       |       |       |
| H11    | Ø                                      | 0,86  | 1,55  | -0,71 | 0,89  |
| H12    | 1,42                                   | Ø     | -0,89 | 1,33  | Ø     |
| H13    | 0,28                                   | 1,96  | Ø     | 1,45  | 2,07  |
| H14    | 1,43                                   | -0,60 | 1,12  | Ø     | -0,54 |
| P1     | 3,61                                   | 0,41  | -0,33 | 0,91  | Ø     |
| P2     | 1,77                                   | 4,84  | 1,45  | 2,08  | 5,26  |
| P3     | 1,83                                   | 4,74  | 1,76  | 2,21  | 4,68  |
| P4     | 4,37                                   | 1,02  | 1,98  | 1,81  | 0,19  |
| P5     | 2,59                                   | 5,51  | 0,92  | 2,62  | 4,58  |
| P6     | Ø                                      | Ø     | Ø     | Ø     | 0,99  |
| P7     | 1,84                                   | 1,45  | 4,79  | 2,44  | 1,96  |
| P8     | 1,70                                   | 1,27  | 1,06  | 4,03  | 1,79  |
| P9     | 2,25                                   | 2,18  | 6,49  | 3,24  | 1,30  |
| P10    | 2,53                                   | 1,95  | 2,61  | 4,58  | 1,20  |
| P11    | 2,05                                   | 1,97  | 3,60  | 3,01  | 2,19  |
| P12    | 2,18                                   | 1,84  | 1,52  | 4,41  | 1,89  |

Tableau CIII-6 – Résultats des calculs GIPAW des valeurs isotropes de déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  pour les modèles A à E.

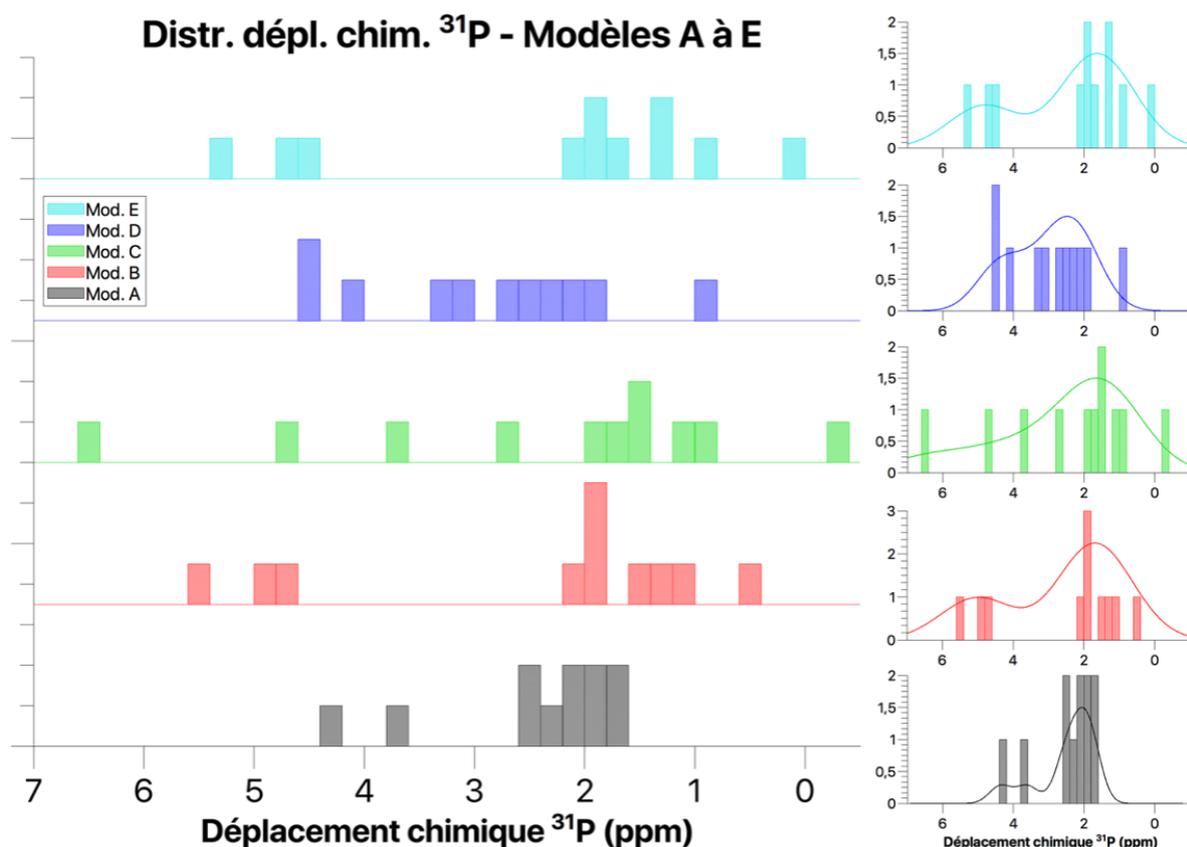


Figure CIII-28 – Distributions des valeurs isotopes des déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  calculés à partir des modèles A, B, C, D et E. Les courbes de distributions de chaque modèle sont présentées sur les encarts respectifs sur la partie droite de la figure

La Figure CIII-28 présente les distributions de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  calculés pour chaque modèle. Les lignes pleines accompagnant chaque distribution de chaque modèle correspondent aux courbes de distribution des histogrammes basées sur la méthode de Parzen-Rosenblatt [148, 149], plus communément appelée estimation par noyau. C'est une méthode d'estimation de la densité de probabilité d'une variable par histogramme. Disposant de données de départ sous forme d'histogrammes, cette méthode d'exploitation est donc pertinente.

Concernant les calculs de déplacement chimique  $^1\text{H}$ , nous remarquons qu'aucun modèle ne conduit à une différence de 5 ppm entre les déplacements chimiques calculés des différents protons de la structure. Néanmoins, les résultats des modèles B et E ont un écart maximal de 2,6 ppm ce qui semble les privilégier, dans une première approche.

Concernant les calculs de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$ , les distributions des déplacements chimiques phosphores isotopes calculés sont présentées sur la Figure CIII-28 ci-avant. Nous constatons un accroissement du déplacement chimique de trois (deux seulement pour le modèle A) phosphores, dans chaque modèle, de l'ordre de 2,5 à 3 ppm. Dans les cinq modèles, ces trois (deux) phosphores correspondent aux phosphores de la couronne autour de la lacune comme le montre le Schéma CIII-5, ci-après, montrant la couronne d'intérêt dans le cas du modèle B. Une lacune en hydroxyle s'accompagne donc un accroissement du déplacement chimique des ions phosphates voisins d'après les résultats des calculs.

Ce résultat est donc paradoxal, puisque ces phosphores de déplacement chimique plus élevé (pouvant correspondre aux ions phosphates relevés à  $\delta_{31P} = 4,8$  ppm) corrélient avec les protons de déplacement chimique  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm d'après les résultats de la carte RMN  $^1H$ - $^{31}P$  D-HMQC MAS. L'absence, dans les résultats des simulations, de proton à proximité des sites phosphores de déplacement chimique calculé ( $\delta_{31P} \approx 5$  ppm) comparable à celui relevé expérimentalement justifierait, en effet, le contraire du résultat observé au cours des expériences.

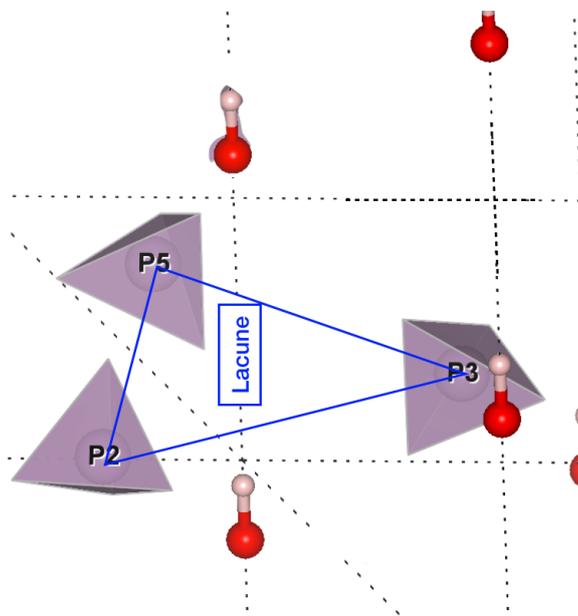


Schéma CIII-5 – Schéma de la couronne de phosphates autour de la lacune  $V_{OH}$  dans le modèle B

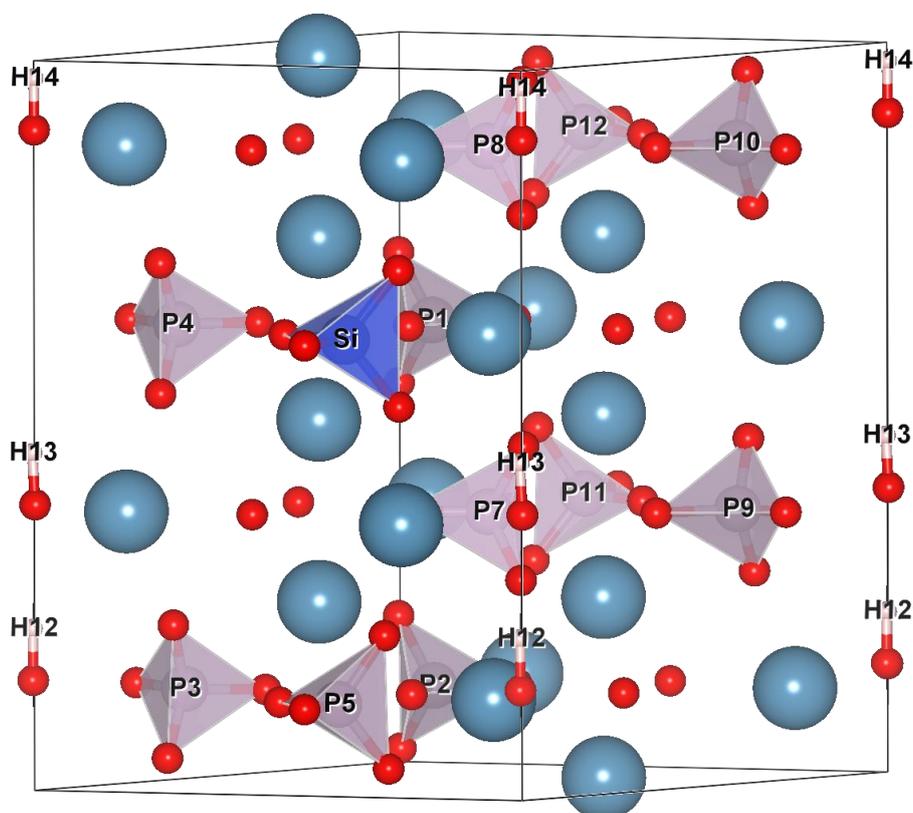


Figure CIII-27A – Modèle A avec Site marqué

Le modèle A (Figure CIII-27A) pourrait être considéré comme le plus pertinent en première analyse puisque la lacune est présente au niveau de la couronne où la substitution en silicate est effectuée. Les deux phosphores restants de cette couronne (P1 et P4) présentent bien des déplacements chimiques plus élevés qui seraient donc directement liés à la substitution en silicate. Cependant, la répartition des déplacements chimiques des protons n'est pas en accord avec les résultats. En effet, le signal proton vers 5 ppm ne représente qu'environ 5,5 % du total des protons dans SiHA-1000 (cf. IV-4 de ce chapitre) et même moins dans SiHA. Le modèle montre, quant à lui, que deux des trois protons ont un déplacement chimique plus élevé, soit une inversion importante du rapport quantitatif entre les deux espèces. De plus, les protons de plus haut déplacement chimique ( $\delta_{H12} = 1,42$  ppm &  $\delta_{H14} = 1,43$  ppm) ne sont pas les plus proches des phosphores à plus haut déplacement chimique ( $\delta_{P1} = 3,61$  ppm et  $\delta_{P4} = 4,37$  ppm). En effet, les distances H12-P1 et H12-P4 sont respectivement de 6,55 et 6,57 Å tandis que les distances H14-P1 et H14-P4 sont de 5,93 et 5,94 Å ; bien supérieures à la distance entre le proton de bas déplacement chimique ( $\delta_{H13} = 0,28$  ppm) distant de 4,13 et 4,15 Å avec P1 et P4. Cela contredit donc directement le résultat de la D-HMQC  $^1H$ - $^{31}P$ , excluant ainsi ce modèle.

Le modèle C présente une dispersion des déplacements chimiques des nouveaux phosphores trop importante (de 3,6 à 6,5 ppm). Le pied de pic  $^{31}P$  observé dans les cas de SiHA et SiHA-1000 (Figures CIII-6 & CIII-14) n'est pas distribué sur 3 ppm mais seulement sur 1,5 ppm. Le modèle C est donc à exclure lui aussi.

Le modèle D présente des déplacements chimiques calculés pour les phosphates intéressants. En effet, la dispersion des résultats est plutôt bonne avec un ensemble centré sur 2,2 ppm et un autre groupe centré sur 4,3 ppm, soit un écart d'environ 2 ppm; comparable au résultat expérimental. Le calcul des déplacements chimiques des protons chimiques de ces protons. À l'instar du modèle A, la mauvaise répartition des déplacements chimiques protons pousse à exclure le modèle. Elle montre un écart de déplacement chimique entre les différentes espèces évaluées à 2,1 ppm, valeur plutôt faible. Une seconde difficulté vient de la répartition de des déplacements

Enfin, les résultats des modèles B (Figure CIII-29) et E présentent un grand nombre de similitudes. Les distances entre les différents sites sont égales au centième d'angström près. Ce sont ces modèles qui présentent le plus grand écart de déplacement chimique entre les différentes espèces de protons, tout en ayant une distribution des déplacements chimiques phosphores intéressante avec un groupe de déplacement chimique moyen  $\delta_{31P} = 1,9$  ppm et un autre de l'ordre de  $\delta_{31P} = 5,0$  ppm, soit un écart d'environ 3 ppm, proche de l'écart de 2 ppm relevé expérimentalement. Le proton au déplacement chimique le plus élevé (H13) n'est certes pas le plus proche du silicium ( $d_{H13-Si} = 4,18$  Å >  $d_{H11-Si} = 3,85$  Å), mais la différence de distance est faible. La proximité de ce proton avec la couronne de phosphores dont les déplacements chimiques sont plus élevés (P2, P3 et P5) n'est là encore pas la plus faible puisque c'est H14 le plus proche d'environ 1 Å sur chaque distance (H14-P2, H14-P3...). Cependant, la combinaison d'une certaine proximité au silicium (seulement 0,3 Å d'écart) et aux phosphores de déplacements chimiques plus élevés (environ 1 Å d'écart) explique au mieux, parmi tous

ces modèles, la corrélation entre nouveau proton et nouveau phosphore observée en D-HMQC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ .

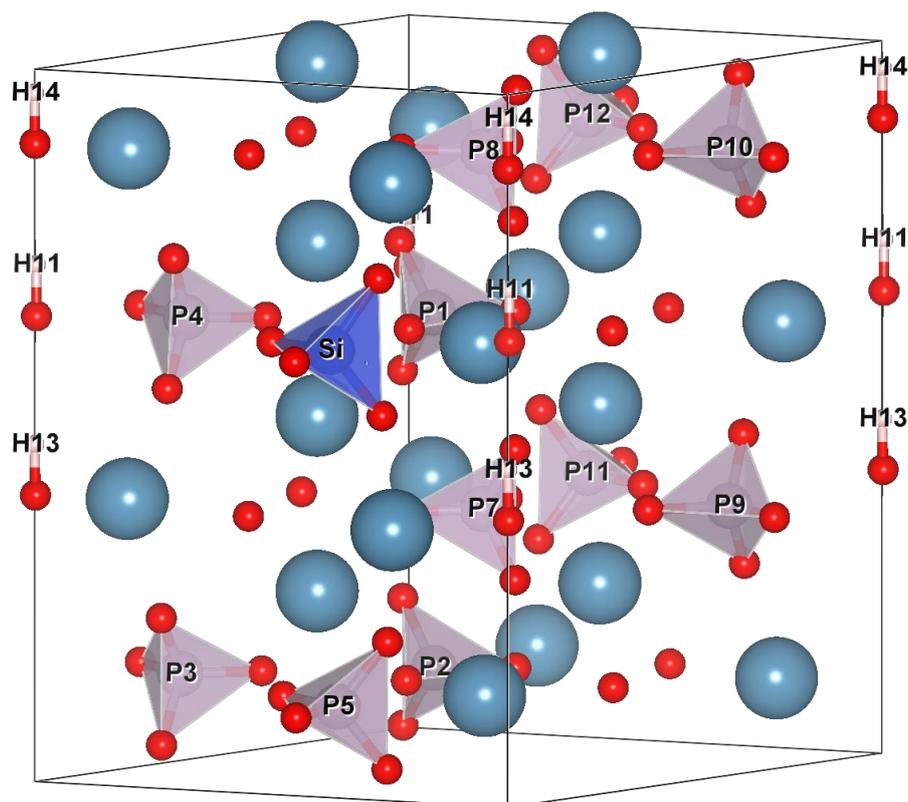


Figure CIII-29 – Modèle B avec sites H, P et Si marqués

### c) Conclusions sur les premiers modèles

Les modèles conservés à ce stade sont les modèles B et E car ils présentent un accord relativement correct avec les données expérimentales  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ . De nouveaux modèles, basés sur B et E vont donc être construits en augmentant le nombre de mailles.

### d) Nouveaux modèles

Les modèles B et E ont été repris en doublant le nombre de mailles selon l'axe  $a$  afin de diminuer le taux de substitution des silicates dans les modèles. En effet, au lieu de représenter un site phosphore sur douze (soit un taux de 8,3%), le site de substitution silicate n'en représente plus qu'un site sur vingt-quatre (soit un taux de 4,2%).

Ces modèles sont appelés B2 et E2, au vu de leur principe de construction. La Figure CIII-30 présente les modèles optimisés.

Une nouvelle fois, le proton de l'hydroxyle voisin du site de substitution de l'ion silicate n'a « basculé » ni dans le modèle B2, ni dans le modèle E2.

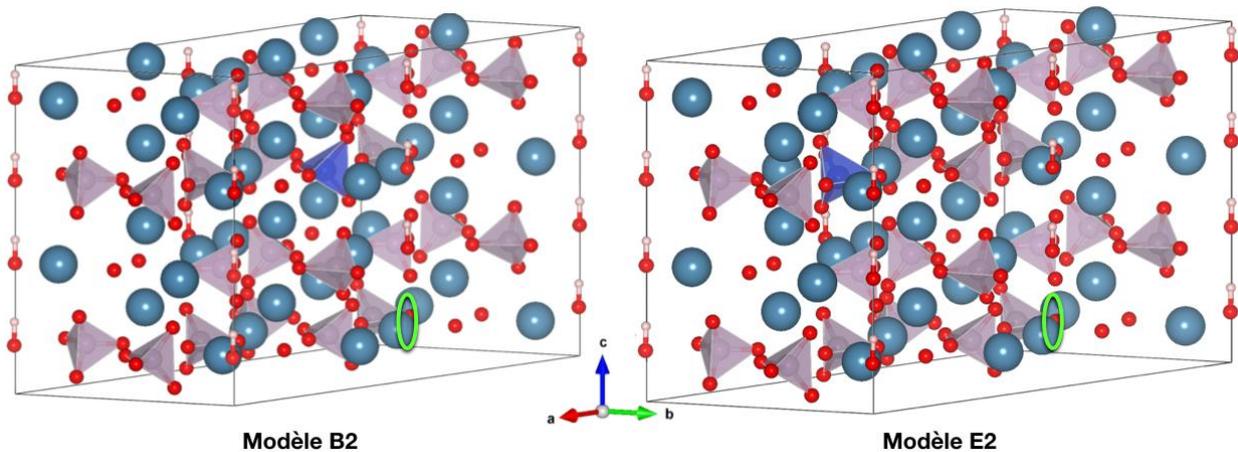


Figure CIII-30 – Représentation des modèles B2 et E2, respectivement

**e) Résultats des calculs des valeurs isotopes de déplacement chimique  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$**

| Modèle       | B2  | E2    | Modèle       | B2                                     | E2    |
|--------------|---|-------|--------------|--|-------|
| Phosphore n° | $\delta_{\text{iso-}^{31}\text{P}}$ (ppm) |       | Hydrogène n° | $\delta_{\text{iso-}^1\text{H}}$ (ppm) |       |
| 1            | -1,54                                     | 0,09  | 1            | 1,53                                   | 1,56  |
| 2            | 0,12                                      | ∅     | 2            | 1,34                                   | 1,24  |
| 3            | 3,46                                      | 3,062 | 3            | ∅                                      | ∅     |
| 4            | 0,64                                      | 0,79  | 4            | 1,72                                   | 1,71  |
| 5            | 8,21                                      | 8,22  | 5            | 1,84                                   | 1,9   |
| 6            | 2,73                                      | 2,43  | 6            | 2,23                                   | 2,07  |
| 7            | 1,93                                      | 4,5   | 7            | 1,69                                   | 1,64  |
| 8            | 4,78                                      | 2,43  | 8            | -0,2                                   | -0,24 |
| 9            | 1,45                                      | 1,01  |              |  |       |
| 10           | 3,4                                       | 3,08  |              |  |       |
| 11           | ∅   | 0,82  |              |  |       |
| 12           | 0,59                                      | -0,9  |              |  |       |
| 13           | 0,36                                      | 1,00  |              |  |       |
| 14           | -0,56                                     | -0,45 |              |  |       |
| 15           | 0,2                                       | 0,87  |              |  |       |
| 16           | -0,08                                     | 0,05  |              |  |       |
| 17           | 3,42                                      | 3,75  |              |  |       |
| 18           | 4,65                                      | 3,92  |              |  |       |
| 19           | 4,22                                      | 3,83  |              |  |       |
| 20           | 3,18                                      | 3,44  |              |  |       |
| 21           | 0,04                                      | 1,08  |              |  |       |
| 22           | 1,03                                      | -0,06 |              |  |       |
| 23           | 0,42                                      | 1,09  |              |  |       |
| 24           | 0,36                                      | -0,55 |              |  |       |

Tableau CIII-7 – Résultats des calculs GIPAW des valeurs isotopes des déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  &  $^1\text{H}$  à partir des modèles B2 et E2

Le Tableau CIII-7 regroupe les résultats des calculs des déplacements chimiques isotropes des modèles B2 et E2. Les Figures CIII-27 et CIII-28 présentent les distributions de déplacements chimiques calculés pour les modèles B2 et E2 respectivement. Les lignes noires correspondent aux courbes de distribution des histogrammes basées sur la méthode de Parzen-Rosenblatt [148, 149], plus communément appelée estimation par noyau. C'est une méthode d'estimation de la densité de probabilité d'une variable par histogramme. Disposant de données de départ sous forme d'histogrammes, cette méthode d'exploitation est donc pertinente.

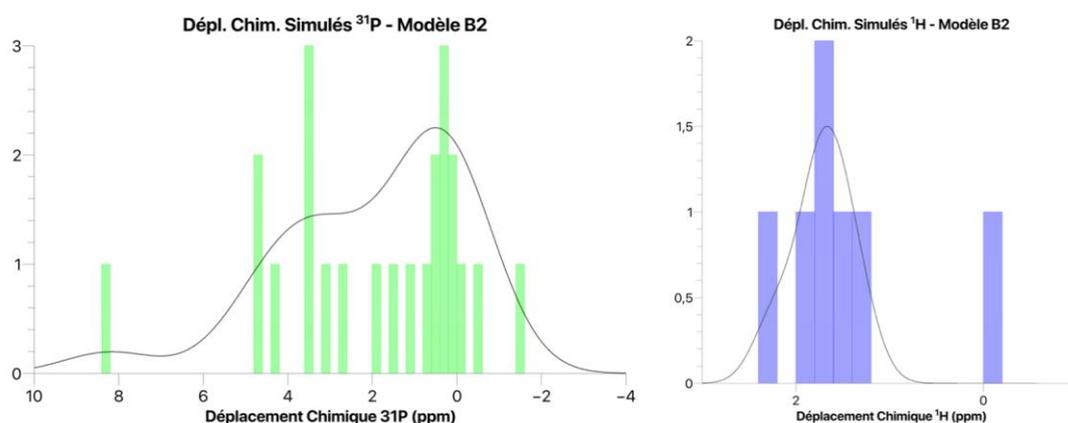


Figure CIII-31 – Distributions des valeurs isotropes des déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  &  $^1\text{H}$  calculés à partir du modèle B2

Nous pouvons observer sur la Figure CIII-31 que dans le cas des ions phosphates, la distribution centrée autour de 0,6 ppm est complétée par un second groupe de résonances centré sur 3,2 ppm créant possiblement deux signaux  $^{31}\text{P}$  séparés par 2,6 ppm, écart raisonnablement proche de celui observé en RMN  $^{31}\text{P}$  sur les échantillons (environ 1,7 ppm). Un seul déplacement  $^{31}\text{P}$ , celui de P5, est en dehors de ces deux groupes ( $\delta_{\text{P5}} = 8,2$  ppm), il correspond au site phosphore (P5) le plus éloigné du site de substitution par le silicate du modèle B2 ( $d_{\text{P5-Si}} = 8,31$  Å).

Concernant les valeurs des déplacements chimiques protons calculées (Figure CIII-32), nous observons une distribution homogène pour six des sept protons du modèle autour d'une valeur centrale de 1,73 ppm. Un proton présente un déplacement en dehors de cette distribution, à une valeur de déplacement chimique de  $\delta_{\text{H8}} = -0,2$  ppm. Ce proton est celui d'un des deux hydroxyles voisins (OH6 et OH8) du site hydroxyle où se situe la lacune. Le site de l'hydroxyle OH8 (de sites O48 et H8) est le voisin du site de la lacune qui est aussi le site le plus éloigné du site de substitution en silicium ( $d_{\text{H8-Si}} = 5,90$  Å >  $d_{\text{H6-Si}} = 4,16$  Å). Cette proximité au site de la lacune et cet éloignement au site silicate semblent modifier fortement le déplacement chimique calculé.

Nous ne retrouvons pas le déplacement chimique élevé que nous pourrions attribuer au proton de déplacement chimique  $\delta_{\text{H1}} = 5,2$  ppm mis en évidence expérimentalement. En effet, nous voyons bien avec la diminution du taux de substitution en silicates que l'écart entre les déplacements chimiques calculés des sites protons à proximité de l'ion silicate (H1 et H6) et des sites protons d'une colonne à distance de l'ion silicate (sites H2, H4, H5

et H7) est de l'ordre de 0,4 ppm au maximum, soit bien moins que les 5,2 ppm d'écart entre les deux composantes protons observées par RMN.

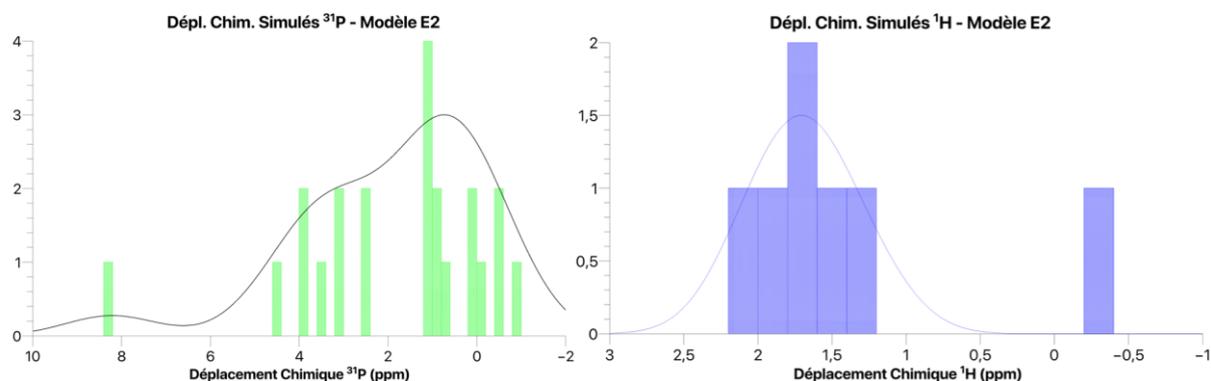


Figure CIII-32 – Distributions des valeurs isotropes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  &  $^1\text{H}$  calculés à partir du modèle E2

La Figure CIII-32 montre, pour le modèle E2, des distributions similaires à celles du modèle B2 dans le cas des déplacements chimiques protons calculés, mais une distribution légèrement plus large dans le cas des phosphates.

Si le site de substitution est différent entre les modèles B2 et E2 (comme dans le cas des modèles B et E), nous retrouvons cependant de nouveau, dans le cas du modèle E2, deux groupes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  centrés sur 0,4 et 3,2 ppm respectivement, soit un écart de 2,8 ppm légèrement plus grand que l'écart observé dans le cas du modèle B2 (2,6 ppm). La distribution est donc légèrement élargie par rapport au modèle B2 mais reste très similaire puisque le nombre de phosphores composant chaque groupe est le même entre les modèles B2 et E2.

Nous pouvons donc conclure que les modèles B2 et E2 représentent les mêmes environnements phosphates perturbés par la substitution en silicate. Cela confirme donc que le choix du site phosphate de substitution n'impacte pas de manière importante les calculs de déplacements chimiques des protons et des phosphores.

Concernant les déplacements chimiques  $^{29}\text{Si}$ , ils sont calculés à  $-75,41$  ppm et  $-75,80$  ppm pour les modèles B2 et E2, respectivement. L'ordre de grandeur des déplacements chimiques siliciums calculés est donc validé, puisque les déplacements mesurés expérimentalement pour les deux composantes siliciums étaient de  $-70,5$  et  $-72,3$  ppm.

f) Observations sur les hydroxyles de la colonne éloignée de la substitution silicate

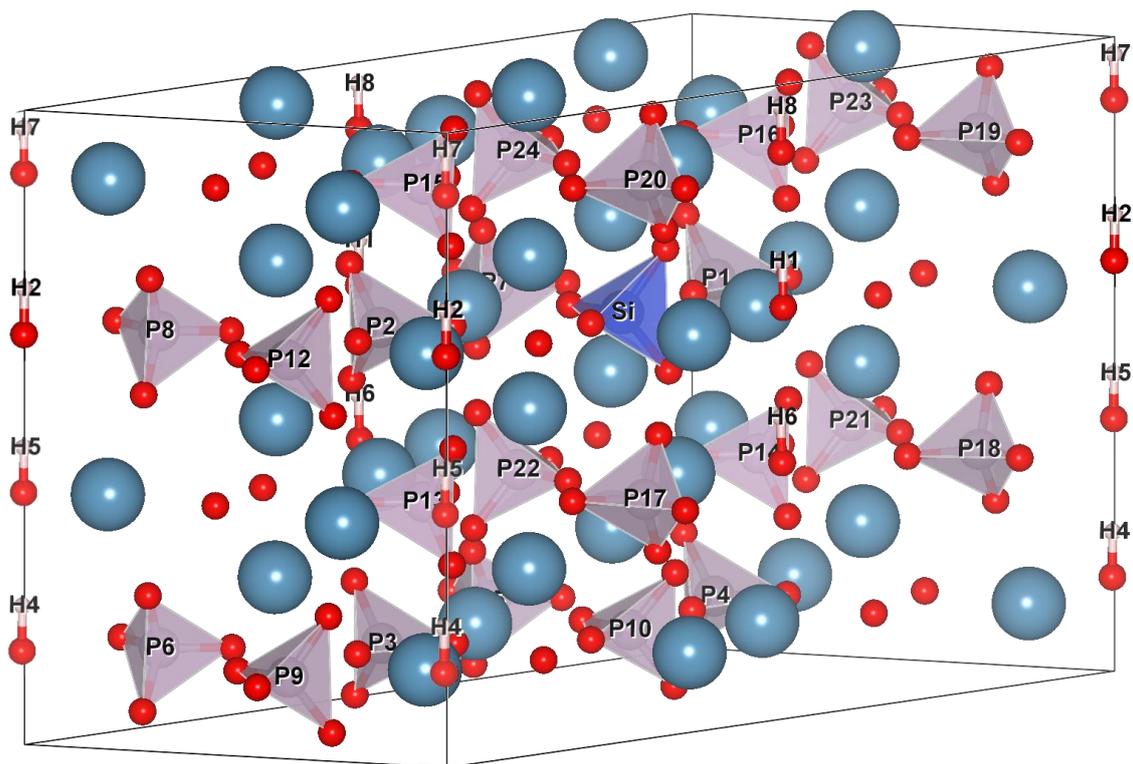


Figure CIII-33 – Modèle B2 avec sites H, P et Si marqués

Comme évoqué précédemment, deux colonnes contenant des hydroxyles existent dans les modèles B2 et E2. La première est à proximité du site de substitution et regroupe les hydroxyles OH1, OH6 et OH8 dont nous avons d'ores et déjà analysé les déplacements chimiques protons. La seconde colonne est à distance du site de substitution (5,8 Å) et contient quatre sites hydroxyles OH2, OH7, OH4 et OH5 selon l'axe *c* comme indiqué sur la Figure CIII-33. L'organisation de ces quatre sites dans le cadre des modèles B2 et E2 est très intéressante et rappelle les observations du Chapitre II. La carte RMN  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQ-SQ MAS de SiHA-1000 (cf. Figure CIII-22) présentait des corrélations hors diagonale entre deux familles de protons, similaires à celles de l'échantillon HA dans le Chapitre II (cf. figure CII-X). Nous avons alors conclu que l'organisation des hydroxyles était similaire avec une alternance de deux types d'hydroxyles. Dans le Chapitre II section II/ 3) – a), nous avons aussi évoqué une organisation en trio/quatuor similaire aux schémas :

Lacune – OH (A) – OH(B) – OH (A) – Lacune – OH (A) – OH (B) – OH (A) – Lacune ...

Ou

OH (C) – OH (A) – OH(B) – OH (A) – OH (C) – OH (A) – OH (B) – OH (A) – OH (C) ...

Avec OH (C) représentant le signal proton de l'hydroxyle de la composante centrale.

Dans les modèles B2 et E2, la colonne non-perturbée est organisée selon le schéma :

OH (5) – OH (2) – OH (7) – OH (4) – OH (5) – OH (2) – OH (7) – OH (4) ...

Les distances  $O_i - H_i$  sont toutes égales à 0,97 Å. Les distances entre hydroxyles peuvent donc être simplifiées en considérant les distances entre les protons des hydroxyles.

Pour le modèle B2, nous observons que les distances OH (5) – OH (2) et OH (5) – OH (4) sont égales (au centième d'Angström près) avec  $d_{H5-H2} = d_{H5-H4} = 3,43$  Å. Alors que les distances OH (2) – OH (7) et OH (7) – OH (4) sont différentes avec  $d_{H7-H2} = 3,47$  Å et  $d_{H7-H4} = 3,39$  Å.

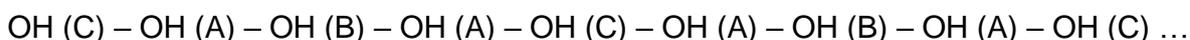
Les résultats du modèle E2 sont similaires à ceux du modèle B2 avec une légère réduction de la différence entre les distances OH (2) – OH (7) et OH (7) – OH (4) valant  $d_{H7-H2} = 3,46$  Å et  $d_{H7-H4} = 3,41$  Å.

Nous retrouvons donc, dans les modèles B2 et E2, un schéma d'organisation des hydroxyles similaire à celui évoqué dans le Chapitre II (Section III/ 3) – a) où OH (A) correspond aux hydroxyles OH (2) et OH (4) des modèles B2 et E2 et OH (B) correspond à l'hydroxyle OH (7) de nos modèles B2 et E2. L'hypothèse d'une organisation en quatuor semble être privilégiée à celle de la lacune imaginée dans le Chapitre II (Section III/ 3) – a) car l'hydroxyle OH (5) dans nos modèles est à équidistance des hydroxyles aux extrémités du trio comme le supposait notre hypothèse lors du Chapitre II.

Cette organisation permet d'expliquer théoriquement les résultats de la carte  $^1H-^1H$  DQ-SQ MAS de SiHA-1000 (cf. Figure CIII-22). Ils semblent confirmer l'idée que l'organisation des hydroxyles observée dans ces modèles, hypothèse présentée dans le Chapitre II, est l'organisation naturellement favorable des hydroxyles le long des colonnes.

En se penchant sur les déplacements chimiques de chacun des protons de ces modèles (cf. Tableau CIII-7), nous observons 3 jeux de valeurs de déplacements chimiques protons calculés. Le déplacement chimique de H5 est de 1,84 ppm, différent de celui de H2 (1,34 ppm), lui-même différent de ceux de H4 et H7 (1,72 et 1,69 ppm respectivement). La répartition des déplacements chimiques n'est pas cependant celle anticipée au vu de l'organisation des hydroxyles. En effet, nous nous attendions à ce que les déplacements de H2 et H4 soit égaux et de valeur inférieure à celle de H7 pour correspondre aux résultats du Chapitre II.

Si les valeurs des déplacements chimiques calculées ne correspondent pas aux attentes, ces modèles B2 et E2 auront permis de confirmer une possible organisation des hydroxyles des colonnes selon le schéma :



où OH (A) et OH (B) correspondraient aux déplacements chimiques observés sur la carte DQ-SQ de part et d'autre de la diagonale et OH (C) correspondrait à la troisième composante proton plus centrale (cf. Chapitre II – Section II/ 2)-a)).

#### g) Conclusions

Les modèles B2 et E2 présentent des distributions de déplacements chimiques phosphores intéressantes pour simuler le spectre phosphore simple impulsion avec le pic principal et un pied de pic décalé d'environ 2 ppm du pic principal. Les distributions des déplacements chimiques protons montrent que l'hypothèse du proton « basculé » issu d'une substitution de l'ion phosphate par l'ion silicate, concomitante à la création d'une lacune sur un site hydroxyle ne permettent pas d'expliquer la nouvelle composante proton

à 5,2 ppm. Dans aucun des modèles, un tel « basculement » de l'hydroxyle voisin n'a été observé. De plus, la quasi-totalité des protons de ces deux modèles présentent des déplacements chimiques calculés comparables à ceux de l'hydroxyapatite classique.

Ce résultat est cohérent avec la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm pour laquelle nous observons une corrélation avec les protons des hydroxyles à 0 ppm et aucune corrélation avec les protons à 5,2 ppm (Figure CIII-20). Les modèles B2 et E2 présentent donc de bonnes caractéristiques pour représenter l'environnement des siliciums de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm, majoritairement présent dans l'échantillon SiHA.

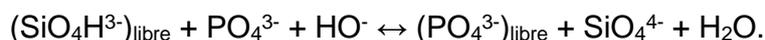
Enfin, nous avons pu confirmer que l'organisation des hydroxyles des colonnes selon l'hypothèse proposée dans le Chapitre II et modifiée dans le présent chapitre semblait être l'organisation naturelle des hydroxyles dans les hydroxyapatites.

### 3) Simulation de modèles considérant la protonation d'ions phosphates et l'insertion de molécules d'eau

#### a) Présentation des modèles

Les hypothèses de l'insertion de molécules d'eau et de la présence d'ions hydrogénophosphates (bien qu'écartée précédemment) lors de la substitution par des silicates ont été décrites dans la partie IV de ce chapitre. Un bref rappel de ces hypothèses est nécessaire.

L'hypothèse de l'insertion d'une molécule d'eau a été proposée comme un mécanisme possible de compensation de charge lors de la substitution d'un ion silicate sur un site de phosphate, la substitution d'une molécule d'eau à la place d'un ion hydroxyle sur un site hydroxyle permettrait de compenser l'augmentation de la charge négative sur le site de substitution selon le mécanisme :



Les modèles H et I traiteront de cette possibilité en plaçant la molécule d'eau à la même cote ( $z = 0,63$ ) que celle du silicate (modèle H, Figure CIII-36) ou à la cote suivante ( $z = 0,90$  modèle I, Figure CIII-37). Le Tableau CIII-8 présente les variations des positions atomiques des modèles H et I par rapport aux modèles de départ, variations calculées de la même manière que précédemment.

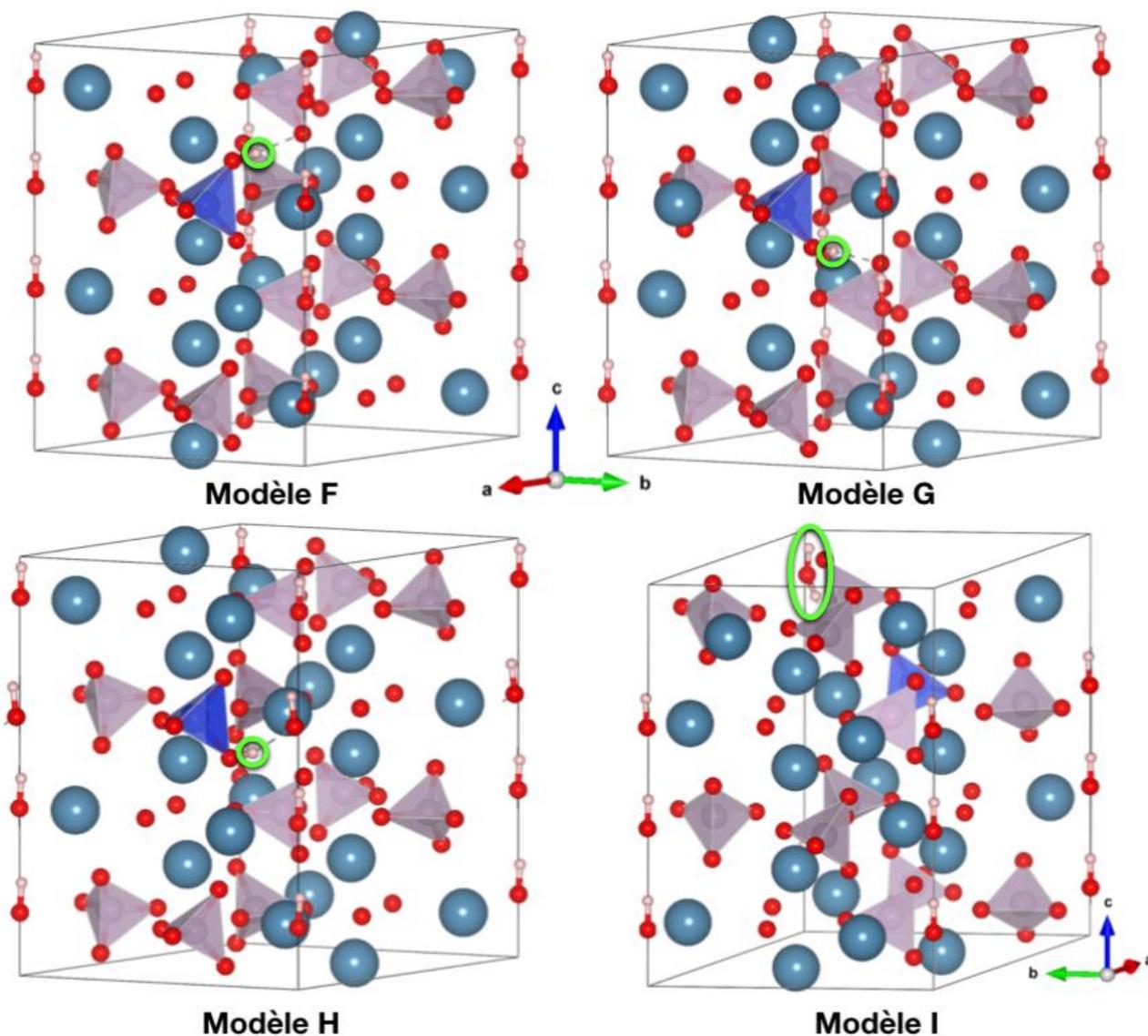
L'hypothèse de la présence d'ion phosphate protoné a aussi été proposée comme une autre mécanisme possible de compensation de charges, selon :



Les modèles F (Figure CIII-34) et G (Figure CIII-35) correspondront à cette hypothèse en plaçant un proton sur l'un des phosphates de la couronne « au-dessus du silicate » (Modèle F) ou de la couronne « en-dessous du silicate » (Modèle G). Les variations de positions atomiques par rapport au modèle de départ sont présentées dans le Tableau CIII-8.

|                    | Modèle F | Modèle G | Modèle H | Modèle I |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|
| Moyenne écarts (Å) | 0,0423   | 0,0428   | 0,0501   | 0,0614   |
| Écart Maximal (Å)  | 0,1339   | 0,1550   | 0,2041   | 0,3744   |

Tableau CIII-8 – Tableau des écarts entre les positions atomiques des modèles F, G, H et I après optimisation énergétique et les modèles de départ



Figures CIII-34-35-36-37 – Modèles F, G, H, I respectivement

Nous remarquons immédiatement plusieurs points majeurs.

Le premier concerne le proton lié à l'ion phosphate dans les modèles F et G. Dans les deux cas, ce proton n'est plus lié de manière covalente à l'ion phosphate après optimisation par DFT mais il s'est déplacé vers l'ion silicate auquel il s'est lié de manière covalente. Ce proton est orienté vers l'ion phosphate duquel il provenait et forme une

liaison hydrogène forte avec l'un des deux oxygènes O3 lié au phosphore P7 (Modèle F) ou l'un des deux oxygènes O3 du phosphore P6 (Modèle G) auprès duquel il était lié précédemment comme indiqué sur le Schéma CIII-6. En effet, les liaisons hydrogènes courantes impliquant un atome d'oxygène d'un ion phosphate comme receveur ont des distances de 2,7 à 2,8 Å [150], alors que ces distances sont de 1,73 et 1,75 Å pour les modèles F et G respectivement. Ces distances sont d'ailleurs dans le bon ordre de grandeur pour justifier un déplacement chimique proton supérieur à 5 ppm comme indiqué dans l'étude de F. Pourpoint *et al.* [143].

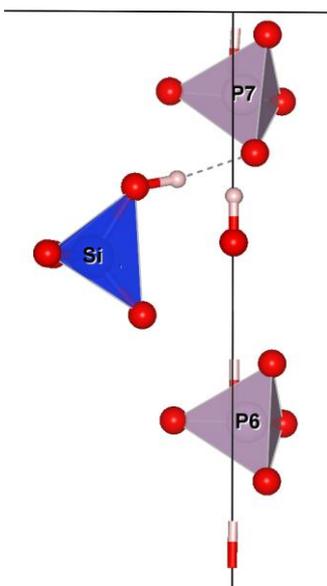


Schéma CIII-6 – Schéma présentant les sites phosphates P6 et P7 d'intérêt présents dans les modèles F et G.

Le second point concerne le modèle H. En effet, la molécule d'eau située sur le site hydroxyle s'est décomposée après optimisation DFT en un hydroxyle le long de la colonne avec les sites O42 et H11 et un proton supplémentaire qui s'est lié de manière covalente au silicate à proximité, plus particulièrement sur l'un des sites O3 du silicate, pour donner un ion  $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_3^{3-}$ . Ce proton forme, comme dans le cas des modèles F et G, une liaison hydrogène forte avec l'oxygène auquel il était lié. Dans le cas du modèle H, la liaison hydrogène est longue de 1,78 Å, soit une distance légèrement plus grande que les deux modèles précédents.

Enfin, la molécule d'eau reste intacte dans le modèle I et l'ion silicate n'est pas protoné.

Nous voyons que globalement, l'ion silicate semble préférentiellement limiter sa charge électronique en se liant à un proton, ce qui peut s'expliquer par une homogénéisation de la densité électronique. En effet, l'ion silicate, chargé 4 -, fait figure d'exception dans les couronnes régulières avec des ions chargés 3 -. En se liant au proton, il abaisse sa charge au même niveau que tous les phosphates voisins permettant d'homogénéiser la densité électronique des couronnes.

b) Résultats des calculs de déplacements chimiques

Le Tableau CIII-9 regroupe les résultats des calculs de déplacements chimiques réalisés pour les différents modèles. Nous observons tout d'abord que le modèle I est à exclure. En effet, celui-ci présente un déplacement chimique proton à 12,56 ppm, correspondant au proton de la molécule d'eau liée par liaison hydrogène au phosphate voisin, valeur non observée expérimentalement.

| Modèle          | F  | G     | H    | I    | Modèle          | F   | G      | H      | I      |
|-----------------|--|-------|------|------|-----------------|---|--------|--------|--------|
| Phosphore<br>n° | $\delta_{\text{iso}}^{31\text{P}}$ (ppm) |       |      |      | Hydrogène<br>n° | $\delta_{\text{iso}}^1\text{H}$ (ppm)     |        |        |        |
| 1               | 2,68                                     | 2,27  | 1,08 | 0,59 | 11              | 0,79                                      | 0,96   | 0,62   | 0,29   |
| 2               | 2,55                                     | 2,7   | 2,11 | 1,52 | 12              | 1,37                                      | 1,31   | 1,36   | 1,07   |
| 3               | 2,02                                     | 1,23  | 2,91 | 0,82 | 13              | 1,22                                      | 1,33   | 1,62   | 1,49   |
| 4               | 2,24                                     | 2,00  | 0,67 | 0,94 | 14              | 1,54                                      | 1,22   | 1,21   | 3,55   |
| 5               | 1,59                                     | 1,52  | 0,96 | 3,13 | 15              | 7,71                                      | 7,60   | 6,46   | 12,56  |
| 6               | -1,06                                    | 4,01  | 3,15 | 1,78 |                 |   |        |        |        |
| 7               | 3,93                                     | -1,35 | 0,88 | 6,27 |                 |   |        |        |        |
| 8               | 3,26                                     | 1,00  | 1,82 | 2,07 | Modèle          | F   | G      | H      | I      |
| 9               | 0,92                                     | 2,96  | 2,93 | 2,62 | Silicium        | $\delta_{\text{iso}}^{29\text{Si}}$ (ppm) |        |        |        |
| 10              | 3,40                                     | 2,29  | 2,69 | 2,44 | Si              | -77,28                                    | -77,43 | -70,71 | -74,67 |
| 11              | 2,28                                     | 2,92  | 2,66 | 1,85 |                 |   |        |        |        |

Tableau CIII-9 – Résultats des valeurs isotopes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$  calculés des modèles F à I

➤ **Modèle H : Hypothèse de la substitution d'une molécule d'eau sur le site hydroxyle voisin du site silicate**

La Figure CIII-39 présente les distributions des valeurs isotopes de déplacements chimiques phosphores et protons calculés pour le modèle H (Figure CIII-38). Comme précédemment, la ligne noire est la courbe de distribution obtenue par la méthode d'estimation des noyaux.

