

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE CEMHTI

THÈSE présentée par :
Emmanuel VÉRON

Soutenue le : **25 novembre 2011**

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

Discipline : Sciences des matériaux

Synthèse et étude structurale de la gehlénite au
bore $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$:
mécanisme de substitution B/Al et ordre local

THÈSE dirigée par :
Guy MATZEN

Directeur de recherche, CEMHTI-CNRS (Orléans)

RAPPORTEURS :
Christian BONHOMME
Pascal ROUSSEL

Professeur, LCMCP-UPMC (Paris VI)
Chargé de Recherche, UCCS (Lille)

EXAMINATEURS :
Thierry CHARTIER

Daniel CAURANT
Dominique MASSIOT

Directeur de Recherche, SPCTS (Limoges)
Président du jury
Chargé de Recherche, LCMCP (Paris)
Directeur de Recherche, CEMHTI (Orléans)

« On se fait une idée précise de l'ordre, mais non pas du désordre. »

Jacques-Henri Bernardin de Saint-Pierre, *Paul et Virginie*

« Aller doucement n'empêche pas d'arriver »

Proverbe africain

Remerciements

Cette thèse portant sur la caractérisation multi-échelle et la compréhension du mécanisme de substitution B/Al dans la gehlénite a été effectuée dans le laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (C.E.M.H.T.I.) Orléans en parallèle de ma fonction d'ingénieur d'étude en caractérisation des matériaux.

Je tiens à remercier en premier lieu Dominique Massiot, directeur du laboratoire, pour son soutien dans ma démarche, pour sa disponibilité et sa présence dans mon jury de thèse.

Je remercie également Guy Matzen, directeur de thèse et responsable du thème « vitrification et cristallisation », d'avoir accepté la réalisation de ce travail de recherche au sein de l'équipe.

Je remercie chaleureusement Christian Bonhomme, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, et Pascal Roussel, chargé de recherche à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de Lille, d'avoir bien voulu évaluer mon travail. Je les remercie pour leurs commentaires constructifs et leurs conseils avisés. Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma sympathie, ma gratitude et mon profond respect.

Mes remerciements vont également à Thierry Chartier, directeur du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de Limoges qui a accepté de faire partie de mon jury et d'en être le président.

Merci également à Daniel Caurant, Chargé de recherche au Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mathieu Allix, chargé de recherche au CEMHTI, pour toute l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse. Je le remercie pour la transmission de ses connaissances en chimie du solide et en affinement structural, pour ses conseils toujours très pertinents, son soutien sans faille, sa disponibilité, sa patience bref pour toutes ses qualités tant personnelles que professionnelles qui sont pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse telle que je l'espérais. Qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude et de mon amitié.

Je tiens également à remercier chaleureusement Valérie Montouillout, chargée de recherche au CEMHTI pour son apport en RMN du solide, pour son soutien de tout instant, sa grande et constante gentillesse et pour l'intérêt qu'elle a manifesté vis-à-vis de mon travail en acceptant d'être ma co-encadrante.

Je remercie très sincèrement Pierre Florian, ingénieur de recherche au laboratoire, pour m'avoir fait partager son expertise en RMN du solide et pour sa forte contribution dans cette étude notamment sur les simulations et calculs par DFT sur la gehlénite non substitué (simplement exceptionnels pour paraphraser Christian). Qu'il reçoive ici l'expression de ma reconnaissance pour sa disponibilité et sa patience, son infinie patience, dont il a du faire preuve pour m'initier à sa passion de la RMN.

Au cours de cette thèse de nombreuses collaborations se sont instaurées.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Florence Porcher (LLB, Saclay) et Emmanuelle Suard (ILL, Grenoble) pour leur aide précieuse dans la réalisation des expériences de diffraction des neutrons. La qualité et l'importance des données collectées sur grands instruments font de ces quelques jours, des moments inestimables dans un travail de thèse, la convivialité de Florence et Emmanuelle les change en expériences inoubliables. Qu'elles trouvent ici le témoignage de ma gratitude et de ma sympathie.

Je remercie également Denis Pelloquin (CRISMAT, Caen) pour l'intérêt qu'il a porté à mon étude et plus particulièrement à la résolution structurale de la phase X. Cet intérêt s'est traduit par la réalisation de magnifiques expériences en microscopie électronique haute résolution et diffraction électronique *in situ* en température effectuées dans le cadre du réseau METSA.

I am grateful to Matthew Suchomel (APS, Argonne) for collecting synchrotron powder diffraction data on my calcium borosilicate at high temperature.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire pour leur soutien, leur participation de près ou de loin à mon travail de thèse et pour leur sympathie quotidienne. Les citer reviendrait à rédiger l'annuaire du laboratoire ce qui alourdirait considérablement ce paragraphe. Qu'ils soient tous ici remerciés. Merci également à ceux qui ont bien voulu reporter leur demande de caractérisation dans la période délicate de la finalisation du manuscrit.

Finalement j'adresse mes plus tendres et affectueuses pensées à mon épouse Anita et à mes enfants Pauline, Romane et Thomas qui m'ont continuellement accompagné tout au long de cette expérience. Merci de votre soutien et pour les concessions acceptées pour ces quelques 200 pages.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Etude bibliographique.....	7
1. La gehlénite, un minéral de la famille de la mélilite.....	9
1.a. Substitution des composés de structure de type mélilite.....	9
1.b. Substitution aluminium/bore dans la gehlénite.....	12
1.c. Intérêts des composés de structure type mélilite.....	15
1.c.i. Vitrocéramiques issues de recyclage de déchets industriels.....	15
1.c.ii. Propriétés optiques des cristaux de mélilite dopés en terres rares.....	16
2. Etude structurale : choix d'une approche multi échelles.....	19
Références.....	20

Chapitre II. Méthodes de caractérisation.....	23
---	----

Introduction.....	25
1. La Diffraction sur poudre.....	25
1.a. Diffraction des rayons X sur poudre au laboratoire.....	25
1.b. Diffraction par rayonnement synchrotron.....	26
1.c. Diffraction des neutrons.....	27
1.d. Processus d'affinement : la méthode Rietveld.....	29
1.e. Résolution structurale <i>ab initio</i>	32
2. La Résonance Magnétique Nucléaire.....	33
2.a. Principe.....	33
2.b. Les interactions en RMN du solide.....	34
2.b.i. Interaction de déplacement chimique.....	34
2.b.ii. Interaction dipolaire.....	34
2.b.iii. Interaction scalaire indirecte.....	35
2.b.iv. Interaction quadripolaire.....	35
2.c. Caractéristiques des noyaux étudiés.....	37
2.d. RMN haute résolution : rotation à l'angle magique.....	38
2.e. Etude des noyaux quadripolaires : la technique MQ-MAS.....	39
2.f. Descriptions des connectivités via le couplage scalaire.....	42
2.f.i. L'expérience INADEQUATE.....	42
2.f.ii. L'expérience INEPT.....	42
2.f.iii. L'expérience HMQC.....	42
2.g. Calcul <i>ab initio</i> : théorie de la fonctionnelle de la densité.....	43
3. Microscopie électronique en transmission.....	44
3.a. Instrumentation.....	44

3.b. Le mode diffraction.....	45
3.c. Le mode image.....	47
3.d. L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie.....	48
4. Analyse thermique différentielle.....	49
4.a. Principe.....	49
4.b. Etude de la cinétique de cristallisation par analyse thermique.....	50
4.b.i. Modèle cinétique de cristallisation isotherme.....	50
4.b.ii. Traitement des cinétiques de cristallisation non isotherme.....	51
Références.....	56

Chapitre III. Structure et cinétique de cristallisation des verres de gehlénite au bore.. 59

Introduction.....	61
1. Synthèse des verres.....	61
2. Structure du réseau vitreux.....	63
2.a. Environnement du silicium-29.....	64
2.b. Environnement de l'aluminium-27.....	66
2.c. Environnement du bore-11.....	72
2.d. Synthèse des résultats obtenus sur la structure des verres.....	74
3. Comportement à la cristallisation.....	76
3.a. Evolution des paramètres thermiques.....	76
3.a.i. Domaine de transition vitreuse.....	77
3.a.ii. Cristallisation des verres.....	79
3.b. Stabilité du verre vis-à-vis de la cristallisation.....	82
3.c. Etude de la cinétique de cristallisation.....	84
Conclusion.....	91
Références.....	93

Chapitre IV. Structure et ordre local dans la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)..... 95

Introduction.....	97
1. Structure de la gehlénite.....	97
2. Affinement structural de la gehlénite.....	99
2.a. Choix de la technique.....	99
2.b. Traitement des données neutrons par affinement Rietveld.....	101
2.c. Discussion de la structure de la gehlénite.....	105
3. Ordre local de l'aluminium et du silicium dans la gehlénite.....	107
3.a. Etude de l'environnement du silicium.....	107
3.b. Etude de l'environnement de l'aluminium.....	111
3.b.i. Descriptif des expériences.....	111
3.b.ii. Attribution et quantification des espèces aluminium dans la gehlénite.....	115

3.c. Répartition des espèces aluminium et silicium dans la gehlénite.....	120
3.d. Effets de la substitution Al/Si sur le δ_{iso} de l' ^{27}Al	122
Conclusion.....	125
Références.....	127

Chapitre V. Evolution structurale de la gehlénite substituée au bore.....129

Introduction.....	131
1. Synthèse de la gehlénite substituée au bore ($\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$).....	131
1.a. Mode opératoire.....	131
1.b. Enrichissement isotopique en Bore-11.....	132
1.c. Contrôle de la pureté des échantillons.....	133
1.d. Bilan matière.....	135
2. Etude structurale de la substitution Al/B dans la gehlénite.....	136
2.a. Evolution des paramètres maille.....	137
2.b. Affinement des diffractogrammes de rayons X : localisation du B.....	140
2.b.i. Stratégie appliquée.....	140
2.b.ii. Localisation du bore dans la structure.....	143
2.c. Affinement des diffractogrammes neutrons : évolution structurale.....	146
2.c.i. Stratégie appliquée.....	146
2.c.ii. Evolution des populations sur les sites tétraédrique T_1 et T_2	149
2.c.iii. Evolution des angles et des longueurs de liaisons.....	151
2.c.iv. Caractérisation de la déformation des tétraèdres T_1 et T_2	156
3. Etude de l'ordre local de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$).....	159
3.a. Description des sites tétraédriques T_1 et T_2	159
3.b. Modification de l'environnement du silicium.....	164
3.c. Etude de l'insertion du bore.....	172
Conclusion.....	176
Références.....	178

Chapitre VI. Synthèse et caractérisation d'un nouveau borosilicate de calcium.....181

1. Contexte de l'étude.....	183
2. Synthèse de la phase X.....	185
3. Résolution structurale de la phase X.....	190
3.a. Etude par microscopie électronique en transmission.....	190
3.b. Résolution structurale <i>ab initio</i>	195
3.b.i. Indexation des diffractogrammes.....	195
3.b.ii. Résolution de la structure.....	196
3.c. Etude de la structure par Résonance Magnétique Nucléaire.....	201
3.d. Description de la structure.....	202

3.e. Discussion sur l'existence d'une mise en ordre dans la phase X.....	205
Conclusion.....	209
Références.....	210
Conclusion générale.....	211
Annexes.....	219

Introduction générale

L'étude de la substitution aluminium/bore dans la gehlénite fait suite à deux thèses récentes [1-2] portant sur le système quaternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, dans le cadre de collaborations entre le CEMHTI et Saint-Gobain Recherche. Un objectif commun de ces deux projets de recherche était de définir les effets du processus d'incorporation du bore dans des aluminosilicates sur les mécanismes de fusion [1] et de dévitrification [2] du verre (application au verre industriel dit "verre E" utilisé sous forme de fibres dans le textile). Ainsi, S. Pédèche a montré que l'ajout du porteur de bore (colémanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans le mélange vitrifiable conduit à la formation de gehlénite substituée au bore entraînant une fusion partielle du mélange vers 1100°C .

La gehlénite, de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, constitue avec l'akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) l'une des composantes majeures du groupe des minéraux appartenant à la famille de la mélilite. A l'état naturel, ces composés présentent de nombreuses substitutions [3] conduisant à de fortes variations de compositions chimiques (solutions solides). La connaissance de ces variations de compositions chimiques et des évolutions structurales qu'elles induisent, est primordiale en géologie pour reconstituer les conditions de formation des roches. La structure en feuillets de ces minéraux, favorable à l'incorporation d'ions lanthanides, fait également de ces matériaux des matrices de choix pour de nombreuses applications dans le domaine de l'optique. Dopés par des terres rares, ils peuvent potentiellement être utilisés comme LED [4-5] ou permettre l'obtention de lasers solides pompés par diode [6-11]. Tous ces travaux soulignent la nécessité d'améliorer notre compréhension des mécanismes structuraux mis en œuvre lors de nombreuses substitutions afin de prédire et donc contrôler les propriétés notamment optiques associées.

Malgré l'intérêt que peut présenter la gehlénite substituée au bore dans les domaines de l'industrie verrière, de la minéralogie ou des matériaux pour l'optique, seuls les travaux de H. Bauer [12] font référence à l'étude du système binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ dans la littérature (établissement du diagramme de phase). Nous avons donc décidé d'étudier ce système de manière approfondie sur le plan structural en mettant à profit les techniques de caractérisation originales (méthodes *in situ*, Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide,...) disponibles dans notre laboratoire.

Notre travail s'inscrit dans une démarche de caractérisation multi-échelle de nos matériaux. En effet, l'utilisation combinée de différentes méthodes de caractérisation complémentaires comme la diffraction sur poudre, la microscopie électronique en transmission et la résonance magnétique nucléaire doit nous permettre d'évaluer avec précision l'ordre local et la structure à longues distances de nos composés. Chacune de ces techniques peut aujourd'hui aller très loin dans la description des matériaux, à différentes échelles : La diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons sont ainsi des méthodes

incontournables pour accéder à la périodicité et à la structure moyenne de nos composés. Elles permettent également de mettre en évidence des mises en ordre locales notamment par imagerie en microscopie électronique haute résolution. Les récents développements de la RMN haute résolution solide permettent de sonder au-delà de la première sphère de coordination, y compris dans le cas compliqué de noyaux quadripolaires. Des techniques, jusqu'ici réservées au liquide donnent une image à l'échelle de quelques nanomètres des arrangements atomiques.

Dans ce travail, nous nous proposons de décrire les effets qu'engendre la substitution des atomes d'aluminium par des atomes de bore sur la structure (moyenne et à l'ordre local) de la gehlénite. Le manuscrit se décompose en six chapitres.

Après avoir introduit quelques éléments de bibliographie se rapportant aux substitutions cationiques dans les composés de la famille de la mélilite, nous exposerons la démarche employée pour décrire nos matériaux et présenterons les techniques de caractérisation structurale associées à cette démarche.

Dans le chapitre III, nous aborderons l'influence de l'ajout d'oxyde de bore au détriment de l'alumine sur la structure des verres de gehlénite au bore. Les modifications du mécanisme de cristallisation induites par les variations de compositions de nos verres seront étudiées par analyse thermique.

Le chapitre IV est entièrement consacré à la caractérisation structurale de la gehlénite non substituée. Peu de travaux portant sur l'étude de la mise en ordre Al/Si dans ce minéral sont rapportés dans la littérature. L'objectif de ce chapitre est de quantifier cette mise en ordre en combinant les apports de la diffraction neutronique et de la résonance magnétique nucléaire de l' ^{27}Al et du ^{29}Si . La répartition des espèces aluminium et silicium dans la gehlénite qui constitue une violation à la règle de Löwenstein [13], sera largement discutée.

Ces résultats serviront de base à l'étude structurale de la gehlénite substituée au bore développée dans le chapitre V. Après une brève description du mode de synthèse utilisé pour obtenir les composés de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) à partir des verres de mêmes compositions, le mécanisme de substitution Al/B et l'évolution structurale de cette solution solide seront déterminés par affinements Rietveld de données collectées par diffraction sur poudre des rayons X et des neutrons. Malgré la perte de résolution induite par un désordre local important, cette caractérisation sera appuyée et complétée par des observations effectuées par RMN MAS ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B .

Le dernier chapitre traite de la synthèse et de la résolution structurale d'un nouveau borosilicate de calcium apparaissant dans les domaines de compositions riches en bore sur le diagramme binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ [12]. La structure de cette nouvelle phase a été déterminée *ab initio* à partir de

données obtenues par synchrotron et diffraction des neutrons sur poudre *in situ* en température, ainsi que par RMN du solide et microscopie électronique en transmission. Cette étude illustre parfaitement la complémentarité de ces différentes techniques.

Finalement les principaux résultats de ce travail de thèse sont présentés dans une conclusion générale.

Références bibliographiques

- (1) Pédèche, S., Université d'Orléans, 2002.
- (2) Hillers, M., Université d'Orléans, 2007.
- (3) Kimata, M. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* **1988**, 159, 181.
- (4) Zhang, Q.; Wang, J.; Zhang, M.; Su, Q. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **2008**, 92, 195.
- (5) Li, Y. Q.; Hirotsaki, N.; Xie, R. J.; Mitomo, M. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, 8, 607.
- (6) Britos, N.; Lejus, A. M.; Viana, B.; Vivien, D. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1995**, 32, 415.
- (7) Britos, N.; Viana, B.; Lejus, A. M.; Vivien, D. *Journal De Physique Iv* **1994**, 4, 513.
- (8) SimondiTeisseire, B.; Viana, B.; Vivien, D.; Lejus, A. M. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1996**, 155, 249.
- (9) Viana, B.; Lejus, A. M.; Saber, D.; Duxin, N.; Vivien, D. *Optical Materials* **1994**, 3, 307.
- (10) Lejus, A. M.; Kahnharari, A.; Benitez, J. M.; Viana, B. *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29, 725.
- (11) Lejus, A. M.; PelletierAllard, N.; Pelletier, R.; Vivien, D. *Optical Materials* **1996**, 6, 129.
- (12) Bauer, H. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1962**, 127.
- (13) Loewenstein, W. *American Mineralogist* **1954**, 39, 92.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. 1. La gehlénite, un minéral de la famille de la mélilite

I. 1. a. Substitution des composés de structure de type mélilite

Les membres du groupe de la mélilite existent à l'état naturel, notamment dans les roches alcalines volcaniques. Ces minéraux se retrouvent également dans les météorites chondrites et seraient parmi les premiers silicates à s'être condensés dans la nébuleuse solaire [1].

Le groupe de la mélilite appartient à la sous-classe de silicates nommée sorosilicates. Ces composés sont formés de deux tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ reliés entre eux par un oxygène. Cette paire forme la structure de base de la sous-classe correspondant au groupe d'anions $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

Les minéraux du groupe de la mélilite ont pour formule générale $A_2[\text{T}_1][\text{T}_2]_2\text{O}_7$. Les sites A de plus haute coordinence sont occupés par des alcalins ou des alcalino-terreux. Les sites tétraédriques T_1 et T_2 sont eux occupés par des cations de plus petite taille (Al, Mg, Si, Fe,...). Le Tableau I.1 présente plusieurs minéraux du groupe de la mélilite correspondant à cette formule générale.

Minéral	Formule	$A_2[\text{T}_1][\text{T}_2]_2\text{O}_7$			Références structurales
		A	T_1	T_2	
Gehlénite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Ca	Al	Al, Si	[2], [3]
Akermanite	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Ca	Mg	Si	[4]
Gugiaite	$\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$	Ca	Be	Si	[5]
Hardystonite	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Ca	Zn	Si	[6]
Sodamelilite	$\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$	Ca, Na	Al	Si	[7], [8]

Tableau I.1 : Quelques exemples de membres du groupe de la mélilite [9].

La structure de la mélilite a été décrite pour la première fois par Warren en 1930 [4]. De maille quadratique ($P-42_1m$), elle est formée le long de l'axe c d'une succession de feuillets composés de tétraèdres $[(\text{T}_1)\text{O}_4]$ et $[(\text{T}_2)\text{O}_4]$ notés respectivement T_1 et T_2 . Ces feuillets sont reliés entre eux par les atomes du site A en coordinence 8 et occupant un polyèdre irrégulier (cubes de Thomson déformés ou prismes trigonaux bicapés). Les tétraèdres T_2 partagent l'un de leurs atomes d'oxygène formant des paires $[\text{T}_2\text{O}_7]$ reliées à quatre tétraèdres T_1 . Dans le plan (001) , la structure des feuillets peut également être décrite comme un assemblage d'anneaux composés de cinq tétraèdres, formant ainsi des canaux dans lesquels se situent les atomes du site A . (Figure I.1).

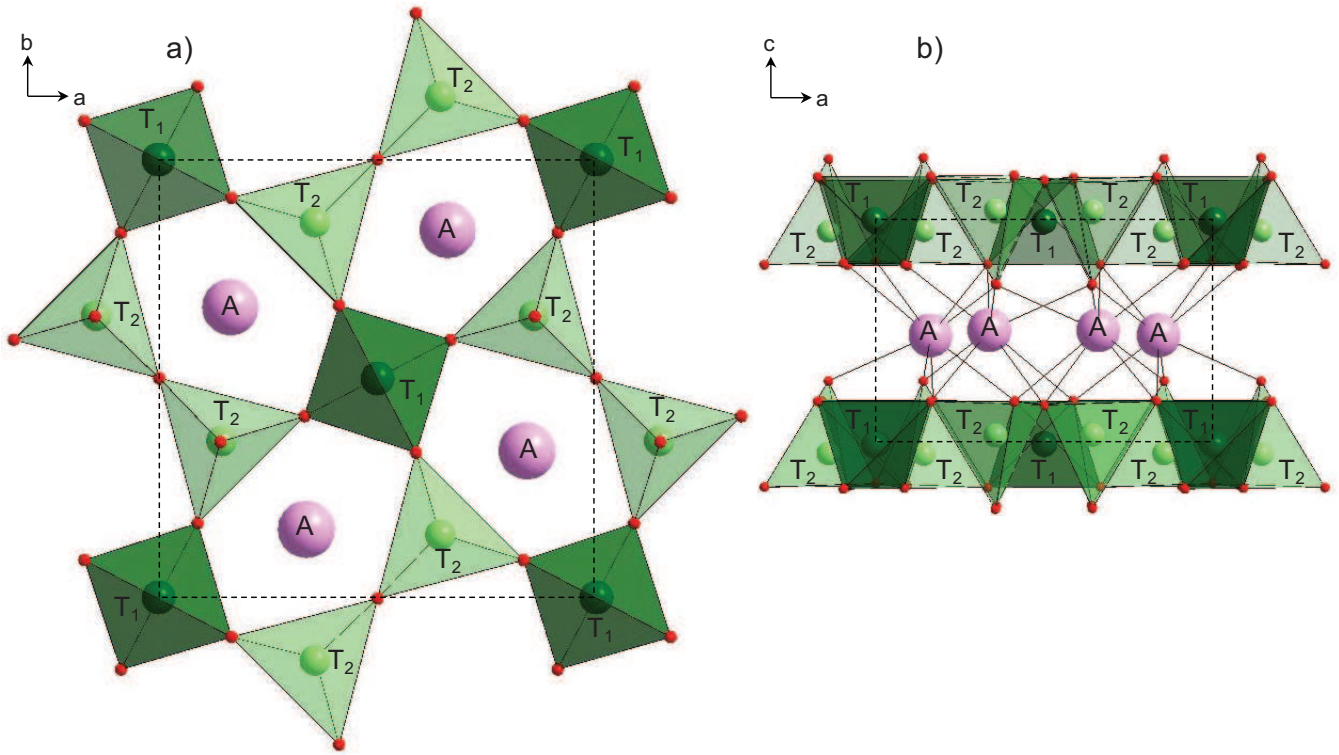


Figure I.1 : Projections de la structure cristalline de la mélilite $A_2[T_1][T_2]_2O_7$ dans le plan (001) (a) et (010) (b).

La solution solide gehlénite($Ca_2Al_2SiO_7$)-akermanite($Ca_2MgSi_2O_7$) constitue l'une des composantes majeures du groupe des minéraux appartenant à la famille de la mélilite.

M. Kimata [10] s'est intéressé à l'évolution cristalochimique de ces minéraux lors de substitutions effectuées sur les différents sites cationiques. L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude [5,11-16] ou issus de la littérature [17-19] est reporté sur la Figure I.2

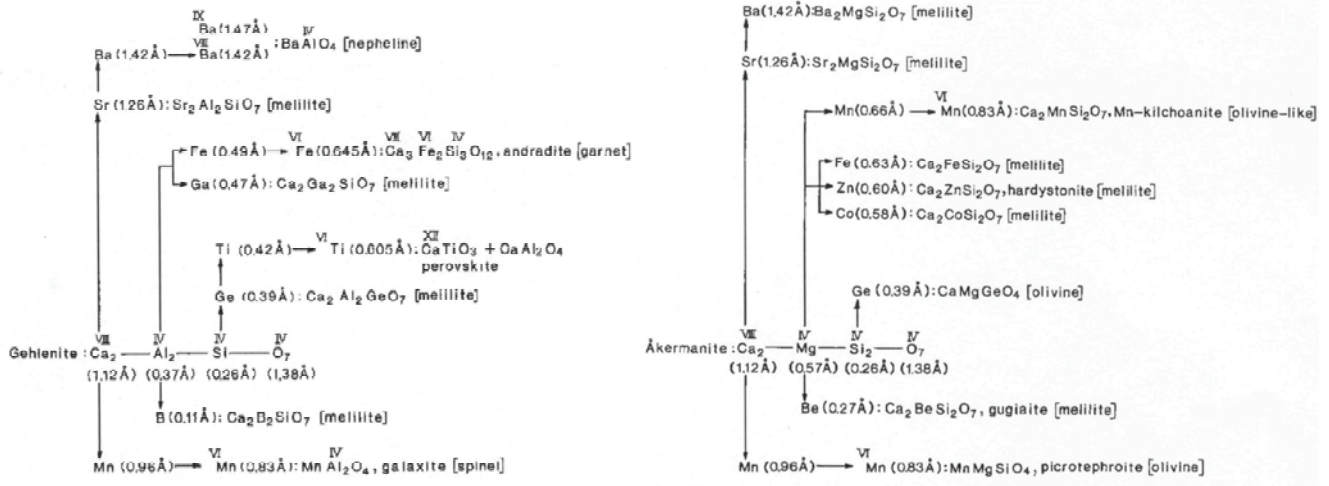


Figure I.2 : Evolution cristallochimique de la gehlénite et de l'akermanite provoquée par la substitution d'un type de cation [10]. Les rayons ioniques issus des tables de Shannon [20] sont donnés entre parenthèses et les types de structure entre crochets. Les chiffres romains précisent la coordinnence de l'ion considéré.

D'après l'auteur, il existe, dans la structure d'un composé, trois types de régulation cristallochimique : l'électrovalence, le rayon ionique et la liaison chimique. En fonction de ces différentes contraintes, la substitution cationique d'une phase peut conduire à l'obtention d'un composé isostructural ou de structure totalement différente sous certaines conditions de pression et de température. Ce principe serait ainsi à l'origine de la coexistence de méllilite, d'olivine et de magnétite de structure spinelle dans les roches magmatiques ou encore de l'association d'akermanite, de monticellite et de grossulaire de structure grenat dans les calcaires métamorphiques.

Les paramètres de régulation cristallochimique proposés par M. Kimata rejoignent les règles empiriques introduites par V. Goldschmidt [21] afin de préciser les substitutions ioniques pouvant se produire dans un édifice cristallin. Ces règles énoncent qu'il est difficile de substituer deux ions ayant des électronégativités et des charges très éloignées ou encore des rayons ioniques différant de plus de 30%.

Elément	Charge	Coordinnence	Ri (Å)	Electronégativité
Si	+4	IV	0,26	1,90
Al	+3	IV	0,39	1,61
B	+3	IV	0,11	2,04
Ca	+2	VIII	1,12	1,00

Tableau I.2 : Charge, coordinnence, rayon ionique (tables de Shannon [20]) et électronégativité (échelle de Pauling) des principaux éléments de notre système d'étude.

Dans notre étude, il est ainsi envisageable que la substitution des ions Al^{3+} par les ions B^{3+} dans la gehlénite entraîne de fortes déformations de la structure et soit même limitée du fait de leur rayon ionique très différent (Tableau I.2).

I. 1. b. Substitution aluminium/bore dans la gehlénite

Le diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (Figure I.3) a été examiné par H. Bauer en 1962 [17]. Pour ce faire, des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ont été élaborés à partir de carbonate de calcium (CaCO_3), de quartz (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3) et d'acide borique (H_3BO_3) ajouté en excès (5%) dans le mélange vitrifiable. Les verres, obtenus par fusion du mélange vitrifiable suivie d'un refroidissement rapide, ont été broyés puis cristallisés par recuits durant plusieurs jours à différentes températures. Les phases formées ont ensuite été identifiées par microscopie optique et diffraction des rayons X.

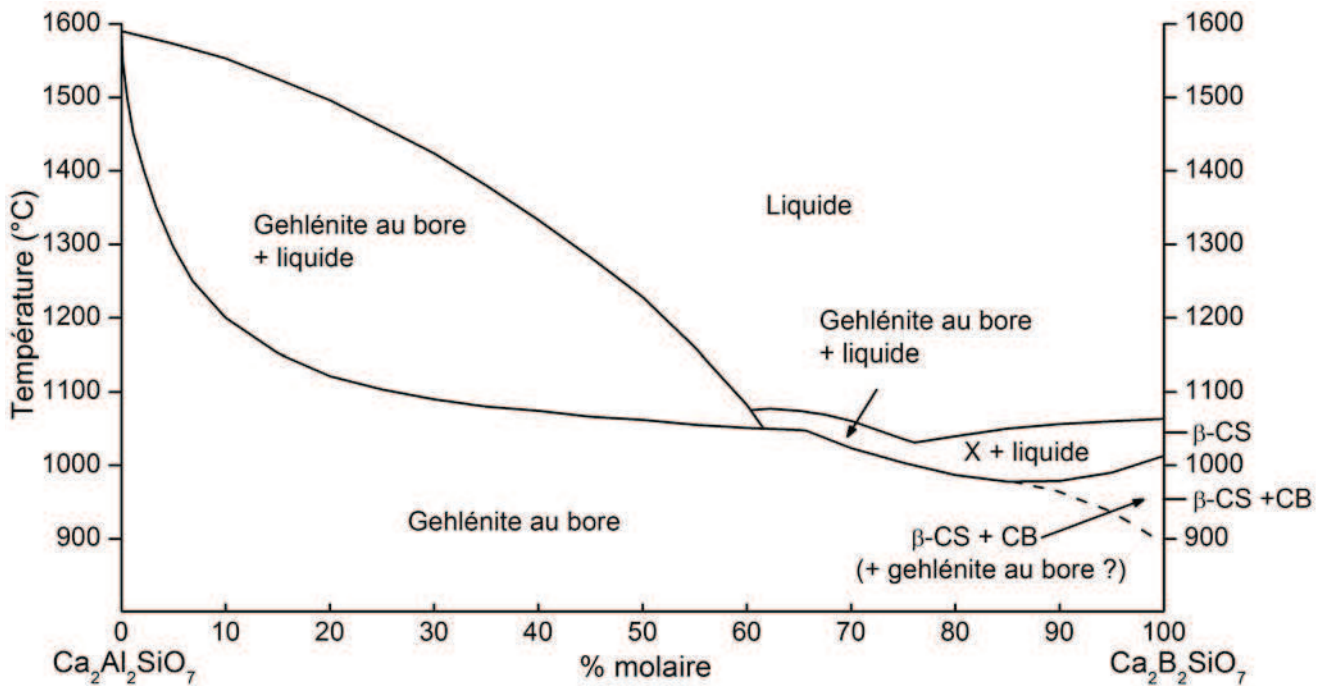


Figure I.3: Diagramme de phase du système pseudo-binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ d'après les travaux de H. Bauer [17].

Notations : $\beta\text{-CS} = \beta\text{-CaSiO}_3$; $\text{CB} = \text{CaB}_2\text{O}_4$; X = phase non identifiée ; Gehlénite au bore = $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$.

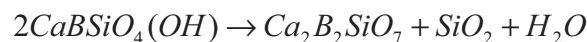
Le diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ est un sous système du diagramme quaternaire CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 [22]. Dans le domaine compris entre 0 et 60% molaire de $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, l'auteur a montré que le bore se substitue parfaitement à l'aluminium. En effet, il a pu observer une décroissance linéaire des paramètres de maille a et c en accord avec la loi de Vegard [23-24].

Le domaine à forte teneur en B_2O_3 ($0,6 \leq x \leq 1$) correspond en revanche au système quaternaire. La température de décomposition des cristaux de gehlénite mesurée par analyse thermique a ainsi été choisie pour définir la courbe de solidus. Aucun point d'invariance n'a été observé sur cette partie du diagramme.

L'auteur a également noté, pour les compositions riches en B_2O_3 , la formation d'une phase mal cristallisée et non identifiée par diffraction des rayons X qu'il a nommée "phase X".

Au-delà de 80% molaire de $Ca_2B_2SiO_7$ et pour des temps de recuit plus longs, H. Bauer a observé que la décomposition des cristaux de gehlénite, souvent irréversible, intervient à des températures bien inférieures aux températures de solidus. Cette décomposition conduit à la formation d'un borate de calcium (CaB_2O_4) et du polymorphe bêta de la wollastonite (β - $CaSiO_3$) en accord avec le diagramme de phase CaO - B_2O_3 - SiO_2 proposé par Flint et Wells [25]. Il en a conclu que la gehlénite riche en B_2O_3 est une phase métastable.

Quelques années plus tard, Tarney *et al.* [26] ont montré qu'il était possible d'obtenir une gehlénite totalement substituée au bore ($Ca_2B_2SiO_7$), bien que relativement mal cristallisée, par déshydratation de la datolite ($CaBSiO_4(OH)$) à $800^\circ C$ selon la réaction :



Les auteurs ont tenté d'augmenter la cristallinité de ce composé par des recuits de longue durée à hautes températures mais sans succès. Conformément aux travaux de Bauer [17], Tarney *et al.* ont observé la formation de wollastonite dès $870^\circ C$ et une fusion non congruente du matériau vers $970^\circ C$, conduisant à l'apparition d'un liquide et à la cristallisation d'un borate de calcium.

L'obtention de la gehlénite totalement substituée au bore par réaction à l'état solide ou synthèse hydrothermale s'est avérée impossible suggérant une nouvelle fois que cette phase est métastable.

Finalement, en comparant le diffractogramme de rayons X acquis sur la phase $Ca_2B_2SiO_7$ avec des modèles issus de simulations informatiques, les auteurs ont montré que les atomes de silicium et de bore occupaient respectivement les sites tétraédriques T_1 et T_2 dans la structure.

Si la gehlénite totalement substituée au bore paraît difficile à synthétiser en laboratoire, elle existe cependant à l'état naturel et a été décrite pour la première fois par Matsubara *et al.* [27] en 1998. Ce minéral, observé dans une roche résultant de la transformation de carbonates au contact du magma, a été découvert dans la mine de Fuka (préfecture d'Okayama) au Japon et déposé sous le nom d'okayamalite auprès de la Commission des Nouveaux Minéraux et Noms de Minéraux (CNMNM) de l'association minéralogique internationale.

Olmi *et al.* [28] ont examiné un fragment d'okayamalite associé majoritairement à la datolite et provenant du district d'Arendal en Norvège. Leurs observations effectuées par microscopie électronique en transmission ont montré une intercroissance de silice amorphe et d'okayamalite à l'échelle de quelques centaines d'angströms (Figure I.4), confirmant ainsi le mécanisme de formation de cette phase proposé par Tarney *et al* [26].

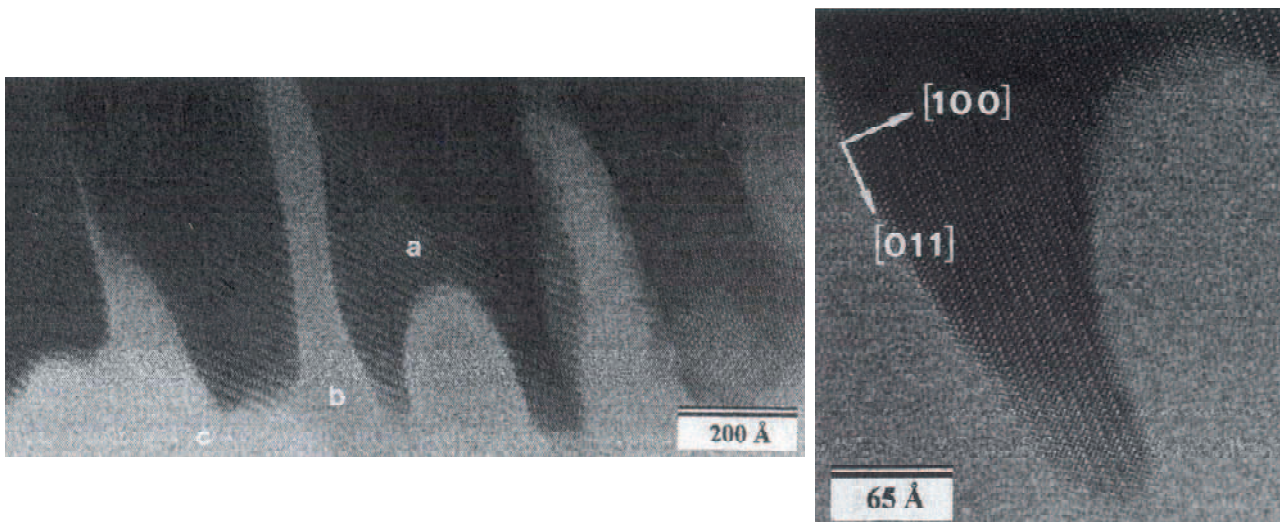


Figure I.4 : (*Image de gauche*) Intercroissance entre des cristaux d'okayamalite (a) et de silice amorphe (b) observée par MET. La zone (c) correspond à la membrane carbone du porte échantillon. (*Image de droite*) Cliché de MEHR de l'okayamalite le long de l'axe $[0-11]$. Ces images sont issues de l'étude de Olmi *et al.* [28].

La structure de l'Okayamalite a été affinée par la méthode Rietveld [29] sur des données collectées par diffraction des rayons X sur poudre [30]. Dans les premiers temps de l'affinement, une contrainte sur la distance $\langle B-O \rangle$ ($1,48\text{\AA}$) a été appliquée. Les résultats obtenus par Giuli *et al.* sont reportés dans le Tableau I.3, Tableau I.4 et Tableau I.5 :

Système cristallin	Quadratique
Groupe d'espace	P-42 ₁ m (n°113)
Nombre de motifs par maille (Z)	2
Paramètres de maille (Å)	a = 7,1248(2) c = 4,8177(2)

Tableau I.3 : Informations cristallographiques de l'okayamalite.

Atome	Site	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Ca	4e	0,3384(2)	$\frac{1}{2}-x$	0,50804	0,020(1)
T ₁ (Si)	2a	0	0	0	0,019(1)
T ₂ (B)	4e	0,1408(4)	$\frac{1}{2}-x$	0,9470(9)	0,013(2)
O1	2c	$\frac{1}{2}$	0	0,1460(2)	0,013(2)
O2	4e	0,1424(5)	$\frac{1}{2}-x$	0,2517(7)	0,013(1)
O3	8f	0,0782(4)	0,1777(4)	0,8105(7)	0,013(1)

Tableau I.4 : Positions atomiques et déplacements atomiques isotropes issus de l'affinement Rietveld effectué sur l'okayamalite par Giuli *et al.* [30].

Distances Ca-O (Å)	Distances T ₁ -O (Å)	Distances T ₂ -O (Å)
Ca-O1 : 2,386(5)		
Ca-O2 : 2,329(5)		T ₂ -O1 : 1,488(1)
(x2) Ca-O2 : 2,460(4)	(x4) T ₁ -O3 : 1,657(1)	T ₂ -O2 : 1,468(1)
(x2) Ca-O3 : 2,361(4)		(x2) T ₂ -O3 : 1,518(1)
(x2) Ca-O3 : 2,566(4)		

Tableau I.5 : Distances interatomiques issues de l'affinement Rietveld effectué sur l'okayamalite par Giuli *et al.* [30].

L'Okayamalite est à ce jour, le seul borate naturel appartenant à la famille des minéraux de la mélilite.

I. 1. c. Intérêts des composés de structure type mélilite

I. 1. c. i. Vitrocéramiques issues du recyclage de déchets industriels et ménagers

Durant ces dernières décennies, l'intérêt croissant des chercheurs sur les problématiques liées au recyclage de déchets inorganiques [31] a conduit à une augmentation importante des travaux portant sur les phénomènes de cristallisation de la gehlénite. En effet, de nombreux auteurs ont montré que cette phase est formée majoritairement lors de l'élaboration de vitrocéramiques à partir de scories de haut-fourneau [32] ou de cendres volantes issues des incinérateurs d'ordures ménagères [33-37]. Les propriétés des vitrocéramiques, notamment leur résistance chimique et mécanique [33,38], obtenues par la croissance contrôlée des cristaux de gehlénite, permettent une utilisation de ces matériaux dans l'industrie du bâtiment et du ciment. De plus, compte tenu de leur structure, les composés de la famille de la mélilite ont la capacité d'incorporer par substitution un certain nombre d'éléments toxiques (Zn, Pb, Sr,...) contenus dans les cendres collectées sur les filtres des incinérateurs.

I. 1. c. ii. Propriétés optiques des cristaux de mélilite dopés en terres rares

La structure en couche des composés de la famille de la mélilite, favorable à l'incorporation d'ions lanthanides, fait de ces matériaux des matrices de choix pour de nombreuses applications dans le domaine de l'optique. Ces matériaux isostructuraux à la gehlénite ont ainsi fait l'objet de nombreuses études durant ces quarante dernières années :

Des monocristaux de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopés par des ions trivalents Tm^{3+} , Yb^{3+} et Er^{3+} ou co-dopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ et $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ pouvant être utilisés dans le domaine de la médecine ou de la télécommunication (fibres optiques), ont été examinés par différents auteurs [39-42]. Ces matériaux sont caractérisés par un désordre structural autour du site d'accueil de la terre rare qui conduit à des bandes d'absorption larges favorables à l'obtention de lasers solides pompés par diode émettant vers $1,5\ \mu\text{m}$ (domaine de sécurité oculaire) et $3\mu\text{m}$.

Dans ce même domaine d'application, le dopage de la gehlénite [43] et de la gehlénite au gallium ($\text{Ca}_2\text{Ga}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7$) [44-45] par l'ion Nd^{3+} présentent également un fort intérêt pour leurs propriétés de luminescence. Lejus *et al.* [46-47] se sont intéressés à la localisation et à l'environnement du Nd^{3+} dans la matrice de gehlénite et ont montré que les propriétés optiques de l'ion néodyme dépendent principalement de la distribution des atomes de silicium et d'aluminium dans le site tétraédrique T_2 (partageant 6 liaisons avec les ions lanthanides).

La modification de l'environnement du dopant peut être obtenue par le choix d'une matrice de structure aperiodique. Kaminskii *et al.* [48] ont montré que l'incorporation de néodyme trivalent dans un monocristal d'akermanite de structure incommensurable [49] permettait de modifier le spectre d'émission du composé (Figure I.5) ouvrant la voie à de nouvelles applications.

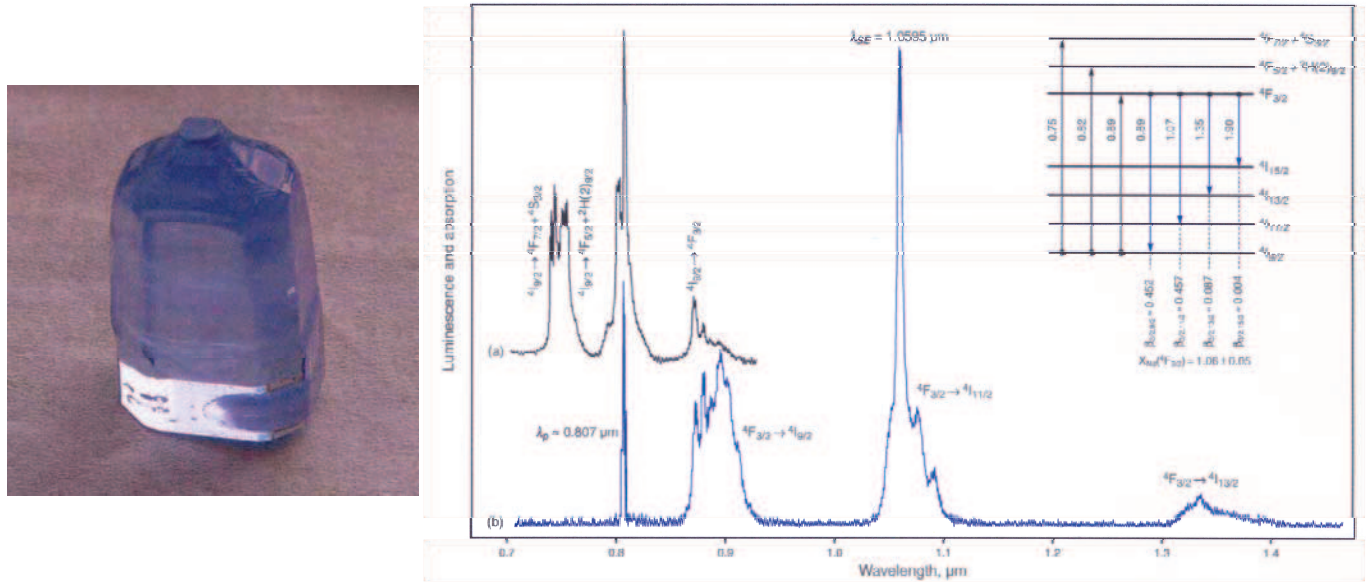


Figure I.5 : Spectres d'absorption (a) et de luminescence ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2-13/2}$) (b) de l'ion Nd^{3+} dans un monocristal (à gauche) de $Ca_{2-x}Nd_xNa_xMgSi_2O_7$ ($x < 0,013$) [48].

Des propriétés de phosphorescence de longue durée ont également été rapportées dans des composés monocristallins type méilite tels que $Sr_2Al_2GeO_7$ dopé Ce^{3+} et Tb^{3+} [50] ou la gehlénite dopée au Ce^{3+} [51-53]. Ainsi, après une irradiation de ce matériau par UV (365 nm) pendant 300 s, les auteurs ont observé un phénomène de phosphorescence visible à l'œil nu (émission de lumière dans le violet) durant près d'une heure.

Dans une étude portant sur la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans une matrice gehlénite obtenue par voie sol-gel [54], les auteurs ont examiné l'influence d'un co-dopage par des cations Pb^{2+} et Bi^{3+} sur le spectre de fluorescence de la terre rare. Ils ont observé que la substitution de Eu^{3+} par Pb^{2+} (possédant un rayon ionique plus élevé) augmente la distance entre les couches de tétraèdres et permet la relaxation de la bande de transfert de charge de l'euporium trivalent. Cela se traduit par un déplacement de sa bande d'excitation située autour de 275 nm vers les plus grandes longueurs d'onde. Les auteurs ont conclu de cette étude qu'une meilleure connaissance de la structure de la matrice permettrait d'améliorer les propriétés optiques du matériau.

Plus récemment, Zhang *et al.* [55] ont montré que l'akermanite $A_2MgSi_2O_7$ dopé Eu^{3+} pouvait être potentiellement utilisé comme LED (Light-Emitting Diode) émettant intensément dans le jaune-vert ($A=Ca$) et bleu ($A=Sr$). Ces propriétés ont été combinées en dopant une solution solide de gehlénite substituée au strontium [56] ($Ca_{2(1-x)}Sr_{2x}Al_2SiO_7$) par l'ion Eu^{3+} . Ainsi, en modifiant la composition et donc la structure de cette solution solide, il est possible d'induire une variation de couleur de la lumière émise par le matériau pouvant s'étendre du jaune ($x=0$) jusqu'au vert bleuâtre ($x=1$) (Figure I.6).

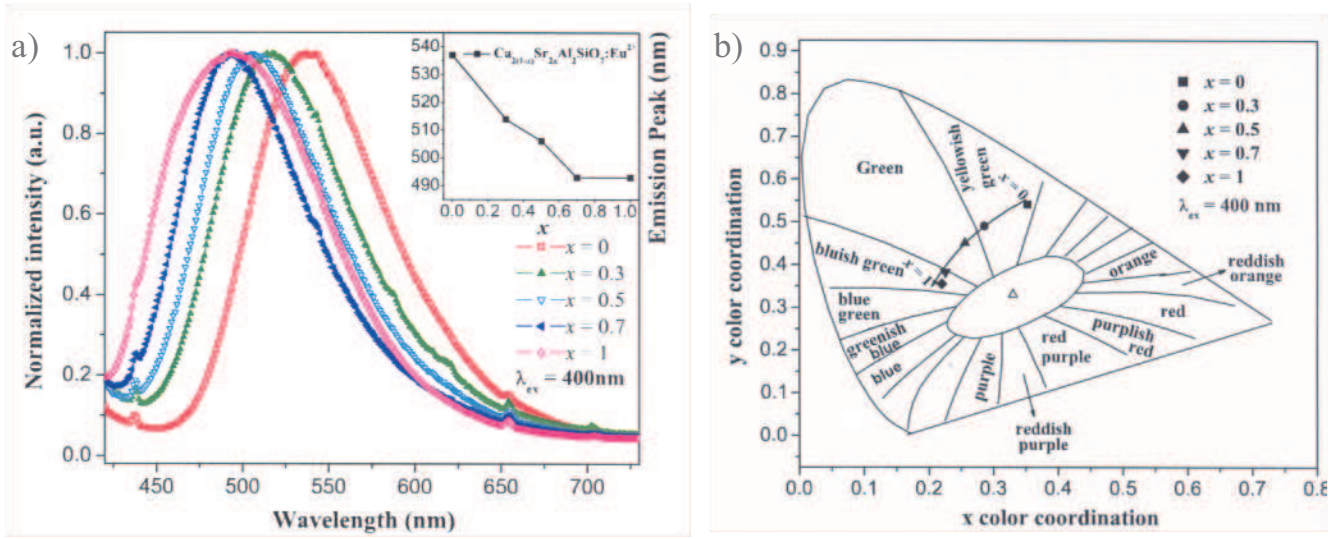


Figure I.6 : Spectres d'émission de $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$) pour différents taux de substitution (a). L'encart (en haut à droite) montre la dépendance de la longueur d'onde du pic en fonction du paramètre de composition (x). Diagramme de chromaticité (CIE) de $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Al}_2\text{SiO}_7$ en fonction de x . D'après les travaux de Zhang *et al.* [56].

L'explication de ce phénomène provient de la variation des distances $A\text{-O}$ ($A = \text{Sr}$ ou Ca) qui modifie la force du champ cristallin (champ électrostatique proportionnelle à $1/r^5$) ressentie par l'ion lanthanide.

Dans la même optique, les propriétés de luminescence des cristaux de $\text{Sr}_2\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_{7-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ obtenus par réaction à l'état solide ont été étudiées par Li *et al.* [57]. Dans cette étude les auteurs ont observé un déplacement de la bande d'absorption et d'émission du matériau vers de plus grandes valeurs de longueur d'onde en fonction du taux de substitution x . Ils relient également cette évolution à des variations de longueurs de liaison (et donc d'environnements) autour de la terre rare entraînées par la substitution de liaisons Al-O/Si-N . Ainsi, comme précédemment, les variations des distances Eu-(O,N)_8 induisent une modification de l'émission de $\text{Sr}_2\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_{7-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ entre le jaune et le vert bleuâtre.

Ces différents travaux illustrent parfaitement l'importance et la nécessité de parvenir à une description complète de la structure de type méililite, notamment celle de la gehlénite, et des mécanismes de substitution afin de mieux comprendre et finalement d'optimiser les propriétés optiques de ces composés.

I. 2. Etude structurale : choix d'une approche multiéchelles

L'utilisation combinée de différentes méthodes de caractérisation complémentaires comme la diffraction sur poudre, la microcopie électronique en transmission et la résonance magnétique nucléaire est une démarche intéressante pour décrire précisément la structure d'un matériau et obtenir des informations aussi bien à l'ordre locale qu'à plus grande échelle (structure moyenne). Cette approche fait l'objet d'un intérêt croissant notamment pour la résolution structurale de nouvelles phases pouvant être uniquement synthétisées sous forme de poudre.

Dans la littérature, les études relatives à l'évolution structurale de la mélilite par substitution cationique sur les sites tétraédriques portent essentiellement sur la solution solide gehlénite($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)-akermanite($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Les déformations structurales de la solution solide $\text{Ca}_2[\text{Mg}_x\text{Al}_{1-x}]^{\text{T1}}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x]^{\text{T2}}\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) engendrées par des variations de composition ont ainsi été examinées par diffraction des rayons X [58-59] et affinement Rietveld de données collectées par diffraction neutroniques [60].

La N-mélilite ($\text{Y}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ avec $0 \leq x \leq 1$), produit de réaction entre les sialons et l'oxyde d'yttrium ajouté pour augmenter les propriétés de frittage, a fait l'objet d'études par RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al [61-62]. Cependant, compte tenu de la faible résolution des spectres obtenus par des expériences à une impulsion, peu d'informations supplémentaires sur la structure de ces phases ont été recueillies dans cette étude.

Dans sa thèse de doctorat, D. Trumeau [63] s'est intéressé à la substitution Ga/Al dans la gehlénite en caractérisant également l'environnement des noyaux ^{29}Si et ^{27}Al par résonance magnétique nucléaire. Ces observations ont permis d'apporter des informations complémentaires sur la localisation des atomes d'aluminium et de silicium dans la structure du composé $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{SiO}_7$ et ont montré que le gallium semblait occuper préférentiellement le site tétraédrique T_1 . Ce travail illustre parfaitement l'apport de cette technique pour l'étude de systèmes désordonnés que peuvent représenter ces phases substituées.

La résonance magnétique nucléaire nous donne ainsi accès à une grande variété d'informations structurales à l'ordre local telles que la coordinence des noyaux observés, le nombre et la nature d'atomes voisins et plus généralement à la nature des unités constitutives du réseau cristallin ou amorphe.

En l'associant aux techniques de diffraction des rayons X et/ou neutroniques caractérisant la structure périodique du matériau à longues distances, il est alors possible de décrire avec précision les évolutions structurales induites par une substitution atomique dans la gehlénite.

Références bibliographiques

- (1) Grossman, L. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1972**, 36, 597.
- (2) Raaz, F. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse* **1930**, 139, 645.
- (3) Korczak, P.; Raaz, F. *Anzeiger der Oesterreichischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse* **1967**, 104, 383.
- (4) Warren, B. E. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1930**, 74, 131.
- (5) Kimata, M.; Ohashi, H. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* **1982**, 143, 210.
- (6) Warren, B. E.; Trautz, O. R. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1930**, 75, 525.
- (7) Schichl, H.; Raaz, F. *Anzeiger der Oesterreichischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse* **1968**, 105, 361.
- (8) Louisnat, S. *Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* **1970**, 131, 314.
- (9) Fleischer, M.; Mandarino, J. A. *Glossary of mineral species 1995*; The Mineralogical Record Inc.: Tucson, 1995.
- (10) Kimata, M. *Naturwissenschaften* **1985**, 72, 372.
- (11) Kimata, M. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* **1985**, 305.
- (12) Kimata, M.; Ii, N. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* **1982**, 144, 254.
- (13) Kimata, M. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1984**, 167, 103.
- (14) Kimata, M.; Ii, N. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* **1981**, 1.
- (15) Kimata, M. *Naturwissenschaften* **1982**, 69, 40.
- (16) Kimata, M. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1983**, 163, 295.
- (17) Bauer, H. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1962**, 127.
- (18) Louisnat, S. *Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* **1969**, 130, 427.
- (19) Bowen, N. L.; Schairer, J. F.; Posnjak, E. *American Journal of Science* **1933**, 26, 193.
- (20) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751.
- (21) Goldschmidt, V. M. *Naturwissenschaften* **1926**, 14, 477.
- (22) Nazarov, B. K.; Akberdin, A. A. *Russian Metallurgy* **1987**, 221.
- (23) Vegard, L. *Zeitschrift Fur Physik* **1921**, 5, 17.
- (24) Vegard, L.; Dale, H. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1928**, 67, 148.
- (25) Flint, E. P.; Wells, L. S. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1936**, 17, 727.
- (26) Tarney, J.; Nicol, A. W.; Marriner, G. F. *Mineralogical Magazine* **1973**, 39, 158.
- (27) Matsubara, S.; Miyawaki, R.; Kato, A.; Yokoyama, K.; Okamoto, A. *Mineralogical Magazine* **1998**, 62, 703.
- (28) Olmi, F.; Viti, C.; Bindi, L.; Bonazzi, P.; Menchetti, S. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1508.
- (29) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- (30) Giuli, G.; Bindi, L.; Bonazzi, P. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1512.
- (31) Rawlings, R. D.; Wu, J. P.; Boccaccini, A. R. *Journal of Materials Science* **2006**, 41, 733.
- (32) Ovecoglu, M. L. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, 18, 161.
- (33) Cheng, T. W.; Chen, Y. S. *Chemosphere* **2003**, 51, 817.
- (34) Romero, M.; Rawlings, R. D.; Rincon, J. M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 271, 106.
- (35) Cheng, T. W.; Chen, Y. S. *Ceramics International* **2004**, 30, 343.
- (36) Karamanov, A.; Pelino, M.; Hreglich, A. *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, 23, 827.
- (37) Bernardo, E.; Scarinci, G.; Edme, E.; Michon, U.; Planty, N. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, 92, 528.
- (38) Cheng, T. W.; Ueng, T. H.; Chen, Y. S.; Chiu, J. P. *Ceramics International* **2002**, 28, 779.

- (39) Britos, N.; Lejus, A. M.; Viana, B.; Vivien, D. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1995**, 32, 415.
- (40) Britos, N.; Viana, B.; Lejus, A. M.; Vivien, D. *Journal De Physique Iv* **1994**, 4, 513.
- (41) SimondiTeisseire, B.; Viana, B.; Lejus, A. M.; Benitez, J. M.; Vivien, D.; Borel, C.; Templier, R.; Wyon, C. *Ieee Journal of Quantum Electronics* **1996**, 32, 2004.
- (42) SimondiTeisseire, B.; Viana, B.; Vivien, D.; Lejus, A. M. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1996**, 155, 249.
- (43) Viana, B.; Lejus, A. M.; Saber, D.; Duxin, N.; Vivien, D. *Optical Materials* **1994**, 3, 307.
- (44) Kaminskii, A. A.; Belokoneva, E. L.; Mill, B. V.; Sarkisov, S. E.; Kurbanov, K. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1986**, 97, 279.
- (45) Kaminskii, A. A.; Belokoneva, E. L.; Mill, B. V.; Tamazyan, S. A.; Kurbanov, K. *Inorganic Materials* **1986**, 22, 993.
- (46) Lejus, A. M.; Kahnharari, A.; Benitez, J. M.; Viana, B. *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29, 725.
- (47) Lejus, A. M.; PelletierAllard, N.; Pelletier, R.; Vivien, D. *Optical Materials* **1996**, 6, 129.
- (48) Kaminskii, A. A.; Nakao, H.; Bohaty, L.; Becker, P.; Liebertz, J.; Kleinschrodt, R.; Ueda, K.; Shirakawa, A. *Laser Physics Letters* **2010**, 7, 876.
- (49) McConnell, J. D. C.; McCammon, C. A.; Angel, R. J.; Seifert, F. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2000**, 215, 669.
- (50) Jiang, Z. Q.; Wang, Y. H. *Electrochemical and Solid State Letters* **2010**, 13, J68.
- (51) Kodama, N.; Takahashi, T.; Yamaga, M.; Tanii, Y.; Qiu, J.; Hirao, K. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 1715.
- (52) Kodama, N.; Tanii, Y.; Yamaga, M. *Journal of Luminescence* **2000**, 87-9, 1076.
- (53) Yamaga, M.; Tanii, Y.; Kodama, N.; Takahashi, T.; Honda, M. *Physical Review B* **2002**, 65.
- (54) Chuai, X. H.; Zhang, H. J.; Li, F. S.; Chou, K. C. *Optical Materials* **2004**, 25, 301.
- (55) Zhang, M.; Wang, J.; Ding, W. J.; Zhang, Q. H.; Su, Q. *Optical Materials* **2007**, 30, 571.
- (56) Zhang, Q.; Wang, J.; Zhang, M.; Su, Q. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **2008**, 92, 195.
- (57) Li, Y. Q.; Hirosaki, N.; Xie, R. J.; Mitomo, M. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, 8, 607.
- (58) Smith, J. V. *American Mineralogist* **1953**, 38, 643.
- (59) Merlini, M.; Gemmi, M.; Artioli, G. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2006**, 419.
- (60) Swainson, I. P.; Dove, M. T.; Schmahl, W. W.; Putnis, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **1992**, 19, 185.
- (61) Chee, K. S.; Cheng, Y. B.; Smith, M. E. *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 982.
- (62) Mackenzie, K. J. D.; Meinhold, R. H. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4, 1595.
- (63) Trumeau, D., Université d'Orléans, 1996.

Chapitre II : Méthodes de caractérisation

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser les matériaux étudiés au cours de ce travail. Les parties se rapportant aux techniques de diffraction sur poudre et de résonance magnétique nucléaire seront développées afin de mieux appréhender la suite du manuscrit.

II. 1. La diffraction sur poudre

II. 1. a. Diffraction des rayons X sur poudre au laboratoire

Les échantillons synthétisés sont systématiquement caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre afin d'identifier les phases présentes et ainsi contrôler la pureté des échantillons. Il est également possible de vérifier qualitativement le degré de cristallinité des phases obtenues en examinant la largeur des pics de diffraction. Le diffractomètre utilisé au laboratoire est un D8 Advance (Bruker AXS) fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano (Figure II.1). Il est équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1 permettant l'acquisition rapide d'un diffractogramme sur une large gamme angulaire. Ce détecteur peut fonctionner en mode fixe ou en mode couplé θ - θ . Il offre une réduction du temps d'acquisition très importante tout en conservant une résolution angulaire proche du scintillateur.

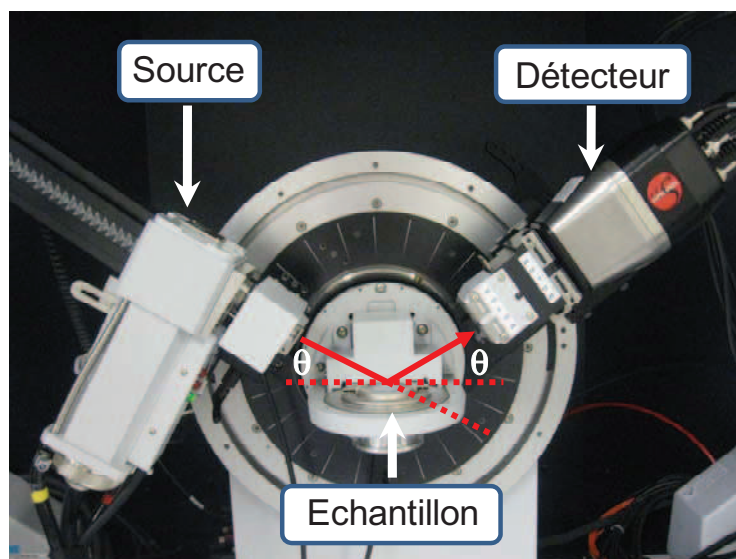
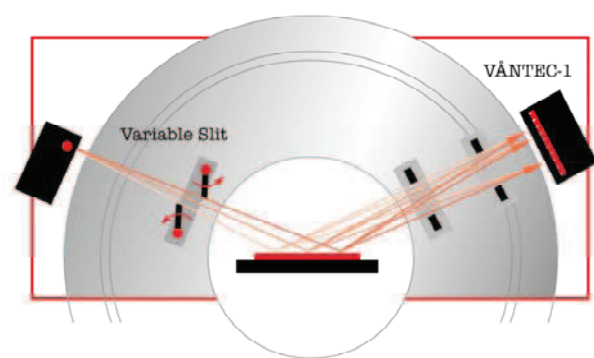


Figure II.1 : Schémas d'un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano mode θ - θ (réflexion).

Le diffractomètre n'étant pas équipé d'un monochromateur avant, la radiation utilisée est le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre (ayant pour longueurs d'onde respectives 1,54060 Å et 1.54439 Å).

Pour les études structurales, les diffractogrammes sont enregistrés sur une large gamme angulaire (8 à 125° (en 2 θ)) avec un pas de 0,0164° et un temps d'acquisition d'environ 3 secondes. Les affinements basés sur la méthode Rietveld d'analyse de profil totale sont décrits plus loin.

Une chambre en température HTK 1200N (Anton Paar) permet, lorsqu'elle équipe le diffractomètre, de suivre l'évolution d'un échantillon (formation de phases cristallines, cinétique de cristallisation,...) par diffraction des rayons X *in situ* en température jusqu'à 1200°C.

Les éléments résistifs en Kanthal répartis sur les parois du four permettent d'obtenir une excellente homogénéité thermique. La calibration de la température est effectuée par le suivi en température de la dilatation de l'alumine [1]. L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un creuset en alumine de 0,8 mm de profondeur. Afin d'éviter une éventuelle réactivité entre l'échantillon et l'alumine, un disque de platine peut être placé au fond du creuset.