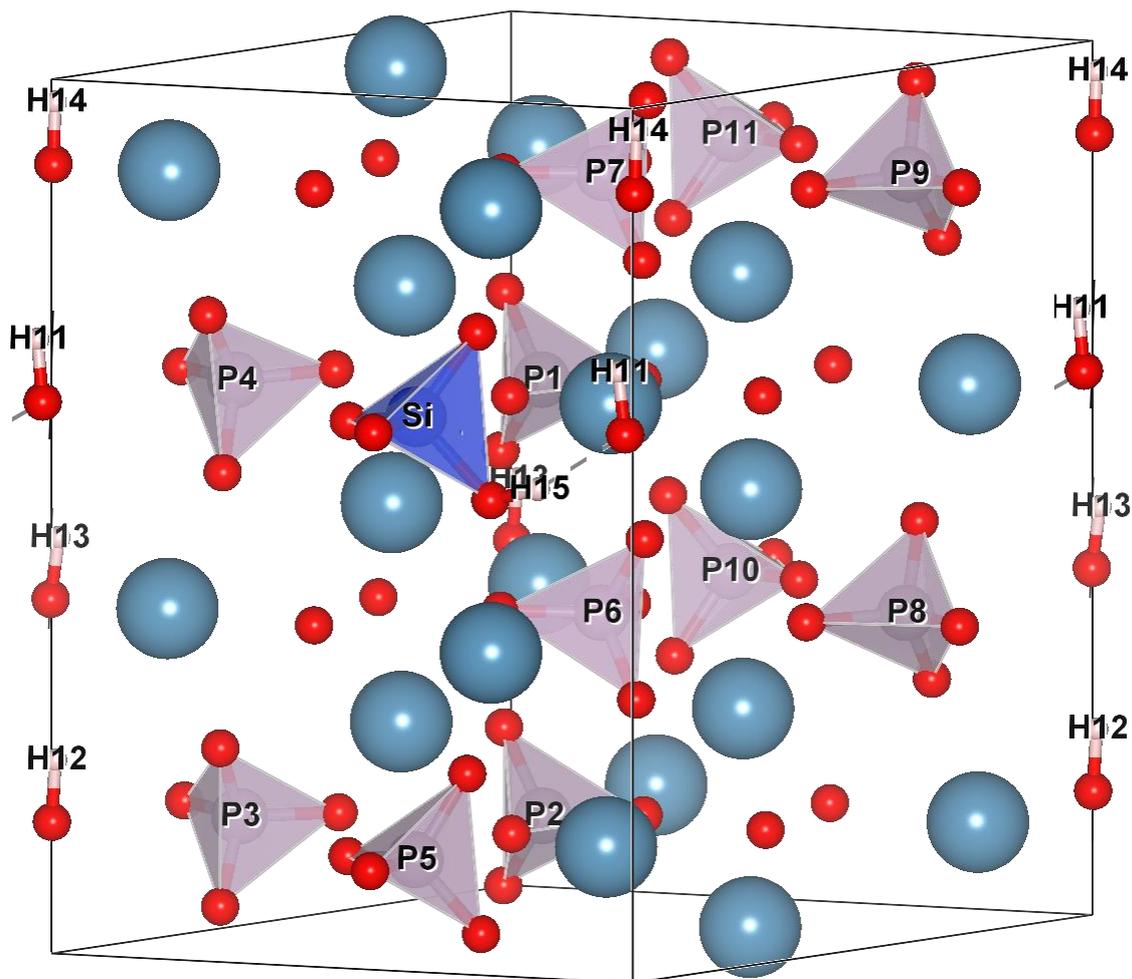


Figure CIII-38 – Modèle H avec sites marqués

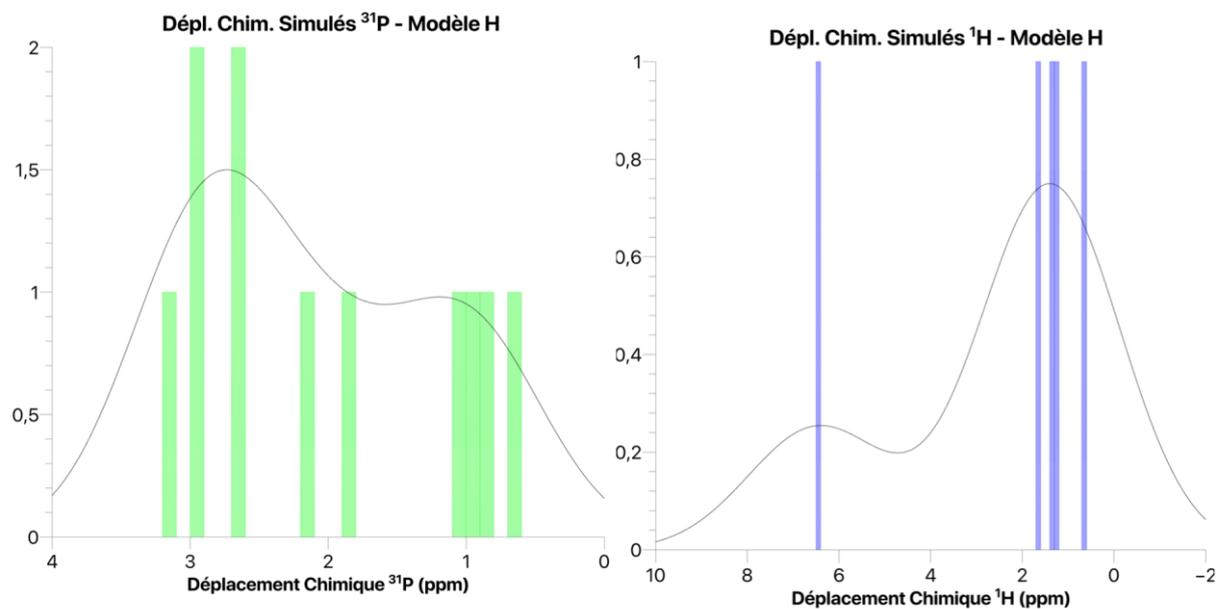


Figure CIII-39 – Distribution des valeurs isotropes de déplacements chimiques calculés  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  à partir du modèle H

La distribution des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  (Figure CIII-39) est cohérente avec les résultats de RMN, puisque la majorité des signaux protons sont groupés et centrés sur 1,42 ppm avec un signal isolé à 6,46 ppm. L'écart séparant les deux familles est de 5,04 ppm, soit un écart très proche de celui observé expérimentalement (5,2 ppm). Le proton de déplacement chimique le plus déblindé correspond au groupement silanol. La distance Si-H<sub>15</sub> est de 2,22 Å, soit une distance proche de celle obtenue expérimentalement par la séquence RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  CP\_back dans la section IV/ 4) - e) qui était de 2,0 Å. Dans ce modèle, la distance de 2,22 Å est réaliste par rapport aux oxygènes environnants. La distribution des distances Si-H, présentée sur la Figure CIII-40 ci-après montre que les protons, dont les distances avec le silicium sont de 3,46 et 4,34 Å, sont les protons H11 et H13 qui ont des déplacements chimiques équivalents à ceux des protons des hydroxyles des colonnes. Cette distribution de distance permet d'expliquer la forte corrélation existant sur la carte 2D  $^1\text{H}$  –  $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS de SiHA-1000 entre les protons de déplacement chimique  $\delta_{^1\text{H}} = 5,2$  ppm et les siliciums de la composante de déplacement chimique  $\delta_{^{29}\text{Si}} = -72,3$  ppm et la plus faible existant entre les protons classiques et ces mêmes siliciums (cf. Figure CIII-20).

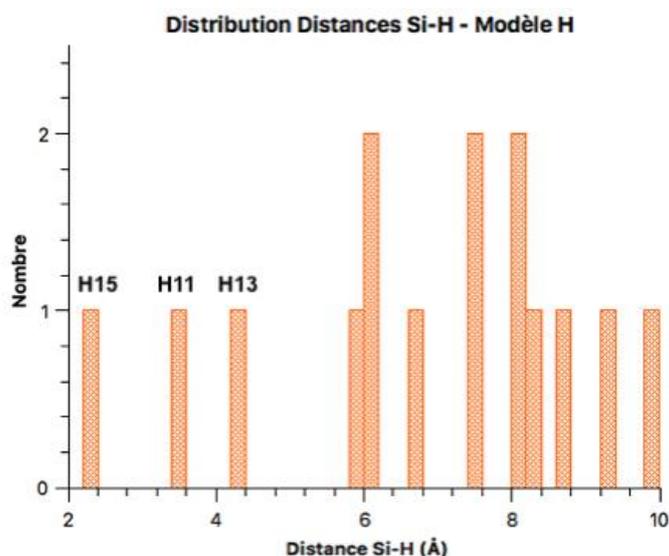


Figure CIII-40 – Distribution des distances Si-H calculées à partir du modèle H

La distribution des déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  (Figure CIII-39) est partiellement en cohérence avec les résultats expérimentaux. En effet, les deux groupes de déplacements chimiques présentent des rapports quantitatifs différents de ceux observés expérimentalement. Sur le spectre RMN 1D MAS  $^{31}\text{P}$ , nous observons un pied de pic pour des déplacements chimiques supérieurs de 2 ppm au pic principal et un pied de pic plus important pour des déplacements chimiques inférieurs d'environ 1,2 ppm au pic principal. Dans ce modèle, nous n'observons pas d'espèce de déplacement chimique plus élevé qui correspondraient aux phosphates proches de silicates.

Ces résultats nous amènent donc à exclure le modèle H malgré une excellente distribution des déplacements chimiques protons.

➤ Modèles F & G : Protonation de l'ion phosphate P7 ou P6

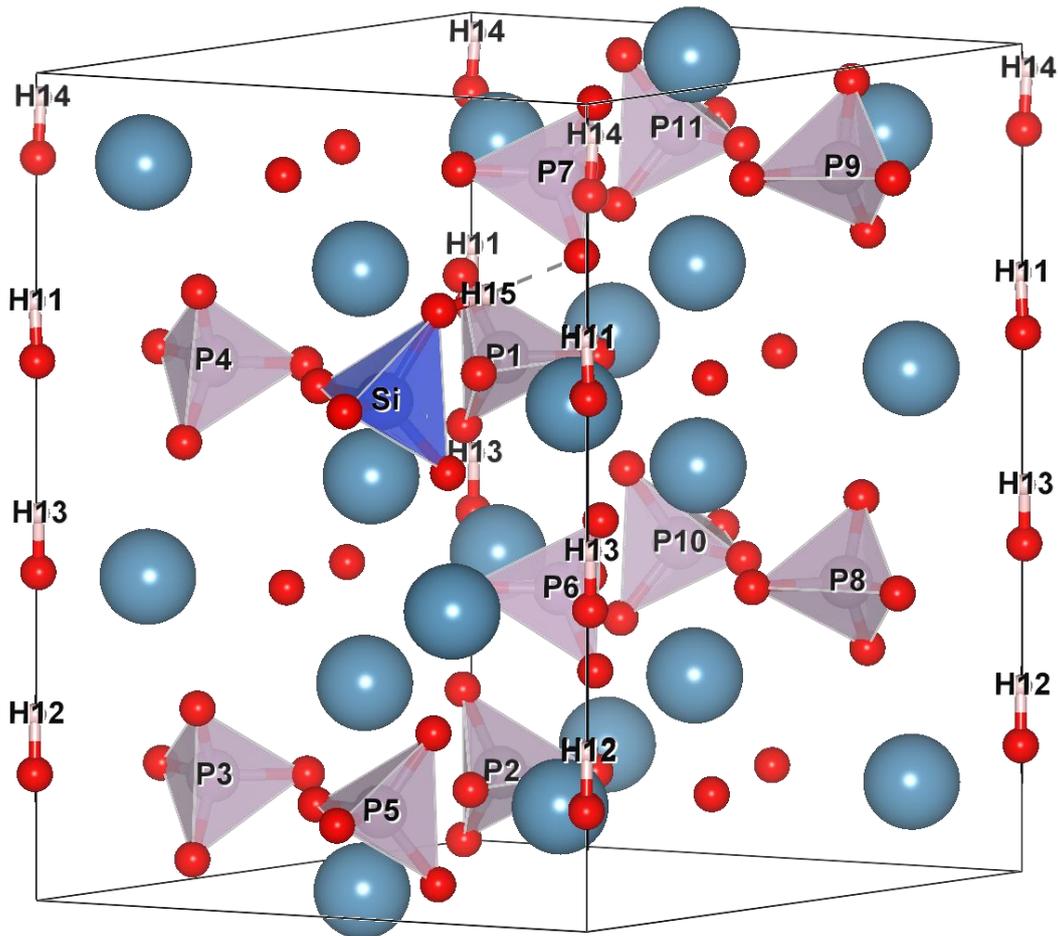


Figure CIII-41 – Modèles F/G avec site indiqué

La Figure CIII-42 présente les distributions de déplacements chimiques isotopes calculés pour le modèle F.

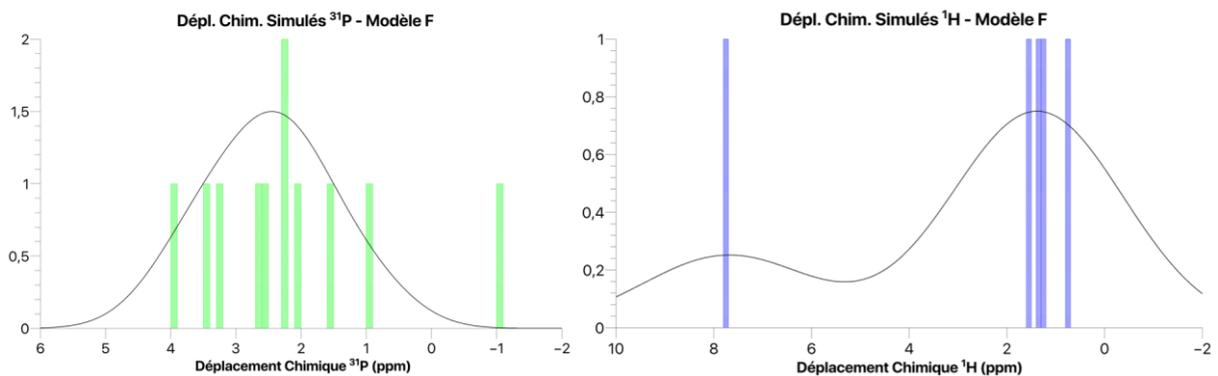


Figure CIII-42 - Distribution des valeurs isotopes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  calculées à partir du modèle F

La distribution des déplacements chimiques protons est de nouveau cohérente avec les résultats expérimentaux, puisque nous avons deux familles d'espèces bien séparées. L'espèce majoritaire a un déplacement chimique moyen de 1,23 ppm tandis que le proton

lié au silicate possède un déplacement chimique à 7,71 ppm, soit un écart d'environ 6,5 ppm. Cet écart simulé est surestimé par rapport à celui observé expérimentalement (5,2 ppm), mais cependant moins conforme que dans le cas du modèle H présenté précédemment. La Figure CIII-43 présente la distribution de distances Si-H dans le modèle F. La distance relevée entre le silicium et le proton qui lui est lié est de 2,44 Å, distance plus importante que dans le cas du modèle H, mais à nouveau assez proche du résultat obtenu par les expériences RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  CP\_back. Les distances Si-H suivantes sont à 3,78 et 4,21 Å entre le silicium et les protons des colonnes. Cette différence de distance explique encore bien les résultats observés dans la carte RMN 2D  $^1\text{H}$  –  $^{29}\text{Si}$  D-HMQC MAS (cf. Figure CIII-20).

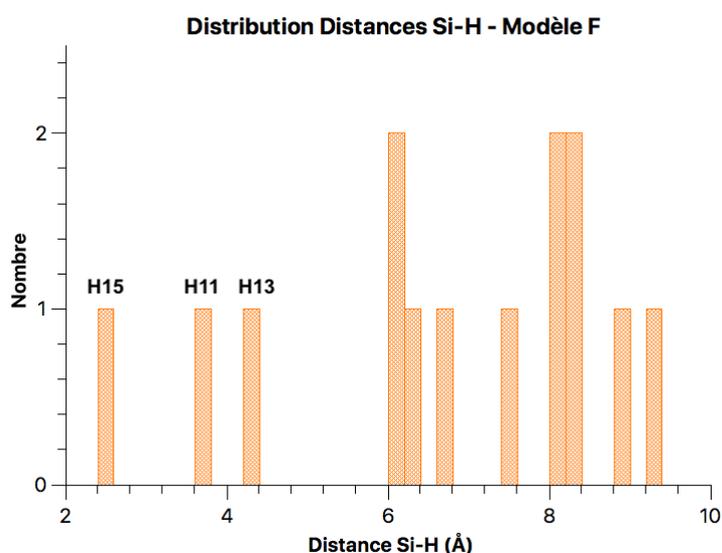


Figure CIII-43 – Distribution des distances Si-H dans le modèle F

La distribution des déplacements chimique phosphore (Figure CIII-42) est assez large avec un déplacement chimique moyen situé à 2,33 ppm. Une valeur aberrante est observée, correspondant au phosphore (P6) symétrique par rapport à celui d'intérêt dans le modèle (P7) comme indiqué sur la Figure CIII-41.

Le phosphore de déplacement chimique plus élevé (3,93 ppm) correspond au phosphore (P7) du phosphate dont un des oxygènes forme une liaison hydrogène avec le proton du silicate. L'écart entre cette valeur de déplacement chimique et la moyenne des autres phosphores est de 1,60 ppm, soit un écart proche de celui observé expérimentalement (environ 1,7 ppm). De plus, ce résultat est cohérent avec la corrélation observée sur la carte D-HMQC  $^1\text{H}$  –  $^{31}\text{P}$  (cf. Figure CIII-19) où les phosphores silicatés corrélient avec les protons de déplacement chimique  $\delta^1\text{H} = 5,2$  ppm à 5,2 ppm et assez faiblement avec les protons classiques des hydroxyles des colonnes. Ces protons classiques corrélient uniquement avec les phosphates vers 3 ppm, caractéristique des phosphores des hydroxyapatites.

Nous n'observons pas de manière directe dans la distribution de valeurs de déplacements chimiques, les deux pieds de pics observés sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion de SiHA-1000 vers 4,8 (phosphores silicatés) et 1,8 ppm (phosphores silico-calcinés) sur les Figures CIII-12 à CIII-14. Néanmoins, de la même manière, le site phosphore P7 présente

un écart de déplacement chimique calculé avec la moyenne des autres déplacements chimiques phosphores équivalent à celui relevé expérimentalement entre les phosphores silicatés à 4,8 ppm et ceux classiques vers 3 ppm, la différence de déplacement chimique entre la valeur calculée la moins élevée (hors site P6 aberrant) et la valeur moyenne est similaire à celle observée entre les phosphores classiques et les phosphores silico-calcinés (cf. Figure CIII-12) :

$$\delta_{P\text{-moyen}} - \delta_{P9} = 2,33 - 0,92 = 1,41 \text{ ppm pour le modèle F}$$

$$\delta_{31P\text{-class.}} - \delta_{31P\text{-sil.cal.}} = 3,05 - 1,83 = 1,22 \text{ ppm pour SiHA-1000 (cf. Figure CIII-11)}$$

Il semble donc que les calculs de déplacement chimique réalisés à partir du modèle F puisse bien rendre compte des différentes composantes phosphores observées sur l'échantillon SiHA-1000.

La distribution des distances P-H est présentée sur la Figure CIII-44.

Tout d'abord, la plus courte distance, 2,53 Å, correspond à la distance entre le proton H15 ( $\delta_{H15} = 7,71 \text{ ppm}$ ) et le phosphore P7 ( $\delta_{P7} = 3,93 \text{ ppm}$ ).

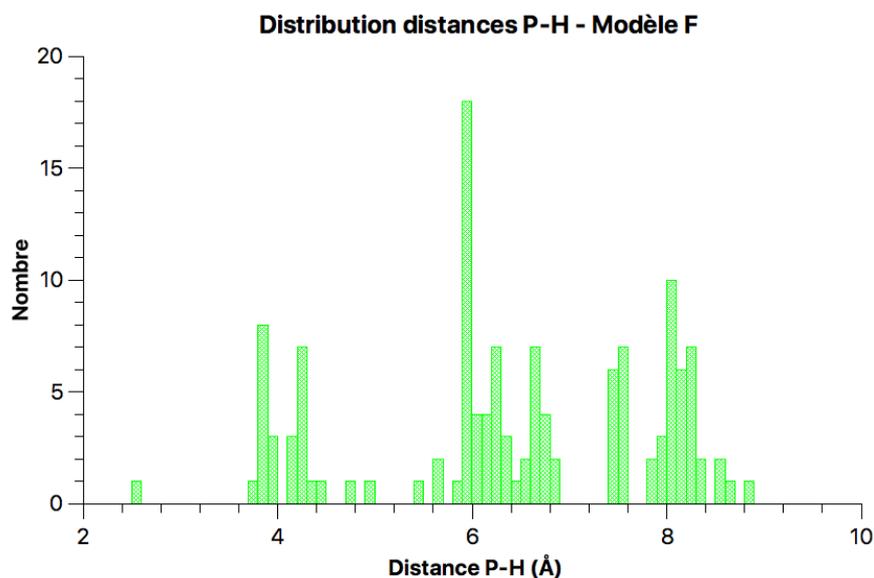


Figure CIII-44 – Distribution des distances P-H dans le modèle F

Le premier groupe de distances P-H situé aux alentours de 4 Å correspond majoritairement aux distances entre phosphores classiques et protons classiques et à deux distances entre le proton de plus haut déplacement chimique H15 et un phosphore classique :  $d_{H15-P1} = 3,85 \text{ Å}$  et  $d_{H15-P11} = 4,42 \text{ Å}$ . Ce résultat du modèle est en accord avec le résultat de la carte D-HMQC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (Figures CIII-8 et CIII-19) puisque nous retrouvons les trois corrélations observées parmi ces trois distances.

Le déplacement chimique silicium simulé est cohérent avec le résultat expérimental. En effet, en reprenant la même hypothèse d'attribution que précédemment, nous avons un déplacement chimique silicium simulé corrigé de  $-72,18 \text{ ppm}$  pour le modèle F ( $-77,28 + 5,10$ ). Soit une quasi-exactitude avec le résultat expérimental de la composante de déplacement chimique  $\delta_{29Si} = -72,3 \text{ ppm}$  ( $\delta_{29Si} = -72,3 \text{ ppm}$ ). Ce résultat conforte

encore plus le modèle F comme satisfaisant pour reproduire les données RMN expérimentales trouvées en particulier dans SiHA-1000.

La Figure CIII-45 présente les distributions de déplacements chimiques isotopes calculés pour le Modèle G.

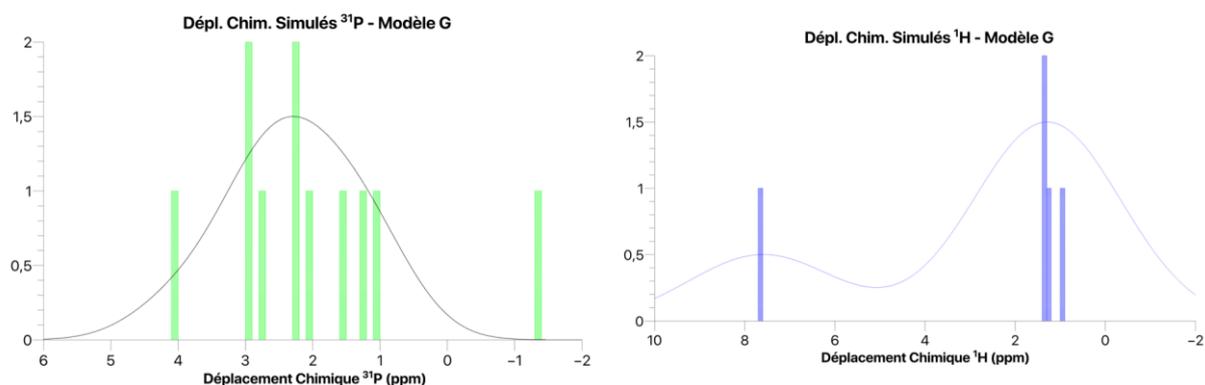


Figure CIII-45 - Distribution des valeurs isotopes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  calculées à partir du modèle G

La distribution des déplacements chimiques protons (Figure CIII-45) est très similaire à celle du modèle F. Par conséquent, les mêmes conclusions peuvent être tirées.

La distribution des déplacements chimiques isotopes calculés phosphores est elle aussi similaire à celle du modèle F. Nous retrouvons ainsi un phosphore de déplacement chimique aberrant (P7), celui symétrique par rapport à celui d'intérêt (P6) comme l'indique le Schéma CIII-6 précédent.

Le groupe de déplacements chimiques des phosphores classiques est centré sur 2,10 ppm tandis que le phosphore qui nous intéresse (P6) présente un déplacement chimique de 4,01 ppm, soit un écart de 1,9 ppm, écart très proche de celui observé expérimentalement (environ 1,7 ppm).

Enfin le déplacement silicium du modèle G est quasi-égal à celui du modèle F : -77,43 ppm au lieu de -77,28 ppm. Ceci correspondrait à déplacement chimique silicium simulé corrigé de -72,33 ppm, égal à celui observé expérimentalement (-72,3 ppm). L'ensemble de ces résultats conforte aussi le modèle G pour expliquer la composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -72,3$  ppm.

### c) Conclusions

Nous pouvons donc conclure que les modèles F et G sont de très sérieux candidats pour rendre compte de l'environnement majoritaire dans SiHA-1000, composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -72,3$  ppm, des siliciums des ions silicates. Les distributions protons et phosphores sont bonnes et cohérentes avec les résultats expérimentaux de RMN 1D et 2D.

Les déplacements siliciums mesurés sont aussi excellents puisque l'écart entre ces modèles et ceux de la composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -70,5$  ppm est presque égal à l'écart observé expérimentalement.

Afin d'être en capacité de choisir éventuellement parmi ces deux modèles F et G, nous allons en étudier deux nouveaux en les associant au modèle B2 et observer si l'un de ces deux modèles présente toutes les caractéristiques structurales déduites des études RMN menées sur SiHA et SiHA-1000.

En effet, rappelons que le modèle B2 a été construit en considérant, comme mécanisme de compensation de charge, la présence de lacunes sur certains sites d'hydroxyles des colonnes, alors que les modèles F et G faisaient l'hypothèse d'une protonation d'un groupe phosphate, qui finalement conduit à la formation d'un groupe Si-OH. Chacun de ces modèles conduit à des spectres RMN simulés, dont certaines caractéristiques sont proches des spectres expérimentaux. En effet, nous observons les deux environnements silicates dans chacun des échantillons. Néanmoins, ils ne conduisent, de par leur construction, qu'à la présence d'un seul site silicate, en contradiction avec l'expérience. Mais les valeurs de déplacement chimique de ces deux sites sont différentes (écart de 2 ppm) et chaque modèle pourrait refléter l'un des deux environnements des silicates trouvés dans les échantillons SiHA et SiHA-1000. Le modèle B2 pourrait correspondre à l'environnement du silicate dont le silicium possède un déplacement chimique valant -70,5 ppm (composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -70,5$  ppm), plutôt présent dans SiHA, et les modèles F et G à celui dont le déplacement chimique du silicium est relevé à -72,3 ppm, environnement majoritaire dans SiHA-1000. Nous voyons donc bien l'intérêt de combiner ces deux modèles en un seul.

#### **4) Proposition d'un modèle structural en adéquation avec les données RMN**

##### a) Présentation des modèles

Nous avons donc construit deux modèles en juxtaposant aux deux mailles du modèle B, selon l'axe *a*, les deux mailles du modèle F (Modèle B2F) et en faisant de même avec le modèle G (Modèle B2G). Après avoir optimisé l'énergie de chaque modèle structural, nous avons réalisé les calculs de déplacements chimiques.

Le site silicium correspondant au modèle B avec la présence de lacunes  $V_{\text{OH}}$ , est noté site Si1. Le site Si2 correspond au silicate protoné issu des modèles F et G. Le taux de substitution en silicates des modèles B2F et B2G est de 2 sites sur 24, soit un taux de 8,3% supérieur aux taux mesurés pour les échantillons : 1,17% et 5,77% pour SiHA et SiHA-1000 respectivement.

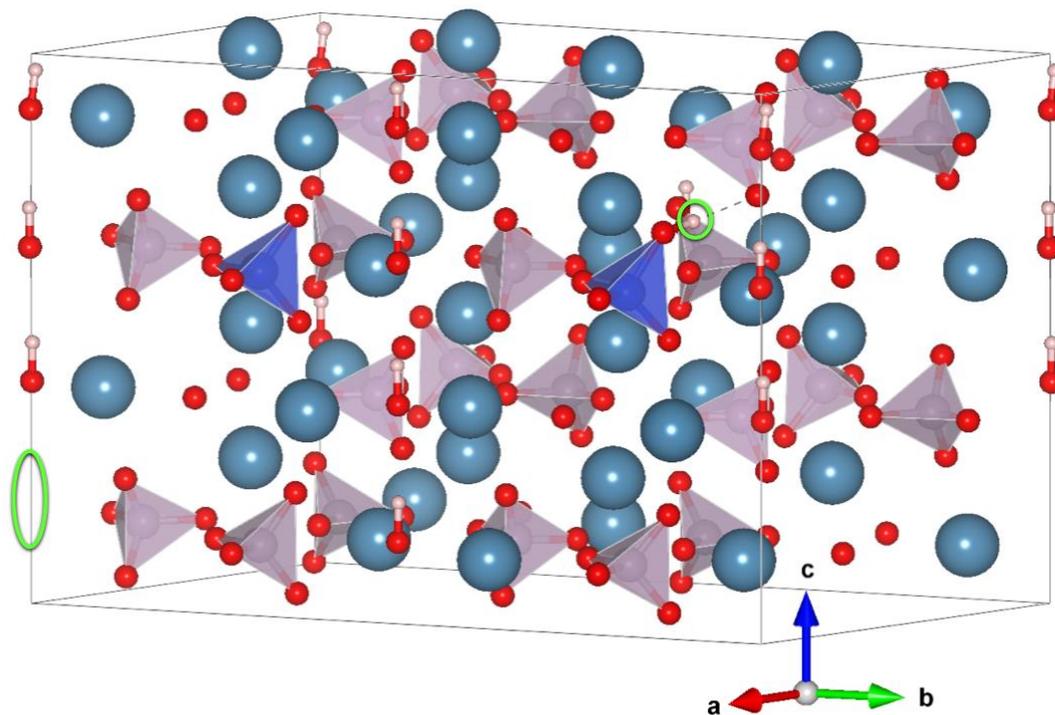


Figure CIII-46 – Modèle B2F

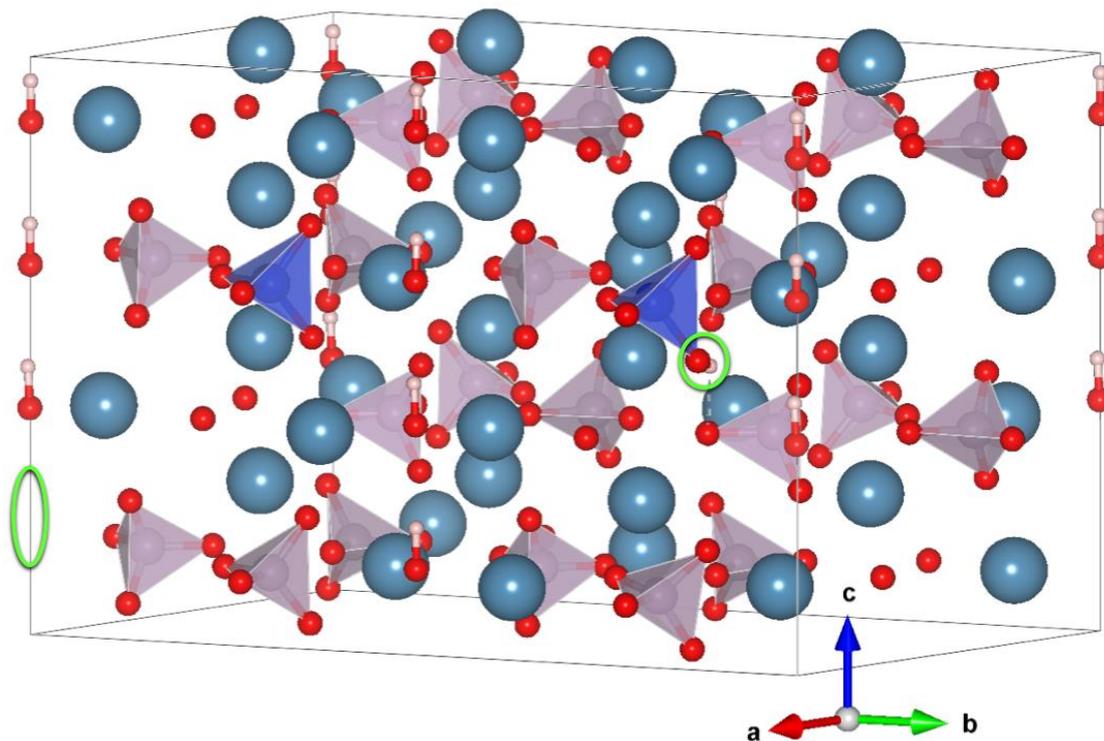


Figure CIII-47 – Modèle B2G

Pour le modèle B2F, nous retrouvons les caractéristiques observées auparavant pour les deux modèles. Le proton lié au silicate est orienté vers un phosphore qui n'est pas à proximité du site de la lacune de la colonne du modèle B2. Le phosphore lié par liaison hydrogène au proton du silicate est le phosphore P18.

Dans le cas du modèle B2G, nous retrouvons aussi les caractéristiques observées auparavant pour les deux modèles. Cependant, le proton lié au silicate est dans ce cas orienté vers un phosphore qui est à proximité de la lacune de la colonne du modèle B2. Le phosphore lié par liaison hydrogène au proton de l'ion silicaté protoné (site Si2) est le phosphore P17.

**b) Résultats des calculs des valeurs isotropes de déplacements chimiques**

Le Tableau CIII-10 regroupe les résultats des calculs de déplacements chimiques pour les deux modèles.

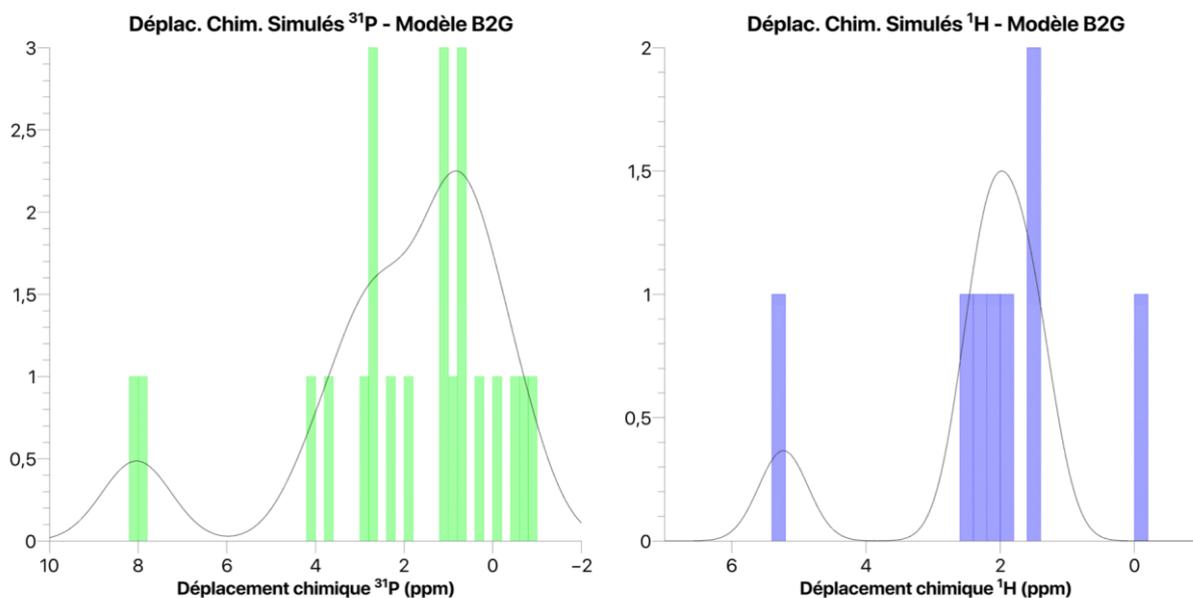
| Modèle       | B2F                                      | B2G   | Modèle       | B2F                                       | B2G    |
|--------------|--|-------|--------------|---|--------|
| Phosphore n° | $\delta_{\text{iso}}^{31\text{P}}$ (ppm) |       | Phosphore n° | $\delta_{\text{iso}}^{31\text{P}}$ (ppm)  |        |
| 1            | 2,98                                     | 2,69  | 20           | 0,20                                      | 0,29   |
| 2            | 0,08                                     | 0,76  | 21           | 1,15                                      | 1,06   |
| 3            | -0,16                                    | -0,41 | 22           | 0,33                                      | 0,69   |
| 4            | 0,27                                     | 0,61  |              |   |        |
| 5            | 8,15                                     | 8,13  | Modèle       | B2F                                       | B2G    |
| 6            | 2,50                                     | 2,68  | Hydrogène n° | $\delta_{\text{iso}}^1\text{H}$ (ppm)     |        |
| 7            | -0,26                                    | -0,91 | 1            | 1,31                                      | 1,48   |
| 8            | 1,41                                     | 1,13  | 2            | 2,23                                      | 2,41   |
| 9            | 3,14                                     | 2,76  | 3            | 0,10                                      | -0,14  |
| 10           | 2,78                                     | 2,93  | 4            | 1,53                                      | 1,52   |
| 11           | 0,13                                     | -0,70 | 5            | 1,99                                      | 1,94   |
| 12           | 4,76                                     | 3,76  | 6            | 2,20                                      | 2,25   |
| 13           | 2,64                                     | 2,31  | 7            | 1,88                                      | 2,00   |
| 14           | 1,70                                     | 1,81  | 8            | 8,14                                      | 5,23   |
| 15           | -0,03                                    | -0,17 |              |   |        |
| 16           | 3,11                                     | 4,03  | Modèle       | B2F                                       | B2G    |
| 17           | 1,62                                     | 7,94  | Silicate n°  | $\delta_{\text{iso}}^{29\text{Si}}$ (ppm) |        |
| 18           | 6,38                                     | 1,11  | 1            | -75,27                                    | -75,20 |
| 19           | 1,50                                     | 0,88  | 2            | -78,45                                    | -75,75 |

Tableau CIII-10 – Résultats des valeurs isotropes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$  calculés à partir des modèles B2F et B2G

Nous traiterons d'abord les résultats du modèle B2G avant de traiter ceux du modèle B2F.

➤ **Étude du modèle B2G (modèle B2 + modèle G)**

La Figure CIII-48 présente les distributions de déplacements chimiques calculés pour les phosphores et protons du modèle B2G. De nouveau, la ligne noire correspond à la courbe de distribution obtenue par la méthode d'estimation des noyaux.



Le modèle B2G présente une distribution de déplacements chimiques calculés phosphore intéressante (Figure CIII-48). En effet, nous pouvons voir dans le profil calculé les deux signaux phosphores observés expérimentalement avec un possible pied de pic présent vers les déplacements chimiques calculés légèrement négatifs. L'écart entre le signal principal ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 0,8 \text{ ppm}$ ) et le second signal vers 2,9 ppm est de 2,1 ppm au lieu de 1,7 ppm expérimentalement. Néanmoins, le phosphate qui nous intéresse (P17 présenté sur le Schéma CIII-7 ci-après) apparaît à un déplacement chimique bien plus élevé ( $\delta_{\text{P17}} = 7,94 \text{ ppm}$ ).

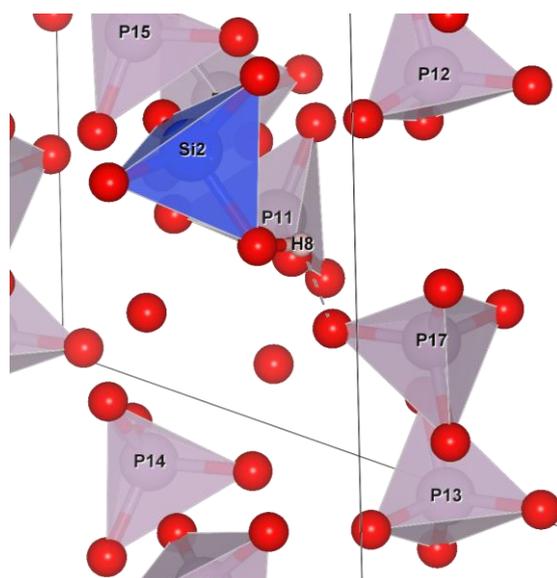


Schéma CIII-7 – Schéma du positionnement du phosphore P17 dans le modèle B2G. À des fins de lisibilité, le site hydroxyle OH2 a été masqué

Concernant la distribution des protons, nous observons une distribution similaire en forme à la combinaison de celles obtenues pour les deux modèles B2 et G. Là encore, nous retrouvons bien la présence de deux signaux protons dont un à relativement grand déplacement chimique dû au proton lié au silicate. Cependant, nous observons que l'écart entre ces signaux de 3,59 ppm, est plus faible que dans le cas du modèle G (où l'écart était de 6,5 ppm).

La différence entre le modèle B2G et les modèles B2 et G est plus flagrante si l'on considère le déplacement chimique silicium. Si le signal issu du modèle B2 a conservé son déplacement chimique (- 75,20 ppm pour B2G contre - 75,41 ppm pour B2), celui issu du modèle G a vu son déplacement chimique passé de - 77,43 ppm dans le modèle G à - 75,75 ppm dans le modèle B2G. Ce résultat, qui conduit à la superposition des deux signaux silicates dans le spectre calculé, n'est pas en accord avec le spectre expérimental, et conduirait à exclure la proposition du modèle B2G.

### ➤ Étude du modèle B2F (modèle B2 + modèle F)

La Figure CIII-49 ci-après présente les distributions de déplacements chimiques phosphores et protons calculés à partir du modèle B2F

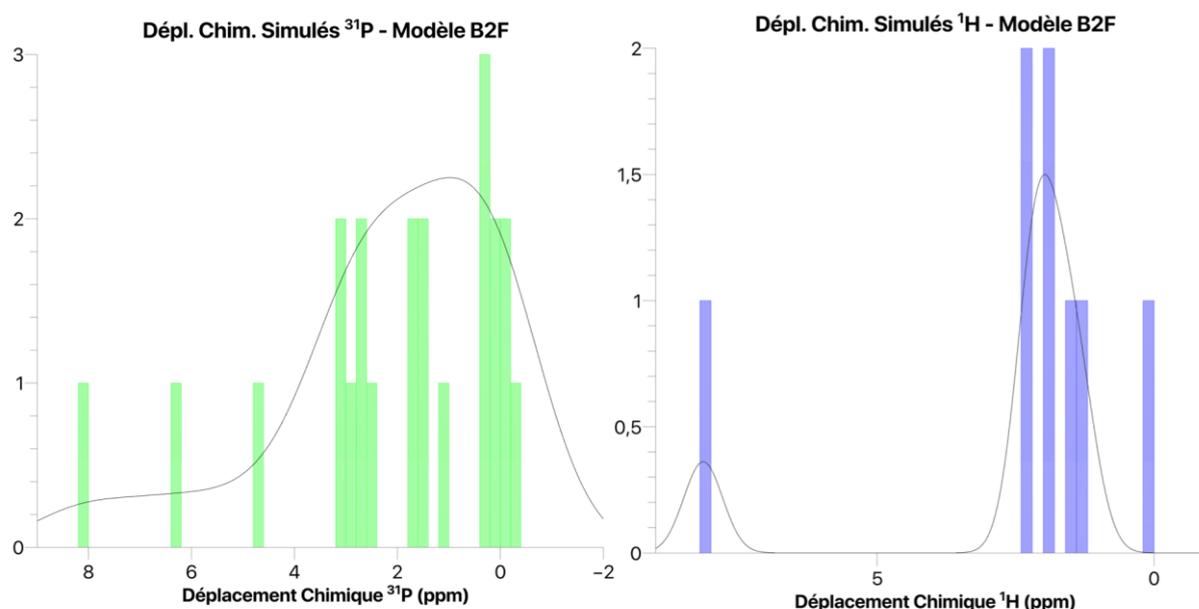


Figure CIII-49 - Distribution des valeurs isotopes de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  calculées à partir du modèle B2F

Le modèle B2F présente une distribution de déplacements chimiques calculés phosphores (Figure CIII-49) différente de celle de B2G. Le site P5, avec un déplacement chimique aberrant  $\delta_{\text{P5}} = 8,15$  ppm, est une valeur aberrante provenant du modèle B. En effet, cette valeur associée à la position du site P5 (site à proximité de la lacune et éloigné des siliciums) rappelle la valeur aberrante obtenue à partir de modèles B2 et E2.

Deux attributions pour ce spectre RMN  $^{31}\text{P}$  calculé sont possibles.

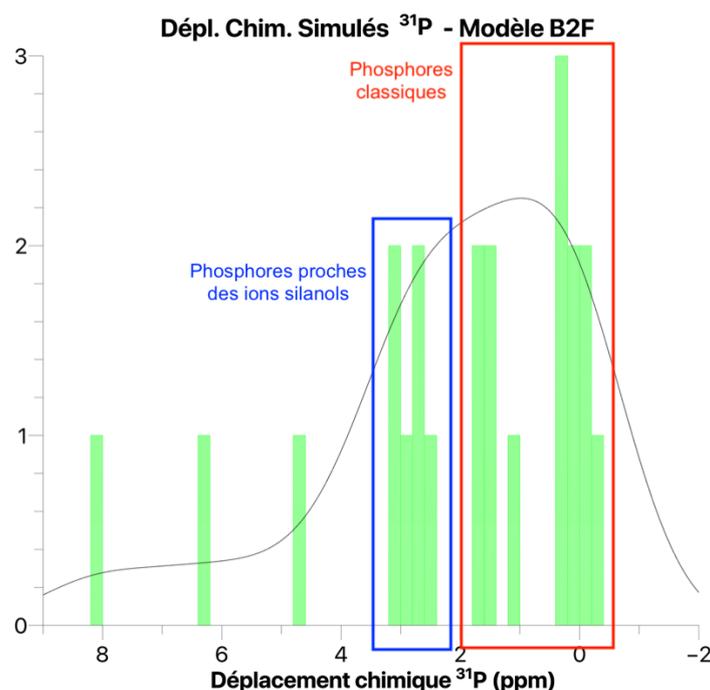


Figure CIII-50 – Première proposition d’attribution des signaux du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  calculés à partir du modèle B2F

La première, présentée sur la Figure CIII-50, ne considère que deux contributions, celles des phosphores classiques trouvés dans une hydroxyapatite ( $\delta_{31\text{P-class.}^{\text{exp}}} = 3,0 \text{ ppm}$ ) dont le déplacement chimique calculé ici est de  $\delta_{31\text{P}} = 0,61 \text{ ppm}$  et les phosphores silicatés ( $\delta_{31\text{P-sil.}^{\text{exp}}} = 4,7 \text{ ppm}$ ) dont le déplacement calculé est de  $\delta_{31\text{P}} = 2,86 \text{ ppm}$ . L’écart de déplacement chimique entre ces composantes calculées est de 2,25 ppm au lieu de 1,7 ppm expérimentalement (Figure CIII-7ter). La troisième espèce de phosphores que nous avons évoquée, les phosphores silico-calcinés ( $\delta_{31\text{P-sil.cal.}^{\text{exp}}} = 1,8 \text{ ppm}$ ), ne semble pas se démarquer dans le spectre, compte tenu de l’attribution qui est proposée.

Il est à remarquer que le phosphore P18 ( $\delta_{\text{P18}} = 6,38 \text{ ppm}$ ), qui nous intéresse car étant lié par liaison hydrogène au proton du silicate, ne fait pas partie de ceux participant à la deuxième composante calculée. Il fait partie d’un trio de phosphores de déplacement chimique supérieur, avec les sites P12 ( $\delta_{\text{P12}} = 4,76 \text{ ppm}$ ) et P5 ( $\delta_{\text{P5}} = 8,15 \text{ ppm}$ ). Remarquons que le site P12 est le premier voisin commun au silicate Si2 et au phosphore P18 (Schéma CIII-XX4 ci-après).

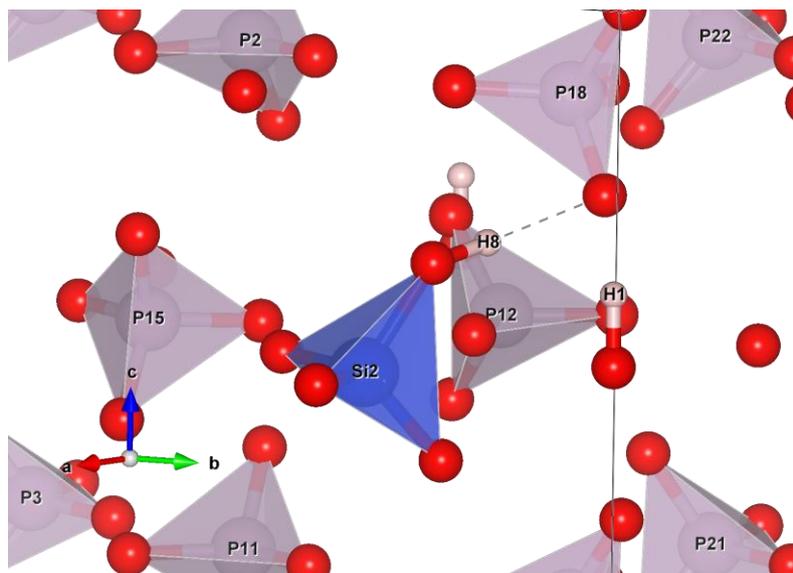


Schéma CIII-8 – Schéma du positionnement du phosphore du site P18 dans le modèle B2F

La Figure CIII-51 ci-après présente une seconde proposition d'attribution pour le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  calculé à partir du modèle B2F.

La seconde proposition d'attribution consiste à diviser le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  calculé en trois parties. Le signal central (rouge), centré sur 2,23 ppm, correspond aux phosphores classiques de l'hydroxyapatite dont le déplacement chimique expérimental valait 3,05 ppm dans SiHA-1000 (Figure CIII-7ter). Ces phosphates correspondent à 50 % des phosphates totaux, ce qui est assez éloigné de celui déterminé expérimentalement sur SiHA-1000 (76,9 %).

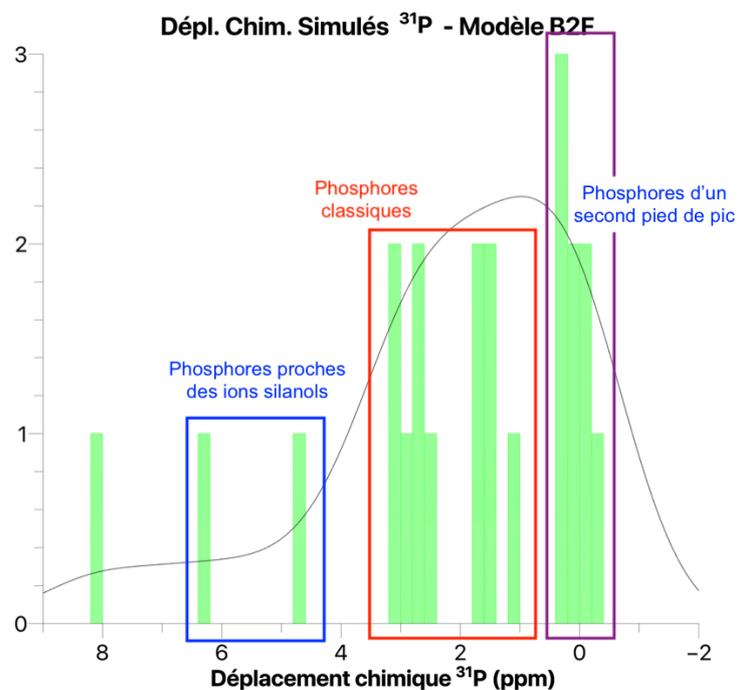


Figure CIII-51 – Seconde proposition d'attribution des signaux du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  calculés à partir du modèle B2F

Les deux phosphores proches du site silicium Si2 et de déplacements chimiques plus élevés correspondraient aux phosphores silicatés dont le déplacement chimique expérimental est de 4,69 ppm dans SiHA-1000 (cf. figure CIII-7ter). Dans ce cas-là, la moyenne des deux déplacements chimiques calculés vaut 5,57 ppm. La différence entre ces phosphores et les phosphores classiques est donc de 3,34 ppm, soit un écart bien supérieur à celui relevé expérimentalement (1,64 ppm). À noter que ces deux sites phosphores représentent 9,1 % des sites phosphores du modèle soit un pourcentage proche de celui mesuré expérimentalement pour SiHA-1000 (8,2 %).

Enfin, les phosphores de la portion droite de la distribution correspondraient aux phosphores silico-calcinés dont le déplacement chimique expérimental est de 1,83 ppm (Figure CIII-7ter). La moyenne des déplacements chimiques calculés de ces phosphores est de 0,07 ppm. L'écart avec le signal central des phosphores classiques est alors de 2,16 ppm, soit un écart supérieur à celui mesuré expérimentalement qui est de 1,22 ppm pour SiHA-1000 (cf. figure CIII-7ter). Le nombre de sites phosphates correspondant à ce troisième signal est de 36 %, pourcentage bien supérieur à celui mesuré expérimentalement (14,9 %).

Cette seconde proposition d'attribution du spectre calculé RMN  $^{31}\text{P}$  se rapproche donc des résultats expérimentaux mais présente des différences avec ceux-ci et plus particulièrement sur les différences de déplacements chimiques entre les différentes composantes simulées.

Après avoir analysé la distribution de déplacements chimiques phosphores calculés à partir du modèle B2F, consacrons-nous à l'interprétation de la distribution des déplacements chimiques des protons.

À l'instar du modèle B2G, la distribution de déplacements chimiques protons du modèle B2F (Figure CIII-49) est très intéressante puisqu'elle montre une forme très similaire au spectre RMN MAS  $^1\text{H}$ . L'écart entre les deux composantes observées est de 6,28 ppm au lieu de 5,2 ppm expérimentalement. La distance Si-H entre le proton lié au silicate et le silicium de cet ion silicate (site Si2) est de 2,44 Å soit un résultat tout à fait comparable à celui trouvé à partir du modèle F, et donc à la valeur expérimentale de 2,0 Å obtenue avec la série d'expériences RMN cp\_back  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ . La distribution des distances courtes entre n'importe quel Si et n'importe quel H est quasi identique à celle du modèle F (Figure CIII-43) et ne sera donc pas plus détaillée.

Enfin pour les déplacements chimiques calculés pour les siliciums, nous obtenons deux valeurs différentes similaires à celles obtenues à partir des deux modèles B2 et F à savoir:

-75,27 ppm pour Si1 qui correspond au silicate du modèle B2 ( $\delta_{\text{B2}} = -75,41$  ppm)

-78,45 ppm pour Si2 qui correspond au silicate protoné du modèle F ( $\delta_{\text{F}} = -77,28$  ppm)

Ces deux signaux dus aux silicates sont séparés par 3,18 ppm au lieu de 1,8 ppm expérimentalement, ce que l'on peut néanmoins considérer comme un bon accord entre spectre expérimental et calculé.

### c) Conclusions

Nous avons vu que les modèles B2 et F/G semblaient décrire individuellement le mieux les deux environnements silicates présents au sein des SiHAs. Que ce soit par l'étude des

déplacements chimiques calculés ou des distances interatomiques, ces modèles éprouvés ont montré leur solidité et la qualité de la description structurale des deux environnements trouvés pour les silicates. Rappelons un résultat important : ils reposent chacun sur un mécanisme de compensation de charge distinct qui accompagne la substitution des phosphates par des silicates. Le modèle B2 considère la présence de lacunes d'hydroxyles dans les colonnes qui conduit à l'existence d'un type de silicates, alors que le modèle F/G conduit à la protonation du silicate et donc à la présence d'un deuxième type de silicates, protoné, en accord avec la nouvelle espèce proton révélée lors des expériences de RMN  $^1\text{H}$ .

La combinaison de ces deux modèles individuels en un modèle complet B2F a été globalement une réussite, puisque nous avons retrouvé la plupart des résultats des modèles individuels mais dans un seul modèle structural, montrant ainsi la capacité de ces environnements à coexister dans des mailles proches.

## VI. Conclusion

La DRX et la spectroscopie IR nous ont permis de déterminer que nous étions bien en présence d'HAS silicatées monophasées, ainsi que d'obtenir de premières informations quant à la quantité de silicates et leur insertion ou non dans la phase apatitique. En effet, si l'échantillon synthétisé SiHA présente de nombreux domaines de silice de très petite taille, ceux-ci disparaissent dans le cas de SiHA-1000 où les siliciums composant ces domaines, s'intègrent à la phase apatitique. L'étude par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , nous a permis de confirmer ces disparitions et la seconde vague de substitutions d'ions phosphates par des ions silicates.

Cette seconde vague s'est principalement déroulée selon le mécanisme de substitution amenant à l'environnement silicate (composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -72,3$  ppm), dont le déplacement chimique silicium vaut  $-72,3$  ppm. Cet environnement est bien organisé puisque le signal silicium observé est très résolu et fin. Cette observation est plutôt logique, puisque cet environnement est largement majoritaire (85%) dans SiHA-1000, échantillon traité thermiquement à  $1\ 000^\circ\text{C}$ .

La première vague de substitutions réalisée pendant la synthèse de l'échantillon SiHA s'est déroulée selon deux mécanismes distincts. L'un de ces deux mécanismes est identique à celui de la seconde vague. Le deuxième mécanisme de substitution d'un ion phosphate par un ion silicate engendre un environnement silicate (composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -70,5$  ppm) dont le déplacement chimique silicium a été mesuré à  $-70,5$  ppm. Cet environnement semble être légèrement plus désordonné que l'autre puisque le signal enregistré en RMN du  $^{29}\text{Si}$  est plus large. De plus, cet environnement est défavorisé par le traitement thermique à  $1\ 000^\circ\text{C}$ , puisque nous avons pu mettre en évidence par les résultats de la séquence de CP MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  et les simulations de spectres simple impulsion  $^{29}\text{Si}$  que la quantité d'ions silicates dans ce type d'environnement (composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -70,5$  ppm) diminuait de manière significative après le traitement thermique. Néanmoins ces deux environnements coexistent dans les deux échantillons.

Nous avons aussi confirmé les observations de la littérature -décrites dans le Chapitre I- concernant l'apparition d'un nouvel environnement d'ions phosphates lors de la substitution d'ions phosphates par des ions silicates. Le déplacement chimique du phosphore de ces ions silicates est mesuré vers 4,8 ppm, valeur cohérente avec la littérature. À l'aide d'une séquence de double polarisation croisée : Double CP MAS  $\{^1\text{H}\} \rightarrow ^{31}\text{P} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ , nous avons tenté d'observer si ce nouvel environnement phosphate était lié en particulier à l'un des deux mécanismes de substitution ou les deux, mais le manque de résolution de la carte obtenue par manque de sensibilité et de temps nous a empêché de conclure plus précisément. Enfin, nous avons identifié grâce à la séquence D-HMQC  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ , comme rapporté dans la littérature, une forte proximité entre ce nouvel environnement phosphate et une nouvelle espèce de proton (protons de déplacement chimique  $\delta^1\text{H} = 5,2$  ppm) dont le déplacement chimique proton a été mesuré à 5,2 ppm.

Ces derniers ont été mis en évidence par la RMN du  $^1\text{H}$  grâce à une séquence de spinlock, permettant de filtrer les espèces protonées en fonction de leur temps de relaxation longitudinal sous verrouillage d'aimantation ( $T_{1\rho}$ ). Après avoir simulé les spectres obtenus pour différents temps de verrouillage, nous avons pu évaluer expérimentalement que cette nouvelle espèce représente environ 5,5% de l'ensemble des protons de la phase apatitique (eau adsorbée et petits pics non attribués exclus). Nous avons étudié plus en détail cette nouvelle espèce et pu ainsi déterminer que ces protons étaient plus proches des siliciums que ne le sont les protons classiques des hydroxyles des colonnes, grâce aux résultats de la séquence de CP\_back  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$ . Des valeurs de ces distances ont d'ailleurs été obtenues et discutées avec les résultats des modélisations par la suite. La carte D-HMQC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  nous a permis de déterminer que ces nouveaux protons étaient particulièrement proches des siliciums de la composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -72,3$  ppm et à distance des siliciums de la composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -70,5$  ppm.

Nous avons pu émettre différentes hypothèses concernant l'origine de cette nouvelle espèce protonée et plus particulièrement sur l'origine de la valeur importante de déplacement chimique. Ces hypothèses (substitution d'un hydroxyle par une molécule d'eau, proton de l'hydroxyle voisin au silicate basculé, ion phosphate adjacent protoné) ont pu être discutées sur leur réalisme grâce à la séquence de DQ-SQ  $^1\text{H}-^1\text{H}$  réalisée sur SiHA-1000. Cette dernière, nous a permis d'éliminer l'hypothèse de la molécule d'eau substituée sur un site d'ion hydroxyle dans les colonnes.

Mais cette carte nous a aussi permis d'observer que l'organisation des hydroxyles classiques des colonnes était très similaire à celle observée pour les HAs non-substituées du Chapitre II. Nous avons d'ailleurs pu discuter des deux schémas d'organisation des hydroxyles proposés lors du Chapitre II qui étaient des organisations par trio ou par quatuor d'hydroxyles. Cette dernière (justifiant les trois composantes protons observées) a d'ailleurs été observé dans les résultats des modélisations structurales des différentes composantes siliciums. Ces résultats de modélisation nous indiquent que cette organisation en quatuor est énergétiquement viable dans une hydroxyapatite, confortant partiellement ainsi l'hypothèse formulée lors du Chapitre II. Cependant, les calculs des déplacements chimiques de chaque proton de cette organisation étaient légèrement

différents des résultats expérimentaux, ne nous permettant pas de conclure de manière définitive quant à cette organisation.

Ces modélisations structurales décrites précédemment avaient pour objectif de modéliser dans des modèles séparés les deux environnements silicates observés expérimentalement. Nous avons pu, à travers différents modèles, réaliser cet objectif. Le modèle B2 nous permet de décrire l'environnement silicate lié à la composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -70,5$  ppm ( $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm), tandis que les modèles F et G décrivent l'environnement silicate de la composante de déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = -72,3$  ppm ( $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm). Ces derniers ont d'ailleurs introduit l'hypothèse que l'ion silicate substitué sur l'un des sites d'ion phosphate était protoné ( $\text{SiO}_4\text{H}^{3-}$ ), justifiant à la fois le déplacement chimique silicium et le déplacement proton en accord avec la très forte corrélation observée sur la carte D-HMQC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de SiHA-1000.

Afin de conclure quant au réalisme de ces modèles, nous avons cherché à les regrouper dans un seul modèle afin de simuler la coexistence des deux environnements silicates observée expérimentalement à la fois dans SiHA et SiHA-1000. Le modèle B2F (réunion du modèle B2 et du modèle F) a permis de confirmer cette coexistence grâce aux résultats des calculs de déplacements chimiques protons, siliciums et dans une mesure un peu moindre, phosphore.

Nous avons donc réalisé une grande majorité des objectifs fixés dans ce Chapitre et pouvons donc, forts de ces résultats et structures, les faire aboutir sur l'analyse du matériau cible finale de ces travaux de thèse : les hydroxyapatites carbo-silicatées (CSiHAs).

## **Chapitre IV**

# **Caractérisation structurale des hydroxyapatites carbo-silicatées par RMN du solide**

|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION STRUCTURALE DES HYDROXYAPATITES CARBO-SILICATEES PAR RMN EN PHASE SOLIDE .....</b> | <b>181</b> |
| 1) <i>Spectroscopie FTIR</i> .....  | 182        |
| a) Bandes dues aux groupements phosphates .....   | 183        |
| b) Bandes relatives à la présence d'eau & de groupements hydroxyles .....   | 183        |
| c) Bandes relatives aux groupements carbonates .....  | 184        |
| d) Conclusions .....  | 185        |
| 2) <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> .....  | 185        |
| a) Étude des diffractogrammes .....   | 185        |
| b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille .....  | 187        |
| c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation des sites .....   | 187        |
| 3) <i>Conclusions de l'étude IR et DRX</i> .....  | 188        |
| 4) <i>Spectroscopie RMN en phase solide</i> .....   | 188        |
| a) RMN <sup>31</sup> P MAS et <sup>1</sup> H→ <sup>31</sup> P CP MAS .....  | 188        |
| b) RMN du proton ( <sup>1</sup> H) .....  | 189        |
| c) RMN <sup>1</sup> H→ <sup>13</sup> C MAS .....  | 190        |
| 5) <i>Conclusions</i> .....   | 193        |
| II. ÉTUDE PAR IR ET DRX DE SIHA-CO2 ET SIHA-1000-CO2 .....  | 193        |
| 1) <i>Spectroscopie IR</i> .....  | 193        |
| a) Bandes relatives aux groupements phosphates .....  | 194        |
| b) Bandes relatives aux groupements hydroxyles et aux molécules d'eau .....   | 196        |
| c) Bandes relatives aux groupements carbonates .....  | 197        |
| d) Bandes relatives aux groupements silicates .....   | 198        |
| e) Conclusions .....  | 198        |
| 2) <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> .....  | 199        |
| a) Étude des diffractogrammes .....   | 199        |
| b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille .....  | 200        |
| c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation .....   | 201        |
| 3) <i>Conclusions</i> .....   | 202        |
| III. CARACTERISATION PAR RMN EN PHASE SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA-CO2 .....  | 202        |
| 1) <i>RMN <sup>31</sup>P MAS et CP MAS</i> .....  | 202        |
| 2) <i>RMN du proton (<sup>1</sup>H)</i> .....   | 204        |
| 3) <i>RMN multidimensionnelle <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P</i> .....  | 205        |
| 4) <i>RMN <sup>29</sup>Si MAS et CP MAS</i> .....   | 206        |
| 5) <i>RMN <sup>13</sup>C MAS et <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C CP MAS</i> .....                                       | 208        |
| 6) <i>Conclusions</i> .....   | 210        |
| IV. CARACTERISATION PAR RMN EN PHASE SOLIDE DE L'ÉCHANTILLON SIHA-1000-CO2 .....                                    | 210        |
| 1) <i>RMN <sup>31</sup>P MAS et <sup>1</sup>H→<sup>31</sup>P MAS</i> .....  | 210        |
| 2) <i>RMN <sup>1</sup>H MAS et <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P D-HMQC MAS</i> .....                                    | 212        |
| a) RMN MAS <sup>1</sup> H .....   | 212        |
| b) RMN D-HMQC <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P .....   | 214        |
| 3) <i>RMN <sup>29</sup>Si MAS et hétéronucléaire <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si MAS</i> .....                        | 215        |
| a) RMN 1D <sup>29</sup> Si MAS .....  | 215        |
| b) RMN 2D <sup>1</sup> H- <sup>29</sup> Si HETCOR CP MAS .....  | 220        |
| 4) <i>RMN <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C CP MAS et <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HETCOR CP MAS</i> .....               | 222        |
| 5) <i>Conclusions</i> .....   | 224        |
| V. CONCLUSION .....   | 224        |

## **Chapitre IV : Caractérisation structurale des hydroxyapatites carbo-silicatées par RMN en phase solide**

Au cours du chapitre précédent, nous avons étudié en détails, par RMN et modélisations structurales, les différents environnements silicatés observés dans les hydroxyapatites substituées. Cette étude nous a permis de proposer deux modèles structuraux basés sur deux mécanismes de compensation de charges accompagnant nécessairement la substitution des ions phosphates par des ions silicates. Les calculs de déplacements chimiques effectués à l'aide de GIPAW sont compatibles avec les données expérimentales, et nous permettent ainsi de faire des propositions quant à l'impact de la substitution d'ions phosphates par des ions silicates sur la structure apatitique.

Dans ce chapitre, nous souhaitons caractériser la substitution par des ions carbonates de ces hydroxyapatites silicatées, qui peut avoir lieu soit sur des sites d'ions phosphates (sites B), soit sur des sites d'ions hydroxyles (sites A). Pour ce faire, les carbonates ont été introduits par voie gazeuse (traitement thermique à 750°C sous atmosphère de  $^{13}\text{CO}_2$ ) dans les échantillons silicatés étudiés précédemment, à savoir SiHA et SiHA-1000. Cette voie de synthèse avait pour but de favoriser la substitution en site A, compte tenu d'une diffusion privilégiée des molécules de  $\text{CO}_2$  le long des colonnes contenant les hydroxyles, parallèles à l'axe *c*. Rappelons que la synthèse a mis en jeu du  $\text{CO}_2$  enrichi en  $^{13}\text{C}$  (enrichissement à 99%) et des échantillons silicatés enrichis en  $^{29}\text{Si}$  (enrichissement à 99%). Rappelons aussi que des carbonates  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$  ont été observés par spectroscopie FTIR pour l'échantillon SiHA. Dans le cas de SiHA- $\text{CO}_2$ , l'échantillon présentera donc des carbonates avec les deux types d'isotopes ( $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ ).

Nous traiterons en premier l'impact de la carbonatation par voie gazeuse sur la structure apatitique à travers l'étude de l'échantillon HA- $\text{CO}_2$ , correspondant à l'échantillon HA ayant subi la carbonatation par voie gazeuse à 750°C sous atmosphère de  $^{13}\text{CO}_2$ . Après avoir étudié cet impact, nous étudierons les échantillons carbo-silicatés obtenus, nommés SiHA- $\text{CO}_2$  et SiHA-1000- $\text{CO}_2$  en suivant la même démarche que précédemment. C'est-à-dire, en commençant par une caractérisation des échantillons classique par spectroscopie FTIR et DRX puis RMN en phase solide afin de décrire au mieux les environnements des ions en substitution, donc silicates et carbonates, et de voir l'effet de leur présence sur les environnements chimiques des protons et des phosphates.

### **I. Étude de l'impact de la carbonatation par voie gazeuse sur la structure de l'hydroxyapatite**

Nous commencerons cette étude par une caractérisation de l'échantillon HA- $\text{CO}_2$ , comparativement à HA par FTIR et DRX. Nous nous attendons à observer des spectres FTIR caractéristiques d'hydroxyapatites présentant principalement des groupes carbonates en site A, de par la nature du processus de carbonatation. Concernant la DRX, nous observerons les diffractogrammes des deux échantillons (HA et HA- $\text{CO}_2$ ) et chercheront à savoir si la carbonatation réduit l'ordre local, du fait des substitutions ou

l'améliore, notamment grâce au traitement thermique induit par la méthode de carbonatation. La cristallinité des échantillons sera étudiée elle aussi à travers la taille des domaines de cohérence. L'utilisation de la méthode de Rietveld, nous permettra d'obtenir les paramètres de mailles et pouvoir ainsi confirmer ou infirmer si les sites de substitution majoritaires sont bien de type A.

Nous pourrons ainsi, grâce à la complémentarité des deux techniques, obtenir de précieuses informations concernant nos échantillons, l'impact de la carbonatation sur la structure, qui guideront notre étude des échantillons par RMN du solide.

### 1) Spectroscopie FTIR

La Figure CIV-1 rassemble les spectres obtenus pour les deux échantillons. Les spectres ont été normalisés en intensité sur la bande  $\nu_3$  des phosphates à 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

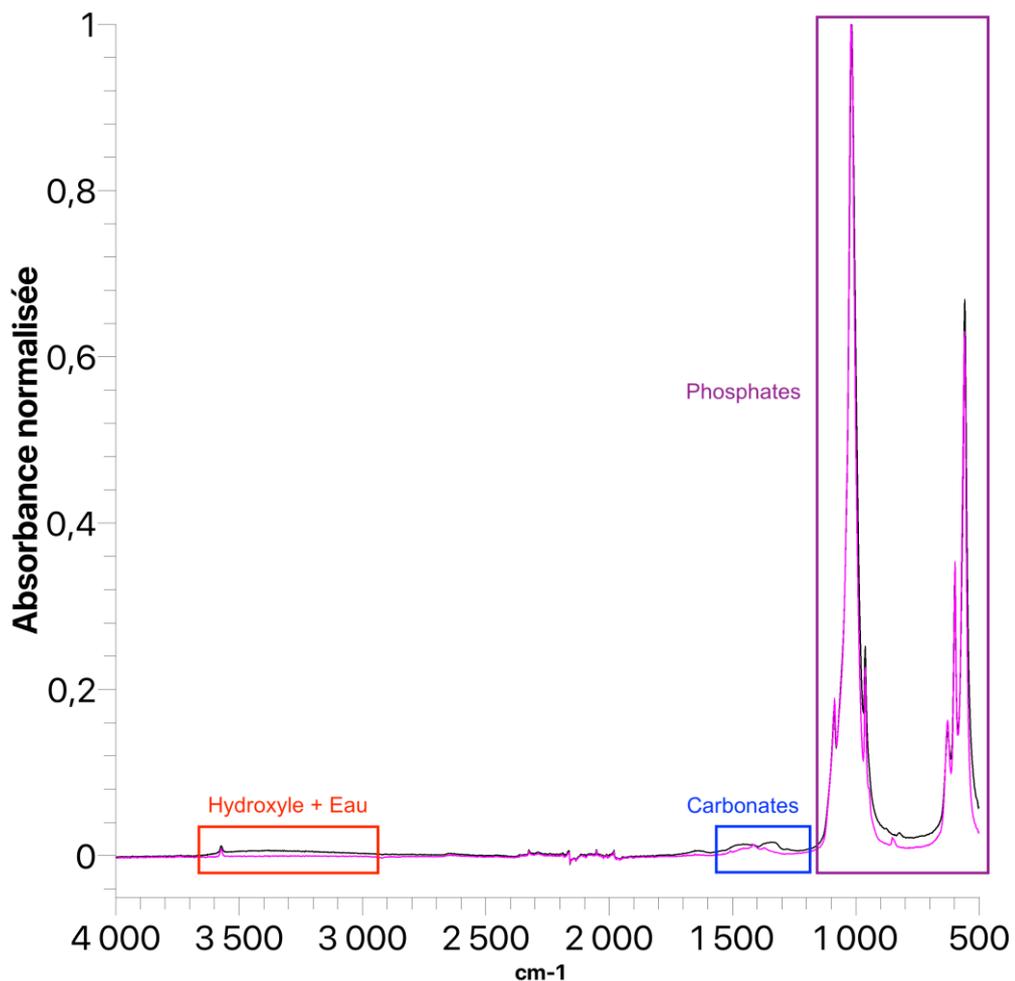


Figure CIV-1– Spectres FTIR de HA (noir), HA-CO2 (rose)

### a) Bandes dues aux groupements phosphates

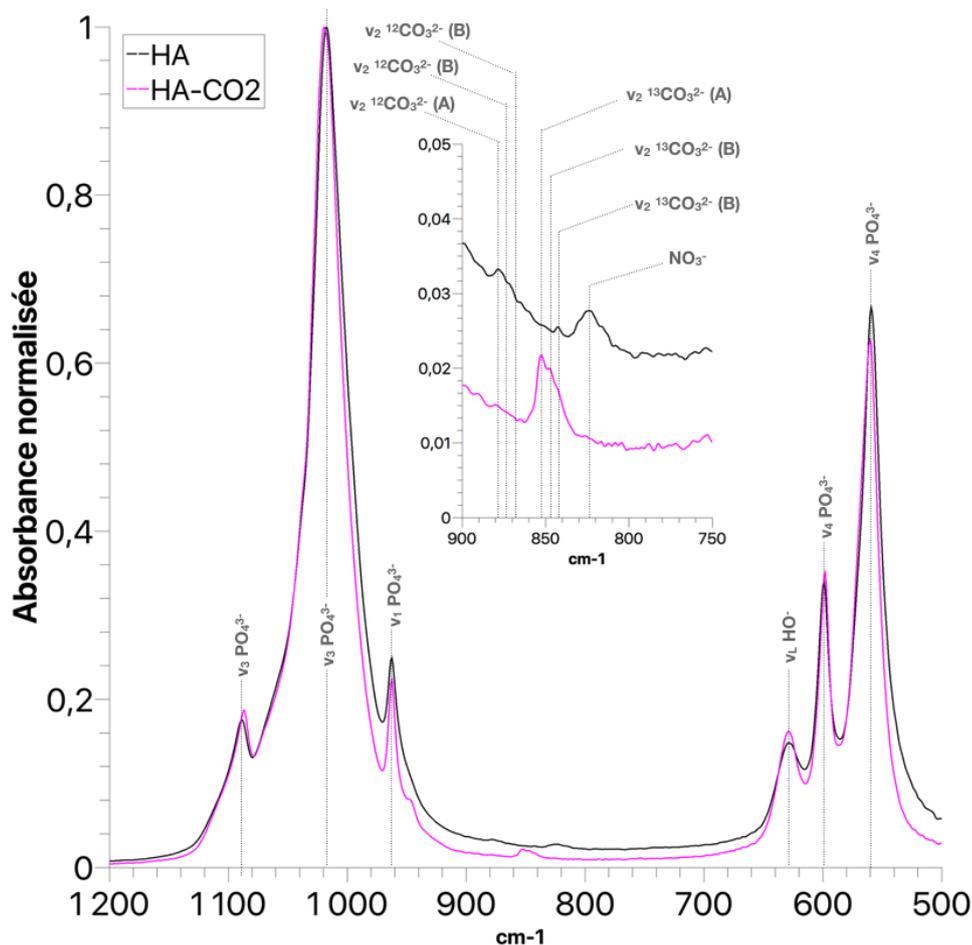


Figure CIV-2 – Spectres FTIR des échantillons HA (noir) et HA-CO2 (rose) dans la zone des bandes relatives aux groupements phosphates. L'insert présente une vision de la zone de la bande  $\nu_2$  des groupements carbonates.

Les bandes d'élongation dues aux groupements phosphates de la structure de l'hydroxyapatite sont observées, comme attendu, avec le doublet des bandes  $\nu_3$  à 1015 et 1090  $\text{cm}^{-1}$ , et la bande à 960  $\text{cm}^{-1}$  due au mode  $\nu_1$  dont la largeur est réduite après carbonatation. Cette réduction peut être due à un meilleur ordre local autour des ions phosphates. Le doublet de bandes  $\nu_4$  issu de la déformation angulaire des groupes phosphates à 560 et 600  $\text{cm}^{-1}$  est lui aussi observé.

Globalement les bandes phosphates sont similaires, exceptée celle dont la largeur diminue après carbonatation, comme évoqué ci-avant.

### b) Bandes relatives à la présence d'eau & de groupements hydroxyles

Concernant la bande de vibration d'élongation due aux groupes hydroxyles (fine à 3572  $\text{cm}^{-1}$ ), l'échantillon HA-CO2 présente une bande un peu plus fine et résolue que HA. L'organisation des hydroxyles des colonnes ne semble que peu perturbée alors que ce sont normalement les sites de prédilection de la carbonatation par voie gazeuse.

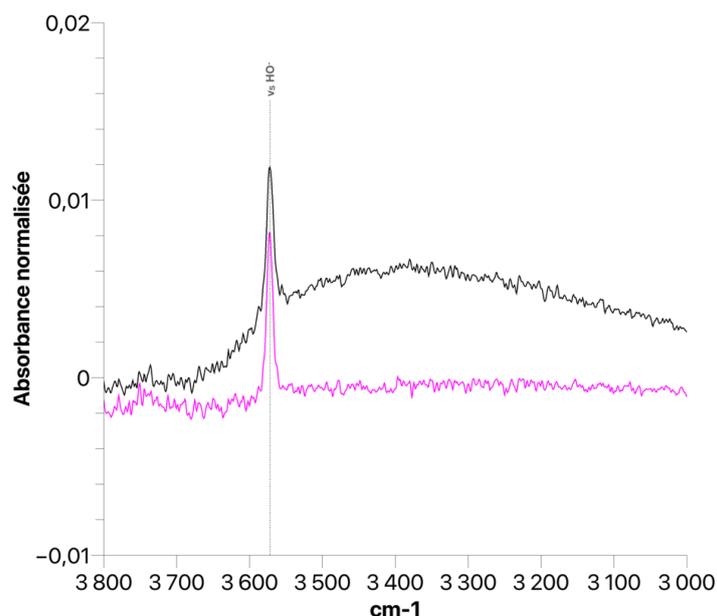


Figure CIV-3 – Spectres FTIR des échantillons HA (noir), HA-CO2 (rose) pour la zone des hydroxyyles (3600  $\text{cm}^{-1}$ )

Nous pouvons voir que la bande due à la présence d'eau, très large, située entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , présente sur l'échantillon HA, est bien absente pour HA-CO2. Cette forte réduction est assez logique du fait du traitement thermique appliqué et des résultats précédemment observés au Chapitre II (cf. Figure CII-3, Chapitre II – Section I/ 1)).

### c) Bandes relatives aux groupements carbonates

Les bandes dues aux groupements carbonates sont situées dans la zone entre 1350 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons remarquer la présence de carbonates en quantité plutôt faible dans l'échantillon HA-CO2, par rapport à l'échantillon HA. Nous pouvons néanmoins remarquer que deux bandes typiques des carbonates  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$  substitués sur des sites B sont présentes à 1370 et 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Cette observation vient contredire nos attentes concernant la substitution des ions carbonates sur les sites A de par la méthode de carbonatation.

La bande à 825  $\text{cm}^{-1}$  (encart de la Figure CIV-2) montre la présence de résidus nitrates au sein de l'échantillon HA. Ceux-ci disparaissent après la carbonatation pour HA-CO2. Nous pouvons aussi observer sur cet encart un regroupement bande des ions carbonates  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$  vers 850  $\text{cm}^{-1}$ . Les attributions des bandes aux différents sites de substitution dans cette zone sont proches et rendent la tâche complexe comme nous avons pu le constater au cours du chapitre I (Section III/ - 2)) [26, 43, 54–58, 116, 151] lorsque nous évoquons les attributions des bandes. Mais nous pouvons néanmoins dire qu'une combinaison de substitutions sur les différents sites A et B est observée au niveau de ces bandes.

Ces différentes observations nous permettent une première identification des sites réels de substitution des ions carbonates par voie gazeuse.

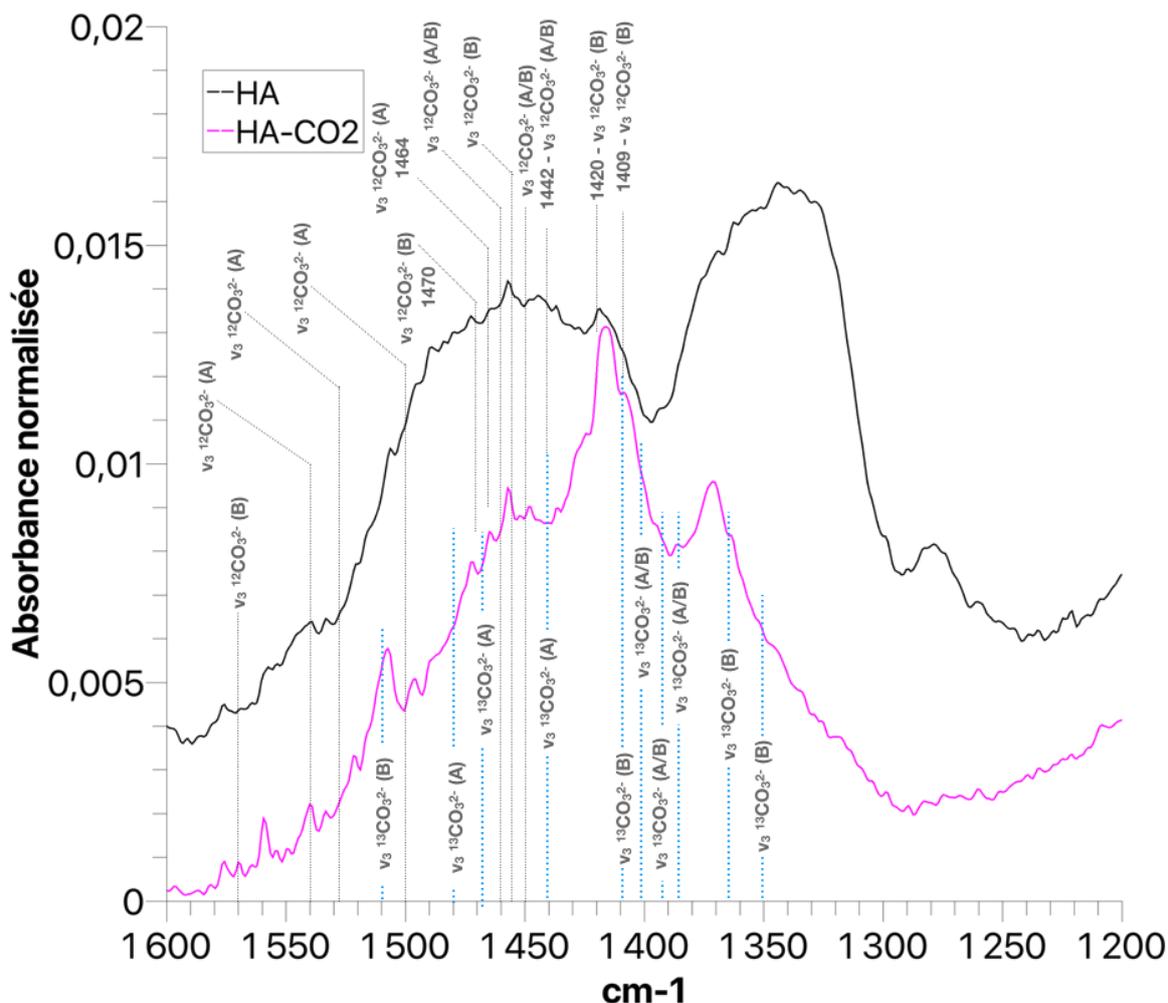


Figure CIV-4 – Spectres FTIR des échantillons HA (noir) et HA-CO2 (rose) pour les zones relatives aux groupements carbonates

Les bandes relatives aux ions carbonates  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$  sont indiquées sur la portion haute en gris, les bandes relatives aux ions carbonates  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$  sont indiquées sur la portion basse en bleu – Une de ces bandes n'a pu être indiquée pour des raisons de lisibilité :  $1406\text{ cm}^{-1} - \nu_3\ ^{13}\text{CO}_3^{2-}$

#### d) Conclusions

Nous avons pu observer pour l'échantillon HA-CO2 des largeurs de bandes au maximum égales à celles de l'échantillon non-carbonaté HA. L'amélioration de l'ordre local provoqué par la température de la carbonatation ( $750^\circ\text{C}$ ) est donc plus importante que l'accroissement du désordre local causé par la substitution des ions carbonates. Ces substitutions sont d'ailleurs, *a priori*, *a minima* réparties sur les deux sites possibles puisque les bandes IR des ions carbonates  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$  substitués sur des sites A et ceux sur des sites B, ont toutes deux été observées. Nous vérifierons ces informations par DRX et RMN en phase solide.

## 2) Diffraction des Rayons X (DRX)

### a) Étude des diffractogrammes

Les diffractogrammes des échantillons HA, HA-750 et HA-CO2 sont présentés sur la Figure CIV-5 ci-après. Les principaux pics de diffraction de la phase d'hydroxyapatite ont été indexés pour montrer l'unicité de la phase dans les différents cas.

Comme le montre la Figure CIV-5, les différents pics de la phase de l'hydroxyapatite de groupe d'espace  $P6_3/m$  sont bien présents. Aucun autre pic caractéristique de phases pouvant apparaître lors de la synthèse par précipitation d'hydroxyapatites, telles que CaO ou TCP ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), n'est observé.

Nous retrouvons, là encore des caractéristiques similaires à celles observées pour les échantillons calcinés du Chapitre II (Section I/ - 2)). Ces observations confirment celles réalisées par FTIR montrant que l'impact majeur de la carbonatation par voie gazeuse est relié à l'effet de la température plutôt qu'à celui des substitutions en sites A et/ou B.

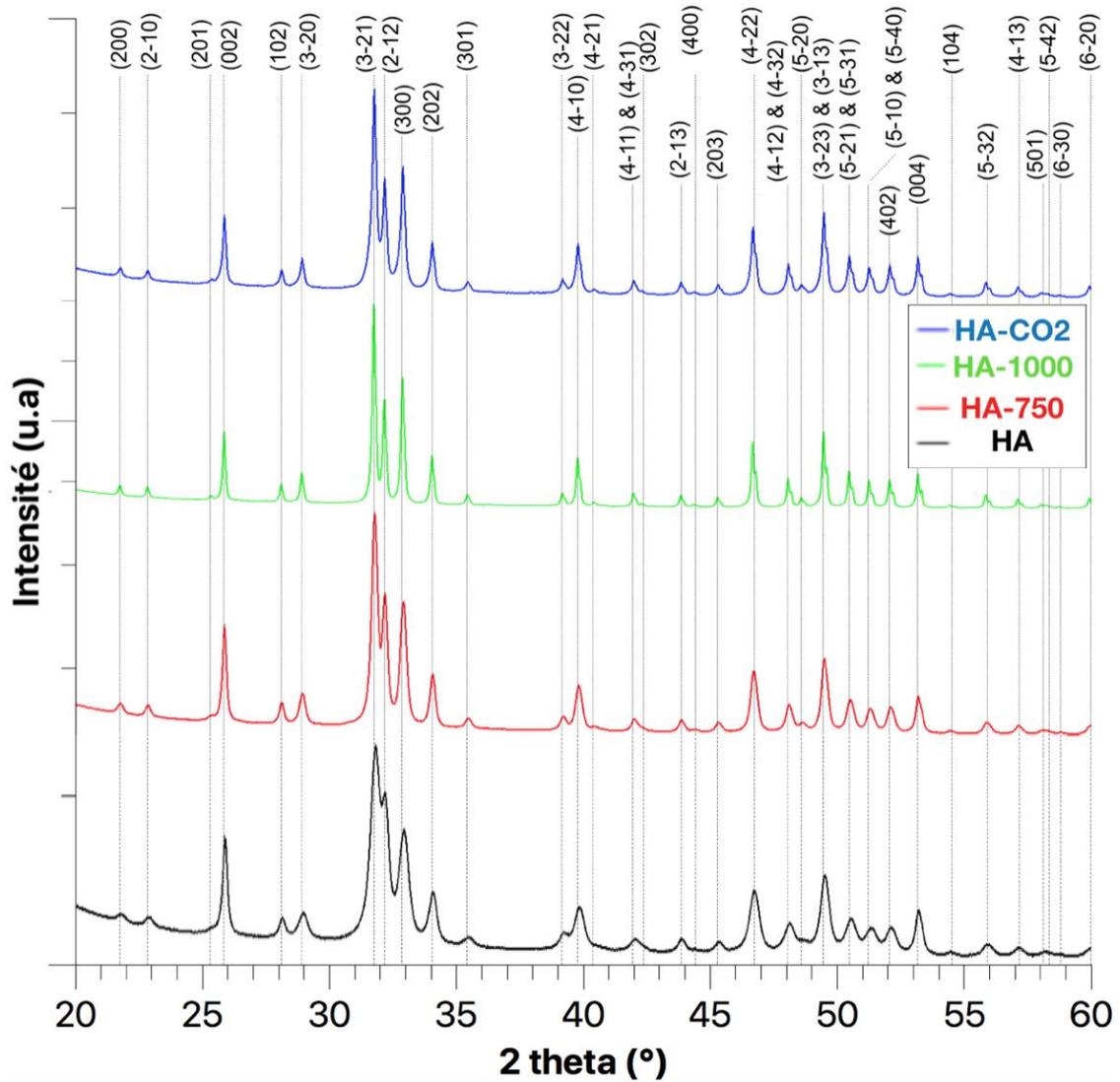


Figure CIV-5 – Diffractogrammes de HA (noir), HA-750 (rouge), HA-1000 (vert) et HA-CO2 (bleu)

| Échantillon   | Taille des domaines de cohérence pour (002) (en nm) | Taille des domaines de cohérence moyenne (nm) | Variation de taille des domaines de cohérence moyenne. par rapport à HA |
|---------------|---|---|---|
| HA            | 37,5  | 37,7  | -   |
| HA-750        | 44,2  | 44,2  | + 17,2 %  |
| HA-1000       | 70,6  | 70,6  | + 87,2 %  |
| <b>HA-CO2</b> | <b>56,2</b>   | <b>56,1</b>                                   | <b>+ 48,7 %</b>   |

Tableau CIV-1 – Tailles des domaines de cohérence calculées

Les tailles des domaines de cohérence obtenues augmentent d'environ 49 % après la carbonatation par voie gazeuse à 750°C, conduisant à des tailles de domaines de cohérence moyenne de 56,1 nm. L'impact de la carbonatation est donc clairement plus marqué par l'effet de la température de calcination que par l'introduction de carbonates, puisque la différence avec HA est même plus importante que celle relevée pour HA-750.

b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille

Les paramètres de maille, présentés dans le Tableau CIV-2, ont été obtenus grâce au logiciel ED PCR de la suite logicielle FullProf Suite. Les données brutes ont été utilisées pour réaliser les affinements.

| Échantillon | $a$ (Å)     | $c$ (Å)     | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| HA          | 9,41888 (6) | 6,88454 (1) | 528,9305                 |
| HA-750      | 9,42252 (1) | 6,88832 (1) | 529,638                  |
| HA-1000     | 9,43103 (9) | 6,88865 (9) | 530,619                  |
| HA-CO2      | 9,42900 (2) | 6,88690 (3) | 530,251                  |

Tableau CIV-2 – Paramètres de maille calculés après affinement par la méthode de Rietveld.

Nous remarquons une forte augmentation du paramètre  $a$  (+ 0,0112 Å), cohérente avec les augmentations observées dans le cas des échantillons calcinés (HA-750 et HA-1000). Cette augmentation peut aussi être en cohérence avec une insertion des ions carbonates en site A (cf. Chapitre I – Section III/ - 2)) [26, 54]. Concernant le paramètre  $c$ , nous observons une certaine constance de celui-ci après la carbonatation par voie gazeuse, de la même manière que les autres échantillons calcinés.

c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation des sites

De la même manière que lors du chapitre II (cf. Chapitre II – Section III/ - 2)), les tentatives d'ajustement des taux d'occupations en incluant des carbonates sur un site ou l'autre, ou les deux à la fois, n'ont jamais convergé. Nous ne pouvons donc pas donner d'estimation du taux de carbonates au sein de cet échantillon.

### 3) Conclusions de l'étude IR et DRX

Grâce à la spectroscopie FTIR et à la DRX, nous avons pu mettre en évidence que l'impact de la carbonatation était principalement lié à celui de la température appliquée pendant celle-ci (750°C), plutôt qu'à l'introduction d'ions carbonates en elle-même.

Si la spectroscopie IR, nous indique des présences d'ions carbonates sur des sites A et B, la DRX, par l'intermédiaire de la méthode de Rietveld et le calcul des paramètres de mailles, nous indique potentiellement des substitutions majoritairement en sites A. Nous vérifierons par la RMN en phase solide, si cela est confirmé.

### 4) Spectroscopie RMN en phase solide

Nous allons cette fois-ci analyser l'échantillon HA-CO<sub>2</sub> à l'aide de la RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P MAS afin de comparer les résultats obtenus à HA, et à l'aide de la RMN <sup>13</sup>C MAS afin de déterminer précisément quels sont les sites de substitution des ions carbonates après carbonatation par voie gazeuse.

#### a) RMN <sup>31</sup>P MAS et <sup>1</sup>H → <sup>31</sup>P CP MAS

Nous observons un pic unique, bien résolu (Figure CIV-6), dont le déplacement chimique est de 2,73 ppm, très proche de celui de HA. De plus, nous remarquons que la largeur de raie est inférieure à celle de HA, nouveau résultat confirmant les observations réalisées, en spectroscopie FTIR et DRX, concluant à l'impact prédominant de la température de calcination par rapport aux substitutions en ions carbonates.

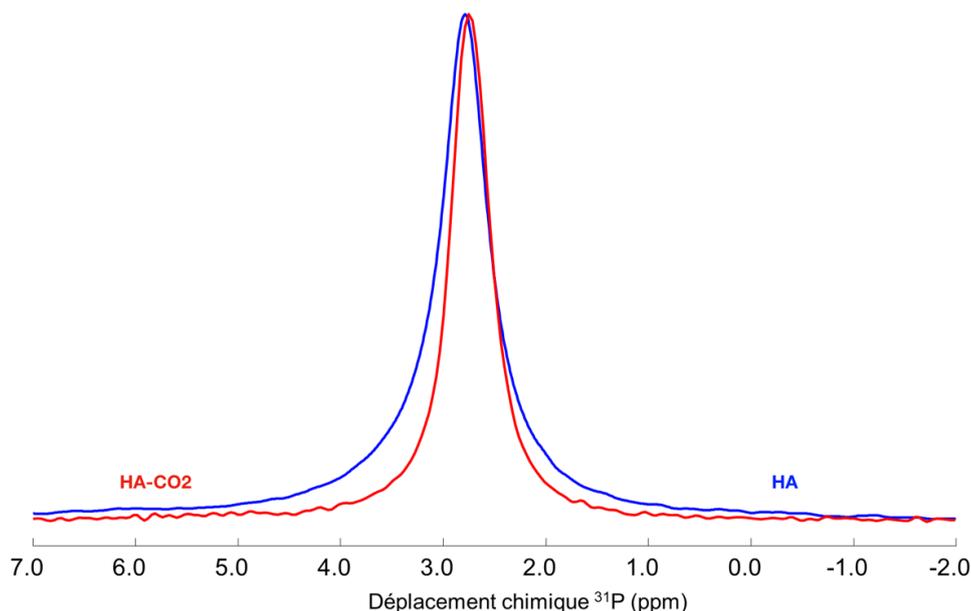


Figure CIV-6 – Spectre RMN <sup>31</sup>P simple impulsion MAS de HA et HA-CO<sub>2</sub>  
D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4

Le spectre CP obtenu pour HA-CO<sub>2</sub> se superpose parfaitement au spectre simple impulsion <sup>31</sup>P MAS présenté Figure CIV-7. Nous n'observons pas non plus de décalage du déplacement chimique phosphore à petits temps de contact contrairement à HA (Chapitre II – Section II/ - 1)). La totalité des spectres CP se superposent au spectre

1D MAS. Cette observation dénote une différence avec HA. En effet, la composante de faible intensité ( $\delta_{31P} = 2,91$  ppm), observée aux temps de contacts courts ( $\tau_{cont} \leq 250$   $\mu$ s) est donc éliminée après carbonatation par voie gazeuse. La réorganisation structurale provoquée par la température, modifie donc les environnements des groupements phosphates et semble éliminer les environnements différents de celui classique des hydroxyapatites.

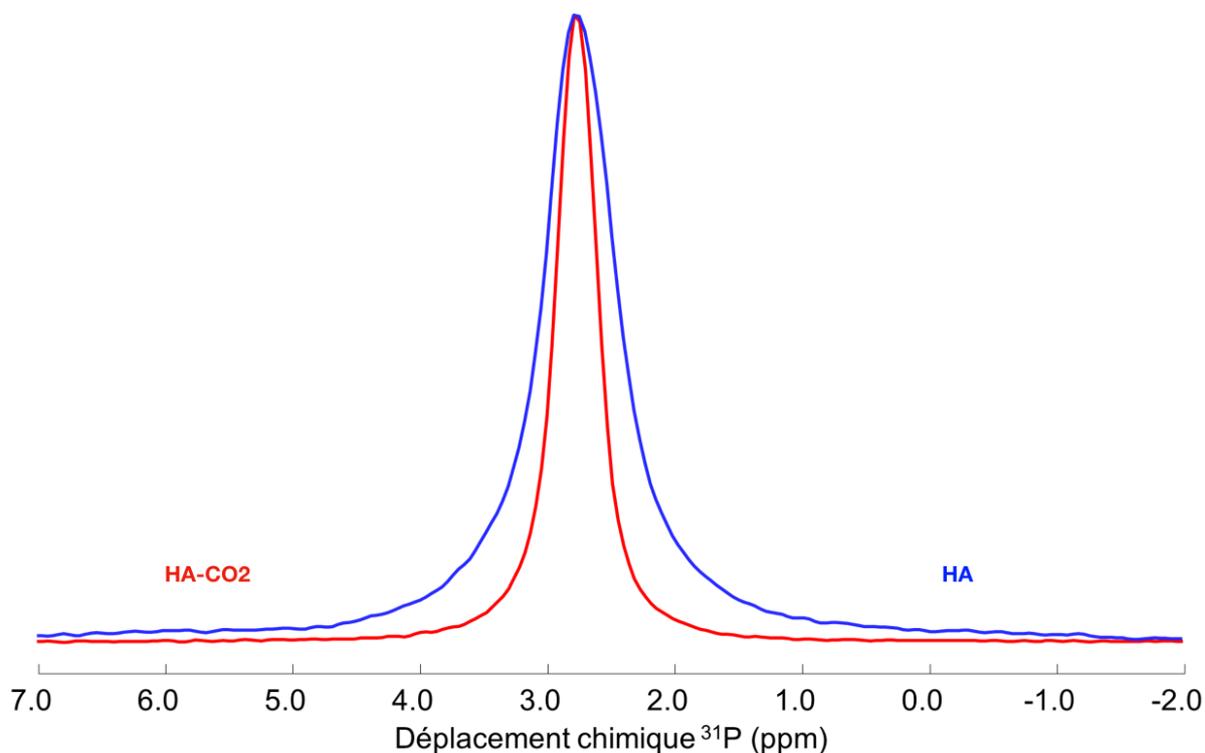


Figure CIV-7 – Spectre RMN  $^1H \rightarrow ^{31}P$  CP MAS de HA et HA-CO2  
D1 = 5s ; NS = 2000

### b) RMN du proton ( $^1H$ )

La Figure CIV-8 ci-après regroupe les spectres  $^1H$  simple impulsion MAS obtenus pour HA et HA-CO2.

Nous remarquons que les deux spectres sont extrêmement similaires. La seule différence réellement observée porte sur la raie de l'eau adsorbée vers 5,1 ppm. La conservation de l'asymétrie du pic central est une nouveauté, qui différencie la carbonatation par voie gazeuse de l'effet du traitement thermique à 750°C « seul ». En effet, dans le cas de HA-750, et même d'HA-1000, l'asymétrie du pic central disparaissait, tandis que pour HA-CO2, celle-ci est conservée, laissant présager une organisation des hydroxyles similaires à celle de HA, étudiée lors du Chapitre II.

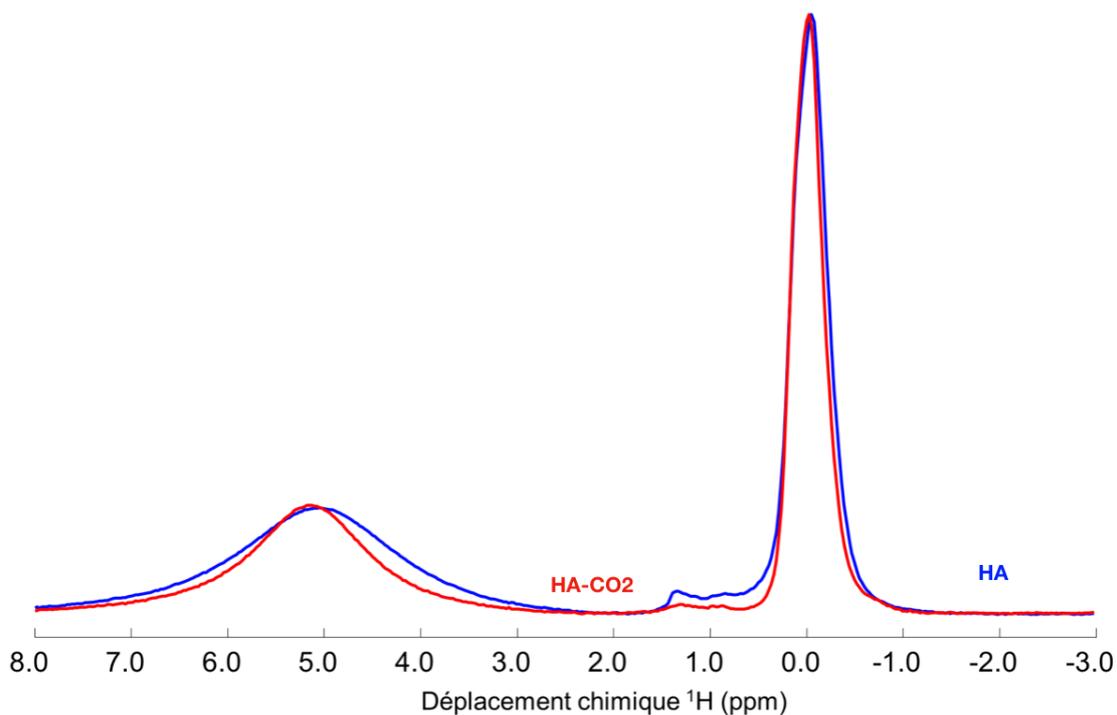


Figure CIV-8 – Spectres  $^1\text{H}$  de HA enregistrés avec différentes séquences  
 $D1 = 5\text{s}$  ;  $NS = 16$  ;  $DS = 4$

### c) RMN $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ MAS

Nous rencontrons le premier échantillon carbonaté enrichi en  $^{13}\text{C}$  de ces travaux de thèse. Nous rappelons ce qui avait été reporté dans la littérature concernant la RMN du carbone (cf Chapitre I – Section IV/ - 3)) [121, 122, 152], c'est-à-dire que les deux sites de substitutions possèdent des déplacements chimiques distincts. Les carbones des ions carbonates substitués en site A, présenteront des déplacements chimiques typiquement autour de  $\delta_{^{13}\text{C}}^{\text{Site A}} \simeq 166$  ppm, alors que les carbones des ions carbonates substitués en site B auront un déplacement chimique valant  $\delta_{^{13}\text{C}}^{\text{Site B}} \simeq 167$  à 170 ppm.

Nous pouvons donc nous servir de la RMN du carbone comme détecteur extrêmement précis du site de substitution des ions carbonates, ce que nous allons faire avec l'échantillon HA-CO2 sur la Figure CIV-9 ci-après.

Nous remarquons directement que, comme le laissait penser la spectroscopie l'IR et contrairement à l'une des hypothèses issues de la DRX, la très grande majorité des ions carbonates se sont insérés sur des sites B et non les sites A attendus.

Nous n'avons pas présenté de spectre RMN  $^{13}\text{C}$  MAS simple impulsion à cause du très faible nombre de carbonates substitués et des longs temps de relaxation  $T_1(^{13}\text{C})$  nécessaires à la réalisation de la séquence.

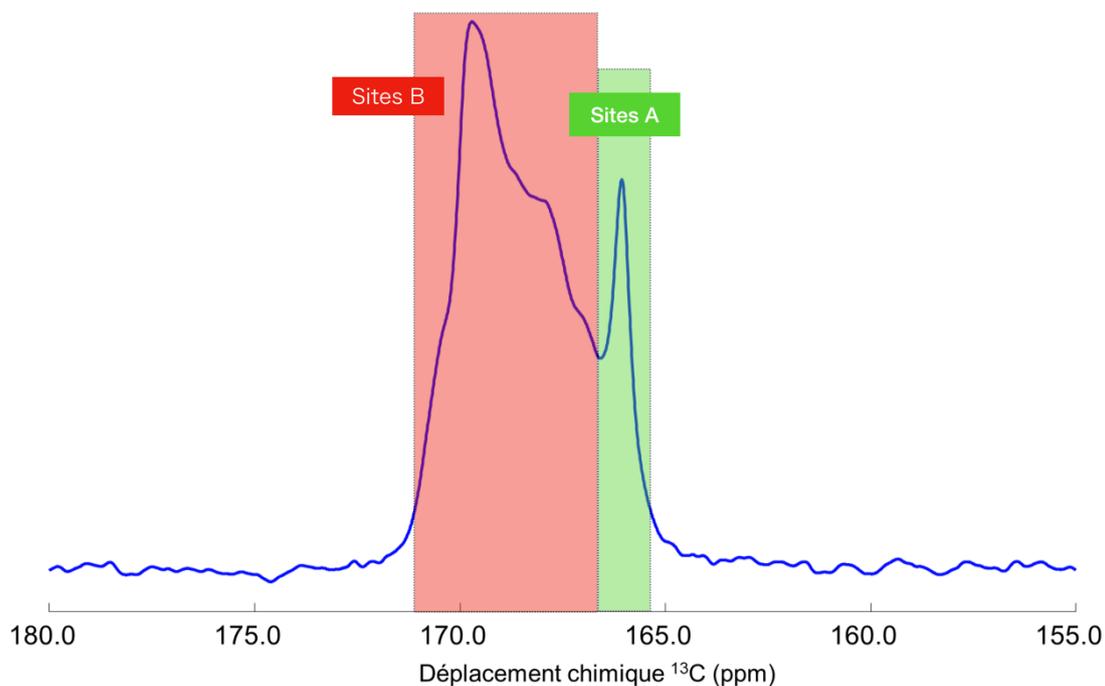


Figure CIV-9 – Spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP MAS de HA-CO<sub>2</sub>  
 D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 1600

Nous avons réalisé une carte HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de l'échantillon HA-CO<sub>2</sub>, de temps d'acquisition long (6 jours) sur la Figure CIV-10 ci-après.

Nous pouvons faire quatre observations.

La première porte sur le nombre de composantes protons observées. En effet, la RMN  $^1\text{H}$  MAS simple impulsion semblait nous indiquer une organisation des hydroxyles similaires à celle observée pour HA (Figure CIV-8). Nous observons, comme dans le Chapitre II (Section II/ - 2)), trois composantes de déplacement chimiques quasiment égaux à ceux de HA (cf. Figure CII-31). Si nous retrouvons les valeurs des composantes 1 et 2, de valeurs de déplacement chimique respectives  $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 1}} = +0,1$  ppm et  $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 2}} = 0,0$  ppm. La dernière composante observée, peut être attribuée de deux manières. Soit nous considérons que cette composante correspond à la composante 4 de HA-750 (cf. Figure CII-31) qui présentait un déplacement chimique égal à celui relevé sur cette carte, à savoir  $\delta_{1\text{H}} = -0,2$  ppm, excluant ainsi la présence de la composante 3 qui était appairée avec la composante 1. Soit nous considérons que cette composante correspond à la composante 3 de HA et HA-750 (Figure CII-30 et CII-31) et que le déplacement chimique est légèrement différent de celui relevé à ces occasions, afin de compléter la paire formée par la composante 1 et 3 dans ces derniers échantillons. Nous aurions donc  $\delta_{1\text{H}}^{\text{Comp. 3}} = -0,2$  ppm au lieu de  $-0,12$  ppm.