II. 1. b. Diffraction par rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron permet d'accéder à des résolutions ($\Delta Q/Q < 2.10^{-4}$ sur 11BM) impossible à atteindre avec un équipement de laboratoire (Figure II.2).

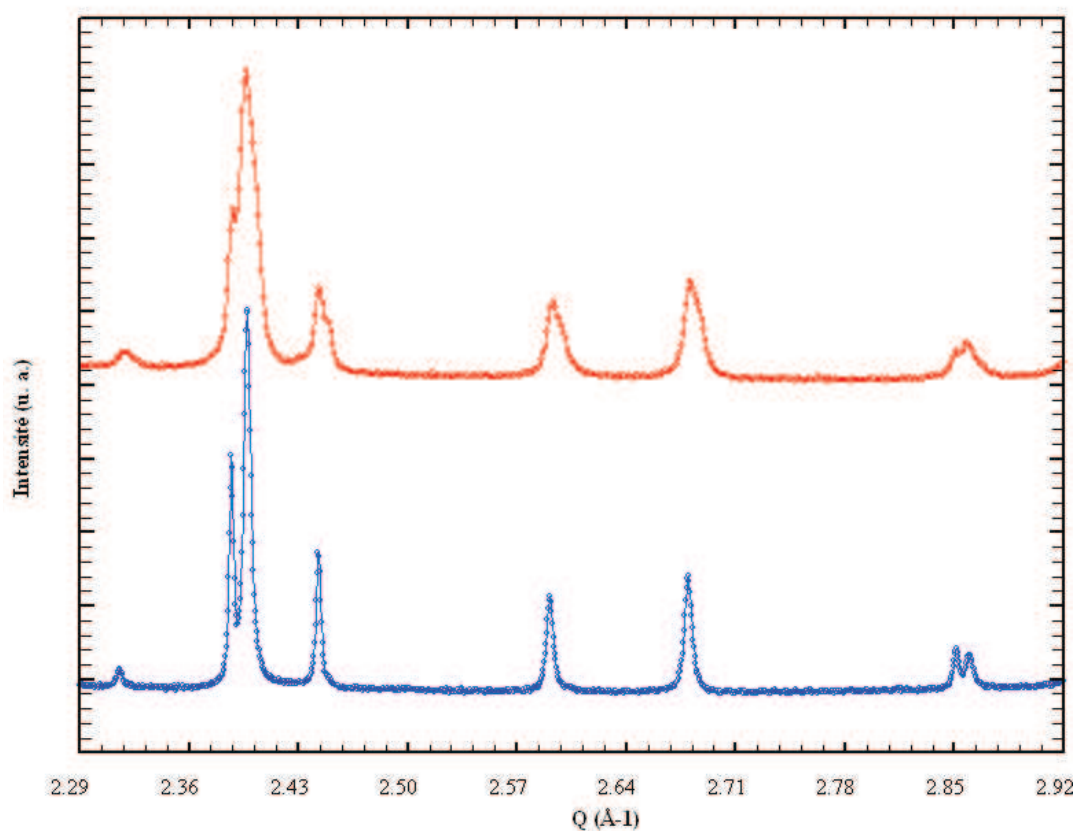


Figure II.2 : Comparaison des diffractogrammes acquis sur un appareil de laboratoire (en rouge) et par rayonnement synchrotron sur la ligne 11-BM ($Q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$).

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre par rayonnement synchrotron ont été réalisées sur la ligne 11-BM (APS – Argonne) [2] par Matthew Suchomel (Beamline Scientist). Les diffractogrammes ont été acquis sur une plage angulaire comprise entre $0,5$ et 40° (en 2θ) avec une longueur d'onde de $\lambda = 0.41225\text{\AA}$. Cette longueur d'onde permet de sonder des distances inter-réticulaires extrêmement faible ($d = 0,6\text{ \AA}$ pour $2\theta = 40^\circ$).

II. 1. c. Diffraction des neutrons

L'avantage majeur de la diffraction neutronique par rapport à la diffraction des rayons X provient de la différence d'interaction de ce rayonnement avec la matière. En effet, les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques et l'amplitude de diffraction des neutrons varie de façon presque aléatoire tout au long du tableau périodique. Ceci présente l'avantage de conduire souvent à de forts contrastes entre les éléments voisins du tableau périodique impossibles à discerner par diffraction des rayons X. Pour les mêmes raisons, la diffraction des neutrons est une technique de choix pour la localisation des atomes légers et plus particulièrement des atomes d'oxygènes.

Un autre avantage des neutrons est leur très faible absorption par la matière qui conduit à une forte pénétration dans la plupart des matériaux. On travaille ainsi aisément en transmission ce qui permet de sonder un volume d'échantillon important. En contrepartie, cette technique nécessite la synthèse d'une grande quantité d'échantillon (de l'ordre du cm^3).

Enfin, la longueur de diffusion étant indépendante de l'angle de diffraction, on obtient dans le cas des neutrons des intensités significatives à grands angles d'où généralement une meilleure précision sur les facteurs d'agitations thermiques

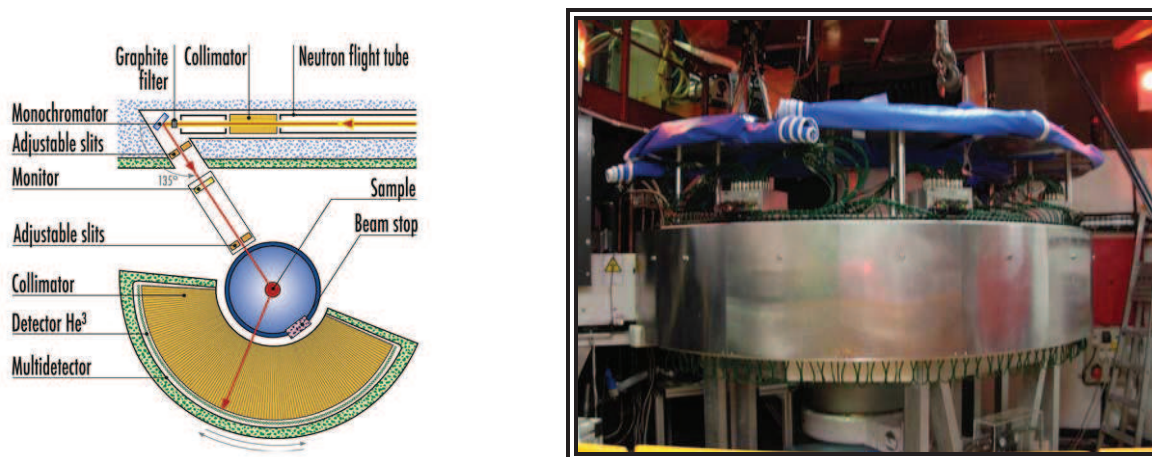


Figure II.3 : Schéma de ligne neutronique D2B (ILL-Grenoble) équipé d'un détecteur bidimensionnel.

Les diagrammes de diffraction neutronique présentés dans cette étude sont issus d'expériences réalisées sur la ligne D2B de l'Institut Laue-Langevin (ILL - Grenoble) et 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB – Saclay) avec l'aide respectivement d'Emmanuelle Suard et Florence Porcher (responsables de ligne). Ces deux lignes sont équipées d'un monochromateur Germanium (335) et fournissent un faisceau de longueur d'onde respective $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 0 et 160° (2θ) avec un temps total d'acquisition compris entre six et douze heures selon les diffractogrammes.

Atome	Longueur de diffusion cohérente (10^{-15}m)	Section efficace d'absorption (10^{-24} cm^2)
B	5,30(4)	767(8)
Si	4,1507(2)	0,171(3)
Al	3,449(5)	0,231(3)
O	5,805(4)	$0,19(2) \cdot 10^{-3}$
Ca	4,70(2)	0,43(2)

Tableau II.1 : Longueur de diffusion cohérente (moyenne des différents isotopes) et section efficace d'absorption des atomes de bore, silicium, aluminium, oxygène et calcium.

La résolution des diffractomètres neutroniques ($\Delta Q/Q \approx 2 \cdot 10^{-3}$) est habituellement inférieure à celle des diffractomètres de rayons X sur poudre. Cependant, comme nous l'avons mentionné en début de paragraphe, le contraste entre éléments différents a de grandes chances d'être différent entre les deux techniques. Il est ainsi intéressant d'associer ces différentes techniques (neutrons, rayons X conventionnels et synchrotron) très complémentaires pour la détermination et l'affinement des structures cristallines.

II. 1. d. Processus d'affinement : la méthode Rietveld

L'analyse des données recueillies par diffraction des rayons X, synchrotron et neutrons a été effectuée par la méthode d'affinement de profil de raies établie par Rietveld [3-4] dont une brève description est présentée dans ce paragraphe [5].

Cette méthode repose sur la comparaison entre un diagramme théorique calculé à partir d'un modèle structural et le diagramme expérimental. La méthode des moindres carrés est appliquée pour minimiser l'écart entre ces deux diagrammes selon la fonction suivante appelée résidu :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

- W_i : poids associé à l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure
- Y_i : intensité observée à l'angle $2\theta_i$
- Y_{ci} : intensité calculée à l'angle $2\theta_i$

L'intensité au point i est calculée en effectuant la somme du fond continu et de des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} J_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

- Y_{bi} : intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$
- S_{ϕ} : facteur d'échelle pour la phase Φ
- J_k : facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion
- $Lp_{\phi k}$: facteur de Lorentz-polarisation
- $O_{\phi k}$: facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle
- M : fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro absorption
- $|F_{\phi k}|$: facteur de structure (incluant les effets des déplacements atomiques)
- $\Omega_{i\phi k}$: fonction de profil des pics

L'intensité du fond continu (Y_{bi}) est estimée soit par l'interpolation entre points au préalable sélectionnés, soit par une fonction de type polynôme (Legendre ou Chebyshev).

La fonction de profil $\Omega_{i\phi k}$ modélise la répartition de l'intensité autour du pic k à la position θ_k .

Dans le cas de la diffraction sur poudre en laboratoire, la fonction Pseudo-Voigt est couramment utilisée puisqu'elle combine les effets provenant de l'instrument (profil plutôt gaussien) et de l'échantillon (profil plutôt lorentzien) :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H)$$

En raison de l'évolution angulaire différente des élargissements d'origine instrumentale et d'échantillon, il a été montré [6] que les largeurs des composantes gaussienne et lorentzienne varient en fait différemment avec l'angle de diffraction 2θ . Ceci est particulièrement sensible dans le cas de la diffraction synchrotron, pour laquelle la forme et la largeur de raie sont généralement gouvernées par les effets de l'échantillon. Un type de variation plus générale de la largeur de raie a été introduite par Thomson, Cox, Hastings (TCH). Cette variation angulaire de la largeur de raie sera introduite dans nos affinements Rietveld.

L'algorithme de Rietveld ajuste l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre), les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres de déplacement) et microstructuraux (tailles et déformation des cristallites) de l'échantillon.

Paramètres d'enregistrement	Décalage de zéro
	Bruit de fond
Paramètres de profil de raies	Facteur d'échelle
	Forme de raies
	Paramètres de largeur de raie
	✓ instrumental (U , V et W)
	✓ Taille des cristallites (X et Y)
	Asymétrie des raies
Paramètres liés au réseau	Paramètres de maille
Paramètres structuraux lié au motif	Positions atomiques
	Taux d'occupation des sites
	Facteurs d'agitation thermiques

Tableau II.2 : Paramètres ajustés au cours d'un affinement Rietveld.

Plusieurs facteurs de fiabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle [7-8]. Les facteurs couramment utilisés s'expriment de la manière suivante :

Le résidu du profil : $R_p = 100 * \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$

Le résidu pondéré du profil : $R_{wp} = 100 * \sqrt{\frac{\sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i W_i Y_i^2}}$

Le résidu de Bragg : $R_{Bragg} = 100 * \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k}$

I_k est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction de profil normalisée.

Le R_{Bragg} constitue probablement l'un des meilleurs critères pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structurale utilisé. Par contre, la valeur de R_{wp} tend à être dominée par la précision de la fonction de profil à décrire la forme des pics alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux et au pas de mesure.

Parmi les autres mesures de la qualité de l'affinement, on peut également mentionner :

Le "goodness of fit" (g.o.f.) : $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$

$$R_{wp} = 100 * \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i \cdot y_i^2}}$$

Où N et P sont respectivement le nombre de d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés, et C le nombre de contraintes, s'il y en a. Le paramètre χ^2 devrait en principe tendre vers 1 pour un affinement réussi ; dans la pratique, on obtient des valeurs beaucoup plus élevées.

Un examen minutieux de la courbe différence c'est-à-dire du tracé $(Y_i - Y_{ci})$ en fonction de 2θ reste cependant un moyen très efficace pour juger de la qualité de l'affinement et pour détecter les erreurs systématiques.

Pour la réalisation des affinements, le logiciel utilisé au cours de cette thèse a été Fullprof [9] initialement développé par Juan Rodriguez-Carvajal pour les structures magnétiques et aujourd'hui d'usage courant dans la communauté scientifique francophone.

II. 1. e. Résolution structurale *ab initio*

Une des principales difficultés rencontrées dans l'interprétation des diagrammes de diffraction de poudres provient du fait que le réseau réciproque tridimensionnel soit réduit à sa projection sur un seul axe. Il en résulte de nombreux recouvrements pour les réflexions situées à des angles de Bragg voisins, accentués par l'élargissement des pics lié à la résolution instrumentale. Néanmoins, les avancées réalisées dans la qualité des équipements de diffraction sur poudre, ainsi que dans les techniques d'analyses de données, permettent aujourd'hui la détermination de structures de plus en plus complexes.

La première étape consiste à indexer le diagramme, c'est-à-dire trouver la maille élémentaire du composé qui permette d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indices de Miller hkl . Ces paramètres peuvent être déterminés par diverses techniques telles que la recherche d'une phase isostructurale, la reconstruction du réseau réciproque par diffraction électronique (microscopie électronique en transmission) ou les méthodes d'indexation automatique. Pour cette dernière la détermination des positions des réflexions à bas angles doit être menée avec précision. Les programmes d'indexation automatique cherchent à associer les positions de pics (donc les distances inter-réticulaires d_{hkl}) aux paramètres de maille et aux indices de Miller hkl . La recherche de solutions s'effectue en faisant varier les indices de Miller (espace des indices) comme dans le logiciel TREOR [10] ou en faisant varier les paramètres de maille (espace des paramètres) comme le logiciel DICVOL [11]. Les figures de mérite définies par Wolff [12] et Smith [13] permettent de juger de la qualité de l'indexation proposée.

Une fois la maille connue, l'étape suivante est d'extraire, avec la plus grande précision possible, le plus grand nombre d'intensités intégrées du diagramme de diffraction de poudre. Une méthode largement utilisée est celle proposée par Le Bail [14] qui consiste à effectuer un affinement du profil total avec contrainte de la maille. Lorsque la décomposition complète du diagramme est terminée, la recherche d'absences systématiques de certaines familles de réflexions doit conduire à la sélection d'un ou d'un petit nombre de groupes d'espace possibles. On pourra pour cela s'aider de logiciels adaptés comme Checkgroup de la suite Fullprof [15] ou Space group Test disponible dans JANA2006 [16]. La détermination des conditions d'existence des réflexions (hkl) effectuée à partir des clichés de diffraction électronique est d'une aide essentielle pour orienter le choix des groupes d'espace possibles.

La difficulté fondamentale dans la détermination *ab initio* d'une structure par diffraction provient du problème des phases. En effet, les données cristallographiques disponibles sont seulement liées aux intensités des pics de Bragg, proportionnelles aux carrés des facteurs de structure. Ces derniers étant des nombres complexes, l'information portée par la phase semble a priori perdue. Il existe diverses méthodes permettant de proposer des modèles cristallographiques à partir d'une liste d'intensités indexées I_{hkl} (méthodes directes, Patterson,...).

Dans notre étude la détermination structurale d'un nouveau borosilicate de calcium a été réalisée par la méthode de charge flipping [17-18] à l'aide du logiciel SUPERFLIP [19-20] implémenté dans JANA [16]. Cette méthode est basée sur un algorithme itératif qui permet une reconstruction des densités électroniques à partir des amplitudes des facteurs de structure en travaillant alternativement dans l'espace direct et réciproque. La particularité de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître le groupe d'espace et la composition de notre phase. Toutefois, si ces informations sont fournies au préalable, le logiciel en tiendra compte après l'obtention d'une solution. Des données avec une bonne résolution (d_{hkl} minimum $< 1,1 \text{ \AA}$) sont néanmoins requises.

Dans un premier temps, la détermination du réseau cationique est effectuée à partir de nos données de diffraction collectées par rayonnement synchrotron. Lorsque les atomes les plus lourds ont été localisés, le modèle cristallographique formé est utilisé pour calculer les facteurs de structure qui serviront de sources de phases pour les calculs de synthèses de Fourier. Les cartes de Fourier observées ou différences sont calculées à l'aide du logiciel GFourier [21]. Les atomes manquants sont ensuite positionnés à partir des données neutrons plus sensibles aux éléments légers (atomes de bore et d'oxygène dans notre cas). Le modèle est continuellement ajusté en réalisant des affinements Rietveld décrits précédemment.

II. 2. La Résonance Magnétique Nucléaire

II. 2. a. Principe

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de caractériser la structure d'un matériau solide ou amorphe. Elle sonde l'environnement du noyau observé au travers des interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques locaux présents dans le matériau.

Cette technique repose sur les propriétés des noyaux porteurs d'un spin nucléaire I et l'existence d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ lié à $\vec{I}$ par la relation

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

Avec γ le rapport gyromagnétique du noyau étudié, $\hbar$ la constante de Planck et I le moment cinétique propre ou spin de l'isotope considéré dont la valeur est déterminante pour envisager l'observation d'un signal RMN. En effet, seuls les isotopes possédant un spin I non nul sont observables (nombre de masse A et/ou un nombre de charge Z impair).

Une expérience RMN consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique statique. Chacun des noyaux ayant un spin non nul est alors soumis à l'interaction Zeeman, résultant du couplage entre le champ statique externe B_0 et le moment magnétique nucléaire associé au spin I . L'interaction produit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spins en $(2I+1)$ espacés par la fréquence de Larmor ($\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$).

Le système de spins est irradié avec un champ radiofréquence oscillant, induisant les transitions RMN entre les niveaux d'énergie.

II. 2. b. Les interactions en RMN du solide

La RMN permet d'obtenir des informations sur l'environnement local du noyau à travers différentes interactions : l'interaction de déplacement chimique, le couplage dipolaire, le couplage scalaire ou encore l'interaction quadripolaire. Ces interactions sont anisotropes et peuvent être considérées comme des perturbations de l'interaction Zeeman

Sur une série de spectres, ces interactions seront à l'origine du positionnement, de la forme et de l'élargissement des raies, toutes ces grandeurs étant porteuses d'informations structurales pour décrire nos composés (cristallins ou vitreux). Nous décrirons ici les principales caractéristiques de ces interactions et leur apport pour la compréhension d'un système.

II. 2. b. i. Interaction de déplacement chimique :

L'interaction de déplacement chimique est due à l'effet d'écran du cortège électronique sur le champ principal perçu par le noyau. Cette interaction traduit l'environnement électronique et donc chimique du noyau observé (coordination et nature des premiers voisins, géométrie).

En RMN du solide l'échantillon étudié est le plus souvent sous forme de poudre soit un ensemble de cristallites orientées différemment les unes des autres. La somme des différentes contributions de ces cristallites conduit à un élargissement et à une forme de raie caractérisant cette anisotropie.

II. 2. b. ii. Interaction dipolaire :

L'interaction dipolaire est liée à la proximité spatiale d'atomes possédant un moment magnétique (spin nucléaire non nul). Ces spins nucléaires génèrent un champ magnétique dans l'espace qui vient perturber le champ magnétique perçu par le noyau.

Cette interaction dépend directement de la distance internucléaire (r^{-3}). La mesure de ces interactions dipolaires peut donc permettre d'accéder aux distances interatomiques et à la connectivité entre les espèces chimiques.

L'interaction dipolaire peut être de type homonucléaire dans le cas de spins de même nature ($^{29}\text{Si}/^{29}\text{Si}$) ou hétéronucléaire dans le cas de spins différents ($^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$). Elle est proportionnelle au produit des rapports gyromagnétiques et est indépendante du champ B_0 .

Dans la matière condensée, cette interaction est la principale source d'élargissement des raies.

II. 2. b. iii. Interaction scalaire indirecte :

Le couplage scalaire indirect J est caractéristique de l'existence d'une liaison chimique entre deux atomes porteurs de spin nucléaire (liaison covalente voire liaisons hydrogène). Cette interaction provient du recouvrement de leurs orbitales électroniques ou contact de Fermi.

Cette interaction est en générale beaucoup plus faible que les autres interactions (quelques Hertz) et est donc difficilement détectable directement par RMN à l'état solide. Elle est néanmoins particulièrement sensible à certains paramètres géométriques, comme par exemple les angles de liaisons.

II. 2. b. iv. Interaction quadripolaire :

Si le nombre quantique de spin nucléaire I est supérieur à $1/2$, comme c'est le cas pour ^{27}Al et le ^{11}B , le noyau possède un moment quadripolaire électrique qui peut interagir avec le gradient de champ électrique résultant d'une distribution de charge non sphérique. Cette interaction locale rend compte de la symétrie du site dans lequel se trouve le noyau. Elle entraîne un déplacement des $2I+1$ niveaux d'énergie de Zeeman et modifie les fréquences de résonance (Figure II.4).

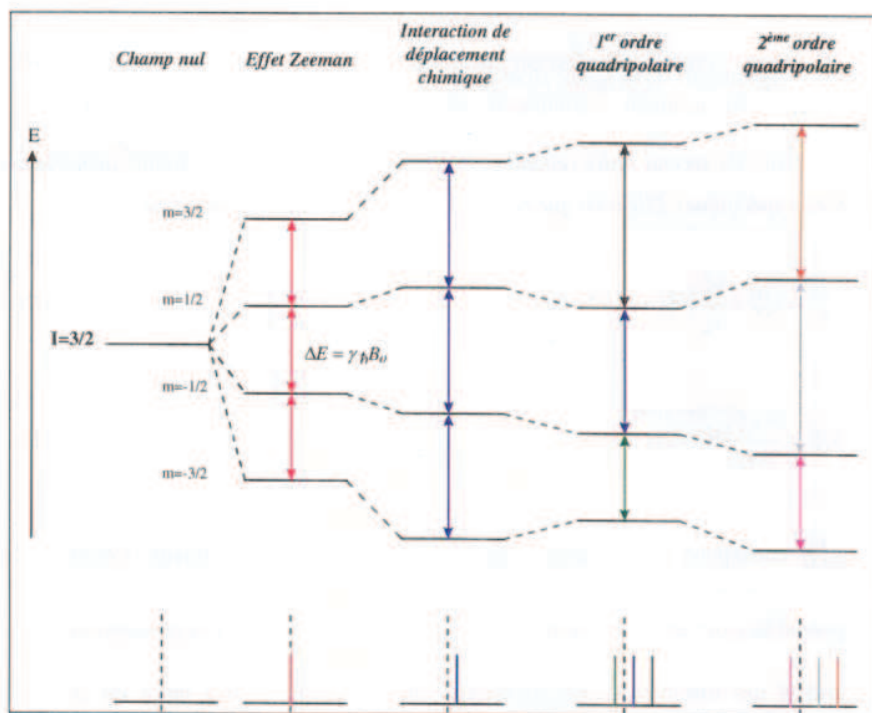


Figure II.4 : Niveaux d'énergie pour un noyau de spin $I=3/2$ (^{11}B). Les effets de l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre sont traités comme des perturbations de l'Hamiltonien Zeeman.

L'interaction quadripolaire conduit à trois transitions distinctes dans le cas par exemple du ^{11}B : les transitions $\langle +3/2; +1/2 \rangle$ et $\langle -1/2; -3/2 \rangle$ sont dites satellites alors que la transition $\langle +1/2; -1/2 \rangle$ est dite centrale.

Seules les transitions satellites sont affectées par l'interaction quadripolaire de 1^{er} ordre, la transition centrale n'étant pas modifiée. A l'inverse, toutes les transitions sont affectées par l'effet de second ordre. Le spectre d'une poudre, pour un noyau quadripolaire de spin demi-entier, est donc constitué d'une raie centrale positionnée à $\delta = \delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{quad}}$, présentant une forme caractéristique de l'interaction de second ordre et des raies satellites fortement élargies par l'interaction de premier ordre.

On notera que l'interaction quadripolaire est inversement proportionnelle à la fréquence de Larmor, son effet diminuant donc lorsque l'on augmente le champ B_0 .

L'interaction quadripolaire est en générale caractérisée par les paramètres C_Q , couplage quadripolaire (ou ν_Q la fréquence quadripolaire) et η_Q son paramètre d'asymétrie traduisant l'écart à la symétrie cylindrique.

II. 2. c. Caractéristiques des noyaux étudiés

L'ensemble des noyaux de notre système étant observable par résonance magnétique nucléaire, cette technique s'avère être un outil de choix pour la caractérisation structurale de nos matériaux.

Isotope	Spin	Abondance (%)	Γ (10^7 rad T ⁻¹ s ⁻¹)	Fréquence de Larmor ν_0 (Mhz)
¹¹ B	3/2	80,42	8,585	96,251
²⁷ Al	5/2	100	6,976	78,27
²⁹ Si	1/2	4,7	-5,314	59,701
⁴³ Ca	7/2	0,135	-1,803	20,199
¹⁷ O	5/2	0,038	-3,628	40,687

Tableau II.3 : Spin, abondance naturelle, rapport gyromagnétique et fréquence de Larmor (pour $B_0 = 7,05$ T) des noyaux observables par Résonance Magnétique nucléaire dans cette étude.

Un spectre RMN est constitué d'une ou plusieurs raies décrites par leur position (déplacement chimique exprimé en ppm), leur largeur et leur forme, l'ensemble caractérisant les différents environnements du noyau observé.

Le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) des signaux obtenus par RMN MAS ²⁹Si fournit des informations sur la coordinence du silicium. Dans notre système, le silicium forme en général des unités SiO₄ et sa gamme de déplacement chimique s'étend entre -120 et -60 ppm. Cette technique permet également d'obtenir des informations sur la nature des voisins présents en première sphère (oxygène pontant ou non pontant) et deuxième sphère de coordination (liaison Si-O-Al).

L'observation du ¹¹B par RMN MAS nous permet de discriminer les unités BO₃ (bore plan tri coordonné) et BO₄ (bore tétraédrique). Sur un spectre RMN MAS ¹¹B, le pic correspondant aux unités BO₄, de symétrie sphérique pour un tétraèdre parfait, peut être simulé par une pseudo-fonction de Voigt. Les unités BO₃ de géométrie plane triangulaire ont eux une symétrie cylindrique qui induit de forts couplages quadripolaires pour ces espèces. Leur simulation par une fonction simple est donc délicate.

Les spectres RMN MAS ²⁷Al acquis sur nos matériaux permettent de distinguer les trois coordinences de l'aluminium rencontrées notamment dans nos systèmes vitreux : aluminium tétra, penta et hexacoordonnés. De plus, les valeurs des paramètres C_Q et η_Q , issues de la simulation de ces spectres, nous permet de caractériser la symétrie de l'environnement de l'aluminium. Les valeurs de ces paramètres peuvent être au préalable extraites d'une expérience MQ-MAS (§2.e).

Les spectres RMN ²⁹Si ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance de 7,05 Tesla. La vitesse de rotation du rotor a été fixée à 10 kHz avec un temps de recyclage 30s (verres) et 900s

(phases cristallines) pour assurer une relaxation complète de l'aimantation. Les spectres MAS 1D ont été enregistrés après une simple impulsion ($\pi/4$).

Afin de minimiser l'effet de l'interaction quadripolaire, les expériences RMN MAS ^{11}B et ^{27}Al ont été conduites à haut champ sur un spectromètre Bruker Avance de 17,6 Tesla. L'échantillon est placé dans un rotor de faible diamètre (2,5 mm) permettant d'atteindre des vitesses de rotation supérieures à 30 kHz. Les spectres MAS 1D ^{27}Al ont été enregistrés après une simple impulsion ($\pi/12$) assurant une excitation quantitative de la transition centrale.

Pour le noyau ^{11}B , une séquence d'écho de Hahn [22] en condition d'irradiation sélective est utilisée afin de s'affranchir du signal de sonde. Les temps de recyclage ont été optimisés et fixés à 5s (^{11}B) et 1s (^{27}Al) pour permettre la relaxation complète du signal.

Les références utilisées dans cette étude pour les noyaux ^{29}Si , ^{27}Al et ^{11}B sont respectivement le tétraméthylsilane (TMS), le nitrate d'aluminium (1M) et $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$.

II. 2. d. RMN haute résolution en phase solide : rotation à l'angle magique

En condition d'observation statique les spectres de poudre d'un solide sont élargis par l'ensemble des interactions anisotropes : déplacement chimique, interaction dipolaire, interaction de couplage indirect J, et interaction quadripolaire. Ils seront d'autant plus complexes que plusieurs sites peuvent être présents. Le spectre final obtenu est souvent très peu résolu, ne permettant pas de mesurer les paramètres RMN des différentes interactions pour chacun des sites.

Pour améliorer la résolution spectrale dans les solides, l'échantillon est mis en rotation autour d'un angle *dit angle magique* ou MAS (Magic Angle Spinning) [23-24] correspondant à un angle $\theta = 54,74^\circ$ (axe du rotor par rapport au champ B_0). Ce mouvement permet d'éliminer les contributions anisotropes de 1^{er} ordre.

Expérimentalement, l'échantillon est placé dans un rotor en zircone tournant dans un stator, sur des paliers à gaz à des vitesses de rotation pouvant aujourd'hui atteindre plusieurs dizaines de kHz.

Pour les noyaux quadripolaires (spin $I > \frac{1}{2}$ - ^{27}Al et ^{11}B), les vitesses de rotation MAS accessibles ne permettent pas de moyenniser complètement l'interaction de 1^{er} ordre. Le signal des transitions satellites éclate alors sous forme d'un jeu de bandes de rotation régulièrement espacées de la vitesse de rotation. De la même manière, l'interaction quadripolaire de second ordre n'est pas annulée. La transition centrale est donc décalée par rapport au déplacement chimique isotrope et présente une forme de raie caractéristique.

II. 2. e. Etude des noyaux quadripolaires : la technique MQ-MAS

En 1995, Frydman *et al.* [25-26] ont proposé l'expérience MQ-MAS (Multiple Quanta Magic Angle-Spinning). L'expérience utilise la rotation à l'angle magique de manière à annuler les termes anisotropes des différentes interactions (anisotropie de déplacement chimique, interaction dipolaire, interaction quadripolaire au 1^{er} ordre). Cette technique conduit à un spectre 2D composé d'une dimension horizontale (F2), équivalente au spectre MAS et d'une dimension verticale (F1) isotrope mieux résolue, dans laquelle on s'est affranchi de l'effet quadripolaire de second ordre. La synchronisation de la dimension F1 sur la période de rotation du rotor permet de sommer les bandes de rotation et ainsi d'obtenir un spectre "de fréquence de rotation infinie" dans la dimension verticale avec un gain en sensibilité.

Il est d'usage de tracer la diagonale de pente 1 qui correspond aux déplacements chimiques isotropes, c'est-à-dire sans contribution quadripolaire (δ_{Quad}).

La simulation de ces spectres permet une estimation fine des paramètres RMN tels que le déplacement chimique isotrope et les paramètres quadripolaires.

Le spectre ^{27}Al MQ-MAS obtenu sur un aluminat de baryum cristallin permet d'illustrer l'intérêt de cette technique (Figure II.5). Contrairement au spectre MAS sur lequel deux contributions se superposent, le spectre MQ-MAS permet d'isoler chaque site. La simulation est alors beaucoup plus facile et fiable. Dans cet exemple chaque site est défini par un déplacement chimique isotrope et un jeu de paramètres quadripolaires (C_Q , η_Q)

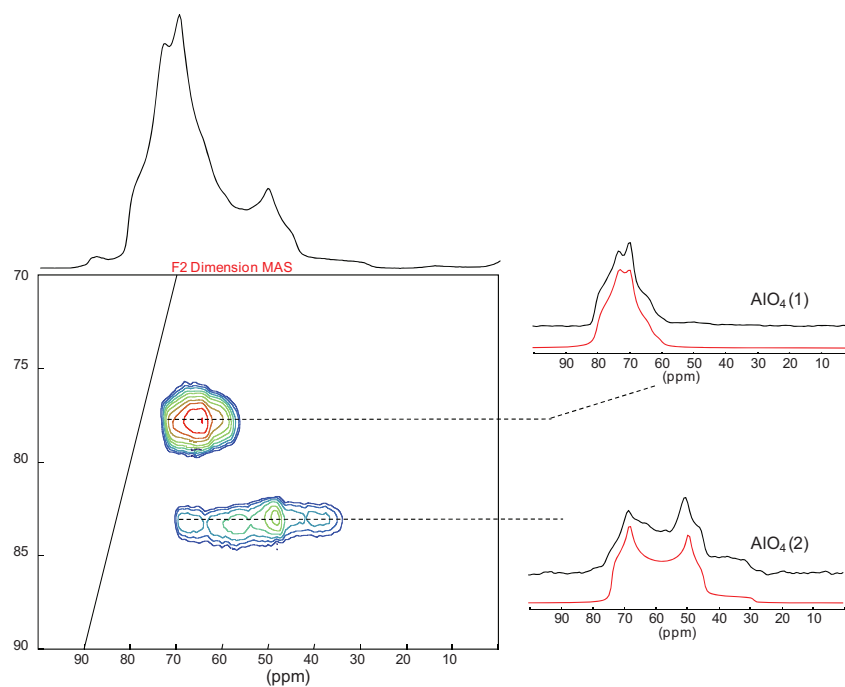


Figure II.5 : Spectre ^{27}Al MQ-MAS d'un aluminat de baryum permettant de séparer les deux composantes du spectre MAS (en haut). A droite sont visibles les spectres expérimentaux extraits de cette expérience et leur simulation (en rouge). ($B_0=17,6\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=33\text{kHz}$)

Les paramètres RMN de chacun des deux sites aluminium ont été extraits : $C_Q=7,2\text{ MHz}$ et $\eta_Q = 0,62$ pour l'unité $\text{AlO}_4(1)$ et $C_Q=11\text{ MHz}$ et $\eta_Q = 0,25$ pour l'unité $\text{AlO}_4(2)$. On note qu'une forte valeur de couplage quadripolaire se traduit sur le spectre MQ-MAS par un éloignement du massif plus important vis-à-vis de la diagonale de pente 1.

Dans les matériaux vitreux, les angles des polyèdres et les environnements des noyaux observés sont fortement distribués, ce qui implique une distribution de déplacement chimique et de constante de couplage quadripolaire.

Ce phénomène est parfaitement illustré sur le spectre 2D ^{27}Al MQ-MAS acquis sur un verre de composition $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Figure II.6).

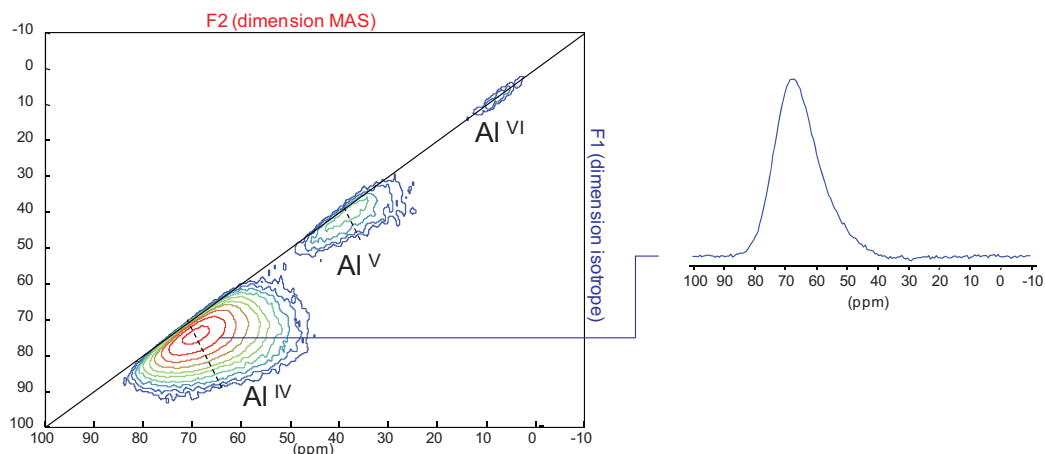


Figure II.6 : Spectre MQ-MAS ^{27}Al ($I=5/2$) dans le verre de composition $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Sur la droite est représenté le la tranche isotrope correspondant aux aluminiums en coordinance 4. ($B_0=17,6\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=33\text{kHz}$)

Contrairement au cas précédent où les signaux étaient fins dans la dimension isotrope, on observe ici 3 massifs correspondant à des aluminiums en coordinance 4, 5 et 6. Chaque massif s'étale le long de la diagonale (trait plein) et de l'axe QIS en pointillés (axe QIS : Quadrupolar Induced Shift) traduisant respectivement une distribution du déplacement chimique isotrope et de la constante de couplage quadripolaire C_Q .

L'interaction quadripolaire permet de donner des informations sur la symétrie du polyèdre entourant l'atome central. Plus la constante quadripolaire sera élevée et plus la symétrie sera éloignée d'un polyèdre parfait.

Il est important de noter que cette technique n'est pas directement quantitative. Cependant, leur simulation nous donne accès avec précision aux valeurs des constantes de couplage quadripolaire C_Q et aux distributions de déplacement chimique des différents sites, fortement corrélées dans les spectres ^{27}Al MAS.

Les expériences MQ-MAS sur les noyaux ^{27}Al et ^{11}B ont été réalisées en utilisant une séquence d'écho shifté [27] ou de filtre Z [28], respectivement.

II. 2. f. Description des connectivités via le couplage scalaire

Plusieurs expériences de corrélation à l'état solide utilisent le couplage scalaire J isotrope, qu'il soit homonucléaire ou hétéronucléaire. Ces expériences permettent la réalisation de spectres à plusieurs dimensions corrélant les signatures spectrales unidimensionnelles habituelles [29]. Ces séquences sont souvent issues d'expériences de RMN du liquide. Depuis quelques années déjà, grâce aux importantes avancées notamment en terme de gain de résolution (hauts champs, haute vitesse) plusieurs équipes ont

montré que ces expériences étaient transposables en RMN du solide, pour sonder l'ordre local de matériaux inorganiques solides [30].

Trois séquences ont été principalement utilisées pour étudier et décrire les connections entre atomes (liaisons chimiques) dans les composés cristallins de notre système : la séquence (INADEQUATE) utilisant le couplage scalaire homonucléaire $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$ et les séquences (INEPT) et (HMQC) utilisant le couplage scalaire hétéronucléaire $J^2_{(\text{Si-O-Al})}$.

II. 2. f. i. L'expérience INADEQUATE

Les séquences INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment) ou INADEQUATE refocalisé [31-32] impliquent au minimum un couplage scalaire $J^2(\text{X-O-X})$ entre deux spins X et permettent l'obtention de spectres 1D et 2D qui rendent compte des espèces ayant au moins une connectivité X-O-X via les liaisons chimiques. Dans le cas du silicium-29, la détermination par exemple des connectivités chimiques Si-O-Si entre les différents tétraèdres SiO_4 présents dans un système donné est possible. Ainsi ces séquences ont été appliquées dans notre étude pour déchiffrer les connectivités Si-O-Si au sein de la géhlénite.

II. 2. f. ii. L'expérience INEPT

La séquence INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) refocalisé [33-35] a été développée pour augmenter la sensibilité d'un spin dilué S, grâce au transfert de polarisation *via* le couplage J hétéronucléaire, à partir d'un spin abondant I. Le gain en sensibilité attendu est égal au rapport des γ de chaque noyau.

Cette expérience permet également de faire de l'édition spectrale, et c'est en ce sens que nous l'avons utilisée. En effet, en sélectionnant le couplage J hétéronucléaire $J^2_{(\text{Si-O-Al})}$ nous avons acquis des spectres ^{29}Si ne comprenant que le signal des atomes de silicium connectés à des atomes d'aluminium par des liaisons chimiques

II. 2. f. iii. L'expérience HMQC

La séquence $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ MAS-J-HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) [36] permet d'obtenir une meilleure sensibilité par l'observation directe de l'aluminium (^{27}Al) et une détection indirecte du silicium (^{29}Si) dans le cas d'une expérience à deux dimensions. Le temps de recyclage étant directement rattaché au temps de relaxation longitudinal de l'aluminium qui n'excède pas quelques

secondes, le temps d'expérience sera beaucoup plus court que dans le cas de l'expérience INEPT. De plus, comme le transfert se fait toujours du spin abondant (^{27}Al) vers le spin rare (^{29}Si) le signal récupéré sera toujours augmenté d'un facteur égal au rapport des γ .

Comme pour la séquence homonucléaire (INADEQUATE) impliquant un couplage $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$, le cyclage de phase de phase appliqué dans la séquence HMQC, filtre les cohérences Double Quanta hétéronucléaire. Cette séquence permet donc de sélectionner les unités impliquant au minimum un couplage scalaire $J^2_{(\text{Al-O-Si})}$.

Il est possible de sélectionner différents chemins de cohérences et par conséquence différentes cohérences Multi Quanta tel que la Triple Quanta (HTQC) en adaptant le filtrage Multi Quanta [37], c'est-à-dire le cyclage de phase. Cette séquence permet ainsi de sélectionner les espèces impliquant au moins deux couplages scalaires $J^2_{(\text{Al-O-Si})}$.

II. 2. g. Calcul *ab initio* : théorie de la fonctionnelle de la densité

On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer : en supposant les noyaux fixes, seule la partie électronique de l'équation de Schrödinger sera résolue.

Le principe de la DFT (Density functional Theory) consiste à remplacer la détermination de la fonction d'onde à N électrons par celle de la densité électronique $n(r)$ afin de réduire le nombre de variables à traiter mathématiquement. La fonctionnelle de la densité est ainsi fonction de termes correspondant à l'énergie cinétique des électrons, à l'interaction coulombienne électron-noyau et à l'énergie d'échange et corrélation (électron-électron).

Ce dernier terme ne peut être déterminé exactement et nécessite le recours à une approximation. Dans notre étude, on utilise l'approximation du gradient généralisé (GSA) [38] dans laquelle on considère un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r (variation spatiale de la densité électronique). Cette approximation donne le meilleur accord entre les expériences et le calcul dans le cas de calculs RMN. La fonctionnelle utilisée est de type Perdew-Burke-Ernzerhof construite sur la base des principes de la mécanique quantique.

Dans cette étude les calculs *ab initio* sont réalisés à partir du logiciel CASTEP [39-40]. Les calculs d'optimisation géométrique ont été effectués en utilisant des pseudopotentiels. Dans cette approximation, les électrons sont répartis entre les électrons de valence (intervenant dans la liaison chimique) et les électrons de cœur (moins sensible à l'environnement chimique de l'atome). L'atome peut alors être considéré comme un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence. Le pseudopotentiel est identique au potentiel réel au-delà du rayon de coupure (fixé à 435 eV dans nos calculs). L'idée sous-jacente aux pseudopotentiels est de construire des potentiels pour

les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'ondes associées varient le moins possible dans la région de cœur.

La structure cristalline de la gehlénite est décrite, à partir des valeurs expérimentales obtenues par affinement Rietveld de données collectées par diffraction des neutrons, comme un solide infini et les propriétés de symétrie de translation sont utilisées pour réaliser les calculs.

Le tenseur de déplacement chimique est obtenu en calculant la réponse magnétique du système électronique étudié (méthode GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Wave)) [41-42].

II. 3. Microscopie électronique en transmission

Cette technique permet, par l'utilisation couplée de trois fonctions (diffraction électronique, imagerie et analyse EDS) d'obtenir des informations structurales et d'accéder à la composition chimique du composé étudié. Un autre atout majeur de la microscopie électronique en transmission est de nous permettre de travailler sur des cristallites de faible taille (quelques dizaines de nanomètres) et ainsi de détecter la présence de phases secondaires et de déceler l'existence de phénomènes de diffraction plus fins (traînees de diffusion, domaines, etc...). Cette technique s'est donc révélée être un outil indispensable dans la détermination structurale d'un nouveau borosilicate de calcium développée dans le chapitre VI.

Les études en microscopie électronique en transmission présentées dans ce travail ont été réalisées au laboratoire sur un microscope Philips CM20 fonctionnant à 200 kV et équipé, comme source d'électrons, d'un monocristal de LaB₆ taillé en pointe. Les images de microscopie électronique haute résolution et le suivi *in situ* en température d'un nouveau borosilicate de calcium (chapitre VI) ont été réalisés sur un JEOL 2010F fonctionnant à 200 kV (FEG) avec l'aide de Denis Pelloquin (réseau METSA [43]). Ce microscope peut être équipé d'un porte objet chauffant pouvant atteindre une température de 1000°C.

Pour préparer les échantillons, une très faible quantité de produit sous forme de poudre est mise en suspension dans de l'éthanol. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone poreuse. Cette grille est ensuite placée sur la platine goniométrique du porte-objet.

II. 3. a. Instrumentation

Les électrons produits par la source sont accélérés par une différence de potentiel (200 kV) dans le canon à électrons, le courant obtenu étant de quelques microampères. Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur l'échantillon par deux lentilles qui constituent le système condenseur.

Une zone très petite de l'échantillon est ainsi éclairée (environ $1 \mu\text{m}^2$). Les électrons traversent l'objet, interagissent avec lui et entrent ensuite dans le système optique proprement dit, composé de quatre lentilles. La première, la lentille "objectif", donne de l'objet la figure de diffraction dans son plan focal arrière et une image dans son plan focal image, grossie environ cent fois (Figure II.7).

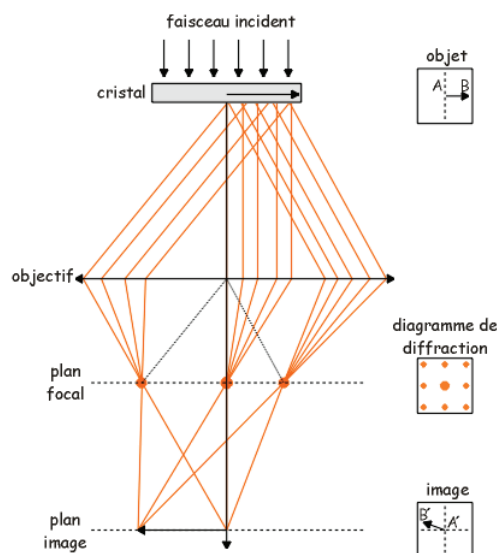


Figure II.7 : Schéma de principe du MET fonctionnant en mode diffraction ou en mode image.

La deuxième lentille, appelée lentille intermédiaire, permet de sélectionner comme plan objet soit l'image de l'objet (mode image) soit son diagramme de diffraction (mode diffraction). Les deux autres lentilles électromagnétiques situées en aval assurent le grandissement ultérieur.

Deux diaphragmes essentiels sont situés sous l'objectif : Le diaphragme de contraste, dans le plan focal, permettant de choisir le ou les faisceaux nécessaires à former l'image et le diaphragme de sélection d'aire, dans le plan image, permettant de choisir les portions de l'objet dont on veut obtenir un diagramme de diffraction.

L'observation se fait sur un écran fluorescent et/ou sur un moniteur TV tandis que l'enregistrement est réalisé sur une caméra CCD.

II. 3. b. Le mode diffraction

La longueur d'onde des électrons étant petite, le rayon de la sphère d'Ewald ($1/\lambda$) est très grand devant les paramètres du réseau réciproque et peut être assimilé à son plan tangent dans le domaine angulaire où les réflexions ont une intensité appréciable. Le diagramme de diffraction, observé sur un

plan perpendiculaire au faisceau incident, fournit donc en première approximation des images non déformées des plans du réseau réciproque passant par l'origine.

La longueur d'onde des électrons utilisés en MET étant très petite par rapport aux paramètres cristallins usuels : $\lambda \ll d_{hkl}$, on assimile $\sin(\theta)$ à l'angle θ et la condition de Bragg dans l'approximation aux petits angles devient :

$$2\theta_B = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \text{ ou encore } d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R_{hkl}}$$

L est la longueur de la chambre, λ la longueur d'onde et R_{hkl} la distance entre la tache de diffraction et le centre (Figure II.8).

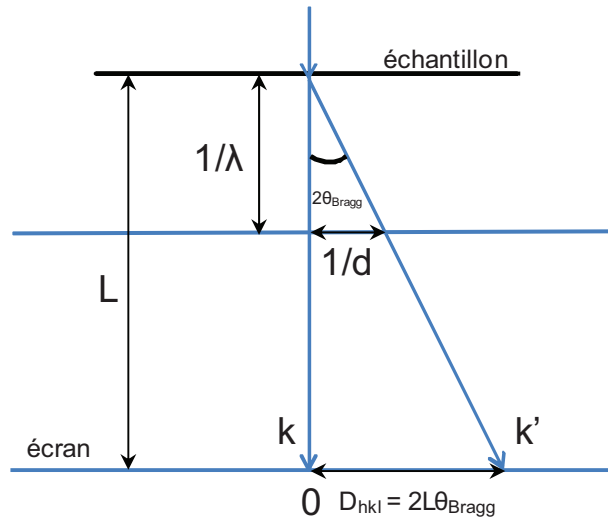


Figure II.8 : Formation du cliché de diffraction sur l'écran du microscope. La distance D_{hkl} entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté est directement liée à l'angle de Bragg θ_B et à la longueur de chambre L .

Le mode diffraction permet d'accéder aux paramètres de maille, de déterminer les conditions de réflexion et par conséquent de remonter aux groupes d'espace compatibles avec le réseau réciproque.

En pratique, on positionne un diaphragme de sélection d'aire dans le plan image de la lentille objectif afin de sectionner la partie du cristal que l'on veut observer. Puis on oriente le cristal étudié suivant une incidence correspondant généralement à un plan dense.

Généralement, il est nécessaire d'effectuer une série de clichés en tournant l'échantillon autour du plan grand axe cristallographique appartenant au réseau réciproque. Nous avons pour cela utilisé un montage à double tilt ($\pm 30^\circ$ et $\pm 35^\circ$) équipant le microscope Philips CM20. L'ensemble de ces clichés permet de reconstruire le réseau réciproque comme illustré sur la Figure II.9.

- 47 -

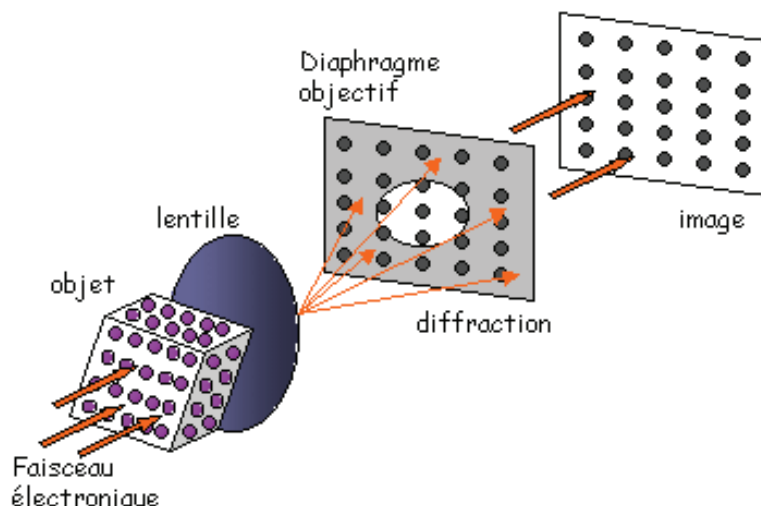


Figure II.10 : Principe de la formation d'images de structures cristallines à très haute résolution.

Le mode image permet d'observer directement le réseau réel et ainsi de mettre en évidence des spécificités microstructurales comme des mises en ordre pouvant générer des surstructures mais également d'éventuels défauts tels que des fautes d'empilement ou encore du désordre au sein du cristallite. Notons que le réseau réciproque peut être obtenu par transformée de Fourier du réseau réel.

II. 3. d. L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

L'interaction électrons-matière génère de nombreux phénomènes, notamment la création de lacunes dans les niveaux électroniques profonds de l'atome. Cet atome va, par désexcitation, émettre un photon X caractéristique de ses niveaux d'énergie. L'analyse énergétique de ce rayonnement permet de retrouver la composition chimique de la zone étudiée qualitativement pour des atomes dont le numéro atomique est supérieur à 5 (bore).

En prenant soin d'avoir des taux de comptage suffisants et en moyennant sur de nombreux cristallites, cette technique permet également d'accéder, par comparaison des intensités obtenues avec des étalons internes, aux proportions relatives des éléments présents (pour $Z > 11$) dans le composé et de déterminer la présence éventuelle de phases secondaires.

II. 4. Analyse thermique différentielle.

II. 4. a. Principe

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des matériaux par l'étude de l'évolution d'une grandeur physique (chaleur, masse,...) en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère. Les études ont été effectuées essentiellement par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC). L'appareil que nous avons utilisé est un DSC 96 de SETARAM muni d'un capteur MHTC hf-dsc permettant de mesurer la capacité calorifique des matériaux jusqu'à 1600°C.

Deux chambres en céramique (une mesure et une référence), disposées verticalement, sont reliées entre elles par deux plaquettes portant vingt thermocouples. Le détecteur différentiel ainsi constitué enveloppe complètement l'enceinte expérimentale (capteur de principe "quasi-Calvet"). Une mesure globale et précise des variations de chaleur est ainsi obtenue. L'appareil est calibré par des mesures sur un échantillon d'alumine. Un étalonnage en température est également régulièrement effectué par la mesure des fusions de métaux purs. Nos expériences ont été réalisées sous un flux constant d'argon.

Les courbes obtenues expriment la variation de capacité calorifique en fonction de la température (Figure II.11). La zone de transition vitreuse (T_g), marquée par une forte variation du C_p , se traduit par une discontinuité de la ligne de base (la puissance thermique absorbée par l'échantillon augmente plus rapidement).

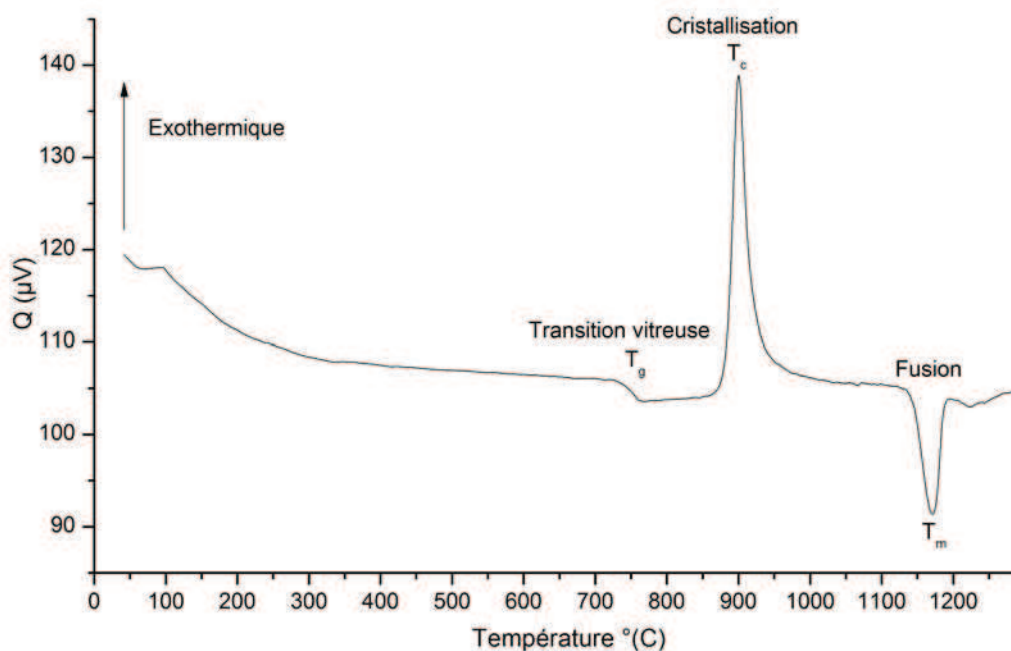


Figure II.11 : Thermogramme du verre de composition $2CaO-0.7Al_2O_3-0.3B_2O_3-SiO_2$. Visualisation de la transition vitreuse, de la cristallisation (pic exothermique) et de la fusion (pic endothermique).

Le chauffage d'un verre doit conduire à l'état thermodynamique le plus stable. Pour une température supérieure à la transition vitreuse (T_g), il évolue vers des phases cristallisées (T_c – phénomène exothermique) qui évolueront vers un état liquide à température plus élevées (T_m – phénomène endothermique).

II. 4. b. Etude de la cinétique de cristallisation par analyse thermique

Une méthode reconnue pour décrire la cinétique de cristallisation d'un système consiste à effectuer un certain nombre d'expériences isothermes dont l'exploitation conduit à la détermination de paramètres cinétiques telle que l'énergie d'activation du phénomène de cristallisation. Toutefois ce processus est long et délicat. Il est donc paru possible d'extraire les mêmes informations d'une expérience à température variable [44-45], puisqu'elle recoupe les expériences isothermes, et contient les informations souhaitées.

Dans ce manuscrit, ces expériences ont été appliquées aux verres massifs de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$) afin de décrire, à travers l'obtention de l'énergie d'activation (E) et du paramètre d'Avrami (n), leur cinétique de cristallisation. L'influence d'une modification de composition de nos verres, par ajout de B_2O_3 au détriment de l'alumine, sur ces cinétiques de cristallisation a ainsi pu être examinée.

II. 4. b. i. Modèle cinétique de cristallisation isotherme (Jonhson-Mehl-Avrami)

Les traitements analytiques permettant d'interpréter les résultats obtenus par analyse thermique sont basés sur la théorie des transformations cinétiques développé par Johnson, Mehl et Avrami [46-47]. Ce formalisme décrit l'évolution de la fraction volumique cristallisée en fonction du temps en faisant intervenir des termes de fréquence de nucléation par unité de volume et de vitesse de croissance cristalline.

La relation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) peut s'écrire de la manière suivante :

$$x = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \quad (1)$$

Où n est communément appelé paramètre d'Avrami.

K décrit à la fois une vitesse de nucléation et de croissance cristalline ayant une dépendance en température de type Arrhenius pour de faible domaine en température.

$$K = K_0 \exp(-E / RT)$$

E étant l'énergie d'activation décrivant le processus de cristallisation dans son ensemble.

En se limitant au domaine de température où apparaît le pic de cristallisation, l'équation 1 peut s'écrire :

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

La fréquence de nucléation devenant négligeable, l'énergie d'activation se rapporte désormais au phénomène de croissance cristalline.

Bien que développée pour des conditions isothermes, l'équation (1) a servi de base à de nombreux modèles mathématiques, proposés par différents auteurs, pour décrire les phénomènes de cristallisation non isothermes à partir d'études par analyse thermique. Ces méthodes sont largement décrites et discutées par H. Yinnon et D.R. Uhlman [48] dans un article de revue paru en 1982. Seules les étapes importantes du développement des méthodes utilisées au cours de notre étude seront décrites ici.

II. 4. b. ii. Traitement des cinétiques de cristallisation non isotherme

Il s'agit, pour toutes ces méthodes, d'acquérir sur nos verres de composition $\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ des thermogrammes avec différentes vitesses de chauffage Q . La température va donc varier de façon linéaire en fonction du temps à partir de la température initial T_0 ($T=T_0+Qt$). La finalité de toutes ces méthodes est d'identifier graphiquement les paramètres E (énergie d'activation) ou n (paramètre d'Avrami) caractérisant la cinétique de cristallisation des verres de notre système.

Modèle pseudo isotherme de Piloyan-Borchardt

La méthode proposée par Borchardt [49] et Piloyan [50] se base sur la dérivée première de l'équation (1) en fonction du temps. En considérant que K ne dépend pas du temps et après développement ils obtiennent la relation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)nK^n t^{n-1} (1+at) \quad \text{avec } a=QE/RT^2 \quad (3)$$

Selon Borchardt, lorsque la fraction volumique cristallisée reste inférieure à 50%, la vitesse de cristallisation est proportionnelle à la différence de température (ΔT) mesurée par analyse thermique entre l'échantillon en cours de cristallisation et une référence inerte.

Sur cette hypothèse et en combinant différentes équations les auteurs arrivent à la relation suivante :

$$\ln(\Delta T) = \ln[f(x)] + \ln K_0 n + \ln \frac{E}{RT} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Le terme $f(x)$ reste constant pour une fraction volumique cristallisée comprise entre 25 et 75%. On en déduit finalement qu'en traçant $\ln(T\Delta T)$ en fonction de $1/T$ pour $0,25 < x < 0,5$, la pente nous donne accès graphiquement à l'énergie d'activation E .

Modèle pseudo isotherme de Takhor

Si l'on se place dans le cas où le paramètre cinétique K ne dépend pas de la température ($E/RT \ll 1$) l'équation (3) se simplifie et devient :

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)nK^n t^{n-1} \quad (5)$$

L'auteur [51] fait toujours l'approximation que K ne dépend pas du temps. Il se base sur la dérivée du second d'ordre de l'équation précédente pour écrire :

$$\ddot{x} = nK^n t^{n-2} [(n-1) - nK^n t^n] = 0 \quad (6)$$

Le maximum de la vitesse de cristallisation est atteint au temps t^P et à la température T^P sur le pic exothermique. On a ainsi $t^P = (T^P - T_0)/Q$ qui combiné à l'équation (6) nous permet d'arriver à :

$$n \ln Q - n \ln(T^P - T_0) = n \ln \frac{Q}{(T^P - T_0)} = \ln \frac{nK_0}{n-1} - \frac{nE}{RT^P} \quad (7)$$

D'après cette équation la pente de la droite de la fonction $\ln Q$ en fonction de $1/T^P$ nous donne accès à l'énergie d'activation E .

Modèle pseudo isotherme de Kissinger

Cette méthode, développée par Kissinger [52] en 1956, est très largement reprise dans les études de cinétique de cristallisation par analyse thermique.

Pour la simplification des calculs, la dépendance de la vitesse de cristallisation en x (fraction de cristallisation) et en T (température) est séparée en deux fonctions distinctes. Le temps t dans l'équation (3) peut alors être exprimé en fonction de x en reprenant l'équation (1).

$$t = \frac{[-\ln(1-x)]^{1/n}}{K} \quad (8)$$

On dérivant l'équation (5) et en la combinant avec l'équation (8) on obtient :

$$\dot{x} = nK(1-x)[- \ln(1-x)]^{(n-1)/n} \quad (9)$$

En admettant que $[-\ln(1-x)]^{(n-1)/n}$ est constant (noté A) près du pic exothermique et en dérivant une nouvelle fois cette expression on obtient finalement

$$\ddot{x} = AK_0 \left(\frac{E}{R(T^P)^2} - \frac{AK_0}{Q} e^{-E/RT^P} \right) Q(1-x^P) e^{-E/RT^P} = 0 \quad (10)$$

soit

$$\frac{d \ln [Q/(T^P)^2]}{d(1/T^P)} = -\frac{E}{R}$$

Ainsi en traçant $\ln[Q/(T^P)^2]$ en fonction de $1/T^P$, T^P étant la température au maximum du pic pour une vitesse de montée en température Q , la pente de la droite nous donne accès à l'énergie d'activation E .

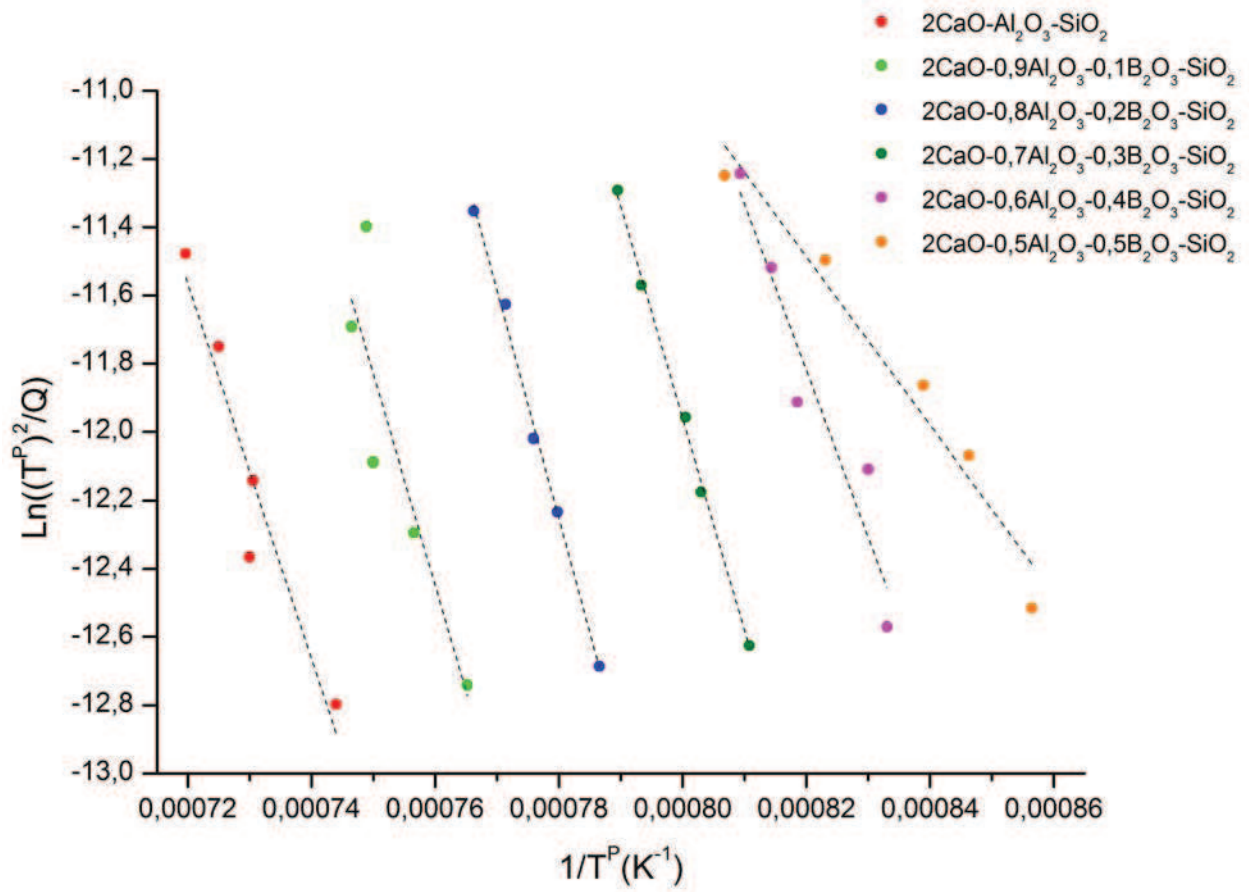


Figure II.12 : Représentation de $\ln(Q/(T^P)^2)$ en fonction de $1/T^P$ pour des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \leq 0,5$.