Avec les informations à disposition, nous ne pouvons conclure de manière définitive quant à l'hypothèse à conserver pour cette troisième composante proton observée sur la carte HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

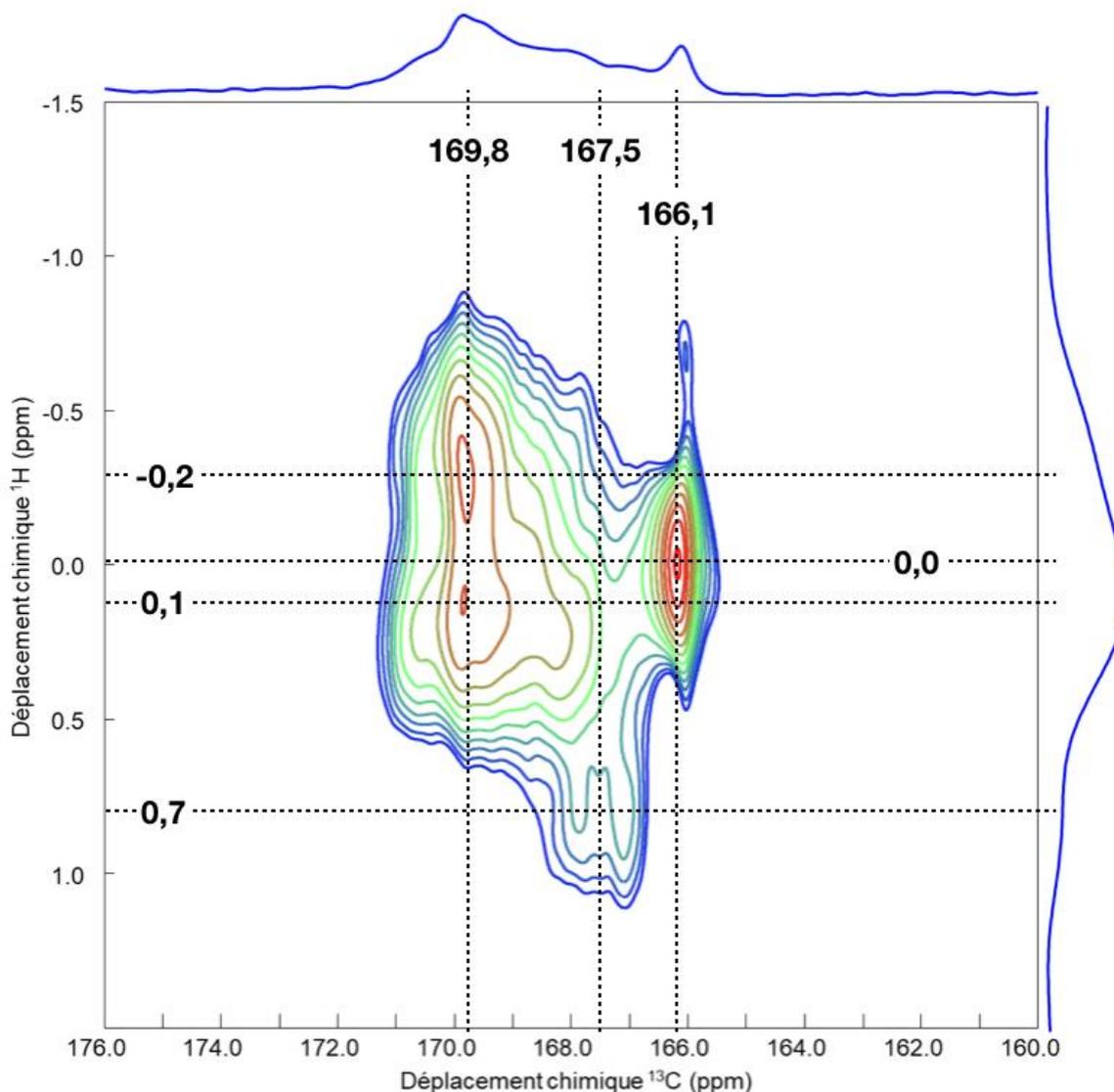


Figure CIV-10 – Carte 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR CP MAS de HA-CO<sub>2</sub>.  
 D1 = 40s ; NS = 32 ; NT = 256 ; T<sub>cont</sub> = 10 ms

La seconde remarque porte sur la corrélation au niveau des ions carbonates substitués en site A ( $\delta_{^{13}\text{C}} = 166,1$  ppm). Ces derniers corrélient de manière forte et unique avec les protons de la composante centrale situés à  $\delta_{^1\text{H}} = 0,0$  ppm (composante 2). Cela nous amène à penser que les hydroxyles typiques de la composante centrale (à 0,0 ppm), que nous avons associés aux hydroxyles à équidistance les uns des autres (hypothèse de l'organisation en trio) ou à équidistance des hydroxyles des autres espèces (hypothèse de l'organisation en quatuor) conservent leur déplacement chimique quasi-nul en étant majoritairement à proximité d'ions carbonates substitués sur des sites A (hydroxyles) ou d'hydroxyles des colonnes.

La troisième remarque porte sur les deux corrélations observées entre les ions carbonates substitués en sites B et les hydroxyles de la première et troisième composante ( $\delta_{^1\text{H}} = +0,1$  ppm et  $\delta_{^1\text{H}} = -0,2$  ppm respectivement). Ces corrélations montrent que l'organisation des hydroxyles par trio ou quatuor est conservée après la carbonatation par

voie gazeuse et que les ions carbonates se substituant en sites B le sont à proximité de ces organisations particulières d'hydroxyles.

Enfin, nous remarquons pour la première et la seule fois de tous ces travaux, une corrélation d'un des petits pics protons, celui de déplacement chimique proton valant  $\delta_{1H} = 0,7$  ppm, avec des carbonates de déplacements chimiques centrés autour de  $\delta_{13C} = 167,1$  ppm. Ces carbonates sont généralement caractéristiques des sites B ou des mélanges de sites A et B, comme nous l'avons vu lors du Chapitre I. Cette corrélation est remarquable, car elle n'a jamais été reportée dans la littérature.

## 5) Conclusions

Nous avons pu caractériser l'échantillon HA-CO<sub>2</sub>, en comparaison avec l'échantillon non-carbonaté de référence HA. Si la spectroscopie FTIR et la DRX ont montré un accroissement de l'ordre local de l'échantillon (malgré la substitution d'ions carbonates), la RMN en phase solide l'a confirmé avec des diminutions des largeurs de raies observées en RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H. Cette dernière nous a montré que l'organisation des hydroxyles étudiée lors du Chapitre II section XX, n'avait presque pas été modifiée par la carbonatation par voie gazeuse. Nous avons caractérisé les différentes composantes grâce à la RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HETCOR CP MAS. Les corrélations observées nous donnent des pistes quant aux mécanismes de substitutions mis en jeu lors de la carbonatation par voie gazeuse.

La RMN <sup>13</sup>C nous a permis de mettre en évidence que nos attentes, quant aux sites de substitutions des ions carbonates lors d'une carbonatation par voie gazeuse, étaient erronées. En effet, une très faible proportion des ions carbonates (estimé à 2-3% atomique en première approximation) se sont substitués en sites A, comme attendu. La très vaste majorité des carbonates se sont préférentiellement substitués en sites B.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence que la carbonatation par voie gazeuse impactait principalement la structure apatitique par la température nécessaire à la calcination (750°C) et non par la substitution d'ions carbonates sur les sites A et/ou B.

## II. Étude par IR et DRX de SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>

### 1) Spectroscopie IR

La Figure CIV-11 présente les spectres FTIR obtenus pour les échantillons SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>.

Les spectres ont été normalisés en intensité, sur la bande à 1 020 cm<sup>-1</sup> qui correspond au mode  $\nu_3$  des phosphates. À première vue, toutes les bandes principales des hydroxyapatites silicatées (dues aux phosphates, hydroxyles, silicates) sont présentes. Sont aussi observées les bandes propres à la présence de groupements carbonates.

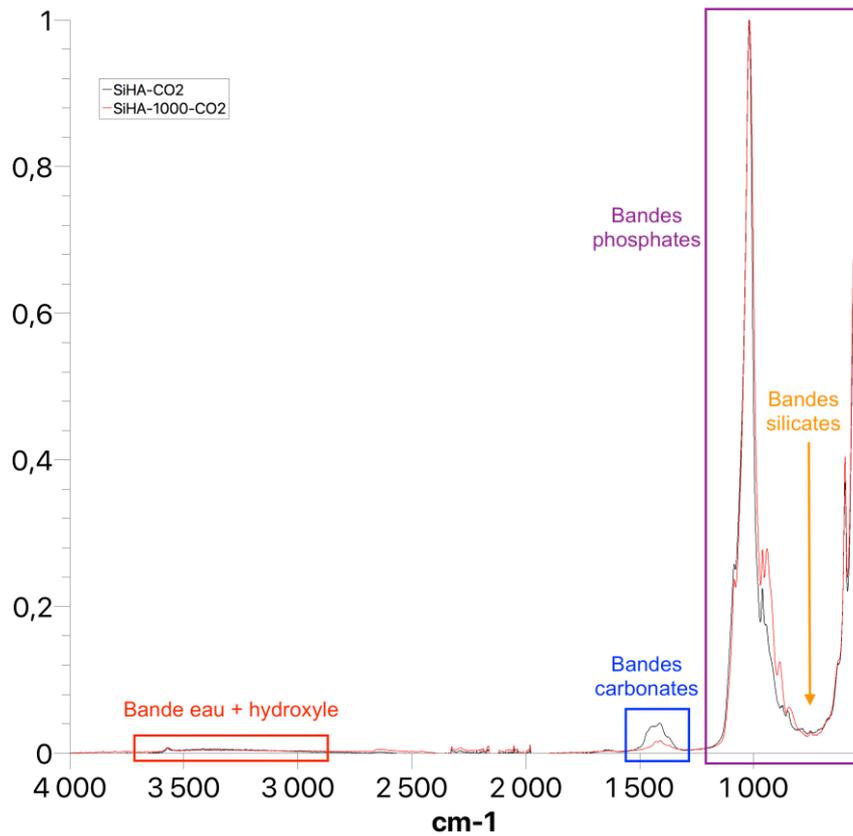


Figure CIV-11 – Spectres IR des échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2

a) Bandes relatives aux groupements phosphates

Les bandes phosphates sont observables, comme attendu, sur les deux échantillons. On retrouve le doublet dû au mode  $\nu_4$  à 560 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , celui dû au mode  $\nu_3$  à 1 015 et 1 090  $\text{cm}^{-1}$ , la bande à 960  $\text{cm}^{-1}$  due au mode  $\nu_1$ , caractéristiques des hydroxyapatites.

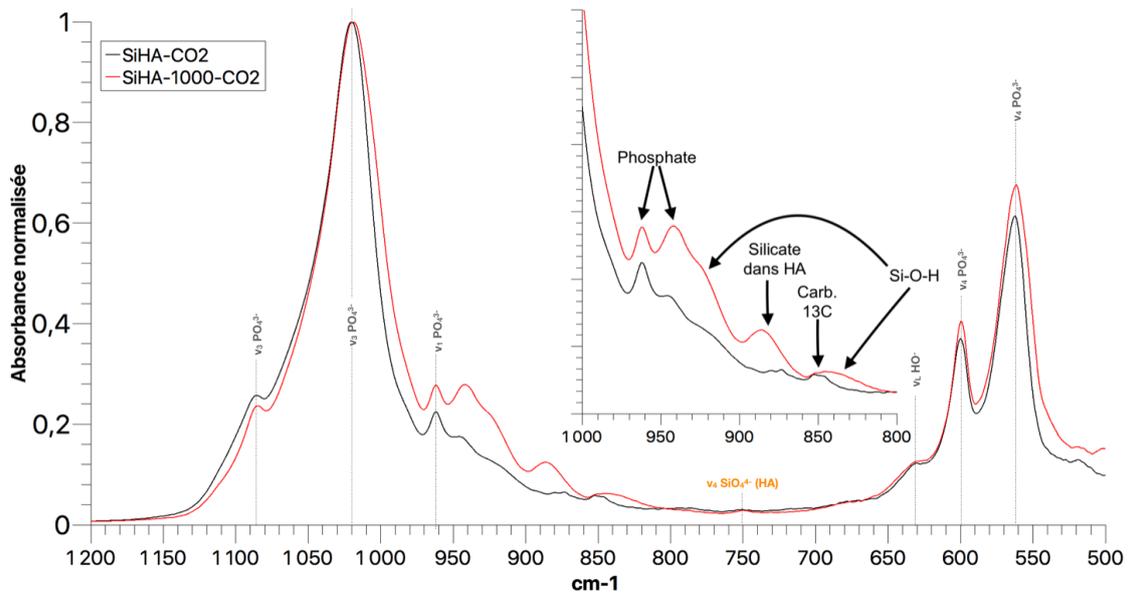


Figure CIV-12 – Zone des spectres FTIR de SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 correspondant aux bandes dues aux phosphates. L'insert renseigne sur la zone des bandes relatives à la fois aux groupements silicates, silanols et carbonates.

La Figure CIV-13 présente une comparaison de cette même zone de nombres d'onde pour les quatre échantillons silicatés (SiHA, SiHA-1000, SiHA-CO2, SiHA-1000-CO2).

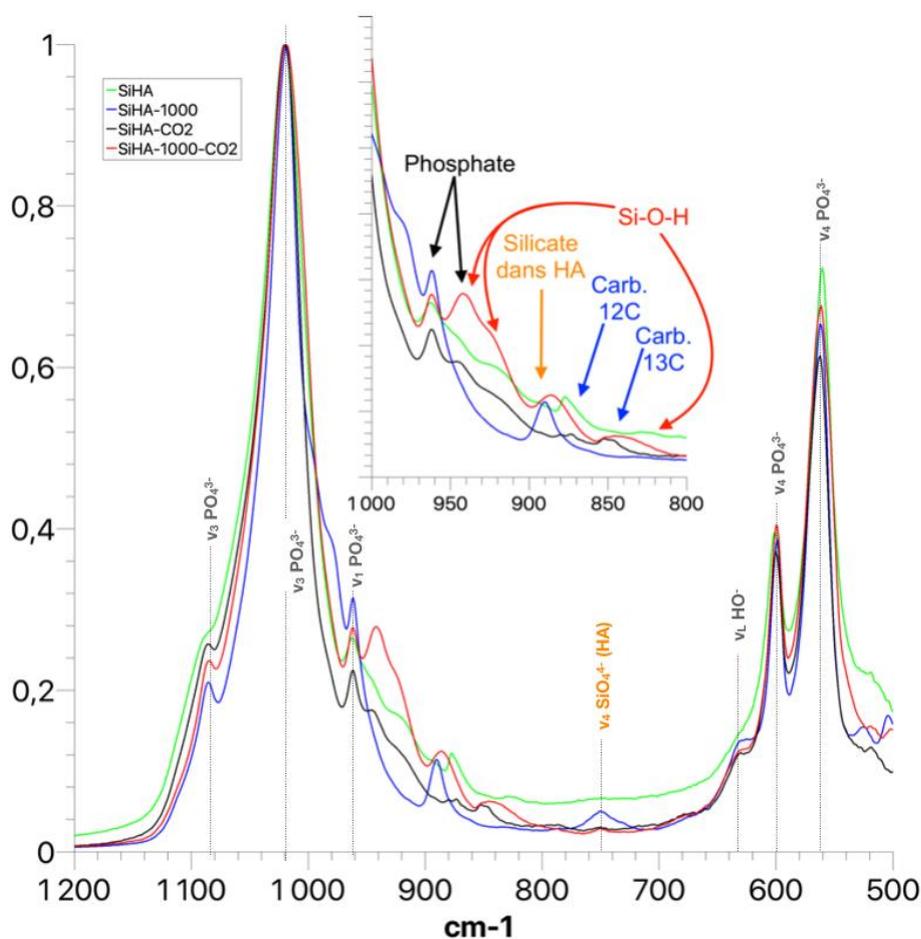


Figure CIV-13 – Zone des spectres FTIR de SiHA, SiHA-1000, SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 correspondant aux bandes dues aux phosphates

Nous pouvons constater que les bandes dues aux groupements phosphates (notamment sur l'insert de la Figure CIV-13) pour les échantillons carbo-silicatés sont affectées de manière similaire par la carbonatation par rapport à leur échantillon silicaté de référence. Les différences après traitement thermique, portent sur l'intensité relative entre les bandes dues au mode  $\nu_1$  des phosphates (960 et 940  $\text{cm}^{-1}$ ) qui sont plus intenses dans le cas de SiHA-1000-CO2.

Nous observons également que les bandes du spectre FTIR de SiHA-CO2 sont légèrement plus fines que celles de SiHA (réduction de 7  $\text{cm}^{-1}$  sur la bande située à 1020  $\text{cm}^{-1}$ ), résultat que nous pouvons attendre au vu de la carbonatation puisque nous avons observé un résultat similaire dans la section I du présent Chapitre.

***b) Bandes relatives aux groupements hydroxyles et aux molécules d'eau***

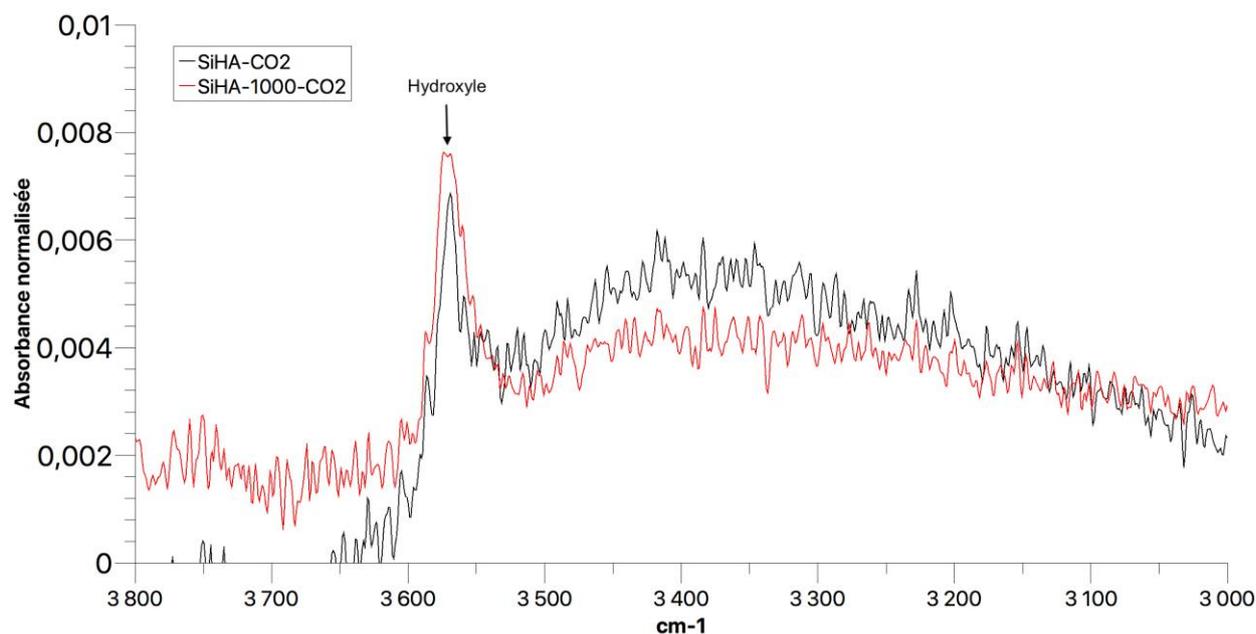


Figure CIV-14 Spectres FTIR des échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 montrant la zone correspondant aux bandes d'élongation OH des des hydroxyles et de l'eau.

Pour la bande d'élongation  $\nu_{OH}$  due aux hydroxyles (vers  $3570\text{ cm}^{-1}$ ), peu de différences sont finalement observées entre SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2, avec des bandes tout à fait comparables pour ces deux échantillons (Figure CIV-14).

La bande  $\nu_{OH}$  due aux molécules d'eau absorbées, très large et s'étendant de  $3000$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  est plus visible pour l'échantillon SiHA-CO2. Ce résultat implique donc que la carbonatation par voie gazeuse a un effet similaire au traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  sur l'évaporation de l'eau adsorbée. Nous pouvons vérifier cela avec la Figure CIV-15 qui présente les spectres IR des échantillons silicatés et carbo-silicatés pour cette zone.

Sur cette même figure, nous remarquons aussi que les bandes relatives aux groupements hydroxyles ( $3575\text{ cm}^{-1}$ ) sont assez proches les unes des autres pour SiHA-1000, SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2. Ce résultat est intéressant, en particulier pour le dernier échantillon cité, puisqu'il est le seul des trois à avoir subi à la fois la calcination à  $1000^\circ\text{C}$  et la carbonatation par voie gazeuse à  $750^\circ\text{C}$ . Nous pourrions aisément penser que la bande relative aux groupements hydroxyles serait réduite après la carbonatation mais non, peu de modification sont observées.

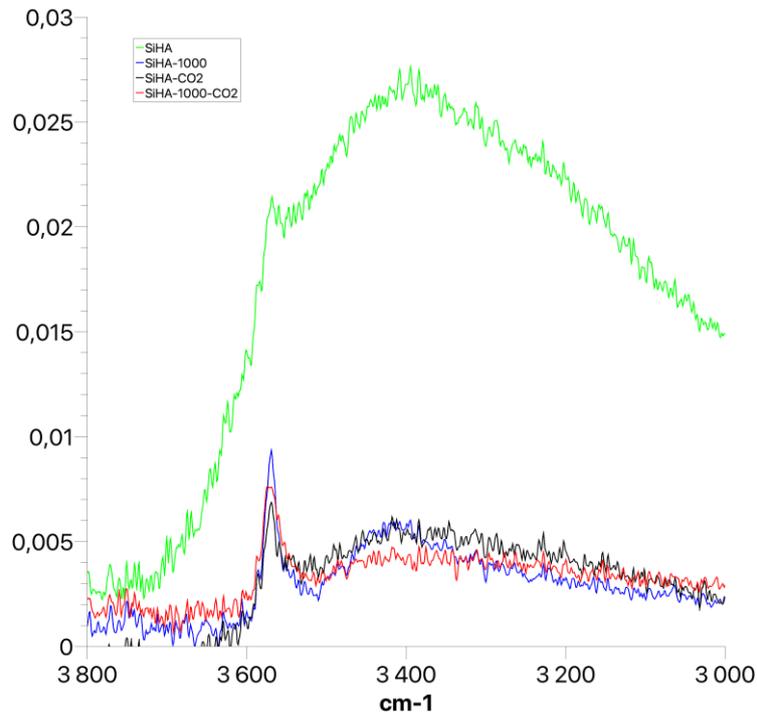


Figure CIV-15 Spectres IR des échantillons pour la zone de la bande d'eau et la bande des hydroxyles des échantillons silicatés et carbo-silicatés

c) Bandes relatives aux groupements carbonates

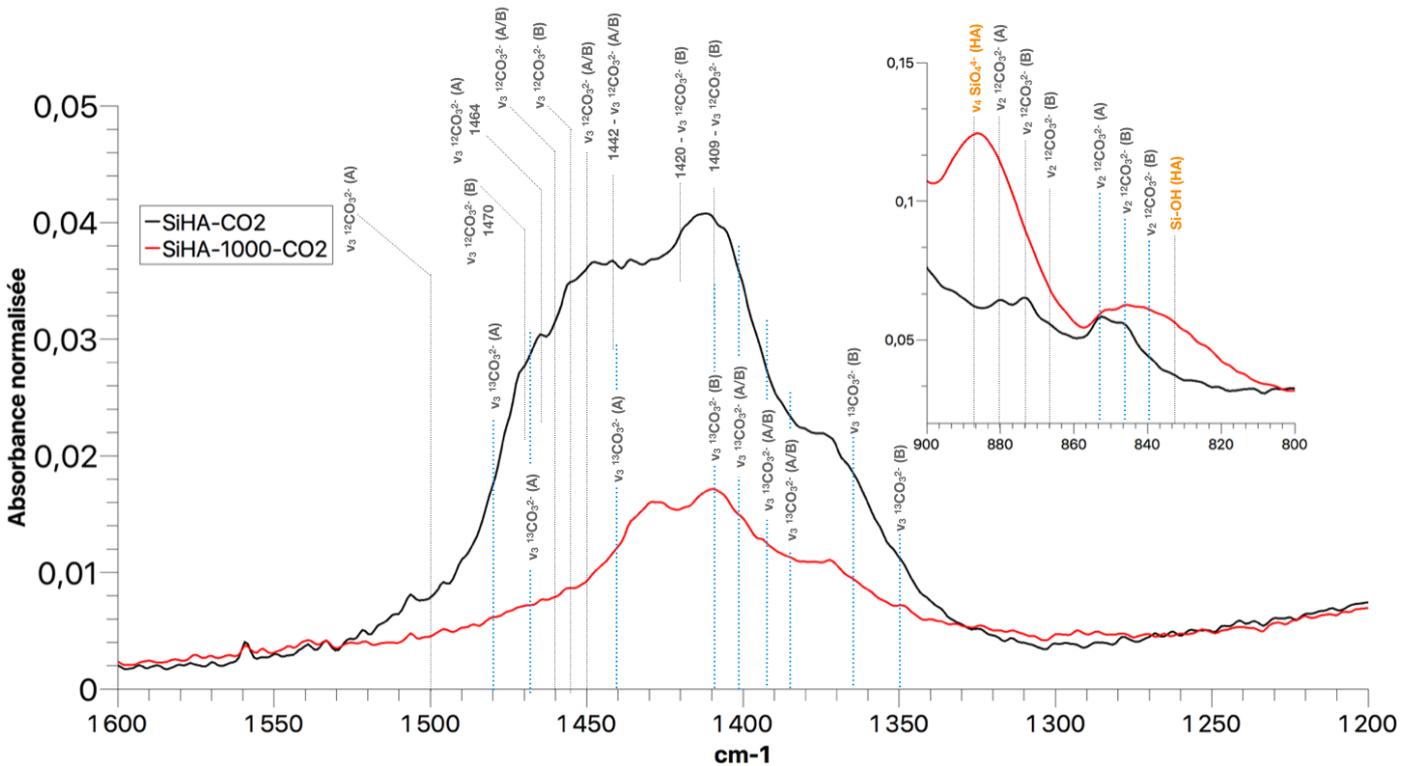


Figure CIV-16 – Spectres FTIR des échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 pour la zone des bandes dues aux ions carbonates

Les bandes dues aux groupements carbonates sont situées entre 1 350 et 1 600  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont présentes dans les deux échantillons, ce qui démontre que la réaction de carbonatation a bien eu lieu.

Sur l'encart des Figure CIV-16, la bande due au mode  $\nu_2$  des carbonates, située à  $853\text{ cm}^{-1}$  semblait indiquer la présence de carbonates enrichis en carbone-13 sur les sites A (donc des hydroxyles). Celle située vers  $840\text{ cm}^{-1}$  indiquerait la présence d'ions carbonates en sites B (donc sites phosphates).

Nous pouvons attribuer les bandes de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> avec une certaine facilité sur la Figure CIV-16 et son insert puisque les ions carbonates substitués sont uniquement des ions enrichis en carbone 13. L'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub> peut présenter quant à lui aussi des ions carbonates non enrichis (similaires à ceux de l'échantillon SiHA) provenant du processus de synthèse. Cependant, rappelons que cet échantillon a subi un traitement à  $750^\circ\text{C}$  lors de la carbonatation. L'attribution des bandes dans cet échantillon peut donc devenir plus complexe puisque des bandes dues à la présence des deux isotopes, provenant de sites de substitution différents peuvent se chevaucher. Par exemple, la bande due à un ion carbonate  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$  dans un site A à  $1456\text{ cm}^{-1}$ , se déplace à  $1415\text{ cm}^{-1}$  si c'est un ion  $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ . Mais à  $1415\text{ cm}^{-1}$ , peut-être aussi présente une bande due à un ion carbonate  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$ , mais dans un site B. Nous voyons donc que le chevauchement et/ou recouvrement des bandes des différents sites en fonction de l'isotope carbone de l'ion carbonate rend quasi impossible l'attribution complète des bandes carbonates de l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>.

L'encart de la Figure CIV-13, ci-avant, présente les spectres FTIR des échantillons silicatés (SiHA et SiHA-1000) et carbo-silicatés (SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>) pour la zone des bandes  $\nu_2$  relatives aux groupements carbonates. Nous observons, bien que la quantification soit complexe à assurer en spectroscopie FTIR, que les bandes associées aux groupements carbonates  $^{12}\text{CO}_3^{2-}$  des impuretés de SiHA (vert) sont plus intenses que les bandes de SiHA-CO<sub>2</sub> (noir) ou SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (rouge). Cela semble indiquer un faible taux de substitution en ion carbonate dans l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub> et encore plus faible pour SiHA-1000-CO<sub>2</sub>.

#### d) Bandes relatives aux groupements silicates

L'encart de la Figure CIV-13 montre que nous retrouvons, de manière faible, la bande des silicates apatitiques observés dans SiHA-1000 malgré un élargissement provoqué par le chevauchement et/ou une réduction de l'intensité.

Cependant l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub> présente, comme SiHA, de très faibles intensités de bandes dues aux ions silicates sans pour autant présenter des bandes typiques de la présence de silice, *a contrario* de SiHA. Cette réduction d'intensité des bandes dues aux silicates n'est pas explicable à ce stade de l'étude.

Le spectre de SiHA-1000 ne semblait pas présenter de manière très visible des bandes IR propres aux groupements Si-OH, bien que nous ayons conclu au chapitre précédent de leur existence. À l'inverse, nous retrouvons des bandes ( $840$ ,  $930$  et  $947\text{ cm}^{-1}$ ) associées à ces groupes bien visibles dans l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. Cette observation est intéressante et semble suggérer la présence de groupes Si-OH également dans cet échantillon.

#### e) Conclusions

Nous avons donc vu au cours de cette étude par spectroscopie IR que les sites de substitution des ions carbonates ne semblaient pas être uniquement les sites A comme

nous aurions pu l'attendre. De plus, les bandes des silicates dans l'apatite sont d'intensités assez faible comparativement à celles de l'échantillon SiHA-1000. Néanmoins, nous avons pu mettre en avant l'absence de bandes caractéristiques de la silice dans les échantillons carbo-silicatés, conduisant donc à conclure que la carbonatation par voie gazeuse a aidé de la même manière que le traitement thermique à 1000°C (cas de SiHA-1000 au Chapitre III) à intégrer les ions silicates des domaines de silice au sein de la maille apatitique.

## 2) Diffraction des Rayons X (DRX)

### a) Étude des diffractogrammes

Les diffractogrammes des échantillons carbo-silicatés sont présentés sur la Figure CIV-17 avec en comparaison la fiche JCPDS 09-0432, en rouge, de l'hydroxyapatite.

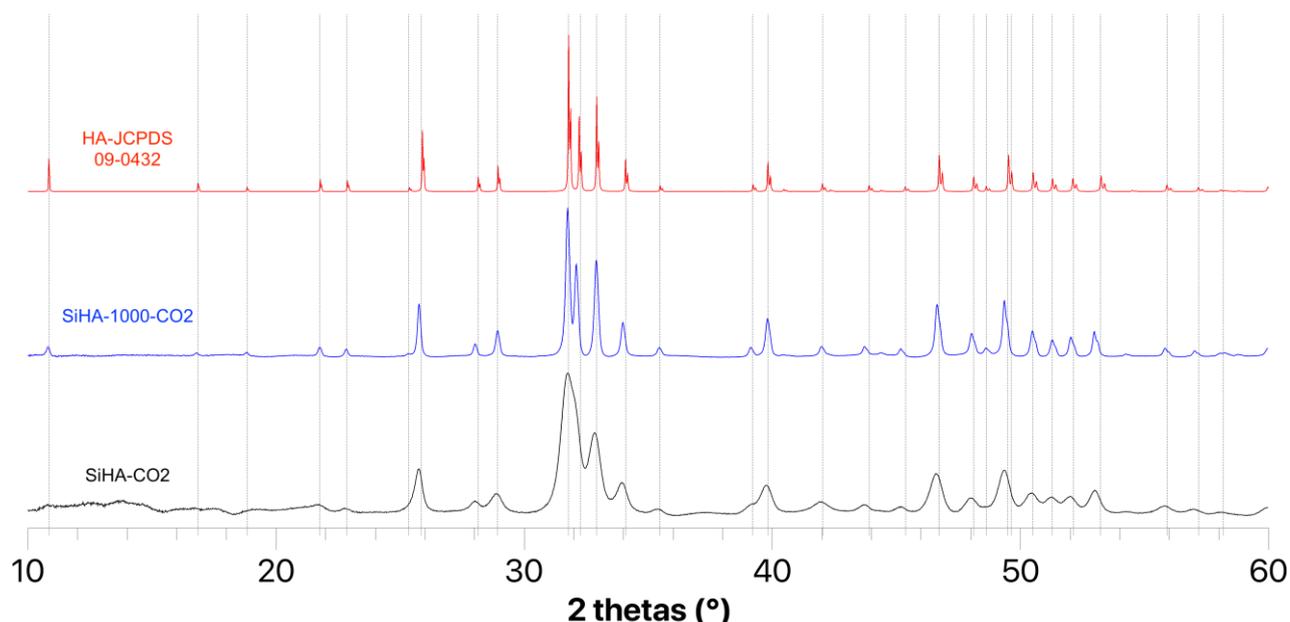


Figure CIV-17 – Diffractogrammes des échantillons carbo-silicatés : SiHA-CO2 (noir) & SiHA-1000-CO2 (bleu) et celui de la fiche JCPDS de l'hydroxyapatite (rouge)

Les valeurs des tailles des domaines de cohérence mesurées pour le pic (002) et les valeurs moyennes sont reportées dans le Tableau CIV-3 avec pour rappel celles pour SiHA et SiHA-1000.

Nous observons que la carbonatation par voie gazeuse de SiHA entraîne un élargissement des pics de diffraction de SiHA-CO2 et donc une réduction de la taille des domaines de cohérence (- 13,6 %) par rapport à l'échantillon simplement silicaté SiHA. La carbonatation par voie gazeuse entraîne donc *a priori* un désordre local plus important. Nous n'observons toujours que des échantillons apatitiques dénués de pics caractéristiques d'autres espèces (CaO, TCP, silicocarnotite...).

| Échantillon          | Taille des domaines de cohérence pour (002) (en nm) | Taille des domaines de cohérence moyenne (nm) | Variation par rapport à HA |
|----------------------|---|---|----------------------------|
| SiHA                 | 25,9  | 26,0  | -30,8 %                    |
| <b>SiHA-CO2</b>      | <b>22,8</b>   | <b>22,5</b>                                   | <b>- 40,4 %</b>            |
| SiHA-1000            | 50,3  | 50,2  | + 33,2 %                   |
| <b>SiHA-1000-CO2</b> | <b>56,0</b>   | <b>56,2</b>                                   | <b>+ 49,1 %</b>            |

Tableau CIV-3 - Valeurs mesurées des tailles de domaines de cohérence pour le pic (002) et valeur moyenne.

Concernant l'impact de la carbonatation après le traitement thermique à 1000°C, nous observons un résultat que l'on pourrait qualifier d'inattendu. En effet, nous aurions pu penser qu'à l'instar de la différence entre SiHA et SiHA-CO2, nous aurions eu un élargissement des pics de diffraction de par le désordre provoqué par la substitution supplémentaire d'ions carbonates sur les différents sites possibles de la structure (A et B comme l'indique la spectroscopie IR). Il n'en est rien puisque l'échantillon SiHA-1000-CO2 présente des pics de diffraction affinés par rapport à SiHA-1000 (+12,0% par rapport à SiHA-1000), traduisant un ordre cristallin plus important malgré l'introduction de nouvelles substitutions. L'effet de la température prédomine donc dans ce cas-là.

*b) Analyse Rietveld – Paramètres de maille*

Le Tableau CIV-4 montre les paramètres de maille optimisés à partir des diffractogrammes de rayons-X obtenus pour les échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2, avec un rappel concernant HA, SiHA et SiHA-1000.

| Échantillon          | a (Å)             | c (Å)               | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|
| HA                   | 9,4189 (6)        | 6,8845 (1)          | 528,9305                 |
| SiHA                 | 9,4245 (3)        | 6,9056 (3)          | 531,188                  |
| SiHA-1000            | 9,4302 (3)        | 6,90107 (10)        | 531,486                  |
| <b>SiHA-CO2</b>      | <b>9,4433 (2)</b> | <b>6,9175 (2)</b>   | <b>534,228</b>           |
| <b>SiHA-1000-CO2</b> | <b>9,4253 (1)</b> | <b>6,91197 (10)</b> | <b>531,766</b>           |

Tableau CIV-4 – Paramètres de maille optimisés pour les échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2, avec un rappel concernant HA, SiHA et SiHA-1000

Nous remarquons que la carbonatation par voie gazeuse entraîne une forte augmentation du paramètre a (+ 0,0244 Å soit + 0,26%) ainsi qu'une augmentation du paramètre c (+ 0,0330 Å soit + 0,48%) quand on compare SiHA-CO2 à HA. Ces augmentations sont cohérentes avec l'insertion de substituants plus volumineux que les groupements substitués (silicates en place de phosphates et carbonates en place d'hydroxyles). Cependant, les différences de paramètres entre SiHA-CO2 et SiHA sont plus complexes

à analyser. En effet, les paramètres *a* et *c* croissent de + 0,0188 Å (+ 0,20%) et + 0,0119 Å (+ 0,17%) respectivement. Ces augmentations sont cohérentes, soit avec une augmentation du taux d'ions silicates substitués, soit avec une augmentation du taux de carbonates substitués majoritairement en sites A ou les deux en parallèle (cf. Chapitre I – Section III – 2)) [26, 55]. La spectroscopie IR ne montrant pas d'augmentation significative de la quantité d'ions silicates substitués, nous pouvons déduire que la seconde hypothèse (substitution des ions carbonates majoritairement en site A) est conservée. Nous pouvons aussi conclure que l'élargissement des pics de diffraction observé est cohérent avec la carbonatation par voie gazeuse qui peut introduire un fort désordre.

Concernant SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, nous remarquons une légère diminution du paramètre *a* (- 0,0049 Å soit - 0,05%) en parallèle d'une augmentation du paramètre *c* (+ 0,0109 Å soit + 0,16%) par rapport à SiHA-1000. Ces résultats sont cohérents avec une substitution des ions carbonates en sites B majoritairement (cf. Chapitre I – Section III – 2)) [26, 55]. Par spectroscopie FTIR, nous observons des bandes caractéristiques de substitutions des ions carbonates à la fois en sites A et B.

Enfin, lorsque nous comparons SiHA-CO<sub>2</sub> avec SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, nous remarquons une diminution du paramètre *a* (- 0,018 Å soit - 0,19%) et une très légère augmentation du paramètre *c* (+0,0018 Å + 0,03%) après le traitement thermique à 1000°C. Cette différence peut elle aussi être associée à la présence majoritaire des ions carbonates en site B dans SiHA-1000-CO<sub>2</sub> par rapport à SiHA-CO<sub>2</sub>.

#### c) Analyse Rietveld – Taux d'occupation

La méthode utilisée précédemment est à nouveau appliquée ici. Les résultats sont résumés dans le Tableau CIV-5.

| Échantillon                     | Occ. Ca1        | Occ Ca2         | Occ. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Occ. O4H        |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| SiHA                            | 0,98 (1)        | 0,98 (1)        | 0,985 (8)                          | 0,45 (3)        |
| SiHA-1000                       | 0,99 (1)        | 0,99 (1)        | 0,982 (7)                          | 0,44 (2)        |
| <b>SiHA-CO<sub>2</sub></b>      | <b>0,98 (1)</b> | <b>0,99 (2)</b> | <b>0,986 (8)</b>                   | <b>0,43 (3)</b> |
| <b>SiHA-1000-CO<sub>2</sub></b> | <b>0,99 (1)</b> | <b>0,98 (1)</b> | <b>0,981 (9)</b>                   | <b>0,40 (2)</b> |

Tableau CIV-5 – Taux d'occupation optimisés pour les échantillons SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub> par comparaison à SiHA et SiHA-1000.

Tout comme dans le cas des analyses faites lors des chapitres précédents, l'incertitude sur les valeurs obtenues est un problème à prendre en considération (cf. Chapitre II et III – Section I – 2)).

Pour SiHA-CO<sub>2</sub>, sur la base brute de Ca<sub>9,85</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,92</sub>(OH)<sub>1,72</sub> et recalculée en Ca<sub>9,98</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6,00</sub>(OH)<sub>1,74</sub>, la différence de charges est de + 0,22. Il peut donc être conclu que 0,22 phosphates seraient en réalité des silicates et modifier la formule en : Ca<sub>9,98</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,78</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,22</sub>(OH)<sub>1,74</sub> qui est équilibrée.

Cependant, nous sommes face à la problématique de la présence d'ions carbonates. En effet, les affinements proposant une localisation des ions carbonates en sites A et/ou B

n'ont pas convergé. Les formules proposées doivent donc être considérées avec précaution.

Dans le cas de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> et sur la base brute de Ca<sub>9,85</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,89</sub>(OH)<sub>1,60</sub> recalculée en Ca<sub>10,03</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6,00</sub>(OH)<sub>1,63</sub>, cela conduit à une différence de charges de + 0,43 et donc à la formule modifiée suivante : Ca<sub>10,03</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,57</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,43</sub>(OH)<sub>1,63</sub>.

La quantité de silicates substitués sur des sites phosphates est clairement en augmentation avec un taux de silicates substitués de 7,18 % pour SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, comparativement à 3,67 % pour SiHA-CO<sub>2</sub>. Ce résultat est en désaccord avec l'évolution des paramètres de maille qui ne laissait pas présager d'une augmentation du taux de silicates dans la phase apatitique (pas de forte augmentation du paramètre *c* comme reporté au Chapitre I – Section III – 3) [55, 61, 84], mais en accord avec les résultats de la spectroscopie Infra-Rouge qui montraient une augmentation nette de la bande caractéristique des silicates substitués (bandes Si-OH à 840, 930 et 947 cm<sup>-1</sup> et bandes SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> dans l'HA à 893 cm<sup>-1</sup>).

### 3) Conclusions

Si la DRX, par les taux d'occupation calculés, montre que les hydroxyles des colonnes sont moins nombreux dans les échantillons carbo-silicatés que dans le cas des HA silicatées (0,43 et 0,40 pour SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub> respectivement au lieu de 0,45 et 0,44 pour SiHA et SiHA-1000 respectivement), la spectroscopie IR semble quant à elle montrer qu'après la carbonatation par voie gazeuse, les bandes en hydroxyles sont comparables, résultat que nous vérifierons par RMN en phase solide.

L'analyse Rietveld nous a permis de déterminer deux taux de silicates différents entre nos échantillons carbo-silicatés, différence difficilement explicable puisque la quantité d'ions silicates disponible pour les substitutions est fini et similaire entre tous les échantillons. Aucune présence de domaines de silice n'étant observée, le taux devrait donc être égal en théorie.

## III. Caractérisation par RMN en phase solide de l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>

Au vu des résultats de la spectroscopie FTIR et de la DRX, nous nous attendons à observer les caractéristiques RMN d'un échantillon moins bien ordonné que SiHA et présentant donc des largeurs de raies plus importantes ainsi que des corrélations similaires à SiHA mais probablement plus larges.

### 1) RMN <sup>31</sup>P MAS et CP MAS

La Figure CIV-18 présente le spectre RMN <sup>31</sup>P simple impulsion de SiHA-CO<sub>2</sub> comparé à celui de SiHA.

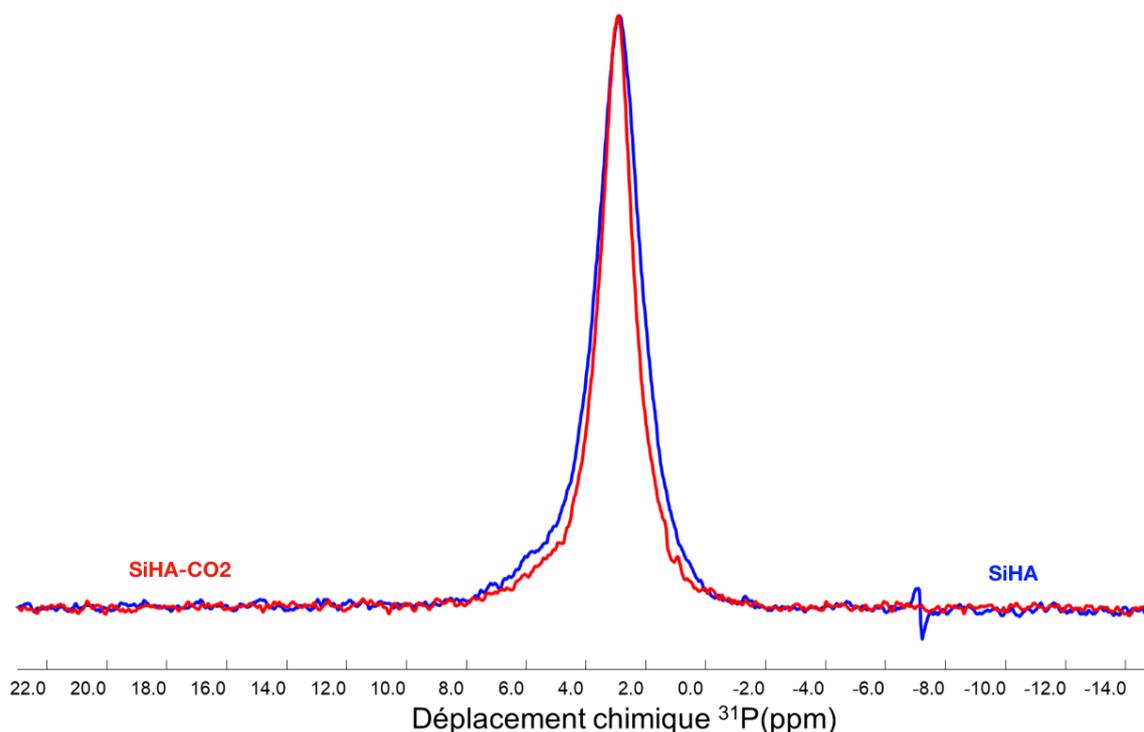


Figure CIV-18 – Spectres normalisés de RMN MAS  $^{31}\text{P}$  simple impulsion de SiHA-CO<sub>2</sub> (rouge) comparé à celui de SiHA (bleu)  
 D1 = 180s ; P15 = 10ms ; NS = 16 ; DS = 4

Comme attendu, nous retrouvons un pic à 3,0 ppm similaire à celui caractéristique de SiHA. À l'instar de SiHA, nous remarquons un pied de pic sur la portion gauche du pic principal, vers [4,5 ; 5] ppm, que nous pourrions attribuer à la même espèce phosphore que celle observée dans le Chapitre III (Section II et Section III) pour SiHA et SiHA-1000.

Le pic principal de SiHA-CO<sub>2</sub> présente une diminution de la largeur de raie par rapport à SiHA : 416 Hz au lieu de 499 Hz, qui semble montrer une meilleure organisation locale des ions phosphates au sein de la structure, comparativement à l'échantillon SiHA.

Nous remarquons sur la Figure CIV-19 que les spectres de RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS de SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA sont légèrement différents. En effet, le spectre de SiHA-CO<sub>2</sub> présente une largeur de raie réduite : 287 Hz au lieu de 462 Hz pour SiHA. Cette forte réduction de la largeur de raie montre, que la carbonatation par voie gazeuse de SiHA en SiHA-CO<sub>2</sub> présente les mêmes effets que pour HA-CO<sub>2</sub> (Partie I du présent Chapitre), c'est-à-dire une amélioration de l'ordre local autour des ions phosphates.

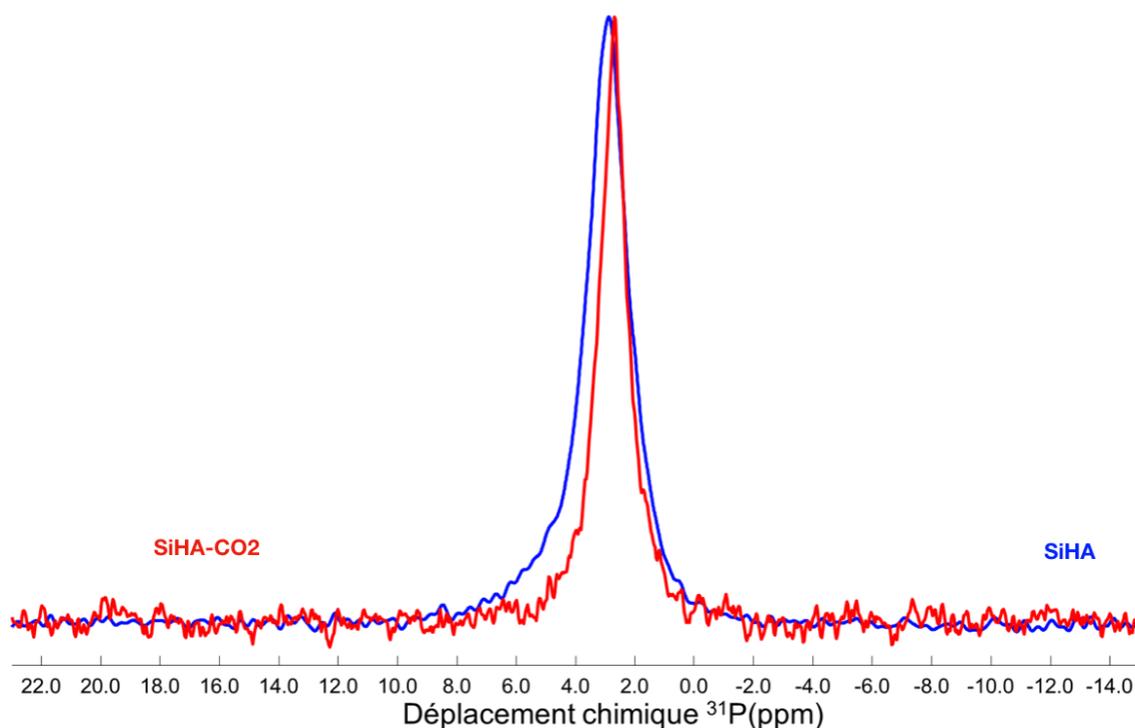


Figure CIV-19 – Spectres normalisés de RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS de SiHA-CO<sub>2</sub> (rouge) comparé à celui de SiHA (bleu)  
 D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 2000

Ce résultat est plutôt en contradiction avec les observations du diffractogramme de DRX qui montrait un élargissement des pics de diffraction. Cependant, ce résultat ne caractérise que les ions phosphates et non l'ensemble de la structure incluant les ions silicates, hydroxyles et calciums et les ions carbonates substitués en sites A et B. De plus la présence de lacunes sur les sites hydroxyles dues au traitement thermique est fort probable, nous allons tenter de vérifier cela par la RMN  $^1\text{H}$ .

## 2) RMN du proton ( $^1\text{H}$ )

La Figure CIV-20 ci-après présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  de SiHA-CO<sub>2</sub> (rouge) et de SiHA (bleu), dont la comparaison conduit à plusieurs observations.

La première observation concerne l'intensité absolue de chaque signal dans le spectre. Les expériences  $^1\text{H}$  simple impulsion des différents échantillons silicatés et carbo-silicatés (SiHA, SiHA-1000, SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>) ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales avec les mêmes réglages de spectromètre et en mesurant la masse d'échantillon présente dans les rotors pour chaque échantillon qui sont du même ordre de grandeur ( $\pm 10 \mu\text{g}$  pour des masses de  $750 \mu\text{g}$ ). Ces expériences sont donc considérées comme quantitatives. Dans le cas de ces deux échantillons (SiHA et SiHA-CO<sub>2</sub>), nous remarquons que toutes les espèces protonées voient leur intégrale diminuer, synonyme de réduction de la présence, de la quantité de ces espèces dans l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>. Ce résultat est en accord avec ceux anticipés puisqu'une calcination à  $750^\circ\text{C}$  tend à la création de lacunes sur les sites hydroxyles.

La diminution d'aire du pic central ( $\delta_{1\text{H}} = 0,0 \text{ ppm}$ ) est cohérente avec les conditions de carbonatation ( $750^\circ\text{C}$ ) qui conduit à un départ des hydroxyles des colonnes. Cette

diminution est aussi observée pour le signal à 5,2 ppm, signal regroupant à la fois eau adsorbée et les protons liés à la substitution par des ions silanols (*cf.* Chapitre III). Nous avons observé précédemment une forte réduction de la bande de l'eau adsorbée en spectroscopie FTIR pour l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>, cette réduction semble aussi observée de nouveau en RMN du solide.

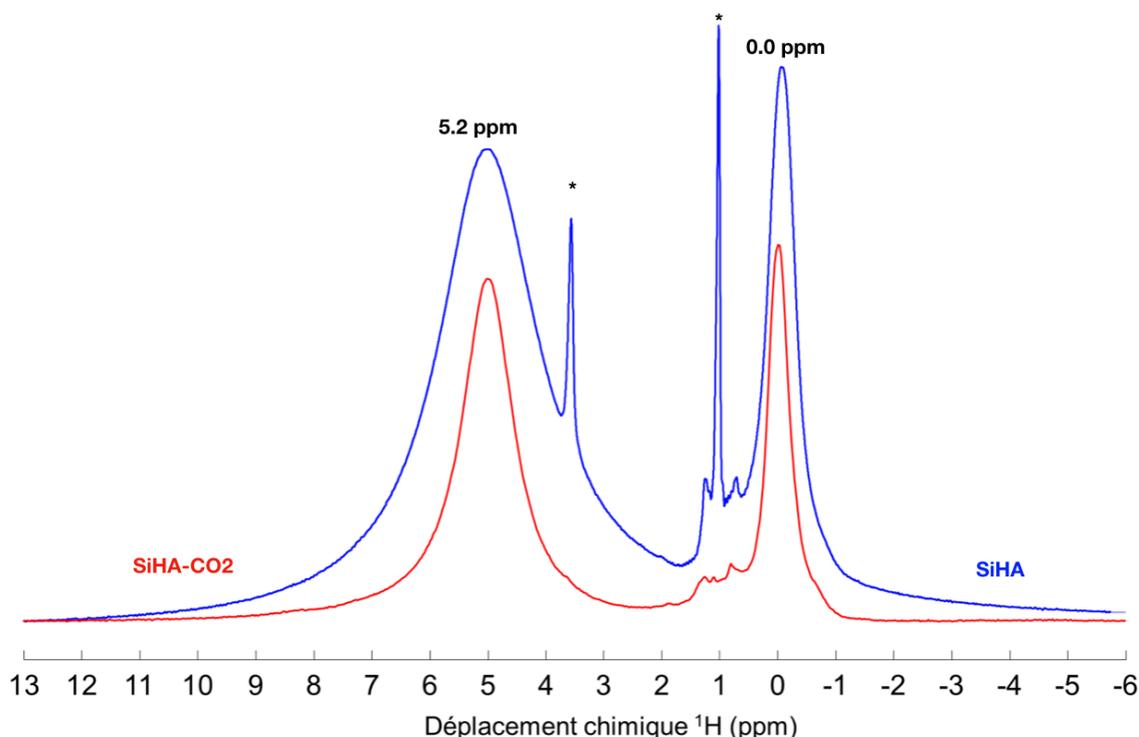


Figure CIV-20 – Spectre de RMN <sup>1</sup>H simple impulsion MAS de SiHA-CO<sub>2</sub> (rouge) comparé à celui de SiHA (bleu).