Modèle d'Ozawa

La méthode proposée par Ozawa [53] est utilisée pour déterminer l'ordre n de la réaction de cristallisation. Elle combine l'équation (1) avec l'expression de la température en fonction de la vitesse de montée Q ($T=T_0+Qt$) soit (sous forme logarithmique) :

$$\boxed{\log_{10}[-\ln(1-x)] = n \log_{10}[K(T-T_0)] - n \log_{10} Q}$$

Donc à partir de la fraction cristallisée x mesurée à la même température pour une série d'exothermes obtenues à différentes vitesses de chauffage, le tracé de $\log_{10}[-\ln(1-x)]$ en fonction de $\log_{10}Q$ devrait être une droite de pente $-n$.

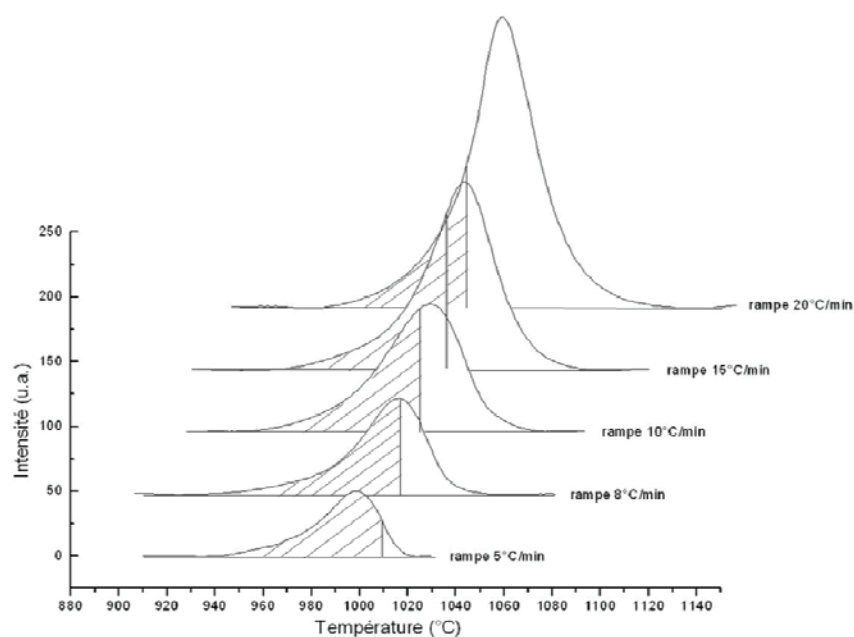


Figure II.13 : Evolution de la fraction cristallisée à $T=1010^{\circ}\text{C}$ en fonction de la rampe de chauffage pour le verre de composition $2\text{CaO}-0,8\text{Al}_2\text{O}_3-0,2\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Tous ces modèles analytiques développés pour l'étude de la cinétique de cristallisation par analyse thermique se basent sur un certain nombre d'approximations. Afin d'aboutir à des méthodes simples dans leur utilisation les différents auteurs sont contraints d'émettre des hypothèses :

- ✓ La vitesse de croissance cristalline ne dépend que de la température selon une loi de type Arrhenius
- ✓ L'étape de germination doit être terminée à l'approche de T_c

Ainsi, l'applicabilité du modèle JMA pour décrire la cinétique de cristallisation de nos verres de gehlénite au bore sera préalablement vérifiée par différentes méthodes proposées par Malek [54].

Références Bibliographiques

- (1) Taylor, D. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* **1984**, 83, 92.
- (2) Chicago.
- (3) Rietveld, H. M. *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 151.
- (4) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- (5) Deniard, P.; Bordet, P. In *Diffraction par les matériaux polycristallins* IMN Nantes, 2002.
- (6) Hastings, J. B.; Thomlinson, W.; Cox, D. E. *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, 17, 85.
- (7) Hill, R. J.; Fischer, R. X. *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, 23, 462.
- (8) Jansen, E.; Schafer, W.; Will, G. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 492.
- (9) Rodriguezcarvajal, J. *Physica B* **1993**, 192, 55.
- (10) Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- (11) Boultif, A.; Louer, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- (12) Wolff, P. M. D. *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, 5, 243.
- (13) Smith, G. S.; Snyder, R. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, 12, 60.
- (14) Lebail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- (15) Rodriguezcarvajal, J. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* **2001**, 26, 12.
- (16) Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L., 2006.
- (17) Oszlanyi, G.; Suto, A. *Acta Crystallographica Section A* **2004**, 60, 134.
- (18) Oszlanyi, G.; Suto, A. *Acta Crystallographica Section A* **2005**, 61, 147.
- (19) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- (20) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Palatinus, L. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2007**, 222, 47.
- (21) Gonzales-Platas, J.; Rodriguezcarvajal, J.; 3.2 ed. Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, 2003.
- (22) Hahn, E. L. *Physical Review* **1950**, 80, 580.
- (23) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature* **1958**, 182, 1659.
- (24) Lowe, I. J. *Physical Review Letters* **1959**, 2, 285.
- (25) Frydman, L.; Harwood, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 5367.
- (26) Medek, A.; Harwood, J. S.; Frydman, L. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 12779.
- (27) Massiot, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1996**, 6, 73.
- (28) Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. *Journal of Magnetic Resonance Series A* **1996**, 123, 116.
- (29) Levitt, M. H. *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*: Chichester, 2002.
- (30) Ernst, R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* Oxford university Press, 1987.
- (31) Lesage, A.; Auger, C.; Caldarelli, S.; Emsley, L. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 7867.
- (32) Lesage, A.; Bardet, M.; Emsley, L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 10987.
- (33) Morris, G. A.; Freeman, R. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 760.
- (34) Burum, D. P.; Ernst, R. R. *Journal of Magnetic Resonance* **1980**, 39, 163.
- (35) Fyfe, C. A.; Wongmoon, K. C.; Huang, Y.; Grondey, H. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 10397.
- (36) Mueller, L. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 4481.
- (37) Deschamps, M.; Fayon, F.; Hiet, J.; Ferru, G.; Derieppe, M.; Pellerin, N.; Massiot, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 1298.
- (38) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865.
- (39) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2005**, 220, 567.

- (40) Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2002**, 14, 2717.
- (41) Pickard, C. J.; Mauri, F. *Physical Review B* **2001**, 63.
- (42) Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. *Physical Review B* **2007**, 76.
- (43) METSA web site : <http://www.metsa.fr/>.
- (44) Flynn, J. H. In *Thermal Analysis*; Schwenker Jr, P. D., Ed.; Academic Press: New-York, London, 1969; Vol. 2.
- (45) Koch, E. *Non-isothermal reaction analysis*; Academic Press: London, New-York, San Fransisco, 1977.
- (46) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1939**, 7, 1103.
- (47) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 177.
- (48) Yinnon, H.; Uhlmann, D. R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, 54, 253.
- (49) Borchardt, H. J. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1960**, 12, 252.
- (50) Piloyan, G. O.; Ryabchik.Id; Novikova, O. S. *Nature* **1966**, 212, 1229.
- (51) Takhor, R. L. *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*; American Ceramic Society: Columbus, 1972.
- (52) Kissinger, H. E. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1956**, 57, 217.
- (53) Ozawa, T. *Polymer* **1971**, 12, 150.
- (54) Malek, J. *Thermochimica Acta* **1995**, 267, 61.

Chapitre III : Structure et cinétique de cristallisation des verres de gehlénite au bore

L'incorporation de bore dans les verres d'aluminosilicates induit de fortes modifications dans les propriétés physicochimiques du verre (viscosité, aptitude à la cristallisation, etc...). Une description approfondie de la structure du verre s'avère le plus souvent indispensable pour l'interprétation de ces propriétés [1]. Selon la composition du verre, l'oxyde d'aluminium peut jouer le rôle de formateur ou modificateur (création d'oxygènes non pontants) du réseau vitreux. La substitution de cet oxyde par du B_2O_3 , considéré uniquement comme formateur, modifie vraisemblablement la spéciation et l'environnement des espèces présentes dans le réseau vitreux.

Après une brève description des synthèses de verres réalisées dans cette étude, nous nous proposons d'examiner l'influence d'une substitution B_2O_3/Al_2O_3 sur la structure du verre. Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences de résonance magnétique nucléaire à l'état solide, technique parfaitement adaptée pour sonder l'environnement local des noyaux ^{11}B , ^{27}Al et ^{29}Si présents dans notre système.

La deuxième partie de chapitre est consacrée aux comportements de nos verres vis-à-vis de la cristallisation. Les modifications du mécanisme de cristallisation induites par ajout de B_2O_3 au détriment de l'alumine ont été étudiées par analyse thermique.

III. 1. Synthèse des verres

Des verres de compositions $2CaO - (1-x)Al_2O_3 - xB_2O_3 - SiO_2$ ont été synthétisés en faisant varier le taux de substitution x de 0 à 1 par pas de 0,1 (Tableau III.1). Les proportions d'alumine et d'oxyde de bore ont été ajustées pour conserver la stœchiométrie de la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$.

La formulation des mélanges vitrifiables s'est faite à partir des matières premières suivantes : oxyde de calcium apporté par le carbonate $CaCO_3$ (Alfa Aesar), oxyde d'aluminium apporté par de l'alumine pur Al_2O_3 (Alfa Aesar), oxyde de silicium apporté par des grains fins de silice SiO_2 de la carrière de Roncevaux (E10 Saint-Gobain) et oxyde de bore B_2O_3 (Alfa Aesar).

Après la pesée ajustée à 10g de mélange vitrifiable, les poudres sont mélangées par agitation mécanique (turbula) pendant environ quatre heures pour obtenir un mélange homogène. Ce mélange vitrifiable est ensuite introduit dans un creuset en platine et chauffé sous air par effet joule dans un four de trempe. La température de palier utilisée pour fondre le mélange vitrifiable est ajustée à la composition du verre à synthétiser (Tableau III.1). Afin de minimiser les pertes de bore par volatilisation pouvant se produire à hautes températures, elle est fixée à 100°C au-dessus de la température de liquidus déterminée par Bauer [2] et reportée sur le diagramme de phase binaire $Ca_2Al_2SiO_7$ - $Ca_2B_2SiO_7$. Après un palier d'une durée de trois heures, le mélange fondu est refroidi rapidement en plaçant le creuset dans une

coupelle remplie d'eau. Sous l'effet des contraintes, le verre obtenu est fortement fracturé. Il est finalement broyé dans un mortier en alumine.

x (%)	T élaboration (°C)	formulation	Composition en oxyde (% massique)			
			Composition en oxyde (% molaire)			
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
0	1700	2CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	40,9	21,91	37,19	0
			50	25	25	0
10	1650	2CaO-0,9Al ₂ O ₃ -0,1B ₂ O ₃ -SiO ₂	41,39	22,17	33,87	2,57
			50	25	22,5	2,5
20	1600	2CaO-0,8Al ₂ O ₃ -0,2B ₂ O ₃ -SiO ₂	41,89	22,44	30,47	5,2
			50	25	20	5
30	1525	2CaO-0,7Al ₂ O ₃ -0,3B ₂ O ₃ -SiO ₂	42,4	22,72	26,98	7,9
			50	25	17,5	7,5
40	1450	2CaO-0,6Al ₂ O ₃ -0,4B ₂ O ₃ -SiO ₂	42,93	23	23,42	10,66
			50	25	15	10
50	1325	2CaO-0,5Al ₂ O ₃ -0,5B ₂ O ₃ -SiO ₂	43,47	23,29	19,76	13,49
			50	25	12,5	12,5
60	1200	2CaO-0,4Al ₂ O ₃ -0,6B ₂ O ₃ -SiO ₂	44,02	23,58	16,01	16,39
			50	25	10	15
70	1200	2CaO-0,3Al ₂ O ₃ -0,7B ₂ O ₃ -SiO ₂	44,58	23,88	12,16	19,37
			50	25	7,5	17,5
80	1200	2CaO-0,2Al ₂ O ₃ -0,8B ₂ O ₃ -SiO ₂	45,16	24,2	8,21	22,43
			50	25	5	20
90	1200	2CaO-0,1Al ₂ O ₃ -0,9B ₂ O ₃ -SiO ₂	45,76	24,51	4,16	25,56
			50	25	2,5	22,5
100	1200	2CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	46,37	24,84	0	28,79
			50	25	0	25

Tableau III.1 : Compositions massiques et molaires des verres de gehlénite au bore (2CaO - (1-x) Al₂O₃- xB₂O₃ - SiO₂) et températures d'élaboration ajustées à partir du diagramme de phase Ca₂Al₂SiO₇-Ca₂B₂SiO₇ établi par Bauer [2].

Il est d'usage d'effectuer une deuxième fusion afin de s'assurer de l'homogénéité du verre élaboré. Toujours pour éviter une éventuelle perte de bore cette étape n'a pas été réalisée. Cependant, l'homogénéité des différentes compositions a été contrôlée par microscopie électronique à balayage couplée à un système de microanalyse X de type EDS. Cette dernière technique étant peu sensible aux éléments légers, la composition globale des échantillons synthétisés, et particulièrement la quantité de

bore présent dans nos verres, a été systématiquement vérifiée par analyses chimiques (ICP-AES) réalisées par le Service Central d'Analyse (CSA) du CNRS localisé à Vernaison.

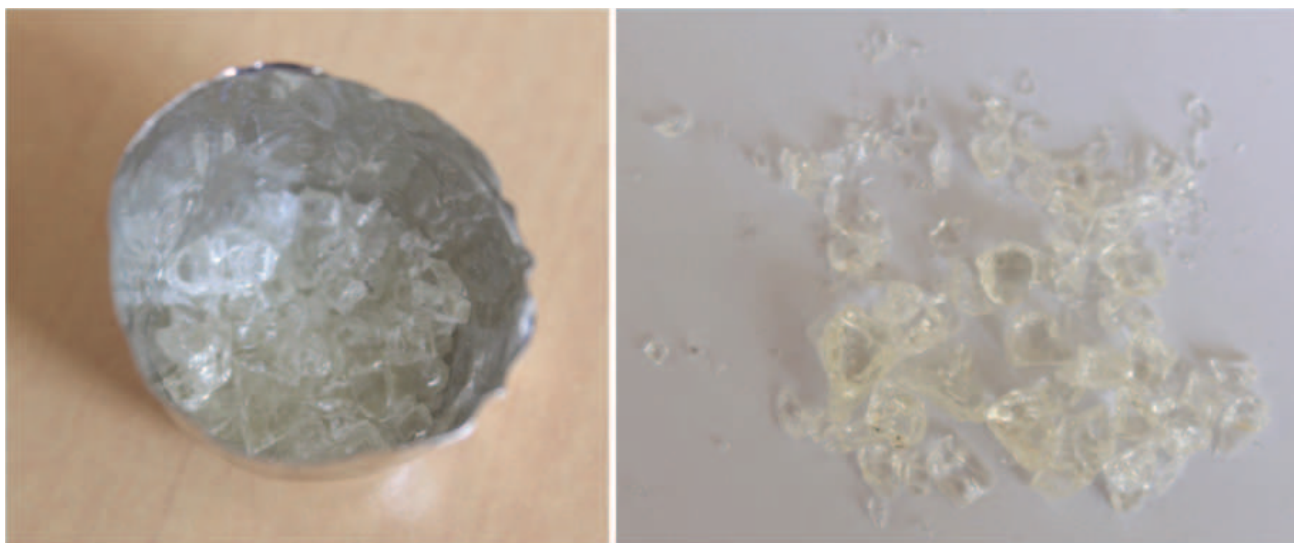


Figure III.1 : Eclats de verre de composition gehlénite obtenus après fusion du mélange vitrifiable à 1700°C puis refroidissement rapide de l'échantillon. La trempe est réalisée en plongeant le creuset en platine dans une coupelle remplie d'eau.

III. 2. Structure du réseau vitreux

Comme tous les matériaux amorphes, la structure des verres est caractérisée par l'absence d'ordre à moyenne et grande distance. Cependant, à courte distance il est possible de définir des arrangements des éléments constitutifs du verre sous forme de polyèdres. La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique de choix pour l'étude de la structure du réseau vitreux. Elle permet en effet de sonder l'ordre local de certains noyaux dont le spin est non nul. Dans notre étude, l'observation du réseau vitreux se fera à travers les noyaux ^{11}B , ^{27}Al et ^{29}Si dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau III.2.

Noyaux	Spin (I)	Rapport gyromagnétique γ ($10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Abondance naturelle (%)	Fréquence d'observation (MHz) [B_0 (Tesla)]
^{11}B	3/2	8,5843	80,1	240,67 [17,6]
^{27}Al	5/2	6,976	100	195,46 [17,6]
^{29}Si	1/2	-5,3188	4,7	59,63 [7,05]

Tableau III.2 : Principales caractéristiques des noyaux sondés par RMN.

III. 2. a. Environnement du silicium-29

Dans les verres d'oxydes, le réseau silicaté est en général constitué d'unités tétraédriques SiO_4 . La spectroscopie RMN du silicium 29 permet d'obtenir des informations sur ce réseau par la mesure du déplacement chimique isotrope (δ_{iso}). En effet, celui-ci est particulièrement sensible à la première et seconde sphère de coordination du silicium et donc à la nature des oxygènes liés au noyau (oxygènes pontants ou non pontants). Par convention, les unités tétraédriques SiO_4 sont notées Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants. Ainsi une unité Q^4 correspond à un tétraèdre SiO_4 engagé dans quatre liaisons pontantes alors que l'unité Q^0 fait référence à un tétraèdre SiO_4 dont les quatre atomes d'oxygène sont non pontants.

La présence et la nature des seconds voisins au sein de la seconde sphère de coordination perturbent également l'écrantage chimique du silicium et donc son déplacement chimique. Les entités SiO_4 seront alors notées $Q^n(m)$. Dans cette convention, n est le nombre de siliciums partageant un oxygène avec l'unité Q et m correspond au nombre de seconds voisins de nature différente.

Les variations de déplacement chimique sont de l'ordre de 10 ppm lorsque la connectivité du réseau passe de Q^3 à Q^4 . Elles sont d'environ + 5ppm par atome de silicium substitué par un aluminium dans la seconde sphère de coordination. La Figure III.2 montre les gammes de déplacement chimique du silicium rapportées dans la littérature [3-4].

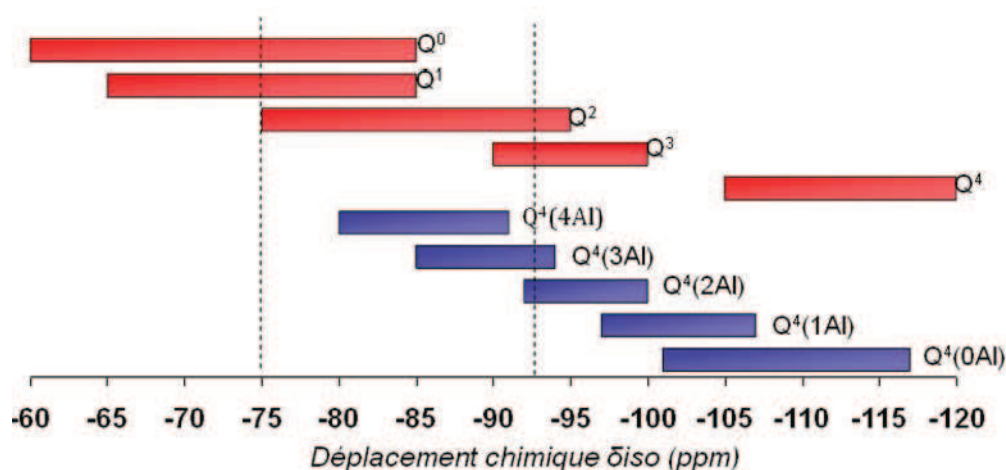


Figure III.2 : Gammes de déplacements chimiques de ^{29}Si associées aux unités Q^n (en rouge) et $Q^4(m\text{Al})$ (en violet). Les lignes en pointillés encadrent la gamme de déplacement chimique correspondant aux barycentres des raies du ^{29}Si observés pour nos verres.

Les spectres MAS RMN ^{29}Si présentés sur la Figure III.3 sont relativement larges (largeur à mi-hauteur de 10 à 15 ppm selon la composition du verre). Cette largeur est porteuse de nombreuses informations puisqu'elle reflète le désordre structural (distribution des espèces $Q^n(m)$ et distorsion des

tétraèdres SiO_4), mais le discernement de ces différentes contributions apparaît difficile. En effet, compte tenu de la complexité du système (de 3 à 4 oxydes présents dans nos verres), le nombre d'espèces potentielles devient très important pour une gamme de déplacement chimique relativement faible. Une déconvolution de nos spectres en plusieurs composantes serait difficile et prêterait à discussion.

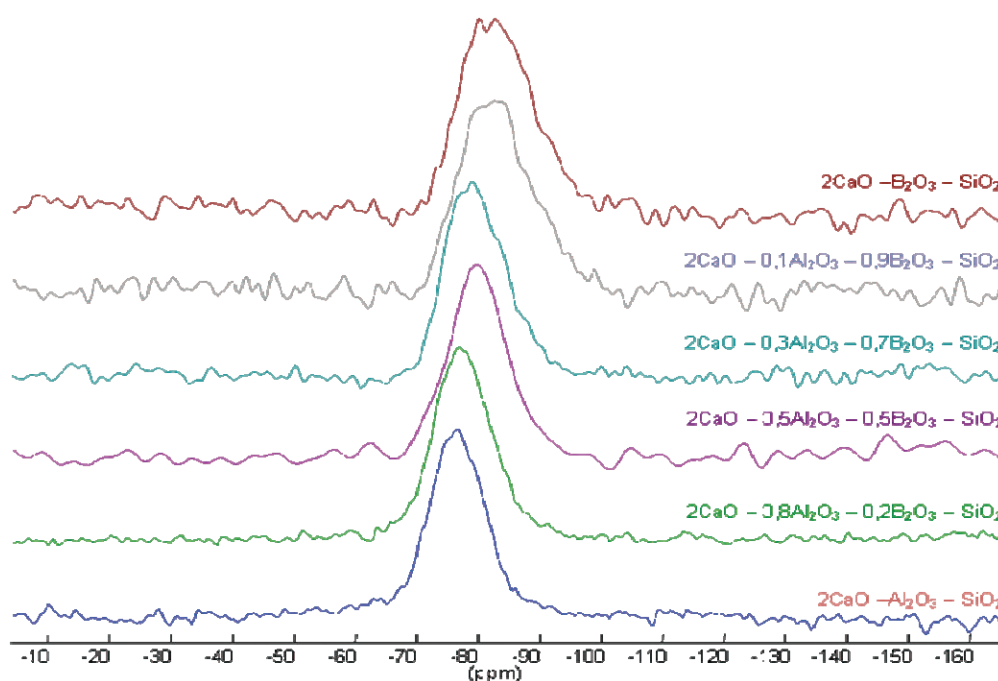


Figure III.3 : Spectre MAS du ^{29}Si pour différentes compositions des verres étudiés. ($B_0=7,04\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=10\text{kHz}$)

Cependant, la position maximale du signal observée autour de $-76,5$ ppm pour la composition du verre de gehlénite pure ($2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) indique que le réseau silicaté est composé vraisemblablement d'unités $\text{Q}^3(3\text{Al})$ et/ou $\text{Q}^2(m\text{Al})$, m prenant la valeur 0, 1 ou 2. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Engelhardt et al [5] où seule l'espèce $\text{Q}^3(3\text{Al})$ a été observée à -77 ppm dans un aluminosilicate de calcium de composition proche de la gehlénite.

La substitution de l'alumine par l'oxyde de bore dans nos compositions entraîne deux effets sur les spectres MAS du silicium :

- Déplacement du barycentre du signal vers les faibles déplacements chimiques
- Augmentation de l'asymétrie du signal avec apparition d'épaulements vers les faibles déplacements chimiques

Cette diminution du déplacement chimique avec l'ajout de B_2O_3 a également été observée par M. Hillers [6] sur des verres de composition proche de l'eutectique tridymite-anorthite-pseudowollastonite du diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$. Elle pourrait traduire une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté due à la formation d'espèces $\text{Q}^4(m\text{Al})$. Cependant, la gamme de déplacement chimique où

apparaissent ces espèces (inférieur à 95 ppm) impliquerait que le silicium soit lié avec au moins deux voire trois aluminiums ce qui semble incompatible avec la diminution progressive de la proportion d'aluminium dans nos verres. Plus vraisemblablement, l'évolution des spectres MAS du ^{29}Si avec l'ajout de B_2O_3 traduit un changement de la nature du second voisin des espèces Q^3 par substitution de l'aluminium par le bore (atome plus électronégatif) dans la seconde sphère de coordination.

III. 2. b. Environnement de l'Aluminium-27

Une série de spectres RMN MAS ^{27}Al a été acquise sur nos verres pour les différentes compositions (Figure III.4).

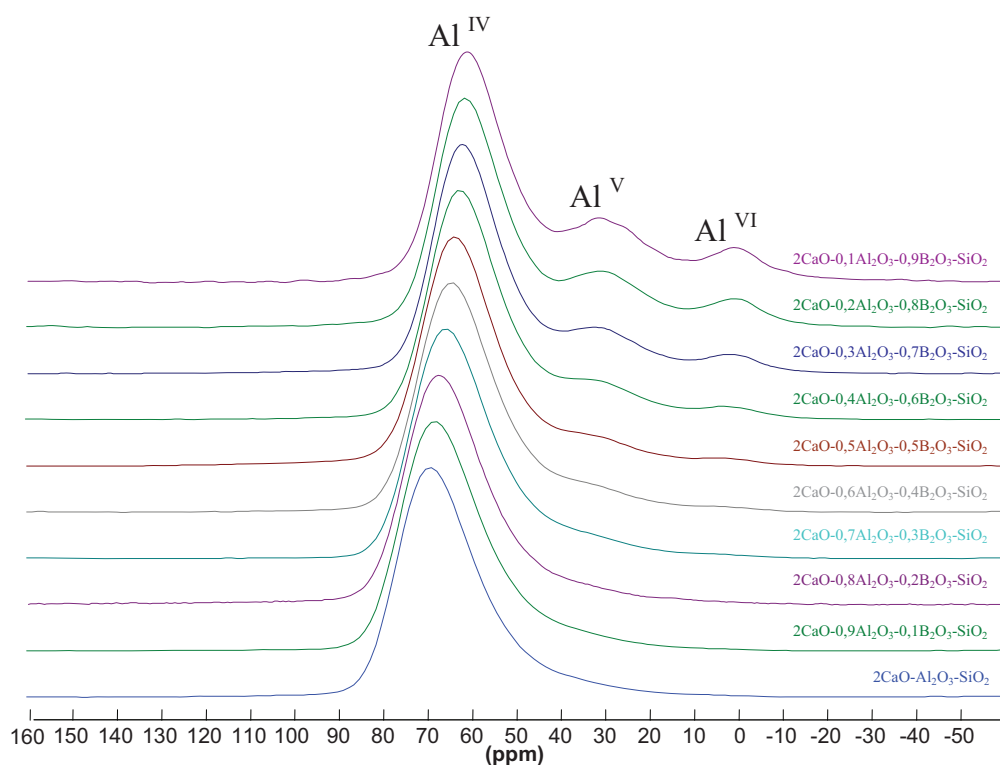


Figure III.4 : Evolution des spectres RMN MAS ^{27}Al des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($0 \leq x < 1$).
($B_0=17,6\text{T}$ et $v_{\text{rot}}=33\text{kHz}$)

Sur le spectre obtenu sur le verre de composition gehlénite ($2\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) on observe une raie de très forte intensité à un déplacement chimique isotrope de 76,6 ppm ainsi qu'un léger épaulement centré autour de 40 ppm. Cette dernière composante augmente progressivement avec l'ajout de B_2O_3 au détriment d' Al_2O_3 . Finalement, pour un taux de substitution en B_2O_3 supérieur à 30% on distingue l'apparition d'une troisième raie dans les faibles gammes de déplacement chimique.

Le déplacement chimique isotrope du ^{27}Al est sensible à la première sphère de coordination. Il nous permet ainsi de distinguer les trois coordinences de l'aluminium dont les proportions varient en fonction de la composition de nos verres. Dans les aluminates, les unités AlO_4 (notées Al^{IV}) sont attendues entre +55 et +90 ppm [5] et correspondent sur nos spectres aux pics de plus fortes intensités. Les unités AlO_5 (notées Al^{V}) et AlO_6 (noté Al^{VI}) apparaissent respectivement sur une gamme allant de +30 à +40 ppm et de -20 à +20 ppm [3].

Une étude portant sur les propriétés et la structure des verres et des liquides dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [7] met en évidence la présence systématique d' Al^{IV} et d' Al^{V} dans les compositions per alumineuses ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$) reliée, selon les auteurs, à un déficit de compensateurs de charge (ions Ca^{2+}) près des aluminiums. Toutefois, les auteurs notent la présence inattendue de 5 à 8% d'unités AlO_5 dans les verres per calciques ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$). Les unités AlO_6 ne sont observées que pour deux verres de composition $0,1\text{CaO-}0,5\text{SiO}_2\text{-}0,4\text{Al}_2\text{O}_3$ et $0,17\text{CaO-}0,33\text{SiO}_2\text{-}0,5\text{Al}_2\text{O}_3$.

Sur les spectres RMN MAS ^{27}Al toutes les raies ont une forme large et asymétrique avec un flanc raide du côté des forts déplacements chimiques et une partie traînante du côté des faibles déplacements chimiques. Cette forme de raie est caractéristique des milieux désordonnés. Le noyau ^{27}Al , de spin 5/2, étant soumis à l'interaction quadripolaire (voir Chapitre II), la largeur et la forme des raies résultent à la fois d'une distribution de cette interaction quadripolaire au second ordre et d'une distribution du déplacement chimique isotrope.

La simulation directe de ces spectres est délicate. Pour mieux distinguer l'effet des deux interactions principales nous avons procédé pour chaque composition à des expériences de RMN ^{27}Al MQ-MAS. Cette méthode nous permet d'accéder à un spectre en deux dimensions dans lequel on s'affranchit de l'élargissement quadripolaire dans la dimension isotrope. La Figure III.5 montre le spectre obtenu pour le verre de composition $2\text{CaO-}0,3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,7\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

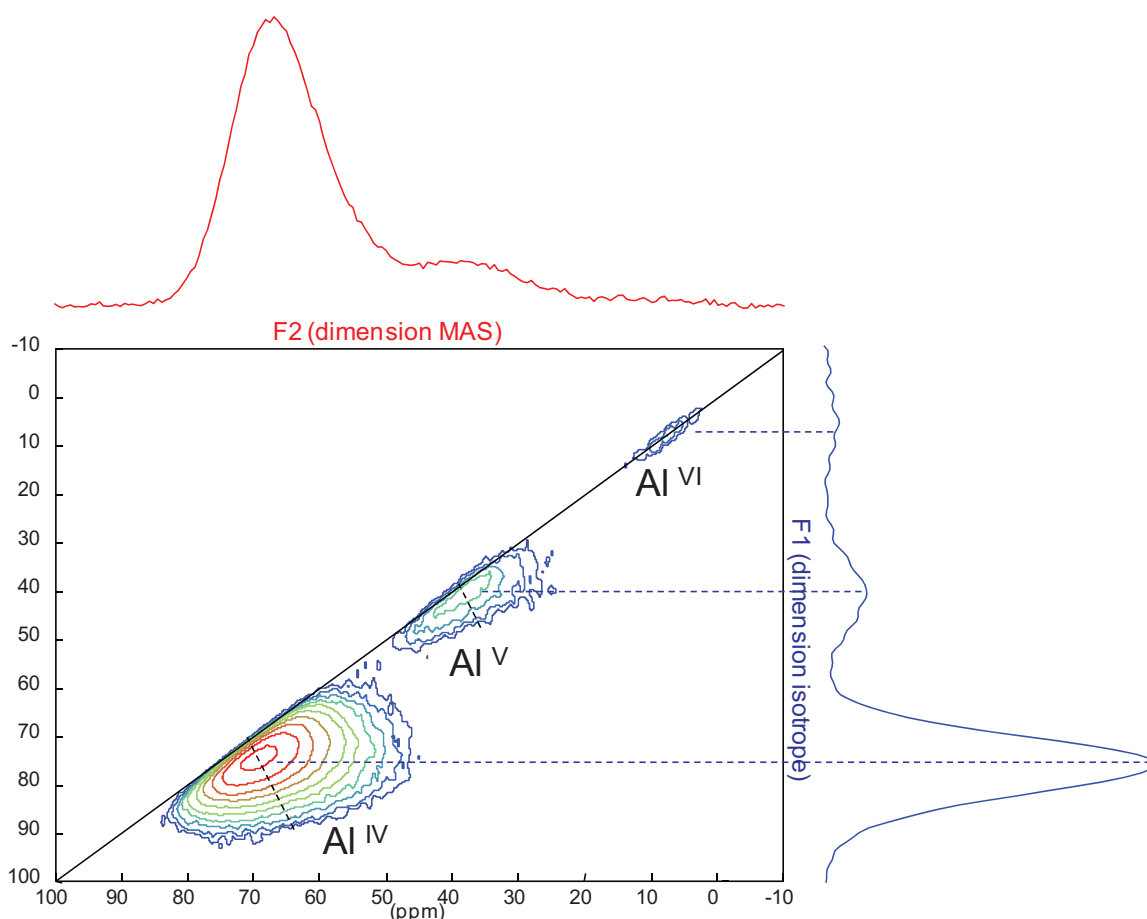


Figure III.5 : ^{27}Al MQ-MAS du verre de composition $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Les intensités, en unités arbitraires, sont représentées par des lignes de contour. ($B_0=17,6\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=33\text{kHz}$)

L'étalement du spectre le long de la diagonale de pente 1 (trait plein) traduit la distribution du déplacement chimique isotrope de l'espèce. L'étalement le long de l'axe en pointillé (axe QIS : Quadripolar Induced Shift) correspond à la distribution de la constante de couplage quadripolaire C_Q .

La projection sur la dimension isotrope, en simplifiant la forme de raie, montre clairement la présence d' Al^{IV} , Al^{V} et Al^{VI} dans le verre de composition $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec une forte proportion d'aluminium tétra coordonné.

Compte tenu des conditions d'acquisition, les spectres ^{27}Al MQ-MAS ne sont pas directement quantitatifs. Cependant, leur simulation nous donne accès avec précision aux valeurs des constantes de couplage quadripolaire et aux distributions de déplacement chimique des différentes espèces, fortement corrélées dans les spectres ^{27}Al MAS. Ces paramètres peuvent ensuite être utilisés pour la déconvolution des spectres MAS, cette fois quantitatifs, permettant d'estimer les proportions de chaque espèce.

Toutes les simulations des spectres RMN ont été effectuées au cours de cette étude à l'aide du logiciel DMFit [8]. Un modèle d'une distribution d'interaction quadripolaire de type Czjzek a été utilisé avec une valeur de l'exposant critique d fixée à 5 (Gaussian Isotropic Model) [9] correspondant à une

distribution statistique de charge autour du noyau observé. Ce modèle nous donne accès à la largeur à mi hauteur de la distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (ΔCS) et à une valeur moyenne du couplage quadripolaire (ν_Q), η_Q étant fixé à une valeur moyenne de 0,61.

Un exemple de déconvolution des spectres ^{27}Al MQ-MAS et MAS (verre de composition $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) est visible sur la Figure III.6. Il tient compte de la présence des transitions satellites.

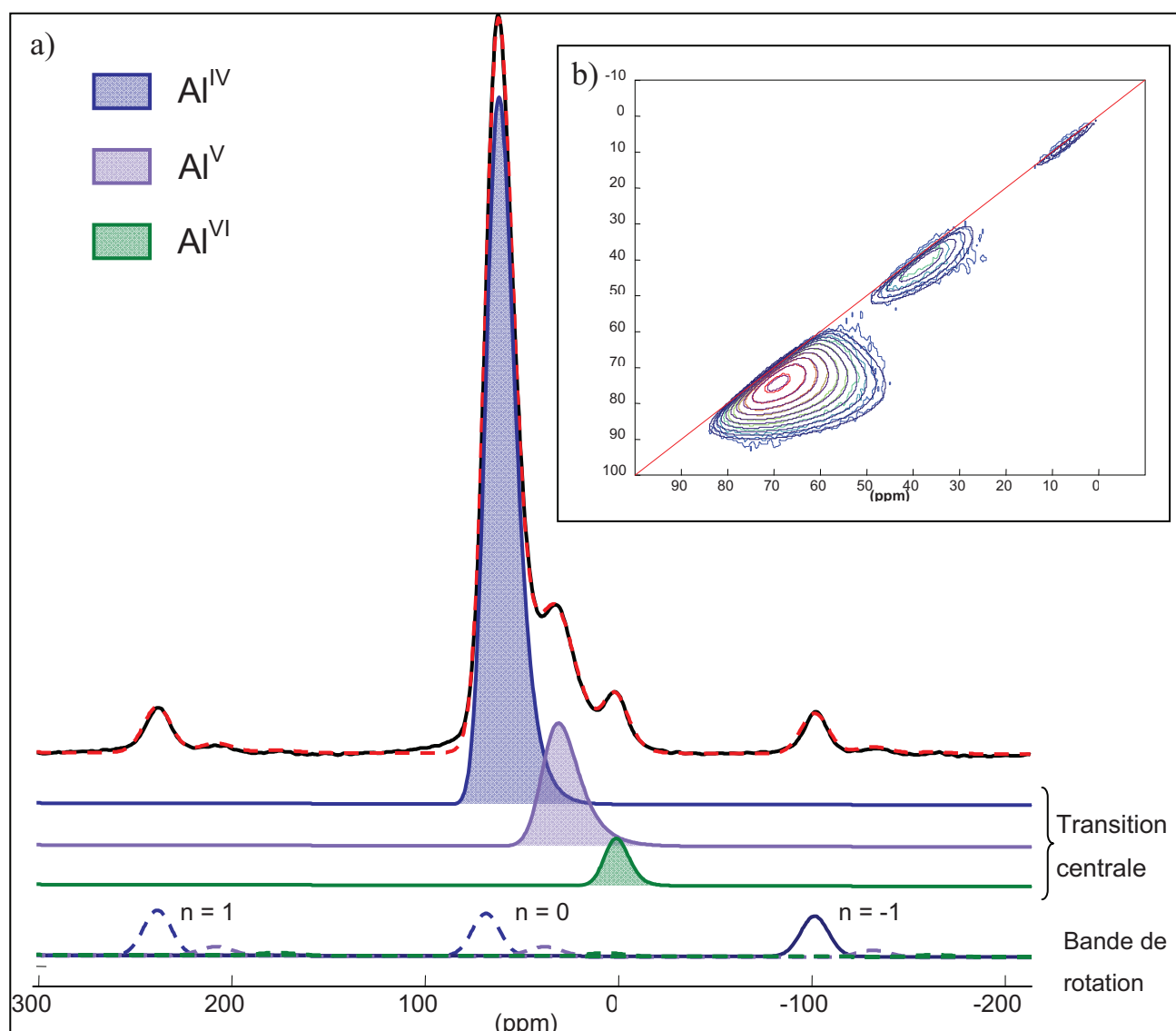


Figure III.6 : Déconvolution du spectre ^{27}Al MAS acquis sur le verre de composition $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (a) à partir des paramètres RMN obtenus par la simulation du ^{27}Al MQ-MAS du même verre (b).

Les valeurs obtenues pour chaque composition sont rassemblées dans le Tableau III.3 :

Composition	Al ^{IV}				Al ^V				Al ^{VI}			
	ν_Q	δ_{iso}	ΔCS	%	ν_Q	δ_{iso}	ΔCS	%	ν_Q	δ_{iso}	ΔCS	%
2C-A-S	1136	76,6	11,72	97,5	1424	40,09	14,6	2,5				
2C-0,9A-0,1B-S	1110	75,37	12,71	96	1350	42,83	14,6	4				
2C-0,8A-0,2B-S	1110	74,51	12,51	95,5	1415	40,08	14,6	4,5				
2C-0,7A-0,3B-S	1070	72,68	13,04	93	1249	41,04	14,6	6,5	959	9,55	10,11	0,5
2C-0,6A-0,4B-S	1016	71,02	13,54	90	1155	41,22	17,30	9	781	7,52	10,11	1
2C-0,5A-0,5B-S	1032	70,59	12,82	89	1112	38,69	14,68	9,5	912	8,53	10,11	2
2C-0,4A-0,6B-S	964	68,60	12,88	82	1095	39,34	14,7	13,5	930	7,65	11,08	3,5
2C-0,3A-0,7B-S	918	67,47	12,74	78	1078	38,49	15,59	17,5	711	5,12	12,59	4,5
2C-0,2A-0,8B-S	964	67,32	12,22	74,5	1100	37,29	14,25	19,5	802	5,42	11,08	6
2C-0,1A-0,9B-S	952	66,77	12,26	71,5	1077	36,94	13,51	20,5	873	5,46	12,56	8

Tableau III.3 : Paramètres RMN ^{27}Al MAS δ_{iso} (ppm), ν_Q (KHz), ΔCS (ppm) et quantification des espèces Al^{IV}, Al^V et Al^{VI} pour les différents verres étudiés dans le système CaO (C) – Al₂O₃ (A) – B₂O₃ (B) – SiO₂ (S).

La valeur de la constante de couplage quadripolaire tend à diminuer pour chaque espèce lorsque la proportion molaire d'Al₂O₃ décroît au profit de B₂O₃. D'après la littérature [10], la constante de couplage quadripolaire de l'aluminium serait reliée à la distorsion du tétraèdre AlO₄. Elle dépendrait principalement de la variation des angles et dans une moindre mesure des distances Al-O. La baisse de la constante de couplage quadripolaire pour l'Al^{IV}, Al^V et Al^{VI} pourrait ainsi signifier que les polyèdres de coordination de l'aluminium sont moins distordus et que l'ajout de B₂O₃ aurait tendance à diminuer les contraintes des polyèdres AlOn.

On note également une forte dépendance du déplacement chimique de l' ^{27}Al par rapport à la composition de nos verres. Ainsi l'ajout de B₂O₃ aux dépens de la proportion molaire d'Al₂O₃ dans nos verres déplace de façon continue les raies correspondant aux différentes espèces aluminium vers les faibles déplacements chimiques. La décroissance de δ_{iso} pour les unités AlO₄ est la plus significative. Elle résulte habituellement d'une substitution par un atome plus petit ou plus électronégatif dans la deuxième sphère de coordination et de l'augmentation des angles inter tétraédriques [11]. Il est également envisageable que la présence de plus en plus importante de silicium dans l'environnement des tétraèdres AlO₄ [7] soit à l'origine de cette décroissance.

La Figure III.7 montre l'évolution de la proportion des différentes espèces aluminium en fonction de la variation du pourcentage molaire d'alumine et d'oxyde de bore dans la composition de nos verres.

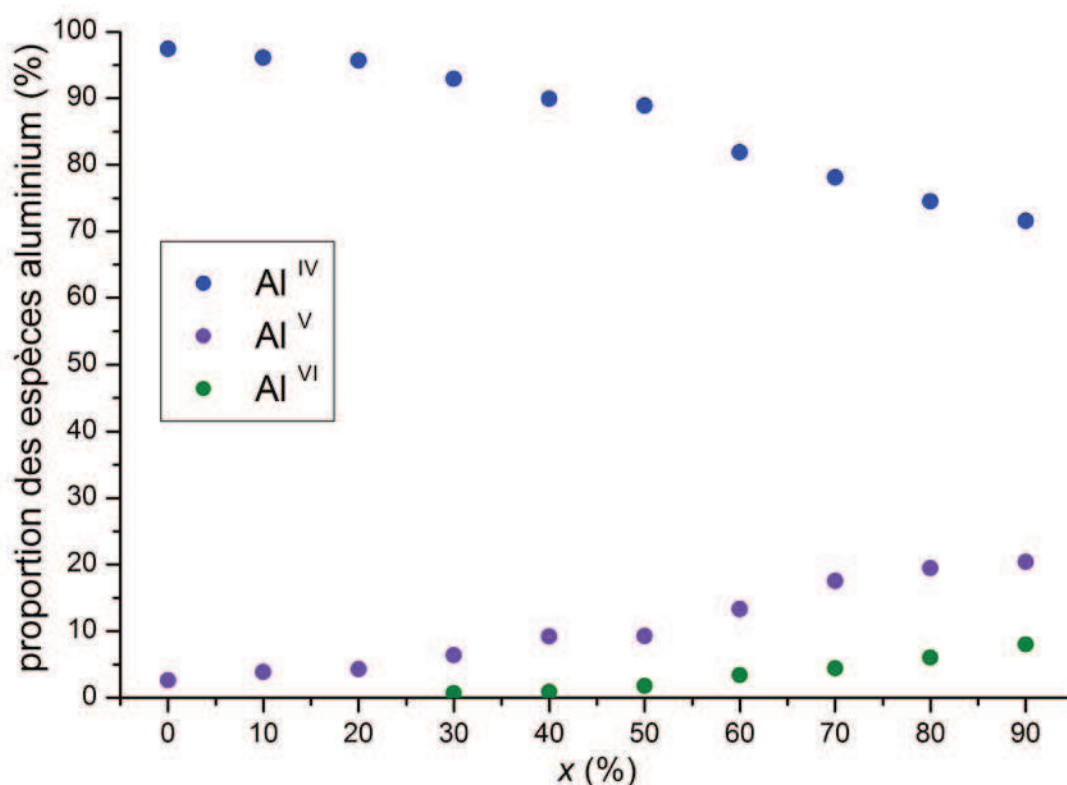


Figure III.7 : Evolution de la proportion des espèces aluminium dans les verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

L'aluminium IV reste l'espèce majoritaire pour toute la série de compositions. Cependant, la diminution d' Al_2O_3 au détriment de B_2O_3 conduit clairement à l'augmentation d'espèces de plus hautes coordinences dans nos verres avec l'apparition d'aluminium VI pour un rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/([\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3])$ égale à 30%. Une proportion maximale de 20,5% d'aluminium V et 8% d'aluminium VI est atteinte pour le verre de composition $2\text{CaO}-0,1\text{Al}_2\text{O}_3-0,9\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

La prédominance de l'espèce Al^{IV} est usuelle dans les aluminoborates et des fractions conséquentes d'aluminium penta et hexa coordonné ont été observées en présence de cations fortement polarisants tels que le magnésium ou le calcium [12-13]. Bien que leur proportion soit fortement dépendante de la composition, les espèces Al^{V} et Al^{VI} sont également présentes dans les plupart des liquides et des verres d'aluminosilicates [11,14]. Cependant, leur rôle structural, en termes de formateur ou modificateur de réseau, n'est pas encore parfaitement défini à ce jour.

Dans notre système, il semble que l'augmentation de la proportion molaire de B_2O_3 favorise la formation de ces espèces. Une étude par RMN MAS ^{11}B nous permettra de compléter ces résultats.

III. 2. c. Environnement du bore-11

Les spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (x variant de 0 à 1) sont présentés sur la Figure III.8. Pour comparaison, ces spectres sont normalisés sur l'intensité de la composante BO_3 .

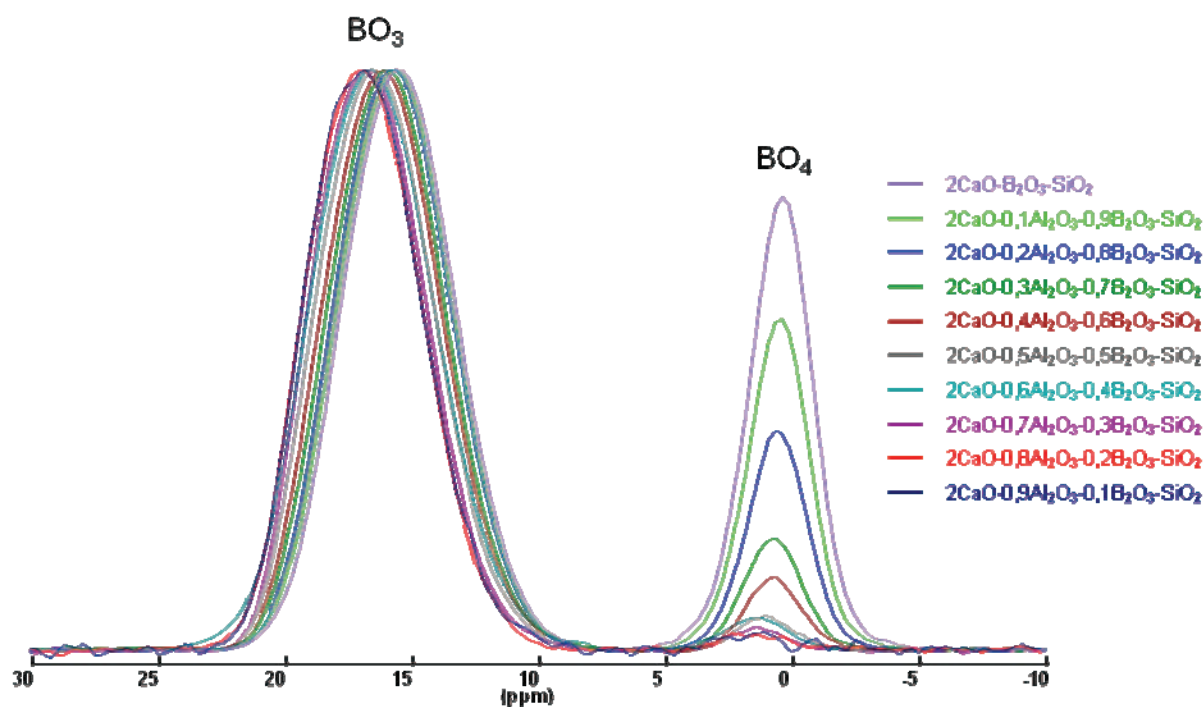


Figure III.8 : Spectre RMN MAS ^{11}B des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). ($B_0 = 17,6\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}} = 30\text{kHz}$)

Deux composantes sont visibles sur chaque spectre. Un signal symétrique dont le barycentre est centré autour de 1 ppm attribué aux unités tétraédriques BO_4 et un signal plus large situé autour de 16 ppm correspondant aux unités trigonales BO_3 [15-16]. Le bore étant, comme l'aluminium, un noyau quadripolaire ($I=5/2$), les largeurs de raie observées pour les deux composantes (autour de 5 ppm pour le BO_3 et 3 ppm pour le BO_4) sont, outre la contribution due à la distribution de déplacement chimique, influencées par l'interaction quadripolaire. Pour les deux espèces, on note un déplacement progressif des barycentres vers de plus faibles déplacements chimiques à mesure que le taux de substitution augmente. Cet effet est vraisemblablement lié à un changement d'environnement du bore qui devient de plus en plus siliceux.

Nous observons également une forte variation des rapports BO_3 et BO_4 en fonction du taux de bore contenu dans nos verres. Afin d'extraire les proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 , les deux composantes des spectres RMN ont été intégrées. La Figure III.9 présente l'évolution du rapport $[\text{BO}_4] /$

$([BO_3]+[BO_4])$ en fonction de l'augmentation de la proportion de B_2O_3 au détriment de l'alumine dans nos verres.

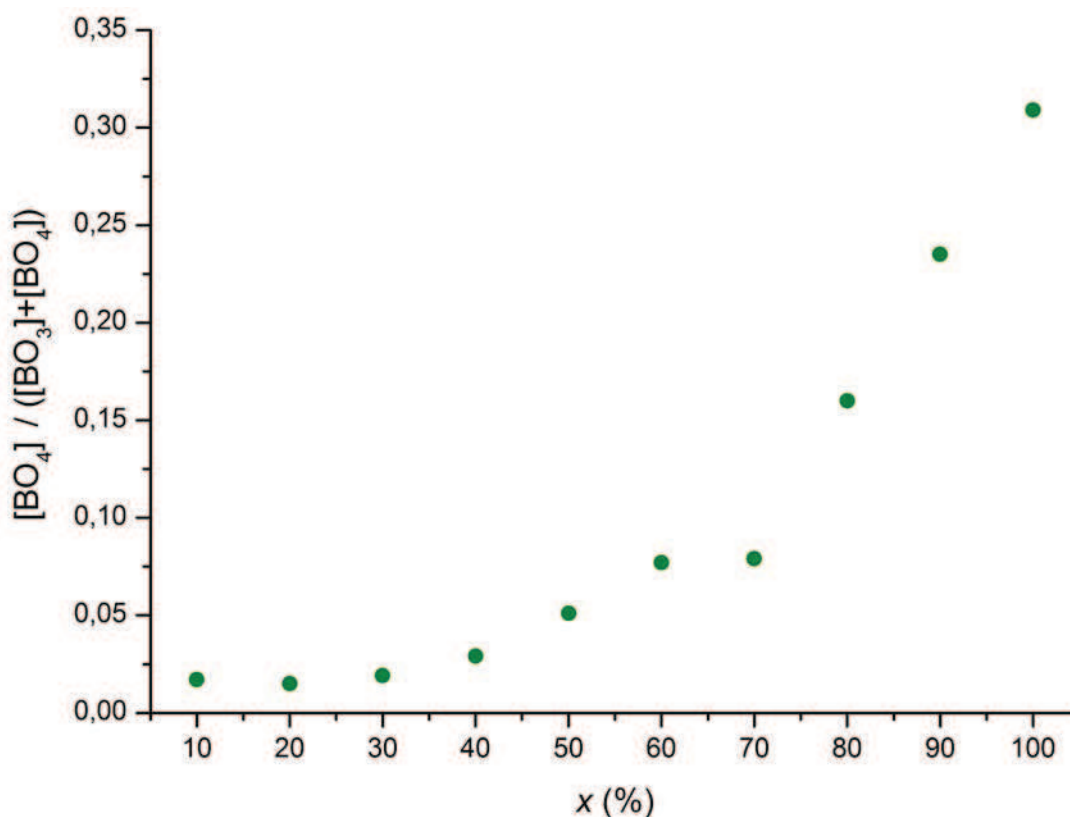


Figure III.9 : Variation de la proportion des unités BO_4 pour les verres de composition $2CaO - (1-x)Al_2O_3 - xB_2O_3 - SiO_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Nous observons que le rapport $[BO_4] / ([BO_3]+[BO_4])$ reste constant pour les faibles teneurs en bore ($x \leq 0,3$), le bore étant dans sa quasi-totalité sous forme d'unités trigonales. A partir de la composition $2CaO - 0,7Al_2O_3 - 0,3B_2O_3 - SiO_2$ la proportion de BO_4 dans le verre augmente fortement pour atteindre environ 30% de la teneur en bore dans la composition totalement substituée au bore.

Cette variation est à mettre en relation avec l'évolution des proportions des espèces aluminium étudiée par RMN MAS ^{27}Al (Figure III.7). En effet, l'apparition des aluminiums en coordinence 6 a également été observée pour la composition $2CaO - 0,7Al_2O_3 - 0,3B_2O_3 - SiO_2$ et l'augmentation des unités BO_4 dans nos verres coïncide parfaitement avec l'augmentation des espèces Al^V et Al^{VI} (au détriment des Al^{IV}).

L'apparition d'espèces de plus hautes coordinences est généralement associée à un défaut (déficit) de compensateur de charge des entités $[AlO_4]^-$. Dans ce système, seul le calcium joue le rôle de compensateur de charge. Dans la série de verres synthétisés, il se trouve toujours en excès et devrait donc

privilégier la formation d'espèce Al^{IV} . L'augmentation des espèces Al^V et Al^{VI} observée pour des teneurs en alumine de plus en plus faible pourrait donc s'expliquer par l'apparition d'entités BO_4 de charge globalement négative monopolisant une partie du calcium pour conserver l'électroneutralité du système. Cette explication suppose toutefois que la compensation de charge des ions calcium s'effectue préférentiellement sur les unités $[BO_4]^-$ au détriment des $[AlO_4]^-$.

Des études complémentaires notamment par RMN MAS ^{43}Ca , seraient nécessaires pour s'en assurer. Malheureusement, compte tenu de sa faible abondance naturelle (0,13%), l'observation de ce noyau par RMN est délicate et nécessite le plus souvent un enrichissement de l'échantillon en ^{43}Ca . Cet isotope étant relativement onéreux, ces études complémentaires n'ont pu être menées dans ce travail.

III. 2. d. Synthèse des résultats obtenus sur la structure des verres de gehlénite au bore

La résonance magnétique nucléaire, à travers les trois noyaux que sont ^{11}B , ^{27}Al et ^{29}Si , nous permet de suivre l'évolution du réseau vitreux induite par l'ajout de B_2O_3 au détriment d' Al_2O_3 dans les verres de composition $2CaO - (1-x)Al_2O_3 - xB_2O_3 - SiO_2$.

✓ Pour $x = 0$

La structure du verre de gehlénite sans bore consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . La valeur du déplacement chimique du spectre RMN MAS ^{29}Si , nous indique que le silicium est relié à trois aluminiums dans sa seconde sphère de coordination et à un oxygène non pontant.

L'aluminium se trouve majoritairement sous forme d'entités $[AlO_4]^-$. Il est considéré comme un formateur de réseau et s'intercale entre les tétraèdres de silicium. Afin d'assurer l'électronégativité du système, la charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$ est compensée par la présence à proximité des ions calcium.

On note également la présence dans ce verre d'aluminium penta-coordonné. Bien que détecté dans différents systèmes vitreux tels que le verre d'anorthite [17] ou les aluminosilicates de calcium ($R=1$) [9,14], son rôle dans la structure du réseau vitreux donne encore lieu à nombreuses discussions.

✓ Pour $x < 0,3$

L'ajout de bore dans nos verres s'accompagne essentiellement de l'apparition d'unités BO_3 dans le réseau vitreux. Les spectres RMN MAS ^{11}B montrent que des unités BO_4 sont également présentes mais en très faible quantité (<2% du bore total).

La présence du bore sous forme trigonale dans l'environnement du silicium et de l'aluminium se traduit, sur les spectres RMN MAS de ces deux noyaux, par une diminution progressive du déplacement chimique.

✓ Pour $1 \geq x \geq 0,3$

D'importantes modifications dans la nature des espèces interviennent dans le réseau vitreux. Bien que les entités BO_3 restent largement majoritaires, nous observons une très forte augmentation des unités tétraédriques $[\text{BO}_4]^-$ par ajout de bore au détriment de l'oxyde d'aluminium (Figure III.9). La valeur du rapport $[\text{BO}_4] / [\text{BO}_3] + [\text{BO}_4]$ passe de moins de 2% pour le verre de composition $2\text{CaO} - 0,7\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,3\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ à un peu plus de 30% pour le verre de gehlénite totalement substituée au bore. La formation de ces unités $[\text{BO}_4]^-$ monopolise une partie des ions Ca^{2+} nécessaires à la conservation de l'électroneutralité. Ceci impliquerait donc, soit la formation d'espèces AlO_n de plus haute coordinence ($n = 5$ et 6), soit une diminution du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants des espèces tétraédriques (création de tétraèdres SiO_4 et/ou AlO_4 plus polymérisés). La distinction entre ces deux mécanismes possibles découlant de la formation de tétraèdres BO_4 au sein du réseau vitreux peut être faite en analysant les évolutions des spectres RMN MAS de ^{27}Al et ^{29}Si .

Comme évoqué précédemment, le déplacement des spectres RMN MAS ^{29}Si vers les faibles déplacements chimiques traduit vraisemblablement un changement d'environnement dans la seconde sphère de coordination du silicium (substitution de l'aluminium par le bore) plutôt que la formation de tétraèdres plus polymérisés (espèces Q^4). La diminution du déplacement chimique des spectres RMN MAS ^{27}Al d'environ 10 ppm sur toute la gamme de composition peut avoir plusieurs origines ce qui rend l'interprétation de ce résultat délicate. Cette baisse peut traduire une augmentation du nombre d'oxygènes pontants autour de l'aluminium mais également une modification de son environnement local.

Parallèlement à l'augmentation de la proportion d'unités BO_4 dans nos verres, la déconvolution des spectres MAS ^{27}Al révèle la présence d'une proportion d'aluminium V et VI de plus en plus grande et qui s'accompagne d'une baisse significative des aluminiums tétraédriques (Figure III.7).

Ainsi, l'augmentation de la proportion des unités $[\text{BO}_4]^-$ dans le réseau vitreux semble donc favoriser la formation d'espèces aluminium de plus haute coordinence.

III. 3. Comportement à la cristallisation

III. 3. a. Evolution des paramètres thermiques

La caractérisation des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ a été effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) afin de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f). Les thermogrammes (Figure III.10) ont été enregistrés avec une rampe de chauffage fixée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les verres ont été au préalable broyés dans un mortier en alumine pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à $80\text{ }\mu\text{m}$. Les paramètres obtenus ont été reportés dans le Tableau III.4. La température de fusion de la gehlénite non substituée, supérieure à 1600°C , a été mesurée par ATD (Analyse Thermique Différentielle) dans les mêmes conditions, à l'aide de l'appareil Setsys 2400 (SETARAM) capable d'atteindre une température de 2400°C .

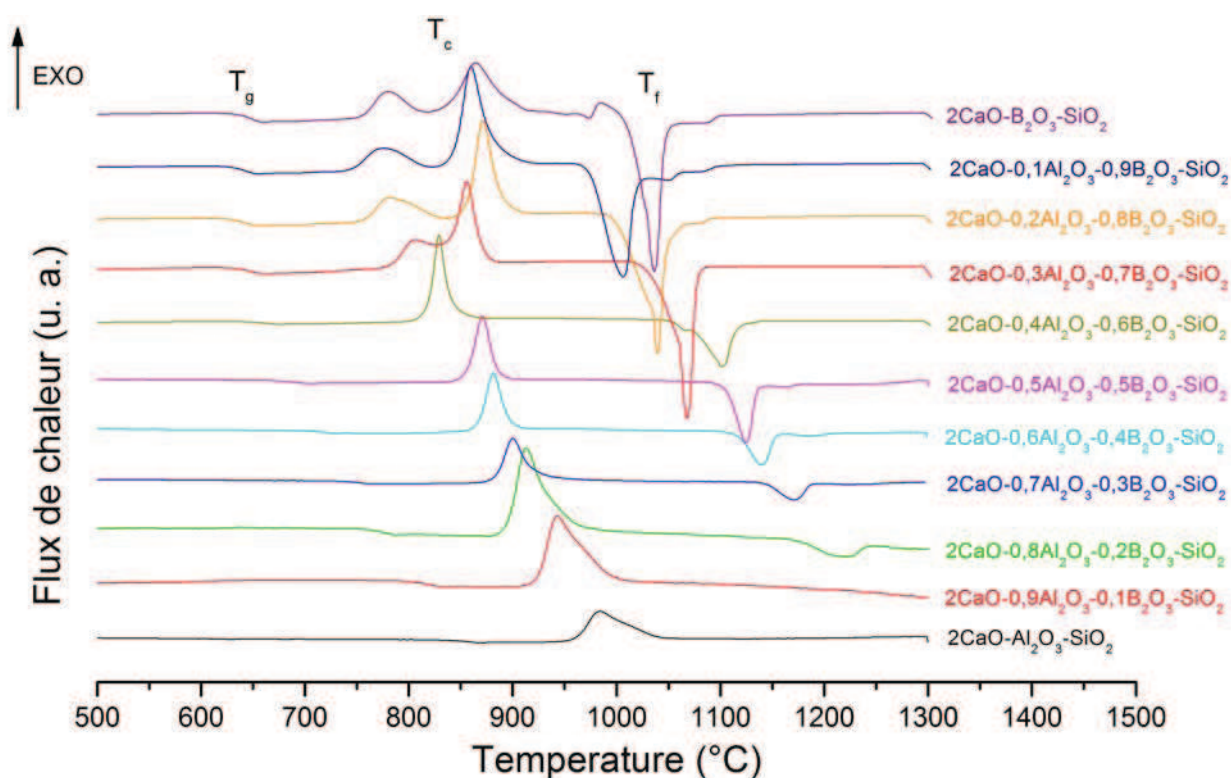


Figure III.10 : Courbes DSC obtenues sur les différents verres élaborés dans cette étude.

x	Echantillon	T_g (°C)	$T_{\text{cristallisation}}$ (°C)		T_{fusion} (°C)
0	2CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	858	962		1630
0,1	2CaO-0,9Al ₂ O ₃ -0,1B ₂ O ₃ -SiO ₂	822	924		1534
0,2	2CaO-0,8Al ₂ O ₃ -0,2B ₂ O ₃ -SiO ₂	782	895		1178
0,3	2CaO-0,7Al ₂ O ₃ -0,3B ₂ O ₃ -SiO ₂	755	884		1144
0,4	2CaO-0,6Al ₂ O ₃ -0,4B ₂ O ₃ -SiO ₂	723	867		1117
0,5	2CaO-0,5Al ₂ O ₃ -0,5B ₂ O ₃ -SiO ₂	694	856		1106
0,6	2CaO-0,4Al ₂ O ₃ -0,6B ₂ O ₃ -SiO ₂	662	818		1075
			T_{c_1}	T_{c_2}	
0,7	2CaO-0,3Al ₂ O ₃ -0,7B ₂ O ₃ -SiO ₂	648	788	842	1055
0,8	2CaO-0,2Al ₂ O ₃ -0,8B ₂ O ₃ -SiO ₂	643	759	857	1027
0,9	2CaO-0,1Al ₂ O ₃ -0,9B ₂ O ₃ -SiO ₂	644	747	844	975
1	2CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	649	757	839	1019

Tableau III.4 : Valeurs des températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion obtenues sur les verres de composition 2CaO - (1-x) Al₂O₃- xB₂O₃ – SiO₂ avec x variant de 0 à 1. L'incertitude sur la mesure des températures est estimée à $\pm 5^\circ\text{C}$.

III. 3. a. i. Domaine de transition vitreuse

Lors du chauffage, le verre passe d'un solide à un liquide visqueux. Les propriétés physiques sont considérablement modifiées. Ce phénomène est appelé la transition vitreuse qui est caractéristique du verre [18]. Sa température dépend de nombreux paramètres physicochimiques tels que la vitesse de trempe lors de la préparation du verre, la granulométrie de l'échantillon vitreux et bien sûr la composition chimique. Ainsi il est préférable de parler de domaine de transition vitreuse. L'évolution des températures de transition vitreuse en fonction de la composition du verre, et mesurées par DSC dans les conditions décrites précédemment, est représentée sur la Figure III.11.

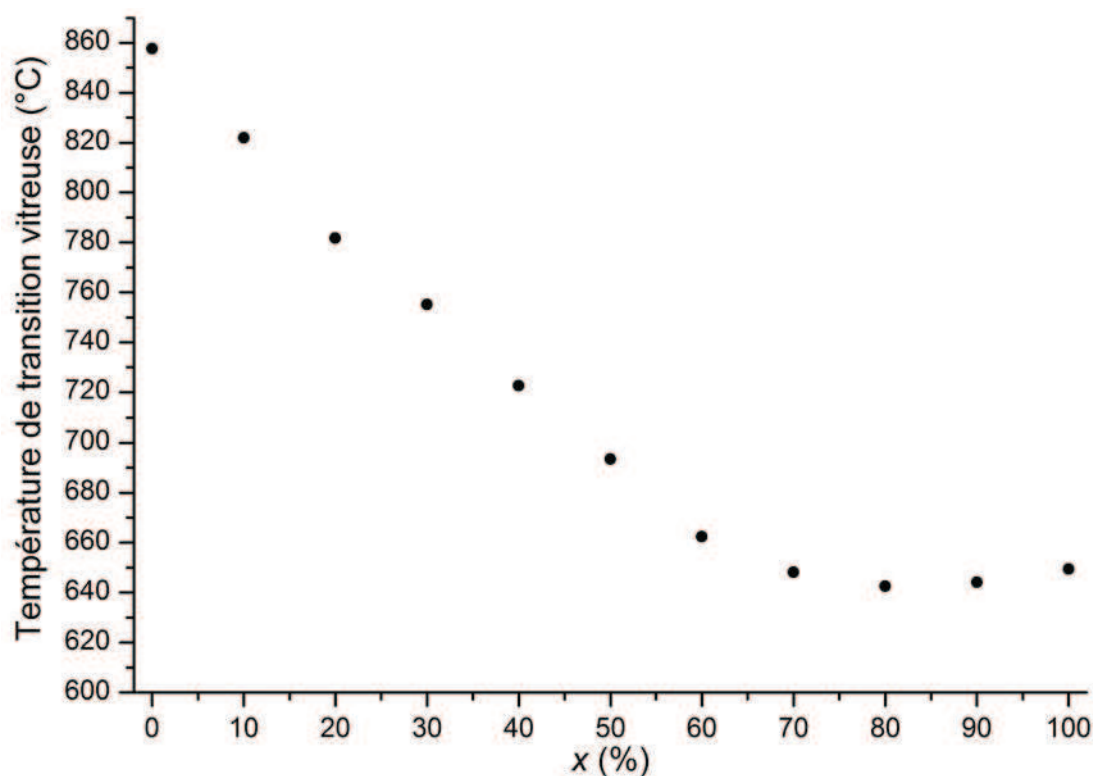


Figure III.11 : Evolution de la température de transition des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Nous constatons que l'abaissement du taux d' Al_2O_3 au profit de B_2O_3 entraîne une diminution continue de la température de transition vitreuse pour des compositions s'échelonnant entre la gehlénite ($x=0$) et une proportion molaire de B_2O_3 dans le verre de 15% ($x=0,6$). Cette diminution s'avère conséquente puisque la T_g passe d'environ 860°C à 650°C soit plus de 200°C . Elle confirme le rôle de fondant, bien connu des verriers, que joue B_2O_3 en abaissant fortement la viscosité du système vitreux.

Pour des teneurs plus riches en bore, la température de transition vitreuse semble se stabiliser, voire légèrement augmenter lorsque l'alumine n'est plus présente dans la composition de nos verres.

L'importante diminution de la température de transition vitreuse observée pour des valeurs de x variant de 0 à 0,6 est à mettre en relation avec la structure du réseau vitreux étudiée précédemment par résonance magnétique nucléaire. Elle peut s'expliquer par l'action conjointe de différents phénomènes :

- Augmentation de la quantité d'unités BO_3 trigonales dans le verre qui induisent un affaiblissement du réseau vitreux
- Diminution des espèces tétraédriques AlO_4 (formatrices de réseau) au profit d'espèces de plus haute coordinence.

Comme spécifié auparavant, le rôle de l' Al^{V} dans la structure du verre reste relativement méconnu. Cependant, Neuville et Al. [7] indiquent que cette espèce doit fortement influencer les propriétés

physiques et thermodynamiques du système. Lorsqu'il se trouve en coordinence 6, l'aluminium est plutôt considéré comme un modificateur de réseau. Dans cette configuration, il semblerait qu'il n'entretienne pas de fortes connexions avec ses plus proches voisins. Sa formation contribuerait donc à la diminution de la température de transition vitreuse.

La transformation des unités BO_3 en unités BO_4 tend à contrer ces phénomènes en rigidifiant le réseau vitreux. La proportion de bore tétraédrique formé va croître par ajout de bore. Elle semble suffisante pour ralentir la diminution de la T_g pour des valeurs de x supérieures à 60% jusqu'à l'augmenter pour les compositions très riches en bore.

III. 3. a. ii. Cristallisation des verres

Les pics exothermiques visibles sur les courbes DSC (Figure III.10) correspondent à la cristallisation du verre. Cette cristallisation est décalée vers les basses températures lorsque la proportion de B_2O_3 augmente au détriment d' Al_2O_3 . Nous observons pour des compositions de verres dont la proportion molaire de B_2O_3 est supérieure à 17,5 % ($x = 0,7$) deux pics de cristallisation notés respectivement T_{c1} et T_{c2} dans le Tableau III.4.

Afin d'identifier les phases cristallines apparaissant lors de la dévitrification et leur séquence de cristallisation, des mesures par diffraction des rayons X *in situ* en température ont été effectuées. Les diffractogrammes, d'une durée de 2 minutes, ont été acquis pendant la rampe de chauffage (identique à celle utilisée en analyse thermique) jusqu'à 1100°C. La Figure III.12 montre l'évolution de ces diffractogrammes acquis sur des verres de composition $2\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec x égale à 0,5 et 0,7. Ces verres présentent respectivement un et deux pics de cristallisation sur les courbes DSC.

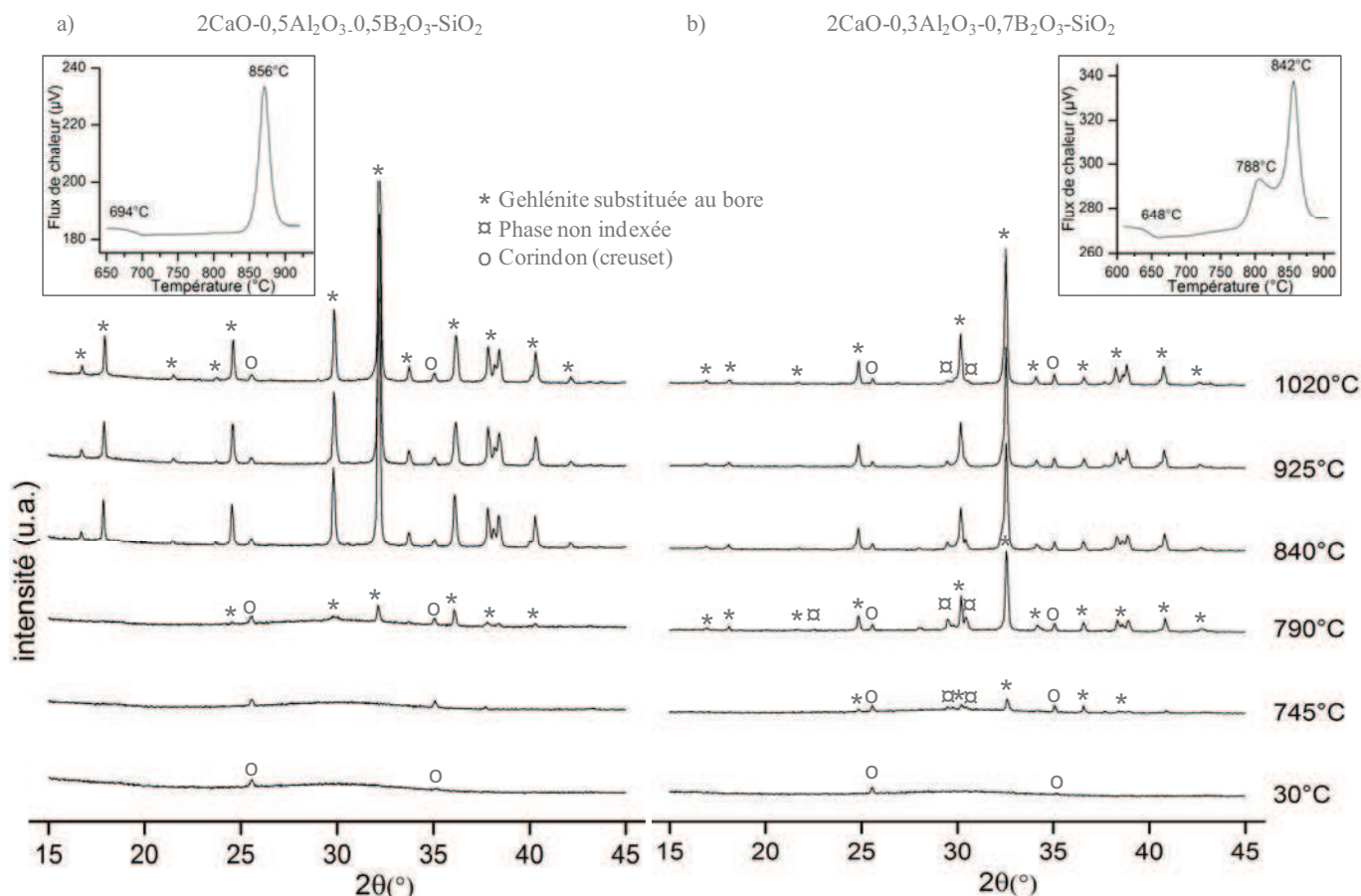


Figure III.12 : Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X acquis *in situ* en température sur des verres (sous forme de poudre) de composition $2\text{CaO}-0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,5\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($x=0,5$) (a) et $2\text{CaO}-0,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,7\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($x=0,7$) (b) durant la montée en température (rampe $10^\circ\text{C}/\text{min}$). La courbe DSC obtenue sur le verre de même composition est visible dans le coin supérieur.

Pour les compositions $2\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec $x < 0,7$, seules les réflexions correspondant à la gehlénite (fiche JCPDS n°87-0969) sont visibles sur les diffractogrammes acquis en température (Figure III.12 a). On note cependant un décalage des pics vers les hauts angles évoluant avec la teneur initiale de B_2O_3 dans nos verres. Pour les compositions riches en B_2O_3 ($x \geq 0,7$), nous observons l'apparition d'une phase non répertoriée dans la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) suivie rapidement de la cristallisation d'un composé isostructural à la gehlénite (Figure III.12 (b)). Bauer [2] avait noté la présence de cette phase non indexée dans le diagramme de phase binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ sans toutefois pouvoir l'identifier. Sa cristallisation intervient à une température proche de la valeur notée T_{c1} puis elle semble disparaître au profit de la gehlénite substituée au bore (T_{c2}). Une étude plus approfondie portant sur l'identification et la résolution structurale de cette phase secondaire fera l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

Si la granulométrie de nos échantillons a un effet sur la mesure de la transition vitreuse, elle peut également affecter la température de cristallisation. Pour quantifier ce phénomène, un verre de composition $2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ provenant d'une même synthèse a été broyé de différentes manières afin d'obtenir des granulométries s'étalant de grains inférieurs à $80\mu\text{m}$ jusqu'au massif. Les thermogrammes obtenus sur une même quantité d'échantillon (100 mg) sont visibles sur la Figure III.13.

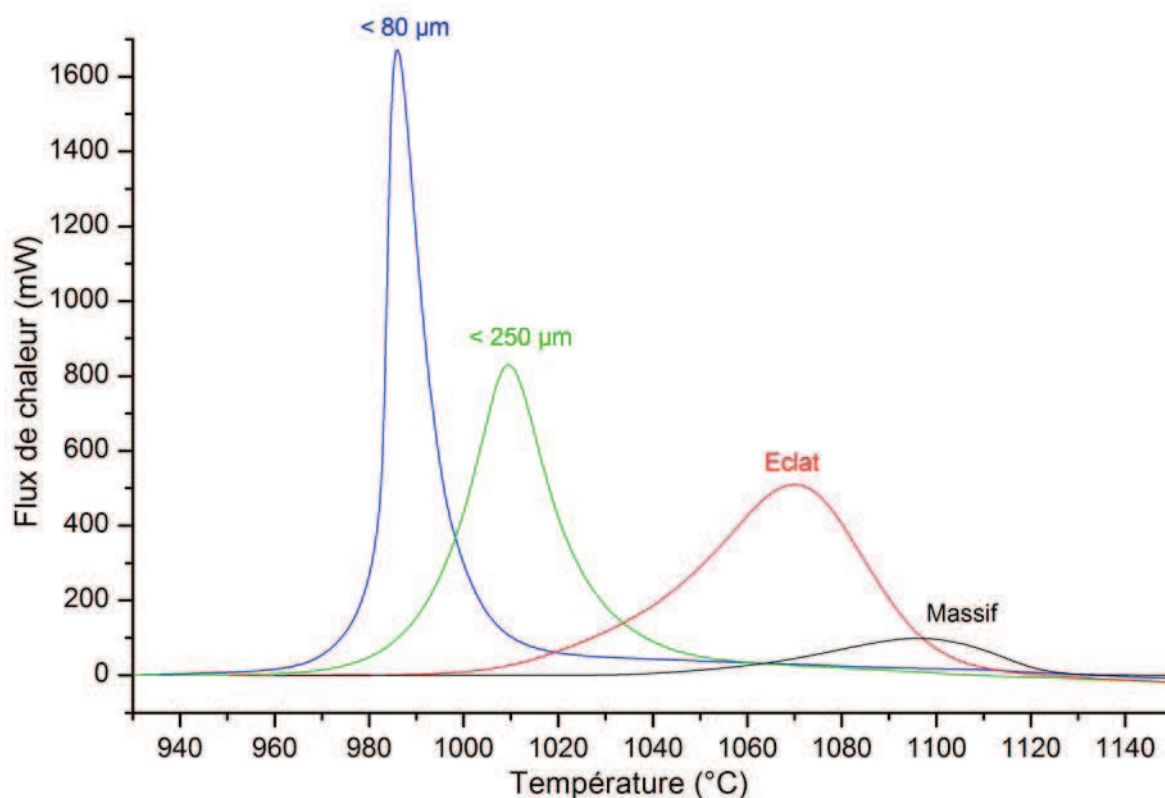


Figure III.13 : Mesure par DSC du pic de cristallisation du verre $2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ pour différentes granulométries.

La granulométrie modifie fortement les paramètres décrivant le pic de cristallisation. L'augmentation de la hauteur du pic de cristallisation et la diminution de sa largeur à mi hauteur, observées pour les plus fines granulométries, traduisent une cristallisation plus rapide. Parallèlement, la cristallisation démarre plus tôt pour les fines granulométries. Ces deux phénomènes sont le résultat direct d'une plus grande concentration de nucléi dans le verre [19]. Ceci n'est pas surprenant puisqu'une poudre, compte tenu de sa plus grande surface spécifique, présente un nombre de défauts beaucoup plus important qu'un échantillon massif [20].

L'existence ou non d'une nucléation en volume dans un verre peut directement être estimée par la détermination de la température de transition vitreuse réduite (T_{gr}) [21-22]. Ce paramètre basé sur l'hypothèse que la fréquence de nucléation dans un liquide surfondu est inversement proportionnelle à sa

viscosité, est défini par le rapport entre la température de transition vitreuse et la température de fusion (en Kelvin). Les valeurs de la température de transition vitreuse réduite calculées pour notre série de verres sont reportées dans le Tableau III.5.

X	Verre	T_g (K)	T_f (K)	T_{gr}
0	2CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1131	1903	0,59
0,1	2CaO-0,9Al ₂ O ₃ -0,1B ₂ O ₃ -SiO ₂	1095	1807	0,61
0,2	2CaO-0,8Al ₂ O ₃ -0,2B ₂ O ₃ -SiO ₂	1055	1451	0,73
0,3	2CaO-0,7Al ₂ O ₃ -0,3B ₂ O ₃ -SiO ₂	1028	1417	0,73
0,4	2CaO-0,6Al ₂ O ₃ -0,4B ₂ O ₃ -SiO ₂	996	1390	0,72
0,5	2CaO-0,5Al ₂ O ₃ -0,5B ₂ O ₃ -SiO ₂	967	1379	0,70
0,6	2CaO-0,4Al ₂ O ₃ -0,6B ₂ O ₃ -SiO ₂	935	1348	0,69
0,7	2CaO-0,3Al ₂ O ₃ -0,7B ₂ O ₃ -SiO ₂	921	1328	0,69
0,8	2CaO-0,2Al ₂ O ₃ -0,8B ₂ O ₃ -SiO ₂	916	1300	0,70
0,9	2CaO-0,1Al ₂ O ₃ -0,9B ₂ O ₃ -SiO ₂	917	1248	0,73
1	2CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	922	1292	0,71

Tableau III.5 : Température de fusion et de transition vitreuse permettant le calcul d'une température de transition vitreuse réduite pour chaque composition des verres étudiés.

D'après Zanotto [23], le phénomène de nucléation de surface dans les verres est prépondérante pour des valeurs de T_{gr} supérieures à 0,58. Cette inégalité est vérifiée ($0,69 \leq T_{gr} \leq 0,73$) pour les verres de composition 2CaO-(1-x)Al₂O₃-xB₂O₃-SiO₂ avec $x \geq 0,2$. Pour de plus faibles teneurs en B₂O₃ ($x = 0$ et 0,1), les valeurs des températures de transition vitreuse restent supérieures à 0,58 mais très légèrement. Pour ces deux compositions, la nucléation volumique dans nos verres ne peut être négligée.

III. 3. b. Stabilité du verre vis-à-vis de la cristallisation

Parmi les critères définis pour estimer ou prédire la tendance d'une composition à former un verre, l'un des plus utilisés aujourd'hui est le critère introduit par Hruby [24]. La principale raison de ce succès est que ce critère se base sur des phénomènes observés et facilement mesurables par analyse thermique. Ce facteur semi empirique s'exprime suivant cette relation simple :

$$K_H = \frac{T_c - T_g}{T_f - T_c}$$

D'après l'auteur, de fortes valeurs de ce paramètre indiquent une grande tendance du système à former un verre. Bien entendu, le calcul de ce critère impose que le verre ait été obtenu au préalable et qu'il cristallise lors de la montée en température. Cependant, il permet de comparer efficacement et de manière simple la tendance à la vitrification de mélanges préparés dans le même système.

Il convient de distinguer la tendance d'un liquide à former un verre et la stabilité de ce verre vis-à-vis de la cristallisation. Cependant, de nombreux auteurs [25-27] ont montré qu'il existe un lien étroit entre ces deux notions.

Le Tableau III.6. rassemble les valeurs du facteur d'Hruby calculées pour nos verres. Pour les compositions riches en bore où deux pics de cristallisation apparaissent sur les courbes DSC, seul le premier pic (correspondant à la plus basse température) est pris en compte pour le calcul du critère de Hruby [25].

X	Verre	K_H
0	2CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,16
0,1	2CaO-0,9Al ₂ O ₃ -0,1B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,17
0,2	2CaO-0,8Al ₂ O ₃ -0,2B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,40
0,3	2CaO-0,7Al ₂ O ₃ -0,3B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,50
0,4	2CaO-0,6Al ₂ O ₃ -0,4B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,58
0,5	2CaO-0,5Al ₂ O ₃ -0,5B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,65
0,6	2CaO-0,4Al ₂ O ₃ -0,6B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,61
0,7	2CaO-0,3Al ₂ O ₃ -0,7B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,52
0,8	2CaO-0,2Al ₂ O ₃ -0,8B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,43
0,9	2CaO-0,1Al ₂ O ₃ -0,9B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,45
1	2CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,41

Tableau III.6 : Critère de Hruby calculé pour chacune de nos compositions vitreuses.

Nous constatons d'après le Tableau III.6. que les valeurs de ce facteur augmentent avec l'ajout de B₂O₃ atteignant une valeur maximale pour la composition où le pourcentage molaire de B₂O₃ et d'alumine est identique ($K_H=0,65$). Ceci indique que l'ajout d'oxyde de bore dans le mélange vitrifiable a pour effet d'augmenter, après fusion, la capacité du liquide à vitrifier.

Comme nous l'avons évoqué précédemment cet effet a déjà été reporté dans de nombreux ouvrages. De plus, nous avons pu le constater expérimentalement lors de nos synthèses. En effet, nous avons observé systématiquement l'apparition de cristaux dans le verre de gehlénite sans bore au cours

d'un refroidissement lent (trempe air). Pour des vitesses de refroidissement comparables, les verres plus riches en bore restaient complètement transparents.

Pour les compositions $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \geq 0,6$ le critère de Hruby diminue atteignant une valeur de 0,41 pour le verre totalement substitué au bore ($x=1$). Cette diminution semble imputable à la cristallisation hétérogène observée pour ces compositions. La formation d'une phase secondaire, modifie vraisemblablement le mécanisme de cristallisation de la gehlénite au bore (diffusion), décalant son pic de cristallisation vers les plus hautes températures.

L'évolution du critère de Hruby nous indique que l'ajout de B_2O_3 au détriment d' Al_2O_3 stabilise le verre vis-à-vis de la cristallisation. Maike Hillers, au cours de sa thèse [6] portant sur l'effet du bore sur la cristallisation dans un verre d'aluminosilicate de calcium, avait montré que les vitesses maximales de croissance des phases cristallisées majoritaires diminuent de façon continue avec l'augmentation de la teneur en bore. Elle en a déduit que le bore a clairement un effet inhibiteur sur la croissance cristalline dans ce système.

III. 3. c. Etude de la cinétique de cristallisation

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, les modèles mathématiques décrivant les phénomènes de cristallisation non isothermes à partir d'études par analyse thermique dérivent de la théorie des transformations cinétiques développée par Johnson, Mehl, et Avrami [28-29] et nous contraignent à plusieurs hypothèses fortes :

- ✓ La vitesse de croissance cristalline ne dépend pas du temps mais seulement de la température selon une loi d'Arrhenius
- ✓ Le phénomène de nucléation est achevé ou devient négligeable lors de la cristallisation.

Il convient alors de s'assurer de la validité de ces modèles pour notre système. Plusieurs critères ont été introduits par Malek [30] afin de vérifier l'applicabilité du modèle JMA.

L'un d'entre eux repose sur le paramètre de forme S introduit par Kissinger [31] afin de décrire la forme du pic de cristallisation observée par analyse thermique. Il s'obtient en déterminant la valeur absolue du rapport entre les pentes des tangentes à la courbe DSC aux points d'inflexion (Figure III.13). Les températures correspondant à ces points d'inflexion sont notées T_1 et T_2 .

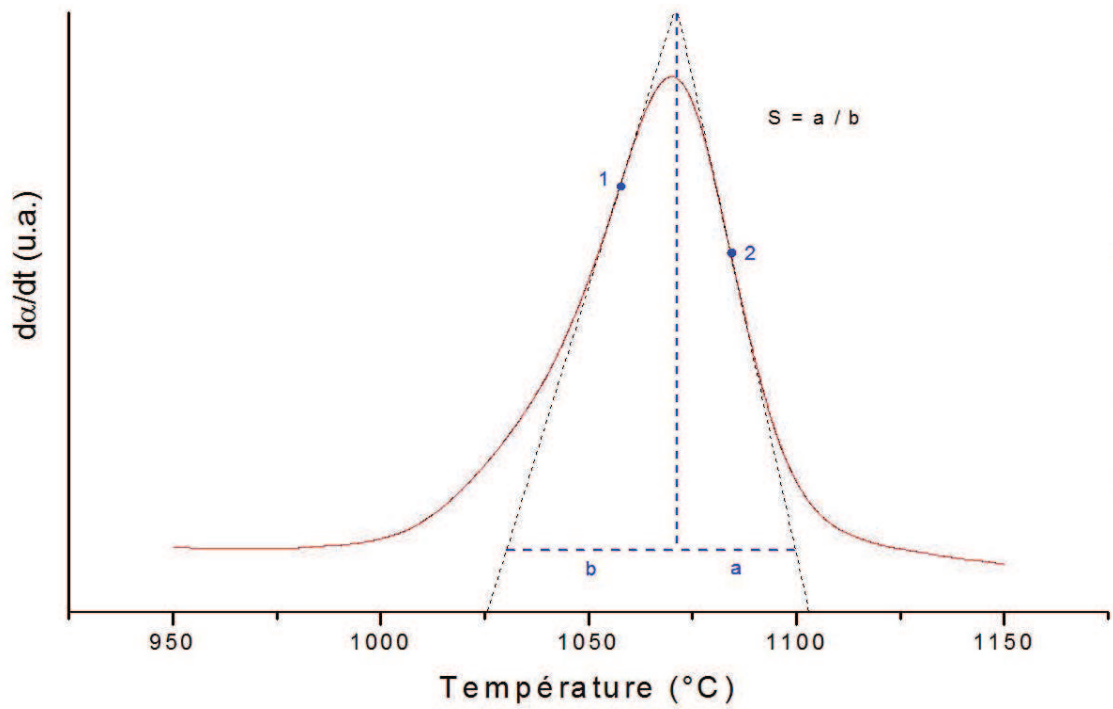


Figure III.14 : Méthode graphique pour la détermination du paramètre de forme S du pic de cristallisation obtenu par analyse thermique.

Selon Malek, le paramètre S du pic de cristallisation doit satisfaire à la relation linéaire suivante afin de vérifier l'applicabilité du modèle d'Avrami :

$$S = 0,521 + 0,916 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$$

Comme évoqué précédemment, la granulométrie de nos verres influence fortement le profil du pic de cristallisation. Ainsi, les verres des fines granulométries présentent un pic de cristallisation avec une forte asymétrie vers les hautes températures tandis que la cristallisation du massif est décrite par une montée relativement lente du pic exothermique suivie d'une fin de cristallisation beaucoup plus rapide (Figure III.13).

La forme du pic est directement corrélée au modèle cinétique de cristallisation du verre [32]. Il semble qu'il soit très différent selon la granulométrie du verre.

Les paramètres de forme S du pic de cristallisation sont calculés pour différentes granulométries d'une même composition ($2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) et reportés sur la Figure III.15 en fonction du rapport T_2/T_1 .

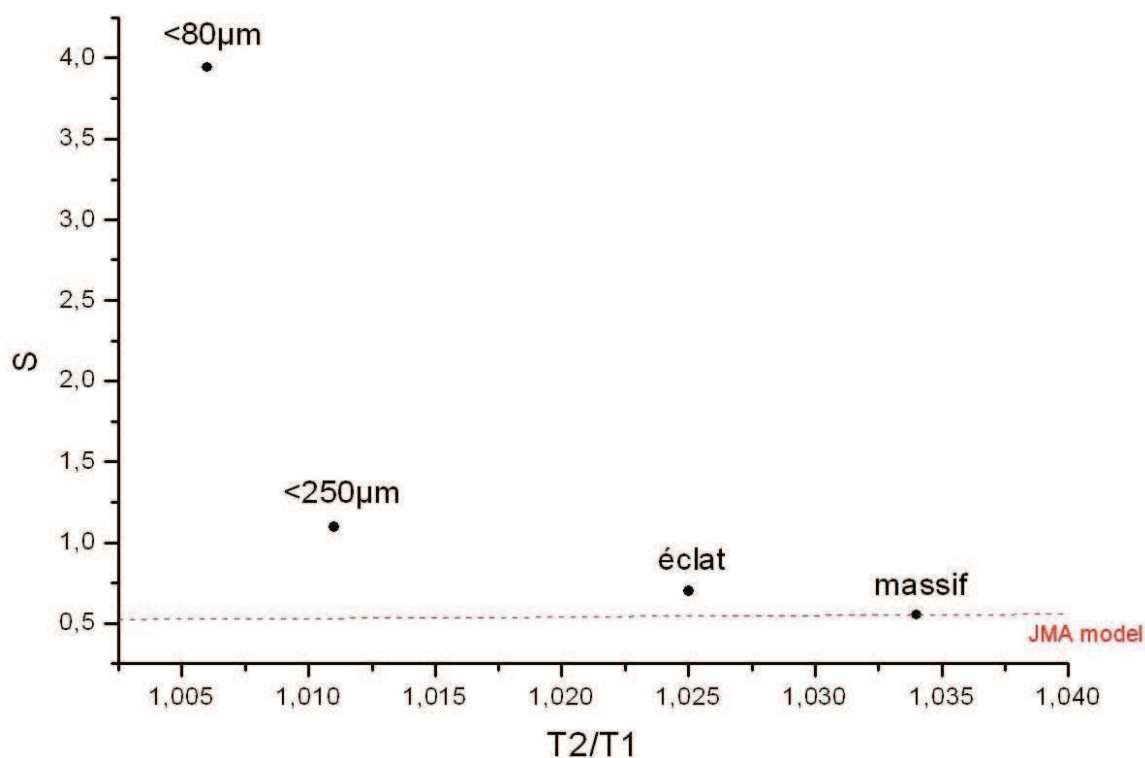


Figure III.15 : Dépendance du paramètre de forme en fonction du rapport des températures aux points d'inflexion pour le modèle JMA (ligne en pointillé). Les paramètres de forme calculés pour le verre de composition $2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ à différentes granulométries sont également reportés.

Seul le verre sous forme massif est exactement sur la droite correspondant au modèle JMA. Le décalage du pic de cristallisation vers les hautes températures provoqué par l'augmentation de la granulométrie (Figure III.13) conduit vraisemblablement à une meilleure séparation des courbes de nucléation-croissance vérifiant ainsi l'une des hypothèses nécessaires à l'application de la théorie de Johnson, Mehl, et Avrami.

Plus la granulométrie de l'échantillon est fine plus nous nous éloignons du modèle JMA. Ainsi, la cinétique de cristallisation pour les verres autres que massif est décrite par un mécanisme de réaction d'ordre n ($\text{RO}(n)$) qui s'exprime par $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$.

Les paramètres S sont calculés pour les verres massifs à différents taux de bore et vérifient également l'applicabilité du modèle d'Avrami. En conséquence, seuls les verres sous forme massive ont été utilisés pour l'étude de la cinétique de cristallisation par analyse thermique.

L'étude de la cristallisation par diffraction des rayons X *in situ* en température nous indique qu'à partir d'un pourcentage molaire de 17,5% en B_2O_3 dans le verre, nous avons cristallisation d'une phase secondaire puis de la gehlénite substituée au bore. Cela se traduit sur les courbes d'analyse thermique par

deux pics exothermiques visibles pour les compositions riches en bore. Afin d'éviter de potentielles erreurs lors de l'analyse de ces pics souvent convolués pour les échantillons massifs, nous nous limiterons à l'étude des verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \leq 0,5$.

Tous les modèles analytiques développés pour l'étude de la cinétique de cristallisation par analyse thermique se basent sur un certain nombre d'approximations et restent pour la plupart empiriques (cf. chapitre II). Il convient d'examiner les grandeurs cinétiques ainsi déterminées avec précaution. Il est toutefois intéressant de suivre l'évolution de ces paramètres avec l'augmentation de la teneur en B_2O_3 dans nos verres.

L'un de ces modèles se base sur l'expression proposée par Kissinger [33] et est très largement repris dans la littérature.

$$\ln \frac{Q}{(T^P)^2} = \frac{Ea}{RT^P} + C$$

T^P est la température (en K) du maximum du pic de cristallisation de la courbe DSC obtenu pour différentes lois de chauffe Q (Figure III.16). R est la constante des gaz parfaits et C une constante.

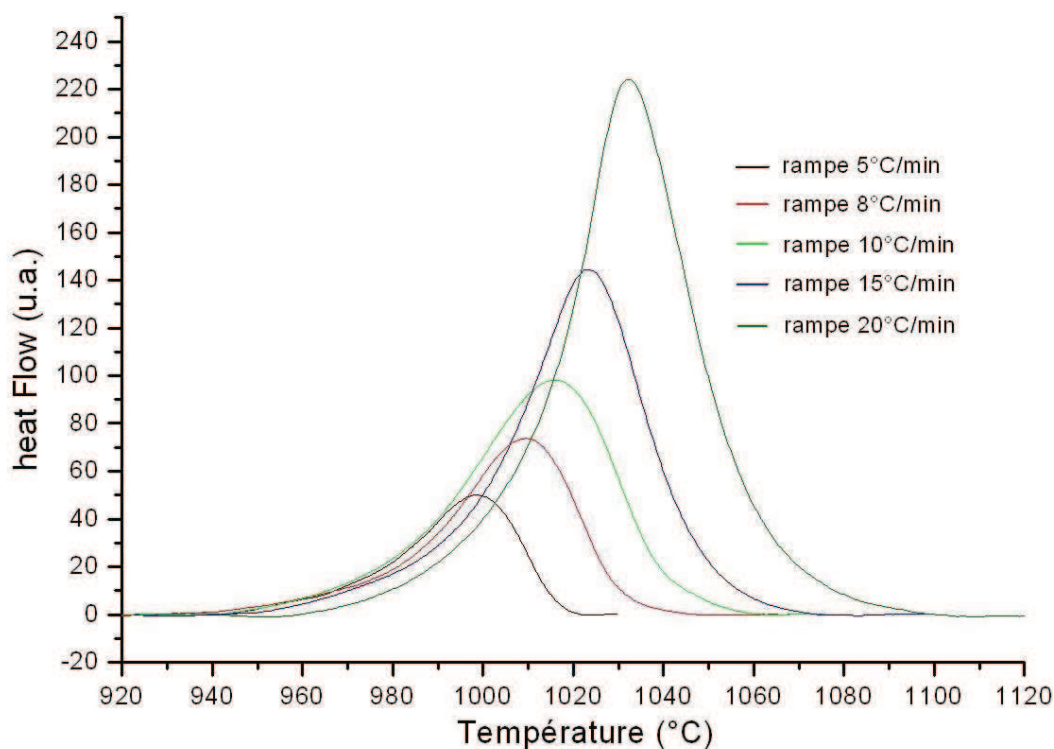


Figure III.16 : Pics de cristallisation du verre massif de composition $2\text{CaO} - 0,8\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ obtenus pour différentes rampes de montée en température.

En traçant $\ln[Q/(T^P)^2]$ en fonction de $(1/T^P)$, la mesure de la pente nous donne accès à l'énergie d'activation apparente de la cristallisation E_a pour les différents verres (Figure III.17).

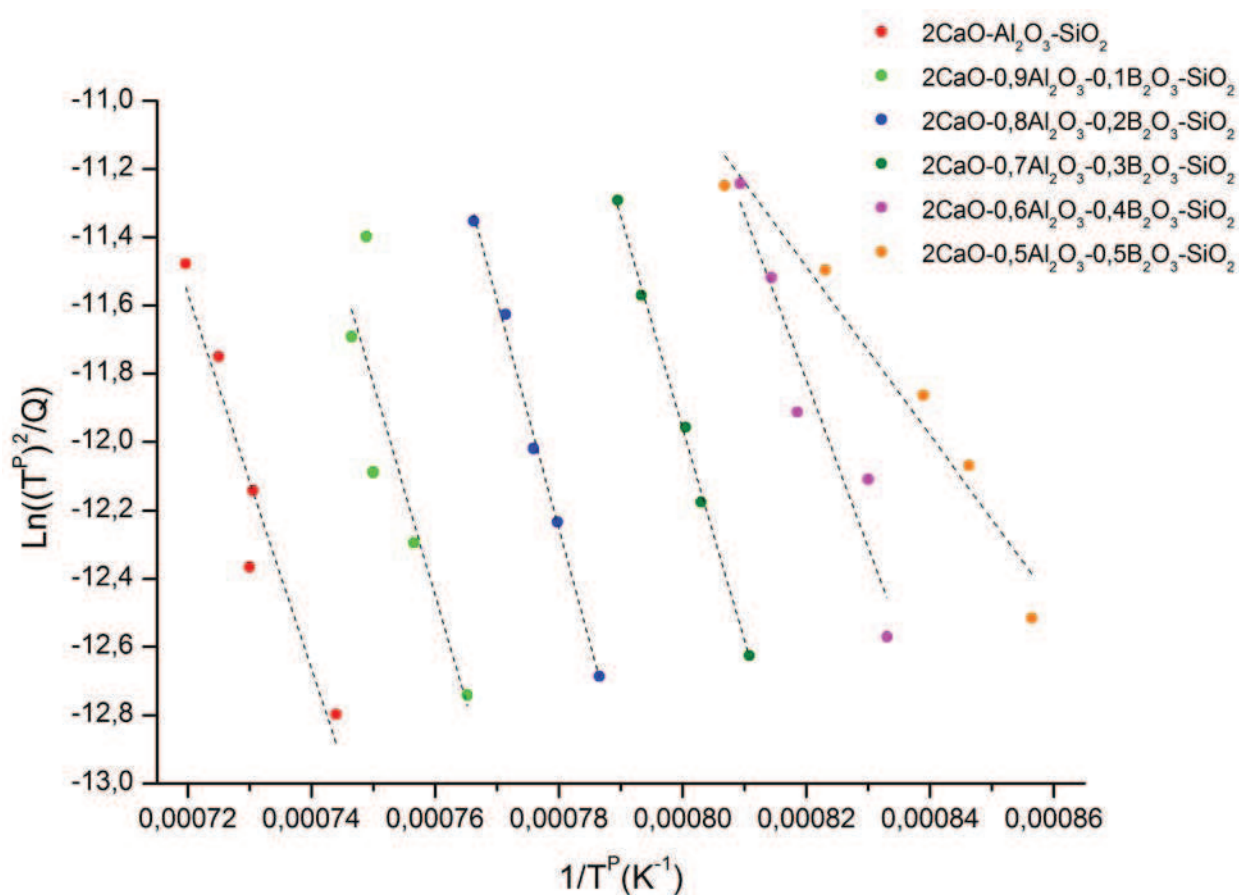


Figure III.17 : Représentation de $\ln(Q/(T^P)^2)$ en fonction de $1/T^P$ pour le verre de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \leq 0,5$.

Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées par la méthode de Kissinger et pour confirmation par celle développée par Takhor [34] (cf. Chapitre II) sont visibles dans le Tableau III.7.

Composition	2C-A-S	2C-0,9A-0,1B-S	2C-0,8A-0,2B-S	2C-0,7A-0,3B-S	2C-0,6A-0,4B-S	2C-0,5A-0,5B-S
x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Kissinger	456±77	515±145	557±22	516±15	405±68	205±24
Takhor	479±77	537±144	578±21	537±15	423±64	225±25

Tableau III.7 : Valeurs des énergies d'activation (en kJ.mol^{-1}) déterminées pour les verres $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$) par la méthode de Kissinger et Takhor. (C : CaO ; A : Al_2O_3 ; B : B_2O_3 ; S : SiO_2).

Nous obtenons pour le verre massif de gehlénite ($2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) une valeur d'énergie d'activation comprise entre 455 et 480 kJ.mol^{-1} (incertitude de l'ordre de 75 kJ.mol^{-1}). Différentes études portant sur la cinétique de cristallisation de ce composé font état de valeurs énergies d'activation beaucoup plus élevées variant entre 620 [35] et 700 kJ.mol^{-1} [36-37]. Toutefois les auteurs se sont intéressés au matériau sous forme de poudre mais en aucun cas au matériau massif ce qui peut expliquer la différence observée avec nos valeurs.

Nous observons que l'augmentation de la teneur en bore au détriment de l'alumine influe fortement sur le mécanisme de cristallisation. En effet, d'après le Tableau III.7, on constate que les valeurs de l'énergie d'activation augmentent progressivement avec l'ajout de B_2O_3 et atteignent une valeur maximale pour un pourcentage molaire de B_2O_3 de 5% ($x=0,2$). Pour les compositions plus riches en bore, l'Ea diminue fortement jusqu'à une valeur d'environ $215\pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($2\text{CaO-0,5Al}_2\text{O}_3\text{-0,5B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$).

Ces variations sont parfaitement cohérentes avec celles observées par A. Arora pour le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-ZnO-(M}_2\text{O}_3)_x\text{-(B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($M=\text{Al, Mn, Y, La}$) [38]. Il est intéressant de noter que la diminution continue de l'énergie d'activation pour les compositions $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \geq 0,3$ correspond parfaitement à l'apparition d'espèces AlO_n de plus haute coordinence (Al^{V} et Al^{VI}) et à l'augmentation des unités tétraédriques $[\text{BO}_4]^-$ dans nos verres.

Pour décrire la cinétique de cristallisation il est intéressant de déterminer l'ordre de réaction noté n . D'après la méthode développée par Ozawa [39], il est possible de remonter à ce paramètre à partir de la fraction cristallisée x mesurée à la même température pour une série d'exothermes obtenues à différentes vitesses de chauffage. La fraction cristallisée est obtenue en mesurant l'aire du pic de cristallisation à une température donnée comme illustré sur la Figure III.18 pour le verre de composition $2\text{CaO-0,8Al}_2\text{O}_3\text{-0,2B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

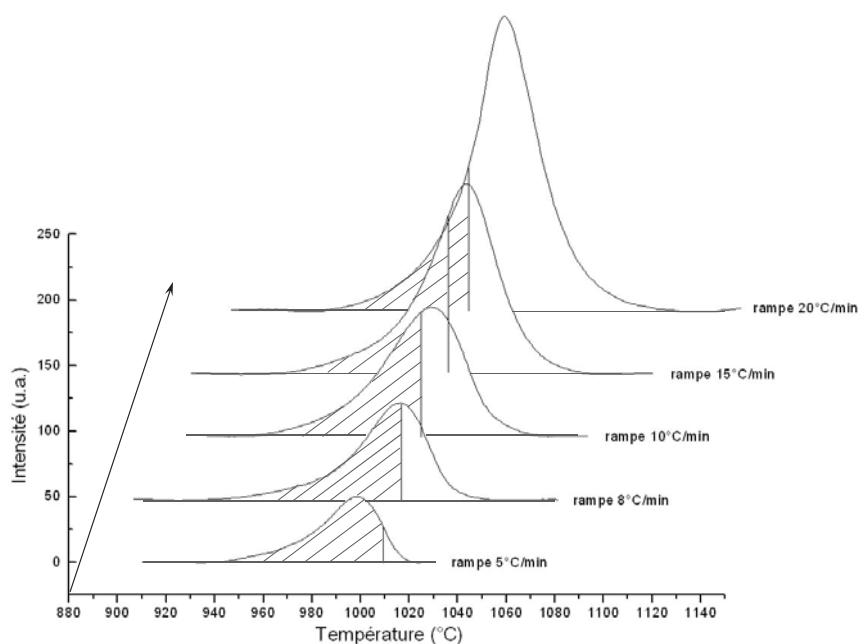


Figure III.18 : Evolution de la fraction cristallisée à $T=1010^{\circ}\text{C}$ en fonction de la rampe de chauffage pour le verre de composition $2\text{CaO}-0,8\text{Al}_2\text{O}_3-0,2\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Le tracé de $\log_{10}[-\ln(1-x)]$ en fonction de $\log_{10}Q$ est une droite de pente $-n$. Les résultats obtenus pour les différentes compositions de verre sont présentés dans le Tableau III.8

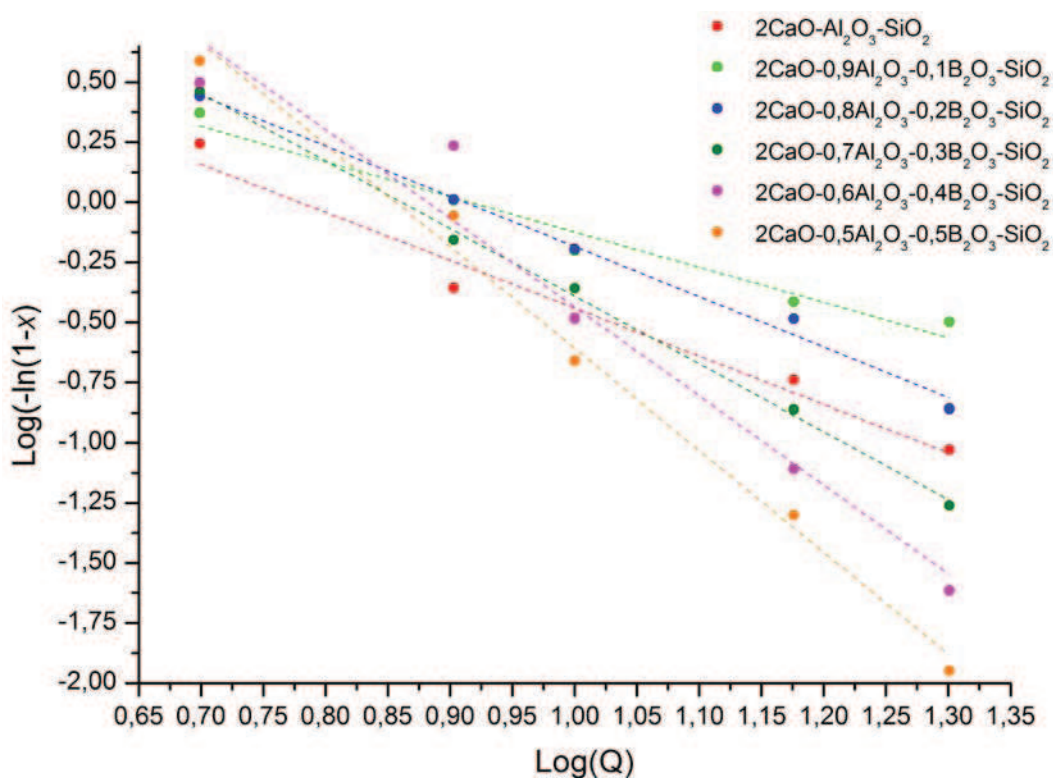


Figure III.19 : Représentation de $\log_{10}[-\ln(1-x)]$ en fonction de $\log_{10}Q$ pour le verre de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \leq 0,5$.

Composition	2Ca-A-S	2C-0,9A-0,1B-S	2C-0,8A-0,2B-S	2C-0,7A-0,3B-S	2C-0,6A-0,4B-S	2C-0,5A-0,5B-S
x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
n	1,99±0,18	1,47±0,15	2,09±0,10	2,82±0,07	3,69±0,45	4,24±0,23

Tableau III.8 : Valeurs du paramètre d'Avrami n obtenus par la méthode d'Ozawa sur les verres massifs de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$). (C : CaO ; A : Al_2O_3 ; B : B_2O_3 ; S : SiO_2).

La valeur du paramètre n est associée aux mécanismes de nucléation et de croissance de la phase cristalline. D'après Christian [40], une valeur proche de 2, comme obtenue pour le verre de gehlénite ($x=0$), correspond à une cristallisation contrôlée par la diffusion avec une vitesse de nucléation non constante et une croissance de cristaux sur deux dimensions (forme comparable à un disque). Ce paramètre augmente fortement à partir de $x \geq 0,3$ (Tableau III.8) pour atteindre une valeur maximale proche de 4. Cette valeur est associée cette fois à une cristallisation contrôlée par l'interface avec une vitesse de nucléation constante. Ainsi, la variation des valeurs du paramètre n traduit une modification du mécanisme de cristallisation dans nos verres. Il semble que l'ajout de B_2O_3 au détriment de l'alumine conduise la cristallisation, dont le mécanisme est contrôlé par diffusion dans le verre massif de gehlénite, à évoluer vers un processus surfacique. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les variations du paramètre T_{gr} observées précédemment.

III. 4. Conclusion

La structure du verre de gehlénite consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Afin d'assurer l'électronégativité du système, la charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ est compensée par la présence à proximité d'ions calcium. Des expériences par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium-27 montrent également l'existence dans ce verre d'aluminium penta coordonné (Al^V) en faible quantité.

L'augmentation de la teneur en bore dans nos verres s'accompagne dans un premier temps de l'apparition d'unités BO_3 dans le réseau vitreux. Cette espèce tridimensionnelle induit un affaiblissement du réseau vitreux qui se traduit par une diminution importante et continue de la température de transition vitreuse (T_g).

Au-delà de 7,5% molaire de B_2O_3 dans le verre, l'ajout d'oxyde de bore conduit à une forte augmentation des entités tétraédriques $[\text{BO}_4]^-$ (le rapport $[\text{BO}_4]^- / ([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4]^-)$ variant de moins de 2% à près de 30% pour le verre de gehlénite totalement substituée au bore). En tendant à rigidifier le réseau, leur proportion dans les verres riches en B_2O_3 (>15% molaire) semble suffisante pour stabiliser la

température de transition vitreuse. D'un point de vue structural, la formation de ces unités $[\text{BO}_4]^-$ monopolise probablement une partie des ions Ca^{2+} nécessaires à la conservation de l'électroneutralité favorisant ainsi la formation d'espèces AlO_n de plus haute coordinence ($n = 5$ et 6) observées par RMN MAS ^{27}Al .

L'ajout de B_2O_3 au détriment de l'alumine dans la composition de nos verres conduit également à l'abaissement de leur température de dévitrification. Des mesures effectuées par diffraction des rayons X *in situ* en température révèlent que cette cristallisation correspond à la formation d'une phase isostructurale à la gehlénite. Pour les verres de composition $2\text{CaO} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec $x \geq 0,7$, elle s'accompagne au préalable de l'apparition d'une phase non référencée dans la base de données ICDD, en accord avec les travaux de Bauer [2]. La résolution structurale de cette phase sera développée dans le dernier chapitre.

Des études de cinétique de cristallisation par analyse thermique ont été réalisées sur les verres massifs. Elles montrent que l'augmentation de la teneur en B_2O_3 modifie fortement la cristallisation de nos verres dont le mécanisme contrôlé par diffusion pour une composition sans bore évolue vers un processus de surface.

Références bibliographiques

- (1) Calas, G.; Cormier, L.; Galois, L.; Jollivet, P. *Comptes Rendus Chimie* **2002**, 5, 831.
- (2) Bauer, H. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1962**, 127.
- (3) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E. *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon ed., 2002.
- (4) Engelhardt, G.; Michel, D. *High resolution solid-state NMR of silicate and zeolites*; Wiley ed.: New York, 1987.
- (5) Engelhardt, G.; Nofz, M.; Forkel, K.; Wihsmann, F. G.; Magi, M.; Samoson, A.; Lippmaa, E. *Physics and Chemistry of Glasses* **1985**, 26, 157.
- (6) Hillers, M., Université d'Orléans, 2007.
- (7) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Chemical Geology* **2006**, 229, 173.
- (8) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40, 70.
- (9) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2004**, 68, 5071.
- (10) Angeli, F.; Charpentier, T.; Faucon, P.; Petit, J. C. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 10356.
- (11) Stebbins, J. F.; Farnan, I. *Science* **1992**, 255, 586.
- (12) Chan, J. C. C.; Bertmer, M.; Eckert, H. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 5238.
- (13) Bunker, B. C.; Kirkpatrick, R. J.; Brow, R. K.; Turner, G. L.; Nelson, C. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, 74, 1430.
- (14) Toplis, M. J.; Kohn, S. C.; Smith, M. E.; Pople, I. J. F. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1556.
- (15) Smith, H. D.; Wiersema, R. J. *Inorganic Chemistry* **1972**, 11, 1152.
- (16) Salentine, C. G. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 3920.
- (17) Stebbins, J. F.; Kroeker, S.; Lee, S. K.; Kiczinski, T. J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 275, 1.
- (18) Zarzycki, J. *Les verres et l'état vitreux*; Masson ed.: Paris, 1982.
- (19) Ray, C. S.; Day, D. E. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 439.
- (20) Muller, R.; Zanutto, E. D.; Fokin, V. M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 274, 208.
- (21) Kauzmann, W. *Chemical Reviews* **1948**, 43, 219.
- (22) Turnbull, D. *Contemporary Physics* **1969**, 10, 473.
- (23) Zanutto, E. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 89, 361.
- (24) Hruby, A. *Czechoslovak Journal of Physics Section B* **1972**, B 22, 1187.
- (25) Nascimento, M. L. F.; Souza, L. A.; Ferreira, E. B.; Zanutto, E. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, 351, 3296.
- (26) Cabral, A. A.; Fredericci, C.; Zanutto, E. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 219, 182.
- (27) Cabral, A. A.; Cardoso, A. A. D.; Zanutto, E. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 320, 1.
- (28) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1939**, 7, 1103.
- (29) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 177.
- (30) Malek, J. *Thermochimica Acta* **1995**, 267, 61.
- (31) Kissinger, H. E. *Analytical Chemistry* **1957**, 29, 1702.
- (32) Malek, J. *Thermochimica Acta* **1993**, 222, 105.
- (33) Kissinger, H. E. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1956**, 57, 217.
- (34) Takhor, R. L. *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*; American Ceramic Society: Columbus, 1972.
- (35) Marotta, A.; Buri, A.; Valenti, G. L. *Journal of Materials Science* **1978**, 13, 2483.
- (36) Malecki, A.; Lejus, A. M.; Viana, B.; Vivien, D.; Collongues, R. *Journal of Thermal Analysis* **1995**, 44, 461.

- (37) Malecki, A.; Gajerski, R.; Labus, S.; ProchowskaKlisch, B.; Oblakowski, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 212, 55.
- (38) Arora, A., THAPAR UNIVERSITY, 2009.
- (39) Ozawa, T. *Polymer* **1971**, 12, 150.
- (40) Christian, J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*; PERGAMON: New York, 1975.

Chapitre IV : Structure et ordre local dans la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)

La structure de gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ consiste en une succession de couches constituées de paires de tétraèdres $(\text{T}_2)_2\text{O}_7$ reliées entre elles par des tétraèdres $(\text{T}_1)\text{O}_4$ [1]. D'après de nombreux auteurs [2-5], les sites T_1 sont entièrement occupés par des aluminiums, les sites T_2 étant partagés en égale proportion par des atomes de silicium et d'aluminium. Cependant, peu de travaux portant sur l'étude de la mise en ordre Al/Si dans les paires de tétraèdres $\text{T}_2\text{-O-T}_2$ sont rapportés dans la littérature.

L'objectif de ce chapitre est de quantifier cette mise en ordre en combinant les techniques de diffraction neutronique et de résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al et du ^{29}Si . De plus, une description à différentes échelles de ce minéral, nous permettra de mieux appréhender les modifications qu'entraîne la substitution Al/B dans la gehlénite.

IV. 1. Structure de la gehlénite

La gehlénite de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ est un silicate de la famille des mélilites $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$. Comme évoqué dans le chapitre I, la structure des minéraux de ce groupe a été décrite pour la première fois par Warren [1]. Elle est constituée de feuillets de tétraèdres entre lesquels se trouvent des cations à coordination supérieure.

La gehlénite cristallise dans le groupe d'espace $\text{P-42}_1\text{m}$ (symétrie quadratique) avec les paramètres de maille suivants : $a=7,69 \text{ \AA}$ et $c=5,07 \text{ \AA}$. Sa structure consiste en une succession de couches de tétraèdres le long de l'axe c de type $(\text{T}_2)_2\text{O}_7$ reliés entre eux par des tétraèdres $(\text{T}_1)\text{O}_4$ (Figure IV.1 a et b).

Les ions calcium, reliés à huit oxygènes, sont localisés dans des polyèdres irréguliers (prisme trigonal bicapé déformé) situés dans un même plan normal à l'axe 4. Chaque prisme trigonal bicapé partage dans le plan xy une face triangulaire et ses arêtes avec quatre autres polyèdres.

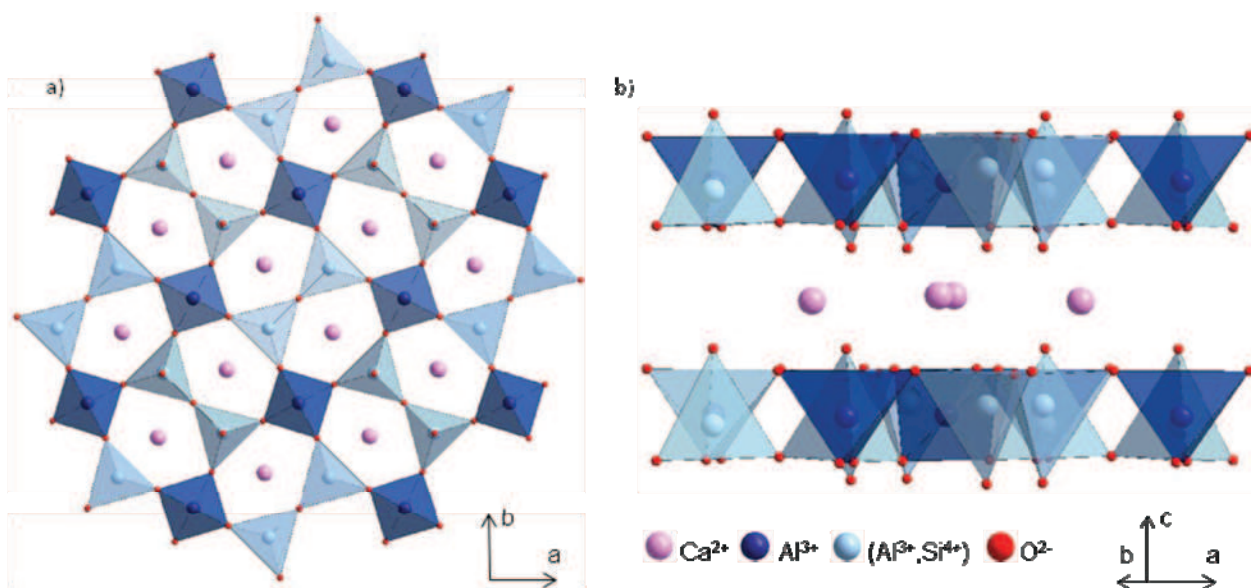


Figure IV.1 : Projection de la structure de la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) dans le plan xy (a) et le long de l'axe c (b). Les tétraèdres T_1 (bleu foncé) et T_2 (bleu clair) forment des couches entre lesquelles sont localisés les atomes de calcium (en mauve).

Les tétraèdres composant les feuillets de la structure gehlénite se distinguent par la nature de leur atomes centraux (occupant les sites T_1 et T_2) et leur nombre d'oxygènes pontants :

- Tétraèdre de type T_1

D'après de nombreux auteurs [2-5], ces tétraèdres sont entièrement occupés par des atomes d'aluminium. Ils sont reliés aux sites tétraédriques T_2 par quatre oxygènes pontants (Figure IV.2 (a)). Ces quatre oxygènes occupant le même site cristallographique, il en découle des distances cation oxygène identiques et un site T_1 très symétrique (symétrie S_4).

- Tétraèdre de type T_2

Les mêmes auteurs rapportent une occupation du site T_2 à la fois par des atomes de silicium et d'aluminium en proportion identique. Ces tétraèdres sont reliés par paires elles-mêmes reliées à quatre tétraèdres de type T_1 (Figure IV.2 (b)). On note pour ce site la présence d'un oxygène non pontant pointant vers les atomes de calcium.

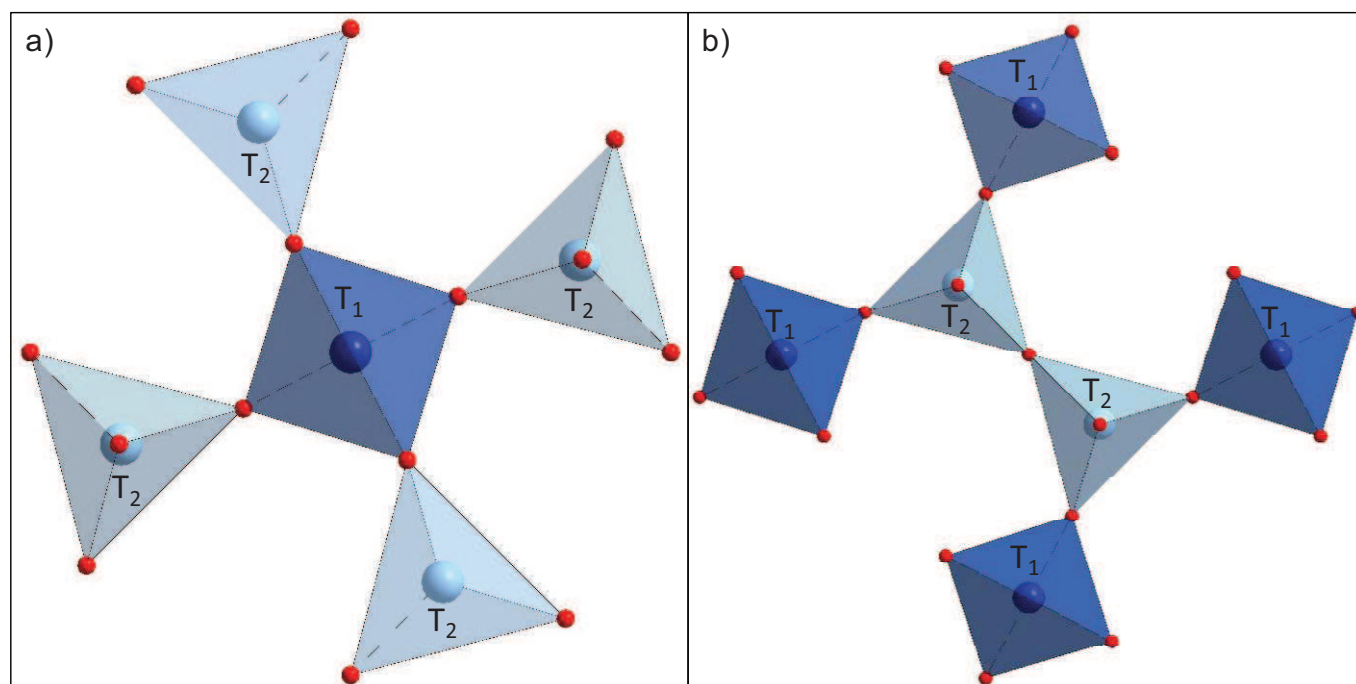


Figure IV.2 : projection sur le plan xy du site tétraédrique T_1 (a) et T_2 (b).

Si l'occupation en proportion égale du site tétraédrique T_2 par des atomes de silicium et aluminium semble faire consensus dans la littérature, on notera que Razz [6] dans la première publication de la structure de la gehlénite propose la présence des atomes d'aluminium et de silicium dans respectivement les sites T_2 et T_1 . Sigolovskaya *et al.* [7] indiquent également une possible occupation du site T_1 par du silicium mais en faible proportion.

IV. 2. Affinement structural de la gehlénite

IV. 2. a. Choix de la technique

La structure à longue distance de la gehlénite a été caractérisée par affinement Rietveld de données collectées par diffraction neutronique. L'emploi de cette technique vis-à-vis de la diffraction des rayons X s'est avéré nécessaire pour distinguer les atomes de silicium et d'aluminium.