\* : présence d'éthanol comme impureté ; D1 = 5s ; NS = 16 ; DS = 4

Nous retrouvons aussi la présence d'espèces protonées minoritaires dans la zone [0,8 ; 1,4] ppm. Ces petits pics de faible intensité, encore non-attribués sont toujours présents, comme nous l'avons remarqué pour le cas de HA-CO<sub>2</sub>. Ces pics ne sont donc pas spécialement plus affectés que les autres espèces protonées de l'échantillon par la carbonatation par voie gazeuse. Nous verrons par la suite si ces espèces sont présentes dans SiHA-1000-CO<sub>2</sub>.

### 3) RMN multidimensionnelle <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P

La Figure CIV-21, ci-après, présente une carte RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P HETCOR CP MAS enregistrée pour SiHA-CO<sub>2</sub>. Nous n'observons qu'une seule corrélation entre les sites des protons à 0,0 ppm et ceux des phosphores à 3 ppm, caractéristiques de la structure apatitique. Aucune corrélation mettant en jeu les protons à 5,2 ppm ou les phosphores liés au pied de pic observé sur la Figure CIV-18 n'est observée contrairement à SiHA (Chapitre III – Section II/ - 3) Figure CIII-8).

La forme de la tache est à remarquer, en effet, le long de la voie <sup>1</sup>H (dimension indirecte), nous observons un étalement asymétrique. L'étalement est situé entre 0,5 et 1 ppm, zone du pic de faible intensité situé à 0,8 ppm. Néanmoins, dans le spectre RMN <sup>1</sup>H simple

impulsion de SiHA-CO<sub>2</sub>, l'espèce en question était en faible quantité, trop peu pour générer un tel étalement de la tache. Une autre origine est donc à trouver, mais nous n'avons pas d'hypothèses réalistes à ce stade.

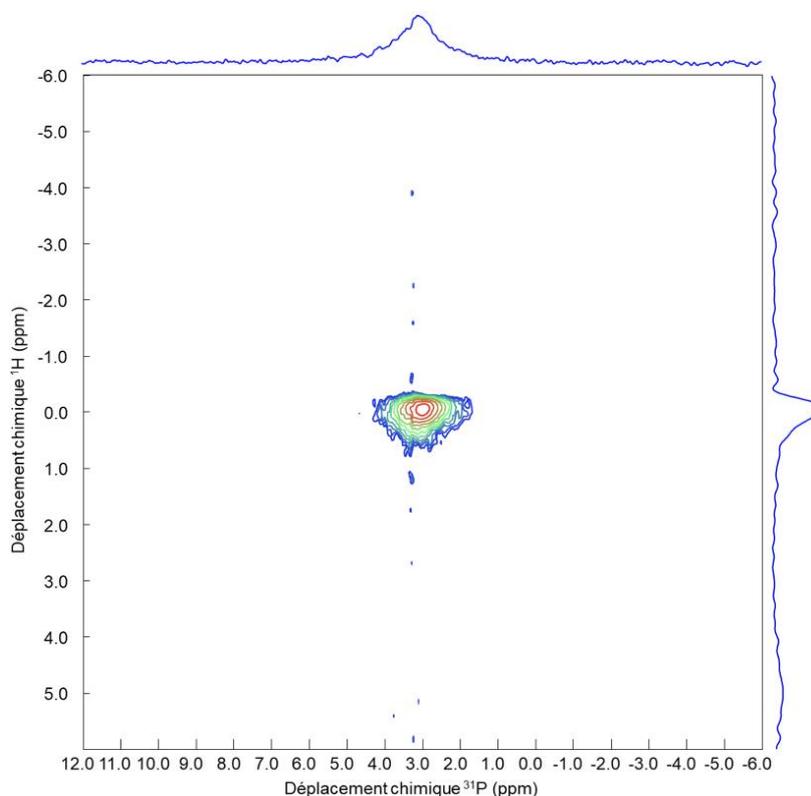


Figure CIV-21 – Carte 2D <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P HETCOR CP MAS de l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>  
D1 = 3s ; NS = 48 ; NT = 500 ; LB(<sup>31</sup>P) = 15 Hz

#### 4) RMN <sup>29</sup>Si MAS et CP MAS

La Figure CIV-22 présente les spectres RMN <sup>29</sup>Si MAS simple impulsion de SiHA et SiHA-CO<sub>2</sub>.

La première remarque porte sur le rapport signal/bruit qui est bien inférieur dans le cas de SiHA-CO<sub>2</sub>. En effet, tout comme dans le cas des hydroxyapatites silicatées (Chapitre III Sections II et III) où les expériences de RMN <sup>29</sup>Si simple impulsion MAS étaient quantitatives, nous observons une vraie diminution du signal <sup>29</sup>Si. Cette réduction n'est pas justifiée puisque nous avons au contraire, une augmentation du taux de silicates calculé par analyse Rietveld pour SiHA-CO<sub>2</sub> (3,67%) par rapport à SiHA (1,17%).

Ce spectre présente une similitude avec les résultats obtenus pour l'échantillon SiHA, avec un signal centré sur le déplacement chimique  $\delta_{29\text{Si}} = -71,2$  ppm, et correspondant de nouveau aux siliciums des ions silicates présents dans la phase apatitique.

Les signaux observés dans le cas de SiHA, dans la zone -100/-110 ppm et correspondant à l'existence de domaines de silice amorphe, ne sont pas observés ici de manière évidente, même si le fort bruit existant sur le spectre ne peut permettre d'en exclure la présence en faible quantité. Nous remarquons que la largeur de raie de SiHA-CO<sub>2</sub> est

plus importante que celle de SiHA (449 Hz pour SiHA-CO<sub>2</sub> contre 283 Hz pour SiHA). Ce résultat laisse penser que, dans l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>, les ions silicates possèdent un ordre local moins important que dans SiHA.

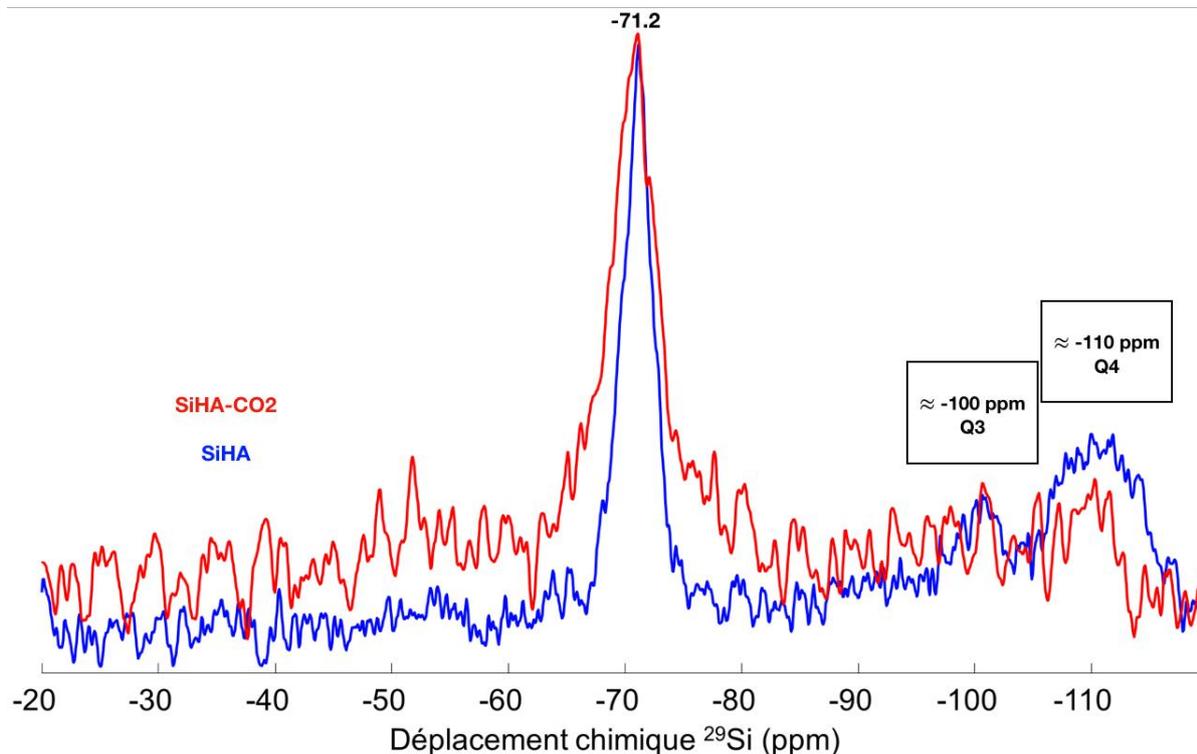


Figure CIV-22 – Spectre RMN <sup>29</sup>Si simple impulsion MAS des échantillons SiHA et SiHA-CO<sub>2</sub>

Si nous comparons les intégrales des pics apatitiques des spectres <sup>29</sup>Si simple impulsion des échantillons SiHA et SiHA-CO<sub>2</sub>, nous observons une diminution de l'intégrale de ce pic après la carbonatation (34k u.a. pour SiHA contre 22k u.a. pour SiHA-CO<sub>2</sub>). Cette différence est extrêmement surprenante, même en tenant compte des facteurs d'incertitudes comme le bruit ou la légère différence de masse entre les rotors de chaque échantillon. En effet, il est difficile d'imaginer que les silicates présents dans les domaines de silice de SiHA (43k u.a.) et une partie des ions silicates d'ores et déjà substitués dans la structure de SiHA aient disparu lors de la carbonatation par voie gazeuse. Si nous reprenons les résultats de DRX (Section II/ 2) – c) indiquant un taux de substitution en silicate plus important dans SiHA-CO<sub>2</sub> que dans SiHA (3,7 % contre 1,2 %). La forte diminution de la quantité de silicium dans SiHA-CO<sub>2</sub> est donc singulière. SiHA-1000 ne présentait pas de réduction de la quantité de siliciums détectés, ce qui indiquait que le traitement à haute température n'est pas responsable de cette diminution. Le seul paramètre différent est le fait que des carbonates soient introduits. La seule explication possible, bien qu'improbable au vu des quantités respectives de chaque noyau, est donc un départ des ions silicates de SiHA-CO<sub>2</sub> remplacés par des ions carbonate.

Les résultats d'une expérience de RMN <sup>1</sup>H→<sup>29</sup>Si CP MAS enregistrée pour l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub> pour un temps de contact de 10 ms sont présentés sur la Figure CIV-23.

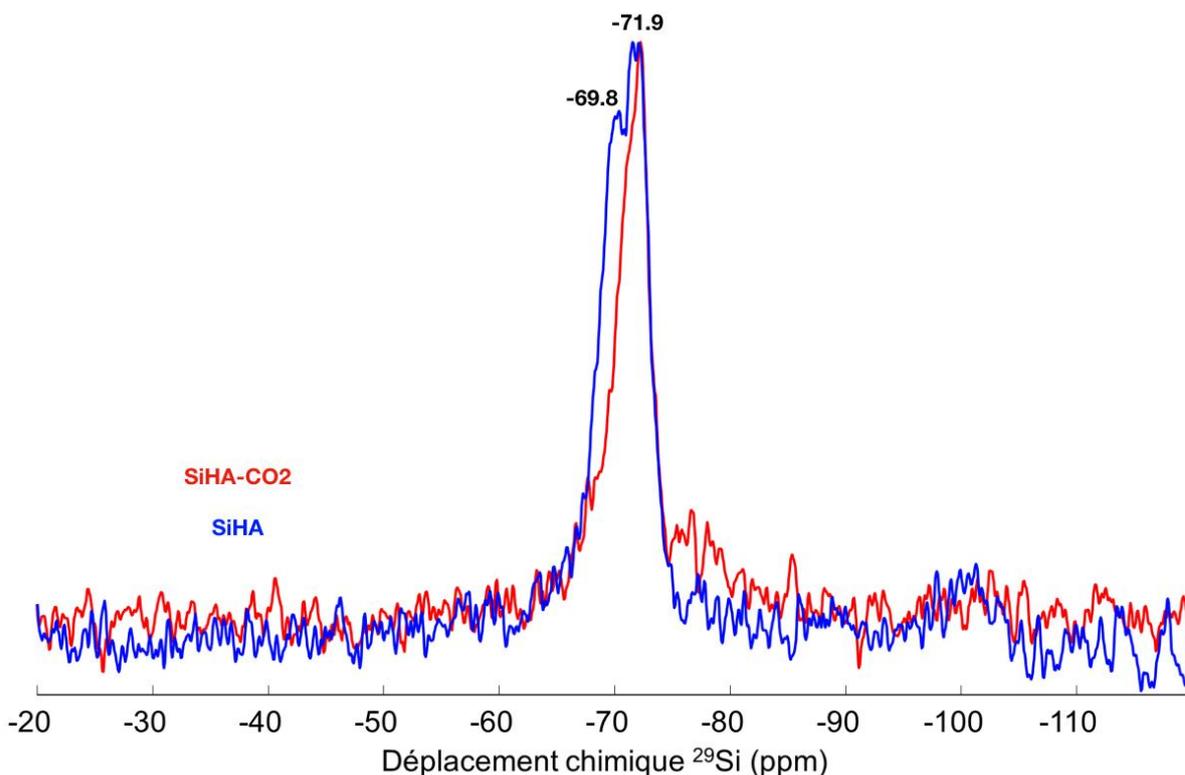


Figure CIV-23 – Spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS de SiHA et SiHA-CO2  
 D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 1000

Contrairement à l'échantillon SiHA, où le spectre RMN CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  nous montrait, compte tenu de sa dissymétrie, la présence de deux composantes, ce n'est pas une évidence pour cet échantillon. Le rapport signal/bruit étant assez faible, les simulations réalisées sur ces spectres n'ont pu nous permettre de tirer des conclusions quant aux caractéristiques des composantes semblant se dessiner sur le spectre de la Figure CIV-23.

### 5) RMN $^{13}\text{C}$ MAS et $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS

Nous observons de manière directe sur la Figure CIV-24, présentant le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  simple impulsion MAS de SiHA-CO2, que l'écrasante majorité des ions carbonates qui se sont substitués dans la structure apatitique l'ont fait en site B. La très faible proportion du signal  $^{13}\text{C}$  pour les sites A ( $\delta_{^{13}\text{C}} = 166,0$  ppm) ne reflète pas les résultats observés en spectroscopie IR montrant un rapport moins écrasant pour les substitutions en site B ( $\delta_{^{13}\text{C}} \in [167,0 ; 171,0]$  ppm).

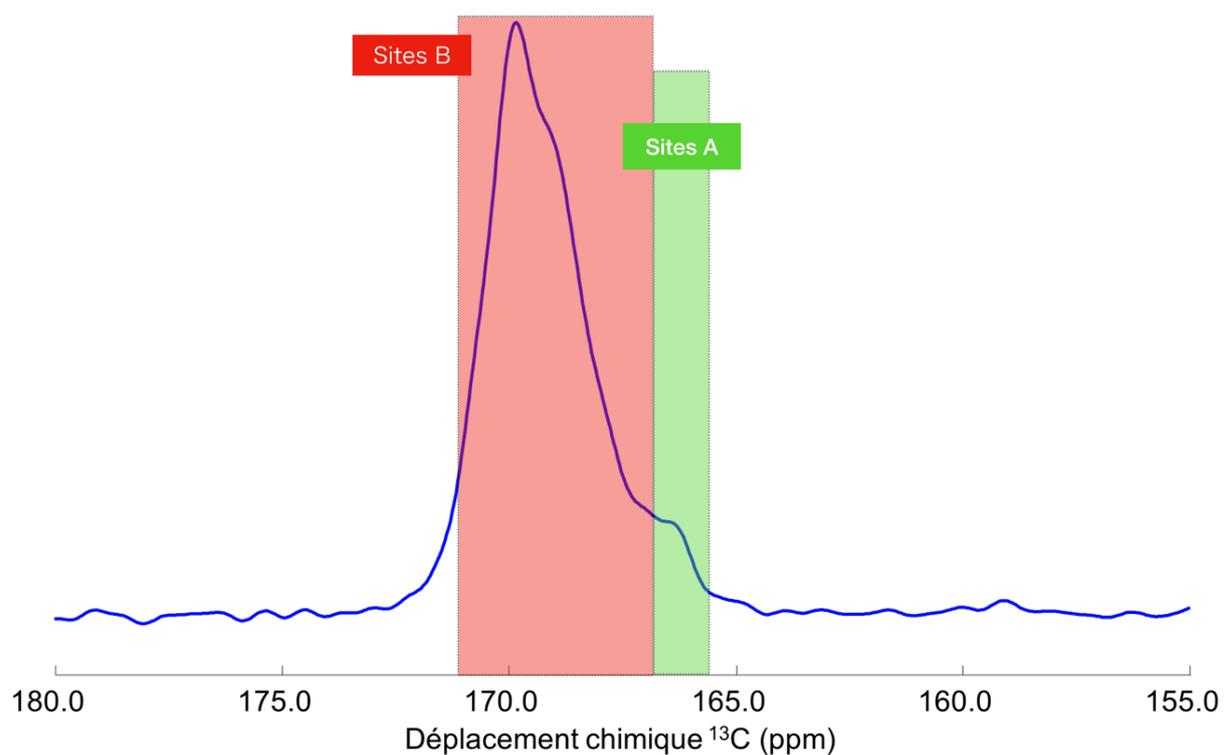


Figure CIV-24 – Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  simple impulsion MAS de SiHA-CO<sub>2</sub>  
 D1 = 60s ; NS = 600 ; P15 = 10ms

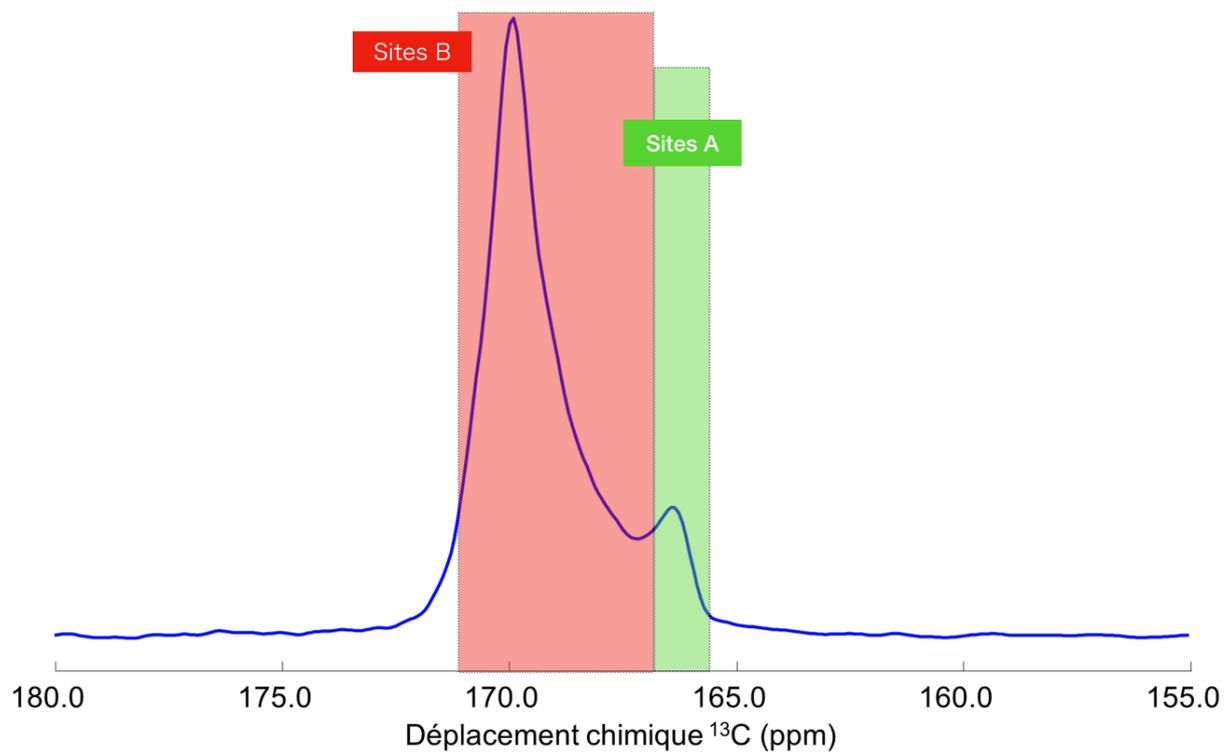


Figure CIV-25 – Spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP MAS de SiHA-CO<sub>2</sub>  
 D1 = 20s ; NS = 4000 ; P15 = 10ms

Comme évoqué lors du Chapitre I (Section IV – 1), la séquence de CP MAS (Figure CIV-25) ne peut être interprétée de manière quantitative, mais seulement de manière qualitative. Ici, nous remarquons bien la présence à la fois des sites A et B, confirmant la présence devinée sur la Figure CIV-24 du signal des sites A.

## 6) Conclusions

Nous retrouvons bien une HA carbo-silicatée, la présence de carbonates étant confirmée par spectroscopie IR. La RMN  $^{13}\text{C}$  nous a permis de déterminer que le site majoritaire (Taux > 99%) de substitution des ions carbonates est le site B contrairement aux attentes.

La RMN  $^{29}\text{Si}$  a montré la présence de deux espèces d'ions silicates de déplacements chimiques – 71,2 ppm et - 72,3 ppm que nous pouvons associer aux deux composantes étudiées au cours du Chapitre III (Sections II et III). Ces deux espèces semblent proches des protons de l'apatite puisque les deux signaux sont observés en CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ . Nous retrouvons, *a priori*, une espèce déjà observée précédemment (silicate protoné) et une seconde, de caractéristiques proches de celle de la seconde composante observée dans le Chapitre III (Sections II et III).

## IV. Caractérisation par RMN en phase solide de l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub>

Nous allons maintenant observer l'impact de cette carbonatation sur l'échantillon déjà calciné à 1000°C, en étudiant SiHA-1000-CO<sub>2</sub>.

### 1) RMN $^{31}\text{P}$ MAS et $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ MAS

La Figure CIV-26 ci- après montre une comparaison intéressante entre les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> et de SiHA-1000. En sus du pic principal des phosphates apatitiques à 3,0 ppm, nous observons sur le spectre de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, un nouveau signal bien distinct vers 5,9 ppm non présent dans le spectre de SiHA-1000, ni d'ailleurs dans celui de SiHA-CO<sub>2</sub> (Section III – 1) du présent Chapitre). Deux attributions sont possibles au stade actuel. Soit ce pic est représentatif d'une nouvelle espèce d'ions phosphates particulière à ces traitements thermiques, soit il correspond à une modification du signal précédemment observé dans les précédents échantillons silicatés et carbo-silicatés où nous observions un signal vers 4,8 ppm. Cette dernière hypothèse impliquerait une modification de l'environnement phosphate, précédemment caractérisé (Chapitre III – Section V), uniquement par l'introduction des ions carbonates puisque le traitement thermique à 750°C ne peut-être à l'origine de modification étant donné que l'échantillon SiHA-1000 a été traité à 1000°C et ne présentait pas ce signal à 5,9 ppm.

Quant à la largeur de raie, elle est légèrement inférieure pour SiHA-1000, ce qui suggère que l'ordre local autour des phosphates n'est probablement que peu modifié lors de la carbonatation par voie gazeuse.

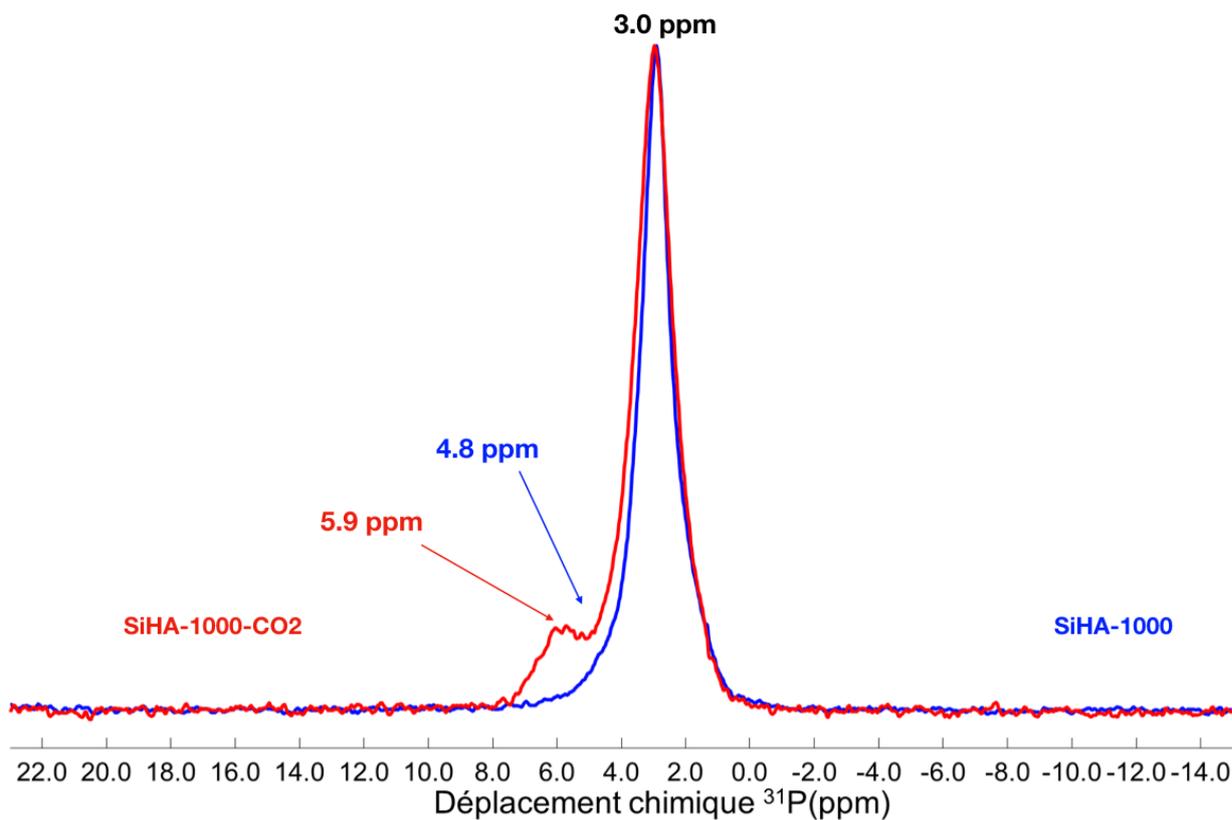


Figure CIV-26 – Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  simple impulsion MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>

La Figure CIV-27 présente la comparaison des spectres RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>.

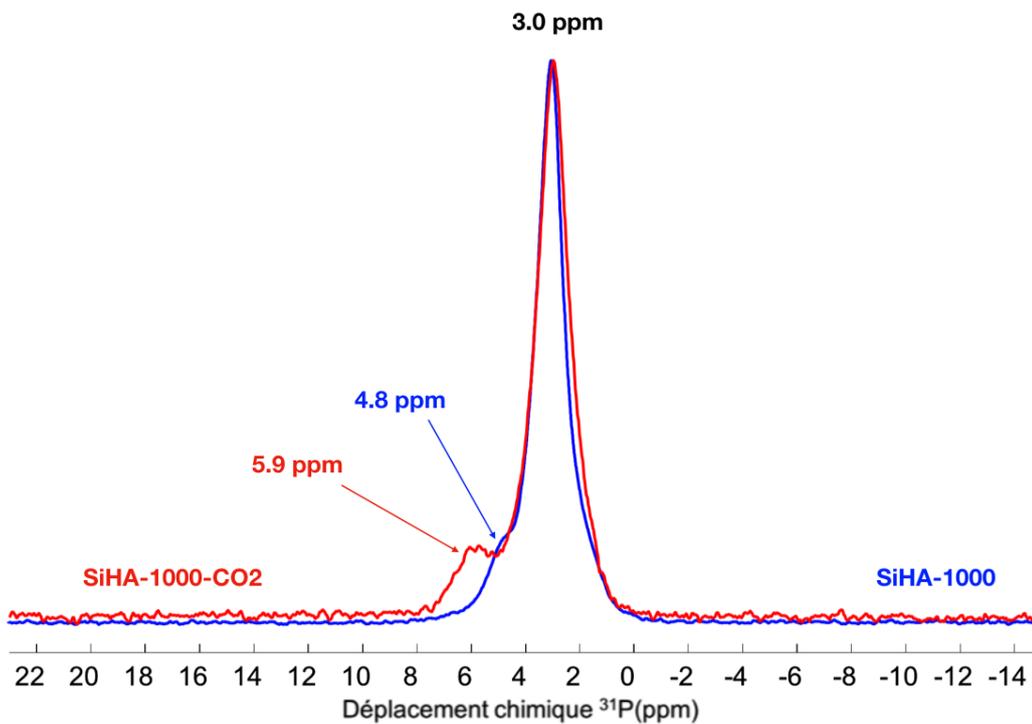


Figure CIV-27 – Spectres  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>

Nous observons, comme dans le cas du spectre impulsion, un second pic situé vers 5,9 ppm dans le cas de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. À cause du recouvrement possible du pic principal à  $\delta_{31P} = 5,9$  ppm par le second pic phosphore, nous ne pouvons déterminer -de manière certaine- si la composante phosphore observée pour SiHA et SiHA-1000 à  $\delta_{31P} = 4,8$  ppm est présente ou non.

## 2) RMN <sup>1</sup>H MAS et <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P D-HMQC MAS

### a) RMN MAS <sup>1</sup>H

La Figure CIV-28 présente les spectres RMN <sup>1</sup>H simple impulsion MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000.

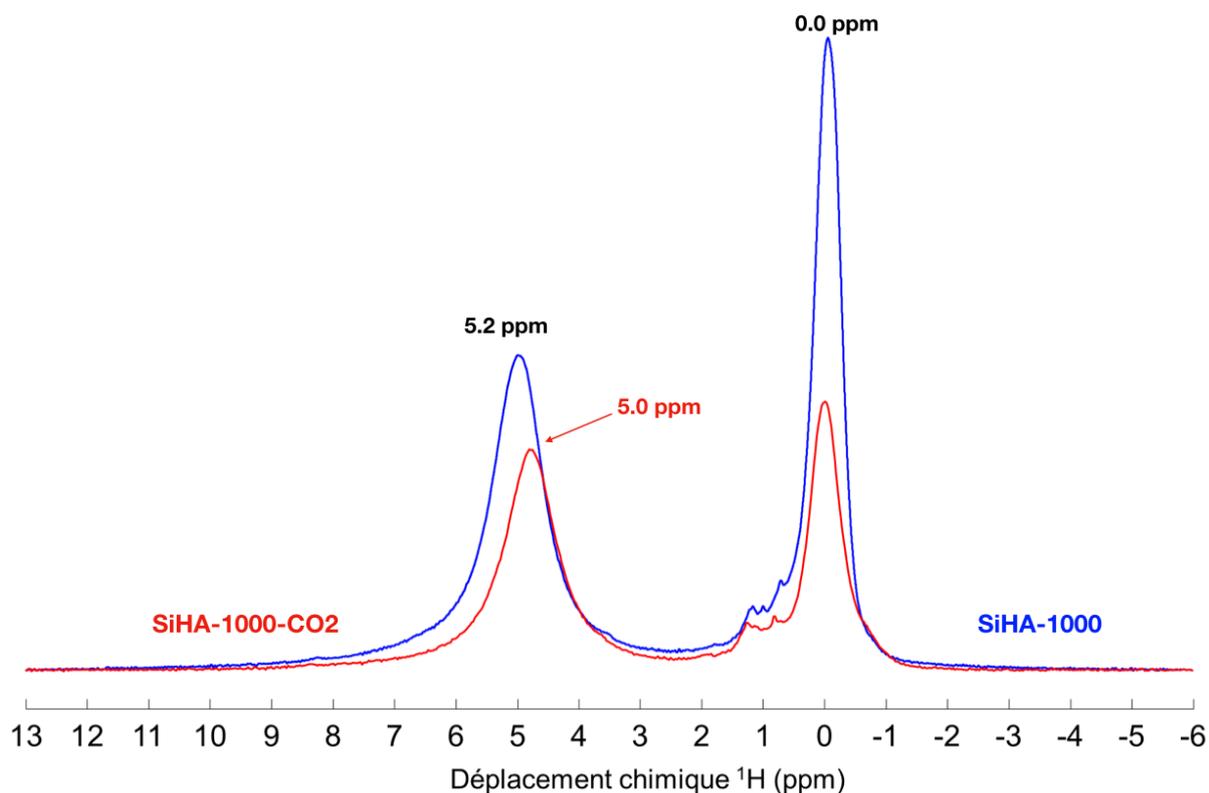


Figure CIV-28 – Spectres RMN <sup>1</sup>H simple impulsion MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (rouge) et de SiHA-1000 (bleu)

D1 = 5s ; NS = 16 ; DS = 4

Nous observons de nouveau le pic des protons classiques des hydroxyles des colonnes à  $\delta_{1H} = 0,0$  ppm, mais avec une aire bien moins importante. Comme précédemment, pour les échantillons silicatés et carbo-silicatés, ces spectres RMN MAS <sup>1</sup>H simple impulsion sont quantitatifs et comparables les uns aux autres (voir discussion Chapitre III – Section III – 2)). Nous observons alors une forte chute du signal des protons classiques ( $\delta_{1H} = 0,0$  ppm), pouvant traduire soit des carbonatations sur les sites A (observée en IR), soit la création de lacunes sur les sites hydroxyles le long des colonnes.

Comparativement à SiHA-1000, SiHA-1000-CO<sub>2</sub> présente un pic situé à 5,0 ppm au lieu de 5,2 ppm. La diminution observée de l'aire du signal à 5,0 ppm, peut correspondre à la fois au départ de l'eau adsorbée restante dans SiHA-1000 (cf. Chapitre III – Section III)

avant la carbonatation par voie gazeuse et/ou la réduction de la quantité de protons liés aux ions silicates dont le déplacement chimique proton vaut  $\delta_{1H} = 5,2$  ppm.

La Figure CIV-29 ci-après présente la comparaison des quatre spectres RMN  $^1H$  simple impulsion MAS des échantillons avant (SiHA et SiHA-1000) et après carbonatation (SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-CO<sub>2</sub>-1000).

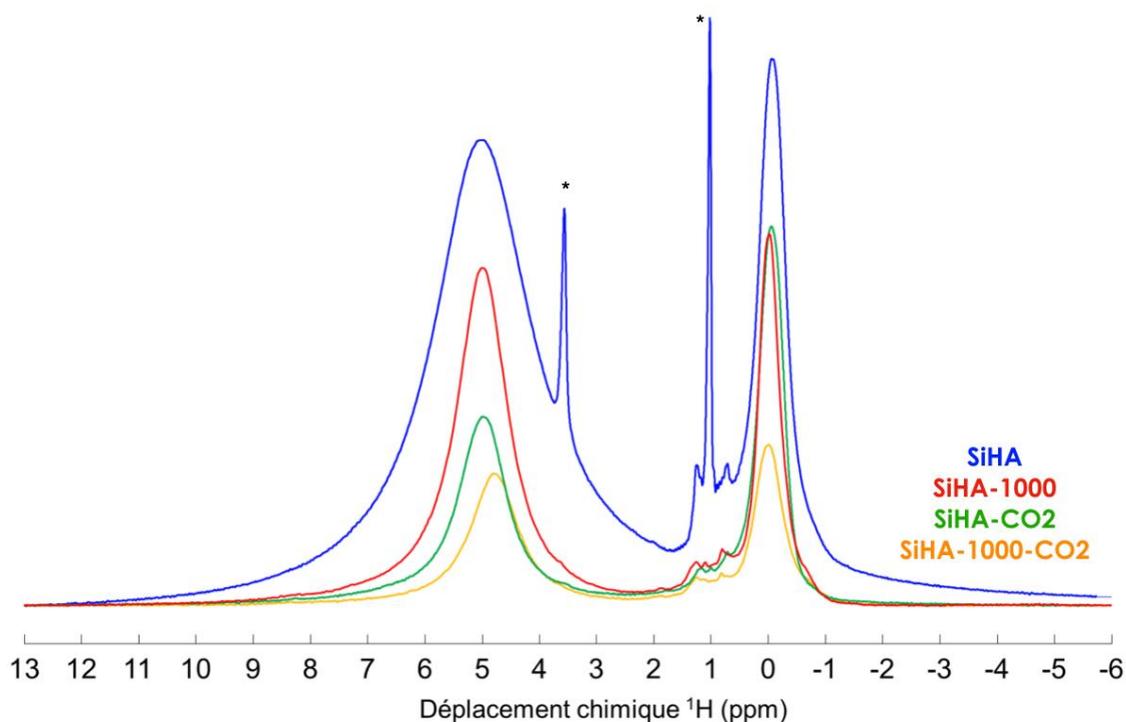


Figure CIV-29 – Spectres RMN  $^1H$  simple impulsion MAS des échantillons silicatés (SiHA et SiHA-1000) et carbo-silicatés (SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>).  
D1 = 5s ; NS = 16 ; DS = 4

Nous remarquons que de manière logique, les traitements thermiques à 1000°C et/ou à 750°C lors de la carbonatation entraînent une diminution des quantités de protons présents dans les échantillons. La diminution du signal vers 5 ppm est sans doute liée au départ des molécules d'eau adsorbée ; mais comme vu pour les échantillons silicatés, ce signal est dû aussi en partie à des protons liés à la substitution en silicates, et que nous avons associé à des sites silanol Si-OH.

Des spectres RMN  $^1H$  ont été enregistrés avec une séquence de spinlock (Figure CIV-30) afin d'éliminer le signal dû aux molécules d'eau adsorbées caractérisées par des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1H)$  plus courts (environ 500 $\mu$ s pour l'eau adsorbée et plus de 50ms pour les protons apatitiques). Nous pouvons comparer les résultats pour ce temps de verrouillage spécifique ( $T_{verr} = 14$  ms) afin d'avoir une première idée des rapports entre composantes. Afin de pouvoir quantifier précisément chacune des espèces protonées dans chaque échantillon, la stratégie serait de réaliser une série d'expériences RMN de type spinlock sur les échantillons silicatés et carbo-silicatés dans les mêmes conditions (réglages, masse d'échantillon...), d'extraire les valeurs de  $T_{1\rho}$  de ces mesures et de comparer les aires corrigées par le  $T_{1\rho}$  (de la même manière que dans la partie IV du

Chapitre III) de chacune des composantes pour les différents échantillons. Nous pourrions alors comparer de manière quantitative les variations des quantités de protons liés aux ions silicates en fonction des échantillons. Pour l'heure, seul l'échantillon SiHA-1000 possède ce type de résultats.

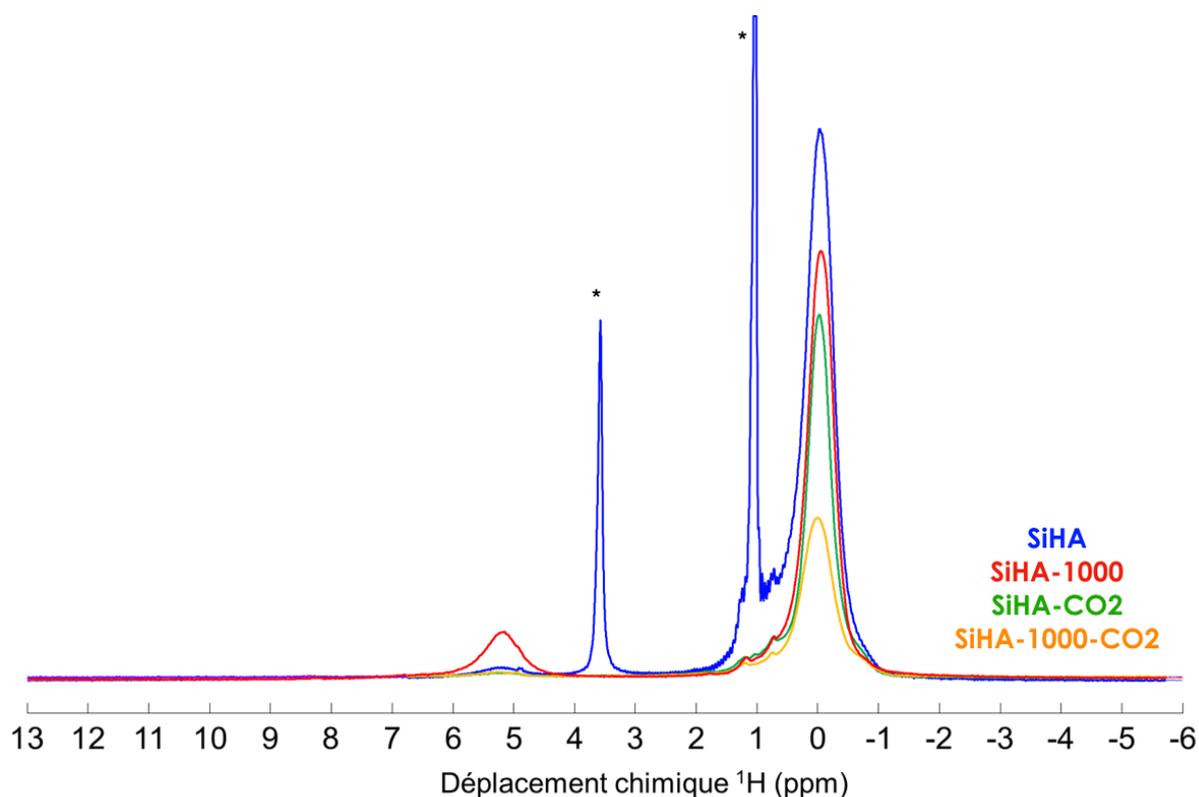


Figure CIV-30 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  spinlock MAS des échantillons silicatés (SiHA et SiHA-1000) et carbo-silicatés (SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>).

\* : présence d'éthanol ; D1 = 5s ; NS = 2000 ; DS = 16

Nous remarquons une nette diminution de l'intensité de la composante à 5 ppm attribuée à des Si-OH dans le cas de l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub> et dans une moindre mesure pour l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub> par rapport à son échantillon parent SiHA. Ceci suggérerait une diminution de la quantité de groupes Si-OH, qui pourraient réagir avec les carbonates. Cette hypothèse semble être plausible, puisque nous avons vu au Chapitre III (Section III) que l'environnement des ions silicates protonés était largement favorisé par le traitement thermique à 1 000°C. La différence de principe entre la calcination à 1 000°C et la carbonatation par voie gazeuse à 750°C est justement l'introduction d'ions carbonates. Nous reviendrons sur cette hypothèse par la suite.

#### b) RMN D-HMQC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$

La carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS (Figure CIV-31) enregistrée pour SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, présente bien, comme pour SiHA-1000, une corrélation forte entre les protons classiques ( $\delta_{^1\text{H}} = +0,1$  ppm) et les phosphores classiques ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 2,8$  ppm) de la structure apatitique. Mais, contrairement à SiHA-1000 (Figure CIII-19), nous observons une corrélation mettant en jeu les protons des silicates protonés ( $\delta_{^1\text{H}} = 5,2$  ppm) mais tout juste au-dessus du niveau du bruit comme le montre l'insert de la Figure CIV-31. Aucune corrélation n'est observée pour les nouveaux phosphates observés sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  MAS simple

impulsion (Figure CIV-26) ou celui du spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS vers 6,8 ppm (Figure CIV-27). Ceci suggère que ces environnements phosphores/protons ne sont plus présents en quantité suffisante pour être détecté par RMN multidimensionnelle après carbonatation par voie gazeuse. Cela est cohérent avec l'hypothèse de la réaction des silicates protonés avec les carbonates (réduisant donc la quantité de proton détectable) avancée dans la partie précédente.

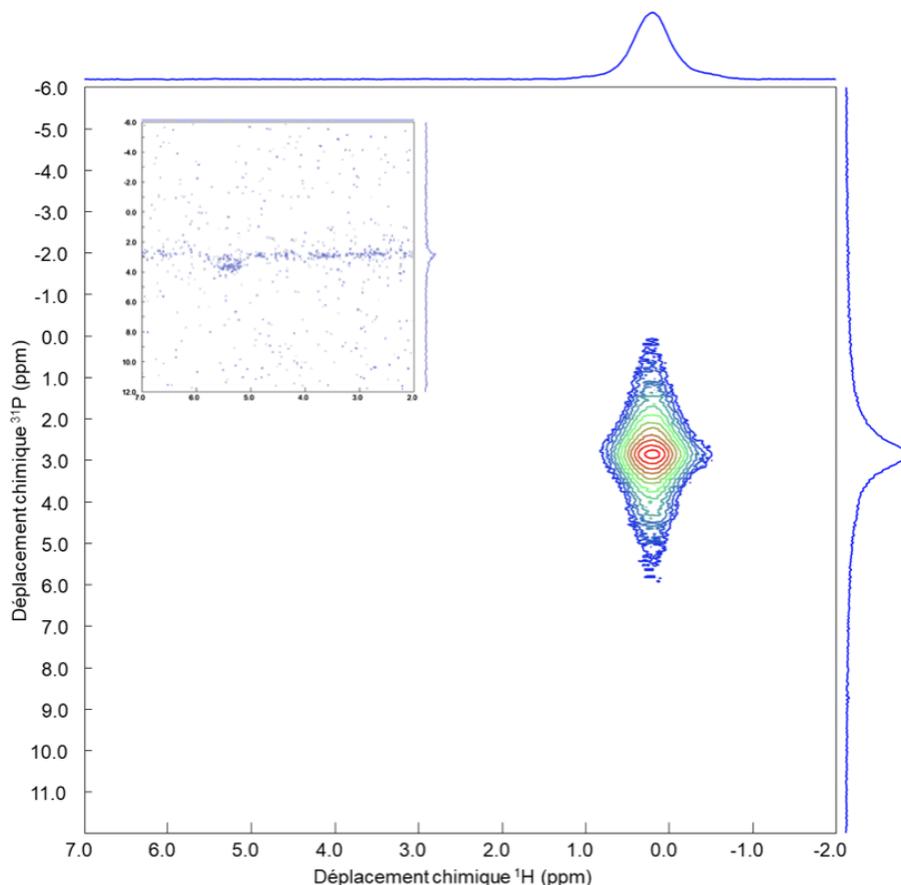


Figure CIV-31 – Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS de SiHA-1000-CO2  
 D1 = 5s ; NS = 32 ; NT = 350 ; PLW11 = 14,1W ; LB( $^{31}\text{P}$ ) = 10 Hz

### 3) RMN $^{29}\text{Si}$ MAS et hétéronucléaire $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ MAS

#### a) RMN 1D $^{29}\text{Si}$ MAS

La Figure CIV-32 montre le spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  simple impulsion de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO2.

Nous remarquons la présence d'un nombre d'environnements silicatés plus important que dans n'importe quel autre échantillon silicaté déjà étudié. Nous pouvons distinguer au moins trois composantes vers -68,5 ppm, -71,8 ppm et -73,6 ppm.

La Figure CIV-33 présente les spectres de RMN MAS CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  pour un temps de contact de 10 ms, optimal, de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO2

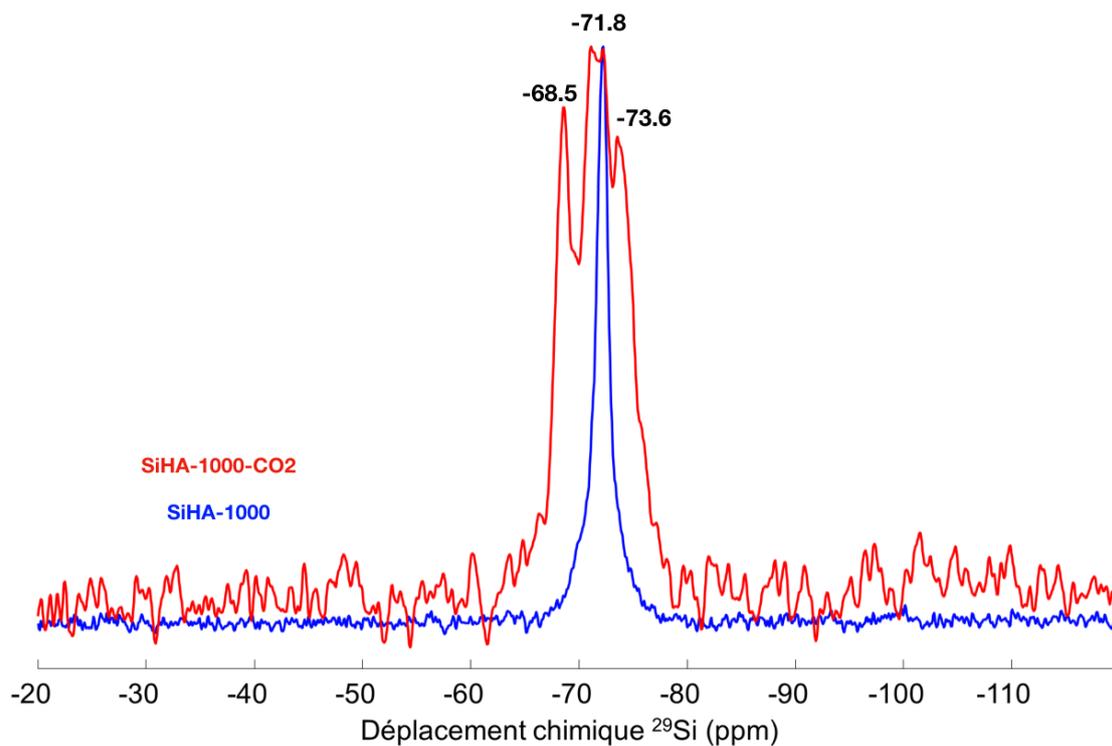


Figure CIV-32 – Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  simple impulsion MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO2  
 D1 = 600s ; NS = 84 ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 30 Hz

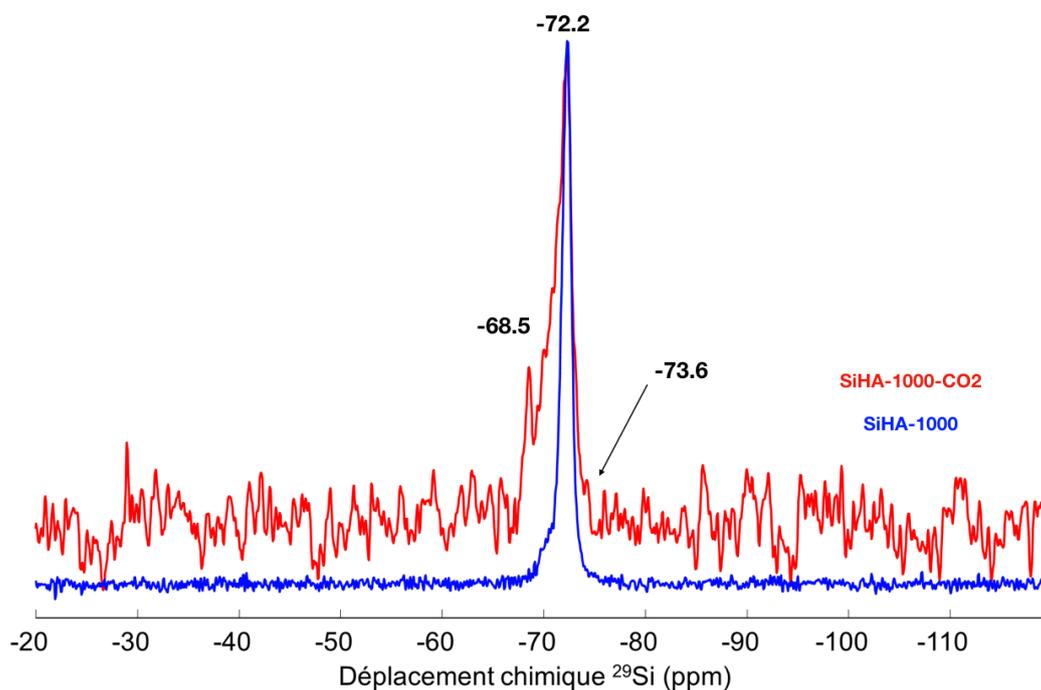


Figure CIV-33 – Spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS de SiHA-1000-CO2  
 D1 = 5s ; P15 = 10ms ; NS = 1000 ; LB( $^{29}\text{Si}$ ) = 30 Hz

À l'instar du spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS simple impulsion présenté Figure CIV-32, l'échantillon SiHA-1000-CO2 présente un spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  très bruité. Ce bruit traduit une réduction de la quantité d'ions silicates au sein de la phase apatitique après la carbonatation par voie gazeuse.

La seconde concerne le pic fin à - 72,2 ppm, correspondant à l'environnement silicium des ions silanols (cf. Chapitre III). Si leur présence peut surprendre à première vue, au vu de la faible proportion de protons caractéristiques de ces ions ( $\delta_{1H} = 5,2$  ppm) en RMN  $^1H$  (Figure CIV-30), il est important de rappeler que l'expérience de RMN  $^1H \rightarrow ^{29}Si$  CP MAS n'est pas quantitative. Nous verrons par la suite, à l'aide de simulations du spectre RMN  $^{29}Si$  simple impulsion MAS quelle est la quantité estimée d'ions silicates silanols par rapport à la quantité totale substituée. Ce pic ( $\delta_{^{29}Si} = -72,2$  ppm) est accompagné d'un épaulement vers -71 ppm qui rappelle le signal asymétrique observé pour SiHA-CO2. Nous observons à nouveau la nouvelle composante de déplacement chimique silicium valant  $\delta_{^{29}Si} = -68,5$  ppm mais avec une intensité relative diminuée par rapport au spectre simple impulsion.

Quant à la seconde nouvelle composante du spectre simple impulsion à -73,6 ppm, elle est totalement absente, ce qui suggère que les silicates associés sont éloignés de protons. Si nous combinons ce résultat à ceux de différentes études portant sur la silicocarnotite [153, 154] donnant un déplacement chimique silicium caractéristique de la silicocarnotite ( $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$ ) vers  $\delta_{^{29}Si}^{silicocarnotite} = -73,6$  ppm, nous pouvons supposer que cet environnement silicate est déprotoné et peut s'apparenter à des domaines apatitiques possédant des lacunes en hydroxyles ou des ions carbonates substitués à la suite (peu plausible au vu du faible taux d'ions carbonates dans la structure). Cela expliquerait à la fois la disparition du signal silicium en CP  $^1H \rightarrow ^{29}Si$  MAS et le déplacement chimique similaire à celui de la silicocarnotite dont aucun pic caractéristique n'a été observé en DRX.

Afin de confirmer ces hypothèses, nous avons réalisé des simulations des spectres RMN  $^{29}Si$  simple impulsion MAS et  $^1H \rightarrow ^{29}Si$  CP MAS de SiHA-1000-CO2. Les deux simulations sont présentées sur les Figures CIV-34 et CIV-35 ci-après.

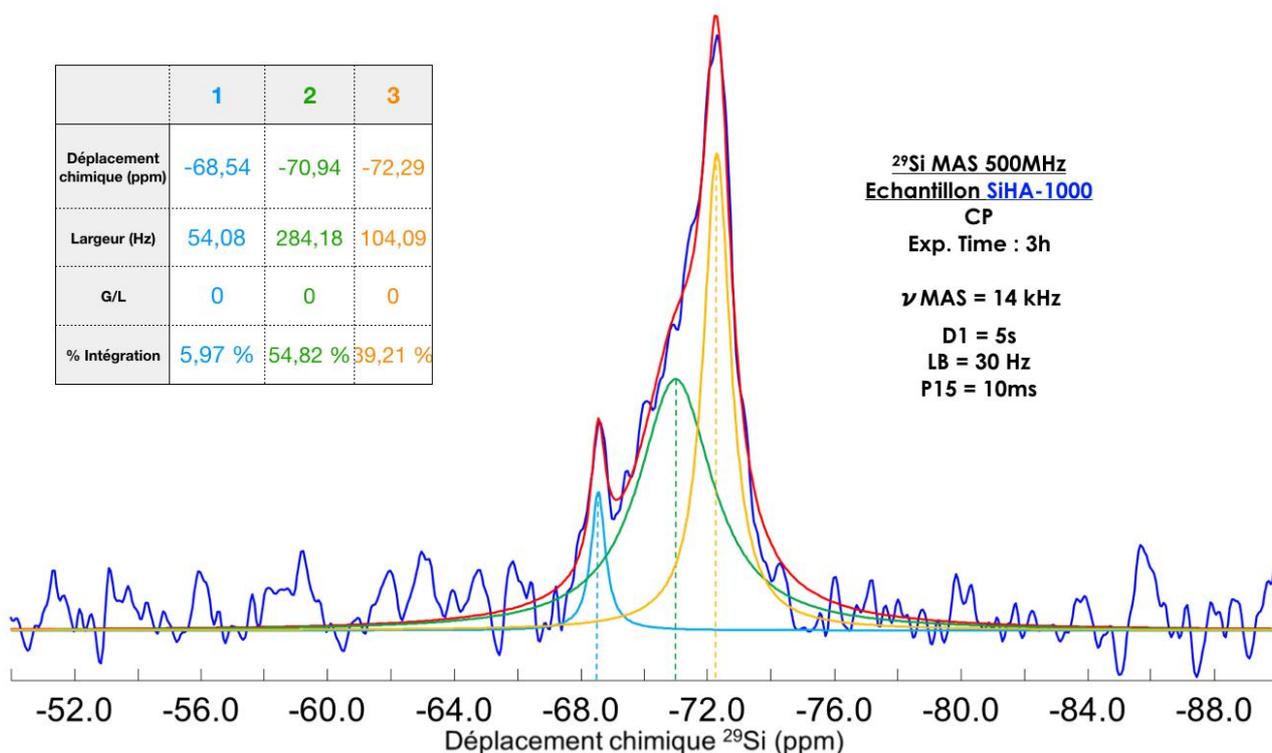


Figure CIV-34 – Simulation du spectre RMN  $^1H \rightarrow ^{29}Si$  CP MAS de SiHA-1000-CO2

La simulation présentée Figure CIV-34 semble indiquer la présence de trois composantes siliciums déjà connues. La composante 3 correspond aux siliciums des ions silicates protonés (ions silanols) largement étudiés dans le Chapitre III, puisqu'elles présentent les mêmes caractéristiques (largeur de raie réduite et déplacement chimique similaire).

La composante 2 s'apparente à la composante 1 observée dans les simulations de SiHA-1000, elle aussi étudiée dans le Chapitre III (Section III – 3) Figure CIII-17 & CIII-20). Nous rappelons d'ailleurs que dans la carte D-HMQC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de SiHA-1000 (Figure CIII-20), nous observons un épaulement le long de la voie proton laissant penser à une corrélation entre les protons classiques ( $\delta_{1\text{H}} = 0,0$  ppm) et des siliciums de déplacement chimique valant  $\delta_{29\text{Si}} \approx -71,1$  ppm. Nous avons alors émis l'hypothèse que ces siliciums correspondaient à cette même composante.

Enfin, la composante 1 s'apparente à la nouvelle composante observée dans spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  simple impulsion MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (Figure CIV-32). Cette composante n'existant pas dans le cas des échantillons silicatés (SiHA et SiHA-1000), nous pouvons conclure que son origine provient de la carbonatation par voie gazeuse et supposer une proximité entre ces sions silicates et les ions carbonates introduits.

À l'aide de ces données de simulation, nous allons simuler le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS simple impulsion de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, en ajoutant une composante située vers -73,6 ppm, puisque celle-ci disparaît complètement en RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS (Figure CIV-35).

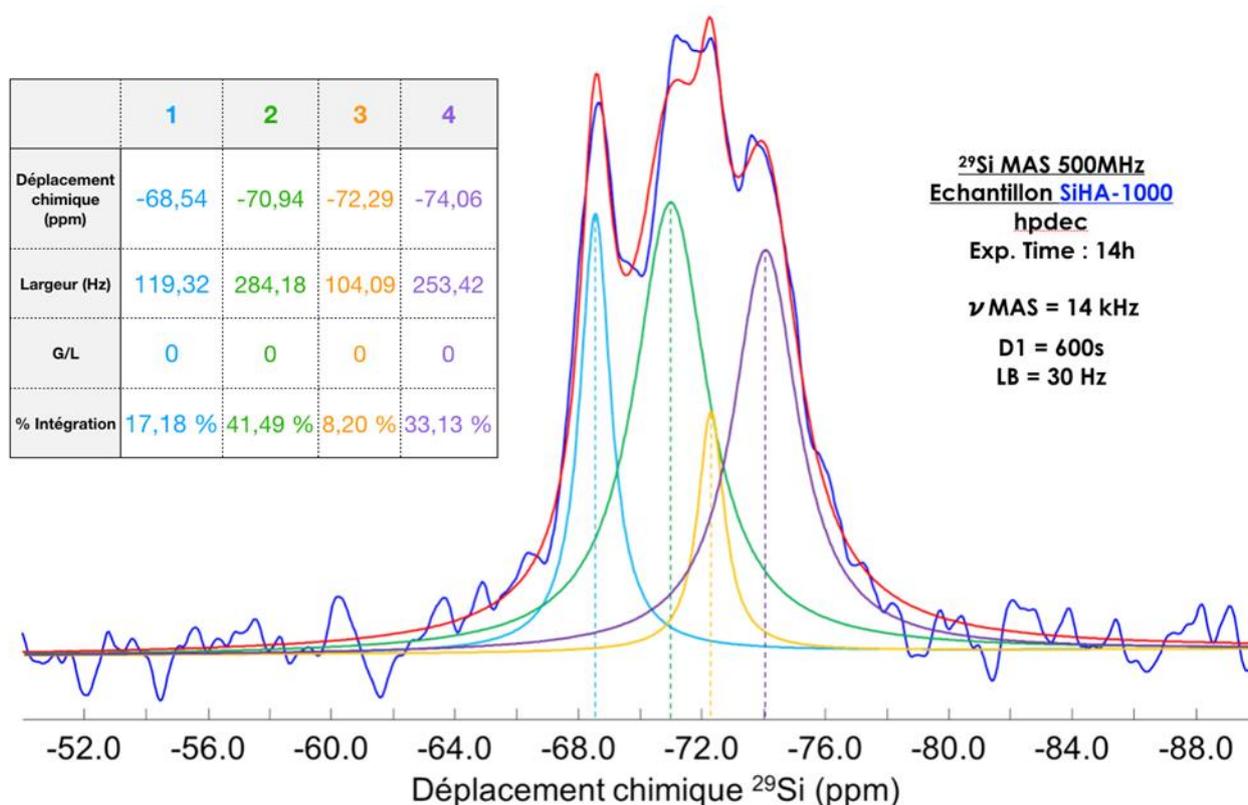


Figure CIV-35 – Simulation du spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS simple impulsion de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>

Nous effectuons un ajustement à quatre composantes plutôt bon malgré la présence de bruit sur le spectre. Une modification des caractéristiques des composantes ajustées sur

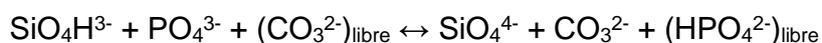
la simulation du spectre de CP MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (Figure CIV-34) est à noter, la largeur de raie de la composante 1 est passée de 54 Hz à 119 Hz. Nous avons fait le choix de modifier un paramètre du pic observé plutôt que de rajouter une cinquième composante.

Si nous comparons les composantes 1 à 3 à la simulation du spectre de RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (Figure CIV-34), nous observons 3 points.

Le premier est que la composante silicium représentant les silicates protonés (ions silanols, Composante 3,  $\delta_{^{29}\text{Si}} = -72,3$  ppm) est largement minoritaire (seulement 8,20 % des siliciums de l'échantillon). Ce résultat montre que l'environnement des silicates protonés n'est absolument pas favorisé et même au contraire « éliminé » par la carbonatation par voie gazeuse, puisque cette composante représentait plus de 85 % des silicium de l'échantillon SiHA-1000 (Figure CIII-18), avant la carbonatation par voie gazeuse. Précédemment, nous n'avions observé qu'une faible présence des protons caractéristiques de ces ions silanols ( $\delta_{^1\text{H}} = 5,2$  ppm) sur la Figure CIV-30. La faible quantité simulée de cette composante silicium, sur la Figure CIV-35, n'est pas en désaccord avec les résultats précédents. Effectivement, La quantité totale de silicium mesurée pour SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (environ 33k unités arb.) est presque divisée par 3 par rapport à SiHA-1000 (environ 84k unités arb.). La proportion d'ions silanols au sein de ce total des siliciums présents est elle-même divisée par 10 (8% dans SiHA-1000-CO<sub>2</sub> contre 85% dans SiHA-1000). Nous sommes donc en train de regarder une espèce, les ions silanols, qui est environ 30 fois moins présente dans SiHA-1000-CO<sub>2</sub> que dans SiHA-1000. Il est donc cohérent que la corrélation  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  caractéristique de ces ions silanols en RMN  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  D-HMQC MAS puisse ne pas être observée dans SiHA-1000-CO<sub>2</sub> (Figure CIV-31), au vu de sa « faiblesse » dans SiHA-1000 (Chapitre III – Section III – 3) Figure CIII-19).

Le second point porte sur la composante 2 ( $\delta_{^{29}\text{Si}} = -70,9$  ppm), que nous pouvons apparenter à l'environnement des ions silicates avec une lacune d'hydroxyle, étudié dans le Chapitre III (Section III – 3) et Section V – 2)). Ces siliciums sont majoritaires dans l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub> avec 41,49% des siliciums de l'échantillon, soit 2,8 fois plus que dans l'échantillon SiHA-1000 avant carbonatation par voie gazeuse. Nous pouvons donc en déduire que cet environnement silicate est favorisé par la carbonatation par voie gazeuse.

La troisième composante (composante 1,  $\delta_{^{29}\text{Si}} = -68,5$  ppm) représente 17 % des siliciums de l'échantillon. Cette composante, liée à la substitution par des ions carbonates au sein d'hydroxyapatites silicatées, peut correspondre à un environnement issu des ions silanols, initialement protonés dans SiHA-1000. Ceux-ci réagissent, lors de la carbonatation, avec les ions carbonates venant se substituer à l'ion phosphate adjacent impliqué dans la liaison hydrogène avec le proton de l'ion silanol. Le proton lié au silicate se lie alors à l'ion phosphate quittant la structure apatitique, selon le mécanisme :



L'ion carbonate s'est alors inscrit sur un site B (phosphate), à proximité directe de l'ion silicate qui est désormais déprotoné. La modification de l'environnement pourrait alors justifier la modification du déplacement chimique du silicium de cet ion silicate déprotoné

(passant de  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm à  $\delta_{29\text{Si}} = -68,5$  ppm). La réduction du signal en  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS de la nouvelle composante 1 à  $\delta_{29\text{Si}} = -68,5$  ppm, peut démontrer une certaine proximité aux protons pour ces siliciums mais avec une certaine distance tout de même au vu de la réduction du signal, d'où l'hypothèse du départ du proton de l'ion silanol. La réalisation d'une carte de RMN 2D triple résonance  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^{13}\text{C}$  Double CP MAS nous permettrait de confirmer cette hypothèse, malheureusement, le faible taux de présence d'ions carbonates et de silicates enrichis nous a empêché de réaliser cette expérience nécessitant un temps machine bien trop important (plusieurs dizaines de jours des tests préliminaires).

Enfin, la quatrième composante (composante 4) correspondant à des siliciums dans un environnement déprotoné. Cette composante représente une partie importante des siliciums de l'échantillon puisque le poids de la composante est calculé à environ 33 % des siliciums. La réalisation d'une carte de RMN 2D triple résonance  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^{13}\text{C}$  Double CP MAS nous permettrait aussi de conclure sur une possible proximité entre ces silicates et les ions carbonates substitués.

#### b) RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ HETCOR CP MAS

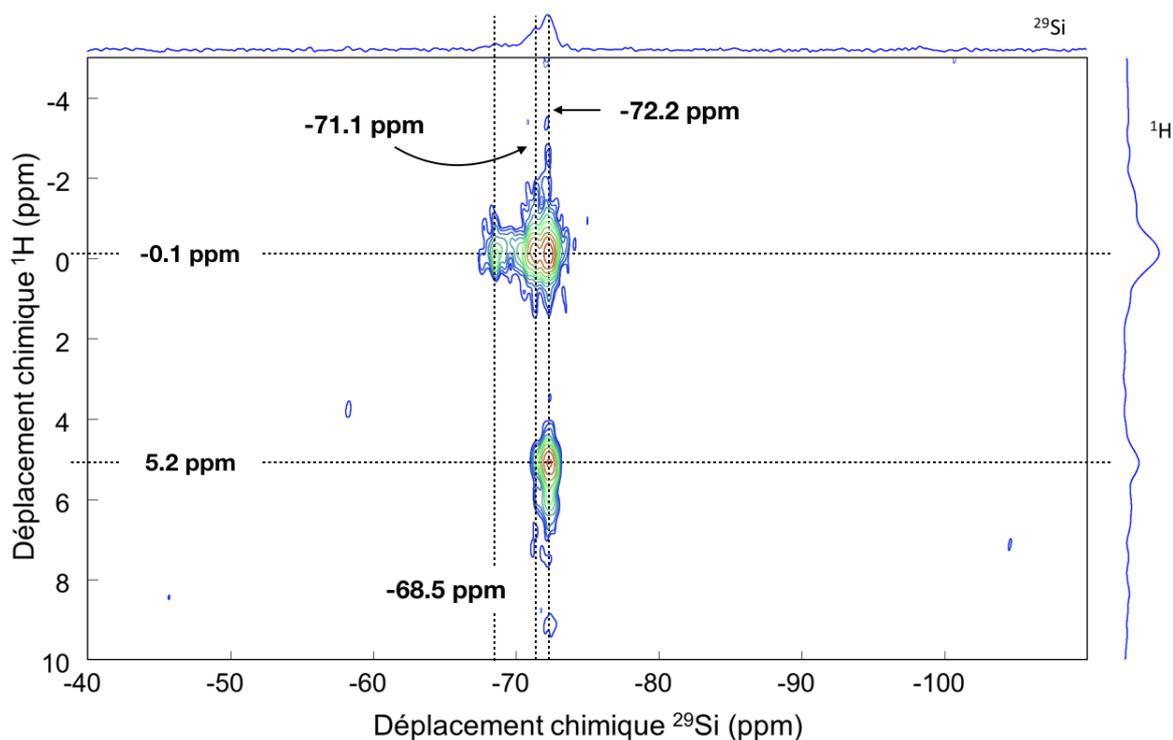


Figure CIV-36– Carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HETCOR CP MAS de SiHA-1000-CO2  
 $D1=5\text{s}$  ;  $NS = 624$  ;  $NT = 80$  ;  $P15=10\text{ms}$  ;  $LB(^{29}\text{Si}) = 25$  Hz &  $LB(^1\text{H}) = 15$  Hz

La carte HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  enregistrée sur SiHA-1000-CO2 et présentée sur la Figure CIV-36 est très informative et met en évidence plusieurs points importants.

Premièrement, deux taches de corrélation existent à ( $\delta_{1\text{H}} = -0,1$  ppm ;  $\delta_{29\text{Si}} = -72,2$  ppm) ainsi qu'à ( $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm ;  $\delta_{29\text{Si}} = -72,2$  ppm), déjà observées dans le cas de l'échantillon SiHA-1000. Elles permettent une nouvelle fois de confirmer la présence de groupements Si-OH dans l'échantillon carbo-silicaté SiHA-1000-CO2.

Deuxièmement, nous observons de manière plus nette, cette fois-ci, une tache de corrélation à ( $\delta_{1H} = -0,1$  ppm ;  $\delta_{29Si} = -71,1$  ppm). Les silicates impliqués dans cette corrélation correspondent à la composante 2 observée à la fois pour SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2. L'étude par modélisation DFT a montré que celle-ci pouvait être attribuée à des silicates dont la réaction de substitution a mis en jeu la création de lacunes d'hydroxyles dans les colonnes. Cette corrélation, et l'apparente absence d'autre corrélation pour ces silicates le long de la dimension proton, nous permettent de conserver l'hypothèse qu'ils soient à proximité d'hydroxyles des colonnes, mais à distance des protons de type Si-OH (ion silanol).

Troisièmement, une corrélation à ( $\delta_{1H} = -0,1$  ppm ;  $\delta_{29Si} = -68,5$  ppm) apparaît entre le nouveau type de silicates caractéristique des hydroxyapatites carbo-silicatés et les hydroxyles des colonnes. Nous pouvons compléter notre hypothèse sur cette composante (ion silanol transformé en ion silicate à proximité d'un ion carbonate) en indiquant qu'il semble que ces silicates soient donc à proximité des protons des hydroxyles des colonnes et non des protons des ions silanols. Le mécanisme de substitution décrit auparavant (au point 3 de la présente section) ne nécessite aucune compensation de charge, donc pas de création de lacune d'hydroxyle (justifiant ainsi la corrélation présente avec ces hydroxyles dans cette carte), ainsi que la différence de déplacement chimique par rapport aux autres composantes  $^{29}Si$ .

Enfin, comme attendu au vu des résultats de la RMN CP MAS  $^1H \rightarrow ^{29}Si$ , aucune corrélation mettant en jeu les silicates à  $-73,6$  ppm n'est observée.

Ces résultats très intéressants ont été complétés par l'enregistrement d'une carte RMN 2D  $^1H-^{29}Si$  D-HMQC MAS (Figure CIV-37) qui, par rapport à l'expérience HETCOR, ne doit montrer que les corrélations à courte distance entre les différents sites.

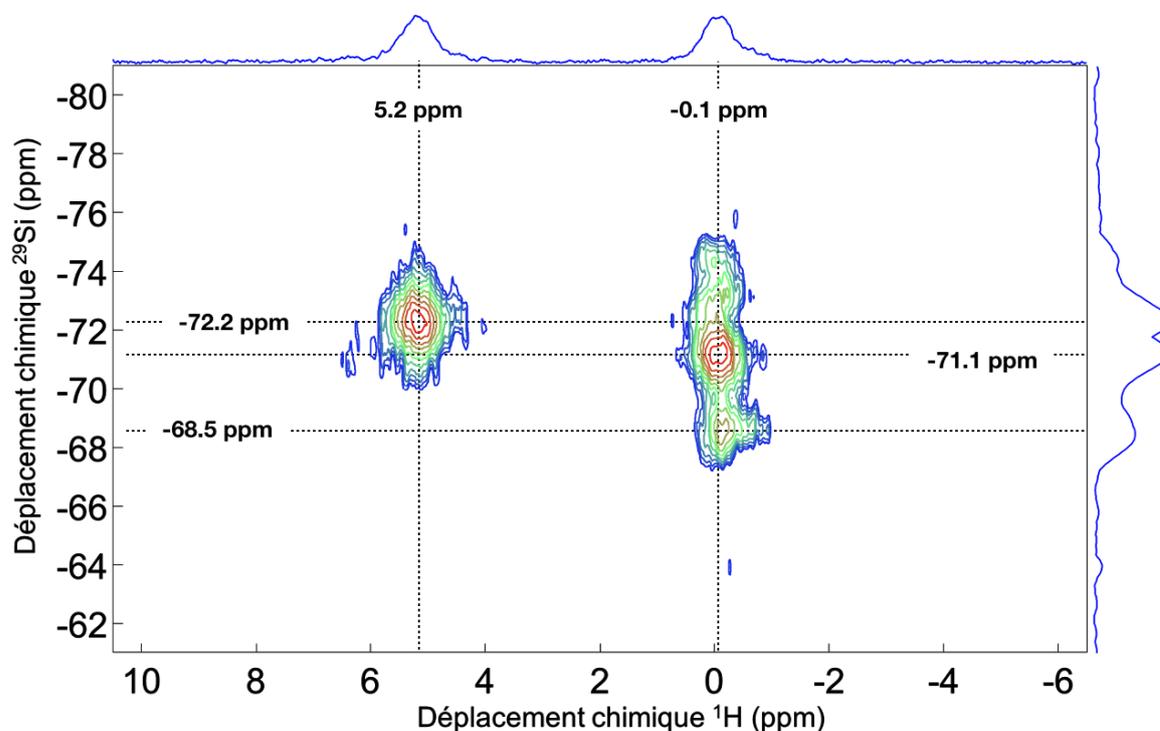


Figure CIV-37 – Carte RMN 2D  $^1H-^{29}Si$  D-HMQC MAS de SiHA-1000-CO2  
D1 = 5s ; NS = 100 ; NT = 128 ; L23=5 ; PLW11 = 12,6W ; LB( $^{29}Si$ ) = 25 Hz & LB( $^1H$ ) = 15 Hz

Nous remarquons que trois des quatre corrélations précédemment observées sur la Figure CIV-36 sont présentes. La corrélation manquante est celle entre les silicates de type Si-OH ( $\delta_{29\text{Si}} = -72,2$  ppm) et les protons des hydroxyles des colonnes ( $\delta_{1\text{H}} = -0,1$  ppm). Alors que cette corrélation apparaissait dans la carte D-HMQC de SiHA-1000 (Figure CIII-20), elle disparaît cette fois-ci, nous invitant à conclure que dans le cas de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>, les silicates de type Si-OH sont proches de lacunes en hydroxyles ou d'ions carbonates en sites A. De plus, nous avons vu précédemment que cet environnement était défavorisé par la substitution en ions carbonates et que ces siliciums ne représentaient qu'environ 8 % des siliciums de l'échantillon, réduisant mécaniquement l'intensité des taches de corrélation.

Cette carte D-HMQC, combinée à celle de l'HETCOR nous aura permis de confirmer les observations concernant la composante silicium des ions silicates protonés et celle des ions silicates à proximité de lacunes, toutes deux étudiés au cours du Chapitre III (Sections III et V).

#### 4) RMN $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS et $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ HETCOR CP MAS

Nous présentons deux expériences, une de type  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP MAS (Figure CIV-38), une seconde qui est une expérience RMN 2D HETCOR  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  MAS (Figure CIV-39) nous permettant d'observer les corrélations protons-carbones.

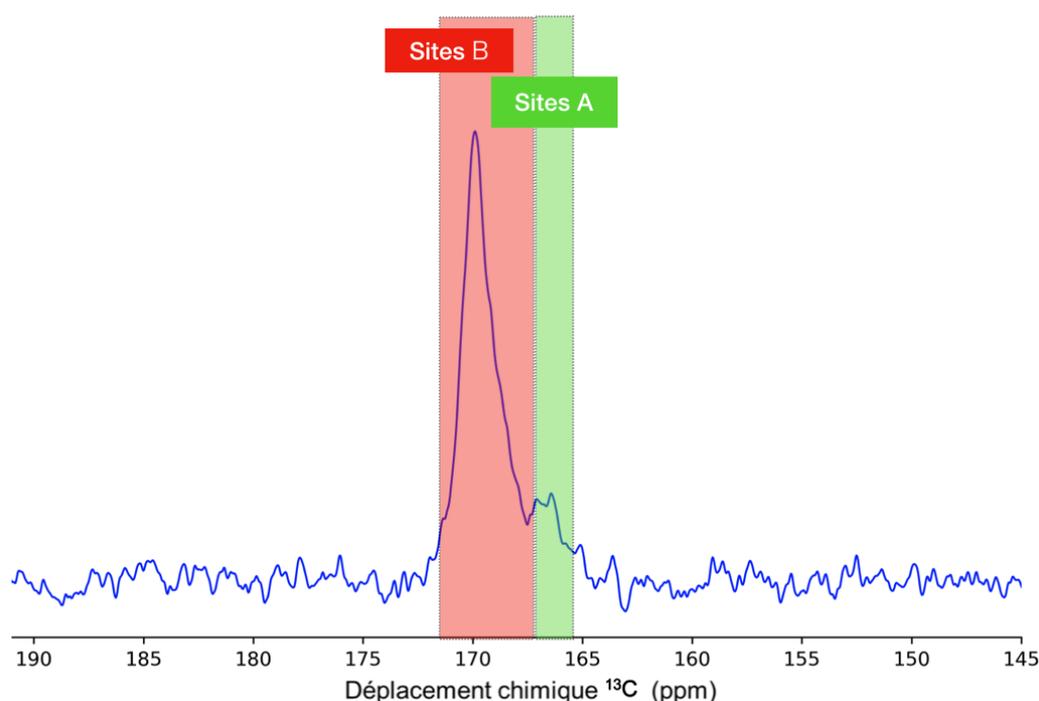


Figure CIV-38 – Spectre RMN  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>  
 D1=5s ; NS=1600 ; P15=10ms ; LB( $^{13}\text{C}$ )=40 Hz

La Figure CIV-38 qui présente le spectre RMN CP MAS  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ , nous renseigne sur les sites de substitution occupés par les ions carbonates dans l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. Nous remarquons directement que ce sont les sites B ( $\delta_{13\text{C}} \approx 170$  ppm) qui sont très majoritairement privilégiés, tandis que les sites A ( $\delta_{13\text{C}} = 166$  ppm) sont de très faible proportion. Ce résultat confirme ce que nous avons observé dans le cadre de l'étude de

l'impact de la carbonatation par voie gazeuse sur les hydroxyapatites non-substituées, à savoir que le site préférentiel de substitution des ions carbonates lors de la carbonatation par voie gazeuse d'hydroxyapatites est le site B (Section I de ce chapitre).

L'hypothèse portant sur la composante 1 (Figures CIV-34, CIV-35 et CIV-37,  $\delta_{29\text{Si}} = -68,5$  ppm) introduisait l'idée que les ions carbonates se substitueraient sur des sites d'ions phosphates (sites B) en déprotonant l'ion silicate adjacent. La forte proportion d'ions carbonates substitués en site B n'est donc pas en contradiction cette hypothèse.

La Figure CIV-39, présente une carte RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR CP MAS enregistrée sur l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. Elle montre que les ions carbonates, substitués en sites A ou B, ne présentent des taches de corrélation qu'avec les protons classiques des hydroxyles des colonnes de l'apatite. Ce résultat suggère fortement que les ions carbonates sont éloignés des protons de type Si-OH restants puisque notre hypothèse suppose que les ions silicates sont déprotonés lors de la substitution d'un ion carbonate sur l'un des sites phosphates adjacent, plus particulièrement celui étant lié par liaison hydrogène au proton du silicate protoné.

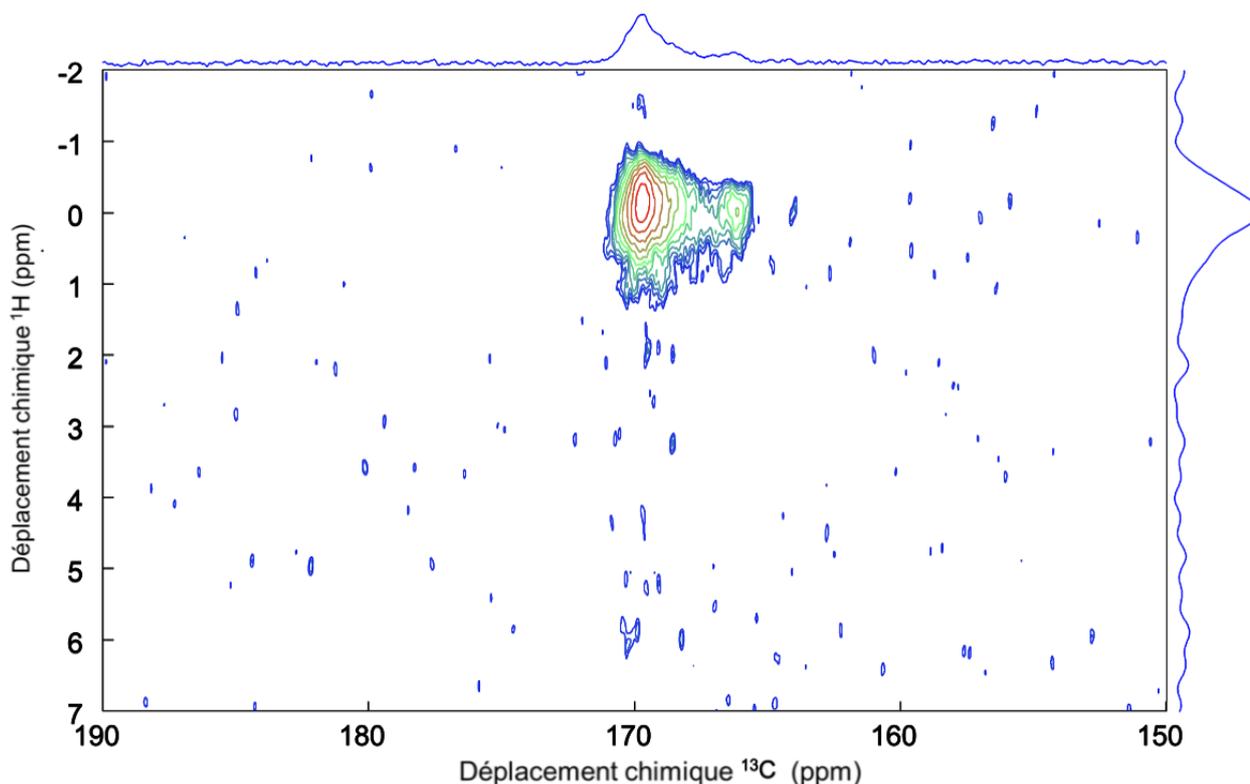


Figure CIV-39 – HETCOR MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  MAS de SiHA-1000-CO<sub>2</sub>  
 D1=20s ; NS=128 ; NT=80 ; P15=10ms ; LB( $^{13}\text{C}$ ) = 15 Hz & LB( $^1\text{H}$ ) = 5 Hz

Le déplacement chimique majoritaire des ions carbonates en site B vaut  $\delta_{13\text{C}} = 170$  ppm (Figure CIV-38) et corrèle uniquement avec les protons des ions hydroxyles des colonnes ( $\delta_{1\text{H}} = 0,0$  ppm). Ce résultat est comparable à ceux obtenus dans les modèles structuraux réalisés et optimisés de l'étude de Y. Su *et coll.* [124], plus particulièrement au modèle B2-Adj-Ca1 FM, modèle représentant deux substitutions d'ions carbonates en site B associées à la création d'une lacune en  $\text{Ca}^{2+}$  afin de maintenir l'électroneutralité. Ce modèle présente des déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  calculés à  $\delta_{13\text{C}}^{\text{sim}} = 169,1$  et  $169,6$  ppm

et des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  calculés des hydroxyles à proximité de ces ions carbonates ( $d_{\text{min H-C}} \in [3,71 ; 5,74] \text{ \AA}$ ) valant  $\delta_{1\text{H}}^{\text{sim}} = 0,1 \text{ ppm}$  (pour trois des quatre protons) et  $-0,4 \text{ ppm}$  (pour le dernier proton distant de  $d_{\text{H-C}} = 4,1 \text{ \AA}$  des ions carbonates). Ce modèle présente donc de grandes similarités avec nos résultats expérimentaux et peut donc être un bon point de départ afin de mieux comprendre l'insertion des ions carbonates dans la structure des hydroxyapatites silicatées.

## 5) Conclusions

Comme dans le cas de l'échantillon SiHA-CO<sub>2</sub>, nous avons une hydroxyapatite carbo-silicatée monophasée. Mais contrairement à celui-ci, SiHA-1000-CO<sub>2</sub> présente un nouvel environnement silicium totalement déprotoné. Nous avons pu à travers les simulations des spectres de RMN  $^{29}\text{Si}$  estimer les % de chaque composante et déduire que la composante des silicium silicates protonés, majoritaire dans SiHA-1000, est « éliminée » par la carbonatation par voie gazeuse.

La nouvelle composante directement liée à la carbonatation à  $\delta_{29\text{Si}} = -68,5 \text{ ppm}$  est de nouveau observé. Au vu des résultats de RMN, nous avons émis l'hypothèse que cette composante représentait une partie des ions silicates protonés éliminés via un mécanisme incluant la déprotonation de l'ion silicate pour permettre la substitution de l'ion carbonate sur le site de l'ion phosphate adjacent (site B). La nouvelle composante silicium de l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub> ( $\delta_{29\text{Si}} = -73,6 \text{ ppm}$ ), éloignée de tout proton, possède un déplacement chimique silicium comparable à celui de la silicocarnotite, mais nous avons pu exclure la présence d'une telle phase par une étude DRX. Enfin, la composante silicium caractéristique des ions silicates à proximité d'hydroxyles (étudiée dans le Chapitre III – Sections III & V) se retrouve, *a contrario* de la calcination à  $1\ 000^\circ\text{C}$  seule, favorisée par la carbonatation par voie gazeuse à  $750^\circ\text{C}$ .

Nous avons finalement vu que les ions carbonates (largement substitués en sites B) présentaient des taches de corrélations uniquement avec les protons classiques des hydroxyles des colonnes ( $\delta_{1\text{H}} = 0,0 \text{ ppm}$ ) et remarqué la similitude de ces résultats avec ceux d'un modèle d'une étude portant sur la modélisation de l'insertion des ions carbonates au sein d'hydroxyapatites stœchiométrique.

## V. Conclusion

Premièrement, vous avons étudié l'impact de la carbonatation par voie gazeuse sur les échantillons d'hydroxyapatites non-substituées et pu conclure que l'effet dominant était l'effet du traitement thermique à  $750^\circ\text{C}$  et non la carbonatation en elle-même. De plus, nous avons pu montrer que contrairement à nos attentes, l'introduction des ions carbonates par voie gazeuse ne favorise pas la substitution des ions carbonates en sites A. Au contraire, ce sont les substitutions sur les sites B qui sont favorisées. De plus l'organisation des hydroxyles des colonnes, étudiée principalement aux Chapitres II et III n'est que peu perturbée par la présence des ions carbonates, puisque nous avons pu différencier les différentes composantes protons de ces hydroxyles. Les composantes à  $\delta_{1\text{H}} = \pm 0,1 \text{ ppm}$  corrélaient uniquement avec les ions carbonates substitués en sites B, tandis que les hydroxyles de déplacement chimique proton à  $0,0 \text{ ppm}$  corrélaient exclusivement avec les ions carbonates en sites A.

Nous avons ensuite étudié les échantillons d'hydroxyapatite carbo-silicatées SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. Nous avons pu observer différents points communs avec les résultats de l'étude de l'impact de la carbonatation par voie gazeuse sur les échantillons d'hydroxyapatites non-substituées comme la préférence des sites B pour les substitutions en ions carbonates, ou l'amélioration de l'ordre local. L'impact de la carbonatation par voie gazeuse sur les données de RMN <sup>29</sup>Si est multiple.

Le premier porte sur la forte réduction de la composante associée aux silicates protonés ( $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm), puisque la composante devient minoritaire dans les deux échantillons et la diminution du nombre de proton liés aux silicates protonés est observée. Cet environnement silicate est donc largement défavorisé par la carbonatation par voie gazeuse.

Nous avons mis en évidence deux nouvelles composantes en RMN <sup>29</sup>Si, dont l'une d'elle est caractéristique de l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. Celle-ci ( $\delta_{29\text{Si}} = -73,1$  ppm) est caractérisée par une absence de proton à proximité des Si et nous avons donc émis l'hypothèse d'un environnement des ions silicates proches soit d'ions carbonates substitués en site A, soit de lacunes d'hydroxyles.

La seconde composante ( $\delta_{29\text{Si}} = -68,5$  ppm), commune aux deux échantillons, est à la fois à proximité de protons des colonnes et à distance des protons liés aux silicates protonés restants. Nous avons émis l'hypothèse que ces environnements silicates résultaient de la substitution d'un ion carbonate sur le site phosphate voisin de l'ion silicate protoné et que le mécanisme de substitution entraînait la déprotonation de cet ion silicate, conduisant à la fois la réduction du signal proton vers  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm et à la modification du déplacement chimique du silicium de l'ion silicate déprotoné.



## Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons successivement étudié les hydroxyapatites non-substituées, silicatées puis carbo-silicatées.

Concernant les premières, le traitement thermique, à 750 °C ou 1 000 °C, a un impact important sur la cristallinité et l'organisation à grande échelle du matériau. Des diminutions des désordres locaux ont été observées, ainsi qu'une élimination des groupements non-voulus, tels que les impuretés résultant de la synthèse (carbonates, nitrates). Notre étude par RMN du solide de ces échantillons a confirmé des observations de la littérature sur les hydroxyles des colonnes : l'observation des séquences  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  d'échos de Hahn et de DQ-SQ nous a conduits à deux hypothèses pour l'organisation des hydroxyles le long des colonnes de la structure. Ces hypothèses expliquent la totalité des résultats de RMN observés au cours de ces travaux. Les calculs de déplacements chimiques associés à différents modèles, proposés et optimisés par C. Gervais et C. Bonhomme dans des travaux antérieurs à cette thèse, montrent que les deux hypothèses sont candidates à l'explication de l'organisation particulière des hydroxyles des colonnes au sein des hydroxyapatites non-substituées. Ces hypothèses pourraient donc permettre la création de modèles structuraux de départ, plus en cohérence avec la réalité, dans le cadre de l'étude de mécanismes de substitution d'un ion quelconque.

Lorsque cette étude s'est portée sur les hydroxyapatites silicatées, la DRX et la spectroscopie FTIR ont permis de déterminer que nous étions bien en présence d'HA silicatées *monophasées* et d'obtenir de premières informations quant à la quantité de silicates et leur insertion ou non dans la phase apatitique. Si l'échantillon synthétisé SiHA présente de nombreux domaines de silice amorphe, ceux-ci disparaissent après calcination à 1 000°C, où les ions silicates composant ces domaines s'intègrent à la phase apatitique. Les substitutions réalisées pendant la synthèse de l'échantillon SiHA se sont effectuées selon deux mécanismes distincts menant à deux environnements silicatés, l'un bien ordonné (majoritaire après calcination), le second beaucoup moins (majoritaire avant calcination). Nous avons montré, par les résultats de l'étude RMN  $^{29}\text{Si}$ , que ce dernier est défavorisé par le traitement thermique à 1 000 °C. L'étude par RMN du  $^{29}\text{Si}$  a aussi permis de confirmer la disparition de la silice amorphe et la deuxième substitution d'ions silicates en sites B, conduisant à un environnement silicaté bien organisé. Néanmoins ces deux environnements coexistent dans les deux échantillons. Nous avons aussi confirmé par RMN  $^{31}\text{P}$  les observations de la littérature concernant l'apparition d'un nouvel environnement d'ions phosphates lors de la substitution par des ions silicates. Une forte proximité spatiale entre ce nouvel environnement phosphate et une nouvelle espèce de protons a été mise en évidence, (environ 5,5 % de l'ensemble des protons de la phase apatitique). Nous avons étudié plus en détail cette nouvelle espèce de protons et pu ainsi déterminer que ces protons étaient plus proches des silicium que ne le sont les protons des hydroxyles des colonnes. Des valeurs de ces distances ont été mesurées et discutées en lien avec les résultats des modélisations par DFT. Nous avons pu émettre plusieurs hypothèses concernant l'origine de cette nouvelle espèce protonée : substitution d'un hydroxyle par une molécule d'eau, « basculement » du proton de l'hydroxyle voisin du groupement silicate, protonation de l'ion phosphate adjacent. La modélisation DFT indique que l'organisation en quatuor des hydroxyles le long des colonnes est énergétiquement

favorable dans une hydroxyapatite, confortant partiellement l'hypothèse formulée précédemment. Cependant, les calculs des déplacements chimiques des protons associés à cette structure particulière sont un peu différents des résultats expérimentaux. Les travaux de modélisation nous ont permis de décrire l'environnement des ions silicates liés à  $\delta_{29\text{Si}} = -70,5$  ppm, ainsi que celui de la composante liée à  $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm. Un résultat majeur de la thèse a été la prédiction d'ions silanols ( $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$ ), permettant de rendre compte complètement des déplacements chimiques expérimentaux  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$ , de la dynamique de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  et de la dynamique  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$ . Finalement, il a été possible de construire un modèle unique permettant la coexistence des deux environnements silicates (observés expérimentalement dans SiHA et SiHA-1000) permettant de rendre compte correctement des déplacements chimiques  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et -dans une moindre mesure-  $^{31}\text{P}$ . Ce résultat très important peut donner des indications essentielles dans la compréhension des mécanismes permettant l'adhésion cellulaire des cellules osseuses et les propriétés d'ostéo-conduction et d'ostéo-induction prêtées aux CSiHAs. Une perspective de progression serait la caractérisation de la position de ces ions silanols dans les grains de SiHAs. Sont-ils répartis uniformément, situés dans la masse du matériau ou au contraire en surface des grains, jouant donc un rôle direct dans l'adhésion des protéines à la surface et modulant ainsi les propriétés biologiques des matériaux étudiés.

Dans le cadre des hydroxyapatites carbo-silicatées, nous avons montré que l'impact majeur de la carbonatation par voie gazeuse était celui du traitement thermique à  $750^\circ\text{C}$  et non la carbonatation en elle-même (désordre structural). De plus, nous avons montré que l'introduction des ions carbonates par voie gazeuse ne favorise pas la substitution des ions carbonates en sites A. A l'origine, il avait été imaginé que le mode de substitution par voie gazeuse devait favoriser les substitutions en sites A. Ainsi, l'organisation des hydroxyles des colonnes n'est que peu perturbée par la présence des ions carbonates, comme démontré par RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . L'étude des échantillons d'hydroxyapatite carbo-silicatées montre des points communs avec celle de la carbonatation par voie gazeuse à partir d'échantillons d'hydroxyapatites non-substituées : préférence des sites B pour les substitutions par les ions carbonates et amélioration de l'ordre local. L'impact de la carbonatation par voie gazeuse, tel que détecté par la RMN  $^{29}\text{Si}$ , est multiple. Une première observation porte sur la forte diminution de la composante reliée aux ions silanols ( $\delta_{29\text{Si}} = -72,3$  ppm) : cet environnement silicate protoné est largement défavorisé au cours de la carbonatation par voie gazeuse. Nous avons mis en évidence deux nouvelles composantes silicium, dont l'une d'elle est spécifique de l'échantillon SiHA-1000-CO<sub>2</sub>. Celle-ci ( $\delta_{29\text{Si}} = -73,1$  ppm) est caractérisée par une absence de proton à proximité des silicium. La seconde composante ( $\delta_{29\text{Si}} = -68,5$  ppm), commune aux deux échantillons carbo-silicatés (SiHA-CO<sub>2</sub> et SiHA-1000-CO<sub>2</sub>), est à la fois à proximité de protons des colonnes pour être observé en RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HETCOR CP MAS & D-HMQC MAS et à distance des protons des ions silanols restants après la carbonatation par voie gazeuse (distant d'au moins une maille). Nous supposons que ces environnements silicates résultent de la substitution d'un ion carbonate sur le site phosphate voisin de l'ion silicate protoné et que le mécanisme de substitution entraîne sa déprotonation, conduisant à la fois la diminution du signal proton vers  $\delta_{1\text{H}} = 5,2$  ppm et la modification du déplacement chimique  $^{29}\text{Si}$  de l'ion silicate déprotoné. La suite anticipable de ces travaux porte sur la

simulation des hypothèses formulées à la fin de l'étude des CSiHAs, ainsi qu'une nouvelle étude portant sur des CSiHAs de meilleure qualité (toujours synthétisées par D. Marchat) dont les toutes premières expérimentations réalisées avant rédaction de ce mémoire ont montré une bien meilleure sensibilité en RMN, ouvrant la porte à la réalisation de Double CP MAS  $\{^1\text{H}\} \rightarrow ^{31}\text{P} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  ou encore  $\{^1\text{H}\} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^{13}\text{C}$  permettant d'explorer les proximités entre siliciums et carbones de manière directe.

Nous avons évoqué au cours de l'introduction générale la nécessité de développer une nouvelle génération de biomatériaux pour des applications cliniques de médecine régénérative, des biomatériaux n'ayant plus seulement la capacité d'accueillir la repousse osseuse mais devant la stimuler. Ces matériaux d'hydroxyapatites carbo-silicatés sont de sérieux candidats à la réalisation de cet objectif de création d'implant osseux synthétique possédant les propriétés de stimulation de la régénération osseuse. Les perspectives de la compréhension de l'influence de ces substitutions sur les propriétés biologiques, au travers des travaux de thèse de Morgane Margottin (sous la direction de Delphine Logeart), sont très intéressantes à la fois pour l'objectif de créer de nouveaux dispositifs médicaux, mais aussi dans la poursuite de la connaissance du lien entre structure et propriétés biologiques...



## Bibliographie

1. Loprieno-Gnirs, A., & Bickel, S. (2017, juin 20). A Wooden Toe: Swiss Egyptologists Study 3000-Year-Old Prosthesis. Site de l'université de Basel. Consulté à l'adresse <https://www.unibas.ch/en/News-Events/News/Uni-Research/A-Wooden-Toe-Swiss-Egyptologists-Study-3000-Year-Old-Prosthesis.html>
2. Hench, L. L., Splinter, R. J., Allen, W. C., & Greenlee, T. K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, 5(6), 117-41.
3. Hench, L. L. (2006). The story of Bioglass®. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(11), 967-978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>
4. Ghasemi-Mobarakeh, L., Kolahreez, D., Ramakrishna, S., & Williams, D. (2019). Key terminology in biomaterials and biocompatibility. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 10, 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2019.02.004>
5. Williams, D. F. (1999). *The Williams Dictionary of Biomaterials* (Liverpool University Press.).
6. Greenspan, D. C., & Hench, L. L. (1976). Chemical and mechanical behavior of bioglass-coated alumina. *Journal of Biomedical Materials Research*, 10(4), 503-509. <https://doi.org/10.1002/jbm.820100405>
7. Ogito, M., Ohuchi, F., & Hench, L. L. (1980). Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass. *Journal of Biomedical Materials Research*, 14(1), 55-64. <https://doi.org/10.1002/jbm.820140107>
8. Sedel, L., & Rey, C. (Éd.). (1997). *Bioceramics*.
9. Lao, J., Dieudonné, X., Fayon, F., Montouillout, V., & Jallot, E. (2016). Bioactive glass–gelatin hybrids: building scaffolds with enhanced calcium incorporation and controlled porosity for bone regeneration. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(14), 2486-2497. <https://doi.org/10.1039/C5TB02345A>
10. Bossard, C., Granel, H., Jallot, É., Montouillout, V., Fayon, F., Soulié, J., ... Lao, J. (2019). Mechanism of Calcium Incorporation Inside Sol–Gel Silicate Bioactive Glass

and the Advantage of Using Ca(OH)<sub>2</sub> over Other Calcium Sources. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(11), 5906-5915.

<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b01245>

11. Bose, S., & Tarafder, S. (2012). Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review. *Acta Biomaterialia*, 8(4), 1401-1421. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.017>
12. Sahdev, P., Podaralla, S., Kaushik, R. S., & Perumal, O. (2013). Calcium Phosphate Nanoparticles for Transcutaneous Vaccine Delivery. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 9(1), 132-141. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1545>
13. Lee, N. K., Sowa, H., Hinoi, E., Ferron, M., Ahn, J. D., Confavreux, C., ... Karsenty, G. (2007). Endocrine Regulation of Energy Metabolism by the Skeleton. *Cell*, 130(3), 456-469. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2007.05.047>
14. Ezhaveni, S., Yuvakkumar, R., Rajkumar, M., Sundaram, N. M., & Rajendran, V. (2013). Preparation and Characterization of Nano-Hydroxyapatite Nanomaterials for Liver Cancer Cell Treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(3), 1631-1638. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7135>
15. Habraken, W., Habibovic, P., Epple, M., & Böhner, M. (2016). Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? *Materials Today*, 19(2), 69-87. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.008>
16. Garrido, C. A., Lobo, S. E., Turíbio, F. M., & LeGeros, R. Z. (2011). Biphasic Calcium Phosphate Bioceramics for Orthopaedic Reconstructions: Clinical Outcomes. *International Journal of Biomaterials*, 2011, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2011/129727>
17. Zadpoor, A. A. (2015). Bone tissue regeneration: the role of scaffold geometry. *Biomaterials Science*, 3(2), 231-245.
18. Murphy, W. L., McDevitt, T. C., & Engler, A. J. (2014). Materials as stem cell regulators. *Nature Materials*, 13(6), 547-557. <https://doi.org/10.1038/nmat3937>

19. Marchat, D., & Champion, E. (s. d.). In *Advances in Ceramic Materials* (Paola Palmero, Eamonn De Barra, Francis Cambier.).
20. Shepherd, J. H., Shepherd, D. V., & Best, S. M. (2012). Substituted hydroxyapatites for bone repair. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(10), 2335-2347. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4598-2>
21. Landi, E., Celotti, G., Logroscino, G., & Tampieri, A. (2003). Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(15), 2931-2937.
22. Spence, G., Patel, N., Brooks, R., Bonfield, W., & Rushton, N. (2010). Osteoclastogenesis on hydroxyapatite ceramics: The effect of carbonate substitution. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 92A, 1292-1300.
23. Jugdaohsingh, R. (2009). *Silicon and bone health*.
24. Camaioni, A., Cacciotti, I., Campagnolo, L., & Bianco, A. (2015). 15 - Silicon-substituted hydroxyapatite for biomedical applications. In *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications* (Woodhead Publishing.).
25. Marchat, D., Zymelka, M., Coelho, C., Gremillard, L., Joly-pottuz, L., Babonneau, F., ... Bernache-assollant, D. (2013). Accurate characterization of pure silicon-substituted hydroxyapatite powders synthesized by a new precipitation route. *Acta Biomaterialia*, 9(6), 6992-7004. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.011>
26. Fleet, M. E. (2015). *Carbonated Hydroxyapatite* (Jenny Stanford Publishing.).
27. Petit, S. (2017). *Influence de l'incorporation du vanadium dans l'hydroxyapatite sur la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane*. UPMC, Paris.
28. Tsuchida, T., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., & Ueda, W. (2008). Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1443-1452. <https://doi.org/10.1021/ie0711731>
29. Sebti, J., Abba, M. O., Elgamany, B., Hassine, H., Jaffal, S., Aitenneite, H., ... Sebti, S. (2010). Hydroxyapatite un catalyseur performant pour la synthèse de l'oxime de la benzophénone, 2.