En effet, dans le cas de la diffraction des rayons X, le faisceau incident interagit avec le nuage électronique. Le pouvoir diffusant de chaque atome est alors quantifié par le facteur de diffusion atomique. Ce facteur est égal au nombre atomique Z pour $\theta=0$ signifiant que les atomes lourds sont favorisés (mieux observés) par diffraction des rayons X. La Figure IV.3 montre l'évolution des facteurs de diffusion des ions calcium, silicium, aluminium et oxygène en fonction de l'angle de diffusion θ . Les valeurs des facteurs de diffusion atomique sont estimées à partir de l'algorithme développé par Peng [8] qui paramètre les facteurs de diffusion élastique comme la somme de cinq gaussiennes :

$$f_{el}(s) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-b_i s^2)$$

a_i et b_i sont les paramètres d'ajustement accessibles pour chaque atome dans les tables internationales de cristallographie (volume C) [9].

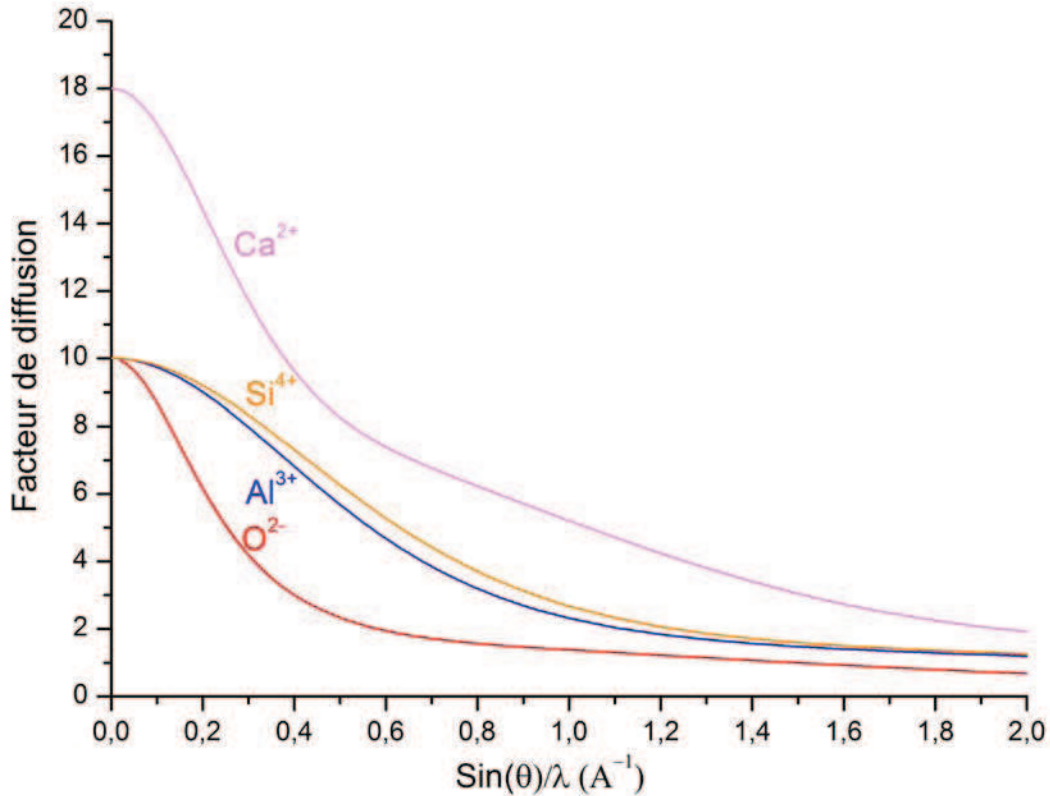


Figure IV.3 : Evolution des facteurs de diffusion atomique en fonction de l'angle de diffusion pour les ions Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} et O^{2-} .

La Figure IV.3 montre clairement que si la diffraction des rayons X est adaptée pour positionner précisément les atomes de calcium, elle permet difficilement de distinguer les ions Al^{3+} des ions Si^{4+} . Ainsi, une substitution des atomes d'aluminium par des atomes de silicium n'aura qu'une influence très légère sur le calcul des facteurs de structure et, à travers eux, sur les intensités relatives observées sur le diffractogramme.

En ce qui concerne l'interaction des neutrons avec la matière, elle se localise principalement au niveau des noyaux atomiques. En diffraction neutronique la grandeur pertinente à considérer est la

longueur de diffusion qui peut être très différente entre atomes voisins comme nous le montre le Tableau IV.1.

Atome	Longueur de diffusion cohérente (10^{-15} m)	Section efficace d'absorption (10^{-24} cm ²)
Ca	4,7	0,43
Si	4,15	0,17
Al	3,45	0,23
O	5,8	$0,19 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.1 : Longueur de diffusion cohérente (moyenne des différents isotopes) et section efficace d'absorption des atomes de calcium, silicium, aluminium et oxygène.

Ainsi, l'écart significatif entre les longueurs de diffusion de l'aluminium et du silicium va permettre la distinction de ces deux atomes par diffraction neutronique et la détermination des compositions des sites tétraédriques T_1 et T_2 avec une précision accrue. De plus, la valeur de la longueur de diffusion de l'oxygène étant relativement élevée, ses paramètres structuraux (position, facteur d'agitation thermique,...) vont pouvoir être obtenus avec exactitude. On notera que la valeur du facteur de diffusion est indépendante de l'angle d'observation. Ceci se traduit par la conservation à hauts angles de fortes intensités sur les diagrammes de diffraction des neutrons.

IV. 2. b. Traitement des données neutrons par affinement Rietveld

Un affinement Rietveld est effectué sur les données neutrons dans le groupe d'espace $P-42_1m$ en utilisant le logiciel Fullprof [10]. Les informations structurales de départ sont celles déterminées par Malinovskii [5] sur un monocristal de gehlénite. On considère initialement une occupation statistique des sites tétraédriques T_1 et T_2 (notés respectivement Occ_{T1} et Occ_{T2}) par les atomes d'aluminium et de silicium.

L'existence de fortes corrélations entre les paramètres affinés (notamment entre les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique) rend leur détermination non univoque. Des contraintes sont alors appliquées à l'affinement en se basant sur des hypothèses simples et réalistes :

$$Occ_{T1} = Occ_{Si(T1)} + Occ_{Al(T1)} = 1 \quad (1) \quad \text{Site tétraédrique } T_1 \text{ plein}$$

$$Occ_{T2} = Occ_{Si(T2)} + Occ_{Al(T2)} = 1 \quad (2) \quad \text{Site tétraédrique } T_2 \text{ plein}$$

$$\begin{cases} Occ_{Al(T1)} + 2Occ_{Al(T2)} = 2 \\ Occ_{Si(T1)} + 2Occ_{Si(T2)} = 1 \end{cases} \quad (3) \quad \text{Conservation de la stœchiométrie}$$

La résolution du diffractogramme neutronique étant largement dominée par les aberrations liées à l'instrument, la fonction de profil choisie pour simuler les pics de diffraction est une Pseudo-Voigt modifiée.

Un premier affinement par contrainte de maille (méthode dite de Le Bail [11]) est effectué pour fixer les paramètres instrumentaux (décalage à 0, longueur d'onde, bruit de fond,...) et ceux liés à la fonction de profil. L'affinement Rietveld est ensuite conduit en libérant progressivement les termes structuraux : positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation.

Cet affinement converge rapidement et montre des critères de confiance ($R_{wp}=8,57\%$, $R_p=8,12\%$ et $\chi^2=3,73$) satisfaisants. La valeur obtenue pour le taux d'occupation du silicium sur le site cristallographique $2a$ (site tétraédrique T_1) est de $-0,018 \pm 0,009$. Compte tenu du bruit inhérent à la mesure et du faible écart entre les longueurs de diffusion de l'aluminium et du silicium, cette valeur proche de 0 semble signifier que le site tétraédrique T_1 est entièrement occupé par de l'aluminium.

L'affinement structural est alors réalisé en fixant le taux d'occupation de l'aluminium sur le site cristallographique $2a$ égal à 1. Seule la relation linéaire (2) est conservée contraignant le site tétraédrique T_2 (site $4e$) à rester plein.

Les facteurs de reliabilité obtenus sont relativement bas ($R_{wp}=7,93\%$, $R_p=7,53\%$, $R_{bragg}=1,47\%$ et $\chi^2=3,16$) signifiant un bon accord entre le diffractogramme expérimental et calculé (Figure IV.4).

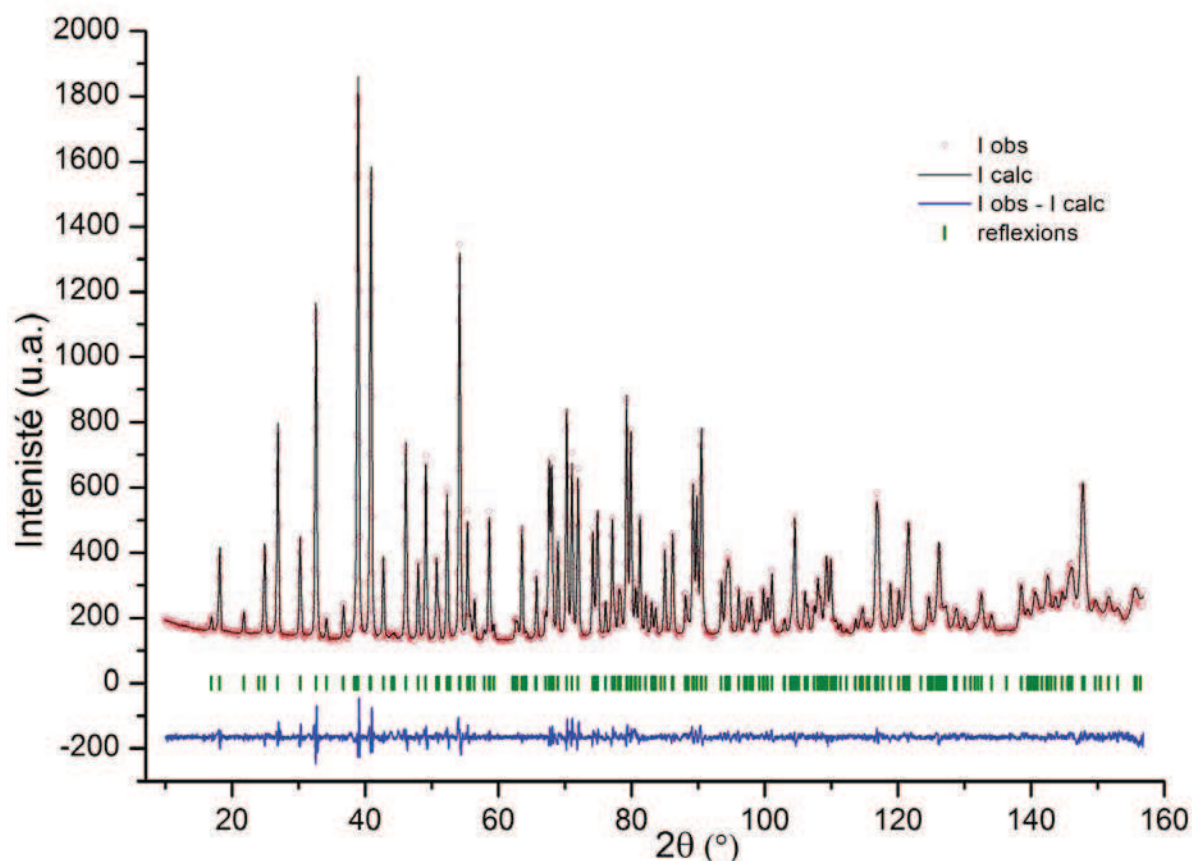


Figure IV.4 : Diffractogrammes neutrons expérimental (cercles rouges), calculé (trait noir) et différence (trait bleu) correspondant à l’affinement de la gehlénite. Les lignes verticales vertes représentent les réflexions de Bragg.

Le calcul des valences de liaison (Bond Valence Sum) est également un bon critère pour valider la cohérence de la structure. Cette notion a été introduite par Brown et Altermatt [12] qui ont calculé à partir des longueurs de liaisons de 750 paires d’ions, la valence de liaison résultante. Ce résultat doit être proche du degré d’oxydation de l’ion considéré. La formule empirique est la suivante :

$$s = \sum_{\text{liaisons}} \exp((R_0 - R) / B)$$

Où R prend la valeur des distances de liaison observées dans la structure, B est une constante proche de 0,37 Å et R_0 représente les distances de liaison tabulées par Brown et Altermatt [12] (soit 1,62 Å pour une liaison Al-O, 1,64 Å pour une liaison Si-O et 1,967 Å pour une liaison Ca-O).

Les valeurs de valence de liaison calculées pour les cations de la structure gehlénite sont reportées dans le Tableau IV.2.

Atome	Degré d'oxydation	Valence de liaison	Ecart (%)
Ca	+2	1,785	10,75
Al (T ₁)	+3	2,824	5,87
Al (T ₂)	+3	3,338	11,26
Si (T ₂)	+4	4,139	3,475

Tableau IV.2 : Valence de liaison des cations résultant de l'affinement structural de la gehlénite.

Habituellement, une erreur de $\pm 10\%$ est acceptée vis-à-vis du degré d'oxydation de l'ion considéré. On remarque seulement une valeur un peu élevée pour l' Al^{3+} occupant le site tétraédrique T₂ pouvant s'expliquer par la mixité de ce site (partage avec 50% de silicium).

Afin de visualiser les "densités de diffusion" dans la maille élémentaire de la gehlénite, des cartes de Fourier ont été calculées à l'aide du programme GFourier. Une carte de Fourier observée du plan xy à $Z=0$ est représentée sur la Figure IV.5.

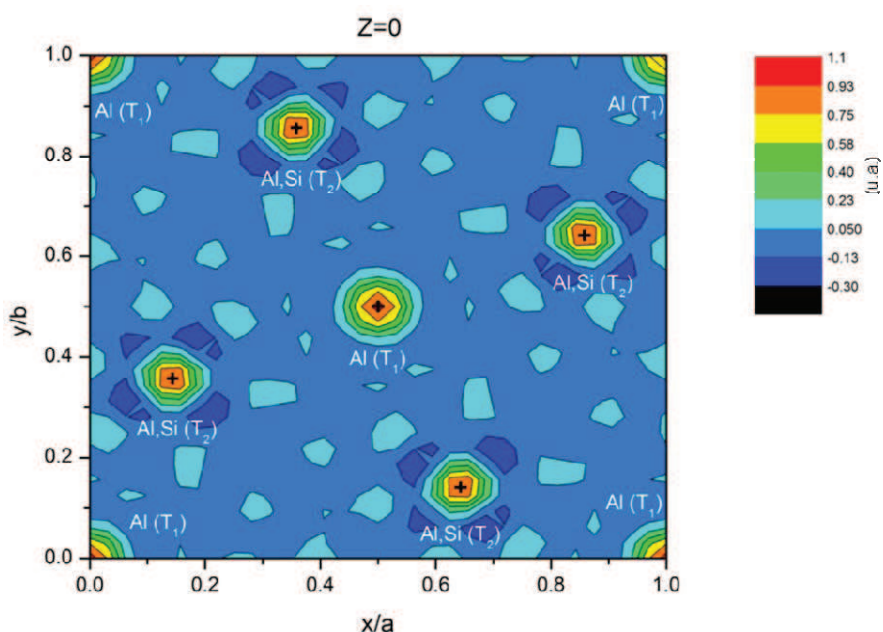


Figure IV.5 : Carte de Fourier observée sur le plan xy à $Z=0$. Les axes x/a et y/b représentent les coordonnées réduites du système.

Cette figure montre un très bon accord entre les maxima des pics de densité correspondant aux sites tétraédriques T_1 et T_2 et les positions des atomes d'aluminium et de silicium obtenues par affinement structural (symbolisées par une croix).

IV. 2. c. Discussion de la structure de la gehlénite

Des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été introduits pour tous les atomes indépendants du système. Seules des valeurs élevées suivant les diagonales des plans (001) pour les atomes de calcium ont été observées. Pour plus de simplicité, le Tableau IV.3 présente uniquement les valeurs isotropes des facteurs de déplacement atomique.

Les paramètres de maille de la gehlénite obtenus après affinement sont de $a = 7,68344(2)$ Å et $c = 5,06513(2)$ Å. Les paramètres structuraux issus de l'affinement Rietveld (positions atomiques, distances cation-oxygène et angles des tétraèdres T_1 et T_2) sont regroupés dans les Tableaux IV.3, IV. 5 et IV. 6.

Atome	Site	x	y	z	Occ	U_{iso}
Al1 (T_1)	$2a$	0	0	0	1	0,0036(7)
Al2 (T_2)	$4e$	0,1431(2)	0,3569(2)	0,9558(4)	0,48(4)	0,0059(7)
Si (T_2)	$4e$	0,1431(2)	0,3569(2)	0,9558(4)	0,52(4)	0,0059(7)
Ca	$4e$	0,3386(2)	0,1614(2)	0,5118(4)	1	0,0120(5)
O1	$2c$	0,5	0	0,1771(4)	1	0,0086(5)
O2	$4e$	0,1425(1)	0,3575(1)	0,2838(3)	1	0,0120(4)
O3	$8f$	0,0872(1)	0,1672(1)	0,8063(2)	1	0,0115(3)

Tableau IV.3: Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$).

Site T_1	Site	Distance M-O (Å)	Site T_2	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T_2)	$8f$	1,749(1)	O1 (relié à T_2)	$2c$	1,694(2)
O3 (relié T_2)	$8f$	1,749(1)	O2 (non pontant)	$4e$	1,661(3)
O3 (relié T_2)	$8f$	1,749(1)	O3 (relié à T_1)	$8f$	1,697(2)
O3 (relié T_2)	$8f$	1,749(1)	O3 (relié à T_1)	$8f$	1,697(2)

Tableau IV.4 : Distances interatomiques cation – oxygène des tétraèdres T_1 et T_2 de la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$).

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	108,33(9)	O1 – O2	2c – 4e	113,20(16)
O3 – O3	8f – 8f	108,33(9)	O1 – O3	2c – 8f	102,46(11)
O3 – O3	8f – 8f	108,33(9)	O1 – O3	2c – 8f	102,46(11)
O3 – O3	8f – 8f	108,33(9)	O2 – O3	4e – 8f	116,59(15)
O3 – O3	8f – 8f	111,78(9)	O2 – O3	4e – 8f	116,59(15)
O3 – O3	8f – 8f	111,78(9)	O3 – O3	8f – 8f	103,61(12)

Tableau IV.5 : Angles des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite (Ca₂Al₂SiO₇).

Ces résultats confirment une occupation partielle du site tétraédrique T₂ par de l'aluminium et du silicium dans des proportions identiques (respectivement 48±4% et 52±4%) et une occupation du site T₁ uniquement par des atomes d'aluminium (Tableau IV.3). Cette occupation peut vraisemblablement s'expliquer par les volumes de tétraèdres sensiblement différents entre T₁ et T₂ (respectivement 2,74 Å³ et 2,42 Å³). Le rayon ionique effectif de l'Al³⁺ estimé à 0,39 Å dans les tables de Shannon [13], très supérieur à celui du Si⁴⁺ (0,26 Å), semble conduire ce cation à occuper préférentiellement le tétraèdre T₁ plus volumineux. Ce résultat est également confirmé par Thayaparam et al. [14] dans une étude portant sur la mise en ordre Al/Si dans la gehlénite. En effet, les auteurs ont montré par simulation informatique qu'une énergie de 0,8 eV était nécessaire pour remplacer un atome d'aluminium occupant un site T₁ par un atome de silicium provenant du site T₂. L'occupation des tétraèdres T₁ par des atomes d'aluminium semble donc énergétiquement plus favorable.

Les valeurs des distances interatomiques cation-oxygène obtenues par affinement Rietveld (Tableau IV.4) sont tout à fait comparables avec celles déterminées par Kimata et Li [3] sur le même composé. Ces distances sont de 1,749±0,001 Å pour le tétraèdre T₁ (entièrement occupé par de l'aluminium), parfaitement cohérentes avec une distance Al-O d'un système cristallisé (1,75 Å). De la même manière, la distance moyenne des liaisons cation –oxygène pour le tétraèdre [(Si_{0,52(4)}Al_{0,48(4)})O₄] (site T₂) calculée à 1,687 ±0,002 Å est identique, aux incertitudes près, à la distance moyenne d'une liaison Al-O et Si-O (1,685 Å) [15]. Ces distances sont donc en parfait accord avec l'occupation des sites tétraédriques T₁ et T₂ déterminée par affinement structural.

On observe également que la valeur de l'angle central du tétraèdre T₁ (angle que forment les liaisons Al-O3) obtenue par affinement structural est de 108,33±0,09° soit très proche de l'angle central d'un tétraèdre régulier (~109,471°). Cette observation confirme la haute symétrie des tétraèdres T₁ rapportée dans la littérature.

L'occupation partielle du site tétraédrique T₂ par des atomes d'aluminium et de silicium induit des distances entre l'atome central et les sommets du tétraèdre très différentes qui se traduit par une distorsion

importante du tétraèdre. La variance σ^2 des angles de liaison vis-à-vis d'un tétraèdre régulier [16], calculée à l'aide du logiciel VESTA [17], est ainsi de $49,59^\circ$ pour le tétraèdre T_2 contre $3,17^\circ$ pour le tétraèdre T_1 . La présence d'un oxygène non pontant conforte très probablement cette dissymétrie.

IV. 3. Ordre local de l'aluminium et du silicium dans la gehlénite

Une étude par Résonance Magnétique Nucléaire a été entreprise afin de préciser l'environnement local des atomes de silicium et d'aluminium dans la gehlénite complétant ainsi la vision à longue distance (structure moyenne) que nous apportent les méthodes de diffraction.

IV. 3. a. Etude de l'environnement du silicium

Comme nous l'avons montré précédemment, le silicium partage pour moitié le site tétraédrique T_2 avec l'aluminium. Les paires de tétraèdres T_2 sont reliées à quatre tétraèdres T_1 entièrement occupés par de l'aluminium. Du fait de la présence d'un oxygène non pontant dans leur première sphère de coordination, les tétraèdres T_2 sont qualifiés d'entité $Q^3(m)$, noté également mAl , où m définit ici le nombre d'aluminiums connectés à un silicium central (nomenclature développée au chapitre III). Deux environnements distincts sont alors envisageables pour le silicium dans la gehlénite (Figure IV.6).

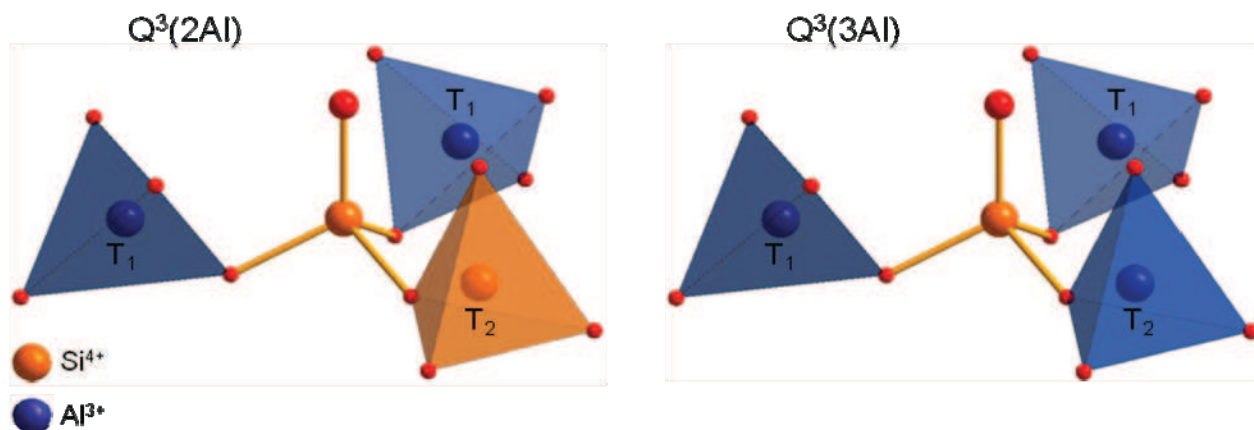


Figure IV.6 : Espèces attendues pour le silicium en site T_2 dans la gehlénite. Les atomes d'aluminium sont représentés en bleu et les atomes de silicium en orange.

Le noyau ^{29}Si est le seul isotope du silicium observable en RMN. Sa faible abondance naturelle (4,7%), ainsi que son temps de relaxation très élevé impliquent souvent des temps d'acquisition très longs pour l'obtention de spectres ayant un rapport signal sur bruit exploitable. Pour palier à cet inconvénient

un échantillon de gehlénite a été synthétisé à partir d'oxyde de silicium enrichi en silicium-29 (pureté de 96,78%) proposé par la société Cortec. Ce précurseur a été au préalable traité à 600°C durant 5h puis pesé en boîte à gants pour éviter toute présence de proton dans l'échantillon. Comme pour les composés substitués au bore (Chapitre V), la synthèse s'est déroulée en deux étapes avec dans un premier temps l'obtention d'un verre par trempe du mélange vitrifiable porté à haute température puis cristallisation du verre par un recuit à 1050°C durant 3 heures.

La Figure IV.7 montre le spectre RMN MAS ^{29}Si acquis sur la gehlénite et sa déconvolution obtenue à partir de DMfit [18].

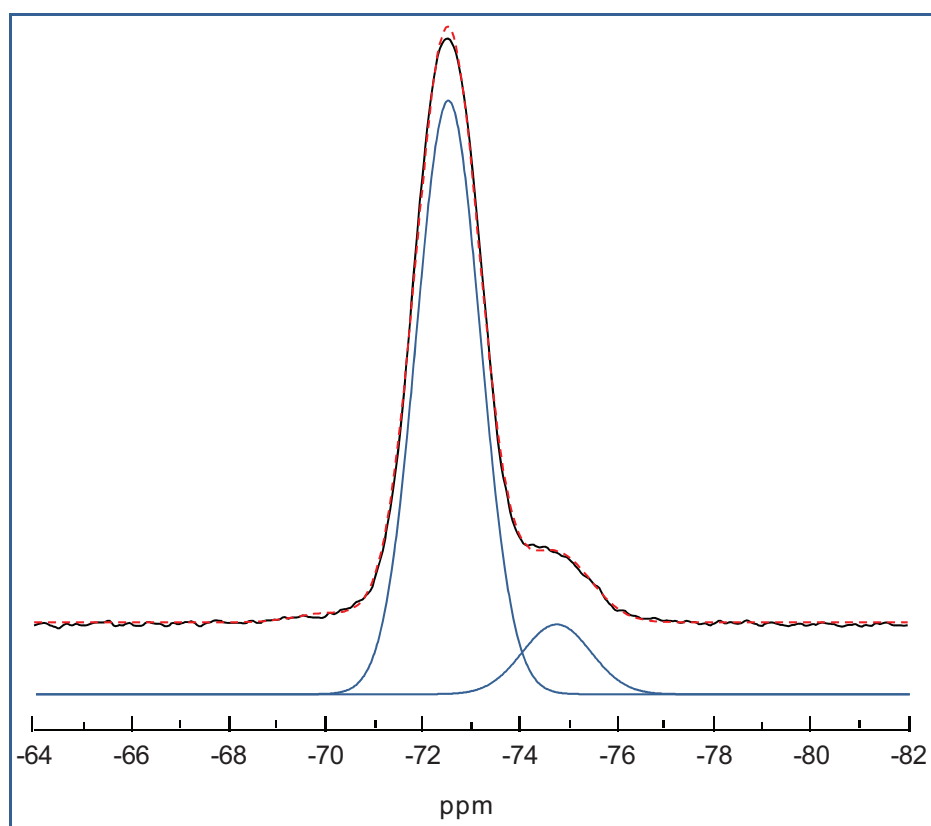


Figure IV.7 : Déconvolution du spectre RMN MAS ^{29}Si de la gehlénite. ($B_0=7,04\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=10\text{kHz}$)

Le spectre est constitué de deux raies centrées à -72,5 ppm pour le pic principal et à -74,7 ppm pour le pic de plus faible intensité. Ces pics sont relativement fins, les largeurs à mi-hauteur obtenues par simulation étant respectivement de 92 et 99 Hz. Les signaux observés sur le spectre RMN MAS ^{29}Si du verre de même composition (Figure III. 2), étaient beaucoup plus larges (672 Hz) compte tenu de la distribution d'environnement des unités SiO_4 formant le réseau vitreux.

Au cours de sa thèse de doctorat portant sur la caractérisation de système binaire à base d'alumine par RMN, Trumeau [19] s'est intéressé à la structure de la gehlénite. Sur le spectre RMN MAS ^{29}Si

acquis à 7 Tesla, il n'observe qu'un seul pic fin pour un déplacement chimique de -72,3 ppm qu'il attribue à l'espèce $Q^3(3Al)$. Toutefois, ce spectre, obtenu sur un échantillon non enrichi, présente un faible rapport signal-sur-bruit, ce qui peut expliquer que le pic à -74,5 ppm n'ait pu être mis en évidence. Notons que Smith [20] fait également état d'une seule espèce Q^3 pour la gehlénite naturelle apparaissant à -72,5 ppm. L'observation d'un second pic est donc particulièrement intéressante car elle révèle pour la première fois la présence de liaison Si-O-Si dans le composé $Ca_2Al_2SiO_7$.

Les études sur des compositions cristallines, en particulier sur des zéolites ont permis de dégager des gammes de déplacement chimique des entités $Q^n(mAl)$ [21-23] rassemblées dans le Tableau IV.6 pour les espèces $Q^3(mAl)$.

Unités $Q^3(mAl)$	Gamme de déplacement chimique (ppm)
$Q^3(0Al)$	-90 à -100
$Q^3(1Al)$	-85 à -95
$Q^3(2Al)$	-80 à -90
$Q^3(3Al)$	-75 à -85

Tableau IV.6 : Gammes de déplacement chimique du silicium associées aux unités $Q^n(mAl)$ obtenues par RMN.

Comme nous le montre ce tableau, les valeurs de déplacement chimique observées pour le silicium sont sensibles au nombre d'atomes d'aluminium dans la seconde sphère de coordination. Une substitution d'un atome d'aluminium par un atome de silicium conduit à une variation du déplacement chimique d'environ - 5 ppm.

Compte tenu de ces informations et des études précédentes, le pic centré à -72,5 ppm sur le spectre RMN MAS ^{29}Si peut être attribué à l'espèce $Q^3(3Al)$. Le pic de plus faible intensité et décalé de -2,2 ppm par rapport au pic principal signerait l'espèce $Q^3(2Al)$ potentiellement présente dans la gehlénite.

Toutefois, on relève une différence notable entre les valeurs de déplacement chimique des espèces observées sur la gehlénite et celles attendues, en référence aux travaux menés sur les zéolites parfaitement cristallisées et sans défauts structuraux. Cet écart pourrait provenir d'une variation de l'angle de liaison des tétraèdres (Si-O-T) qui influence fortement la valeur de δ_{iso} . En effet, une augmentation de l'angle moyen Si-O-T amène systématiquement une diminution du déplacement chimique. De nombreuses corrélations semi-empiriques reliant ces deux grandeurs ont été proposées pour les structures tectosilicates [24]. Plus récemment, Florian *et al.* [25] ont montré que le déplacement chimique isotropique du silicium-29 variait linéairement avec l'angle moyen $\langle Si-O-Si \rangle$ observé dans la wollastonite.

Les proportions des différentes espèces sont obtenues par déconvolution du spectre RMN MAS ^{29}Si (Figure IV.7). Elles sont de 90% pour le site principal et 10% pour l'espèce minoritaire.

Afin de confirmer notre attribution, deux méthodes RMN d'édition spectrale (détaillée au chapitre II), basée sur l'utilisation du couplage scalaire J , ont été utilisées :

- ✓ L'expérience de corrélation homonucléaire INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfert Experiment) utilisant le couplage scalaire $J^2_{(\text{Si-O-Si})}$.
- ✓ L'expérience de corrélation hétéronucléaire INEPT utilisant le couplage scalaire $J^2_{(\text{Si-O-Al})}$

Ces méthodes ont été appliquées à notre composé. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.8.

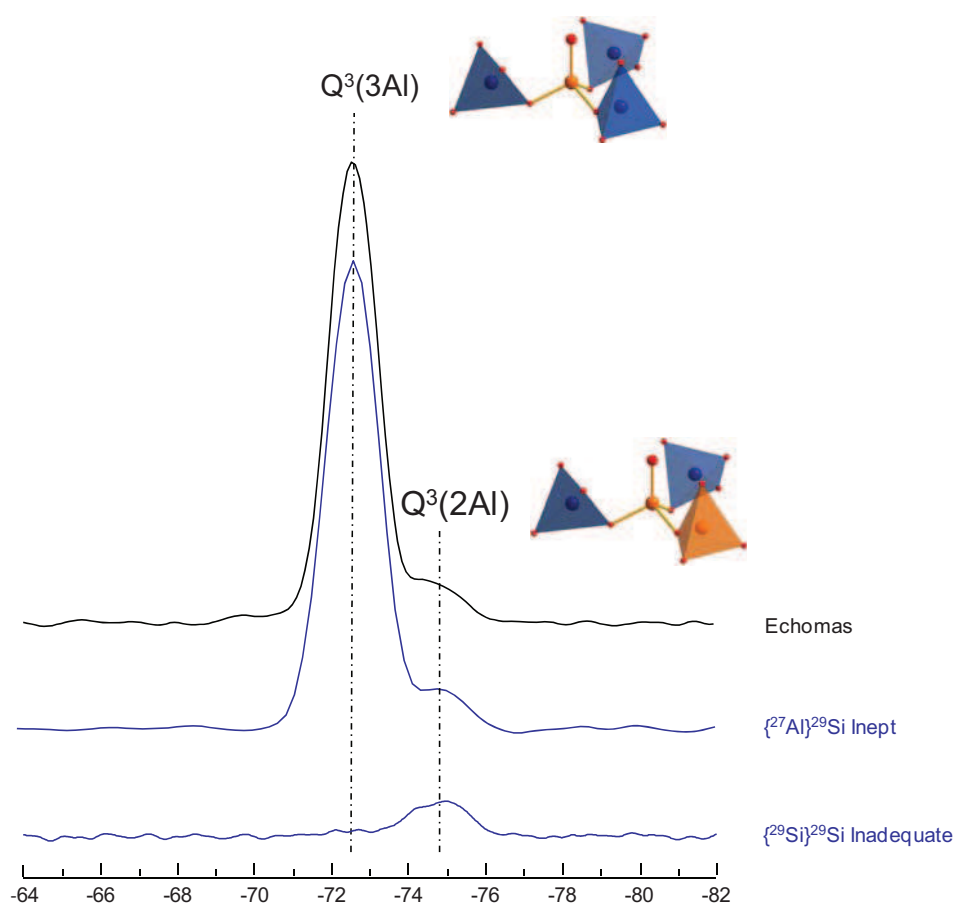


Figure IV.8 : Spectres RMN MAS ^{29}Si , Inadequate ^{29}Si et Inept ^{29}Si de la gehlénite. ($B_0=7,04\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=10\text{kHz}$)

Sur un spectre $\{^{29}\text{Si}\}$ - ^{29}Si INADEQUATE, seuls les siliciums liés à au moins un autre silicium donneront un signal, inversement les unités qui n'entretiennent aucune liaison Si-O-Si ne donneront aucun signal. De la même façon seuls les siliciums liés à au moins un aluminium présent dans leur seconde sphère de coordination donneront du signal sur un spectre $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^{29}Si INEPT.

Ainsi la lecture de la Figure IV.8 nous enseigne que les siliciums signant à -72,5 ppm sont liés via les oxygènes à des aluminiums mais à aucun autre silicium confirmant ainsi l'attribution de cette raie à

l'espèce $Q^3(3Al)$. Le signal de faible intensité centré à -74,7 ppm correspond à des siliciums possédant au moins une liaison Si-O-Al mais également une liaison Si-O-Si ce qui est parfaitement cohérent avec la signature d'une espèce $Q^3(2Al)$. On notera que l'observation des espèces $Q^3(2Al)$ impose l'existence de paires de tétraèdres T_2 entièrement occupées par de l'aluminium dans les mêmes proportions afin de conserver la stœchiométrie de la gehlénite.

Une répartition statistique des atomes d'aluminium et de silicium dans les tétraèdres T_2 conduirait à un rapport de 2:1 entre ces deux espèces. Or, nous avons estimé le rapport d'intensité des deux sites à partir du spectre MAS quantitatif à 9:1. Ce résultat est clairement en faveur d'une répartition non aléatoire des siliciums, les liaisons Si-O-Al étant largement privilégiées dans la structure vis-à-vis des liaisons Al-O-Al. Ce point sera discuté à la fin de ce chapitre.

IV. 3. b. Etude de l'environnement de l'aluminium

IV. 3. b. i. Descriptif des expériences effectuées sur la gehlénite

Par analogie avec la nomenclature des silicates, les groupements tétraédriques $[AlO_4]^-$ peuvent s'écrire en tant qu'entité $Q^n(m)$ où m définit cette fois le nombre de siliciums connectés aux aluminiums noté également mSi . Si un ou plusieurs oxygènes non pontants sont situés dans la première sphère de coordination de l'aluminium on parlera d'unités $Q^3(mSi)$, $Q^2(mSi)$,...

Comme pour le silicium, l'occupation partielle du site tétraédrique T_2 permet d'envisager deux environnements distincts (espèces Q^3) pour l'aluminium (Figure IV.9). Cependant, la présence exclusive de l'aluminium dans le site tétraédrique T_1 impose la prise en compte de cinq configurations supplémentaires (Figure IV.10). Le site tétraédrique T_1 étant connecté à quatre tétraèdres T_2 ces configurations seront de type Q^4 .

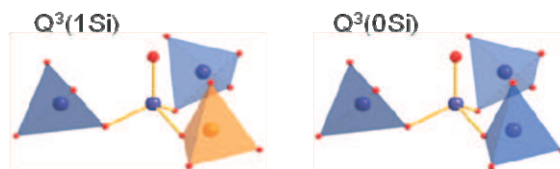


Figure IV.9 : Espèces attendues dans la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$) pour l'aluminium en site T_2 .

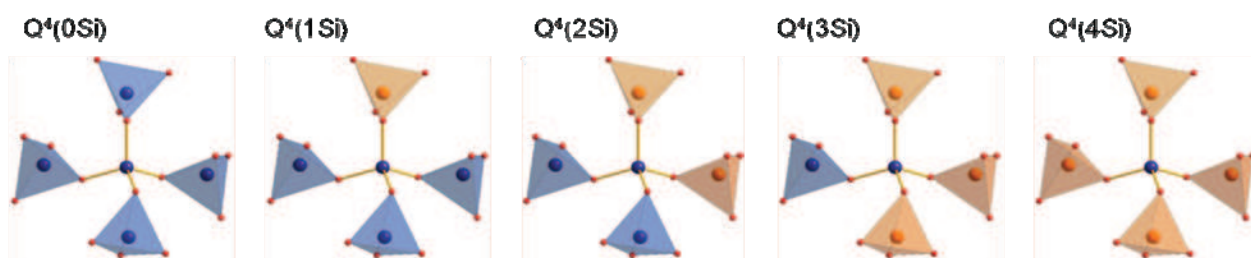


Figure IV.10 : Espèces attendues dans la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) pour l'aluminium en site T_1 .

Au total, sept espèces correspondant à des environnements différents de l'aluminium tétraédrique sont potentiellement présentes dans la gehlénite.

La Figure IV.11 montre les spectres RMN MAS ^{27}Al de la gehlénite acquis à deux champs différents (9,4 et 17,6 Tesla). L'augmentation de la valeur du champ principal a pour effet de diminuer l'effet quadripolaire de second ordre et donc de réduire la largeur des raies. Il semble donc que l'interaction quadripolaire soit l'interaction dominante.

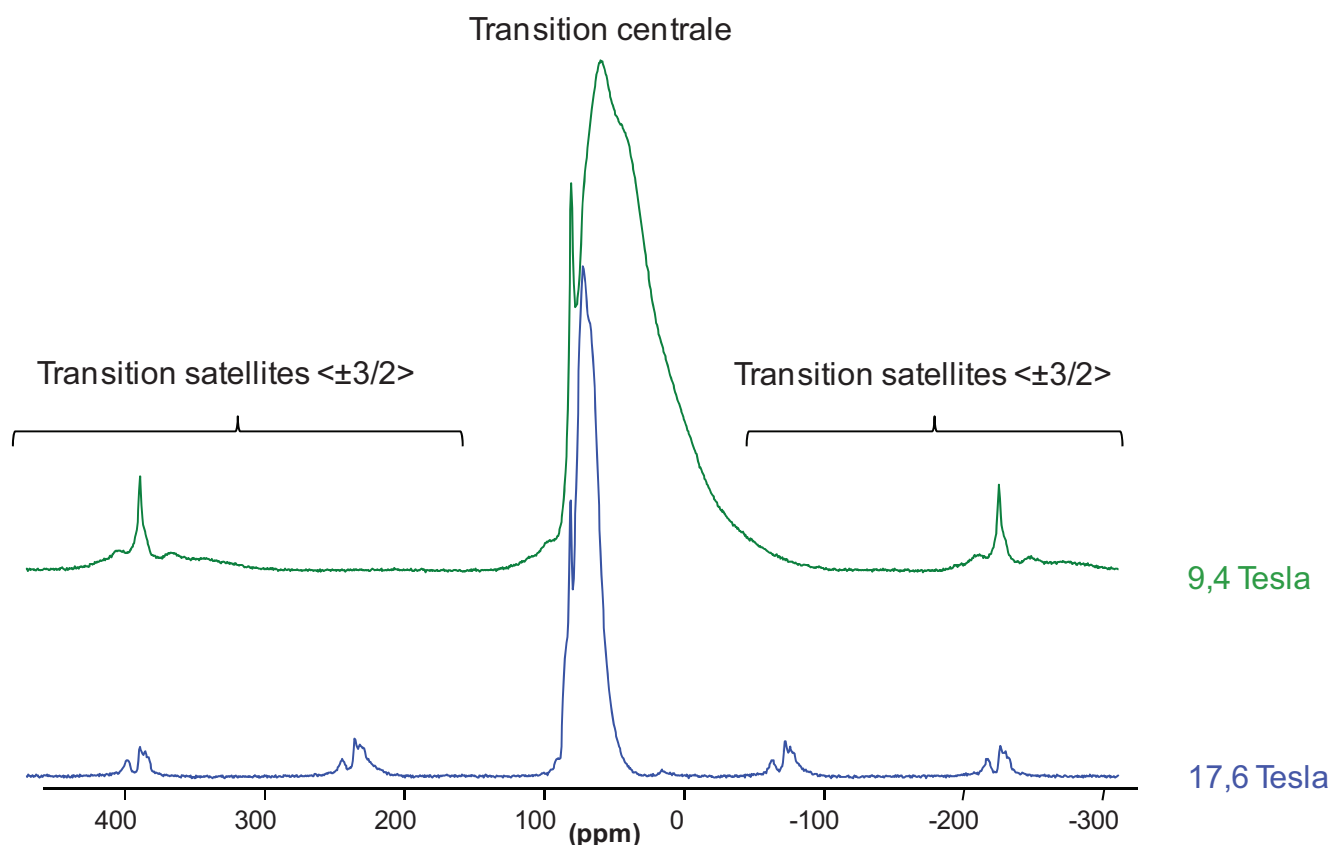


Figure IV.11 : Spectres RMN MAS ^{27}Al de la gehlénite à 17,6 et 9,4 Tesla. ($\nu_{\text{rot}} = 33\text{kHz}$)

On observe sur le spectre acquis à 17,6 Tesla un massif regroupant plusieurs composantes correspondant à la gamme de déplacement chimique (+55 à +90 ppm) attendue pour des aluminiums en sites tétraédriques. Hormis le pic fin visible sur le flan gauche des deux spectres MAS, on observe un certain nombre de discontinuités qui ne permettent pas de séparer les différentes contributions. Le pic fin correspond à un aluminium dans un environnement très symétrique donc très probablement en site T_1 (proche d'un tétraèdre régulier). Ce pic fin a également été signalé par Trumeau [19] et attribué, par comparaison aux valeurs de déplacement chimique rapportées pour l'aluminate de calcium CaAl_2O_4 [26], à l'espèce $\text{Q}^4(0\text{Si})$.

Pour tenter de séparer les différentes contributions du massif, nous avons réalisé une expérience MQ-MAS ^{27}Al . Cette expérience fournit un spectre à 2 dimensions, corrélant une dimension MAS correspondant au spectre classique, à une dimension dite isotrope dans laquelle on s'affranchit de l'élargissement quadripolaire. L'élargissement résiduel dans la dimension isotrope étant faible et gaussien, on distingue généralement beaucoup mieux les différentes contributions.

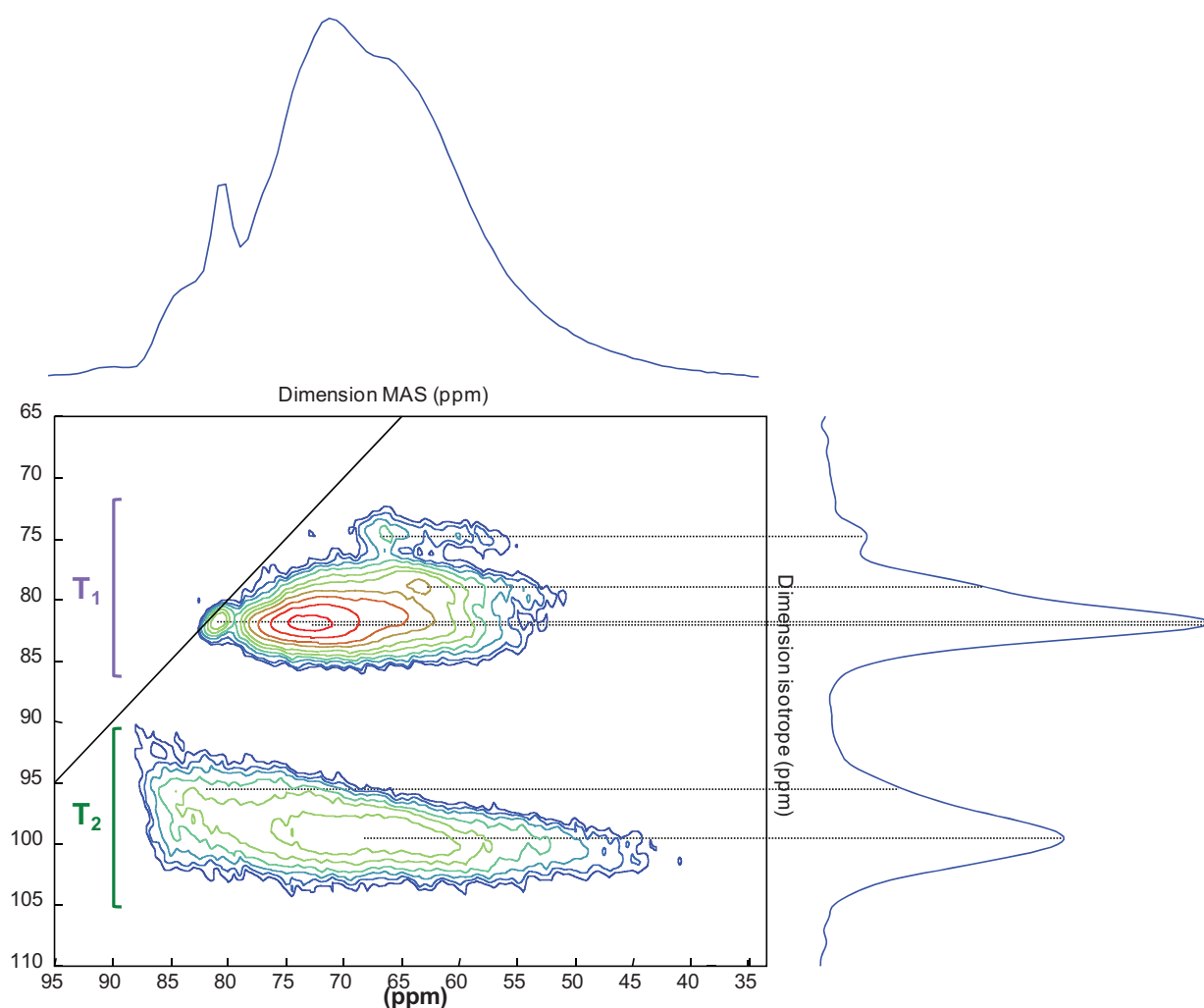


Figure IV.12 : Spectre MQ-MAS RMN ^{27}Al de la gehlénite à 17,6 Tesla. ($\nu_{\text{rot}} = 33\text{kHz}$)

La Figure IV.12 montre le spectre MQ-MAS ^{27}Al obtenu pour la gehlénite à 17,6 Tesla. Sont également représentées la diagonale (axe CS) ainsi que les projections sur les deux axes. La projection sur la dimension MAS correspond assez bien au spectre MAS acquis avec une simple impulsion, ce qui tend à prouver que les irradiations utilisées ont permis d'exciter l'ensemble des sites malgré leur différences de couplage quadripolaire.

Sur la carte à deux dimensions, on distingue très clairement deux massifs que nous attribuons aux sites T_1 (espèces Q^4) et T_2 (espèces Q^3). En effet, la présence d'un oxygène non pontant dans la première sphère de coordination des aluminiums et donc son degré de coordination influence fortement le déplacement chimique de ce noyau. La présence de quatre oxygènes pontants sur le site T_1 a pour effet d'augmenter l'écrantage sur l'aluminium : son signal est donc déplacé vers les faibles déplacements chimiques.

Comme attendus, deux environnements distincts, bien que fortement recouvrants, sont visibles sur le spectre MQ-MAS pour les aluminiums en site tétraédrique T_2 . Ils correspondent vraisemblablement aux espèces $Q^3(1\text{Si})$ et $Q^3(0\text{Si})$ ce qui confirme les résultats obtenus précédemment par RMN MAS du silicium-29. Les épaulements apparaissant sur la projection dans la dimension isotrope des sites T_1 nous permettent de distinguer quatre espèces $Q^4(m\text{Si})$ (m compris entre 0 et 4) sur les cinq potentiellement présentes. On notera que le pic fin attribué à l'unité $Q^4(0\text{Si})$ appartient bien au massif associé aux sites T_1 .

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre III, l'efficacité de l'irradiation dans une expérience ^{27}Al MQ-MAS dépend de la constante de couplage quadripolaire. Ainsi un spectre à plusieurs composantes n'est pas directement quantitatif. Néanmoins, elle constitue une expérience essentielle pour extraire, par la simulation les paramètres RMN de chaque site : déplacement chimique isotrope, constante de couplage quadripolaire, ainsi que leurs distributions respectives. Dans notre cas, la simulation est très complexe étant donné le nombre important de sites et le fort recouvrement de leur signal.

Afin de contraindre la simulation et ainsi réduire l'incertitude sur les paramètres affinés, des expériences d'édition ont été effectuées sur la gehlénite. Ces expériences, en filtrant les contributions de certaines espèces, vont permettre de simplifier les spectres et d'apporter à la simulation un ensemble de données supplémentaires.

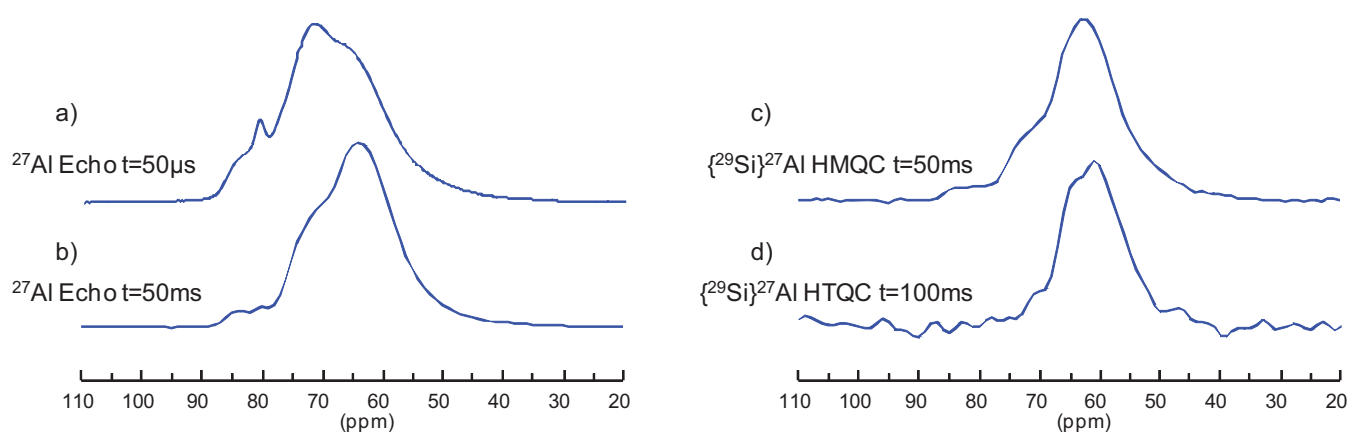


Figure IV.13 : Série de spectres RMN Echo MAS ^{27}Al pour différents temps d'écho (a) (b), Spectre $\{^{29}\text{Si}\}^{27}\text{Al}$ HMQC double (c) et triple quanta (d) de la gehlénite.

Les spectres visibles sur la Figure IV.13 (a) (b) ont été acquis par la séquence d'écho de Hahn [27]. Cette séquence d'impulsion permet principalement de refocaliser les interactions de déplacements chimiques. Le signal n'est ainsi modulé que par les termes de couplages J et dipolaire. La forte dépendance de l'efficacité de la séquence au temps de relaxation transversale expérimental (T_2') associé à chaque site, conduit à une perte de signal d'autant plus rapide que ce temps de relaxation est court. Cette séquence appliquée à notre système pour différents temps d'écho va ainsi nous permettre d'éliminer des spectres les espèces ayant les temps de relaxation T_2' les plus courts.

Les espèces $\text{Q}^n(\text{mSi})$ présentes dans la gehlénite ont également été filtrées par la nature de leur liaison. Les expériences $\{^{29}\text{Si}\}^{27}\text{Al}$ HMQC visibles sur la Figure IV.13 vont nous permettre de sélectionner les aluminiums connectés respectivement à au moins un silicium par une liaison Al-O-Si (c) ou au moins deux siliciums (d).

IV. 3. b. ii. Attribution et quantification des espèces aluminium dans la gehlénite

Les simulations ont été effectuées simultanément sur la totalité des spectres acquis sur la gehlénite. Il s'agit d'ajuster les grandeurs caractéristiques pour chaque contribution (δ_{iso} , C_Q , intensité,...) en tenant compte de la spécificité des différentes expériences et finalement d'obtenir un jeu de paramètres qui rend compte de l'ensemble des spectres. La Figure IV.14 montre le résultat de la simulation réalisée sur les spectres RMN MAS et MQ-MAS ^{27}Al de la gehlénite acquis à 17,6 Tesla. Les grandeurs caractéristiques de chaque contribution obtenues par cette simulation sont visibles dans le Tableau IV.7.

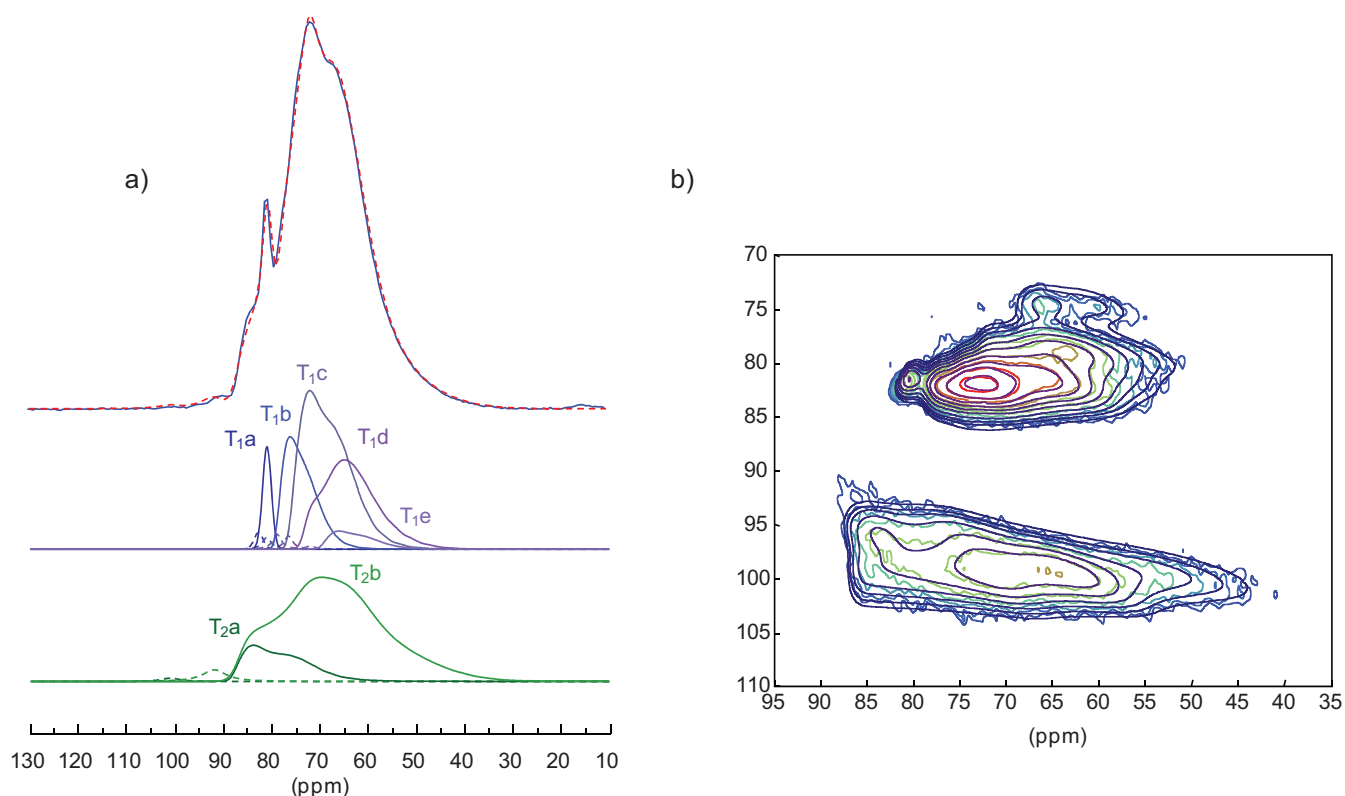


Figure IV.14 : Simulation réalisée des spectres RMN MAS et MQ-MAS ^{27}Al de la gehlénite acquis à 17,6 Tesla. Les bandes de rotation des différentes composantes sont représentées en pointillés.

Site	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	Proportion (%)	T_2 relaxation (ms)
T _{1a}	82,5	1,75	3	9(1)
T _{1b}	79,2	5,82	11	21(1)
T _{1c}	76,7	7,27	24	28(1)
T _{1d}	73,4	7,59	16	47(2)
T _{1e}	70,2	6,89	3	86(12)
T _{2a}	89,4	8,31	7	38(2)
T _{2b}	87,7	10,7	36	12(2)

Tableau IV.7 : Paramètres RMN MAS ^{27}Al et quantification des espèces présentes dans la gehlénite (Simulation du spectre MAS acquis à 17,6 Tesla).

Les incertitudes issues de la simulation sur les valeurs des paramètres δ_{iso} et C_Q (excepté pour le site T_{1a}) sont respectivement de 1,5 ppm et 2 MHz.

On retrouve sur la simulation du spectre MAS les deux contributions de l'aluminium en site tétraédrique T₂ (site T_{2a} et T_{2b}). Les cinq environnements attendus pour l'aluminium en site T₁ (unités

$Q^4(mSi)$ m variant de 0 à 4) sont également visibles sur la simulation donnant lieu à cinq raies fortement convoluées.

Les simulations des spectres $\{^{29}Si\}^{27}Al$ HMQC et des spectres d'écho pour différentes valeurs de τ (Figure IV.15) vont nous permettre d'effectuer l'attribution des différentes composantes.

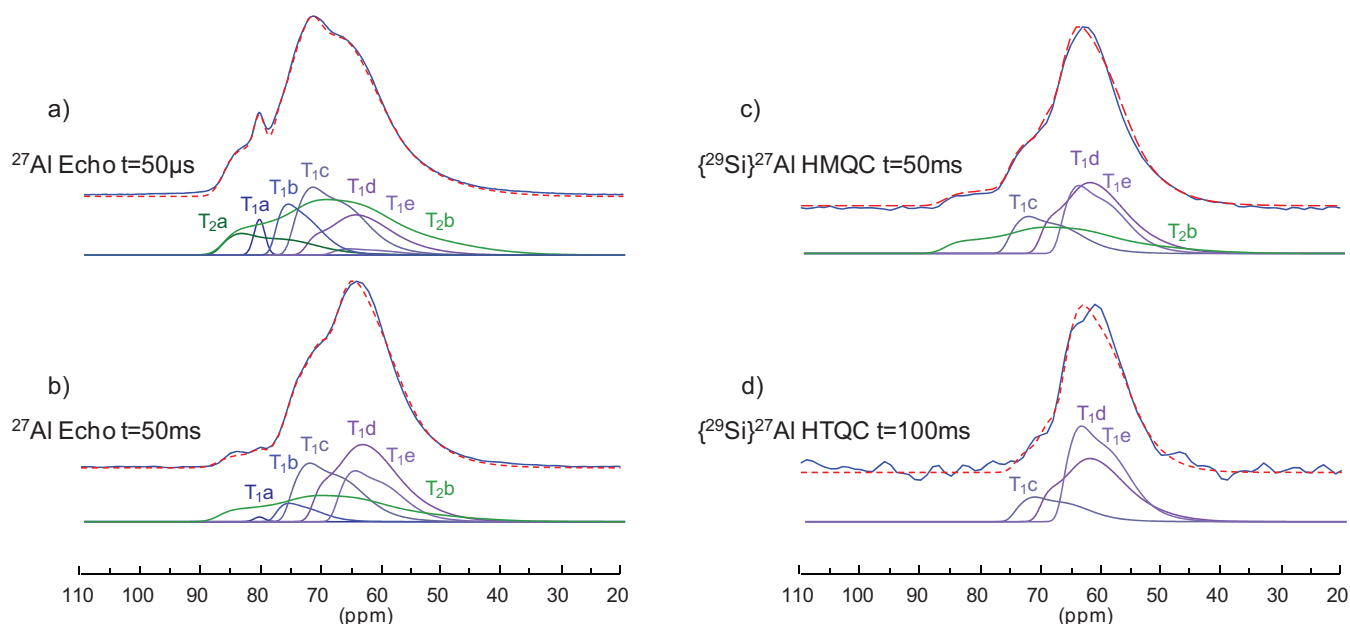


Figure IV.15 : Simulations des spectres $\{^{29}Si\}^{27}Al$ HMQC filtrés double (c) et triple (d) quanta et spectres d'écho.

Comme évoqué précédemment, l'expérience $\{^{29}Si\}^{27}Al$ HMQC filtré double quanta permet de sélectionner les unités Q^n reliées à au moins un silicium via une liaison chimique Al-O-Si, soit les espèces $Q^n(mSi)$ avec m prenant une valeur entière comprise entre 1 et n . Les unités qui ne possèdent pas de couplage scalaire $J^2_{(Al-O-Si)}$ ne donneront aucun signal sur le spectre. De la même façon un filtrage triple quanta conduit à la disparition des pics attribuables aux unités Q^n reliées à un ou aucun silicium.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux raies T_{2a} et T_{2b} signant les aluminiums en coordinance tétraédrique possédant un oxygène non pontant dans leur première sphère de coordination (espèce Q^3). Seule la contribution T_{2b} est nécessaire à la simulation du spectre $\{^{29}Si\}^{27}Al$ HMQC filtré double quanta (Figure IV.15(c)) signifiant que l'unité associée à la contribution T_{2a} ne présente pas de liaison chimique Al-O-Si. La même expérience avec application d'un filtrage triple quanta conduit à la disparition des deux contributions T_2 (Figure IV.15(d)) indiquant qu'aucun aluminium en site tétraédrique T_2 ne se trouve lié à deux siliciums via un oxygène pontant. En corrélant ces observations à la Figure IV.9 présentant les unités Q^3 attendues dans la gehlénite, les pics T_{2a} et T_{2b} peuvent être, sans ambiguïté, attribués respectivement aux espèces $Q^3(0Si)$ et $Q^3(1Si)$.

L'attribution du pic fin (site T_{1a}), visible sur le spectre MAS, à l'espèce Q⁴(0Si) a déjà été discutée. La disparition de cette contribution sur le spectre {²⁹Si}²⁷Al HMQC filtré double quanta permet de confirmer cette assignation. La disparition du site T_{1b} sur le spectre {²⁹Si}²⁷Al HMQC filtré triple quanta indique que l'unité associée ne possède qu'une liaison chimique Al-O-Si. Cette contribution peut ainsi être attribuée à l'espèce Q⁴(1Si). On notera que la disparition inattendue de cette espèce sur le spectre {²⁹Si}²⁷Al HMQC filtré double quanta est due à la courte durée de son temps de relaxation T₂ (Tableau IV.7).