30. El Ouassouli, A., Ezzemouri, S., Ezzamarty, A., Lakhdar, M., & Leglise, J. (1999). *Catalyseurs sulfures à base de cobalt et d'hydroxyapatite*. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(7), 1212-1225.  
<https://doi.org/10.1051/jcp:1999208>
31. Weiner, S., & Wagner, H. D. (1998). *THE MATERIAL BONE: Structure-Mechanical Function Relations*. *Annual Review of Materials Science*, 28(1), 271-298.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.271>
32. Glimcher, M. J. (2006). *Bone: Nature of the Calcium Phosphate Crystals and Cellular, Structural, and Physical Chemical Mechanisms in Their Formation*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64(1), 223-282. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.64.8>
33. Rieger, M. A., & Schroeder, T. (2012). *Hematopoiesis*. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 4(12), a008250-a008250.  
<https://doi.org/10.1101/cshperspect.a008250>
34. De Vernejoul, M.-C. (2008). *Traité des maladies métaboliques osseuses de l'adulte (Flammarion.)*. Paris: Flammarion Médecines-Sciences.
35. Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009). *Collagen Structure and Stability*. *Annual Review of Biochemistry*, 78(1), 929-958.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>
36. Weiner, S., & Addadi, L. (2011). *Crystallization Pathways in Biomineralization*. *Annual Review of Materials Research*, 41(1), 21-40. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-095803>
37. Boskey, A., & Posner, A. (1984). *Bone structure, composition, and mineralization*. *The Orthopedic clinics of North America*, 15(4), 597—612.
38. Boskey, A. L., & Robey, P. G. (s. d.). *The Composition of Bone*. In *Primer on the Metabolic Bone Diseases and Disorders of Mineral Metabolism* (p. 49-58). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118453926.ch6>
39. Nudelman, F., Pieterse, K., George, A., Bomans, P. H. H., Friedrich, H., Brylka, L. J., ... Sommerdijk, N. A. J. M. (2010). *The role of collagen in bone apatite formation in the*

- presence of hydroxyapatite nucleation inhibitors. *Nature Materials*, 9(12), 1004-1009.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2875>
40. Anandan, D., & Jaiswal, A. K. (2018). Synthesis and characterization of human bone-like hydroxyapatite using Schiff's base. *Ceramics International*, 44(8), 9401-9407.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.156>
  41. Sadowska, J. M., Wei, F., Guo, J., Guillem-Marti, J., Ginebra, M.-P., & Xiao, Y. (2018). Effect of nano-structural properties of biomimetic hydroxyapatite on osteoimmunomodulation. *Biomaterials*, 181, 318-332.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.07.058>
  42. Lee, D., Upadhye, K., & Kumta, P. N. (2012). Nano-sized calcium phosphate (CaP) carriers for non-viral gene delivery. *Materials Science and Engineering: B*, 177(3), 289-302. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.11.001>
  43. Fleet, M. E., & Liu, X. (2004). Location of type B carbonate ion in type A–B carbonate apatite synthesized at high pressure. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(9), 3174-3182. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.04.002>
  44. Lowry, N., Han, Y., Meenan, B. J., & Boyd, A. R. (2017). Strontium and zinc co-substituted nanophase hydroxyapatite. *Ceramics International*, 43(15), 12070-12078.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.062>
  45. Pham Minh, D., Nzihou, A., & Sharrock, P. (2014). Carbonated hydroxyapatite starting from calcite and different orthophosphates under moderate hydrothermal conditions: Synthesis and surface reactivity in simulated body fluid. *Materials Research Bulletin*, 60, 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.08.052>
  46. Igeta, K., Kuwamura, Y., Horiuchi, N., Nozaki, K., Shiraishi, D., Aizawa, M., ... Nagai, A. (2017). Morphological and functional changes in RAW264 macrophage-like cells in response to a hydrated layer of carbonate-substituted hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105(4), 1063-1070.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.35997>

47. Spence, G., Patel, N., Brooks, R., Bonfield, W., & Rushton, N. (2010). *Osteoclastogenesis on hydroxyapatite ceramics: The effect of carbonate substitution. Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 92A, 1292-1300.
48. Porter, A. E., Patel, N., Skepper, J. N., Best, S. M., & Bonfield, W. (2003). *Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics. Biomaterials*, 24(25), 4609-4620.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00355-7)
49. Porter, A. E., Patel, N., Skepper, J. N., Best, S. M., & Bonfield, W. (2004). *Effect of sintered silicate-substituted hydroxyapatite on remodelling processes at the bone-implant interface. Biomaterials*, 25(16), 3303-3314.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.006>
50. Gomes, S., Nedelec, J.-M., & Renaudin, G. (2012). *On the effect of temperature on the insertion of zinc into hydroxyapatite. Acta Biomaterialia*, 8(3), 1180-1189.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.12.003>
51. Gomes, S., Renaudin, G., Mesbah, A., Jallot, E., Bonhomme, C., Babonneau, F., & Nedelec, J.-M. (2010). *Thorough analysis of silicon substitution in biphasic calcium phosphate bioceramics: A multi-technique study. Acta Biomaterialia*, 6(8), 3264-3274.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.034>
52. Rietveld, H. M. (1969). *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
53. Joubert, J.-M. (2002). *Contribution of the Rietveld method to non-stoichiometric phase modeling. Part I: generalities. Calphad*, 26(3), 419-425. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00054-8)
54. Charbonnier, B. (2016, décembre 9). *Biominéralisation osseuse : de la caractérisation structurale du minéral à son organisation 3D. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.*

55. Boyer, A. (2014, avril 17). *Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo-silicatées*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.
56. Lafon, J.-P., Champion, E., & Bernache-assollant, D. (2008). Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$  ceramics with controlled composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 139-147.
57. Lafon, J.-P. (2004). *Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées*. Limoges.
58. Antonakos, A., Liarokapis, E., & Leventouri, T. (2007). Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, 28, 3043-3054.
59. Panda, R. N., Hsieh, M. F., Chung, R. J., & Chin, T. S. (2003). FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(2), 193-199. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00257-3)
60. Wang, M., Qian, R., Bao, M., Gu, C., & Zhu, P. (2018). Raman, FT-IR and XRD study of bovine bone mineral and carbonated apatites with different carbonate levels. *Materials Letters*, 210, 203-206. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.023>
61. Gibson, I. R., Best, S. M., & Bonfield, W. (1999). Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 44, 422-428.
62. Fleet, M. E., & Liu, X. (2003). Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group  $P3/$  and orientation of channel carbonate ion. *Journal of Solid State Chemistry*, 174, 412-417.
63. Fleet, M. E., & Liu, X. (2011). Orientation of channel carbonate ions in apatite: Effect of pressure and composition. *American Mineralogist*, 96, 1148-1157.
64. Elliott, J. C., Mackie, P. E., & Young, R. A. (1973). Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*, 180(4090), 1055-1057. <https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1055>

65. *Beuvelot, J. (2010, mai 31). Biomimétisme, Cytocompatibilité et Cytodynamique. Université d'Angers, Angers.*
66. *Matsunaga, K., & Kuwabara, A. (2007). First-principles study of vacancy formation in hydroxyapatite. Physical Review B, 75(1), 014102.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.014102>*
67. *Pluduma, L., Gross, K. A., Rey, C., Ubelis, A., & Berzina, A. (2018). Production and Characterization of Oxyhydroxyapatites. Key Engineering Materials, 762, 48-53.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.762.48>*
68. *Carrera, K., Huerta, V., Orozco, V., Matutes, J., Fernández, P., Graeve, O. A., & Herrera, M. (2021). Formation of vacancy point-defects in hydroxyapatite nanobelts by selective incorporation of Fe<sup>3+</sup> ions in Ca(II) sites. A CL and XPS study. Materials Science and Engineering: B, 271, 115308. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115308>*
69. *Lazić, S., Zec, S., Miljević, N., & Milonjić, S. (2001). The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. Thermochemica Acta, 374(1), 13-22. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00453-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00453-1)*
70. *Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., & Sprio, S. (2000). Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. Journal of the European Ceramic Society, 20, 2377-2387.*
71. *Handschin, R. G., & Stern, W. B. (1995). X-Ray Diffraction Studies on the Lattice Perfection of Human Bone Apatite (Crista Iliaca), 16(4), 9.*
72. *Marchat, D. (2005, décembre 6). Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique. Université de Limoges, Limoges.*
73. *Zapanta-Legeros, R. (1965). Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite. Nature, 206(4982), 404-405. <https://doi.org/10.1038/206404a0>*
74. *LeGeros, R. Z., Trautz, O. R., Klein, E., & LeGeros, J. P. (1969). Two types of carbonate substitution in the apatite structure. Experientia, 25(1), 5-7.  
<https://doi.org/10.1007/BF01903856>*

75. Vignoles, M., Bonel, G., Holcomb, D. W., & Young, R. A. (1988). Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions. *Calcified Tissue International*, 43(1), 33-40. <https://doi.org/10.1007/BF02555165>
76. Elliott, J. C. (1994). Hydroxyapatite and Nonstoichiometric Apatites. In *Studies in Inorganic Chemistry* (Vol. 18, p. 111-189). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81582-8.50008-0>
77. Liao, S., Watari, F., Xu, G., Ngiam, M., Ramakrishna, S., & Chan, C. K. (2007). Morphological effects of variant carbonates in biomimetic hydroxyapatite. *Materials Letters*, 61(17), 3624-3628. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.12.007>
78. El Feki, H., Michel Savariault, J., Ben Salah, A., & Jemal, M. (2000). Sodium and carbonate distribution in substituted calcium hydroxyapatite. *Solid State Sciences*, 2(5), 577-586. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)01059-1](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01059-1)
79. McClellan, G. H., & Lehr, J. R. (1969). Crystal chemical investigation of natural apatites. *The American Mineralogist*, 54, 1374-1391.
80. LeGeros, R. Z., Trautz, O. R., Klein, E., & LeGeros, J. P. (1969). Two types of carbonate substitution in the apatite structure. *Experientia*, 25(1), 5-7. <https://doi.org/10.1007/BF01903856>
81. Rey, C., Marsan, O., Combes, C., Drouet, C., Grossin, D., & Sarda, S. (2014). Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies. In B. Ben-Nissan (Éd.), *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials* (p. 229-266). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0_8)
82. Leventouri, T. (2003). Neutron powder diffraction studies of silicon-substituted hydroxyapatite. *Biomaterials*, 24(23), 4205-4211. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00333-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00333-8)
83. Friederichs, R. J., Chappell, H. F., Shepherd, D. V., & Best, S. M. (2015). Synthesis, characterization and modelling of zinc and silicate co-substituted hydroxyapatite.

- Journal of The Royal Society Interface*, 12(108), 20150190.  
<https://doi.org/10.1098/rsif.2015.0190>
84. Arcos, D., Rodríguez-Carvajal, J., & Vallet-Regí, M. (2004). The effect of the silicon incorporation on the hydroxylapatite structure. A neutron diffraction study. *Solid State Sciences*, 6(9), 987-994. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.05.001>
85. Marchat, D., Zymelka, M., Coelho, C., Gremillard, L., Joly-pottuz, L., Babonneau, F., ... Bernache-assollant, D. (2013). Accurate characterization of pure silicon-substituted hydroxyapatite powders synthesized by a new precipitation route. *Acta Biomaterialia*, 9(6), 6992-7004. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.011>
86. Pavankumar, K., Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., & Muthupandi, V. (2011). X-Ray Peak Broadening and In Vitro Dissolution Studies of Thermally Stabilized Nanocrystalline Carbonated Hydroxyapatite. *Key Engineering Materials*, (493-494), 739-745.
87. Landi, E., Uggeri, J., Sprio, S., Tampieri, A., & Guizzardi, S. (2010). Human osteoblast behavior on as-synthesized SiO(4) and B-CO(3) co-substituted apatite. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 94(1), 59-70.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.32671>
88. Friederichs, R. J., Chappell, H. F., Shepherd, D. V., & Best, S. M. (2015). Synthesis, characterization and modelling of zinc and silicate co-substituted hydroxyapatite. *Journal of The Royal Society Interface*, 12(108), 20150190.  
<https://doi.org/10.1098/rsif.2015.0190>
89. Featherstone, J. D. B., Mayer, I., Driessens, F. C. M., Verbeeck, R. M. H., & Heijligers, H. J. M. (s. d.). *Synthetic Apatites Containing Na, Mg, and CO<sub>3</sub> and Their Comparison with Tooth Enamel Mineral*, 3.
90. Moreno-Perez, B., Matamoros-Veloza, Z., Rendon-Angeles, J. C., Yanagisawa, K., Onda, A., Pérez-Terrazas, J. E., ... Rodríguez-Reyes, M. (2020). Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite using hydrothermal process. *Boletín de la Sociedad*

- Española de Cerámica y Vidrio*, 59(2), 50-64.  
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.07.001>
91. Massiot, D., Messinger, R. J., Cadars, S., Deschamps, M., Montouillout, V., Pellerin, N., ... Fayon, F. (2013). *Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials: Insights from Solid-State NMR*. *Accounts of Chemical Research*, 46(9), 1975-1984.  
<https://doi.org/10.1021/ar3003255>
92. Cadars, S., Lesage, A., & Emsley, L. (2005). *Chemical Shift Correlations in Disordered Solids*. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4466-4476.  
<https://doi.org/10.1021/ja043698f>
93. Cadars, S., Lesage, A., Trierweiler, M., Heux, L., & Emsley, L. (2007). *NMR measurements of scalar-coupling distributions in disordered solids*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(1), 92-103. <https://doi.org/10.1039/B611096G>
94. Hartmann, S. R., & Hahn, E. L. (1962). *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*. *Physical Review*, 128(5), 2042-2053.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2042>
95. Gasquères, G., Bonhomme, C., Maquet, J., Babonneau, F., Hayakawa, S., Kanaya, T., & Osaka, A. (2008). *Revisiting silicate substituted hydroxyapatite by solid-state NMR*. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 46(4), 342-346.  
<https://doi.org/10.1002/mrc.2109>
96. Baccile, N., Laurent, G., Bonhomme, C., Innocenzi, P., & Babonneau, F. (2007). *Solid-State NMR Characterization of the Surfactant–Silica Interface in Templated Silicas: Acidic versus Basic Conditions*. *Chemistry of Materials*, 19(6), 1343-1354.  
<https://doi.org/10.1021/cm062545j>
97. Lafon, O., Wang, Q., Hu, B., Vasconcelos, F., Trébosc, J., Cristol, S., ... Amoureux, J.-P. (2009). *Indirect Detection via Spin-1/2 Nuclei in Solid State NMR Spectroscopy: Application to the Observation of Proximities between Protons and Quadrupolar Nuclei*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 113(46), 12864-12878.

98. *Pickard, C. J., & Mauri, F. (2001). All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. Physical Review B, 63(24).*
99. *Charpentier, T. (2011). The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 40(1), 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.04.006>*
100. *Bonhomme, C., Gervais, C., Babonneau, F., Coelho, C., Pourpoint, F., Azaïs, T., ... Pickard, C. J. (2012). First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. Chemical Reviews, 112(11), 5733-5779. <https://doi.org/10.1021/cr300108a>*
101. *Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 140(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>*
102. *Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Phys. Rev. Lett., 45(7), 566-569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>*
103. *Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett., 77(18), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>*
104. *Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, 50(24), 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>*
105. *Petrilli, H. M., Blöchl, P. E., Blaha, P., & Schwarz, K. (1998). Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method. Phys. Rev. B, 57(23), 14690-14697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.14690>*
106. *Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>*

107. Von Euw, S. (2014, novembre 17). *Biominéralisation osseuse : de la caractérisation structurale du minéral à son organisation 3D*. Université Pierre et Marie Curie, Paris.
108. Ben Osman, M., Diallo-Garcia, S., Herledan, V., Brouri, D., Yoshioka, T., Kubo, J., ... Costentin, G. (2015). *Discrimination of Surface and Bulk Structure of Crystalline Hydroxyapatite Nanoparticles by NMR*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(40), 23008-23020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08732>
109. Jäger, C., Welzel, T., Meyer-Zaika, W., & Epple, M. (2006). *A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite*. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 44(6), 573-580. <https://doi.org/10.1002/mrc.1774>
110. Welzel, T., Radtke, I., Meyer-Zaika, W., Heumann, R., & Epple, M. (2004). *Transfection of cells with custom-made calcium phosphate nanoparticles coated with DNA*. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2213-2217.
111. Tadic, D., Peters, F., & Epple, M. (2002). *Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites*. *Biomaterials*, 23, 2553-2559.
112. Kafalak-Hachulska, A., Samoson, A., & Kolodziejski, W. (2003).  *$^1\text{H}$  MAS and  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR Study of Human Bone Mineral*. *Calcified Tissue International*, 73(5), 476-486. <https://doi.org/10.1007/s00223-002-2111-5>
113. Kolmas, J., Jaklewicz, A., Zima, A., Bućko, M., Paszkiewicz, Z., Lis, J., ... Kolodziejski, W. (2011). *Incorporation of carbonate and magnesium ions into synthetic hydroxyapatite: The effect on physicochemical properties*. *Journal of Molecular Structure*, 987(1-3), 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.058>
114. Kolmas, J., & Kolodziejski, W. (2012). *Inverse  $^{31}\text{P} \rightarrow ^1\text{H}$  NMR cross-polarization in hydrated nanocrystalline calcium hydroxyapatite*. *Chemical Physics Letters*, 554, 128-132. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.025>
115. Kristinaitytė, K., Dagys, L., Kausteklis, J., Klimavicius, V., Doroshenko, I., Pogorelov, V., ... Balevicius, V. (2017). *NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: From low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative*

- medicine. *Journal of Molecular Liquids*, 235, 1-6.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.076>
116. Ślósarczyk, A., Paszkiewicz, Z., & Paluszkiwicz, C. (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 657-661. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.11.078>
117. Pajchel, L., Kowalska, V., Smolen, D., Kedzierska, A., Pietrzykowska, E., Lojkowski, W., & Kolodziejcki, W. (2013). Comprehensive structural studies of ultra-fine nanocrystalline calcium hydroxyapatite using MAS NMR and FT-IR spectroscopic methods. *Materials Research Bulletin*, 48(11), 4818-4825.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.048>
118. Smolen, D., Kedzierska, A., Pietrzykowska, E., Chudoba, T., Lojkowski, W., Swiszkowski, W., & Kurzy-Dłowski, K. (2014). Method for producing synthetic hydroxyapatite nanoplates and nanopowder containing synthetic hydroxyapatite nanoplate. Warszawa.
119. Hohwy, M., Jakobsen, H. J., Edén, M., Levitt, M. H., & Nielsen, N. C. (1998). Broadband dipolar recoupling in the nuclear magnetic resonance of rotating solids: A compensated C7 pulse sequence. *The Journal of Chemical Physics*, 108(7), 2686-2694. <https://doi.org/10.1063/1.475661>
120. Beshah, K., Rey, C., Glimcher, M. J., Schimizu, M., & Griffin, R. G. (1990). Solid state carbon-13 and proton NMR studies of carbonate-containing calcium phosphates and enamel. *Journal of Solid State Chemistry*, 84(1), 71-81. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90185-Z](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90185-Z)
121. Mason, H. E., Kozłowski, A., & Phillips, B. L. (2008). Solid-State NMR Study of the Role of H and Na in AB-Type Carbonate Hydroxylapatite. *Chemistry of Materials*, 20(1), 294-302. <https://doi.org/10.1021/cm0716598>
122. Babonneau, F., Babonneau, F., Bonhomme, C., Hayakawa, S., & Osaka, A. (2006). Solid State NMR Characterization of Nano-crystalline hydroxy-carbonate Apatite Using

- 1H-31P-13C Triple Resonance Experiments. *MRS Proceedings*, 984, 0984-MM06-05.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-984-0984-MM06-05>
123. Leroy, C., Aussenac, F., Bonhomme-Coury, L., Osaka, A., Hayakawa, S., Babonneau, F., ... Bonhomme, C. (2017). Hydroxyapatites: Key Structural Questions and Answers from Dynamic Nuclear Polarization. *Analytical Chemistry*, 89(19), 10201-10207.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01332>
124. Su, Y., Brigiano, F. S., Petit, I., Leroy, C., Bonhomme, C., Babonneau, F., ... Gervais, C. (2023). Investigation of Carbonate Substitution in Hydroxyapatite by Combining Solid-state NMR and DFT Calculations. *Chemistry–Methods*, e202300007.  
<https://doi.org/10.1002/cmt.202300007>
125. Bulina, N. V., Chaikina, M. V., Prosanov, I. Yu., & Dudina, D. V. (2020). Strontium and silicate co-substituted hydroxyapatite: Mechanochemical synthesis and structural characterization. *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114719.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114719>
126. De Leeuw, N. H. (2002). Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(15), 3865-3871. <https://doi.org/10.1039/b203114k>
127. Laurencin, D., Neyvis, A.-B., de Leeuw, N. H., Gervais, C., Bonhomme, C., Mauri, F., ... Smith, M. E. (2011). Magnesium incorporation into hydroxyapatite. *Biomaterials*, 32(7), 1826-1837.
128. Peroos, S., Du, Z., & de Leeuw, N. H. (2006). A computer modelling study of the uptake, structure and distribution of carbonate defects in hydroxy-apatite. *Biomaterials*, 27(9), 2150-2161. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.09.025>
129. Guan, X., Dong, H., Ma, J., & Jiang, L. (2009). Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As(III) removal in KMNO<sub>4</sub>-Fe(II) process. *Water Research*, 43, 3891-3899.

130. Van Gerven, T., Van Baelen, D., Dutré, V., & Vandecasteele, C. (2004). Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. *ement and Concrete Research*, 34(1), 149-156.
131. Kaandorp, R. J. G., Wesselingh, F. P., & Vonhof, H. B. (2006). Ecological implications from geochemical records of Miocene Western Amazonian bivalves. *Journal of South American Sciences*, 21, 54-74.
132. Ben Osman, M., Diallo-Garcia, S., Herledan, V., Brouri, D., Yoshioka, T., Kubo, J., ... Costentin, G. (2015). Discrimination of Surface and Bulk Structure of Crystalline Hydroxyapatite Nanoparticles by NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(40), 23008-23020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08732>
133. Pajchel, L., Kowalska, V., Smolen, D., Kedziarska, A., Pietrzykowska, E., Lojkowski, W., & Kolodziejcki, W. (2013). Comprehensive structural studies of ultra-fine nanocrystalline calcium hydroxyapatite using MAS NMR and FT-IR spectroscopic methods. *Materials Research Bulletin*, 48(11), 4818-4825. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.048>
134. Matsunaga, K., & Kuwabara, A. (2007). First-principles study of vacancy formation in hydroxyapatite. *Physical Review B*, 75(1), 014102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.014102>
135. Zhao, X., Hoffbauer, W., Schmedt auf der Günne, J., & Levitt, M. H. (2004). Heteronuclear polarization transfer by symmetry-based recoupling sequences in solid-state NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 26(2), 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2003.11.001>
136. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671-6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
137. Gomes, S., Renaudin, G., Mesbah, A., Jallot, E., Bonhomme, C., Babonneau, F., & Nedelec, J.-M. (2010). Thorough analysis of silicon substitution in biphasic calcium

- phosphate bioceramics: A multi-technique study. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 3264-3274.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.034>
138. Gasquères, G., Bonhomme, C., Maquet, J., Babonneau, F., Hayakawa, S., Kanaya, T., & Osaka, A. (2008). Revisiting silicate substituted hydroxyapatite by solid-state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 46(4), 342-346.  
<https://doi.org/10.1002/mrc.2109>
139. Bonhomme, C., Coelho, C., Baccile, N., Gervais, C., Azais, T., & Babonneau, F. (2007). Advanced Solid State NMR Techniques for the Characterization of Sol–Gel-Derived Materials. *Accounts of Chemical Research*, 40(9), 738-746.  
<https://doi.org/10.1021/ar600030j>
140. Schaefer, J., McKay, R. A., & Stejskal, E. O. (1979). Double-cross-polarization NMR of solids. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 34(2), 443-447.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(79\)90022-2](https://doi.org/10.1016/0022-2364(79)90022-2)
141. Yang, J.-H., Chou, F.-C., & Tzou, D.-L. M. (2008). Coherence selection in double CP MAS NMR spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, 195(1), 116-120.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.08.006>
142. Viehweger, C., Kowalke, J., Brendler, E., Schwarzer, S., Vogt, C., & Kroke, E. (2020). Five- and six-fold coordinated silicon in silicodiphosphonates: short range order investigation by solid-state NMR spectroscopy. *New Journal of Chemistry*, 44(11), 4613-4620. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05943A>
143. Pourpoint, F., Gervais, C., Bonhomme-Coury, L., Azais, T., Coelho, C., Mauri, F., ... Bonhomme, C. (2007). Calcium Phosphates and Hydroxyapatite: Solid-State NMR Experiments and First-Principles Calculations. *Applied Magnetic Resonance*, 32(4), 435-457. <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0040-1>
144. Azais, T. (2001). *Synthese et etude par rmn multinucleaire a l'etat solide de clusters al-o-p, modeles d'unites de construction secondaires de materiaux microporeux.* Université Pierre et Marie Curie, Paris.

145. Von Euw, S., Wangg, Y., Laurent, G., Drouet, C., Babonneau, F., Nassif, N., & Azaïs, T. (2019). *Bone mineral: new insights into its chemical composition*. *Scientific Reports*, 9(8456).
146. Heux, L., Halary, J. L., & Laupr, F. (1997). *Dynamic mechanical and <sup>13</sup>C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the  $\beta$  relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*. *Polymer*, 38(8), 1767-1778.
147. Beaume, F., Lauprêtre, F., & Monnerie, L. (2000). *Secondary transitions of aryl-aliphatic polyamides II. High-resolution solid-state <sup>13</sup>C NMR investigation*. *Polymer*, 41(8), 2989-2998. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00460-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00460-7)
148. Parzen, E. (1961). *On estimation of a probability density function and mode*. *The Annals of Mathematical Statistics*, 1065-1076.
149. Rosenblatt, M. (1961). *Remarks on some nonparametric estimates of a density function*. *The Annals of Mathematical Statistics*, 832-837.
150. Chronister, C. W., & Drago, R. S. (1993). *Determination of hydrogen-bonding acid sites on silica using the Cal-Ad method*. *Journal of the American Chemical Society*, 115(11), 4793-4798. <https://doi.org/10.1021/ja00064a045>
151. Fleet, M. E., & Liu, X. (2003). *Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group  $P3_1$  and orientation of channel carbonate ion*. *Journal of Solid State Chemistry*, 174, 412-417.
152. Beshah, K., Rey, C., Glimcher, M. J., Schimizu, M., & Griffin, R. G. (1990). *Solid state carbon-13 and proton NMR studies of carbonate-containing calcium phosphates and enamel*. *Journal of Solid State Chemistry*, 84(1), 71-81. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90185-Z](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90185-Z)
153. Andreev, A. S., Bulina, N. V., Chaikina, M. V., Prosanov, I. Yu., Terskikh, V. V., & Lapina, O. B. (2017). *Solid-state NMR and computational insights into the crystal structure of silicocarnotite-based bioceramic materials synthesized mechanochemically*. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, (84), 151-157.

154. *Bulina, N. V., Chaikina, M. V., Andreev, A. S., Lapina, O. B., Ishchenko, A. V., Prosanov, I. Yu., ... Solovyov, L. A. (2014). Mechanochemical Synthesis of SiO<sub>4</sub> 4--Substituted Hydroxyapatite, Part II – Reaction Mechanism, Structure, and Substitution Limit. European Journal of Inorganic Chemistry, 4810-4825.*

# Annexes

## Tableaux

Ces tableaux regroupent les écarts de position par rapport à la structure de départ après optimisation énergétique.

| Modèle A |         |         |        |               | Modèle B |          |          |          |               |
|----------|---------|---------|--------|---------------|----------|----------|----------|----------|---------------|
|          | a       | b       | c      | Ecart (Å)     |          | a        | b        | c        | Ecart (Å)     |
| Valeurs  | 9,4471  | 9,4237  | 13,73  |               | Valeurs  | 9,445    | 9,4238   | 13,7436  |               |
| Ca1      | 0,3330  | 0,6672  | 0,0006 | <b>0,0063</b> | Ca1      | 0,33324  | 0,66778  | -0,00367 | <b>0,0280</b> |
| Ca1      | 0,3335  | 0,6675  | 0,2482 | <b>0,0144</b> | Ca1      | 0,33389  | 0,66817  | 0,25194  | <b>0,0229</b> |
| Ca1      | 0,6671  | 0,3344  | 0,2501 | <b>0,0164</b> | Ca1      | 0,66714  | 0,33397  | 0,25423  | <b>0,0259</b> |
| Ca1      | 0,6745  | 0,3398  | 0,5000 | <b>0,0525</b> | Ca1      | 0,67786  | 0,34229  | 0,50175  | <b>0,0807</b> |
| Ca1      | 0,3322  | 0,6673  | 0,4997 | <b>0,0119</b> | Ca1      | 0,33108  | 0,66744  | 0,5039   | <b>0,0213</b> |
| Ca1      | 0,3333  | 0,6676  | 0,7489 | <b>0,0144</b> | Ca1      | 0,33244  | 0,66748  | 0,74522  | <b>0,0244</b> |
| Ca1      | 0,6757  | 0,3411  | 0,7510 | <b>0,0638</b> | Ca1      | 0,67753  | 0,34297  | 0,74679  | <b>0,0912</b> |
| Ca1      | 0,6673  | 0,3345  | 0,9987 | <b>0,0220</b> | Ca1      | 0,66719  | 0,33386  | 0,99725  | <b>0,0216</b> |
| Ca2      | 0,0041  | 0,2514  | 0,1247 | <b>0,0160</b> | Ca2      | 0,00925  | 0,2787   | 0,1256   | <b>0,0909</b> |
| Ca2      | 0,2473  | 0,9957  | 0,1246 | <b>0,0160</b> | Ca2      | 0,26961  | 0,99093  | 0,12559  | <b>0,0821</b> |
| Ca2      | 0,7483  | 0,7529  | 0,1246 | <b>0,0163</b> | Ca2      | 0,72071  | 0,73044  | 0,12561  | <b>0,1469</b> |
| Ca2      | 0,2511  | 0,2465  | 0,3725 | <b>0,0190</b> | Ca2      | 0,24811  | 0,24406  | 0,37842  | <b>0,0372</b> |
| Ca2      | 0,7531  | 0,0038  | 0,3726 | <b>0,0293</b> | Ca2      | 0,7553   | 0,00227  | 0,37846  | <b>0,0423</b> |
| Ca2      | 0,9960  | 0,7495  | 0,3740 | <b>0,0361</b> | Ca2      | 0,99635  | 0,75276  | 0,37972  | <b>0,0604</b> |
| Ca2      | 0,0080  | 0,2823  | 0,6255 | <b>0,0978</b> | Ca2      | 0,00441  | 0,25459  | 0,62442  | <b>0,0152</b> |
| Ca2      | 0,2644  | 0,9823  | 0,6256 | <b>0,0920</b> | Ca2      | 0,24508  | 0,98743  | 0,62463  | <b>0,0227</b> |
| Ca2      | 0,7294  | 0,7302  | 0,6256 | <b>0,1187</b> | Ca2      | 0,75381  | 0,74959  | 0,62442  | <b>0,0433</b> |
| Ca2      | 0,2475  | 0,2433  | 0,8763 | <b>0,0266</b> | Ca2      | 0,25123  | 0,24501  | 0,87036  | <b>0,0327</b> |
| Ca2      | 0,7557  | 0,0025  | 0,8761 | <b>0,0294</b> | Ca2      | 0,7538   | 0,00395  | 0,87018  | <b>0,0412</b> |
| Ca2      | 0,9971  | 0,7534  | 0,8745 | <b>0,0525</b> | Ca2      | 0,99403  | 0,7488   | 0,86867  | <b>0,0507</b> |
| H12      | 0,0001  | -0,0006 | 0,2194 | <b>0,0046</b> | Lacune   |          |          |          |               |
| H13      | -0,0013 | -0,0048 | 0,4624 | <b>0,0555</b> | H13      | -8,5E-05 | -0,00029 | 0,47323  | <b>0,0168</b> |
| Lacune   |         |         |        |               | H11      | 0,00167  | 0,00194  | 0,71765  | <b>0,0218</b> |
| H14      | -0,0003 | -0,0002 | 0,9762 | <b>0,0256</b> | H14      | -0,00014 | -0,00071 | 0,96645  | <b>0,0192</b> |
| O1       | 0,1562  | 0,6710  | 0,1263 | <b>0,0064</b> | O1       | 0,15771  | 0,67715  | 0,12574  | <b>0,0277</b> |
| O1       | 0,3297  | 0,4864  | 0,1263 | <b>0,0187</b> | O1       | 0,32373  | 0,48219  | 0,12572  | <b>0,0218</b> |
| O1       | 0,5134  | 0,8435  | 0,1262 | <b>0,0071</b> | O1       | 0,51817  | 0,84215  | 0,12563  | <b>0,0194</b> |
| O1       | 0,4900  | 0,1592  | 0,3775 | <b>0,0394</b> | O1       | 0,48838  | 0,15959  | 0,37368  | <b>0,0330</b> |
| O1       | 0,6669  | 0,5115  | 0,3763 | <b>0,0220</b> | O1       | 0,66792  | 0,51219  | 0,37183  | <b>0,0289</b> |
| O1       | 0,8439  | 0,3301  | 0,3764 | <b>0,0191</b> | O1       | 0,84354  | 0,32811  | 0,37241  | <b>0,0205</b> |
| O1       | 0,1703  | 0,6827  | 0,6257 | <b>0,0825</b> | O1       | 0,16947  | 0,68326  | 0,62655  | <b>0,0865</b> |
| O1       | 0,3193  | 0,4767  | 0,6256 | <b>0,0511</b> | O1       | 0,3227   | 0,47982  | 0,62671  | <b>0,0360</b> |
| O1       | 0,5234  | 0,8402  | 0,6254 | <b>0,0421</b> | O1       | 0,51954  | 0,84129  | 0,62626  | <b>0,0283</b> |
| O1       | 0,4891  | 0,1598  | 0,8749 | <b>0,0356</b> | O1       | 0,48971  | 0,15903  | 0,87931  | <b>0,0465</b> |
| O1       | 0,6682  | 0,5127  | 0,8762 | <b>0,0110</b> | O1       | 0,66633  | 0,51125  | 0,88086  | <b>0,0465</b> |
| O1       | 0,8435  | 0,3288  | 0,8761 | <b>0,0110</b> | O1       | 0,84374  | 0,33009  | 0,88002  | <b>0,0355</b> |

|        |         |         |        |               |        |          |         |         |               |
|--------|---------|---------|--------|---------------|--------|----------|---------|---------|---------------|
| O2     | 0,5348  | 0,1251  | 0,1217 | <b>0,0304</b> | O2     | 0,55232  | 0,12606 | 0,12598 | <b>0,0765</b> |
| O2     | 0,5899  | 0,4661  | 0,1216 | <b>0,0345</b> | O2     | 0,57318  | 0,44821 | 0,12589 | <b>0,0948</b> |
| O2     | 0,8757  | 0,4096  | 0,1217 | <b>0,0268</b> | O2     | 0,87482  | 0,42648 | 0,12581 | <b>0,0489</b> |
| O2     | 0,1243  | 0,5914  | 0,3705 | <b>0,0449</b> | O2     | 0,12259  | 0,59216 | 0,37075 | <b>0,0393</b> |
| O2     | 0,4074  | 0,5321  | 0,3706 | <b>0,0424</b> | O2     | 0,40627  | 0,52988 | 0,37161 | <b>0,0473</b> |
| O2     | 0,4681  | 0,8773  | 0,3715 | <b>0,0327</b> | O2     | 0,47035  | 0,87871 | 0,37276 | <b>0,0368</b> |
| O2     | 0,5484  | 0,1210  | 0,6258 | <b>0,0520</b> | O2     | 0,53347  | 0,12042 | 0,62101 | <b>0,0254</b> |
| O2     | 0,5704  | 0,4463  | 0,6256 | <b>0,1067</b> | O2     | 0,58497  | 0,46365 | 0,62051 | <b>0,0273</b> |
| O2     | 0,8696  | 0,4159  | 0,6252 | <b>0,0315</b> | O2     | 0,87258  | 0,40055 | 0,62215 | <b>0,0599</b> |
| O2     | 0,1234  | 0,5919  | 0,8728 | <b>0,0365</b> | O2     | 0,12395  | 0,5912  | 0,87162 | <b>0,0376</b> |
| O2     | 0,4061  | 0,5295  | 0,8736 | <b>0,0445</b> | O2     | 0,40666  | 0,53136 | 0,8719  | <b>0,0411</b> |
| O2     | 0,4701  | 0,8787  | 0,8722 | <b>0,0438</b> | O2     | 0,46802  | 0,87735 | 0,87019 | <b>0,0380</b> |
| O3     | 0,3356  | 0,2531  | 0,0355 | <b>0,0381</b> | O3     | 0,31762  | 0,239   | 0,03588 | <b>0,1412</b> |
| O3     | 0,7466  | 0,0824  | 0,0354 | <b>0,0333</b> | O3     | 0,76064  | 0,07901 | 0,03576 | <b>0,0894</b> |
| O3     | 0,9169  | 0,6638  | 0,0354 | <b>0,0438</b> | O3     | 0,9206   | 0,68214 | 0,03579 | <b>0,1144</b> |
| O3     | 0,3498  | 0,2594  | 0,2175 | <b>0,0383</b> | O3     | 0,31717  | 0,2378  | 0,21416 | <b>0,1467</b> |
| O3     | 0,7404  | 0,0902  | 0,2174 | <b>0,0265</b> | O3     | 0,7622   | 0,07954 | 0,21417 | <b>0,0935</b> |
| O3     | 0,9091  | 0,6498  | 0,2176 | <b>0,0367</b> | O3     | 0,91964  | 0,68236 | 0,21433 | <b>0,1121</b> |
| O3     | 0,0820  | 0,3363  | 0,2847 | <b>0,0374</b> | O3     | 0,0866   | 0,34279 | 0,28337 | <b>0,0139</b> |
| O3     | 0,2578  | 0,9207  | 0,2845 | <b>0,0290</b> | O3     | 0,26046  | 0,91564 | 0,28305 | <b>0,0271</b> |
| O3     | 0,6624  | 0,7451  | 0,2851 | <b>0,0390</b> | O3     | 0,65455  | 0,74248 | 0,28361 | <b>0,0110</b> |
| O3     | 0,0910  | 0,3517  | 0,4668 | <b>0,0489</b> | O3     | 0,089    | 0,34983 | 0,4655  | <b>0,0327</b> |
| O3     | 0,2623  | 0,9118  | 0,4664 | <b>0,0256</b> | O3     | 0,26135  | 0,91439 | 0,4649  | <b>0,0169</b> |
| O3     | 0,6453  | 0,7377  | 0,4675 | <b>0,0488</b> | O3     | 0,64882  | 0,73798 | 0,4659  | <b>0,0323</b> |
| O3     | 0,3156  | 0,2355  | 0,5355 | <b>0,1568</b> | O3     | 0,3308   | 0,24829 | 0,53576 | <b>0,0689</b> |
| O3     | 0,7609  | 0,0800  | 0,5353 | <b>0,0873</b> | O3     | 0,74801  | 0,0811  | 0,53517 | <b>0,0409</b> |
| O3     | 0,9163  | 0,6858  | 0,5318 | <b>0,1287</b> | O3     | 0,90973  | 0,66288 | 0,5304  | <b>0,0504</b> |
| O3     | 0,3149  | 0,2343  | 0,7143 | <b>0,1684</b> | O3     | 0,34834  | 0,2563  | 0,71771 | <b>0,0336</b> |
| O3     | 0,7621  | 0,0802  | 0,7145 | <b>0,0946</b> | O3     | 0,74134  | 0,08903 | 0,7176  | <b>0,0257</b> |
| O3     | 0,9140  | 0,6831  | 0,7187 | <b>0,1068</b> | O3     | 0,90042  | 0,64835 | 0,7218  | <b>0,0884</b> |
| O3     | 0,0843  | 0,3388  | 0,7868 | <b>0,0210</b> | O3     | 0,07952  | 0,33197 | 0,78868 | <b>0,0698</b> |
| O3     | 0,2568  | 0,9177  | 0,7870 | <b>0,0174</b> | O3     | 0,25368  | 0,92346 | 0,78921 | <b>0,0592</b> |
| O3     | 0,6547  | 0,7426  | 0,7857 | <b>0,0074</b> | O3     | 0,66315  | 0,74497 | 0,78793 | <b>0,0497</b> |
| O3     | 0,0895  | 0,3512  | 0,9690 | <b>0,0491</b> | O3     | 0,09239  | 0,35588 | 0,97044 | <b>0,0839</b> |
| O3     | 0,2650  | 0,9132  | 0,9689 | <b>0,0376</b> | O3     | 0,26714  | 0,90959 | 0,97064 | <b>0,0681</b> |
| O3     | 0,6481  | 0,7384  | 0,9682 | <b>0,0379</b> | O3     | 0,64247  | 0,73644 | 0,96997 | <b>0,0747</b> |
| O41    | 0,0001  | -0,0001 | 0,1483 | <b>0,0208</b> | Lacune |          |         |         |               |
| O44    | -0,0003 | 0,0014  | 0,3915 | <b>0,0582</b> | O44    | -0,00018 | 0,00147 | 0,40209 | <b>0,0080</b> |
| Lacune |         |         |        |               | O42    | 0,00208  | 0,00225 | 0,6467  | <b>0,0416</b> |
| O43    | -0,0004 | 0,0005  | 0,9052 | <b>0,0091</b> | O43    | -0,00042 | 0,00047 | 0,89567 | <b>0,0360</b> |
| P2     | 0,3993  | 0,3688  | 0,1252 | <b>0,0079</b> | P2     | 0,38164  | 0,35497 | 0,1254  | <b>0,0932</b> |
| P3     | 0,6313  | 0,0311  | 0,1251 | <b>0,0087</b> | P11    | 0,64532  | 0,02745 | 0,12536 | <b>0,0594</b> |
| P5     | 0,9688  | 0,6006  | 0,1252 | <b>0,0076</b> | P8     | 0,97259  | 0,61853 | 0,12541 | <b>0,0749</b> |
| P9     | 0,3720  | 0,9718  | 0,3746 | <b>0,0278</b> | P9     | 0,37281  | 0,97167 | 0,37456 | <b>0,0279</b> |
| P7     | 0,5980  | 0,6295  | 0,3748 | <b>0,0122</b> | P3     | 0,59657  | 0,62827 | 0,3746  | <b>0,0206</b> |
| P11    | 0,9689  | 0,4006  | 0,3743 | <b>0,0193</b> | P5     | 0,96861  | 0,4017  | 0,37409 | <b>0,0206</b> |
| P1     | 0,3791  | 0,3509  | 0,6252 | <b>0,1151</b> | P1     | 0,39514  | 0,36408 | 0,62511 | <b>0,0214</b> |
| P4     | 0,6456  | 0,0268  | 0,6252 | <b>0,0645</b> | P12    | 0,63305  | 0,02964 | 0,62499 | <b>0,0138</b> |
| P10    | 0,3728  | 0,9718  | 0,8763 | <b>0,0258</b> | P10    | 0,3721   | 0,97177 | 0,87646 | <b>0,0280</b> |
| P8     | 0,5967  | 0,6286  | 0,8761 | <b>0,0168</b> | P4     | 0,59699  | 0,62876 | 0,87651 | <b>0,0202</b> |
| P12    | 0,9688  | 0,4012  | 0,8766 | <b>0,0166</b> | P7     | 0,96908  | 0,40068 | 0,87671 | <b>0,0199</b> |
| Si     | 0,9742  | 0,6184  | 0,6253 | <b>0,0813</b> | Si     | 0,97069  | 0,60148 | 0,62517 | <b>0,0143</b> |

| Modèle C |         |         |         |               | Modèle D |         |         |         |               |
|----------|---------|---------|---------|---------------|----------|---------|---------|---------|---------------|
|          | a       | b       | c       | Ecart (Å)     |          | a       | b       | c       | Ecart (Å)     |
| Valeurs  | 9,47254 | 9,43667 | 13,7419 |               | Valeurs  | 9,43149 | 9,44058 | 13,7488 |               |
| Ca1      | 0,33304 | 0,66731 | 0,00314 | <b>0,0226</b> | Ca1      | 0,3339  | 0,66654 | 0,00209 | <b>0,0144</b> |
| Ca1      | 0,33339 | 0,66738 | 0,24998 | <b>0,0156</b> | Ca1      | 0,32792 | 0,66963 | 0,2505  | <b>0,0356</b> |
| Ca1      | 0,66687 | 0,33365 | 0,25137 | <b>0,0183</b> | Ca1      | 0,66821 | 0,3332  | 0,2457  | <b>0,0335</b> |
| Ca1      | 0,67806 | 0,34345 | 0,50097 | <b>0,0889</b> | Ca1      | 0,67931 | 0,34681 | 0,50198 | <b>0,1003</b> |
| Ca1      | 0,33208 | 0,66846 | 0,50174 | <b>0,0154</b> | Ca1      | 0,33781 | 0,66106 | 0,50968 | <b>0,0688</b> |
| Ca1      | 0,33283 | 0,66843 | 0,745   | <b>0,0360</b> | Ca1      | 0,33019 | 0,67033 | 0,74672 | <b>0,0369</b> |
| Ca1      | 0,67734 | 0,34291 | 0,74664 | <b>0,0992</b> | Ca1      | 0,68155 | 0,34288 | 0,7478  | <b>0,0965</b> |
| Ca1      | 0,66721 | 0,33393 | 0,99944 | <b>0,0200</b> | Ca1      | 0,66456 | 0,3361  | 0,9964  | <b>0,0282</b> |
| Ca2      | 0,00308 | 0,24821 | 0,12648 | <b>0,0321</b> | Ca2      | 0,00537 | 0,25238 | 0,12153 | <b>0,0210</b> |
| Ca2      | 0,24494 | 0,99622 | 0,12664 | <b>0,0239</b> | Ca2      | 0,24701 | 0,99506 | 0,1201  | <b>0,0374</b> |
| Ca2      | 0,75178 | 0,7547  | 0,1266  | <b>0,0468</b> | Ca2      | 0,7464  | 0,7545  | 0,12089 | <b>0,0319</b> |
| Ca2      | 0,25309 | 0,24712 | 0,37631 | <b>0,0113</b> | Ca2      | 0,27681 | 0,26212 | 0,37799 | <b>0,1385</b> |
| Ca2      | 0,75188 | 0,00332 | 0,37604 | <b>0,0238</b> | Ca2      | 0,72666 | 0,0084  | 0,37924 | <b>0,1048</b> |
| Ca2      | 0,99469 | 0,74842 | 0,3772  | <b>0,0421</b> | Ca2      | 0,98639 | 0,71844 | 0,37722 | <b>0,1100</b> |
| Ca2      | 0,00202 | 0,25449 | 0,6228  | <b>0,0312</b> | Ca2      | 0,00391 | 0,24629 | 0,6271  | <b>0,0382</b> |
| Ca2      | 0,24288 | 0,98709 | 0,62258 | <b>0,0339</b> | Ca2      | 0,24156 | 0,98951 | 0,62242 | <b>0,0318</b> |
| Ca2      | 0,75742 | 0,75119 | 0,62232 | <b>0,0633</b> | Ca2      | 0,76096 | 0,75524 | 0,62703 | <b>0,0701</b> |
| Ca2      | 0,28013 | 0,27145 | 0,87396 | <b>0,1754</b> | Ca2      | 0,25274 | 0,24515 | 0,87418 | <b>0,0082</b> |
| Ca2      | 0,72743 | 0,0056  | 0,87416 | <b>0,0767</b> | Ca2      | 0,75365 | 0,00644 | 0,874   | <b>0,0104</b> |
| Ca2      | 0,99318 | 0,72195 | 0,87362 | <b>0,0990</b> | Ca2      | 0,99244 | 0,74778 | 0,87128 | <b>0,0287</b> |
| H12      | 9,8E-05 | 0,00036 | 0,22048 | <b>0,0049</b> | H12      | 0,0039  | 0,00041 | 0,22043 |               |
| H13      | 0,00052 | 0,00108 | 0,46777 | <b>0,0147</b> | Lacune   |         |         |         | <b>2,1523</b> |
| H11      | 0,00025 | 0,0007  | 0,71694 | <b>0,0171</b> | H11      | 0,00612 | 0,0015  | 0,72893 | <b>0,0664</b> |
| Lacune   |         |         |         |               | H14      | 0,00177 | 0,00193 | 0,97605 | <b>0,0408</b> |
| O1       | 0,15627 | 0,67104 | 0,12416 | <b>0,0093</b> | O1       | 0,15466 | 0,66508 | 0,12437 | <b>0,0229</b> |
| O1       | 0,32898 | 0,48596 | 0,12414 | <b>0,0190</b> | O1       | 0,33151 | 0,49023 | 0,12994 | <b>0,0548</b> |
| O1       | 0,51387 | 0,84281 | 0,12414 | <b>0,0126</b> | O1       | 0,50952 | 0,84227 | 0,12842 | <b>0,0334</b> |
| O1       | 0,488   | 0,15859 | 0,37495 | <b>0,0282</b> | O1       | 0,48735 | 0,16246 | 0,36959 | <b>0,0556</b> |
| O1       | 0,66761 | 0,51315 | 0,37378 | <b>0,0098</b> | O1       | 0,67452 | 0,51894 | 0,37053 | <b>0,0488</b> |
| O1       | 0,8448  | 0,32853 | 0,37426 | <b>0,0264</b> | O1       | 0,84257 | 0,3229  | 0,37416 | <b>0,0196</b> |
| O1       | 0,16849 | 0,68045 | 0,62642 | <b>0,0781</b> | O1       | 0,17485 | 0,69432 | 0,61994 | <b>0,1590</b> |
| O1       | 0,32506 | 0,48148 | 0,62664 | <b>0,0176</b> | O1       | 0,3178  | 0,47566 | 0,62928 | <b>0,0761</b> |
| O1       | 0,51816 | 0,84072 | 0,62649 | <b>0,0275</b> | O1       | 0,52486 | 0,83762 | 0,62804 | <b>0,0587</b> |
| O1       | 0,48687 | 0,1586  | 0,87656 | <b>0,0282</b> | O1       | 0,48733 | 0,15873 | 0,87749 | <b>0,0299</b> |
| O1       | 0,66814 | 0,51381 | 0,87772 | <b>0,0126</b> | O1       | 0,6681  | 0,51373 | 0,87823 | <b>0,0228</b> |
| O1       | 0,84455 | 0,32714 | 0,87706 | <b>0,0275</b> | O1       | 0,84421 | 0,3284  | 0,88056 | <b>0,0337</b> |

|        |         |         |         |               |        |         |         |         |               |
|--------|---------|---------|---------|---------------|--------|---------|---------|---------|---------------|
| O2     | 0,53421 | 0,12365 | 0,12158 | <b>0,0291</b> | O2     | 0,53471 | 0,1255  | 0,11624 | <b>0,0535</b> |
| O2     | 0,58893 | 0,46612 | 0,12163 | <b>0,0381</b> | O2     | 0,58965 | 0,46708 | 0,12224 | <b>0,0328</b> |
| O2     | 0,87631 | 0,40973 | 0,12162 | <b>0,0340</b> | O2     | 0,87298 | 0,40792 | 0,11813 | <b>0,0543</b> |
| O2     | 0,1237  | 0,59024 | 0,372   | <b>0,0349</b> | O2     | 0,1254  | 0,5735  | 0,38599 | <b>0,0997</b> |
| O2     | 0,40821 | 0,53357 | 0,37228 | <b>0,0207</b> | O2     | 0,42146 | 0,54724 | 0,37741 | <b>0,0834</b> |
| O2     | 0,46707 | 0,87734 | 0,37272 | <b>0,0306</b> | O2     | 0,44462 | 0,87961 | 0,40021 | <b>0,1901</b> |
| O2     | 0,53161 | 0,11894 | 0,62449 | <b>0,0139</b> | O2     | 0,5279  | 0,11209 | 0,6116  | <b>0,1120</b> |
| O2     | 0,58587 | 0,4639  | 0,62416 | <b>0,0126</b> | O2     | 0,58796 | 0,47139 | 0,62108 | <b>0,0466</b> |
| O2     | 0,87092 | 0,40099 | 0,62457 | <b>0,0433</b> | O2     | 0,88118 | 0,40116 | 0,61791 | <b>0,0807</b> |
| O2     | 0,12821 | 0,57758 | 0,87689 | <b>0,0543</b> | O2     | 0,12363 | 0,58907 | 0,86811 | <b>0,0472</b> |
| O2     | 0,42013 | 0,55045 | 0,8771  | <b>0,0908</b> | O2     | 0,40876 | 0,53396 | 0,86546 | <b>0,0557</b> |
| O2     | 0,45012 | 0,87261 | 0,87625 | <b>0,0526</b> | O2     | 0,46581 | 0,87709 | 0,86777 | <b>0,0426</b> |
| O3     | 0,3384  | 0,25391 | 0,03443 | <b>0,0244</b> | O3     | 0,33214 | 0,25583 | 0,03735 | <b>0,0494</b> |
| O3     | 0,74529 | 0,08413 | 0,03438 | <b>0,0319</b> | O3     | 0,74993 | 0,07444 | 0,03936 | <b>0,0828</b> |
| O3     | 0,91509 | 0,66086 | 0,03452 | <b>0,0412</b> | O3     | 0,91843 | 0,66836 | 0,03614 | <b>0,0656</b> |
| O3     | 0,34567 | 0,25824 | 0,21607 | <b>0,0201</b> | O3     | 0,35029 | 0,26017 | 0,21878 | <b>0,0492</b> |
| O3     | 0,7411  | 0,08712 | 0,21606 | <b>0,0200</b> | O3     | 0,73077 | 0,09069 | 0,22088 | <b>0,0754</b> |
| O3     | 0,91239 | 0,65354 | 0,21624 | <b>0,0212</b> | O3     | 0,91112 | 0,64593 | 0,21813 | <b>0,0474</b> |
| O3     | 0,08605 | 0,3393  | 0,284   | <b>0,0198</b> | O3     | 0,08666 | 0,33717 | 0,28049 | <b>0,0422</b> |
| O3     | 0,25673 | 0,9161  | 0,28366 | <b>0,0204</b> | O3     | 0,27212 | 0,90552 | 0,27318 | <b>0,1208</b> |
| O3     | 0,65887 | 0,74578 | 0,28421 | <b>0,0415</b> | O3     | 0,66862 | 0,75874 | 0,2832  | <b>0,1089</b> |
| O3     | 0,08942 | 0,347   | 0,46576 | <b>0,0283</b> | O3     | 0,0724  | 0,29967 | 0,458   | <b>0,2094</b> |
| O3     | 0,25907 | 0,91326 | 0,46509 | <b>0,0119</b> | O3     | 0,21751 | 0,95161 | 0,44264 | <b>0,3528</b> |
| O3     | 0,65098 | 0,74078 | 0,46627 | <b>0,0104</b> | O3     | 0,6803  | 0,76085 | 0,46163 | <b>0,1587</b> |
| O3     | 0,33399 | 0,24923 | 0,53668 | <b>0,0557</b> | O3     | 0,33841 | 0,25426 | 0,53672 | <b>0,0316</b> |
| O3     | 0,74652 | 0,08251 | 0,53631 | <b>0,0416</b> | O3     | 0,75377 | 0,07662 | 0,5383  | <b>0,0829</b> |
| O3     | 0,91028 | 0,66449 | 0,53098 | <b>0,0549</b> | O3     | 0,90694 | 0,65965 | 0,52931 | <b>0,0609</b> |
| O3     | 0,34587 | 0,25672 | 0,71885 | <b>0,0314</b> | O3     | 0,35508 | 0,25752 | 0,71906 | <b>0,0570</b> |
| O3     | 0,73996 | 0,08693 | 0,71883 | <b>0,0272</b> | O3     | 0,73304 | 0,09419 | 0,71964 | <b>0,0734</b> |
| O3     | 0,9043  | 0,65348 | 0,72316 | <b>0,0548</b> | O3     | 0,90331 | 0,64467 | 0,72119 | <b>0,0898</b> |
| O3     | 0,0809  | 0,32301 | 0,78721 | <b>0,0842</b> | O3     | 0,07633 | 0,32404 | 0,78962 | <b>0,1089</b> |
| O3     | 0,24432 | 0,92156 | 0,78758 | <b>0,0765</b> | O3     | 0,2512  | 0,92395 | 0,78702 | <b>0,0662</b> |
| O3     | 0,6726  | 0,75525 | 0,78627 | <b>0,1131</b> | O3     | 0,6735  | 0,75319 | 0,78857 | <b>0,1136</b> |
| O3     | 0,0824  | 0,32399 | 0,96608 | <b>0,0717</b> | O3     | 0,09664 | 0,35813 | 0,97016 | <b>0,1063</b> |
| O3     | 0,24574 | 0,91952 | 0,96647 | <b>0,0609</b> | O3     | 0,26241 | 0,90773 | 0,96815 | <b>0,0431</b> |
| O3     | 0,67387 | 0,75709 | 0,96579 | <b>0,1211</b> | O3     | 0,63777 | 0,73524 | 0,96929 | <b>0,0906</b> |
| O41    | 0,00011 | 2E-06   | 0,14939 | <b>0,0150</b> | O41    | 5,4E-05 | 0,00051 | 0,14972 | <b>0,0146</b> |
| O44    | 0,0001  | 0,00151 | 0,39664 | <b>0,0330</b> | Lacune |         |         |         |               |
| O42    | 0,00318 | 0,0061  | 0,6461  | <b>0,0603</b> | O42    | 0,00388 | 0,0017  | 0,65825 | <b>0,0437</b> |
| Lacune |         |         |         |               | O43    | 0,00095 | 0,00039 | 0,90517 | <b>0,0161</b> |
| P2     | 0,39879 | 0,36881 | 0,12478 | <b>0,0124</b> | P2     | 0,39894 | 0,37103 | 0,12685 | <b>0,0220</b> |
| P3     | 0,63094 | 0,0302  | 0,12476 | <b>0,0116</b> | P3     | 0,6287  | 0,02925 | 0,1256  | <b>0,0112</b> |
| P5     | 0,96947 | 0,60054 | 0,12486 | <b>0,0195</b> | P5     | 0,96862 | 0,59906 | 0,12351 | <b>0,0102</b> |
| P9     | 0,37046 | 0,97107 | 0,37434 | <b>0,0274</b> | P9     | 0,35763 | 0,97769 | 0,37171 | <b>0,0801</b> |
| P7     | 0,59842 | 0,63087 | 0,37469 | <b>0,0066</b> | P7     | 0,6128  | 0,64352 | 0,3735  | <b>0,0889</b> |
| P11    | 0,96807 | 0,39967 | 0,37429 | <b>0,0224</b> | P11    | 0,97175 | 0,38223 | 0,37498 | <b>0,0597</b> |
| P1     | 0,3959  | 0,36515 | 0,62591 | <b>0,0121</b> | P1     | 0,39859 | 0,36652 | 0,62776 | <b>0,0173</b> |
| P4     | 0,63118 | 0,02852 | 0,62587 | <b>0,0181</b> | P4     | 0,6321  | 0,0272  | 0,6251  | <b>0,0144</b> |
| P10    | 0,35948 | 0,97307 | 0,87643 | <b>0,0425</b> | P10    | 0,36927 | 0,97138 | 0,87478 | <b>0,0181</b> |
| P8     | 0,61118 | 0,64167 | 0,87608 | <b>0,0810</b> | P8     | 0,59887 | 0,63177 | 0,87466 | <b>0,0124</b> |
| P12    | 0,97039 | 0,38615 | 0,87654 | <b>0,0614</b> | P12    | 0,96856 | 0,39856 | 0,87677 | <b>0,0112</b> |
| Si     | 0,97088 | 0,60233 | 0,62581 | <b>0,0306</b> | Si     | 0,97397 | 0,60207 | 0,62337 | <b>0,0327</b> |