A notre connaissance, peu de données expérimentales ont été reportées dans la littérature concernant l'effet d'une substitution Al/Si en seconde sphère de coordination sur la valeur δ_{iso} des espèces Qⁿ(mSi). Seul Müller *et al.* [28] ont observé des gammes de déplacement chimique distinctes pour des unités AlO₄ liés par tous les sommets à différents tétraèdres TO₄ (T=Al,Si,P). Toutefois, une étude plus récente portant sur la description de la structure de différents verres d'aluminosilicate de calcium [29] montre que l'ajout de silice dans le réseau vitreux conduit à une forte diminution du déplacement chimique isotropique des unités AlO₄ majoritaires dans ce système. Ceci est en parfait accord avec la variation de déplacement chimique mesurée pour les espèces Q³(0Si) et Q³(1Si) (site T_{2a} et T_{2b}) et nous permet d'attribuer les sites T_{1c}, T_{1d} et T_{1e} aux espèces Q⁴(2Si), Q⁴(3Si) et Q⁴(4Si).

La perte de signal visible sur le flanc gauche des spectres d'écho (fort déplacement chimique) pour un temps τ passant de 50μs à 50ms (Figure IV.15 (c) et (d)) semble confirmer nos attributions. En effet cette chute du signal pourrait traduire l'existence de forts couplages dipolaires entre le noyau sondé et ses proches voisins. La proximité spatiale de deux aluminiums engendrant des couplages dipolaires plus importants que ceux liés à une interaction entre un aluminium et un silicium, la perte du signal devrait intervenir pour les espèces les plus alumineuses. Sur la Figure IV.15 (c) et (d) on observe bien une diminution des intensités des sites T_{1a}, T_{1b}, T_{2a} et T_{2b} soit des aluminiums en sites tétraédriques ayant au minimum deux aluminiums dans leur seconde sphère de coordination (voir Tableau IV.8).

Finalement, afin de valider le modèle proposé précédemment, une simulation combinée des spectres RMN MAS ²⁷Al acquis à 9,4 et 17,6 Tesla a été effectuée. Comme le montre la Figure IV.16. présentant la superposition des spectres expérimentaux et des spectres simulés (en rouge), le résultat est plutôt satisfaisant. Le Tableau IV.8 rassemble le jeu de paramètres obtenu par cette simulation pour les différents sites ainsi que leur attribution respective.

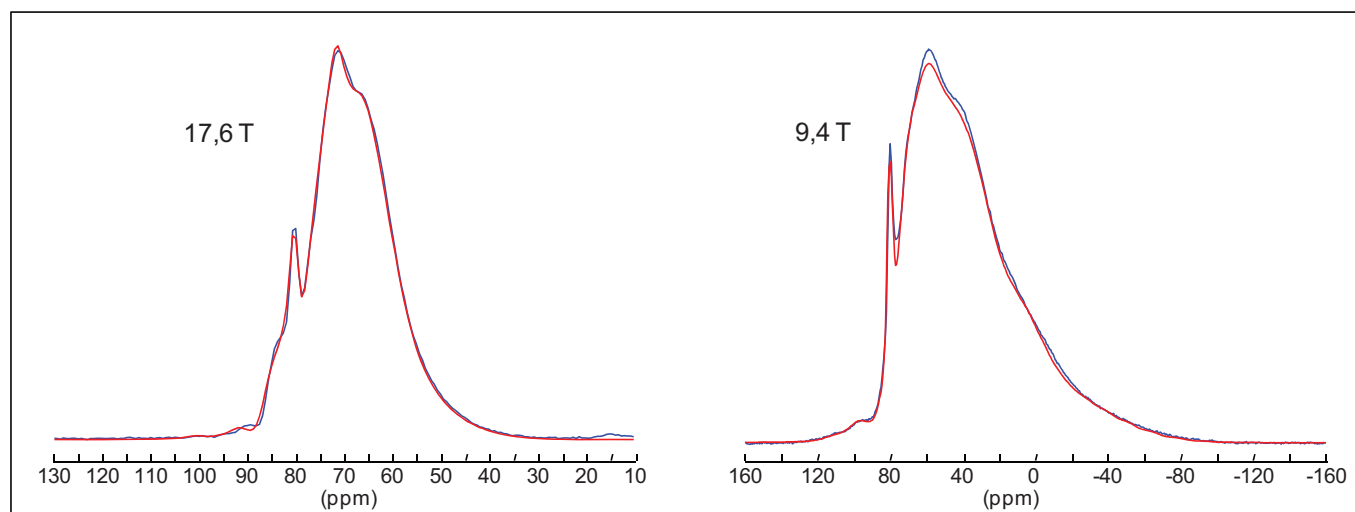


Figure IV.16 : Simulations des spectres RMN MAS ^{27}Al acquis à 9,4 et 17,6 T obtenues par un jeu de paramètres identiques. ($\nu_{\text{rot}} = 33\text{kHz}$)

	Espèce	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	Proportion (%)
T _{1a}	Q ⁴ (0Si)	81,7(8)	2,00(25)	2
T _{1b}	Q ⁴ (1Si)	79,5(3)	6,00(18)	9
T _{1c}	Q ⁴ (2Si)	77,5(8)	6,70(57)	15
T _{1d}	Q ⁴ (3Si)	74,0(6)	7,50(9)	12
T _{1e}	Q ⁴ (4Si)	69,5(7)	7,10(21)	9
T _{2a}	Q ³ (0Si)	89,0(4)	8,50(19)	7
T _{2b}	Q ³ (1Si)	87,5(2)	10,50(20)	46

Tableau IV.8 : Paramètres RMN MAS ^{27}Al et quantification des espèces Qⁿ(mSi) dans la gehlénite (Simulation combinée des spectres MAS acquis à 17,6 et 9,4 Tesla).

Les incertitudes données dans le Tableau IV.8 traduisent l'écart entre la simulation combinée des spectres acquis à deux champs et celle obtenue sur le spectre RMN MAS ^{27}Al à 17,6 Tesla. Cet écart est relativement faible concernant les valeurs de δ_{iso} et de C_Q confortant ainsi nos résultats mais reste significatif sur la proportion des espèces Qⁿ(mSi). Ces différences sur la quantification sont essentiellement dues aux forts recouvrements des différentes composantes et aux corrélations importantes entre les paramètres ajustables. Il est nécessaire de garder à l'esprit qu'il s'agit là d'une proposition basée sur un certain nombre d'approximations (phasage du spectre, choix de la ligne de base et du modèle pour simuler les pics,...). Toutefois le bon accord entre les simulations effectuées sur la totalité des spectres acquis sur la gehlénite permet de valider les résultats obtenus.

Les espèces $Q^3(0Si)$ et $Q^3(1Si)$ présentent des constantes de couplage quadripolaire plus importantes que les espèces $Q^4(mSi)$ reflétant la faible symétrie du site T_2 . Inversement, la faible valeur de C_Q obtenue pour le site $Q^4(0Si)$ s'explique par un environnement très symétrique. En effet, pour cette espèce, l'aluminium occupe le site tétraédrique T_1 et possède quatre liaisons Al-O-Al de longueurs identiques.

Comme observé par diffraction neutronique, la quantification des différentes contributions montre un partage de l'aluminium en proportion pratiquement identique (47-53) entre les sites T_1 et T_2 .

IV. 3. c. Répartition des espèces aluminium et silicium dans la gehlénite

Les résultats obtenus sur la répartition des espèces aluminium et silicium dans la gehlénite sont rassemblés dans le Tableau IV.9 en tenant compte de la multiplicité des sites tétraédriques T_1 et T_2 . Les proportions des espèces $Q^4(mSi)$ ($0 \leq m \leq 4$), uniquement observables par RMN de l'aluminium-27, proviennent de la quantification des sites T_1 (Tableau IV.8) normalisée à 100. Le calcul des proportions des unités Q^3 est effectué en tenant compte des pourcentages relatifs entre espèces obtenus par RMN ^{29}Si ($Q^3(3Al)/Q^3(2Al)$ égale à 9) et RMN ^{27}Al ($Q^3(1Si)/Q^3(0Si)$ égale à 6,6) et en normalisant à 100.

	Espèce		Proportion expérimentale (%)		Répartition aléatoire
			RMN ^{27}Al	RMN ^{29}Si	
Site tétraédrique T_1	$Q^4(0Si)$	$AlAl_4$	4		6,25
	$Q^4(1Si)$	$AlSiAl_3$	19		25
	$Q^4(2Si)$	$AlSi_2Al_2$	32		37,5
	$Q^4(3Si)$	$AlSi_3Al$	26		25
	$Q^4(4Si)$	$AlSi_4$	19		6,25
Site tétraédrique T_2	$Q^3(2Al)$	$SiAl_2Si$		9	25
	$Q^3(3Al)/Q^3(1Si)$	$SiAl_3/AlSiAl_2$		79	50
	$Q^3(0Si)$	$AlAl_3$	12		25

Tableau IV.9 : répartition des espèces aluminium et silicium dans la gehlénite observée par RMN ^{29}Si et ^{27}Al . Proportion de ces différentes espèces dans le cas d'une distribution aléatoire.

L'existence de l'espèce $Q^3(2Al)$ observée par RMN du silicium-29 impose la présence de l'espèce $Q^3(0Si)$ dans les mêmes proportions afin de conserver la stœchiométrie de la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$). La

quantification donne des valeurs relativement proches pour ces deux espèces qui représentent chacune vraisemblablement $10 \pm 2\%$ des tétraèdres T_2 .

L'observation de l'espèce $Q^3(0Si)$ dans la gehlénite où les sites tétraédriques T_2 sont occupés pour moitié par des atomes d'aluminium et de silicium ($Si/Al=1$), est une violation de la règle de Löwenstein [30]. En effet, cette règle interdit la connexion de deux aluminiums en site tétraédrique via un oxygène pontant, l'un des tétraèdres devant être occupé par un silicium ou un autre ion à l'électrovalence supérieure ou égale à quatre. Si deux aluminiums sont voisins au même oxygène, au moins l'un d'entre eux doit avoir une coordinence supérieure à quatre (Al^V ou Al^{VI}). L'espèce $Q^3(0Si)$ qui représente un aluminium en coordinance quatre lié à trois tétraèdres AlO_4 devrait ainsi être largement défavorisée.

Plusieurs exceptions à cette règle ont cependant été rapportées dans la littérature. On pourra citer les composés alumineux analogues à la sodalite qui sont entièrement formés d'un réseau de tétraèdres AlO_4 ou encore les aluminates d'alcalin et d'alcalino-terreux. Des liaisons $Al-O-Al$ ont également été observées dans la Bicchulite ($Ca_2(Al_2SiO_6)(OH)_2$) [31]. L'existence de ce type de liaisons dans la Bicchulite a récemment été contestée par certains auteurs [32] qui n'observent sur le spectre RMN MAS ^{29}Si de ce minéral qu'une seule raie centrée à 81,6 ppm et attribuable au site $Q^4(4Al)$. Ils concluent que la présence unique de cette espèce dans un réseau entièrement polymérisé indique une minimisation du nombre de liaison $Si-O-Si$ et $Al-O-Al$ en accord avec la règle de Löwenstein. Notons que ce composé peut-être obtenu par synthèse hydrothermale à partir de la gehlénite.

Il est intéressant de calculer, à partir d'une loi de distribution binomiale, les proportions de chaque espèce présente dans la gehlénite dans le cas d'une répartition aléatoire [24].

Pour le site tétraédrique T_1 , la probabilité P_n qu'un aluminium soit connecté à n silicium et $(4-n)$ aluminium peut être calculée par l'équation :

$$P_n = \frac{4! p^n (1-p)^{4-n}}{n! (4-n)!}$$

Où p est la probabilité qu'un silicium soit voisin d'un aluminium (égale à 0,5 dans le cas d'un modèle aléatoire)

Pour un atome occupant le site T_2 et connecté à soit trois aluminiums soit deux aluminiums et un silicium le calcul est simplifié et conduit aux valeurs visibles dans le Tableau IV.9.

La comparaison de ces valeurs à celles obtenues expérimentalement, montre clairement que la formation préférentielle de liaisons $Si-O-Al$ énergétiquement plus favorables que les liaisons $Al-O-Al$ ou

Si-O-Si conduit à une distribution non aléatoire des espèces dans la gehlénite. Les espèces AlSi_4 (19 contre 6,25% dans le cas d'une répartition aléatoire) et SiAl_3 (79 contre 50%) étant fortement privilégiées.

Au-delà d'une application stricte de la règle de Löwenstein, il est préférable de considérer que la mise en ordre des atomes de silicium et d'aluminium dans la structure de la gehlénite et plus généralement des aluminosilicates est régie par l'équilibre suivant :



Où ΔH représente l'enthalpie de mise en ordre.

La règle de Löwenstein se traduit ainsi par un ΔH très grand, déplaçant l'équilibre chimique vers la droite. Cette enthalpie a pu être évaluée par des études de thermochimie [33-34], des expériences RMN [35] ou encore par simulations informatiques [36] et estimée entre 29 et 135 kJ/mole (0,3 à 1,4eV) par paire de liaison Al-O-Si. Concernant les aluminosilicates de calcium, cette valeur a été déterminée par calorimétrie à 50,2 kJ/mole pour les composés cristallins et à 45,2 kJ/mole pour l'état vitreux.

Dans la gehlénite, la mise en ordre Al/Si s'effectue uniquement dans les paires de tétraèdres $\text{T}_2\text{-O-T}_2$. Ainsi, la population relative des atomes d'aluminium engagés dans les liaisons $\text{Al}_{\text{T}_2}\text{-O-Al}_{\text{T}_2}$, et par conséquence des siliciums formant les liaisons $\text{Si}_{\text{T}_2}\text{-O-Si}_{\text{T}_2}$, correspond directement à la probabilité de trouver une liaison Si-O-Si dans notre système. Cette probabilité notée $p_{\text{Si-Si}}$ et déterminée à 0,10 (proportion d'espèce $\text{Q}^3(1\text{Si})$) par simulation du spectre RMN MAS ^{29}Si , nous permet d'avoir accès à la valeur de ΔH à partir de la relation suivante [14] :

$$p_{\text{Si-Si}} = \text{Exp}\left(-\frac{\Delta H}{2k_B T}\right)$$

La valeur de l'enthalpie obtenue pour notre composé synthétisé à 1060°C est de 51 kJ/mole (0,516 eV) et rejoint parfaitement la valeur calculée par Thayaparam *et Al.* [14] sur ce même minéral (0,52 eV).

IV. 3. d. Effet de la substitution Al/Si dans la seconde sphère de coordination sur le δ_{iso} de l' ^{27}Al

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre III, la Résonance Magnétique Nucléaire nous permet de distinguer aisément les différentes coordinences de l'aluminium dans les solides cristallins. Par analogie avec les études menées par RMN ^{29}Si , la large gamme de déplacement chimique (~ 50 ppm à 80 ppm) observée pour l'aluminium tétra coordonné dans de nombreux aluminates ou aluminosilicates cristallins semble indiquer que l'écrantage de l'aluminium est fortement influencé par le degré de polymérisation des tétraèdres (présence d'oxygènes non pontants) et, dans une moindre mesure, par la

nature des atomes en seconde sphère de coordination (Al ou Si). Toutefois, la largeur importante des spectres RMN ^{27}Al induite par l'interaction quadripolaire rend difficile la discrimination de ces différents effets.

Dans une étude publiée en 1981, Mueller *et al.* [37] ont caractérisé une solution de tetraméthyle d'ammonium (TMA) par RMN de l'aluminium-27 afin de mettre en évidence l'influence de la seconde sphère de coordination sur l'écrantage de l'aluminium. Ces travaux ont montré que l'augmentation du degré de polymérisation des unités tétraédriques AlO_4 uniquement connectées à des siliciums conduit à un déplacement des pics du spectre RMN ^{27}Al d'environ -5 ppm (Tableau IV.10)

δ_{iso}	Espèce	
79,5	Q^0	Tétraèdre AlO_4 isolé
74,3	$\text{Q}^1(1\text{Si})$	Fin de chaîne
69,5	$\text{Q}^2(2\text{Si})$	Milieu de chaîne ou anneau
64,2	$\text{Q}^3(3\text{Si})$	Branchement de chaîne

Tableau IV.10 : déplacements chimiques des unités Q^n (n variant de 0 à 3) connectées à des siliciums observées sur une solution de TMA [37].

Cependant, à notre connaissance, aucune étude expérimentale n'a pu montrer l'influence d'une substitution Al/Si en seconde sphère de coordination sur la valeur δ_{iso} de l'aluminium-27.

L'étude couplée par diffraction des neutrons et RMN menée au cours de cette thèse et portant sur la répartition des espèces dans la gehlénite va nous permettre d'accéder à cette information pour les unités Q^4 . Les déplacements chimiques isotropiques de l'aluminium en coordinance tétraédrique connecté à m silicium (m variant de 0 à 4) sont reportés sur la Figure IV.17.

Afin d'appuyer ces données expérimentales, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) [ref] ont été effectués à partir du logiciel CASTEP [38]. Un bref descriptif de cette méthode est présenté dans le chapitre II.

Pour tenir compte de l'occupation mixte du site T_2 par des atomes de silicium et d'aluminium, une super maille comprenant douze mailles élémentaires (2 selon l'axe a, 2 selon l'axe b et 3 selon l'axe c soit 288 atomes au total) a été construite. On retrouve au centre de cette super maille un site T_1 soit une espèce $\text{Q}^4(\text{mSi})$ engendrant cinq configurations différentes pour chaque valeur de m ($0 \leq m \leq 4$). Les sites T_2 restants sont remplis de manière aléatoire tout en conservant la stœchiométrie de la gehlénite (tirage au sort sur $(24-m)$ atomes de silicium et $(20+m)$ atomes d'aluminium). Dans le but d'améliorer la statistique, ce tirage est répété cinq fois, donnant lieu à cinq structures différentes pour chaque espèce $\text{Q}^4(\text{mSi})$

occupant le centre de la super maille. Les structures ainsi définies sont relaxées avec des critères de convergence relativement peu contraignants afin de conserver des temps de calcul raisonnables (soit environ 3 semaines par structure).

Les paramètres RMN obtenus pour l'espèce centrale en site T_1 sont rassemblés dans le Tableau IV.11. Les points reportés sur la Figure IV.17. ont été obtenus en effectuant une statistique sur un ensemble de sites T_1 (600 sites) issus de 25 structures différentes (collaboration J. Yates).

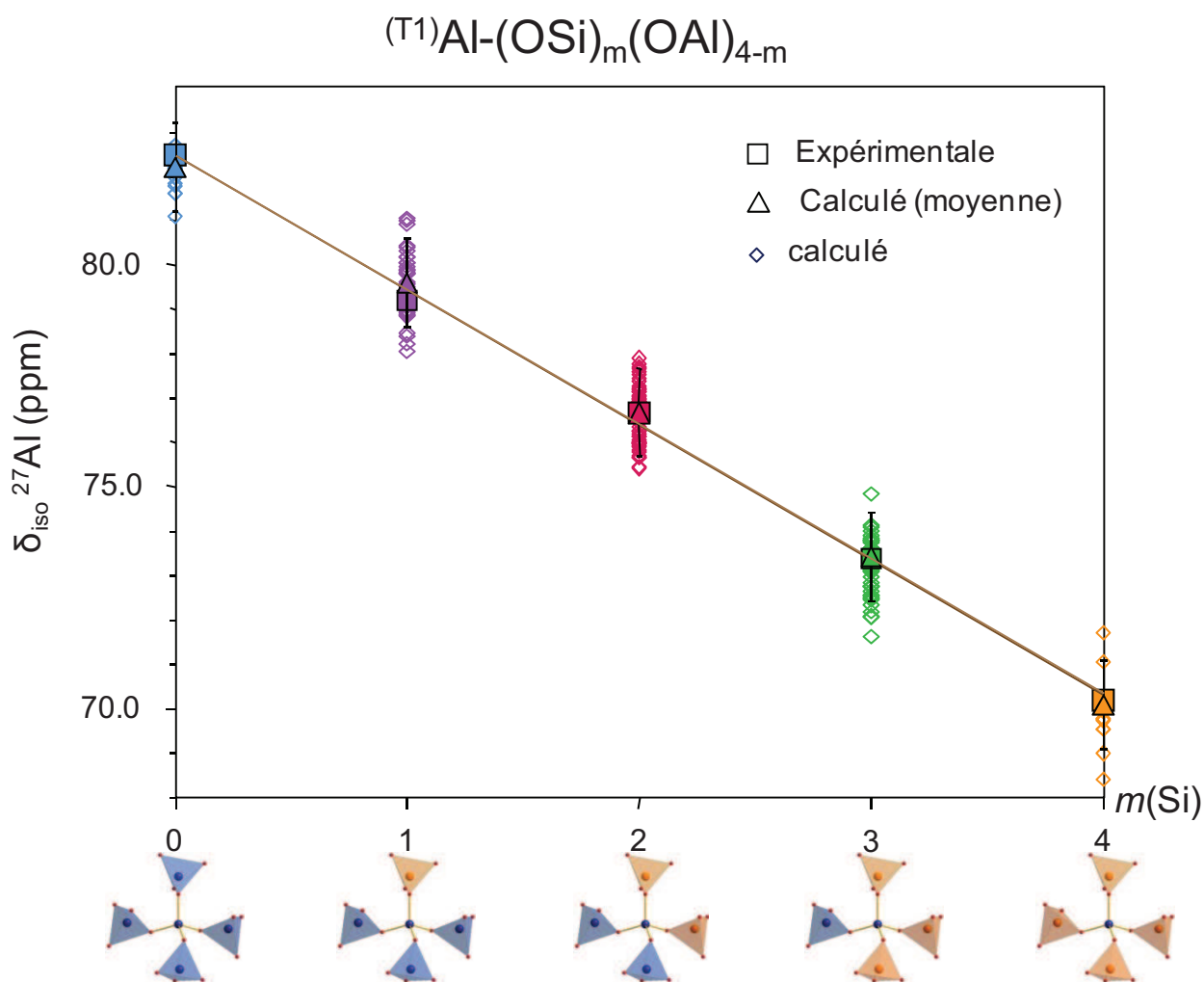


Figure IV.17 : Variation du déplacement chimique de l' ^{27}Al pour les espèces $Q^4(mSi)$ en fonction du nombre m de silicium dans la seconde sphère de coordination.

Espèce centrale (T_1)	m	δ_{iso} (5configurations)	δ_{iso} moyen	σ	C_Q (5configurations)	C_Q moyen	Σ
AlSi ₄	4	70,4 – 69,7 – 69,7 – 70,3 – 70,2	70,1	0,3	7,47 – 8,25 – 9,00 – 8,13 – 7,89	8,1	0,5
AlSi ₃ Al	3	73,4 – 73,7 – 74,5 – 74,2 – 74,5	74,1	0,4	7,29 – 7,82 – 6,79 – 9,23 – 7,63	7,8	0,8
AlSi ₂ Al ₂	2	75,3 – 75,9 – 76,5 – 76,3 – 77,2	76,2	0,6	7,67 – 8,75 – 6,60 – 8,14 – 8,74	8,0	0,8
AlSiAl ₃	1	78,3 – 79,1 – 80,3 – 79,4 – 80,0	79,4	0,7	7,33 – 7,45 – 6,32 – 8,77 – 8,44	7,7	0,9
AlAl ₄	0	81,3 – 82,4 – 82,3 – 82,4 – 82,5	82,2	0,4	2,58 – 4,49 – 3,05 – 0,89 – 2,82	2,8	1,2

Tableau IV.11 : déplacements chimiques et constantes de couplage quadripolaire des unités $Q^4(\text{mSi})$ (m variant de 0 à 4) calculés par DFT.

On observe sur la Figure IV.17 une diminution linéaire ($R^2 = 0,96$) du δ_{iso} ^{27}Al expérimental en fonction du nombre de silicium voisin m dans les espèces $Q^4(\text{mSi})$. Les variations de déplacement chimique sont de l'ordre de $-3 \pm 0,3$ ppm par atome d'aluminium substitué par un silicium dans la seconde sphère de coordination. Ces variations sont identiques pour les valeurs de δ_{iso} ^{27}Al calculés par DFT confirmant ainsi ce résultat.

Il est intéressant de noter que les valeurs de constante de couplage quadripolaire obtenues par le calcul (faible valeur à $2,8 \pm 1,2$ MHz pour AlAl₄ et autour de 8 MHz pour les quatre autres environnements) sont relativement proches de celles obtenues par simulation des spectres expérimentaux (Tableau IV.8).

IV. 4. Conclusion

Cette étude confirme que seul le site tétraédrique T_2 est occupé par des atomes de silicium et d'aluminium en égale proportion. Elle nous apporte surtout, par le couplage de techniques de caractérisation à longue (Diffraction des Neutrons) et courte (RMN) distance, une vision nouvelle sur la structure de la gehlénite.

La RMN MAS ^{29}Si nous a permis de montrer l'existence de liaisons Si-O-Si (et donc de liaisons Al-O-Al) dans ce composé. Leur proportion déterminée à 10% par déconvolution du spectre nous donne accès directement à l'enthalpie de mise en ordre Al/Si dans le système dont la valeur (51 kJ/mole à 1060°C) est en parfait accord avec celle obtenue par Thayaparam *et Al.* [14].

Peu de travaux portant sur l'étude de la structure locale d'aluminosilicates cristallins par RMN de ^{27}Al sont rapportés dans la littérature compte tenu de l'élargissement des spectres induit par l'interaction quadripolaire et par les forts recouvrements des sites présents. Par une simulation combinée de spectres RMN MAS et MQMAS ^{27}Al acquis à différents champs (9,4 et 17,6 tesla), nous avons pu déconvoluer les

sept composantes se rapportant aux différentes espèces attendues dans la gehlénite : cinq sites Q^4 de type $Al_{T1}-(OSi)_n(OAl)_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$) et deux sites Q^3 de type $Al_{T2}-(OSi)_n(OAl)_{3-n}$ ($n=0, 1$). Ces composantes ont pu être attribuées par la mise en œuvre d'expériences $\{^{29}Si\}^{27}Al$ INEPT et par le choix sélectif de temps d'écho permettant l'apparition sur les spectres de contraste entre les différentes espèces.

Ces résultats confortés par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité nous ont permis de quantifier pour la première fois l'influence d'une substitution Al/Si en seconde sphère de coordination sur la valeur δ_{iso} de l' ^{27}Al . La variation de déplacements chimiques $\Delta\delta_{iso}(^{27}Al)$ obtenue est d'environ -3 ppm par atome d'aluminium substitué par un silicium. Elle peut être rapprochée de la valeur bien connu de -5,5 ppm portant sur la variation du déplacement chimique isotropique du silicium occupant les espèces $Q^4(nAl)$ [39].

L'ensemble de ces résultats pourra s'avérer utile dans l'étude du désordre d'aluminosilicates vitreux. Ces résultats serviront également de base à l'étude de la substitution aluminium/bore dans la gehlénite développée dans le chapitre V.

Références bibliographiques

- (1) Warren, B. E. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1930**, 74, 131.
- (2) Korczak, P.; Raaz, F. *Anzeiger der Oesterreichischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse* **1967**, 104, 383.
- (3) Kimata, M.; Ii, N. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* **1982**, 144, 254.
- (4) Swainson, I. P.; Dove, M. T.; Schmahl, W. W.; Putnis, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **1992**, 19, 185.
- (5) Malinovskii, Y. A.; Panina, Z. V. *Kristallografiya* **1996**, 41, 240.
- (6) Raaz, F. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse* **1930**, 139, 645.
- (7) Sigalovskaya, Y. I.; Nosik, Y. Z.; Tovbis, A. B. *Kristallografiya* **1989**, 34, 316.
- (8) Peng, L. M.; Ren, G.; Dudarev, S. L.; Whelan, M. J. *Acta Crystallographica Section A* **1996**, 52, 257.
- (9) *International tables for crystallography*; Prince, E., Ed.; Kluwer Academic publishers: Dordrecht/Boston/London, 2004; Vol. C.
- (10) Rodriguezcarvajal, J. *Physica B* **1993**, 192, 55.
- (11) Lebail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- (12) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, 41, 244.
- (13) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751.
- (14) Thayaparam, S.; Dove, M. T.; Heine, V. *Physics and Chemistry of Minerals* **1994**, 21, 110.
- (15) Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates*; Springer: Berlin, 1985.
- (16) Robinson, K.; Gibbs, G. V.; Ribbe, P. H. *Science* **1971**, 172, 567.
- (17) Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653.
- (18) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40, 70.
- (19) Trumeau, D., Université d'Orléans, 1996.
- (20) Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E.; Henderson, D. M. *American Mineralogist* **1983**, 68, 1206.
- (21) Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 4889.
- (22) Magi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88, 1518.
- (23) Thomas, J. M.; Klinowski, J.; Ramdas, S.; Hunter, B. K.; Tennakoon, D. T. B. *Chemical Physics Letters* **1983**, 102, 158.
- (24) Engelhardt, G.; Michel, D. *High resolution solid-state NMR of silicate and zeolites*; Wiley ed.: New York, 1987.
- (25) Florian, P.; Fayon, F.; Massiot, D. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 2562.
- (26) Skibsted, J.; Henderson, E.; Jakobsen, H. J. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1013.
- (27) Hahn, E. L. *Physical Review* **1950**, 80, 580.
- (28) Muller, D.; Gessner, W.; Samoson, A.; Lippmaa, E.; Scheler, G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1986**, 1277.
- (29) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Chemical Geology* **2006**, 229, 173.
- (30) Loewenstein, W. *American Mineralogist* **1954**, 39, 92.
- (31) Sahl, K. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1980**, 152, 13.
- (32) Dann, S. E.; Mead, P. J.; Weller, M. T. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 1427.
- (33) Navrotsky, A.; Peraudeau, G.; McMillan, P.; Coutures, J. P. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1982**, 46, 2039.

- (34) Navrotsky, A.; Geisinger, K. L.; McMillan, P.; Gibbs, G. V. *Physics and Chemistry of Minerals* **1985**, *11*, 284.
- (35) Dubinsky, E. V.; Stebbins, J. F. *American Mineralogist* **2006**, *91*, 753.
- (36) Thayaparam, S.; Heine, V.; Dove, M. T.; Hammonds, K. D. *Physics and Chemistry of Minerals* **1996**, *23*, 127.
- (37) Mueller, D.; Hoebbel, D.; Gessner, W. *Chemical Physics Letters* **1981**, *84*, 25.
- (38) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2005**, *220*, 567.
- (39) Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M.; Engelhardt, G. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4992.

Chapitre V : Evolution structurale de la gehlénite substituée au bore

Les mécanismes de substitution sur les sites cationiques de la mélilite sont souvent complexes [1-2] et imposent généralement une réorganisation du réseau cristallin [3]. Malgré l'intérêt que peut présenter la gehlénite substituée au bore dans les domaines de l'industrie verrière et de la minéralogie, peu de travaux font référence à l'étude du système binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ dans la littérature [4].

Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier le mécanisme de substitution Al/B dans la gehlénite. Pour ce faire, des céramiques polycristallines de gehlénite substituée au bore, de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$), ont été synthétisés par recristallisation de verres de même composition. L'évolution structurale de ces composés sera caractérisée par affinements Rietveld de données collectées par diffraction sur poudre des rayons X et des neutrons. Finalement, des observations effectuées par RMN MAS ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B nous permettront de compléter cette étude.

V. 1. Synthèse de la gehlénite substituée au bore ($\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$)

V. 1. a. Mode opératoire

Des échantillons de gehlénite substituée au bore de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ (x variant de 0 à 2 par pas de 0,2) ont été synthétisés par recristallisation de verres de même composition étudiés précédemment (cf. chapitre III). La température de recuit a été ajustée pour chaque composition et fixée à 100°C au dessus de la température de cristallisation déterminée par analyse thermique (Tableau V.1). La durée des traitements thermiques a été définie à 3h. Des traitements thermiques menés à différentes températures et à des temps de recuit beaucoup plus importants (plusieurs jours) ne montrent aucune différence. Le protocole utilisé est donc suffisant pour obtenir des échantillons parfaitement cristallisés. De plus, des études de cristallisation effectuées par diffraction des rayons X *in situ* en température sur les verres de différentes compositions indiquent que la gehlénite substituée au bore cristallise rapidement au dessus de la température de cristallisation (augmentation et stabilisation rapide de l'intensité des réflexions au-dessus de T_C). Ce constat rejoint les travaux de Marotta *et al.* [5] portant sur la cinétique de cristallisation d'un verre de composition gehlénite.

substitution (%)	T de recuit (°C)	composition	Composition en oxyde (% molaire)			
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
0	1060	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	50	25	25	0
10	1025	Ca ₂ Al _{1,8} B _{0,2} SiO ₇	50	25	22,5	2,5
20	995	Ca ₂ Al _{1,6} B _{0,4} SiO ₇	50	25	20	5
30	985	Ca ₂ Al _{1,4} B _{0,6} SiO ₇	50	25	17,5	7,5
40	965	Ca ₂ Al _{1,2} B _{0,8} SiO ₇	50	25	15	10
50	955	Ca ₂ AlBSiO ₇	50	25	12,5	12,5
60	920	Ca ₂ Al _{0,8} B _{1,2} SiO ₇	50	25	10	15
70	940	Ca ₂ Al _{0,6} B _{1,4} SiO ₇	50	25	7,5	17,5
80	955	Ca ₂ Al _{0,4} B _{1,6} SiO ₇	50	25	5	20
90	945	Ca ₂ Al _{0,2} B _{1,8} SiO ₇	50	25	2,5	22,5
100	940	Ca ₂ B ₂ SiO ₇	50	25	0	25

Tableau V.1 : Compositions molaires théoriques des composés de gehlénite substituée au bore (Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇) et températures de recuit utilisées.

V. 1. b. Enrichissement isotopique en Bore-11

En milieu naturel, le bore se trouve sous deux formes isotopiques stables et de masses atomiques égales à 10 et 11 u [6] et dont les abondances naturelles sont respectivement de 20% et 80%. Compte tenu de sa forte section efficace d'absorption pour les neutrons ($\sigma_{\text{abs}} = 3835(9)$ barn pour le ¹⁰B contre 0,0055(33) barn pour le ¹¹B), le Bore 10 est communément utilisé en tant qu'absorbeur de neutrons sur les lignes expérimentales des grands instruments. Il joue ainsi, sous forme de nitrure de bore, le rôle de bouclier contre les radiations.

Cette propriété devient cependant un inconvénient majeur si l'on souhaite collecter des diffractogrammes neutroniques sur des échantillons contenant de fortes proportions de bore comme c'est le cas dans notre étude. Afin de pallier à cette difficulté, les échantillons présentant des taux de substitution supérieurs à 50% ont été synthétisés selon le même protocole mais à partir d'oxyde de bore enrichi à 99,62% en ¹¹B (Euriso-top - Saclay). Le Tableau V.2 présente les coefficients d'absorption linéaire des échantillons de Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇ avec ou sans enrichissement isotopique en ¹¹B.

formulation	Coefficient d'absorption linéaire (cm ⁻¹)	
	Composés non enrichis	Composés enrichis en ¹¹ B
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	0,006	
Ca ₂ Al _{1,8} B _{0,2} SiO ₇	0,57	
Ca ₂ Al _{1,6} B _{0,4} SiO ₇	1,147	
Ca ₂ Al _{1,4} B _{0,6} SiO ₇	1,738	
Ca ₂ Al _{1,2} B _{0,8} SiO ₇	2,344	
Ca ₂ AlBSiO ₇	2,966	0,006
Ca ₂ Al _{0,8} B _{1,2} SiO ₇	3,603	0,006
Ca ₂ Al _{0,6} B _{1,4} SiO ₇	4,256	0,006
Ca ₂ Al _{0,4} B _{1,6} SiO ₇	4,926	0,007
Ca ₂ Al _{0,2} B _{1,8} SiO ₇	5,614	0,007
Ca ₂ B ₂ SiO ₇	6,319	0,007

Tableau V.2 : Coefficient d'absorption linéaire μ (cm⁻¹) des composés Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇ (0 ≤ x ≤ 2) obtenus avec du bore naturel ou enrichis au ¹¹B. Pour les calculs un taux de compacité de 60% de la poudre a été pris en compte.

L'oxyde de bore étant réactif à l'air, les échantillons sont élaborés à partir de verres de B₂O₃ préalablement obtenus par trempe à 600°C et introduits dans une boîte à gants pour les pesées.

V. 1. c. Contrôle de la pureté des échantillons

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases formées après traitement thermique. La figure V.1 montre les diffractogrammes obtenus pour une gehlénite faiblement et fortement substituée (respectivement Ca₂Al_{1,6}B_{0,4}O₇ et Ca₂Al_{0,4}B_{1,6}O₇).

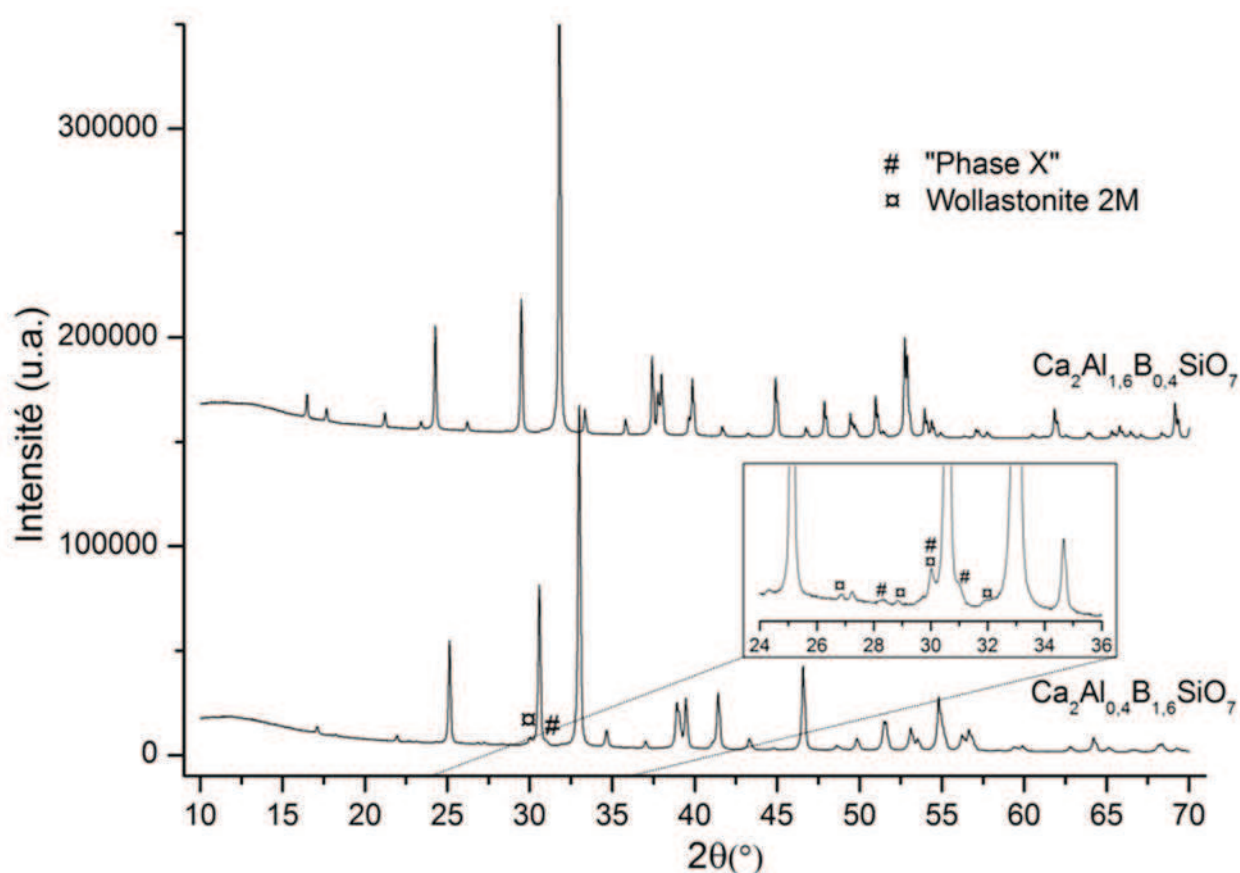


Figure V.1 : Diffractogrammes de rayons X acquis sur les composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{SiO}_7$ et $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.4}\text{B}_{1.6}\text{SiO}_7$ montrant la présence d'impuretés pour les forts taux de substitution. Les réflexions sans symbole correspondent à la gehlénite substituée au bore.

Pour des taux de substitution compris entre 10 et 70%, seule une phase isostructurale avec la gehlénite et présentant un déplacement continu des pics de Bragg vers les hauts angles est identifiée. Comme observé par analyse thermique (cf. § III.3), il semble en revanche difficile d'obtenir la cristallisation de la gehlénite au bore sans formation de phases secondaires pour des taux de substitution supérieurs à 70%.

Les diffractogrammes acquis sur les composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.6}\text{B}_{1.4}\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.4}\text{B}_{1.6}\text{O}_7$ (Figure V.1) et $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.2}\text{B}_{1.8}\text{O}_7$ montrent la présence en faible quantité d'impuretés incluant les phases wollastonite 2M (fiche JCPDS n°84-0655) [7], pseudowollastonite (fiche JCPDS n°89-6463) [8] ainsi qu'une phase répertoriée sous le nom de "Phase X" dans les travaux de Bauer [4] et non référencée dans la base de données ICDD. Les résultats des identifications de phases effectuées après synthèse sont rassemblés dans le tableau suivant :

substitution (%)	composition	Identification des phases	
		Phase majoritaire	Impuretés
0	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Gehlénite	Aucune
10	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Aucune
20	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Aucune
30	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,4}\text{B}_{0,6}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Aucune
40	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,2}\text{B}_{0,8}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Aucune
50	$\text{Ca}_2\text{AlBSiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Aucune
60	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,8}\text{B}_{1,2}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Aucune
70	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,6}\text{B}_{1,4}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Phase X, Wollastonite 2M
80	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Phase X, Wollastonite 2M
90	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$	Gehlénite substituée au bore	Phase X, Wollastonite 2M, Pseudowollastonite

Tableau V.3 : Identification des phases présentes dans les composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$) cristallisés à partir du verre.

Conformément aux travaux de Bauer et Tarney *et al.* [4,9], nos tentatives de synthèse de la gehlénite totalement substituée au bore ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_7$) sans présence importante de phases secondaires se sont avérées infructueuses. Les diffractogrammes montrent que cette phase (indexée parfaitement par la fiche JCPDS 70-3390 correspondant à l'Okayamalite) s'accompagne de la formation de borates et de silicates de calcium en proportions non négligeables. Compte tenu de la forte convolution des pics de diffraction de ces différentes phases, les affinements structuraux développés dans ce chapitre n'ont pu être menés sur cette composition. Afin de compléter nos résultats, des démarches ont été entreprises auprès de différents instituts (Muséum national d'Histoire naturelle, Bureau de Recherches Géologiques et Minières,...) pour l'obtention de cristaux d'Okayamalite mais malheureusement sans succès.

Dans la suite de cette étude, les informations structurales obtenues par Giuli *et al* [10] sur l'Okayamalite (cf. chapitre I) nous serviront de référence pour le composé totalement substitué au bore.

V. 1. d. Bilan matière

La présence d'impuretés pour les composés riches en bore, même en faible quantité, est susceptible de modifier la stœchiométrie recherchée pour la gehlénite substituée au bore. Afin de s'assurer que ces corrections de composition induites par la formation de phases secondaires restent mineures, un bilan matière a été effectué pour les taux de substitution de 70, 80 et 90%. Les proportions massiques des phases présentes dans nos échantillons ont été obtenues par affinement Rietveld des diagrammes collectés par diffraction des rayons X. Pour ce faire, les données structurales correspondant à la wollastonite 2M (fiche ICSD 201538) et Pseudowollastonite (fiche ICSD 87694) ont été introduites

dans l'affinement. Les informations relatives à la phase X de formule $\text{CaSi}_{0,33}\text{B}_{0,67}\text{O}_{2,67}$ sont issues de l'étude structurale qui sera présentée dans le chapitre VI. Les pourcentages molaires d'oxydes apportés par chaque phase ont été calculés en supposant que la gehlénite cristallise aux taux de substitution souhaités (Tableau V.4).

	Phase	% massique	% molaire	Apport en oxyde (%mol)			
				CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
70% subs.	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,6}\text{B}_{1,4}\text{SiO}_7$	95,9(4)	90,7(4)	47,9(2)	7,2(1)	16,7(2)	24(1)
	PhaseX	2,9(1)	6,9(2)	1,8(1)		0,6	0,6
	CaSiO_3	1,2(1)	2,4(2)	0,6			0,6
	Total	100	100	50,3(3)	7,2(1)	17,3(2)	25,2(2)
	Pesée			50	7,5	17,5	25
80% subs.	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$	94,2(3)	87,4(3)	46,9(2)	4,7(1)	18,8(2)	23,5(1)
	PhaseX	3,1(1)	7,2(2)	1,9(1)		0,6	0,6
	CaSiO_3	2,7(1)	5,4(2)	1,5(1)			1,5(1)
	Total	100	100	50,3(4)	4,7(1)	19,4(2)	25,6(2)
	Pesée			50	5	20	25
90% subs.	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$	92,8(4)	84,5(4)	46,3(2)	2,3(1)	20,9(2)	23,2(1)
	PhaseX	5,1(1)	11,5(1)	3,1(1)		1,0(1)	1,0
	CaSiO_3	2,1(1)	4,0(1)	1,1(1)			1,1(1)
	Total	100	100	50,5(4)	2,3(1)	21,9(3)	25,3(2)
	Pesée			50	2,5	22,5	25

Tableau V.4 : Pourcentages massiques (obtenus par affinements Rietveld) et molaires (déduits) des phases présentes dans les échantillons pour des taux de substitution fixés à 70, 80 et 90% et apports en oxydes de ces différentes phases.

Globalement, les proportions molaires d'oxydes de calcium, aluminium, bore et silicium obtenues par affinement Rietveld (lignes caractères gras) sont identiques, aux incertitudes près, à celles pesées lors de nos synthèses. On observe également que la proportion de phase X dans nos composés augmente avec le taux de substitution mais reste, comme la wollastonite, inférieure à quelques pour cent. Ainsi, le nombre de moles d'oxydes précurseurs nécessaire à la formation de ces phases demeure relativement faible et n'a finalement que peu d'influence sur la valeur du taux de substitution de la gehlénite.

V. 2. Etude structurale de la substitution aluminium/bore dans la gehlénite

Afin d'étudier l'impact de la substitution de l'aluminium par le bore sur la structure cristallographique de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$, des affinements Rietveld sur des données

collectées par diffraction sur poudre des rayons X et neutrons ont été conduites sur toute la gamme de composition. L'objectif de cette étude est d'identifier les sites cristallographiques impliqués dans ce mécanisme et d'observer les évolutions structurales (modifications des paramètres de maille, des distances cation oxygène et des angles internes des tétraèdres) au cours de la substitution.

Les résultats obtenus sur la gehlénite pure (Chapitre IV) nous permettent d'envisager une substitution des atomes d'aluminium par les atomes de bore uniquement sur deux sites cristallographiques distincts (sites $2a$ et $4e$). Cependant, rien ne nous indique que l'introduction de bore dans la structure n'entraîne pas une modification de la répartition des atomes de silicium sur ces deux sites. Leur population peut ainsi être potentiellement partagée par trois atomes de nature différente.

Compte tenu du faible nombre de contraintes applicables au système, la détermination directe et univoque des taux d'occupation des atomes de silicium, bore et aluminium sur les sites tétraédriques T_1 et T_2 s'avère impossible. Pour palier à cette difficulté, les affinements Rietveld ont été conduits suivant deux étapes distinctes :

En considérant les facteurs de diffusion atomique de l' Al^{3+} et du Si^{4+} pratiquement égaux, la proportion de bore sur les sites tétraédriques T_1 et T_2 vis-à-vis d'une composition mixte notée (Al, Si) a été, dans un premier temps, évaluée par affinement Rietveld des données collectées par diffraction des rayons X. En s'appuyant sur ces résultats, il est ensuite possible d'affiner les populations des cations occupant partiellement les deux sites cristallographiques par affinement combiné (ou couplé) des diagrammes neutrons et rayons X [11].

V. 2. a. Evolution des paramètres de maille

La Figure V.2 montre l'ensemble des diffractogrammes de rayons X acquis sur les composés $Ca_2Al_{2-x}B_xSiO_7$ ($0 \leq x < 2$).

Au cours de la substitution, l'aspect général des diffractogrammes ne semble pas modifié indiquant une probable substitution isostructurale de la gehlénite au bore. On observe cependant une modification des intensités relatives lorsque l'on augmente le taux de substitution Aluminium/Bore et un déplacement des réflexions vers de plus faibles distances inter-réticulaires traduisant une contraction de la maille élémentaire.

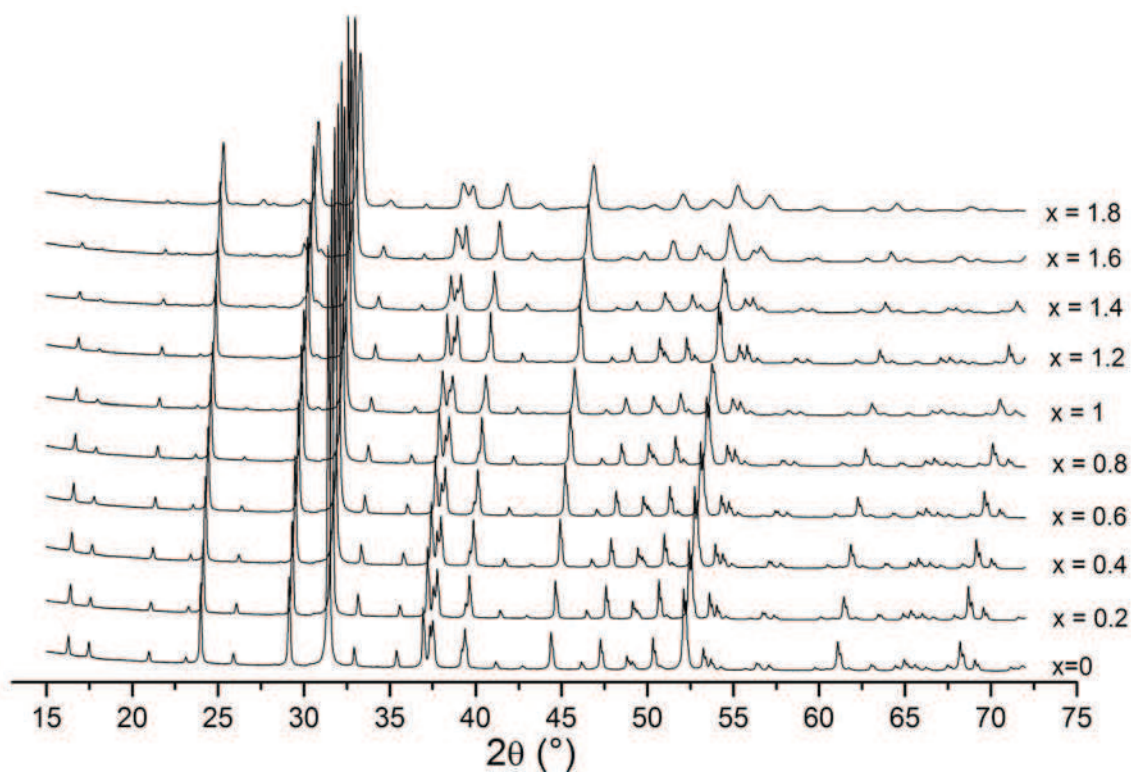


Figure V.2 : Diffractogrammes de rayons X acquis sur les composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ pour x variant de 0 à 1,8.

Afin de déterminer les paramètres de maille pour chaque composition, des affinements par la méthode Le Bail [12] ont été conduits dans le groupe d'espace $P-42_1m$ (structure de type mélibite). Les résultats sont visibles dans le Tableau V.5.

Composition	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	7,6834	5,0651	299,022(2)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_7$	7,6365	5,0415	294,000(2)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{SiO}_7$	7,5908	5,0107	288,719(1)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,4}\text{B}_{0,6}\text{SiO}_7$	7,5465	4,9804	283,629(1)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,2}\text{B}_{0,8}\text{SiO}_7$	7,5008	4,9481	278,390(1)
$\text{Ca}_2\text{AlBSiO}_7$	7,4616	4,9210	273,974(2)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,8}\text{B}_{1,2}\text{SiO}_7$	7,4142	4,8892	268,757(2)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,6}\text{B}_{1,4}\text{SiO}_7$	7,3720	4,8685	264,582(4)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$	7,3161	4,8507	259,634(2)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$	7,2316	4,8366	252,932(6)

Tableau V.5 : Paramètres cristallins obtenus à partir d'affinements par contrainte de maille pour les composés de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 1,8$). Les incertitudes obtenues sur les valeurs des paramètres de maille concernent le cinquième chiffre après la virgule et ne sont donc pas indiquées.

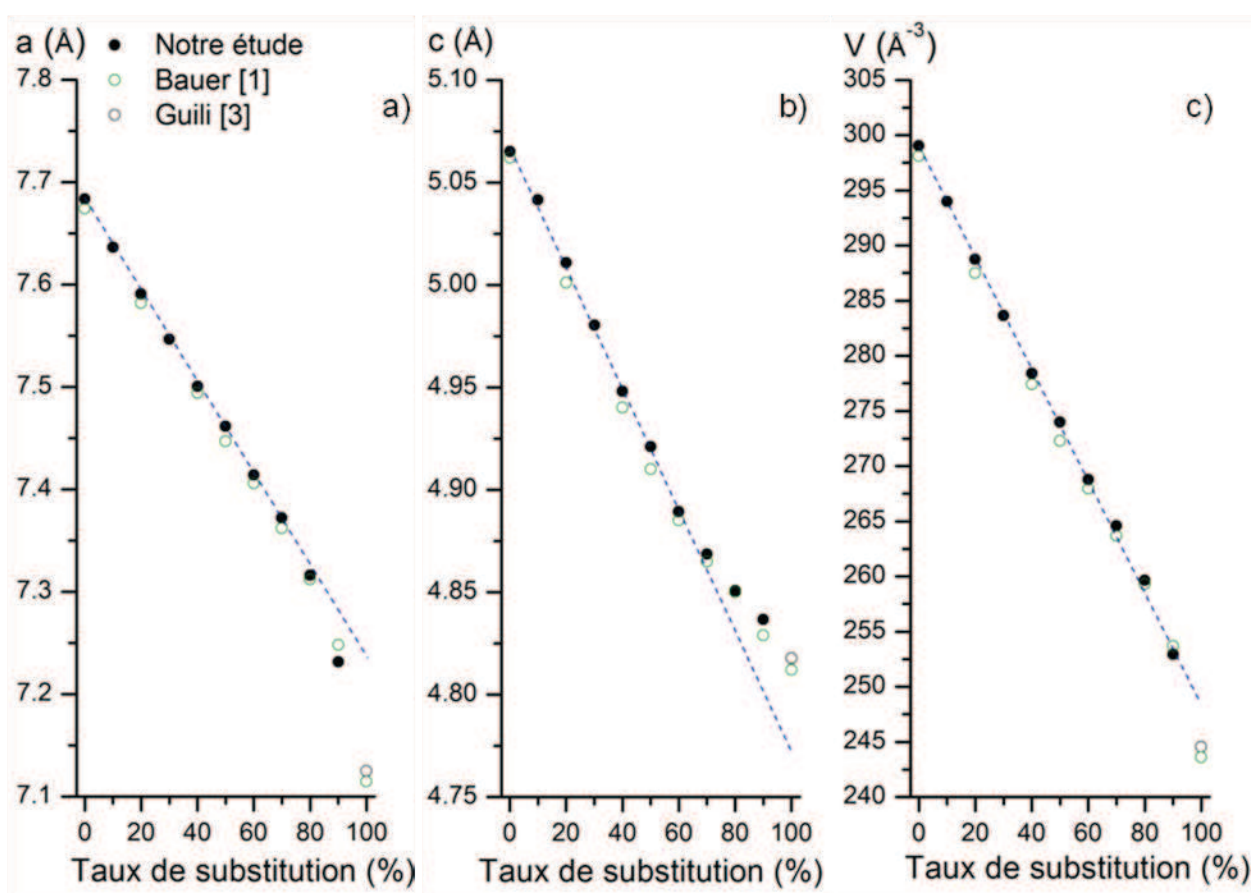


Figure V.3 : Evolution des paramètres de maille a (a) c (b) et du volume de la maille élémentaire (c) du composé $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ en fonction du taux de substitution Al/B. Pour comparaison les résultats obtenus par Bauer [4] (cercle vert) et par Giuli *et al* [10] sur l'Okayamalite (cercle noir) sont reportés sur la figure. Le trait bleu discontinu ne constitue qu'une aide au lecteur.

On observe sur la Figure V.3 une diminution continue des paramètres de maille du composé $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ en fonction du taux de substitution aluminium/bore. Cette diminution semble linéaire jusqu'à 60% de substitution, le volume de la maille passant de 299,022(2) Å pour la gehlénite pure à 268,757(2) Å pour la phase $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,8}\text{B}_{1,2}\text{SiO}_7$ soit une contraction d'environ 10% de la maille élémentaire. Pour de plus fortes proportions de bore, on observe un écart à la linéarité des paramètres de maille. La décroissance du paramètre c tend à ralentir au cours de la substitution (Figure V.3 (b)) et inversement à s'accroître pour le paramètre a (Figure V.3 (a)). Néanmoins, les variations observées dans la plan xy et le long de l'axe c semblent se compenser. En effet, si l'on excepte la valeur obtenue par Giuli [10] sur l'Okayamalite, on constate que le volume de la maille décroît linéairement en fonction du taux de substitution ($R^2=0,999$) sur toute la gamme de composition (Figure V.3 (c)). Il semble qu'il existe une miscibilité complète entre la gehlénite pure ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) et le composé totalement substitué au bore ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$). Les valeurs légèrement plus basses observées pour l'Okayamalite peuvent s'expliquer sans

doute par l'origine naturelle de cette phase, la pression exercée au cours de sa formation ayant vraisemblablement conduit au final à une diminution de ses paramètres de maille.

La contraction de la maille est parfaitement cohérente avec le remplacement des atomes d'aluminium (de rayon ionique effectif égal à 0,39 Å en coordinence IV d'après les tables de Shannon [13]) par des atomes de bore de plus petite taille (rayon ionique effectif égal à 0,11 Å en coordinence IV). Cette substitution est favorisée par un degré d'oxydation et un nombre de coordination identiques pour ces deux types d'atomes. L'existence d'une solution solide notée $\text{Ca}_2\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{SiO}_7$ pour x variant de 0 à 2 indique que le bore entre dans la structure sur toute la gamme de composition.

On notera que l'écart à la linéarité des paramètres de maille a et c semble correspondre à l'apparition d'impuretés lors de la formation de la gehlénite substituée au bore. Ceci pourrait traduire une modification du mécanisme de substitution apparaissant à un taux de substitution supérieur à 60%. Ce point sera développé dans la suite de ce chapitre.

V. 2. b. Affinement structural des diffractogrammes de rayons X : localisation du bore

V. 2. b. i. Stratégie appliquée

Comme évoqué dans le chapitre précédent, l'écart entre les facteurs de diffusion de l' Al^{3+} ($f(\text{Al}^{3+})$) et du Si^{4+} ($f(\text{Si}^{4+})$) est relativement faible et varie peu en fonction de l'angle de diffusion rendant difficile la distinction de ces cations par diffraction des rayons X. Cette propriété nous permet de réduire, dans un premier temps, le nombre de variables. En effet, en considérant $f(\text{Al}^{3+}) \approx f(\text{Si}^{4+})$ il est alors possible d'affiner la proportion de bore sur les sites tétraédriques T_1 et T_2 vis-à-vis d'une composition mixte notée (Al, Si) et considérée comme étant des atomes d'aluminium ou de silicium dans les affinements structuraux. Le facteur de diffusion du bore étant relativement faible (Figure V.4), le remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de bore devrait se traduire par une perte de densité importante sur le site concerné. Nous devrions donc pouvoir localiser avec certitude le site de substitution.

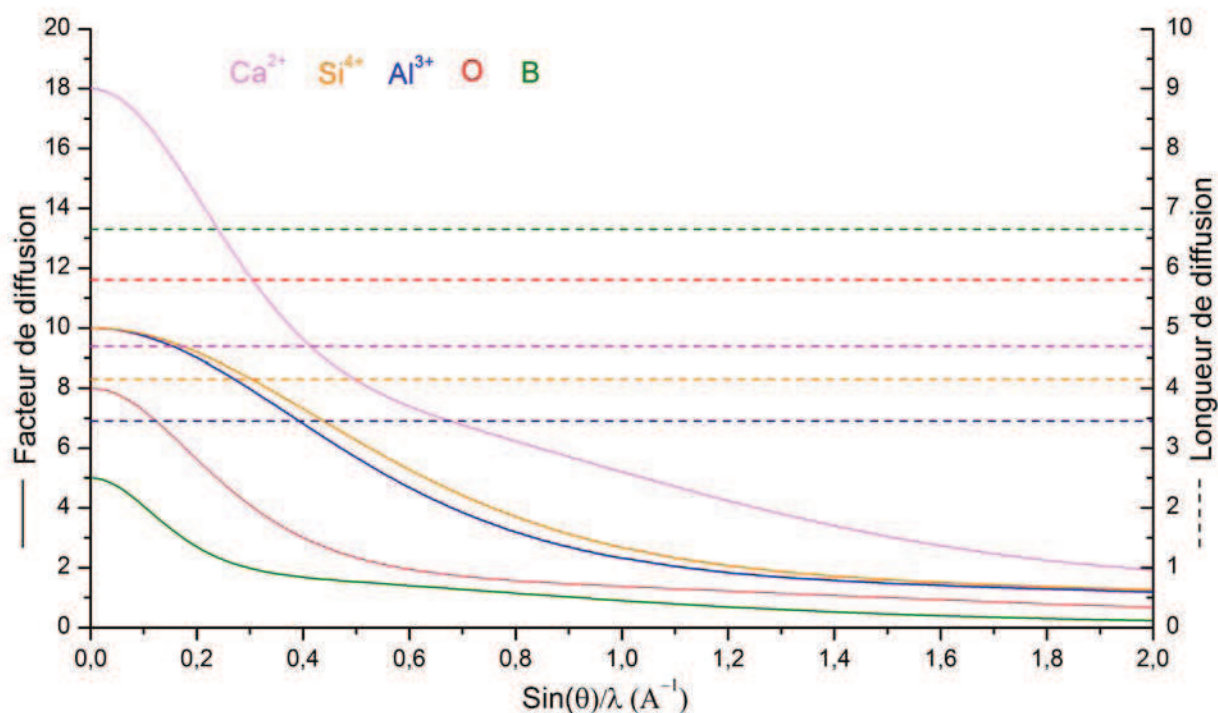


Figure V.4 : Evolution des facteurs et des longueurs de diffusion en fonction de l'angle de diffusion pour les atomes de Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} et B.

Les affinements structuraux ont été conduits en considérant les sites tétraédriques T_1 et T_2 pleins. Même si la décroissance linéaire du volume de la maille élémentaire semble indiquer que le bore se substitue à l'aluminium sur toute la gamme de composition, aucune contrainte exprimant la conservation de la stœchiométrie des composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ n'est appliquée au système afin de ne pas orienter les résultats. La fonction de profil choisie pour simuler les pics de diffraction est une pseudo-Voigt avec une variation angulaire de la largeur de raie de type TCH [14]. Les paramètres de profil ont été fixés en effectuant au préalable un affinement par contrainte de maille. Pour les compositions riches en bore, les données structurales des phases secondaires ont été intégrées à l'affinement.