| <b>Modèle E</b> |          |          |          |                  |
|-----------------|----------|----------|----------|------------------|
|                 | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>Ecart (Å)</b> |
| Valeurs         | 9,435    | 9,4446   | 13,745   |                  |
| Ca1             | 0,33221  | 0,66526  | -0,00412 | <b>0,0255</b>    |
| Ca1             | 0,33162  | 0,66564  | 0,25183  | <b>0,0177</b>    |
| Ca1             | 0,66614  | 0,33308  | 0,25429  | <b>0,0204</b>    |
| Ca1             | 0,65713  | 0,33573  | 0,50144  | <b>0,0458</b>    |
| Ca1             | 0,33252  | 0,66336  | 0,50381  | <b>0,0180</b>    |
| Ca1             | 0,33255  | 0,66526  | 0,74476  | <b>0,0240</b>    |
| Ca1             | 0,65667  | 0,33452  | 0,74663  | <b>0,0543</b>    |
| Ca1             | 0,66615  | 0,3335   | 0,99729  | <b>0,0166</b>    |
| Ca2             | 0,00814  | 0,27941  | 0,12558  | <b>0,0916</b>    |
| Ca2             | 0,27062  | 0,9906   | 0,12555  | <b>0,0791</b>    |
| Ca2             | 0,72053  | 0,72924  | 0,12554  | <b>0,1483</b>    |
| Ca2             | 0,24657  | 0,24336  | 0,37976  | <b>0,0497</b>    |
| Ca2             | 0,75618  | 0,00368  | 0,37846  | <b>0,0382</b>    |
| Ca2             | 0,99816  | 0,75368  | 0,37844  | <b>0,0652</b>    |
| Ca2             | 0,01236  | 0,25784  | 0,62473  | <b>0,0367</b>    |
| Ca2             | 0,2505   | 0,99555  | 0,62438  | <b>0,0329</b>    |
| Ca2             | 0,74564  | 0,74997  | 0,62437  | <b>0,0086</b>    |
| Ca2             | 0,25139  | 0,24523  | 0,86863  | <b>0,0381</b>    |
| Ca2             | 0,75561  | 0,0065   | 0,87028  | <b>0,0354</b>    |
| Ca2             | 0,99606  | 0,74989  | 0,87013  | <b>0,0553</b>    |
| Lacune          |          |          |          |                  |
| H11             | 6,4E-05  | 0,00023  | 0,47464  | <b>0,0232</b>    |
| H13             | -0,00138 | 0,00038  | 0,71826  | <b>0,0129</b>    |
| H14             | 0,00105  | 0,00056  | 0,96721  | <b>0,0176</b>    |
| O1              | 0,15755  | 0,6761   | 0,12562  | <b>0,0275</b>    |
| O1              | 0,32247  | 0,48001  | 0,12584  | <b>0,0309</b>    |
| O1              | 0,51812  | 0,84147  | 0,12577  | <b>0,0167</b>    |
| O1              | 0,48838  | 0,15571  | 0,37171  | <b>0,0306</b>    |
| O1              | 0,67148  | 0,51514  | 0,37234  | <b>0,0210</b>    |
| O1              | 0,84026  | 0,32909  | 0,37391  | <b>0,0163</b>    |
| O1              | 0,15891  | 0,67879  | 0,62608  | <b>0,0416</b>    |
| O1              | 0,31603  | 0,48542  | 0,62666  | <b>0,0499</b>    |
| O1              | 0,52043  | 0,84304  | 0,62667  | <b>0,0321</b>    |
| O1              | 0,48933  | 0,15501  | 0,88101  | <b>0,0462</b>    |
| O1              | 0,66921  | 0,51308  | 0,87989  | <b>0,0264</b>    |
| O1              | 0,84089  | 0,33123  | 0,87936  | <b>0,0339</b>    |

| Modèle F |         |         |         |           | Modèle G |         |         |         |           |
|----------|---------|---------|---------|-----------|----------|---------|---------|---------|-----------|
|          | a       | b       | c       | Ecart (Å) |          | a       | b       | c       | Ecart (Å) |
| Valeurs  | 9,43994 | 9,41936 | 13,7929 |           | Valeurs  | 9,43542 | 9,42559 | 13,7204 |           |
| Ca1      | 0,33583 | 0,66567 | 0,00124 | 0,0153    | Ca1      | 0,33141 | 0,66743 | 0,00033 | 0,0102    |
| Ca1      | 0,33318 | 0,66922 | 0,24856 | 0,0110    | Ca1      | 0,33637 | 0,6682  | 0,24997 | 0,0192    |
| Ca1      | 0,66644 | 0,33303 | 0,25118 | 0,0106    | Ca1      | 0,66816 | 0,33062 | 0,2485  | 0,0291    |
| Ca1      | 0,66666 | 0,34492 | 0,50139 | 0,0587    | Ca1      | 0,66164 | 0,32199 | 0,49847 | 0,0549    |
| Ca1      | 0,32234 | 0,66673 | 0,50143 | 0,0430    | Ca1      | 0,31831 | 0,66198 | 0,50335 | 0,0650    |
| Ca1      | 0,32041 | 0,66356 | 0,74554 | 0,0537    | Ca1      | 0,32381 | 0,66612 | 0,74764 | 0,0429    |
| Ca1      | 0,66065 | 0,32096 | 0,75071 | 0,0630    | Ca1      | 0,66486 | 0,34219 | 0,74797 | 0,0505    |
| Ca1      | 0,66867 | 0,33008 | 0,99975 | 0,0379    | Ca1      | 0,6657  | 0,33376 | 0,99757 | 0,0209    |
| Ca2      | 0,00582 | 0,25187 | 0,12529 | 0,0101    | Ca2      | 0,00595 | 0,25156 | 0,12429 | 0,0115    |
| Ca2      | 0,24798 | 0,99586 | 0,12636 | 0,0221    | Ca2      | 0,2483  | 0,99628 | 0,12309 | 0,0281    |
| Ca2      | 0,74687 | 0,75175 | 0,12364 | 0,0150    | Ca2      | 0,74784 | 0,75202 | 0,12582 | 0,0126    |
| Ca2      | 0,25123 | 0,24725 | 0,37532 | 0,0133    | Ca2      | 0,25633 | 0,25253 | 0,37571 | 0,0299    |
| Ca2      | 0,75021 | 0,00542 | 0,37327 | 0,0099    | Ca2      | 0,75639 | 0,0043  | 0,37485 | 0,0262    |
| Ca2      | 0,99235 | 0,74943 | 0,37702 | 0,0284    | Ca2      | 0,98931 | 0,76013 | 0,36254 | 0,1121    |
| Ca2      | 0,00095 | 0,25615 | 0,62554 | 0,0380    | Ca2      | 0,00045 | 0,25555 | 0,62442 | 0,0356    |
| Ca2      | 0,24521 | 0,99283 | 0,62538 | 0,0148    | Ca2      | 0,24464 | 0,99175 | 0,62316 | 0,0222    |
| Ca2      | 0,74094 | 0,77197 | 0,60952 | 0,1339    | Ca2      | 0,74256 | 0,7682  | 0,64046 | 0,1220    |
| Ca2      | 0,25525 | 0,24936 | 0,87412 | 0,0244    | Ca2      | 0,25002 | 0,24709 | 0,87352 | 0,0261    |
| Ca2      | 0,75657 | 0,00265 | 0,87428 | 0,0380    | Ca2      | 0,74948 | 0,0069  | 0,87664 | 0,0092    |
| Ca2      | 0,98904 | 0,75919 | 0,88629 | 0,1106    | Ca2      | 0,99137 | 0,75048 | 0,87219 | 0,0361    |
| H12      | 0,00217 | 0,00056 | 0,21894 | 0,0087    | H12      | 0,00281 | 0,00554 | 0,2221  | 0,0355    |
| H13      | 0,00094 | 0,00501 | 0,46765 | 0,0210    | H13      | 0,00421 | 0,00414 | 0,46307 | 0,0607    |
| H11      | 0,00551 | 0,00267 | 0,71787 | 0,0281    | H11      | 0,01378 | 0,01398 | 0,71993 | 0,0929    |
| H14      | 0,00163 | 0,00852 | 0,9758  | 0,0742    | H14      | 0,00072 | 0,00234 | 0,97114 | 0,0121    |
| H15      | 0,81261 | 0,6704  | 0,74331 |           | H15      | 0,81306 | 0,67008 | 0,50639 |           |
| O1       | 0,15747 | 0,6708  | 0,12742 | 0,0195    | O1       | 0,15602 | 0,66945 | 0,12557 | 0,0064    |
| O1       | 0,33032 | 0,48659 | 0,12555 | 0,0189    | O1       | 0,32959 | 0,48656 | 0,12832 | 0,0266    |
| O1       | 0,51418 | 0,84301 | 0,1249  | 0,0032    | O1       | 0,51249 | 0,84339 | 0,12814 | 0,0202    |
| O1       | 0,48585 | 0,15846 | 0,37743 | 0,0301    | O1       | 0,49097 | 0,15336 | 0,37373 | 0,0410    |
| O1       | 0,66287 | 0,51258 | 0,37348 | 0,0318    | O1       | 0,66437 | 0,50267 | 0,37388 | 0,0653    |
| O1       | 0,8396  | 0,32795 | 0,37892 | 0,0307    | O1       | 0,84259 | 0,32539 | 0,37569 | 0,0111    |
| O1       | 0,15981 | 0,6861  | 0,62835 | 0,0823    | O1       | 0,15891 | 0,68345 | 0,62481 | 0,0551    |
| O1       | 0,31754 | 0,47992 | 0,62693 | 0,0644    | O1       | 0,31994 | 0,48118 | 0,62647 | 0,0351    |
| O1       | 0,51306 | 0,83917 | 0,62774 | 0,0375    | O1       | 0,51353 | 0,83726 | 0,62481 | 0,0266    |
| O1       | 0,4914  | 0,15408 | 0,8794  | 0,0644    | O1       | 0,48483 | 0,15782 | 0,87668 | 0,0089    |
| O1       | 0,66429 | 0,50335 | 0,878   | 0,0810    | O1       | 0,66126 | 0,5121  | 0,87957 | 0,0489    |
| O1       | 0,84327 | 0,32491 | 0,87764 | 0,0407    | O1       | 0,83903 | 0,32694 | 0,87513 | 0,0209    |

|     |                |                |         |               |     |                |                |         |               |
|-----|----------------|----------------|---------|---------------|-----|----------------|----------------|---------|---------------|
| O2  | 0,53489        | 0,12431        | 0,12415 | <b>0,0129</b> | O2  | 0,53497        | 0,12476        | 0,11887 | <b>0,0411</b> |
| O2  | 0,59003        | 0,46485        | 0,12139 | <b>0,0283</b> | O2  | 0,58863        | 0,46358        | 0,12165 | <b>0,0278</b> |
| O2  | 0,87742        | 0,41057        | 0,12286 | <b>0,0199</b> | O2  | 0,87624        | 0,40931        | 0,11977 | <b>0,0351</b> |
| O2  | 0,11951        | 0,5894         | 0,37108 | <b>0,0272</b> | O2  | 0,12107        | 0,58852        | 0,37009 | <b>0,0345</b> |
| O2  | 0,40227        | 0,5319         | 0,36936 | <b>0,0592</b> | O2  | 0,41494        | 0,54126        | 0,38136 | <b>0,0565</b> |
| O2  | 0,46349        | 0,87661        | 0,37245 | <b>0,0109</b> | O2  | 0,4704         | 0,87168        | 0,37875 | <b>0,0497</b> |
| O2  | 0,53398        | 0,1204         | 0,61883 | <b>0,0262</b> | O2  | 0,53035        | 0,11732        | 0,62181 | <b>0,0468</b> |
| O2  | 0,58815        | 0,47845        | 0,6248  | <b>0,0575</b> | O2  | 0,58873        | 0,47601        | 0,61671 | <b>0,0878</b> |
| O2  | 0,86347        | 0,40469        | 0,627   | <b>0,0813</b> | O2  | 0,86301        | 0,40404        | 0,61841 | <b>0,1035</b> |
| O2  | 0,12203        | 0,58758        | 0,87214 | <b>0,0024</b> | O2  | 0,11773        | 0,5893         | 0,87077 | <b>0,0492</b> |
| O2  | 0,41476        | 0,53879        | 0,86316 | <b>0,0642</b> | O2  | 0,40225        | 0,53295        | 0,8721  | <b>0,0568</b> |
| O2  | 0,46876        | 0,87203        | 0,86641 | <b>0,0595</b> | O2  | 0,46189        | 0,87618        | 0,87021 | <b>0,0404</b> |
| O3  | 0,33679        | 0,25263        | 0,03502 | <b>0,0356</b> | O3  | 0,33065        | 0,25277        | 0,03675 | <b>0,0615</b> |
| O3  | 0,74585        | 0,08282        | 0,03426 | <b>0,0301</b> | O3  | 0,74791        | 0,07893        | 0,03773 | <b>0,0559</b> |
| O3  | 0,9194         | 0,66608        | 0,03879 | <b>0,0720</b> | O3  | 0,91653        | 0,66473        | 0,03359 | <b>0,0486</b> |
| O3  | 0,34797        | 0,25947        | 0,21731 | <b>0,0354</b> | O3  | 0,35068        | 0,259          | 0,21913 | <b>0,0455</b> |
| O3  | 0,74148        | 0,08874        | 0,21657 | <b>0,0238</b> | O3  | 0,73818        | 0,09042        | 0,21937 | <b>0,0409</b> |
| O3  | 0,90982        | 0,65033        | 0,22017 | <b>0,0523</b> | O3  | 0,90896        | 0,6484         | 0,21496 | <b>0,0356</b> |
| O3  | 0,07703        | 0,33201        | 0,28651 | <b>0,0740</b> | O3  | 0,08381        | 0,33605        | 0,28561 | <b>0,0293</b> |
| O3  | 0,25381        | 0,91997        | 0,28571 | <b>0,0366</b> | O3  | 0,26701        | 0,9113         | 0,28056 | <b>0,0603</b> |
| O3  | 0,65558        | 0,74332        | 0,28077 | <b>0,0230</b> | O3  | 0,66046        | 0,74226        | 0,28624 | <b>0,0221</b> |
| O3  | 0,08824        | 0,35261        | 0,46877 | <b>0,0610</b> | O3  | 0,09108        | 0,35063        | 0,46768 | <b>0,0480</b> |
| O3  | 0,25604        | 0,91129        | 0,46739 | <b>0,0304</b> | O3  | 0,25885        | 0,91222        | 0,46287 | <b>0,0220</b> |
| O3  | 0,6408         | 0,74166        | 0,46135 | <b>0,0543</b> | O3  | 0,68068        | 0,73907        | 0,46858 | <b>0,1003</b> |
| O3  | 0,34178        | 0,2573         | 0,53575 | <b>0,0157</b> | O3  | 0,3366         | 0,25283        | 0,5355  | <b>0,0388</b> |
| O3  | 0,75           | 0,07096        | 0,53828 | <b>0,0993</b> | O3  | 0,74269        | 0,07716        | 0,53453 | <b>0,0412</b> |
| O3  | 0,89957        | 0,66858        | 0,53463 | <b>0,0836</b> | O3  | 0,92           | 0,68029        | 0,52446 | <b>0,1550</b> |
| O3  | 0,35261        | 0,25986        | 0,71787 | <b>0,0609</b> | O3  | 0,35879        | 0,2656         | 0,7178  | <b>0,0807</b> |
| O3  | 0,7355         | 0,08626        | 0,71954 | <b>0,0481</b> | O3  | 0,73962        | 0,08061        | 0,71645 | <b>0,0193</b> |
| O3  | 0,91198        | 0,6621         | 0,73136 | <b>0,1046</b> | O3  | 0,89179        | 0,65456        | 0,71939 | <b>0,0820</b> |
| O3  | 0,0826         | 0,33203        | 0,78697 | <b>0,0656</b> | O3  | 0,0787         | 0,33549        | 0,78568 | <b>0,0517</b> |
| O3  | 0,25484        | 0,9221         | 0,78983 | <b>0,0661</b> | O3  | 0,24863        | 0,92223        | 0,78627 | <b>0,0578</b> |
| O3  | 0,68824        | 0,74445        | 0,78438 | <b>0,1214</b> | O3  | 0,65909        | 0,75049        | 0,79331 | <b>0,0711</b> |
| O3  | 0,09296        | 0,35135        | 0,96866 | <b>0,0785</b> | O3  | 0,08718        | 0,35018        | 0,96799 | <b>0,0308</b> |
| O3  | 0,27           | 0,9048         | 0,97122 | <b>0,1117</b> | O3  | 0,25925        | 0,91082        | 0,96805 | <b>0,0188</b> |
| O3  | 0,64873        | 0,73671        | 0,96583 | <b>0,0532</b> | O3  | 0,6368         | 0,73361        | 0,97399 | <b>0,1139</b> |
| O41 | <b>0,00074</b> | <b>0,00125</b> | 0,14783 | <b>0,0255</b> | O41 | 0,00052        | <b>0,00134</b> | 0,15103 | <b>0,0140</b> |
| O44 | <b>0,00277</b> | 0,00162        | 0,39659 | <b>0,0352</b> | O44 | 0,0064         | 0,00485        | 0,39201 | <b>0,0873</b> |
| O42 | 7,6E-05        | 0,00224        | 0,64697 | <b>0,0234</b> | O42 | 0,00425        | 0,00681        | 0,64892 | <b>0,0576</b> |
| O43 | 0,00504        | 0,00342        | 0,90491 | <b>0,0506</b> | O43 | <b>0,00381</b> | 0,0012         | 0,89997 | <b>0,0362</b> |
| P2  | 0,39962        | 0,36842        | 0,12496 | <b>0,0076</b> | P2  | 0,39859        | 0,36814        | 0,12643 | <b>0,0075</b> |
| P3  | 0,63154        | 0,03014        | 0,12512 | <b>0,0075</b> | P3  | 0,63079        | 0,03002        | 0,12594 | <b>0,0052</b> |
| P5  | 0,97056        | 0,60114        | 0,12798 | <b>0,0253</b> | P5  | 0,96928        | 0,59972        | 0,12275 | <b>0,0191</b> |
| P8  | 0,36759        | 0,97144        | 0,37575 | <b>0,0148</b> | P8  | 0,37531        | 0,96725        | 0,37442 | <b>0,0353</b> |
| P6  | 0,59218        | 0,6291         | 0,37084 | <b>0,0449</b> | P6  | 0,60464        | 0,62842        | 0,37701 | <b>0,0276</b> |
| P10 | <b>0,97282</b> | 0,39868        | 0,37614 | <b>0,0278</b> | P10 | <b>0,97047</b> | 0,39791        | 0,37472 | <b>0,0144</b> |
| P1  | 0,39802        | 0,37141        | 0,62647 | <b>0,0260</b> | P1  | 0,39895        | 0,37124        | 0,62407 | <b>0,0233</b> |
| P4  | 0,63038        | 0,02704        | 0,62589 | <b>0,0242</b> | P4  | 0,6289         | 0,02565        | 0,62462 | <b>0,0264</b> |
| P9  | 0,37422        | 0,96751        | 0,87645 | <b>0,0464</b> | P9  | 0,36629        | 0,97115        | 0,87533 | <b>0,0188</b> |
| P7  | 0,60377        | 0,62802        | 0,87334 | <b>0,0277</b> | P7  | 0,59174        | 0,62944        | 0,88016 | <b>0,0460</b> |
| P11 | <b>0,96966</b> | 0,39687        | 0,8765  | <b>0,0318</b> | P11 | <b>0,97335</b> | 0,39886        | 0,87513 | <b>0,0268</b> |
| Si  | 0,96325        | 0,60373        | 0,62397 | <b>0,0255</b> | Si  | 0,96264        | 0,60176        | 0,62805 | <b>0,0275</b> |



## **Sigles et abréviations**



## Table des Figures

|  |    |
|--|----|
| Figure CI-1. Schéma représentant une maille d'HA avec les différents sites de substitutions possibles. ....  | 22 |
| Figure CI-2 : Projection de la maille hexagonale de l'HA selon le plan (001), laissant apparaître la présence de deux types de tunnels colinéaires avec l'axe cristallographique c du réseau (tunnels I et II). Image reproduite d'après Beuvelot [65]. ....   | 23 |
| Figure CI-3 : Diffractogramme d'HA non-substituée a- bien cristallisée b- non-cristallisée [42]. ....  | 24 |
| Figure CI-4 : Spectre IR d'HA stœchiométrique hexagonale, de groupe d'espace $P6_3/m$ , dont les modes de vibration sont présentés dans le Tableau CI-4 [72]. ....   | 25 |
| Figure CI-5 : Spectre FT-IR d'HA à différentes températures [59]. ....   | 25 |
| Figure CI-6 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion hydroxyle par un ion carbonate [55]. ....   | 26 |
| Figure CI-7 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion phosphate par un ion carbonate [55]. ....   | 27 |
| Figure CI-8 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion phosphate et d'un ion hydroxyle par deux ions carbonates [55]. ....   | 28 |
| Figure CI-9 – Diffractogramme de RX de (a) CHA 0,3% wt (b) CHA 2,2% wt (c) CHA 3,6% wt (d) CHA 5,9% wt (e) os minéral bovin [60]. ....   | 29 |
| Figure CI-10 - Comparaison des spectres FTIR de différentes HAs avec (a) une HA stœchiométrique (1000°C-15h-air), (b) une $C_AHA$ (1000°C-1h- $CO_2$ ), et (c) une $C_{AB}HA$ ( $C_{0,8}HA$ , 1000°C-1h- $CO_2$ ). Aucune normalisation des spectres n'a été effectuée. Figure extraite de la thèse de B. Charbonnier [54]. .... | 30 |
| Figure CI-11 : Spectres FT-IR d'absorption de (a) CHA 0,3% wt (b) CHA 2,2% wt (c) CHA 3,6% wt (d) CHA 5,9% wt (e) os minéral bovin [60]. ....  | 31 |
| Figure CI-12 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion par un ion silicate [55]. ....   | 33 |
| Figure CI-13 – Schéma de l'impact de la substitution d'un ion par un ion silicate [55]. ....   | 33 |
| Figure CI-14 : Spectres IR de HA, $Si_{0,25}HA$ , $Si_{0,50}HA$ , $Si_{0,75}HA$ et $Si_{1,00}HA$ [85]. ....  | 35 |
| Figure CI-15 – Séquence de CP MAS avec $I = {}^1H$ . ....  | 40 |
| Figure CI-16 – Séquence d'échos de Hahn. ....  | 41 |
| Figure CI-17 – Séquence de spinlock. ....  | 42 |
| Figure CI-18 – Séquence de CP_back inspirée de l'article de <i>N. Baccile et coll.</i> [96]. ....  | 43 |
| Figure CI-19 – Séquence d'HETCOR. ....   | 43 |
| Figure CI-20 – Séquence de D-HMQC avec $SR4_1^2$ comme technique de recouplage appliqué aux protons inspirée de l'article d'O. Lafon et al. [97]. ....   | 44 |
| Figure CI-21 – Séquence DQ-SQ appliquée au proton. ....  | 45 |
| Figure CI-22 – Séquence Double CP MAS $\{ {}^1H \} \rightarrow X \rightarrow Y$ . ....   | 45 |
| Figure CI-23 : Spectre RMN ${}^{31}P$ d'HA obtenu sur un spectromètre 300MHz à $\nu_{MAS} = 14$ kHz [106]. $D1=60s$ , $NS = 48$ . ....   | 49 |
| Figure CI-25 : RMN ${}^1H$ MAS de différents échantillons ( $\nu_{MAS} = 40$ kHz) [111]. ....  | 50 |
| Figure CI-24 : RMN ${}^1H$ MAS d'HA $\nu_{MAS} = 14$ kHz [106]. ....   | 50 |
| Figure CI-26 : RMN ${}^1H$ simple impulsion (bas) ( $D1=50s$ et $NS = 16$ ) et CP ${}^{31}P \rightarrow {}^1H$ (haut) avec $D1=30s$ $NS=32$ et $\tau_{cont}=20ms$ [113]. ....  | 51 |
| Figure CI-27 : RMN ${}^1H$ MAS d'échantillon d'HA avec déconvolution [116]. ....   | 51 |
| Figure CI-28 : Mesures d'inversion en RMN ${}^1H$ MAS (a) d'HA (b) d'HA deutérée<br>Zoom : (c) HA (d) HA deutérée avec les trois composantes sommées en pointillé [107]. ....  | 52 |
| Figure CI-29 : 2D ${}^1H$ POST-C7 DQ-SQ d'HA [107]. ....   | 52 |
| Figure CI-30 : Schéma qualitatif des composantes identifiées dans l'étude Ben Osman <i>et al.</i> [107]. ....  | 53 |

|  |    |
|--|----|
| Figure CI-31 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de CHA CaP amorphe ; B- Sites A ; C- Sites B ; D- Sites A&B [119].....  | 54 |
| Figure CI-32 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de CHA [122].....   | 54 |
| Figure CI-33 – Spectre RMN 2D $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ DNP DQ CP MAS (SPC5). Tranches particulières (notées i $\rightarrow$ iv) sont indiquées sur la portion droite. [123].....                 | 55 |
| Figure CI-34 : Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ de SiHA [25] .....   | 55 |
| Figure CII-1– Spectres IR de HA (bleue), HA-750 (rose), HA-1000 (vert).....  | 64 |
| Figure CII-2 – Spectres IR des échantillons dans la zone des bandes dues aux groupes phosphates .....  | 65 |
| Figure CII-3 – Spectres IR des échantillons dans la zone des hydroxyles ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ).....   | 66 |
| Figure CII-4 – Spectres IR des échantillons dans les zones carbonates.....   | 66 |
| Figure CII-5 – Diffractogrammes de HA (noire), HA-750 (rose), HA-1000 (bleue) et celui calculé à partir de la fiche JCPDS 09-0432 et correspondant à la phase hexagonale de l’hydroxyapatite stœchiométrique (rouge).....                | 67 |
| Figure CII-6 – Résultats de l’analyse Rietveld de l’échantillon HA-1000 : les points rouges correspondent au diffractogramme expérimental, la ligne noire au diffractogramme simulé, la ligne bleue à la différence entre les deux ..... | 70 |
| Figure CII-7 - Spectre RMN $^{31}\text{P}$ simple impulsion MAS de HA.....   | 72 |
| Figure CII-8 – Spectres RMN $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP MAS de HA.....   | 73 |
| Figure CII-9 – Spectres $^1\text{H}$ de HA enregistrés avec différentes séquences .....  | 74 |
| Figure CII-10- Spectres de HA obtenus à partir de la séquence d’échos de Hahn .....  | 75 |
| Figure CII-11 – Ajustement du spectre obtenu pour l’échantillon HA $T_{\text{ech}} = 0\text{ ms}$ .....  | 75 |
| Figure CII-13 – Ajustement du spectre obtenu pour l’échantillon HA pour $T_{\text{ech}} = 35,7\text{ ms}$ ...  | 76 |
| Figure CII-12 – Ajustement du spectre obtenu pour l’échantillon HA $T_{\text{ech}} = 22,7\text{ ms}$ .....   | 76 |
| Figure CII-14 – Ajustement du spectre 1D MAS $^1\text{H}$ de HA en utilisant les composantes extraites de la simulation des spectres issus de la séquence d’échos .....  | 78 |
| Figure CII-15 – Carte RMN 2D $^1\text{H}-^1\text{H}$ DQ-SQ de l’échantillon HA .....   | 79 |
| Figure CII-16 – Spectre RMN $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ HETCOR de HA obtenu pour $t_{\text{cp}} = 250\mu\text{s}$ .....   | 82 |
| Figure CII-17 – Spectre 2D $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ HETCOR de HA obtenu pour $t_{\text{cp}} = 10\text{ ms}$ .....  | 82 |
| Figure CII-18- Carte Presto-III de HA .....  | 84 |
| Figure CII-19- Carte RMN 2D $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ D-HMQC de HA .....  | 84 |
| Figure CII-20 – Comparaison des spectres $^1\text{H}$ 1D et des projections sur la voie $^1\text{H}$ des expériences 2D obtenues à partir des différentes séquences utilisées.....   | 84 |
| Figure CII-21a – Spectres RMN $^{31}\text{P}$ (bleu) simple impulsion MAS et CP $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ (vert) de HA-750.....   | 85 |
| Figure CII-21b – Spectres $^{31}\text{P}$ simple impulsion MAS (bleu) et CP $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ (vert) de HA-1000 .....   | 86 |
| Figure CII-22 – Spectres 1D MAS $^{31}\text{P}$ de HA (bleu), HA-750 (rouge), HA-1000 (vert).....  | 86 |
| Figure CII-23 – Spectres RMN $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP MAS de HA-750.....  | 87 |
| Figure CII-24 – Spectres RMN $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP de HA-1000 .....  | 87 |
| Figure CII-25 – Spectres simple impulsion $^1\text{H}$ de HA (bleue), HA-750 (rouge) et HA-1000 (verte) .....  | 88 |
| Figure CII-26 – Simulation du spectre RMN simple impulsion de HA-750 en utilisant les données issues des simulations des spectres de HA enregistrés avec la séquence d’échos .....   | 89 |
| Figure CII-27 - Spectres obtenus à partir de la séquence d’échos pour HA-750.....  | 90 |
| Figure CII-28 - Spectres obtenus à partir de la séquence d’échos pour HA-1000.....   | 91 |
| Figure CII-29 - Simulation du spectre de HA-750 obtenu pour $T_{\text{ech}} = 0,0\text{ ms}$ .....   | 92 |
| Figure CII-30 - Simulation du spectre de HA-750 obtenu pour $T_{\text{ech}} = 18,6\text{ ms}$ .....  | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure CII-31 – Simulation du spectre RMN simple impulsion de HA-750 en utilisant les données issues des simulations des spectres de HA-750 enregistrés avec la séquence d'échos.  | 93  |
| Figure CII-32 – Carte DQ-SQ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ de HA-750  | 94  |
| Figure CII-33 – Carte DQ-SQ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ de HA-1000   | 95  |
| Figure CII-34 – Carte D-HMQC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ de HA-750  | 96  |
| Figures CII-35 & CII-36 – Spectres RMN $^1\text{H}$ → $^{31}\text{P}$ HETCOR MAS avec P15 = 250 $\mu\text{s}$ (gauche) et T <sub>cont</sub> = 10 ms (droite)   | 97  |
| Figure CII-37 – Carte 2D RMN $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ D-HMQC de HA-1000  | 98  |
| Figure CII-38 – Modèles VASP 2-3-4   | 103 |
| Figure CIII-1 – Spectres FTIR des échantillons SiHA et SiHA-1000   | 110 |
| Figure CIII-2 – Zone des spectres FTIR des échantillons HA, HA-1000, SiHA et SiHA-1000 présentant les bandes relatives aux groupements phosphates  | 111 |
| Figure CIII-3 – Zone des spectres FTIR des échantillons HA, HA-1000, Si-HA et Si-HA1000 présentant les bandes relatives à la présence d'eau et d'hydroxyles  | 112 |
| Figure CIII-4 – Zone des spectres FTIR des échantillons HA, HA-1000, Si-HA et Si-HA-1000 présentant les bandes relatives aux groupements carbonates  | 113 |
| Figure CIII-5 – Diffractogrammes des échantillons silicatés : SiHA (noir) & SiHA-1000 (bleu) et celui correspondant à la fiche JCPDS de l'hydroxyapatite stœchiométrique (rouge)   | 115 |
| Figure CIII-6 – Spectres normalisés $^{31}\text{P}$ MAS de SiHA (rouge) comparé à celui de HA (bleu)   | 120 |
| Figure CIII-7 – Spectres normalisés $^1\text{H}$ simple impulsion MAS de SiHA (rouge) comparé à celui de HA (bleu)   | 121 |
| Figure CIII-8 – Carte de RMN D-HMQC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ relative à SiHA – Le spectre de RMN $^{31}\text{P}$ CP MAS de SiHA (en rouge) est superposé à la projection de la carte sur la voie indirecte $^{31}\text{P}$ . | 122 |
| Figure CIII-9 – Spectre RMN MAS $^{29}\text{Si}$ simple impulsion de l'échantillon SiHA  | 123 |
| Figure CIII-10 – Spectre RMN CP MAS $^1\text{H}$ → $^{29}\text{Si}$ MAS relatif à l'échantillon SiHA   | 124 |
| Figure CIII-11 – Spectres RMN $^{31}\text{P}$ simple impulsion MAS de HA, SiHA, HA-1000 et SiHA-1000   | 125 |
| Figure CIII-12 - Spectres normalisés RMN $^1\text{H}$ → $^{31}\text{P}$ CP MAS de SiHA-1000 (rouge) et HA-1000 (bleu)  | 126 |
| Figure CIII-13 – Simulation du spectre RMN $^{31}\text{P}$ simple impulsion de SiHA-1000 avec les paramètres optimisés   | 127 |
| Figure CIII-14 – Simulation du spectre RMN $^{31}\text{P}$ simple impulsion de SiHA-1000 avec les paramètres optimisés à partir des simulations du spectre CP $^1\text{H}$ → $^{31}\text{P}$                                       | 128 |
| Figure CIII-15 – Spectres normalisés RMN MAS $^1\text{H}$ MAS simple impulsion de SiHA-1000 (rouge) et HA-1000 (bleu)  | 128 |
| Figure CIII-16 – Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ simple impulsion MAS de SiHA-1000  | 129 |
| Figure CIII-17 – Simulation du spectre RMN $^1\text{H}$ → $^{29}\text{Si}$ CP MAS de l'échantillon SiHA-1000   | 130 |
| Figure CIII-18 - Simulation du spectre RMN $^{29}\text{Si}$ simple impulsion MAS de l'échantillon SiHA-1000  | 131 |
| Figure CIII-19 – Carte RMN $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ D-HMQC MAS $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ de SiHA-1000   | 132 |
| Figure CIII-20 – Carte D-HMQC MAS $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ de SiHA-1000   | 133 |
| Figure CIII-21 - Projections $^1\text{H}$ des cartes $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ et $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ D-HMQC MAS de SiHA-1000, comparées au spectre RMN $^1\text{H}$ MAS simple impulsion.                        | 135 |
| Figure CIII-22 – Carte 2D $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ DQ-SQ MAS de SiHA-1000   | 137 |
| Figure CIII-23 – Spectres RMN $^1\text{H}$ MAS de SiHA-1000 enregistrés en utilisant une séquence de spinlock pour différents temps de verrouillage qui sont précisés sur la figure.   | 140 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure CIII-24 – Ajustements des intégrales simulées pour les trois pics de déplacements chimiques $\delta_{1H} = 0,0$ ppm (a) ; 5,2 ppm (b) ; 5,1 ppm ( $H_2O$ ) (c) .....   | 141 |
| Figure CIII-25 – Spectres RMN $^1H \rightarrow ^{29}Si \rightarrow ^1H$ CP_back MAS enregistrés pour SiHA-1000 pour différents temps de contact $^{29}Si \rightarrow ^1H$ . .....   | 143 |
| Figure CIII-26 – Courbes de montées de polarisation $^{29}Si \rightarrow ^1H$ pour les deux signaux $^1H$ à 0,0 et 5,2 ppm dans le cas de SiHA-1000 (expérience cp back, le premier temps de contact est fixé à 10 ms).....   | 143 |
| Figure CIII-27 – Représentation des Modèles A, B, C, D, E après optimisation énergétique .....  | 147 |
| Figure CIII-28 – Distributions des valeurs isotropes des déplacements chimiques $^{31}P$ calculés à partir des modèles A, B, C, D et E. Les courbes de distributions de chaque modèle sont présentées sur les encarts respectifs sur la partie droite de la figure..... | 149 |
| Figure CIII-27A – Modèle A avec Site marqué.....  | 150 |
| Figure CIII-29 – Modèle B avec sites H, P et Si marqués .....   | 152 |
| Figure CIII-30 – Représentation des modèles B2 et E2, respectivement.....   | 153 |
| Figure CIII-31 – Distributions des valeurs isotropes des déplacements chimiques $^{31}P$ & $^1H$ calculés à partir du modèle B2 .....   | 154 |
| Figure CIII-32 – Distributions des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}P$ & $^1H$ calculés à partir du modèle E2 .....  | 155 |
| Figure CIII-33 – Modèle B2 avec sites H, P et Si marqués .....  | 156 |
| Figures CIII-34-35-36-37 – Modèles F, G, H, I respectivement.....   | 159 |
| Figure CIII-38 – Modèle H avec sites marqués .....  | 162 |
| .....   | 162 |
| Figure CIII-39 – Distribution des valeurs isotropes de déplacements chimiques calculés $^{31}P$ et $^1H$ à partir du modèle H.....  | 162 |
| Figure CIII-40 – Distribution des distances Si-H calculées à partir du modèle H.....  | 163 |
| Figure CIII-41 – Modèles F/G avec site indiqué.....   | 164 |
| Figure CIII-42 - Distribution des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}P$ et $^1H$ calculées à partir du modèle F.....   | 164 |
| Figure CIII-43 – Distribution des distances Si-H dans le modèle F .....   | 165 |
| Figure CIII-44 – Distribution des distances P-H dans le modèle F .....  | 166 |
| Figure CIII-45 - Distribution des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}P$ et $^1H$ calculées à partir du modèle G .....  | 167 |
| Figure CIII-46 – Modèle B2F .....   | 169 |
| Figure CIII-47 – Modèle B2G.....  | 169 |
| Figure CIII-48 - Distribution des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}P$ et $^1H$ calculées à partir du modèle B2G .....  | 171 |
| Figure CIII-49 - Distribution des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}P$ et $^1H$ calculées à partir du modèle B2F .....  | 172 |
| Figure CIII-50 – Première proposition d’attribution des signaux du spectre RMN $^{31}P$ calculés à partir du modèle B2F.....  | 173 |
| Figure CIII-51 – Seconde proposition d’attribution des signaux du spectre RMN $^{31}P$ calculés à partir du modèle B2F.....   | 174 |
| Figure CIV-1– Spectres FTIR de HA (noir), HA-CO2 (rose) .....   | 182 |
| Figure CIV-2 – Spectres FTIR des échantillons HA (noir) et HA-CO2 (rose) dans la zone des bandes relatives aux groupements phosphates. L’insert présente une vision de la zone de la bande $\nu_2$ des groupements carbonates. ....                                     | 183 |
| Figure CIV-3 – Spectres FTIR des échantillons HA (noir), HA-CO2 (rose) pour la zone des hydroxyles ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) .....  | 184 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure CIV-4 – Spectres FTIR des échantillons HA (noir) et HA-CO2 (rose) pour les zones relatives aux groupements carbonates.....   | 185 |
| Figure CIV-5 – Diffractogrammes de HA (noir), HA-750 (rouge), HA-1000 (vert) et HA-CO2 (bleu) .....   | 186 |
| Figure CIV-6 – Spectre RMN $^{31}\text{P}$ simple impulsion MAS de HA et HA-CO2.....  | 188 |
| Figure CIV-7 – Spectre RMN $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ CP MAS de HA et HA-CO2 .....  | 189 |
| Figure CIV-8 – Spectres $^1\text{H}$ de HA enregistrés avec différentes séquences.....  | 190 |
| Figure CIV-9 – Spectre RMN $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ CP MAS de HA-CO2.....   | 191 |
| Figure CIV-10 – Carte 2D $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HETCOR CP MAS de HA-CO2.....   | 192 |
| Figure CIV-11 – Spectres IR des échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2.....   | 194 |
| Figure CIV-12 – Zone des spectres FTIR de SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 correspondant aux bandes dues aux phosphates. L’insert renseigne sur la zone des bandes relatives à la fois aux groupements silicates, silanols et carbonates. .... | 194 |
| Figure CIV-13 – Zone des spectres FTIR de SiHA, SiHA-1000, SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 correspondant aux bandes dues aux phosphates.....  | 195 |
| Figure CIV-14 Spectres FTIR des échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 montrant la zone correspondant aux bandes d’elongation OH des des hydroxyles et de l’eau.....  | 196 |
| Figure CIV-15 Spectres IR des échantillons pour la zone de la bande d’eau et la bande des hydroxyles des échantillons silicatés et carbo-silicatés.....   | 197 |
| Figure CIV-16 – Spectres FTIR des échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 pour la zone des bandes dues aux ions carbonates.....  | 197 |
| Figure CIV-17 – Diffractogrammes des échantillons carbo-silicatés : SiHA-CO2 (noir) & SiHA-1000-CO2 (bleu) et celui de la fiche JCPDS de l’hydroxyapatite (rouge).....  | 199 |
| Figure CIV-18 – Spectres normalisés de RMN MAS $^{31}\text{P}$ simple impulsion de SiHA-CO2 (rouge) comparé à celui de SiHA (bleu) .....  | 203 |
| Figure CIV-19 – Spectres normalisés de RMN $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ CP MAS de SiHA-CO2 (rouge) comparé à celui de SiHA (bleu) .....   | 204 |
| Figure CIV-20 – Spectre de RMN $^1\text{H}$ simple impulsion MAS de SiHA-CO2 (rouge) comparé à celui de SiHA (bleu).....  | 205 |
| Figure CIV-21 – Carte 2D $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ HETCOR CP MAS de l’échantillon SiHA-CO2.....   | 206 |
| Figure CIV-22 – Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ simple impulsion MAS des échantillons SiHA et SiHA-CO2 .....   | 207 |
| Figure CIV-23 – Spectres RMN $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CP MAS de SiHA et SiHA-CO2 .....   | 208 |
| Figure CIV-24 – Spectre RMN $^{13}\text{C}$ simple impulsion MAS de SiHA-CO2.....   | 209 |
| Figure CIV-25 – Spectre RMN $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ CP MAS de SiHA-CO2 .....   | 209 |
| Figure CIV-26 – Spectres RMN $^{31}\text{P}$ simple impulsion MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO2.....  | 211 |
| Figure CIV-27 – Spectres $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ CP MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO2.....   | 211 |
| Figure CIV-28 – Spectres RMN $^1\text{H}$ simple impulsion MAS de SiHA-1000-CO2 (rouge) et de SiHA-1000 (bleu).....   | 212 |
| Figure CIV-29 – Spectres RMN $^1\text{H}$ simple impulsion MAS des échantillons silicatés (SiHA et SiHA-1000) et carbo-silicatés (SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2). ....  | 213 |
| Figure CIV-30 – Spectres RMN $^1\text{H}$ spinlock MAS des échantillons silicatés (SiHA et SiHA-1000) et carbo-silicatés (SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2). ....  | 214 |
| Figure CIV-31 – Carte RMN 2D $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ D-HMQC MAS de SiHA-1000-CO2 .....  | 215 |
| Figure CIV-32 – Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ simple impulsion MAS de SiHA-1000 et SiHA-1000-CO2 .....   | 216 |
| Figure CIV-33 – Spectre RMN $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CP MAS de SiHA-1000-CO2 .....   | 216 |
| Figure CIV-34 – Simulation du spectre RMN $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CP MAS de SiHA-1000-CO2 .....   | 217 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure CIV-35 – Simulation du spectre RMN $^{29}\text{Si}$ MAS simple impulsion de SiHA-1000-CO2 ..... | 218 |
| Figure CIV-36– Carte RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ HETCOR CP MAS de SiHA-1000-CO2 .....       | 220 |
| Figure CIV-37 – Carte RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ D-HMQC MAS de SiHA-1000-CO2 .....         | 221 |
| Figure CIV-38 – Spectre RMN $^1\text{H}$ → $^{13}\text{C}$ CP MAS de SiHA-1000-CO2 .....               | 222 |
| Figure CIV-39 – HETCOR MAS $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ MAS de SiHA-1000-CO2 .....                   | 223 |

## Table des Schémas

|   |     |
|---|-----|
| Schéma CI-1. Schéma des différentes composantes de l'os spongieux naturel à différentes échelles (courtoisie banque d'images Servier®).....                   | 17  |
| Schéma CI-2 – Schéma général du dispositif de synthèse (27) .....   | 57  |
| Schéma CII-1 – Schéma de l'hypothèse d'organisation des hydroxyles des colonnes en trio de deux espèces et d'une troisième espèce isolée .....                | 80  |
| Schéma CII-2 – Schéma de l'hypothèse d'une organisation en quatuor à trois espèces proton des hydroxyles des colonnes .....                                   | 81  |
| Schéma CII-3 – Organisation des hydroxyles des colonnes OH (1) et OH (3) en trio (gauche) et organisation isolée des hydroxyles OH (2) (droite) .....         | 100 |
| Schéma CII-4 – Organisation des hydroxyles des colonnes OH (1), OH (2) et OH (3) en quatuor.....  | 101 |
| Schéma CIII-1 – Maille d'HA avec l'indication des sites de chaque atome.....  | 117 |
| Schéma CIII-2 – Figure représentant le basculement du proton extrait de l'étude Gomes et al. (1) .....  | 136 |
| Schéma CIII-3 – Schéma des couronnes de phosphates autour de la colonne des hydroxyles, pour un hydroxyle donné.....  | 138 |
| Schéma CIII-4 – Distance maximale entre un proton à proximité directe du silicium ( $d_{\text{Si-H}} = 2,0 \text{ \AA}$ ) et un oxygène lié au silicium ..... | 144 |
| Schéma CIII-5 – Schéma de la couronne de phosphates autour de la lacune $V_{\text{OH}}$ dans le modèle B .....  | 150 |
| Schéma CIII-6 – Schéma présentant les sites phosphates P6 et P7 d'intérêt présents dans les modèles F et G.....   | 160 |
| Schéma CIII-7 – Schéma du positionnement du phosphore P17 dans le modèle B2G. À des fins de lisibilité, le site hydroxyle OH2 a été masqué.....               | 171 |
| Schéma CIII-8 – Schéma du positionnement du phosphore du site P18 dans le modèle B2F .....  | 174 |

## Table des Tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau CI-1 – Récapitulatif des différentes bandes carbonates observées en Spectroscopie FTIR en fonction du site de substitution .....   | 32  |
| Tableau CI-2 – Exemples de paramètres de mailles relevés dans la littérature pour les différentes familles HAs, CHAs et SiHAs .....  | 36  |
| Tableau CI-3 – Récapitulatif des modifications qualitatives des paramètres de mailles en fonction du type de substitution du matériau .....  | 36  |
| Tableau CI-4 – Récapitulatif des bandes IR d'intérêt pour les différentes familles HAs, CHAs, SiHAs .....  | 37  |
| Tableau CI-5 : Liste des échantillons et de leurs traitements thermiques subis.....  | 60  |
| Tableau CII-1 – Tailles des domaines de cohérence calculées .....  | 68  |
| Tableau CII-2 – Paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode de Rietveld.  | 68  |
| Tableau CII-3 – Taux d'occupation optimisés pour les échantillons.....   | 70  |
| Tableau CII-4 – Intensités des pics 1 et 3 issues des simulations des spectres de HA enregistrés pour différents temps d'échos .....   | 77  |
| Tableau CII-5 – Proportion des intégrales de chaque composante simulée pour HA et HA-750 .....   | 89  |
| Tableau CII-6 – Proportion des intégrales de chaque composante simulée pour HA et HA-750 .....   | 93  |
| Tableau CII-7 – Données d'intérêt des modèles VASP-2, VASP-3 et VASP-4 après optimisation énergétique .....  | 103 |
| Tableau CII-8 – Déplacements chimiques simulés pour les différents modèles.....  | 104 |
| Tableau CIII-1 – Tailles des domaines de cohérence calculées pour chaque échantillon et leur variation par rapport à l'échantillon référence HA .....                                | 115 |
| Tableau CIII-2 – Paramètres de maille extraits de l'analyse Rietveld des échantillons SiHA et SiHA-1000 comparés à ceux de HA et HA-1000. ....                                       | 116 |
| Tableau CIII-3 – Taux d'occupation extraits de l'analyse Rietveld des échantillons SiHA et SiHA-1000, comparés à ceux obtenus à partir d'un échantillon de la littérature [136]..... | 118 |
| Tableau CIII-4 – Rapports des aires corrigées des deux pics d'intérêt aux différents temps de spinlock .....   | 141 |
| Tableau CIII-5 – Tableau des écarts entre les positions des modèles après optimisation énergétique et les modèles de départ.....   | 148 |
| Tableau CIII-6 – Résultats des calculs GIPAW des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}$ pour les modèles A à E. ....                            | 148 |
| Tableau CIII-7 – Résultats des calculs GIPAW des valeurs isotropes des déplacements chimiques $^{31}\text{P}$ & $^1\text{H}$ à partir des modèles B2 et E2 .....                     | 153 |
| Tableau CIII-8 – Tableau des écarts entre les positions atomiques des modèles F, G, H et I après optimisation énergétique et les modèles de départ .....                             | 159 |
| Tableau CIII-9 – Résultats des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ et $^{29}\text{Si}$ calculés des modèles F à I.....                        | 161 |
| Tableau CIII-10 – Résultats des valeurs isotropes de déplacements chimiques $^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ et $^{29}\text{Si}$ calculés à partir des modèles B2F et B2G.....         | 170 |
| Tableau CIV-1 – Tailles des domaines de cohérence calculées.....   | 187 |
| Tableau CIV-2 – Paramètres de maille calculés après affinement par la méthode de Rietveld. ....  | 187 |
| Tableau CIV-3 - Valeurs mesurées des tailles de domaines de cohérence pour le pic (002) et valeur moyenne. ....  | 200 |
| Tableau CIV-4 – Paramètres de maille optimisés pour les échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2, avec un rappel concernant HA, SiHA et SiHA-1000 .....                                | 200 |

Tableau CIV-5 – Taux d’occupation optimisés pour les échantillons SiHA-CO2 et SiHA-1000-CO2 par comparaison à SiHA et SiHA-1000. .... 201