Les facteurs de reliabilité obtenus pour chaque affinement structural (Tableau V.6) sont relativement bons. Ils traduisent le bon accord observé entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés (Figure V.5)

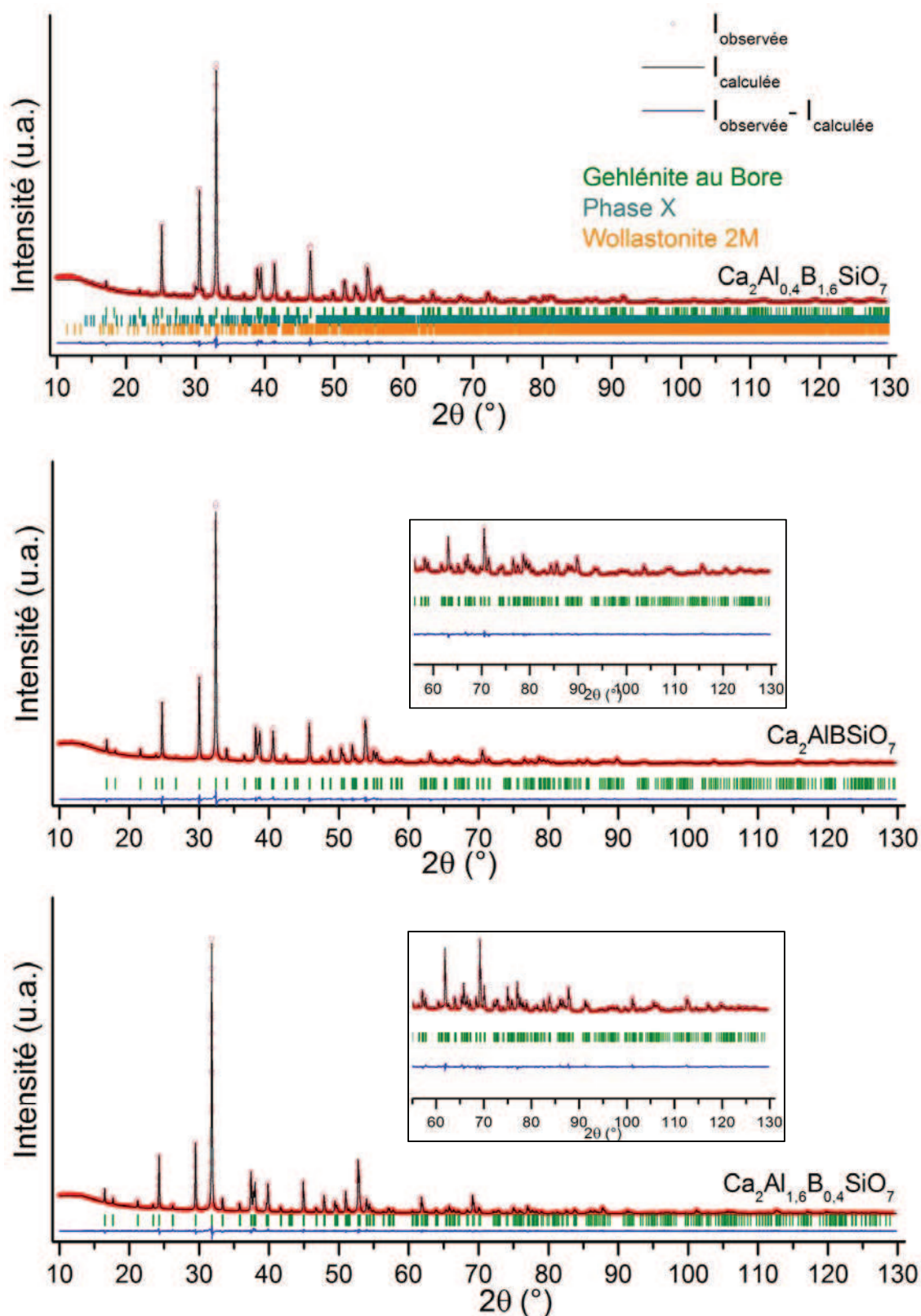


Figure V.5 : Diffractogrammes de rayons X expérimentaux (cercles rouges), calculés (traits noirs) et différences (traits bleus) correspondant à l’affinement de la structure gehlénite pour des substitutions Al/B de 20% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{SiO}_7$), 50% ($\text{Ca}_2\text{AlBSiO}_7$) et 80% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0.4}\text{B}_{1.6}\text{SiO}_7$). Les lignes verticales vertes, bleu-vert et orange représentent respectivement les réflexions de Bragg de la gehlénite substituée, de la phase X et de la Wollastonite 2M.

substitution (%)	Composition nominale	R _{wp} (%)	R _p (%)	χ ²
0	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	7,58	7,24	7,33
10	Ca ₂ Al _{1,8} B _{0,2} SiO ₇	9,42	9,03	10,46
20	Ca ₂ Al _{1,6} B _{0,4} SiO ₇	7,26	7,20	6,499
30	Ca ₂ Al _{1,4} B _{0,6} SiO ₇	6,75	6,65	5,449
40	Ca ₂ Al _{1,2} B _{0,8} SiO ₇	6,12	6,08	4,495
50	Ca ₂ AlBSiO ₇	7,87	7,68	7,296
60	Ca ₂ Al _{0,8} B _{1,2} SiO ₇	9,17	9,04	8,683
70	Ca ₂ Al _{0,6} B _{1,4} SiO ₇	11,4	10,8	13,05
80	Ca ₂ Al _{0,4} B _{1,6} SiO ₇	7,3	7,21	5,593
90	Ca ₂ Al _{0,2} B _{1,8} SiO ₇	10,8	10,3	11,50

Tableau V.6 : Facteurs de reliabilité R_{wp}, R_p et χ² des affinements structuraux effectués sur les composés de formule Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇ pour x variant de 0 à 1,8.

L'obtention de facteurs de confiance légèrement moins bons pour les compositions riches en bore peut s'expliquer par une modification des profils des pics de diffraction observée moins bien pris en compte pour ces composés (Figure V.2).

V. 2. b. ii. Localisation du bore dans la structure

Les compositions affinées des sites 2a et 4e (i.e. leurs compositions en (Al, Si) et B) obtenues par affinements Rietveld sur les composés Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇ (x variant de 0 à 1,8) sont visibles dans le Tableau V.7. Leur évolution sur chaque site cristallographique est représentée sur la Figure V.6

substitution (%)	Taux d'occupation en (Al,Si)		Taux d'occupation en bore		Substitution expérimentale (%)
	site 2a	site 4e	site 2a	site 4e	
0	0,984(4)	0,974(4)	0,016(4)	0,026(4)	2,6 ± 0,4
10	0,956(4)	0,891(4)	0,044(4)	0,109(4)	10,9 ± 0,4
20	0,965(4)	0,771(4)	0,035(4)	0,229(4)	22,9 ± 0,4
30	0,973(4)	0,678(4)	0,027(4)	0,322(4)	32,2 ± 0,4
40	0,97(4)	0,576(2)	0,03(4)	0,424(2)	42,4 ± 0,2
50	0,973(4)	0,508(4)	0,027(4)	0,492(4)	49,2 ± 0,4
60	0,963(4)	0,396(4)	0,037(4)	0,604(4)	60,4 ± 0,4
70	0,969(8)	0,329(6)	0,031(8)	0,671(6)	67,1 ± 0,6
80	0,966(4)	0,208(4)	0,034(6)	0,792(4)	79,2 ± 0,4
90	1,000(8)	0,108(6)	0,000(8)	0,892(6)	89,2 ± 0,6

Tableau V.7 : Taux d'occupation des atomes bore et de la composition mixte (Al, Si) sur les sites cristallographiques 2a et 4e obtenus par affinement Rietveld sur les composés Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇ (0 ≤ x < 2).

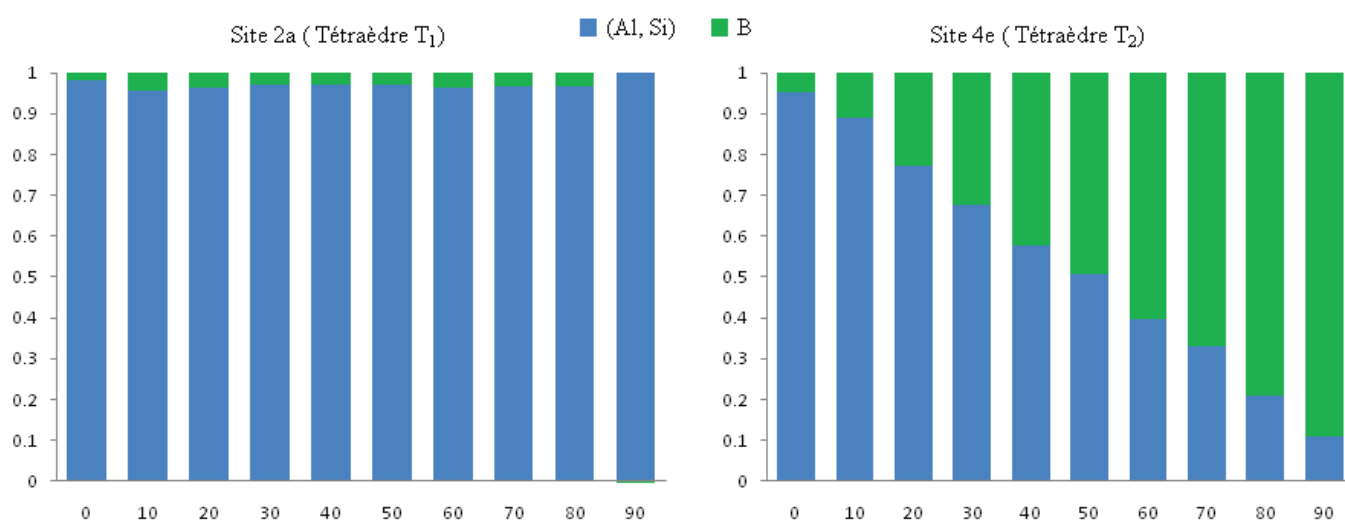


Figure V.6 : Evolution des taux d'occupation des atomes de bore et de la composition mixte (Al, Si) sur les sites cristallographiques *2a* et *4e* en fonction du taux de substitution B/Al dans la gehlénite.

Ces résultats indiquent qu'au cours de la substitution Al/B dans la gehlénite, le site cristallographique *2a* (site tétraédrique T₁) reste occupé exclusivement d'atomes d'aluminium et/ou de silicium. La plus forte occupation en bore obtenue par affinement Rietveld pour ce site est de 0,044(4). Cette valeur est quasi nulle et peut s'expliquer par de fortes corrélations entre les paramètres libérés ainsi que par le bruit de la mesure. Parallèlement, on observe une augmentation du taux d'occupation du bore sur le site cristallographique *4e* (Site tétraédrique T₂) au détriment de la composition mixte (Al,Si) et ce de manière proportionnelle à l'accroissement du taux de substitution. Ces valeurs de taux d'occupation du bore sont très proches du taux de substitution nominal fixé dans nos synthèses (Tableau V.7) malgré la prise en compte d'approximations nécessaires à la conduite de nos affinements structuraux. Il apparaît clairement d'après ces résultats que la substitution des atomes d'aluminium par les atomes de bore s'effectue uniquement sur le site cristallographique *4e* de la gehlénite sur toute la gamme de composition de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$. La proportion molaire de silicium restant fixe, cette substitution doit vraisemblablement conduire le silicium, initialement localisé dans les sites tétraédriques T₂, à occuper le site cristallographique *2a*.

Ce mécanisme de substitution est parfaitement cohérent avec la structure de l'Okayamalite proposée par Giuli *et al* [10] qui observe une mise en ordre des atomes de bore et de silicium sur respectivement les sites cristallographiques *4e* et *2a*. Des études antérieures sur la gehlénite totalement substituée au bore (de formule $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$) obtenue par déshydratation de la Datolite ont également montré par calculs théoriques de diffractogrammes [9] et par spectroscopie infrarouge [15] que le silicium

occupait dans la structure exclusivement le site T_1 . De nombreuses substitutions ont été rapportées dans les minéraux du groupe de la mélilite et plus particulièrement pour la gehlénite et l'akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) [3] qui forment à pression atmosphérique une solution solide complète. Le Tableau V.8 montre la composition des sites T_1 et T_2 obtenue par différents auteurs sur quelques composés issus de ces substitutions.

Composé	nature de la substitution (r_i (Å))	Composition		Référence
		Site T_1	Site T_2	
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$		Al	$\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	Sigalovskaya, Y. I. [16]
$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$	B (0,11)	Si	B	Guili, G. [10]
$\text{Y}_2\text{Be}_2\text{SiO}_7$	Be (0,27)	Si	Be	Bartram, S. F. [17]
$\text{Y}_2\text{AlBeBO}_7$	Be (0,27), B (0,11)	Al	$\text{Be}_{0,5}\text{B}_{0,5}$	Kuz'micheva, G. M. [18]
$\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$	Ga (0,47)	Ga	$\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	Korczak, P [19]
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Zn (0,59)	Zn	Si	Louisnathan, S. J. [20]

Tableau V.8 : Composition des sites tétraédriques T_1 et T_2 de différents composés ayant une structure type mélilite (P-42₁m).

Les rayons ioniques des atomes en coordinence tétraédrique notés entre parenthèses sont issus des tables de Shannon [13].

Ainsi, Bartram [17] a montré dans une étude portant sur la phase $\text{Y}_2\text{Be}_2\text{SiO}_7$ (seul composé du groupe de la mélilite ayant un site T_1 totalement occupé par du silicium) que les atomes de béryllium, dont le rayon ionique ($r_i=0,27\text{Å}$) est inférieur (comme pour le bore) à celui de l'aluminium ($r_i=0,39\text{Å}$), sont localisés dans la structure uniquement sur le site tétraédrique T_2 . Inversement, un atome plus volumineux tel que le gallium ($r_i=0,47\text{Å}$) semble se substituer parfaitement dans la structure en lieu et place de l'aluminium [19] pour donner le composé $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$. La substitution progressive de l'aluminium par le gallium dans la gehlénite a fait l'objet d'une étude complète par résonance magnétique nucléaire [21]. En sondant l'environnement local du noyau ^{29}Si , l'auteur conclut que le gallium semble privilégier le site T_1 pour se substituer à l'aluminium et l'explique par des distances cation-oxygène plus importantes pour ce site. Tous ces exemples renforcent l'idée suggérée par Smith [1], à partir de ses travaux portant sur le groupe de la mélilite, que l'ion de plus petite taille privilégie l'occupation du site T_2 et appuient le mécanisme de substitution Al/B proposé dans cette étude pour la gehlénite.

L'occupation progressive du bore de faible rayon ionique ($r_i=0,11\text{Å}$) localisé uniquement sur le site cristallographique $4e$ pourrait s'expliquer par une différence significative de volume entre les tétraèdres T_1 et T_2 . Si la valence et le nombre de coordination identiques pour B^{3+} et Al^{3+} permettent d'envisager, en accord avec les règles de Goldschmidt [22], une substitution aisée entre ces deux espèces, elle doit cependant s'accompagner, compte tenu de l'écart important de taille entre ces deux cations,

d'une forte déformation de la structure. L'affinement des données collectées par diffraction des neutrons sur la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ va nous permettre de quantifier l'évolution structurale de la gehlénite engendrée par cette substitution.

V. 2. c. Affinement Rietveld des diffractogrammes neutrons : évolution structurale de la gehlénite substituée au bore

V. 2. c. i. Stratégie appliquée

La seconde étape de nos affinements structuraux utilise le contraste très différent entre éléments présents dans la gehlénite substituée au bore obtenu par diffraction des rayons X et neutrons (Figure V.4). Les structures cristallines des composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ seront donc affinées en couplant les données de ces deux techniques (affinements combinés). Afin de déterminer la population des atomes de silicium et d'aluminium dans les sites tétraédriques T_1 et T_2 , il est nécessaire de réduire le nombre de variables dans l'affinement structural. On s'appuiera pour cela sur les résultats obtenus précédemment nous indiquant que le bore est uniquement présent dans le site cristallographique $4e$ sur toute la gamme de substitution. Cette fois, des équations traduisant la conservation de la stœchiométrie nominale seront ajoutées au modèle.

Les contraintes appliquées au système seront donc les suivantes :

$$Occ_{T1} = Occ_{Si(T1)} + Occ_{Al(T1)} = 1 \quad (1) \quad \text{Site tétraédrique } T_1 \text{ plein}$$

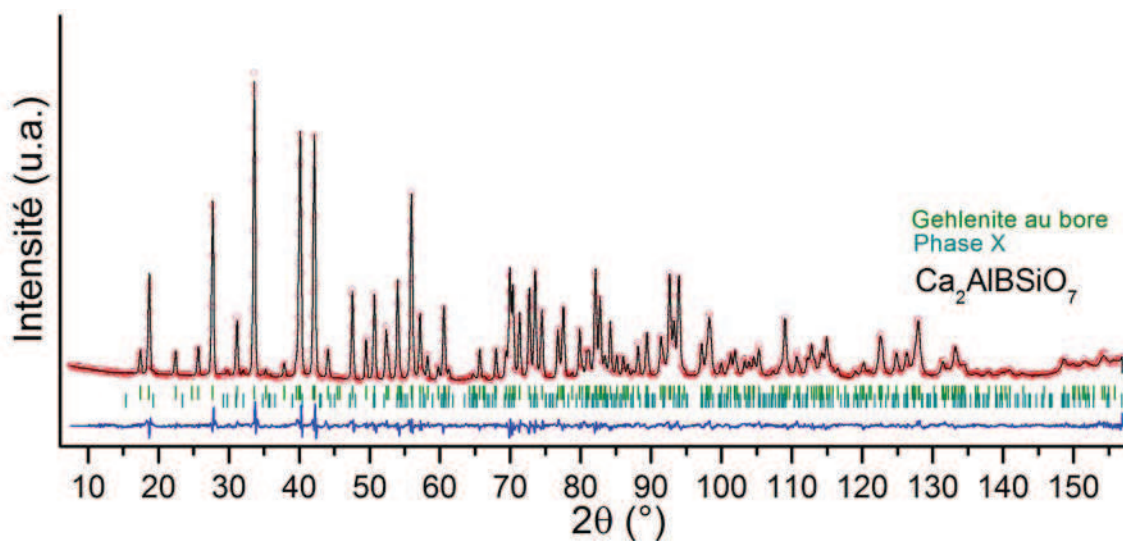
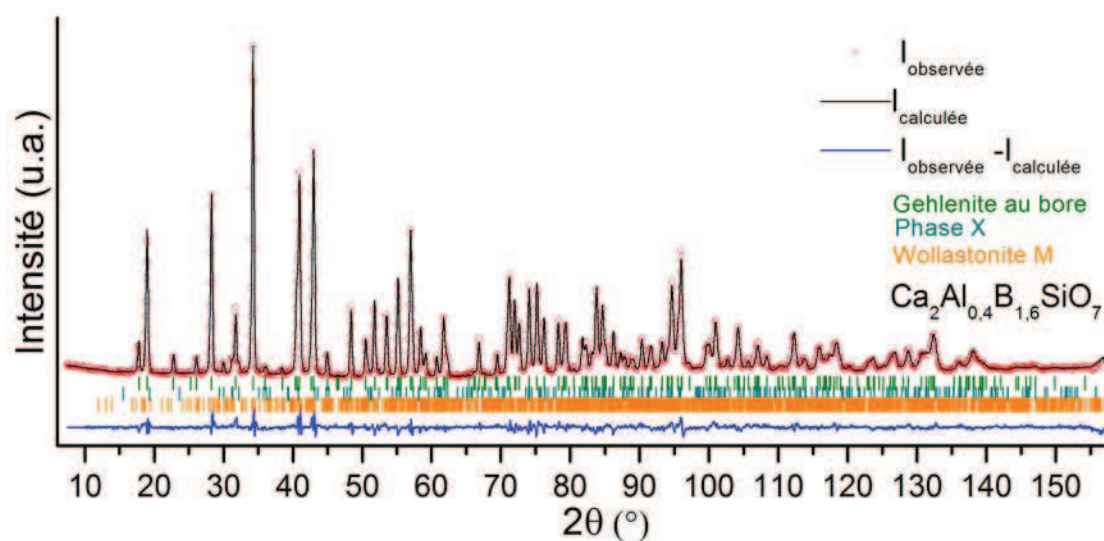
$$Occ_{T2} = Occ_{Si(T2)} + Occ_{Al(T2)} + Occ_{B(T2)} = 1 \quad (2) \quad \text{Site tétraédrique } T_2 \text{ plein}$$

$$\begin{cases} Occ_{Al(T1)} + 2Occ_{Al(T2)} + 2Occ_{B(T2)} = 2 \\ Occ_{Si(T1)} + 2Occ_{Si(T2)} = 1 \end{cases} \quad (3) \quad \text{Conservation de la stœchiométrie}$$

La fonction de profil choisie pour simuler les profils des pics de diffraction de neutrons est une pseudo-Voigt modifiée dont les paramètres seront préalablement fixés par affinement Le Bail [12]. La correction d'absorption a été introduite par le calcul du paramètre μR où μ représente le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon (Tableau V. 2) et R le rayon du capillaire vanadium utilisé lors de nos expériences sur la ligne D2B de l'ILL ($R=0,25$ cm). Pour des taux de substitution supérieurs à 50% seule la longueur de diffusion du ^{11}B (6,65) a été considérée. Les impuretés présentes dans nos composés (phase X et Wollastonite 2M) ont également été prises en compte. Les positions atomiques et le taux d'occupation du bore utilisés pour le modèle de départ sont ceux obtenus par diffraction des rayons X. Les affinements Rietveld ont ensuite été conduits en libérant progressivement les termes structuraux

(positions atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotrope et taux d'occupation) puis finalement l'ensemble des paramètres.

Comme dans le paragraphe précédent, seuls sont représentés les diffractogrammes neutrons correspondant aux affinements combinés des gehlénites substituées à 20, 50 et 80% (Figure V.7). Les paramètres structuraux correspondants sont rassemblés dans le Tableau V.9.



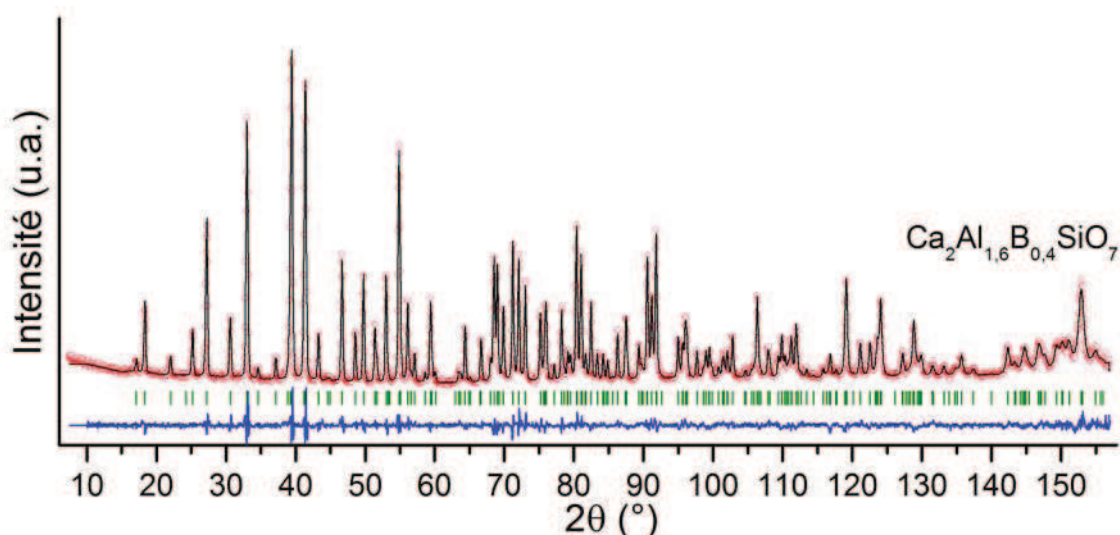


Figure V.7 : Diffractogrammes neutrons expérimentaux (cercles rouges), calculés (traits noirs) et différences (traits bleus) correspondant à l'affinement combiné de la gehlénite pour une substitution Al/B de 20% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{SiO}_7$), de 50% ($\text{Ca}_2\text{AlBSiO}_7$) et de 80% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$). Les lignes verticales vertes, bleu-vert et orange représentent respectivement les réflexions de Bragg de la gehlénite substituée, de la phase X et de la Wollastonite 2M.

Substitution (%)		20	50	80		20	50	80
		Coordonnées atomiques				Déplacements atomiques ($\text{\AA}^2$)		
Ca	x	0,3380(1)	0,3373(1)	0,3366(1)	U_{11}	0,0189(3)	0,0134(3)	0,0154(4)
					U_{33}	0,0150(5)	0,0174(5)	0,0130(5)
	z	0,5099(2)	0,5090(2)	0,5096(2)	U_{12}	0,0086(5)	0,0074(5)	0,0043(6)
					U_{13}	0,0013(4)	0,0009(5)	0,0013(5)
T_1					U_{11}	0,0141(8)	0,0122(8)	0,0125(8)
					U_{33}	0,0138(11)	0,0102(11)	0,0127(11)
T_2	x	0,1425(1)	0,1389(2)	0,1338(2)	U_{11}	0,0049(5)	0,0071(6)	0,0233(9)
					U_{33}	0,0084(9)	0,0076(10)	0,0135(13)
	z	0,9561(2)	0,9540(3)	0,9624(4)	U_{12}	-0,0011(7)	0,0004(8)	0,0043(13)
					U_{13}	0,0002(5)	0,0015(6)	0,0011(9)
O1	z	0,1741(5)	0,1695(5)	0,1609(6)	U_{11}	0,0126(11)	0,0069(9)	0,0119(11)
					U_{33}	0,0044(18)	0,0045(16)	0,0(2)
					U_{12}	-0,0014(16)	-0,0019(14)	-0,0080(18)
O2	x	0,1436(2)	0,1434(2)	0,1417(2)	U_{11}	0,0128(8)	0,0097(7)	0,0169(9)
					U_{33}	0,0168(12)	0,0149(11)	0,0030(11)
	z	0,2744(4)	0,2610(3)	0,2566(4)	U_{12}	0,0036(12)	0,0037(10)	0,0031(12)
					U_{13}	0,0035(7)	0,0007(6)	0,0015(7)
O3	x	0,0854(2)	0,0825(2)	0,0785(2)	U_{11}	0,0139(10)	0,0112(9)	0,0190(11)
					U_{22}	0,0101(9)	0,0102(9)	0,0194(11)
	y	0,1703(2)	0,1757(2)	0,1752(2)	U_{33}	0,0111(9)	0,0090(8)	0,0102(9)
	z	0,8053(2)	0,8044(3)	0,8092(3)	U_{12}	-0,0016(7)	0,0006(6)	0,0037(8)
					U_{13}	0,0052(7)	0,0032(6)	0,0061(7)
					U_{23}	0,0031(8)	0,0021(7)	0,0070(8)

Tableau V.9 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 20% ($\text{Ca}_2\text{B}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{SiO}_7$), 50% ($\text{Ca}_2\text{BAlSiO}_7$) et à 80% ($\text{Ca}_2\text{B}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{SiO}_7$).

Les résultats obtenus pour l'ensemble des compositions de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ainsi que les facteurs de reliabilité correspondants sont reportés en annexes. Ces facteurs de reliabilité sont satisfaisants pour les composés à faible teneur en bore mais deviennent plus élevés pour des taux de substitution supérieurs à 70%. Comme précédemment, la présence de plus en plus importante d'impuretés dans nos échantillons et l'élargissement important des pics de Bragg constaté pour des fortes teneurs en bore expliquent cette perte de qualité dans nos affinements. Cet élargissement, difficilement pris en compte par les modèles utilisés pour représenter le profil de diffraction, peut être lié d'une part à l'augmentation du désordre structural due à la substitution Al/B (modification de l'état de contrainte du matériau) et d'autre part à une diminution de la taille des cristallites.

V. 2. c. ii. Evolution des populations sur les sites tétraédriques T_1 et T_2

A partir des résultats de nos affinements, il est possible de suivre les variations de population des sites tétraédriques T_1 et T_2 sur toute la gamme de composition du diagramme binaire $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ et d'en déduire un mécanisme de substitution pour la gehlénite substituée au bore (Tableau V.10 et Figure V.8).

substitution (%)	Taux d'occupation du site T_1		Taux d'occupation du site T_2		
	Aluminium	Silicium	Aluminium	Silicium	Bore
0	1	0	0,48(4)	0,52(4)	0
10	1,00(4)	0,00(4)	0,38(2)	0,52(2)	0,098(4)
20	0,92(4)	0,08(4)	0,32(2)	0,46(2)	0,226(4)
30	0,92(4)	0,08(4)	0,22(2)	0,46(2)	0,322(4)
40	0,88(4)	0,12(4)	0,14(2)	0,44(2)	0,42(2)
50	0,81(4)	0,19(4)	0,11(2)	0,41(2)	0,48(2)
60	0,69(5)	0,31(5)	0,07(2)	0,35(2)	0,58(2)
70	0,56(8)	0,44(8)	0,04(4)	0,28(4)	0,68(6)
80	0,46(4)	0,54(4)	0,00(4)	0,23(4)	0,77(6)
90	0,33(6)	0,67(6)	0,00(3)	0,14(3)	0,865(4)

Tableau V.10 : Taux d'occupation des atomes d'aluminium, de silicium et de bore sur les sites cristallographiques $2a$ (T_1) et $4e$ (T_2) obtenus par affinement combiné neutron-rayons X sur les composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$).

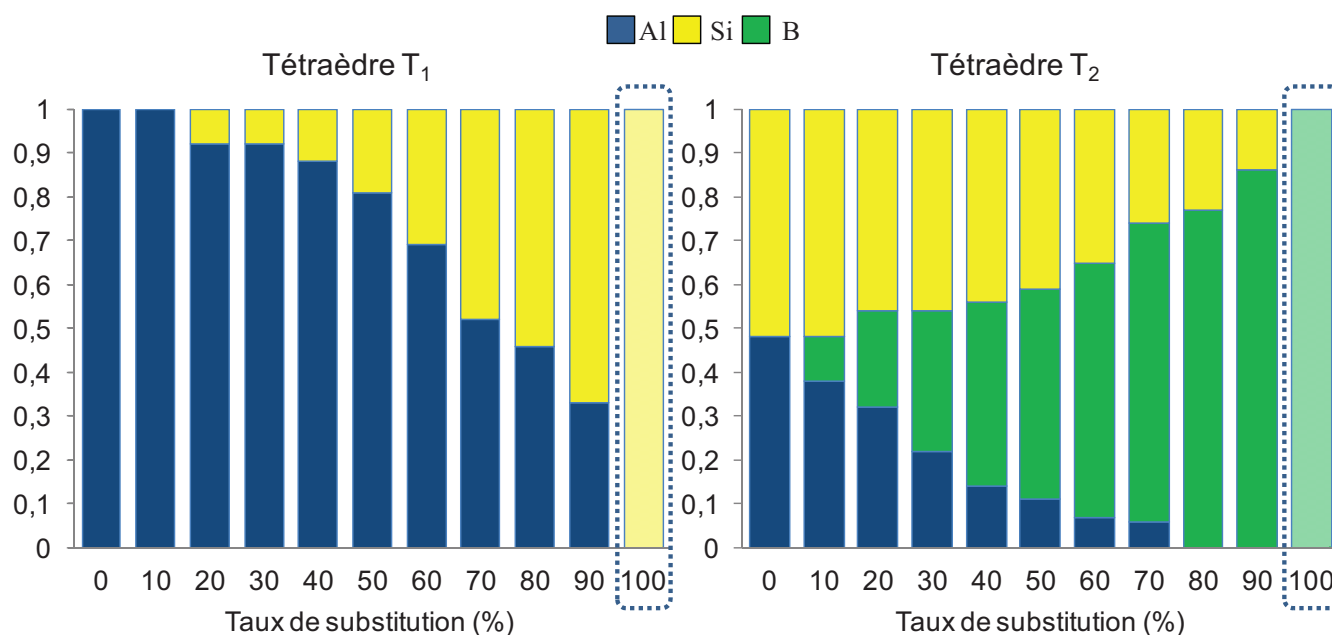


Figure V.8 : Evolution des taux d'occupation des atomes d'aluminium, de silicium et de bore sur les sites tétraédriques T_1 et T_2 en fonction du taux de substitution B/Al dans la gehlénite. Le taux de substitution de 100% ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$) correspond au modèle structural de l'Okayamalite proposé par Giuli [10].

Au cours de la substitution Al/B dans la gehlénite il apparaît que les atomes de bore privilégient le site $4e$ pour rentrer dans la structure. Ceci implique nécessairement une réorganisation des populations sur les deux sites tétraédriques avec apparition, à partir de 40% de taux de substitution, de silicium sur le site T_1 et l'occupation du site T_2 par trois cations de nature différente. Le silicium va ainsi progressivement remplacer l'aluminium sur le site T_1 pour l'occuper entièrement dans le composé CaB_2SiO_7 en accord avec le modèle structural proposé par Giuli [10] pour l'Okayamalite. Il est possible que la "migration" des atomes de silicium du site T_2 vers le site tétraédrique T_1 débute dès 20% de substitution Al/B dans la gehlénite. Cependant, le résultat des valeurs de taux d'occupation du silicium en site $2a$ obtenu pour ces composés ($0,08 \pm 0,04$) ne nous permet pas, compte tenu des approximations effectuées, de l'affirmer.

La substitution de l'aluminium par du silicium n'a rien d'étonnant puisqu'elle a été de nombreuses fois observée sur différents minéraux notamment dans les feldspaths. De même, le remplacement du silicium par du bore en site tétraédrique T_2 n'est pas surprenant : ce phénomène explique par exemple la parenté entre les cristaux de datolite ($\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$) et de bakerite ($\text{Ca}(\text{Si}_{0,75}\text{B}_{1,25}\text{O}_{3,75}(\text{OH})_{1,25})$) [23].

Il est important de rappeler ici que les informations apportées par les techniques de diffractions sur poudre reflètent une vision moyenne, intégrée sur plusieurs mailles, de la structure, composée notamment par des tétraèdres SiO_4 , AlO_4 et BO_4 plus ou moins déformés. Si la périodicité du cristal est conservée, ce "désordre chimique" entraîné par la substitution des sites cristallographiques par des atomes de natures

différentes va se traduire par une augmentation des facteurs de déplacements atomiques autour d'une position moyenne (Tableau V.9).

Ces facteurs de déplacements atomiques peuvent être représentés par des ellipsoïdes définissant un volume dans lequel il existe une probabilité (ici fixée à 50%) de trouver l'atome.

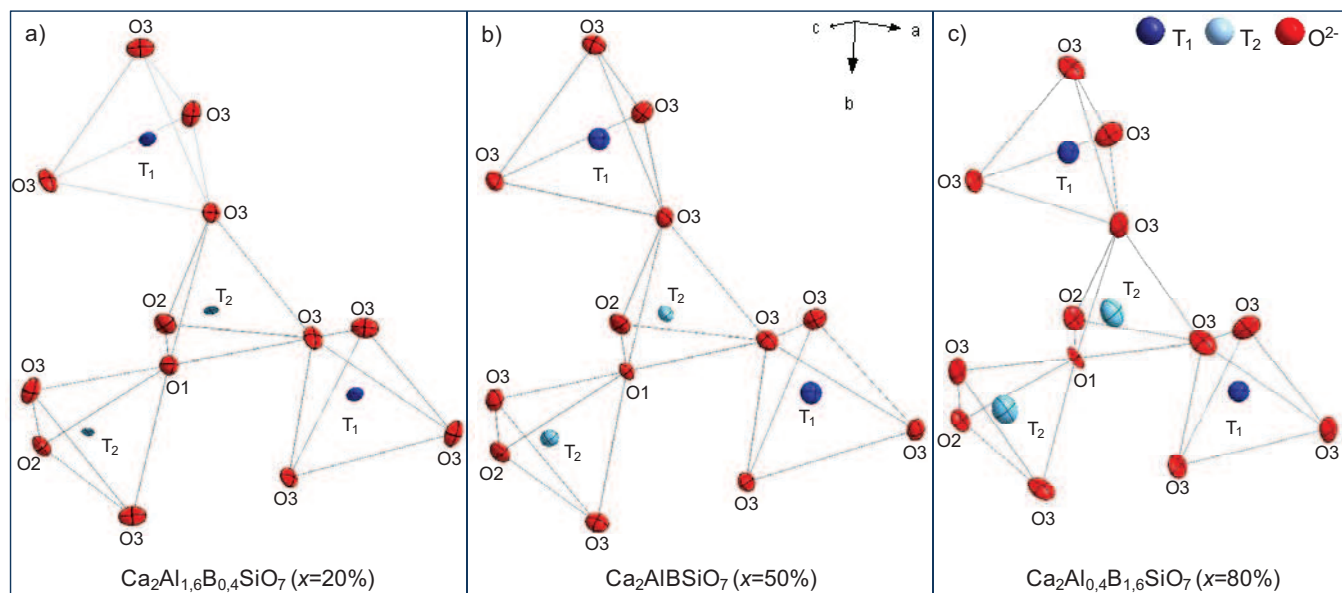


Figure V.9 : représentation des facteurs de déplacements atomiques autour des tétraèdres T1O₄ et T2O₄ pour les gehlénites substituées à 20% (Ca₂Al_{1,6}B_{0,4}SiO₇) (a), 50% (Ca₂AlBSiO₇) (b) et 80% (Ca₂Al_{0,4}B_{1,6}SiO₇) (c).

Les plus fortes augmentations des valeurs des facteurs de déplacements atomiques, en fonction de l'accroissement de la teneur en bore dans nos composés, sont observées pour les deux sites de substitution T₁ et T₂ et pour l'oxygène O3 reliant ces deux sites. On note également un net accroissement de l'anisotropie de l'ellipsoïde suivant les diagonales des plans (001) pour l'oxygène O1 (reliant deux tétraèdres T₂). Une anisotropie suivant les mêmes directions est observée pour le calcium (non représenté) situés entre les couches de tétraèdres.

V. 2. c. iii. Evolution des angles et des longueurs de liaisons

Ce mécanisme, bien que complexe (implique sur les deux sites tétraédriques la présence de deux à trois éléments de valence et surtout de taille très différentes), n'affecte pas la symétrie de la structure (identique aux composés de la famille des mélilites) et conserve l'électroneutralité de l'édifice.

Cependant, les variations de composition chimique entraînent nécessairement une modification des environnements locaux des sites tétraédriques, comme notamment la variation des angles et des longueurs de liaison (Tableau V.11).

Substitution (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
T ₁ -O3 (x4)	1,749(1)	1,748(2)	1,738(1)	1,745(1)	1,740(1)	1,739(2)	1,727(2)	1,707(3)	1,682(2)	1,655(3)
T ₂ -O1	1,694(2)	1,686(2)	1,658(2)	1,642(1)	1,613(1)	1,587(2)	1,566(2)	1,533(3)	1,508(2)	1,481(3)
T ₂ -O2	1,661(3)	1,617(3)	1,589(2)	1,563(2)	1,529(2)	1,512(2)	1,482(2)	1,468(4)	1,429(3)	1,398(4)
T ₂ -O3 (x2)	1,697(2)	1,696(2)	1,660(2)	1,649(1)	1,630(2)	1,623(2)	1,615(2)	1,623(4)	1,633(2)	1,635(4)
Ca-O1	2,439(2)	2,431(1)	2,411(2)	2,405(2)	2,398(2)	2,396(2)	2,388(2)	2,389(3)	2,392(2)	2,370(3)
Ca-O2	2,422(2)	2,404(2)	2,388(2)	2,393(2)	2,385(2)	2,383(2)	2,379(2)	2,367(3)	2,361(2)	2,347(2)
Ca-O2' (x2)	2,558(2)	2,565(2)	2,554(2)	2,562(2)	2,559(2)	2,553(2)	2,540(2)	2,526(3)	2,508(3)	2,487(2)
Ca-O3 (x2)	2,440(2)	2,424(2)	2,414(2)	2,413(2)	2,404(2)	2,395(2)	2,390(2)	2,390(3)	2,384(2)	2,383(3)
Ca-O3' (x2)	2,824(2)	2,797(2)	2,755(2)	2,734(2)	2,700(2)	2,680(2)	2,653(2)	2,644(3)	2,631(2)	2,607(3)
O3-T ₁ -O3 (x4)	108,3(1)	108,6(1)	108,2(1)	108,1(1)	107,9(1)	107,8(1)	107,7(1)	107,6(2)	107,6(2)	107,7(2)
O3-T ₁ -O3 (x2)	111,8(1)	111,3(1)	112,0(1)	112,3(1)	112,6(1)	112,8(2)	113,0(1)	113,4(2)	113,2(2)	113,1(3)
O1-T ₂ -O2	113,2(2)	114,0(2)	113,5(2)	113,9(2)	114,0(2)	114,3(2)	114,6(2)	115,8(3)	116,6(2)	118,6(4)
O1-T ₂ -O3 (x2)	102,5(1)	101,7(1)	102,0(1)	101,9(1)	102,1(1)	102,3(1)	102,1(1)	102,5(2)	102,4(1)	101,9(3)
O2-T ₂ -O3 (x2)	116,6(2)	117,2(2)	116,8(2)	116,6(2)	116,4(2)	116,1(2)	116,1(2)	115,4(3)	115,4(2)	115,1(3)
O3-T ₂ -O3	103,6(1)	102,8(1)	103,8(1)	103,8(1)	104,0(1)	103,7(1)	103,8(2)	103,3(3)	102,5(2)	101,9(3)
T ₁ -O3-T ₂	118,5(1)	117,5(1)	118,3(1)	118,5(1)	118,8(1)	118,9(1)	119,1(1)	119,5(2)	119,1(2)	118,8(2)
T ₂ -O1-T ₂	133,2(2)	132,6(1)	133,8(1)	133,8(1)	134,7(1)	135,0(1)	134,7(2)	134,0(3)	133,2(2)	131,4(3)

Tableau V.11 : Distances cations oxygènes (Å) et angles intra et inter tétraédriques (°) des composés Ca₂Al_{2-x}B_xSiO₇ (0≤x<2).

L'oxygène O1 relie une paire de tétraèdres T₂ eux même connectés aux tétraèdres T₁ par l'oxygène O3. L'oxygène O2 est non pontant.

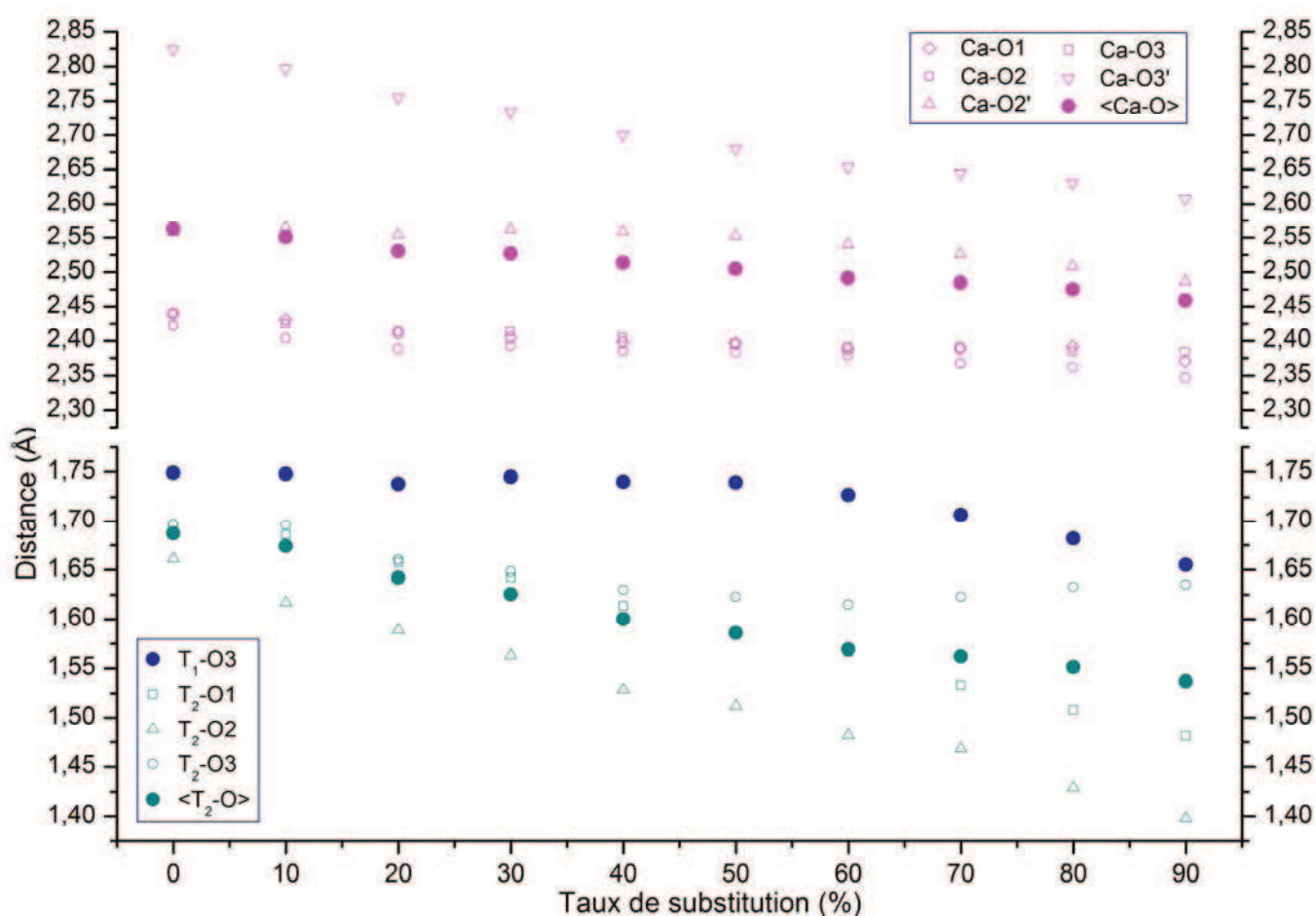


Figure V.10 : Evolution des distances Ca-O, T₁-O et T₂-O moyennes (symbole plein) et pour chaque oxygène (symboles vides) en fonction du taux de substitution Al/B dans la gehlénite.

Le calcium relié à 8 oxygènes présente quatre liaisons courtes (Ca-O1, Ca-O2 et deux Ca-O3) et quatre liaisons beaucoup plus longues (deux Ca-O2' et deux Ca-O3'). Au cours de la substitution Al/B dans la structure de la gehlénite, on observe (Figure V.10) une diminution progressive de l'ensemble des longueurs de liaisons calcium – oxygène. Cette diminution est beaucoup plus marquée jusqu'à 50% de substitution pour les distances Ca-O3' qui passent de 2,824(2) Å à 2,680(2) Å. Au delà de ce taux de substitution, le rapprochement entre atomes de calcium et d'oxygène concerne principalement les liaisons Ca-O3' et Ca-O2'. Globalement, la moyenne statistique des longueurs de liaison calcium – oxygène, notée <Ca-O> diminue linéairement ($R^2 = 0,99$) en fonction du taux de substitution. Elle passe ainsi de 2,563(2) Å dans la gehlénite pure à 2,459(3) Å dans le composé $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$ où 90% de l'aluminium est remplacé par le bore. Cette tendance est en bon accord avec les longueurs de liaison calcium – oxygène observées par Giuli [10] dans l'Okayamalite (<Ca-O>=2,436(5) Å) et se traduit dans la structure par le rapprochement des couches de tétraèdres le long de l'axe *c*.

Concernant les longueurs des liaisons cation – oxygène obtenues par affinement Rietveld pour les tétraèdres T_1 , on observe que leur variation est parfaitement cohérente avec le mécanisme de substitution proposé dans cette étude. En effet, jusqu'à 50% de substitution Al/B dans la gehlénite, les distances T_1 -O ne varient que très légèrement passant de 1,749(1) Å pour la gehlénite à 1,739(2) Å pour le composé $Ca_2AlBSiO_7$, cette légère variation pouvant s'expliquer par la présence à 50% d'une faible proportion d'atomes de silicium (19 ± 4 %) sur le site $2a$. Toutefois, ces valeurs restent très proches d'une distance Al-O (1,75 Å) et confirment que les tétraèdres T_1 sont, dans un premier temps, peu affectés par le mécanisme de substitution Al/B dans la gehlénite. En revanche, lorsque plus de la moitié des atomes d'aluminium sont remplacés par du bore dans la structure, on constate une forte diminution des distances de liaisons T_1 -O atteignant une valeur moyenne de 1,655(3) Å pour un taux de substitution de 90%. Cette valeur est très proche d'une distance Si-O (environ 1,65 Å) classiquement observée dans les composés cristallins inorganiques et peut être comparée aux valeurs obtenues par Bartram [17] dans la phase synthétique $Y_2SiBe_2O_3$ ($1,67 \pm 0,02$ Å) ou par Giuli dans l'Okayamalite ($1,657 \pm 0,001$ Å). Cette importante diminution des distances T_1 -O pour des forts taux de substitution est à mettre en relation avec l'occupation de plus en plus importante du site cristallographique $2a$ par les atomes de silicium auparavant localisés sur le site $4e$ (Figure V.8). L'arrivée de ce cation tétravalent possédant un pouvoir polarisant bien supérieur à l'aluminium se traduit par une augmentation importante de près d'une unité de la valence du site T_1 (Tableau V.12) et conduit à la contraction des tétraèdres T_1 par le rapprochement des oxygènes O3 peu contraints par la symétrie du réseau (position générale $8f$).

Taux de substitution (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Ca	1,73	1,78	1,87	1,87	1,93	1,97	2,03	2,06	2,1	2,19
T_1	2,82	2,83	2,91	2,85	2,89	2,90	3	3,17	3,37	3,81
	(3)	(3)	(3,08)	(3,08)	(3,12)	(3,19)	(3,32)	(3,48)	(3,54)	(3,67)
T_2	3,36	3,51	3,38	3,36	3,39	3,38	3,39	3,19	3,11	3,04
	(3,52)	(3,52)	(3,46)	(3,46)	(3,44)	(3,41)	(3,39)	(3,26)	(3,23)	(3,15)
O1	2,2	2,17	2,22	2,21	2,25	2,3	2,34	2,33	2,33	2,39
O2	1,6	1,67	1,7	1,71	1,75	1,76	1,82	1,79	1,86	1,92
O3	1,9	1,88	1,95	1,92	1,95	1,95	1,97	1,94	1,94	2,02

Tableau V.12 : Valence des atomes de la solution solide $Ca_2Al_{2-x}SiO_7$ calculée à partir du model de Brown et Altermatt [24]. Les valeurs entre parenthèses font référence aux valeurs attendues pour les sites T_1 et T_2 en tenant compte de leur population respective. Les valences du calcium et des oxygènes sont égales à 2.

Parallèlement, l'occupation préférentielle des atomes de bore de faible rayon ionique sur le site cristallographique $4e$ se traduit par une baisse continue des distances de liaison $\langle T_2-O \rangle$ sur toute la gamme de composition. Si la distance moyenne $\langle T_2-O \rangle$ calculée pour la gehlénite (1,687(2) Å) reflète une occupation mixte des atomes de silicium et d'aluminium en proportions égales sur le site tétraédrique T_2 , la valeur obtenue pour le composé substitué à 90% (1,537(4) Å) semble indiquer que le bore occupe désormais très majoritairement le site conformément au mécanisme de substitution proposé. Cette valeur reste toutefois un peu élevée si on la compare à celles observées dans différents borosilicates présentant des groupements $[B_2O_7]$: 1,475(1) Å dans la Danburite ($CaB_2Si_2O_8$) [25], 1,51(1) Å dans le l'Hellandite ($Ca_{5,24}(Y_{2,62}La_{2,62})(Al_{1,1}Fe_{0,9})(OH)_4(Si_8B_8O_{40}(OH)_4)$) [26] ou encore 1,49(1) Å dans la Taramellite ($Ba_4FeTi_3(B_2Si_8O_{27})O_2Cl_{0,95}$) [27]. Cette différence peut provenir de la présence non négligeable de silicium sur le site T_2 à 90% de taux de substitution. Elle met surtout en lumière une variation inattendue des distances T_2-O_3 en fonction du taux de substitution.

On observe en effet (Figure V.10) que la diminution de la distance T_2-O_3 tend à ralentir avec un taux de substitution Al/B croissant pour atteindre un minimum à 1,615(2) Å pour 60% de substitution. Cette distance va ensuite s'accroître jusqu'à 1,635(4) Å (90% de substitution) parallèlement à l'abaissement de la longueur de liaison T_1-O_3 . Pour ce fort taux de substitution les populations obtenues par affinement combiné (Tableau V. 9) nous indiquent que le site T_2 est occupé essentiellement par du bore et le site T_1 (relié aux tétraèdres T_2 par l'oxygène O_3) majoritairement occupé par des atomes de silicium. La distance T_2-O_3 obtenue pour la gehlénite substituée à 90% devrait donc se rapprocher des valeurs observées dans des minéraux présentant des groupements $[BO_4]$ connectés à des tétraèdres $[SiO_4]$ telles que 1,480(3) Å dans la Datolite ($Ca(BSiO_4).(OH)$) [28], 1,479(6) Å dans la Bakerite ($Ca(Si_{0,75}B_{1,25}O_{3,75}(OH)_{1,25})$) [29] ou 1,498(1) Å dans l'Okayamalite ($Ca_2Al_2SiO_7$) [10] or elle apparaît beaucoup plus élevée. Cette distance inhabituelle semble provenir de l'adaptation de la structure à la substitution qui tend à conserver sa symétrie malgré les fortes déformations imposées par les substitutions aliovalentes sur les sites T_1 et T_2 . En effet, les fortes contraintes imposées par la symétrie du réseau sur les positions des atomes, notamment pour le site T_1 et l'oxygène O_1 occupant respectivement les sites cristallographiques $2a$ et $2c$, conduisent à l'augmentation progressive des distances T_2-O_3 conjointement à la diminution des distances T_1-O_3 et T_2-O_1 imposée, à partir de 50% de substitution, par la présence croissante de silicium dans le site T_1 et de bore dans le site T_2 . La forte décroissance des distances entre le site T_2 et l'oxygène non pontant (O_2), permet de conserver une valence du site T_2 proche des valeurs attendues sur toute la gamme de composition.

Des formules empiriques reliant les principales distances interatomiques dans les polyèdres des composés de la famille de la mélilite et leurs paramètres de maille ont été proposées par différents auteurs [30]. Malinowski [31], par la compilation de nombreuses données publiées dans la littérature, suggère que

les variations des paramètres de maille des structures de type méililite sont associées à la modification des distances interatomiques moyennes selon les équations suivantes (où M désigne le cation de haute coordination situé entre les couches de tétraèdres ici le calcium) :

$$a = 1,136 \langle T1-O \rangle + 0,683 \langle T2-O \rangle + 1,633 \langle M-O \rangle + 0,341$$

$$c = -0,085 \langle T1-O \rangle + 0,848 \langle T2-O \rangle + 1,341 \langle M-O \rangle + 0,360$$

Si ces relations ne sont pas directement applicables à notre système, elles permettent cependant de comprendre l'écart à la linéarité de la variation des paramètres de maille observé pour nos composés (Figure V.3). En effet, la diminution linéaire des paramètres a et c constatée jusqu'à 60% de substitution Al/B dans la gehlénite peut s'expliquer par la contraction continue des polyèdres $[CaO_8]$ et $[T_2O_4]$. Pour les compositions plus riches en bore, le mécanisme de substitution impliquant l'apparition de silicium en forte proportion dans le site T_1 conduit à une diminution importante des distances $\langle T_1-O \rangle$. Les coefficients reliant ces distances aux paramètres de maille a et c étant très différents et de signes opposés, la contraction des tétraèdres T_1 se traduit par une accélération de la diminution du paramètre a et inversement par un fléchissement de la décroissance du paramètre c .

V. 2. c. iv. Caractérisation de la déformation des tétraèdres T_1 et T_2

Les variations importantes des distances interatomiques constatées au cours de la substitution conduisent à une diminution des volumes des tétraèdres composant la structure de la gehlénite et vraisemblablement à de fortes distorsions. Dans une étude parue dans *Science* en 1971, Robinson et *al.* [32] proposent une méthode simple pour quantifier la distorsion des polyèdres. Celle-ci est basée sur la mesure des élongations quadratiques (λ) et la variance des angles de liaison (σ).

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{l_i}{l_0} \right)^2$$

La variable l_0 désigne la distance entre le centre et le sommet d'un polyèdre régulier de même volume.

$$\sigma^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\phi_i - \phi_0)^2$$

Dans cette relation, m est le nombre d'angles de liaison, ϕ_i l'angle de liaison i et ϕ_0 l'angle idéal du polyèdre régulier ($109,28^\circ$ pour un tétraèdre).

Afin d'évaluer la déformation des tétraèdres T_1 et T_2 engendrée par la substitution des atomes d'aluminium par le bore dans la gehlénite, ces paramètres ont été calculés à l'aide du logiciel Vesta [33] sur toutes la gamme des compositions reportées dans le tableau V. 12.

taux de subs. (%)		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
T_1	Volume ($\text{\AA}^3$)	2,74	2,74	2,69	2,72	2,70	2,69	2,64	2,545	2,45	2,32
	$\langle\lambda\rangle$	1,0008	1,0005	1,0010	1,0012	1,0015	1,0017	1,0020	1,0024	1,0023	1,0020
	σ^2 ($^\circ$)	3,17	2,01	3,87	4,735	5,84	6,525	7,55	9,08	8,755	7,64
T_2	Volume ($\text{\AA}^3$)	2,425	2,36	2,235	2,17	2,07	2,02	1,95	1,93	1,88	1,83
	$\langle\lambda\rangle$	1,0111	1,0131	1,0117	1,0117	1,0111	1,0109	1,0115	1,0116	1,0141	1,0167
	σ^2 ($^\circ$)	49,59	60,77	53,65	54,175	51,14	49,54	50,98	49,315	55,49	63,47

Tableau V.13 : Elongation quadratique ($\langle\lambda\rangle$), volume et variance des angles de liaisons (σ^2) des tétraèdres T_1 et T_2 au cours de la substitution aluminium/bore dans la gehlénite.

Les variations de volume des tétraèdres T_1 et T_2 sont en parfait accord avec la diminution des distances moyennes cation-oxygène $\langle T-O \rangle$. Le bore privilégiant le site $4e$ pour entrer dans la structure de la gehlénite on observe sur toute la gamme de composition une contraction continue du tétraèdre T_2 passant d'un volume de $2,43 \text{ \AA}^3$ dans la gehlénite pure à $1,83 \text{ \AA}^3$ dans le composé substitué à 90% (soit une diminution de près de 25%). Pour les raisons évoquées précédemment, la contraction du tétraèdre T_1 n'intervient qu'à partir de 50% de substitution. La diminution de volume maximum observée pour le composé substitué à 90% est d'environ 14%.

Les fortes valeurs de l'élongation quadratique et de la variance des angles de liaison du tétraèdre T_2 respectivement à 1,0111 et 49,59 degré carré illustrent la forte déformation de ce tétraèdre dans la gehlénite. Compte tenu de sa symétrie, le tétraèdre T_1 présente, et ce pour tous les minéraux du groupe de la mélilite, une distorsion nettement moins importante. L'évolution de ces distorsions pour chaque tétraèdre en fonction du taux de substitution est visible sur la Figure V.11 à travers les modifications des paramètres λ et σ^2 fortement corrélés [32]. Concernant le tétraèdre T_1 , les plus fortes variations sont observées entre la gehlénite et le composé substitué à 70%. La variance des angles de liaison passe ainsi de $3,17^\circ$ à $9,08^\circ$ soit près du triple de sa valeur pour finalement atteindre une valeur de $7,64^\circ$ pour une substitution Al/B de 90%.

Inversement, les valeurs de λ et σ^2 obtenues pour le tétraèdre T_2 sont relativement stables jusqu'à 70% de substitution et restent comprises entre $49,54^\circ$ et $53,65^\circ$ si l'on fait abstraction de la valeur obtenue sur le composé $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_7$ qui semble discutable. Au-delà de ce taux de substitution, on observe une forte augmentation de la variance des angles de liaison mesurée à $63,47^\circ$ pour la gehlénite substituée à 90%. La distorsion des tétraèdres T_2 apparaît beaucoup moins élevée dans l'Okayamalite ($\sigma^2=25,68^\circ$) due semble-t-il à l'ouverture de l'angle $T_2\text{-O}_1\text{-T}_2$ ($144,95^\circ$) relativement constant dans notre étude. Les conditions de pression et de température nécessaires à la formation de ce composé naturel et généralement favorables à la substitution peuvent être à l'origine de cet écart important. Il faut toutefois noter que la résolution structurale de l'Okayamalite [10] a été effectuée à partir de données collectées sur un diffractomètre de rayons X sur poudre et que les distances $\langle\text{B-O}\rangle$ ont été contraintes dans l'affinement à des valeurs raisonnables puis progressivement relâchées.

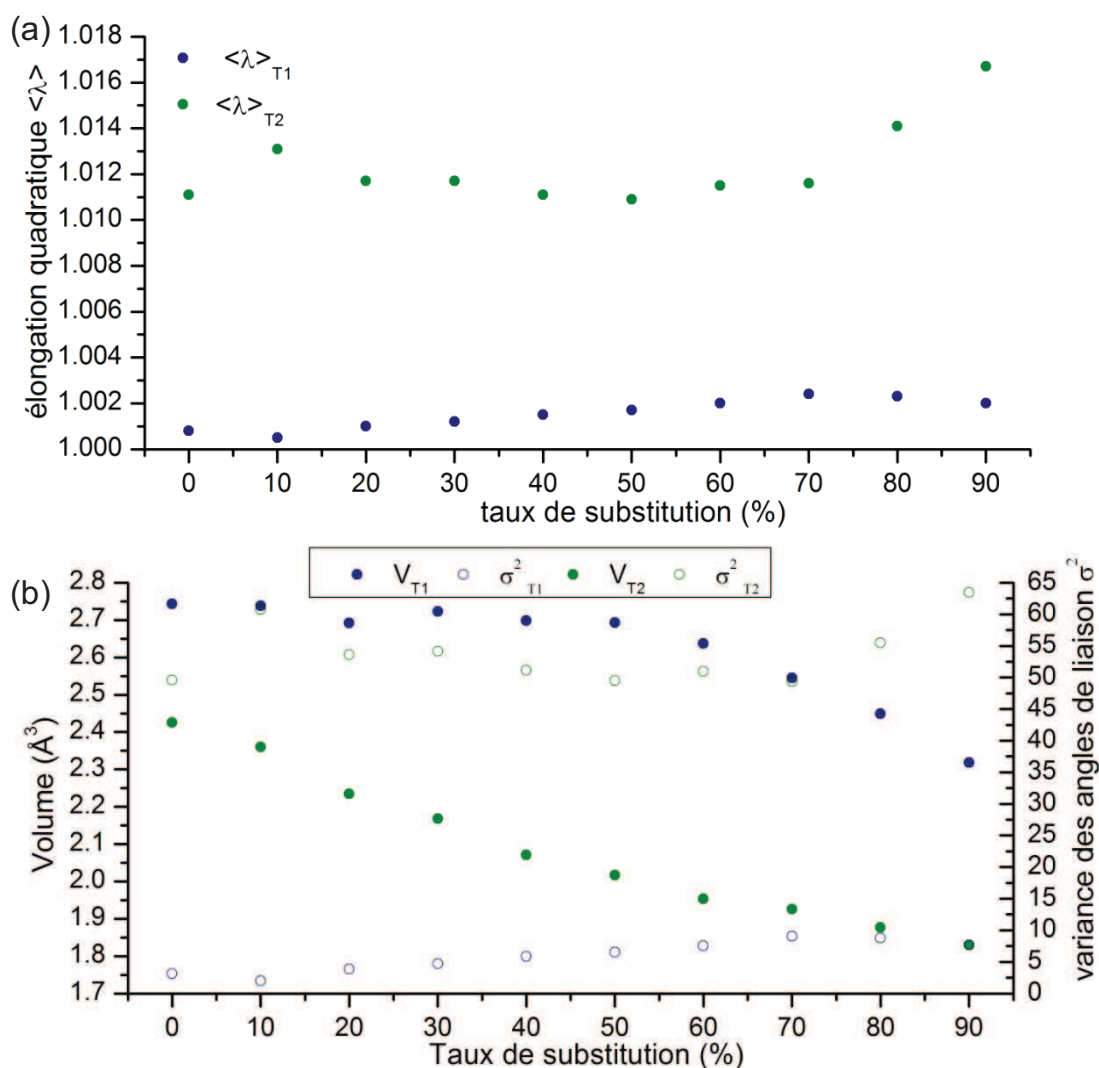


Figure V.11 : Evolution de l'élongation quadratique (a), de la variance des angles de liaisons et du volume des tétraèdres T_1 et T_2 (b) en fonction du taux de substitution.

Les évolutions des paramètres cristallographiques déduites de cette étude semblent exprimer une adaptation du réseau cristallin de la gehlénite au cours de la substitution. Ce réseau tend à conserver sa symétrie tout en subissant de fortes déformations dues à la présence d'atomes de charge et de rayon ionique très différents sur l'ensemble des sites. Cela conduit notamment à des distorsions importantes des tétraèdres T_2 , sites privilégiés de l'introduction du bore dans la structure, pour des taux de substitution supérieurs à 70%.

Il est intéressant de noter, sans forcément établir un lien, que ce taux de substitution de 70% correspond à l'élargissement important des pics de diffraction de la gehlénite substituée au bore et à l'apparition de phases secondaires en faible proportion dans nos synthèses. Outre la phase X, nous observons la présence de Wollastonite comme le prévoit le diagramme de phase $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [34] pour ces compositions. Dans ses travaux portant sur l'élaboration du diagramme de phase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ Bauer [4] a établi que le domaine compris entre 0 et 60% molaire en $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ est binaire et que pour ces compositions, le bore se substitue parfaitement à l'aluminium. Cependant, même si il montre clairement que la solution solide entre la gehlénite et la phase totalement substituée au bore ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$) existe, l'auteur indique que la gehlénite fortement substituée au bore se décompose sous l'action de la température, et ce de manière irréversible, formant des borates et silicates de calcium ainsi qu'une phase qu'il n'a pu identifier. Il en conclut que les composés riches en B_2O_3 sont métastables. La métastabilité de la gehlénite totalement substituée au bore a également été soulignée par Tarnay et al [9] qui n'a pu augmenter la cristallinité de cette phase sans constater l'apparition de phases secondaires.

V. 3. Etude de l'ordre local de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$)

V. 3. a. Description des sites tétraédriques T_1 et T_2 : Apport de la RMN de ^{27}Al

Compte tenu du désordre local engendré par l'insertion de bore dans la structure, la démarche entreprise sur la gehlénite non substituée consistant à coupler les informations structurales à longue et courte distance afin de discriminer les différentes espèces attendues pour l'aluminium paraît difficile voire impossible à mettre en œuvre. En effet, les résultats des affinements structuraux montrent que le mécanisme de substitution implique une nécessaire réorganisation des populations sur les deux sites tétraédriques avec apparition, à faible taux de substitution, de silicium sur le site T_1 et l'occupation du site T_2 par trois cations de nature différente. Ainsi, le nombre d'environnements distincts envisageables pour l'aluminium passe de sept pour la gehlénite à plus d'une vingtaine (respectivement 7 et 15 pour les espèces Q^3 et Q^4) pour les composés substitués au bore (Figure V.12).

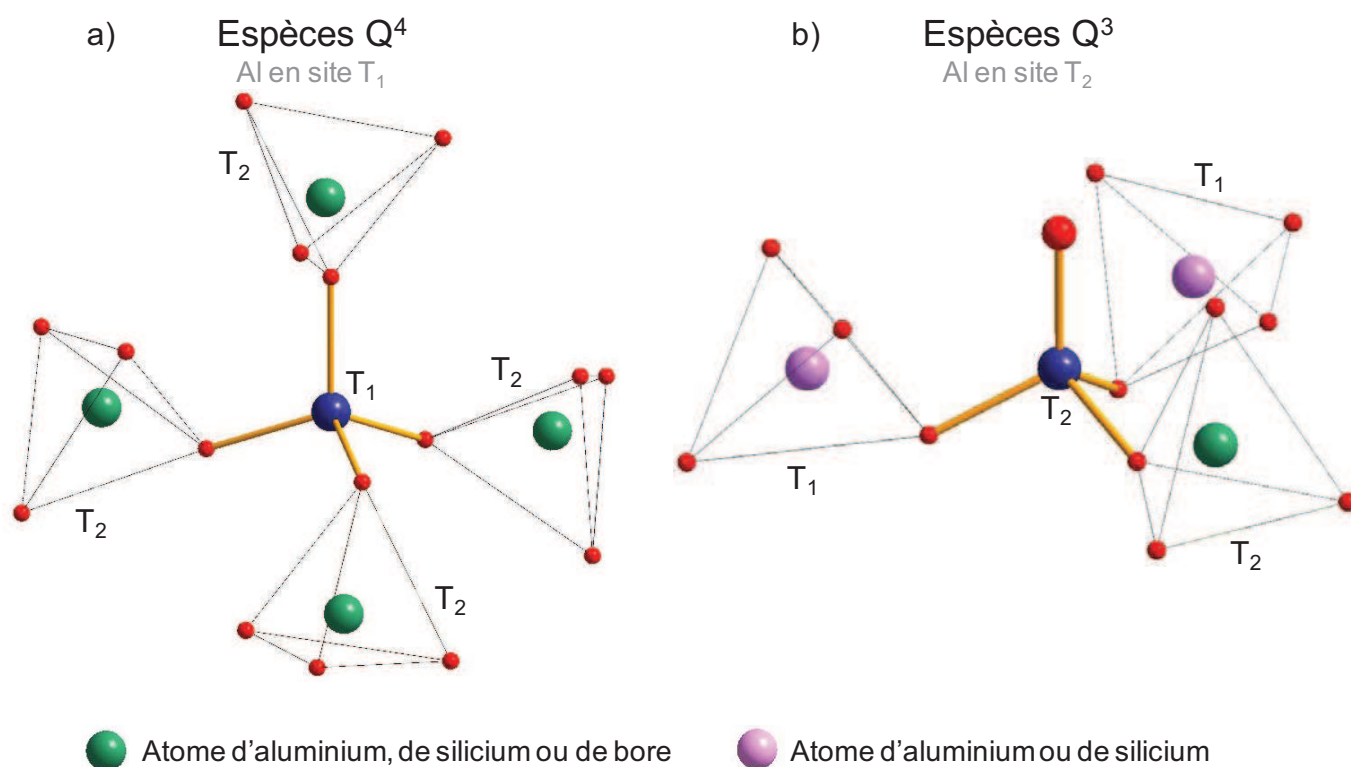


Figure V.12 : Espèces attendues dans la gehlénite substituée au bore ($Ca_2Al_{2-x}B_xSiO_7$) pour l'aluminium en site T_1 (a) et T_2 (b).

Les spectres RMN MAS ^{27}Al acquis sur la gehlénite au bore pour différents taux de substitution (Figure V.13) se présentent sous la forme d'un massif résultant de la convolution de ces nombreuses composantes. La présence d'une raie de très faible intensité attribuée au corundum (indiquée par un astérisque) provient d'une légère pollution de l'échantillon après broyage dans un mortier en alumine.

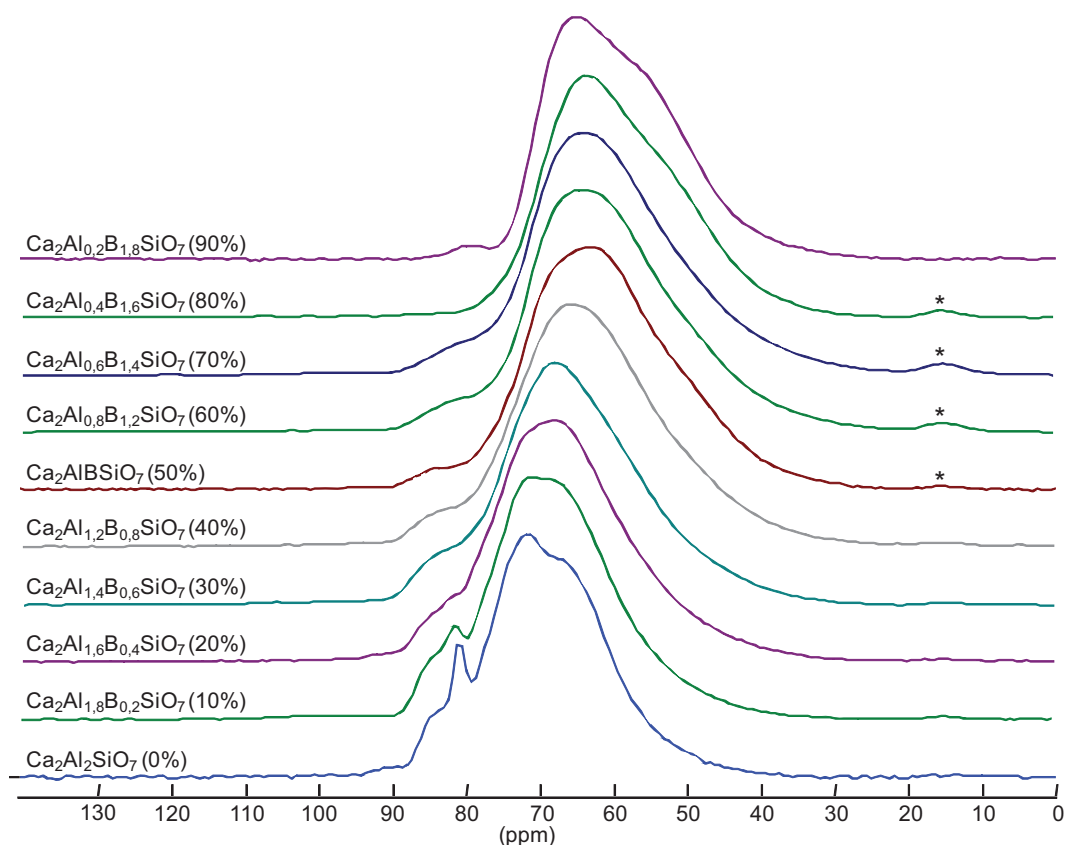


Figure V.13 : Evolution des spectres RMN MAS ^{27}Al de la gehlénite substituée au bore de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 1,8$).
Le taux de substitution Al/B correspondant est noté entre parenthèses.

L'augmentation du taux de substitution se traduit sur les spectres par un déplacement du barycentre vers les faibles déplacements chimiques passant de 69,3 ppm pour la gehlénite pure à 59,5 ppm pour le composé substitué à 90%. Il reste cependant dans la gamme attendue pour des aluminiums en sites tétraédriques. Très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'influence du bore sur le déplacement chimique de l'aluminium dans les composés cristallins. On peut cependant citer l'étude menée par MacKenzie *et Al* [35] sur des borates d'aluminium cristallins ($\text{Al}_{6-x}\text{B}_x\text{O}_9$ x variant de 1 à 4) qui montre que le déplacement chimique isotrope de l'aluminium en site tétraédrique diminue avec l'augmentation de la teneur en bore mais sans pouvoir quantifier ce déplacement.

On observe sur nos spectres une perte progressive des discontinuités en fonction de l'augmentation du taux de bore dans la structure ce qui peut s'expliquer par les modifications importantes de l'environnement de l'aluminium (paragraphe 2. c. iv). On note également la disparition du pic fin situé vers 82 ppm et attribué à la présence dans la gehlénite d'environ 4% d'aluminiums en site T_1 connectés via des oxygènes pontants à quatre autres aluminiums en site T_2 . Cette disparition est cohérente avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et neutrons indiquant qu'une partie des aluminiums en site T_2 est remplacée par le bore dès le début de la substitution, et qu'ainsi l'environnement de l'aluminium en

site T_1 perd rapidement sa symétrie. Il semble donc que l'existence de l'espèce $Q^4(0Si)$, possédant exclusivement des liaisons Al-O-Al peu favorisées (règle de Löwenstein [36]), devienne fortement improbable au-delà de 10 % de substitution. Pour des taux de substitution compris entre 40 et 70%, les formes de raie larges et asymétriques sont comparables à celles observées sur des verres de même composition et reflètent un accroissement important du désordre dans la structure. La réapparition d'épaulements sur les spectres des composés fortement substitués (>70%) correspond à la disparition de l'aluminium sur les sites tétraédriques T_2 (Figure V. 8) et à une simplification des environnements attendus pour l'aluminium en site Q^4 où seuls le bore et le silicium peuvent être présents en seconde sphère de coordination.

Afin de séparer les différentes contributions attribuables aux aluminiums en sites tétraédriques T_1 et T_2 des spectres MQ-MAS ^{27}Al ont été acquis pour l'ensemble de nos composés (Figure V.14).

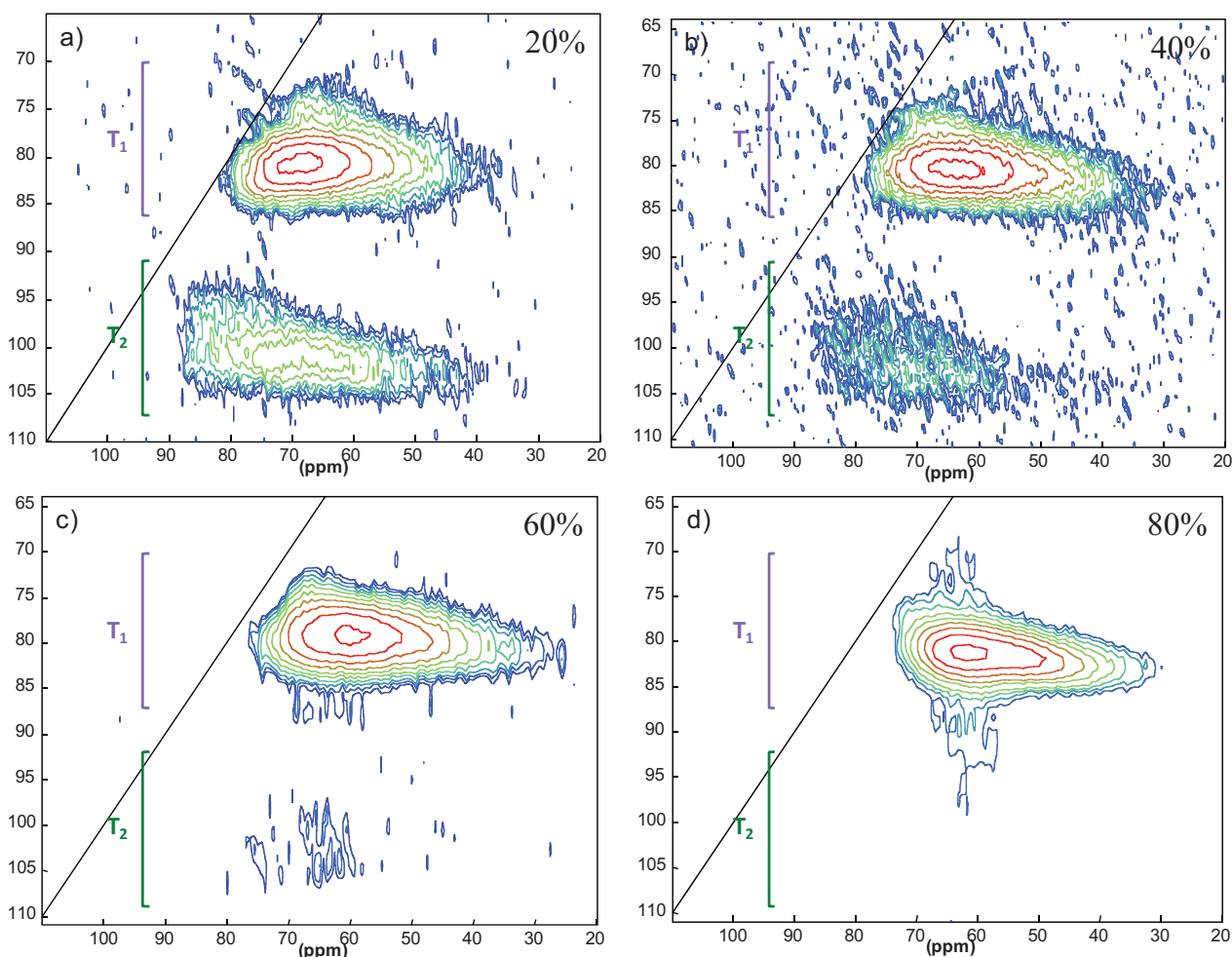


Figure V.14 : Spectres ^{27}Al MQ-MAS acquis sur la gehlénite substituée à 20% (a) 40% (b) 60% (c) et 80% (d).

L'information principale obtenue par cette expérience est la disparition progressive du massif attribué aux entités Q^3 au cours de la substitution Al/B dans la gehlénite. Ce résultat est parfaitement visible sur l'évolution des projections des spectres MQ-MAS ^{27}Al dans la dimension isotrope (Figure V.15). On note également, sur le spectre de la gehlénite substituée à 80% (Figure V.14 (d)), un affinement du signal et la diminution de la distribution de déplacement chimique (étalement le long de la diagonale). Ceci explique la réapparition des discontinuités sur le spectre MAS et indique un désordre moins important.

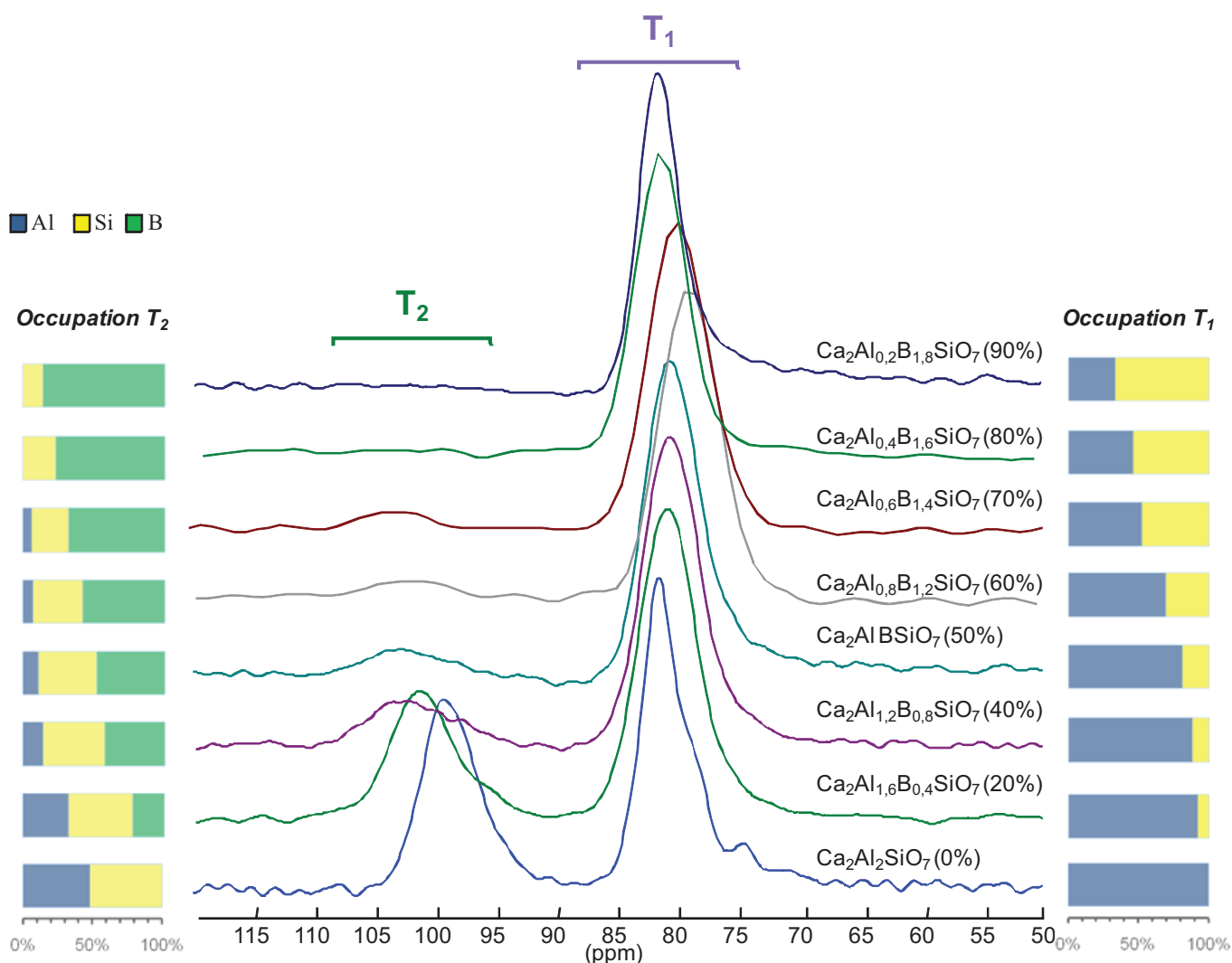


Figure V.15 : Projection dans la dimension isotrope des spectres ^{27}Al MQ-MAS acquis sur la gehlénite au bore pour différents taux de substitution. Pour comparaison les populations des sites T_1 et T_2 obtenues par affinements Rietveld combinés Neutrons-Rayons X pour ces différents composés sont rappelés sur la figure.

L'augmentation du taux de substitution conduit clairement à une diminution de l'intensité du pic situé dans la gamme des forts déplacements chimiques et attribué aux aluminiums présents en site T_2 .

Pour un taux de substitution supérieur à 70% seuls les aluminiums occupant le site tétraédrique T_1 (pic situé autour de 80 ppm dans la dimension isotrope) sont encore visibles. Cette évolution valide le mécanisme de substitution Al/B dans la gehlénite proposé en première partie de chapitre. En effet, la disparition des aluminiums en site T_2 est corrélée à l'occupation préférentielle et progressive des atomes de bore sur ce site au cours de la substitution et conduit à la présence des atomes d'aluminium uniquement sur le site T_1 pour les fortes teneurs en bore ($>70\%$).

L'évolution du massif attribué aux entités Q^4 sur les spectres MQ-MAS ^{27}Al semble également indiquer que la substitution de l'aluminium par le bore en site T_2 s'accompagne de la perte des sites de plus faibles couplages soit des espèces les plus alumineuses (aluminium en Q^4 relié majoritairement à d'autres aluminiums par un oxygène pontant). Parallèlement, l'éloignement du massif de la diagonale marque probablement l'apparition d'espèces de plus fort couplage quadripolaire. Cet effet peut être accentué par les fortes distorsions des tétraèdres AlO_4 observées pour les composés fortement substitués au bore entraînant une augmentation de leur constante de couplage quadripolaire [37].

V. 3. b. Modification de l'environnement du silicium au cours de la substitution : Apport de la RMN du ^{29}Si

Comme évoqué dans les deux chapitres précédents, la RMN du silicium 29 s'impose aujourd'hui comme un outil précieux pour décrire la structure locale des silicates et aluminosilicates qu'ils soient amorphes ou cristallisés [38]. Dans cette partie, nous nous proposons de caractériser les modifications de l'environnement du silicium induites par la substitution Al/B dans la gehlénite.

Des spectres RMN MAS ^{29}Si ont ainsi été acquis sur l'ensemble des composés de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$)

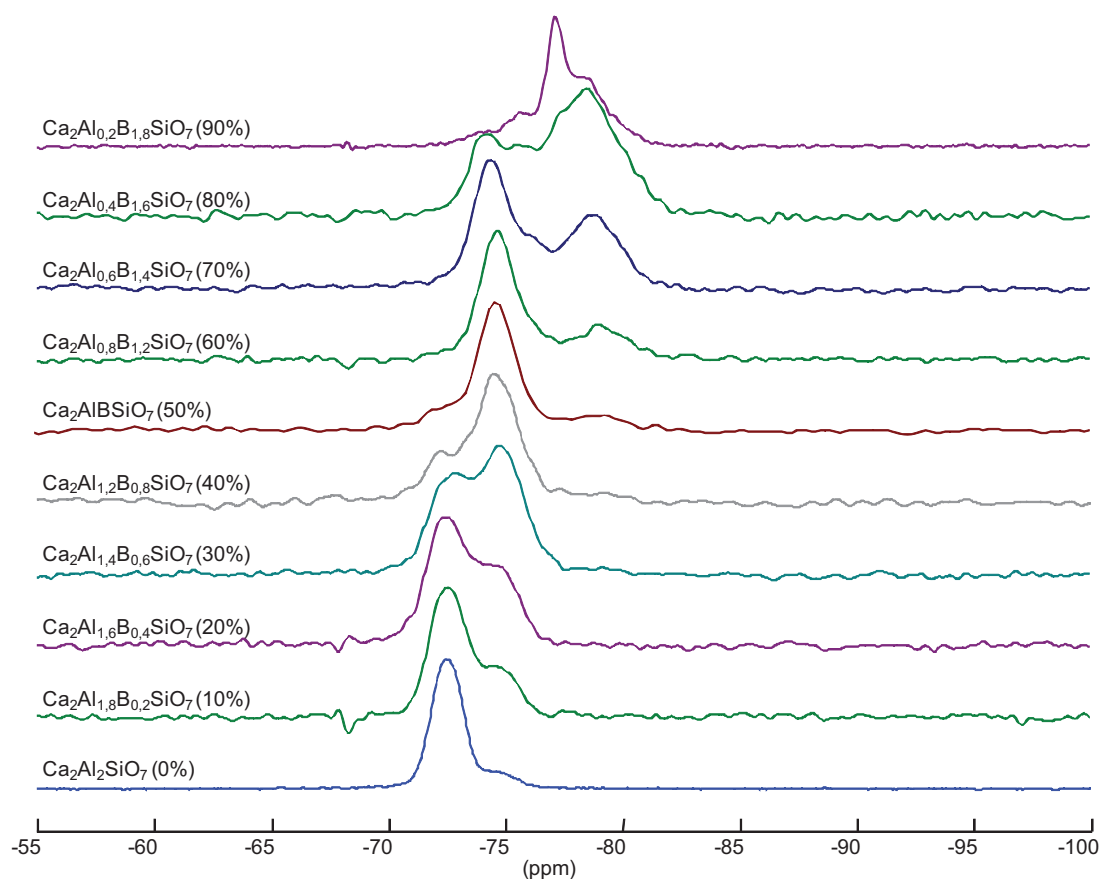


Figure V.16 : Evolution des spectres RMN MAS ^{29}Si de la gehlénite substituée au bore de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$). Le taux de substitution Al/B correspondant est noté entre parenthèses.

Les spectres RMN MAS ^{29}Si sont composés d'un ensemble de raies s'étendant sur une gamme de déplacement chimique comprise entre -70 ppm et environ -85 ppm. Ces spectres présentent de fortes modifications traduisant des changements de l'environnement du silicium au cours de la substitution. Le spectre de la gehlénite purement alumineuse se compose de deux pics, à -72,5 et -74,7 ppm précédemment attribués à des espèces $\text{Q}^3(3\text{Al})$ et $\text{Q}^3(2\text{Al})$ (cf. paragraphe IV.3.a) Dans un premier temps l'accroissement de la teneur en bore dans la gehlénite se traduit par une augmentation progressive du pic centré à -74,7 ppm et une diminution continue de la raie située vers -72,5 ppm. Pour un taux de substitution Al/B de 40%, on observe également l'apparition d'une composante large autour de -79 ppm.

Ces évolutions sont à mettre en relation avec les modifications de population des sites tétraédriques T_1 et T_2 mis en évidence précédemment par diffraction des rayons X et neutrons (paragraphe V.2.c). Ainsi, dans les premières étapes du mécanisme de substitution, le remplacement des atomes d'aluminium par le bore sur le site tétraédrique T_2 doit conduire à la formation de l'espèce $\text{Si}-(\text{Al}_2)_{\text{T}_1}\text{B}_{\text{T}_2}$ soit $\text{Q}^3(2\text{AlB})$ au détriment de l'espèce $\text{Si}-(\text{Al}_2)_{\text{T}_1}\text{Al}_{\text{T}_2}$ noté $\text{Q}^3(3\text{Al})$ et signant à -72,5 ppm. Il est donc probable que la composante centrée à -74,7 ppm corresponde à une espèce $\text{Q}^3(2\text{Al},1\text{B})$ dont la proportion

augmente avec le taux de substitution, entraînant ainsi la disparition de l'espèce $Q^3(3Al)$. Cette composante se superpose au pic précédemment attribué aux unités $Q^3(2Al)$ dans la gehlénite non substitué. A partir d'un taux de substitution Al/B de 40%, la proportion de silicium dans le site tétraédrique T_1 devient significative ($12 \pm 4\%$, Tableau V.10) et donne lieu à la formation d'unités Q^4 qui se traduit sur le spectre RMN MAS ^{29}Si par l'apparition de la composante large située vers -79 ppm.

Afin de vérifier ces différentes attributions des expériences de corrélation hétéronucléaire (INEPT) et homonucléaire (INADEQUATE) ont été effectuées sur le composé $CaBAISiO_7$ (50% de substitution) préalablement enrichi en Silicium-29.

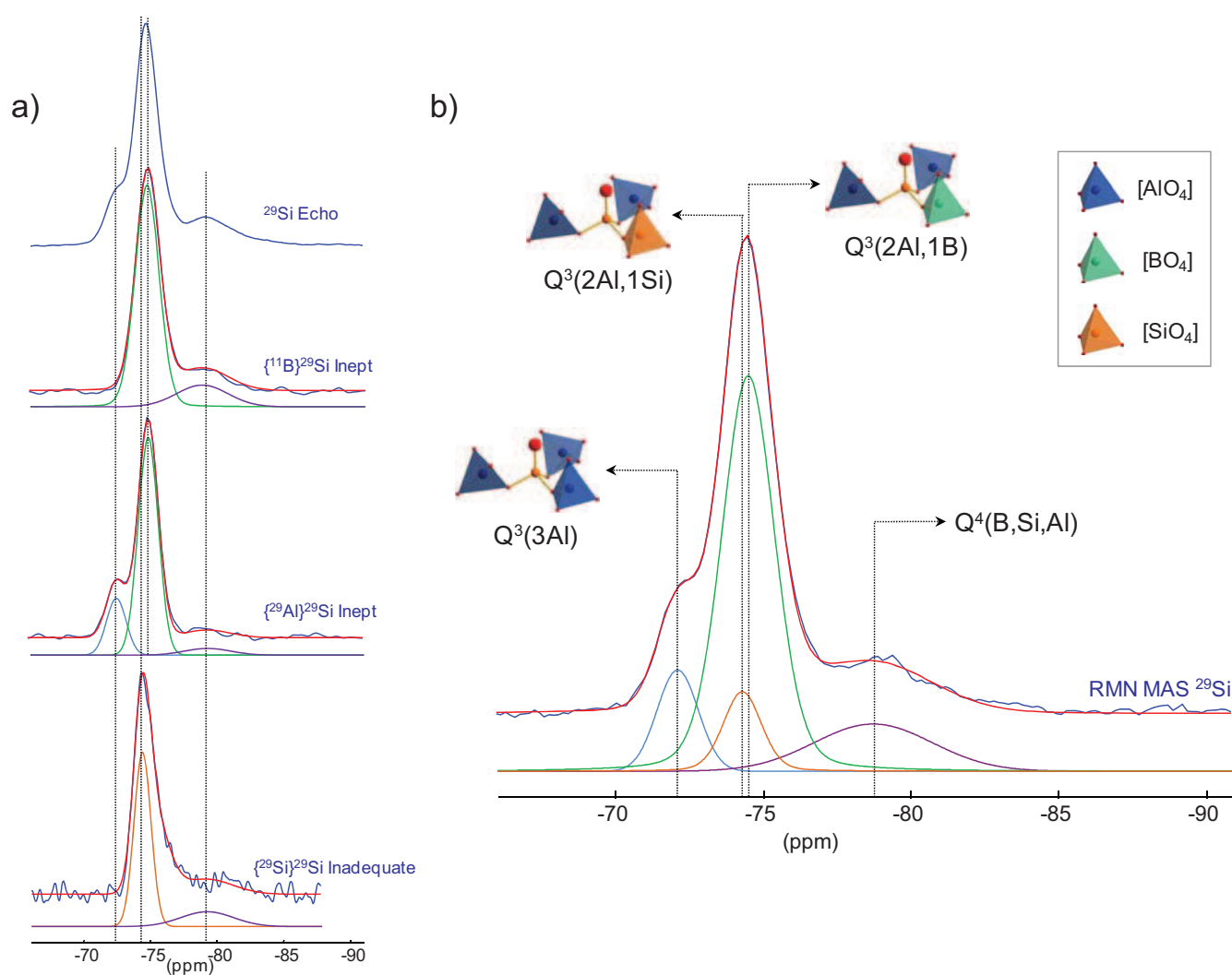


Figure V.17 : Spectres RMN MAS triple echo ^{29}Si et expériences de corrélation, Si-O-B, Si-O-Al et Si-O-Si (a) conduisant à la déconvolution du spectre RMN MAS ^{29}Si de la gehlénite substituée à 50% (b).

La lecture de la Figure V.17 (a) nous indique que les siliciums signant à -72,5 ppm sont liés via des oxygènes à des aluminiums mais à aucun atome de bore et de silicium, confirmant ainsi l'attribution de cette raie à l'espèce $Q^3(3Al)$.

Le signal de forte intensité centré à -74,7 ppm correspond à des siliciums possédant au moins une liaison Si-O-Al mais également une liaison Si-O-B ce qui est parfaitement cohérent avec la signature d'une espèce $Q^3(2Al,1B)$. Cependant bien que cette composante soit très légèrement déplacée vers les forts déplacements chimiques, elle semble encore présente sur le spectre $\{^{29}Si\}^{29}Si$ INADEQUATE indiquant qu'il existe au moins une liaison Si-O-Si pour cette espèce. Il est vraisemblable que cette signature résulte de la conservation de l'espèce $Q^3(2Al1Si)$ dans le composé $CaAlBSiO_7$. En effet, le déplacement chimique de cette entité, observé à -74,7 ppm sur le spectre RMN MAS ^{29}Si de la gehlénite pure (paragraphe IV.3.a), est le même que l'espèce $Q^3(2Al1B)$. Il est intéressant de noter que la présence d'un silicium ou d'un bore dans la seconde sphère de coordination d'une unité Q^3 ne semble pas avoir d'influence sur le déplacement chimique isotrope du silicium-29. Ce résultat est cohérent avec une étude récente combinant des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la dynamique moléculaire sur le système $xSiO_2-(1-x)B_2O_3$ [39].

Concernant le pic large situé vers -79ppm, les expériences d'édition (Figure V.17 a) nous indiquent qu'il s'agit de siliciums probablement en site Q^4 et liés par des oxygènes pontants à du bore, du silicium voire à de l'aluminium. La valeur de δ_{iso} (~ -79 ppm) associée à cette espèce apparaît relativement élevée vis-à-vis des gammes de déplacements chimiques habituellement observées pour les unités Q^4 dans les silicates et les aluminosilicates [38,40]. Néanmoins, les travaux de Nanba [41] ont permis de montrer, par le calcul d'orbitales moléculaires à partir de clusters construits sur le modèle structural de la reedmergnerite ($NaBSi_3O_8$), que les électrons sont inégalement distribués autour des oxygènes dans une liaison Si-O-B^{IV} puisque pour la plupart localisés sur les liaisons Si-O. D'après l'auteur, les espèces Q^4 entourées d'atomes de bore en seconde sphère de coordination auraient ainsi un déplacement chimique isotropique comparable aux espèces Q^3 présentes dans les silicates de sodium.

Finalement une simulation du spectre RMN MAS ^{29}Si acquis sur la gehlénite substituée à 50% a été effectuée à partir des différentes composantes mises en évidence (Figure V.17 (b)). Le Tableau V.14 rassemble le jeu de paramètres obtenu par cette simulation pour les différents sites ainsi que leur attribution respective.

Espèce	$\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Proportion (%)
$\text{Q}^3(3\text{Al})$	- 72,2	1,64	11
$\text{Q}^3(2\text{Al}, 1\text{Si})$	- 74,3	1,51	73
$\text{Q}^3(2\text{Al}, 1\text{B})$	- 74,5	2,11	
$\text{Q}^4(n\text{B}, m\text{Si}, \text{Al})$	- 78,7	4,7	16

Tableau V.14 : Paramètres RMN issus de la simulation de spectres RMN MAS ^{29}Si acquis sur le composé CaAlBSiO_7 .

L'intensité des composantes associées aux unités $\text{Q}^3(2\text{Al}, 1\text{Si})$ et $\text{Q}^3(2\text{Al}, 1\text{B})$ (Figure V.17 (b)) est fixée et ne donne accès qu'à une proportion globale, ces deux sites ne pouvant être déconvolués. De plus, la présence de siliciums en site T_1 à partir de 40% de substitution engendre potentiellement l'apparition de plusieurs espèces comme en atteste le pic centré à -75,4 ppm sur le spectre $\{^{29}\text{Si}\}^{29}\text{Si}$ INADEQUATE. Cependant, ces espèces sont difficilement observables car minoritaires dans le composé CaAlBSiO_7 et n'ont vraisemblablement que peu d'influence sur la simulation du spectre RMN MAS ^{29}Si .

La disparition de l'espèce $\text{Q}^3(3\text{Al})$ intervient sur le composé substitué à 60%, le taux d'occupation de l'aluminium sur le site T_2 devenant négligeable ($0,07 \pm 0,02$). Au-delà de ce taux de substitution on observe une croissance continue du pic large ($\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si} = -79$ ppm) attribué aux siliciums en site Q^4 . Cette évolution est parfaitement corrélée à l'augmentation du taux d'occupation du silicium sur le site tétraédrique T_1 . Ce taux de substitution marque également l'apparition de nouvelles composantes sur les spectres RMN MAS ^{29}Si traduisant une augmentation du nombre d'espèces présentes dans nos composés.

Peu de données faisant état de l'influence du bore sur les paramètres RMN du noyau silicium existent dans la littérature [39,41-43]. La plupart des auteurs soulignent la difficulté de discriminer correctement l'effet qu'engendre un changement de géométrie locale (notamment des angles Si-O-T, T étant un bore ou un silicium) ou une substitution Si/B en second voisin sur le déplacement chimique du silicium-29. Il semble donc difficile de discriminer les différentes espèces se formant au cours de la substitution dans les composés riches en bore.

Afin de compléter ce travail d'assignation, différents minéraux de borosilicates de calcium, fournis par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Orléans) ont été caractérisés par RMN MAS ^{29}Si . La Figure V.18 présente les spectres obtenus sur la Danburite ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), la Datolite ($\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$) et le composé $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ obtenu par déshydratation de la Datolite.

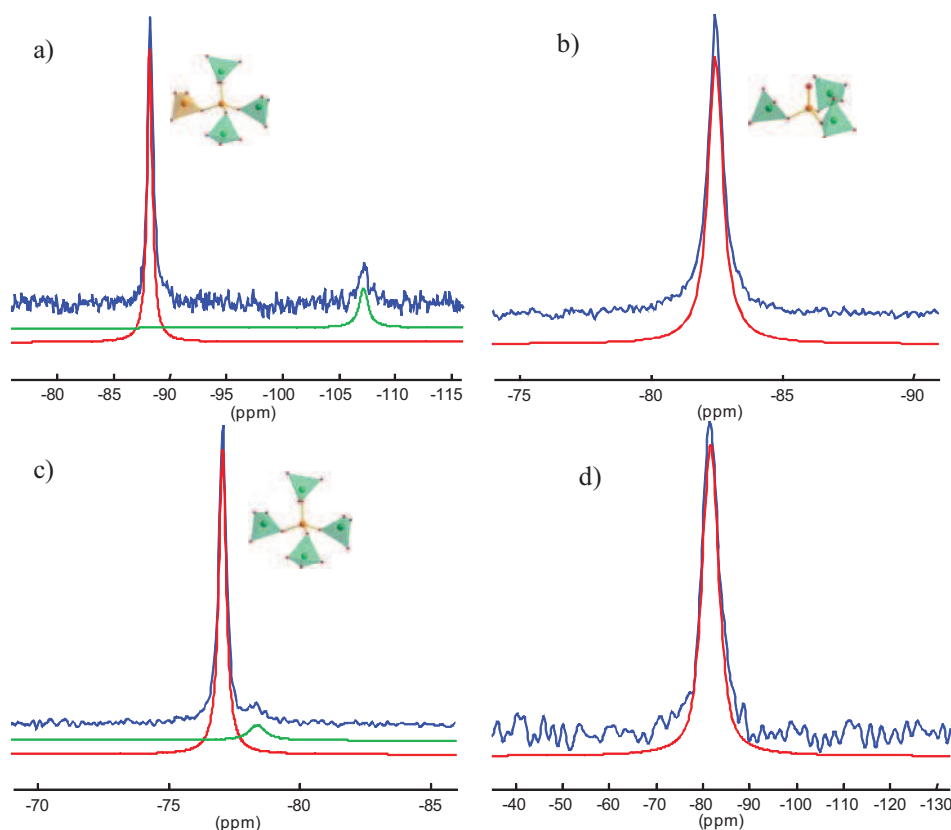


Figure V.18 : Spectres RMN MAS ^{29}Si expérimentaux (en bleu) et simulés (en rouge) de la Danburite ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (a), la Datolite ($\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$) (b), le composé $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (c) et la phase X ($\text{CaSi}_{0,33}\text{B}_{0,66}\text{O}_{2,67}$) (d).

La structure de la danburite ne contient qu'un seul site silicium relié par des oxygènes pontants à trois tétraèdres BO_4 et un tétraèdre SiO_4 . Le spectre RMN MAS ^{29}Si de ce composé (Figure V.18 (a)) affiche une raie fine (33 Hz) centrée à $-88,3$ ppm et attribuée à l'espèce $\text{Q}^4(3\text{B}, 1\text{Si})$. Le pic de faible intensité situé à $-107,2$ ppm correspond à la présence de quartz dans l'échantillon, confirmée par diffraction des rayons X. La datolite de formule $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ ne contient également qu'un seul site silicium relié à trois bores de coordinence tétraédrique et un oxygène non pontant. Cette espèce notée $\text{Q}^3(3\text{B})$ signe sur le spectre par une raie fine (40 Hz) parfaitement simulée par une fonction Lorentzienne centré à $-82,5$ ppm (Figure V.18 (b)). Les déplacements chimiques obtenus sur ces minéraux sont très proches de ceux rapportés par Smith *et al* [44] (respectivement à -89 ppm et -83 ppm).

D'après les travaux de Giuli [10], le silicium occupe exclusivement le site tétraédrique T_1 dans le composé $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, isostructural à la gehlénite. Le silicium est ainsi connecté à quatre sites T_2 entièrement occupés par des atomes de bore formant ainsi des espèces $\text{Q}^4(4\text{B})$. Le spectre RMN MAS ^{29}Si acquis sur ce composé présente une raie intense centrée à $-77,1$ ppm (Figure V.18 c). Une contribution de faible intensité est également visible à $\delta_{\text{iso}} = -78,4$ ppm et correspond à une impureté présente dans le produit de départ. Notons que la présence sur le spectre d'un pic large signant dans la gamme de

déplacement chimique de SiO_2 ($\delta_{\text{iso}} = 109$ ppm) confirme que l'obtention de la phase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ par déshydratation de la datolite s'accompagne de la formation de silice amorphe [9,45]. Finalement la Figure V.18 (d) montre le spectre RMN MAS ^{29}Si de la phase X qui correspond à des siliciums occupant des chaînes de tétraèdres comme nous le verrons dans le chapitre suivant. L'ensemble des résultats obtenus sur ces différentes phases est résumé dans le Tableau V.15.

Composé	Formule	Espèce	$\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si}$ (ppm)	Largeur (Hz)
Danburite	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Q}^4(1\text{Si}, 3\text{B})$	- 88,3	33
Datolite	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	$\text{Q}^3(3\text{B})$	-82,5	40
Gehlénite au bore	CaB_2SiO_7	$\text{Q}^4(4\text{B})$	-77,1	19
Phase X	$\text{CaSi}_{0,33}\text{B}_{0,66}\text{O}_{2,67}$	$\text{Q}^2(\text{Si}, \text{B}^{\text{III}})$	-81,6	168

Tableau V.15 : Paramètres RMN issus de la simulation de spectres RMN MAS ^{29}Si acquis sur différents composés de borosilicates de calcium cristallins.

D'après leur déplacement chimique, les espèces $\text{Q}^4(1\text{Si}, 3\text{B})$ et $\text{Q}^3(3\text{B})$ ne semblent pas présentes dans la gehlénite substituée au bore. En revanche, le pic fin parfaitement visible sur le spectre RMN MAS ^{29}Si du composé $\text{CaAl}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$ (90% de taux de substitution) correspond sans ambiguïté à la signature de l'espèce $\text{Q}^4(4\text{B})$ observée dans la gehlénite totalement substituée au bore. Il est plausible que les unités Q^2 associées à la phase X soient également présentes en faible quantité dans les compositions riches en bore. Cependant, la résolution des spectres obtenus ne nous permet pas de les discriminer.

La Figure V.19 rassemble les résultats obtenus dans ce paragraphe.

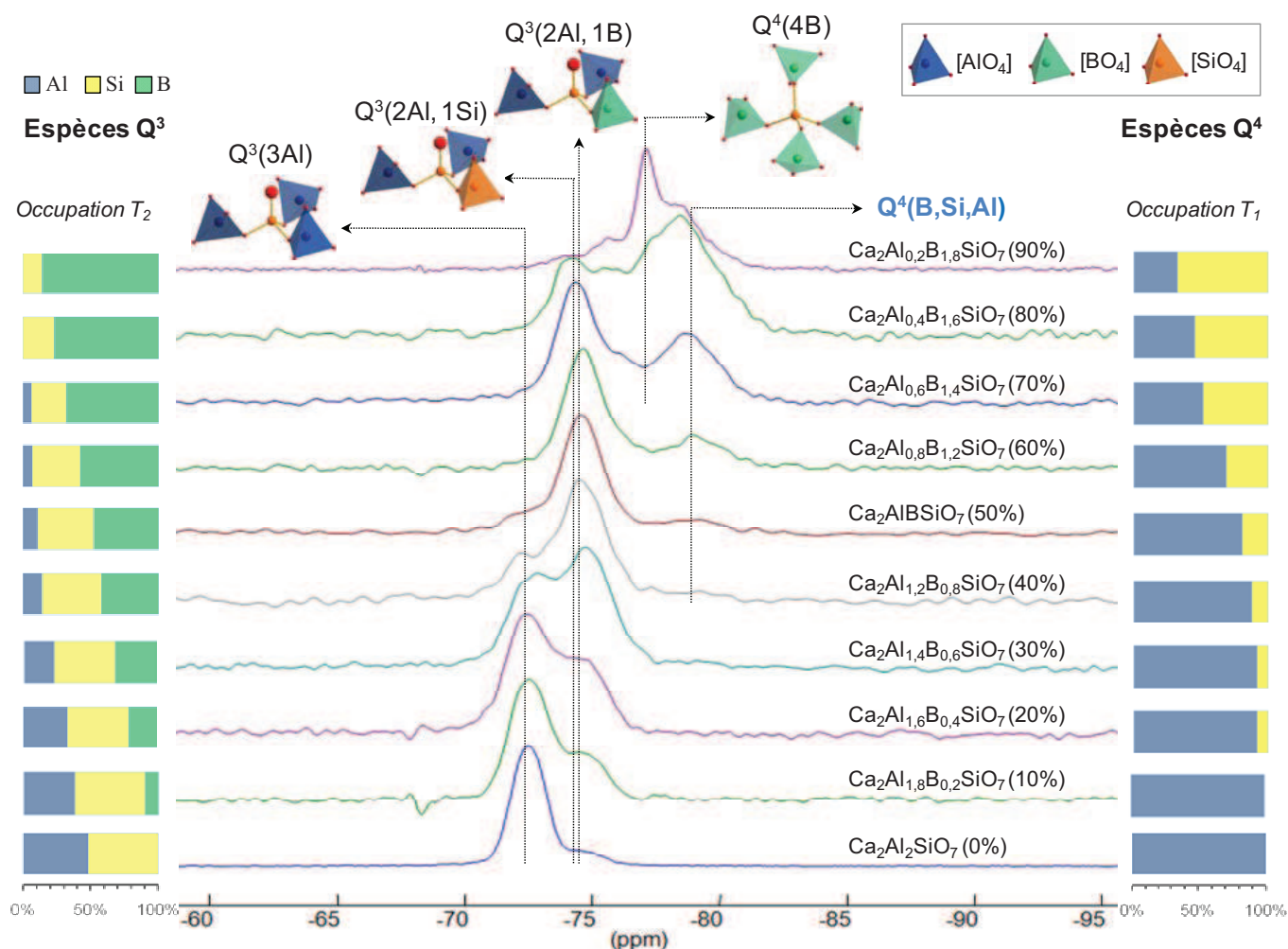


Figure V.19 : Evolution des spectres RMN MAS ^{29}Si de la gehlénite substituée au bore de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$) avec assignation des pics principaux. Les populations des sites T_1 et T_2 obtenues par affinement combiné neutrons-rayons X pour ces différents composés sont représentées respectivement à droite et à gauche de la figure.

Les observations effectuées par RMN MAS ^{29}Si sont en parfait accord avec le mécanisme de substitution proposé dans cette étude. Le remplacement de l'aluminium par le bore sur le site tétraédrique T_2 conduit à la formation de l'espèce $\text{Q}^3(2\text{Al},1\text{B})$ signant au même déplacement chimique que l'espèce $\text{Q}^3(2\text{Al},1\text{Si})$. L'augmentation du taux d'occupation du bore, et par conséquent de la proportion de l'espèce $\text{Q}^3(2\text{Al},1\text{B})$, au détriment de l'aluminium en site T_2 entraîne progressivement la disparition de l'espèce $\text{Q}^3(3\text{Al})$ à partir de 60% de taux de substitution. Parallèlement, la présence de silicium en site T_1 se traduit par l'apparition d'espèces Q^4 ayant pour seconds voisins des atomes de natures différentes. Finalement la proportion croissante de l'espèce $\text{Q}^4(4\text{B})$, observée à travers l'augmentation de la composante fine centrée à -77,1 ppm, reflète la mise en ordre encore incomplète des siliciums en site T_1 , le site T_2 étant exclusivement occupé par des atomes de bore.

V. 3. c. Etude de l'insertion du bore : apport de la RMN ^{11}B

Les spectres RMN MAS ^{11}B acquis sur l'ensemble des composés de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$) sont présentés sur la Figure V.20. Une séquence d'écho de Hahn [46] en condition d'irradiation sélective, à bas champs radiofréquence, est utilisée afin de s'affranchir du signal de sonde. Néanmoins, toutes les précautions sont prises pour que les spectres soient quantitatifs.

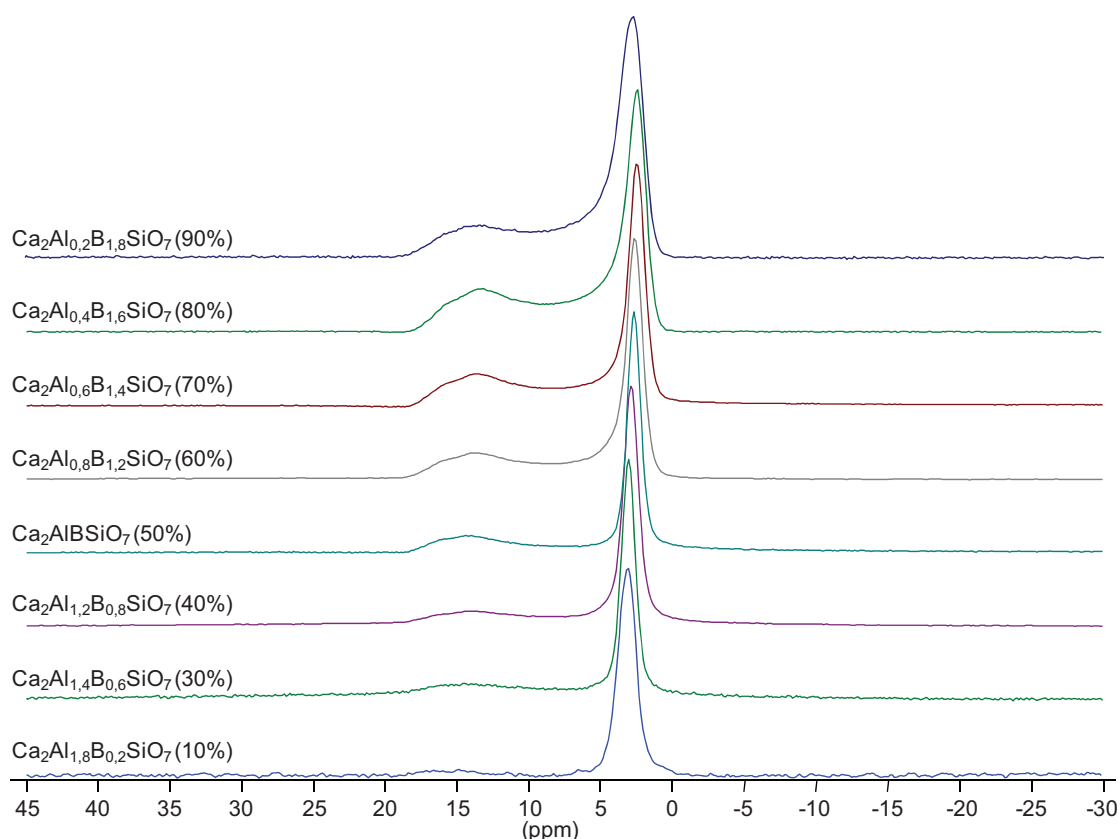


Figure V.20 : Evolution des spectres RMN MAS ^{11}B (17,6 T) de la gehlénite substituée au bore de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x < 2$). Le taux de substitution Al/B correspondant est noté entre parenthèses. Les spectres sont normalisés sur l'intensité du pic fin.

Chaque spectre est constitué de deux raies dont les barycentres sont situés autour de 3 ppm pour le pic fin et entre 13 et 14,5 ppm pour le pic large.

Le pic principal centré autour de 3 ppm présente une forme gaussio-lorentzienne, traduisant un environnement de symétrie quasi-sphérique autour du bore. D'après les résultats précédents, il peut être attribué aux unités BO_4 soit aux atomes de bore occupant les sites tétraédriques T_2 dans la structure de la gehlénite. Avec l'augmentation du taux de substitution, on observe un léger déplacement du barycentre de cette raie vers les faibles déplacements chimiques. Comme observé par Du et Stebbins [47-49] dans les verres de borosilicate d'alcalins, ce déplacement est cohérent avec une modification de l'environnement

des unités BO_4 qui devient de plus en plus siliceux du fait de l'occupation des atomes de silicium dans les sites T_1 en lieu et place de l'aluminium.

Le pic large situé entre 13 et 14,5 ppm présente, sur les composés fortement substitués, des discontinuités caractéristiques d'une interaction quadripolaire. Cette forme de raie traduit à la fois une distribution de déplacement chimique et de constante de couplage quadripolaire, faibles mais d'intensité voisine. D'après son déplacement chimique, il peut être attribué à des unités BO_3 . Toutefois aucun site de ce genre n'est attendu dans la gehlénite, sa présence semble donc due à la phase X détectée en impuretés dans nos composés par diffraction des rayons X. Pour le vérifier, nous avons établi la signature spectrale d'un échantillon de phase X obtenue par cristallisation d'un verre de même composition à plus basse température (cf. §VI.2). Comme le montre la Figure V.21, le spectre ^{11}B de ce matériau est constitué majoritairement d'un pic large centré vers 14 ppm qui se superpose parfaitement au signal des BO_3 obtenu pour la gehlénite.

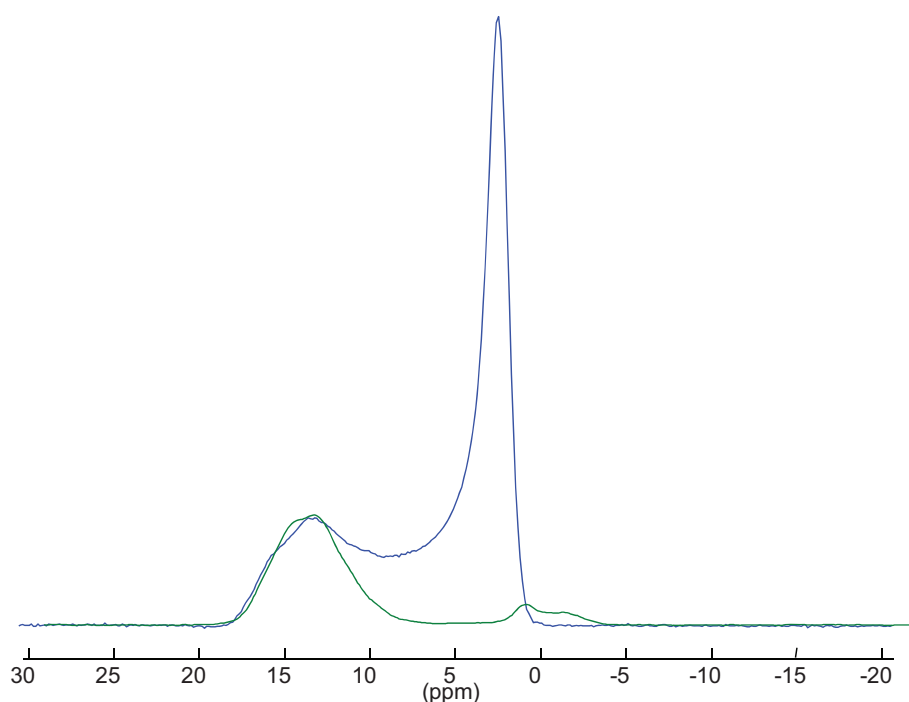


Figure V.21 : Superposition des spectres RMN MAS ^{11}B acquis sur le composé $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$ (en bleu) et sur la phase X cristallisée par recuit à 750°C d'un verre de même composition ($2\text{CaO}-0,2\text{Al}_2\text{O}_3-0,8\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) (en vert).

La présence de cette raie de faible intensité (de l'ordre de quelques %) sur tous les spectres RMN MAS ^{11}B (Figure V.20) nous indique que cette phase secondaire se forme sur toute la gamme de composition de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$). Sa cristallisation semble par ailleurs privilégiée pour des taux de substitution Al/B élevés. Cette observation illustre les différences de

sensibilité entre la résonance magnétique nucléaire et la diffraction des rayons X pour des composés mal cristallisés. En effet, sur les diffractogrammes de rayons X, on ne détecte la phase X que pour des taux de substitution supérieurs ou égaux à 70% (§1.c.), alors qu'elle signe sur les spectres RMN ^{11}B dès une substitution de 10%.

Même si la simulation des spectres RMN MAS ^{11}B est très délicate, il semble évident que l'ensemble de l'intensité ne peut pas être rendue par les deux composantes précédemment attribuées. On observe en effet la présence, entre ces deux raies, d'un signal large dont l'intensité augmente en fonction du taux de substitution (Figure V.20).

Pour tenter de séparer les différentes contributions, une expérience MQ-MAS ^{11}B a été réalisée sur la gehlénite substituée à 80% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$).

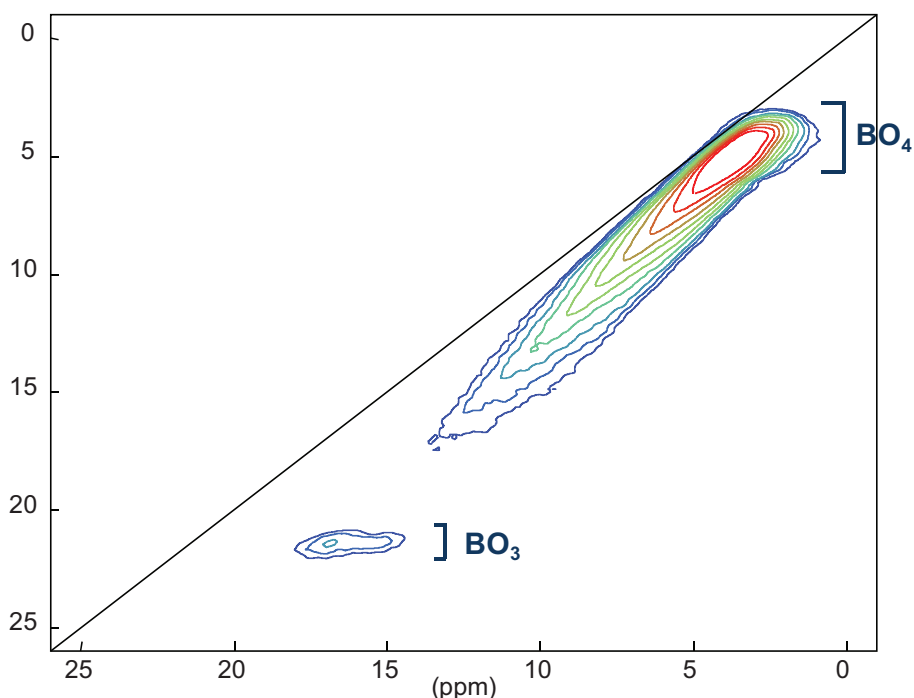


Figure V.22 : Spectre MQ-MAS RMN ^{11}B (17,6 T) acquis sur la gehlénite substituée à 80% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$).

Sur le spectre à deux dimensions, on distingue aisément les deux massifs associés aux unités BO_4 et BO_3 (Figure V.22). Entre ces deux massifs, on observe un signal large, très étendu dans la dimension isotrope, et qui s'éloigne progressivement de la diagonale. Cette forme de raie n'a, à notre connaissance, jamais été observée sur un spectre MQ-MAS. Elle correspond à une importante distribution de déplacement chimique isotrope (étalement le long de la diagonale de pente 1) corrélée à une variation de constante de couplage quadripolaire (éloignement vis-à-vis de cette diagonale). A l'heure actuelle, aucun

modèle du logiciel Dmfit [50] n'intègre une telle corrélation rendant toute quantification des différentes espèces impossible.

La présence de ce signal peu commun nous a poussé à nous pencher sur l'environnement du bore dans la gehlénite substituée, tel que calculé par affinement Rietveld des diffractogrammes neutrons (§2.c.iii). L'étude de l'évolution structurale de la gehlénite en fonction du taux de substitution a montré une variation inattendue des distances T_2 -O3. En effet, alors que cette distance devrait tendre, avec l'augmentation de la teneur en bore, vers des valeurs habituellement observées dans les borosilicates ($\approx 1,5$ Å), elle apparaît en moyenne beaucoup plus élevée ($1,635 \pm 0,004$ Å à 90% de substitution). Comme évoqué précédemment, il est probable que cette forte valeur provienne de l'adaptation de la structure à la substitution. Celle-ci tend à conserver sa symétrie malgré les fortes déformations imposées par les substitutions aliovalentes sur les sites T_1 et T_2 , entraînant des modifications à l'ordre local (angles et longueur de liaisons). Sur la figure V.23 (b) sont représentés les facteurs de déplacements atomiques du tétraèdre T_2O_4 , sous forme d'ellipsoïdes, issus de l'affinement structural de la gehlénite substituée à 80% ($Ca_2Al_{0,4}B_{1,6}SiO_7$).

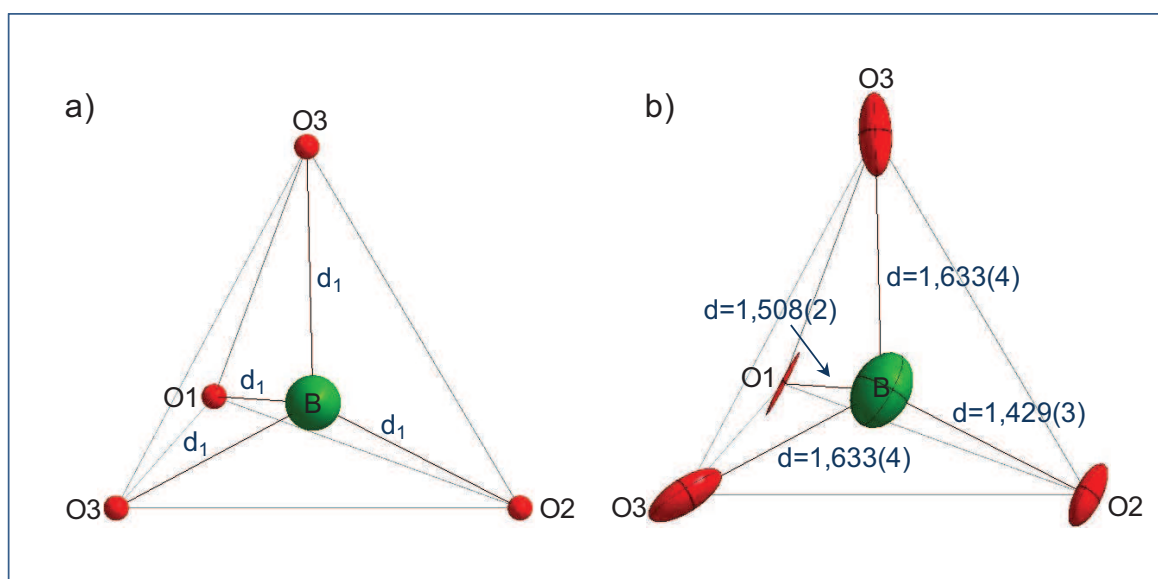


Figure V.23 : représentation d'un tétraèdre BO_4 régulier (a) et des facteurs de déplacements atomiques autour du tétraèdre T_2O_4 (occupé par un bore) pour la gehlénite substituée à 80% ($Ca_2Al_{0,4}B_{1,6}SiO_7$) (b). Pour ce dernier, les valeurs moyennes des distances de liaisons obtenues par affinement structural sont rappelées.

D'après cette représentation, les unités BO_4 peuvent, sur différentes mailles de la structure, se rapprocher d'un tétraèdre régulier de symétrie sphérique (distance $B-O_3 < 1,633$ Å) ou s'en éloigner fortement (distance $B-O_3 > 1,633$ Å) induisant respectivement de faibles ou d'importants gradient de champ électrique. Cette variété de configurations présentes dans la structure pourrait être à l'origine du

signal observé sur le MQ-MAS ^{11}B . Cependant, il ne s'agit là que d'une simple hypothèse qui n'a, pour l'instant, pu être étayée. Des travaux sont encore en cours pour atteindre une compréhension détaillée de ces spectres notamment par calcul DFT.

V. 4. Conclusion

Des composés polycristallins de gehlénite substituée au bore de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 1,8$) ont pu être synthétisés par recristallisation de verres de même composition. La décroissance linéaire du volume de la maille en fonction du taux de substitution sur toute la gamme de composition semble indiquer qu'il existe une miscibilité complète entre la gehlénite alumineuse et le composé totalement substitué au bore ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$). On observe cependant un écart à la linéarité pour les paramètres a et c et la formation de phases secondaires en faible quantité pour un taux de substitution Al/B supérieur à 60%. Les spectres RMN MAS ^{11}B ont également révélé la présence en impureté de phase X sur toute la gamme de composition. Cependant la formation de ces phases demeure relativement faible et un bilan matière effectués sur nos compositions a montré qu'elle n'avait finalement que peu d'influence sur la valeur du taux de substitution de la gehlénite.

Une étude structurale de ces composés menée par affinement Rietveld en deux étapes (affinement des données collectées par diffraction des rayons X puis affinements couplés des diffractogrammes neutrons et rayons X) nous a permis de proposer un mécanisme de substitution Al/B dans la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$. Il apparaît ainsi que les atomes de bore privilégient le site tétraédrique T_2 de la gehlénite pour rentrer dans la structure. Ceci conduit à une réorganisation des populations sur les deux sites tétraédriques avec apparition, à partir de 40% de taux de substitution, de silicium sur le site T_1 remplaçant progressivement l'aluminium sur ce site pour l'occuper entièrement dans le composé CaB_2SiO_7 . Les évolutions structurales observées (modifications des distances cation oxygène et des angles internes des tétraèdres) reflètent l'adaptation du réseau cristallin au mécanisme de substitution entraînant de fortes distorsions, notamment des tétraèdres T_2 , dues à la présence d'atomes de charge et de rayon ionique très différents sur l'ensemble des sites.

A partir du travail effectué sur la gehlénite non substitué et poursuivi dans cette étude, un certain nombre d'espèces présentes dans la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ a pu être identifié par résonance magnétique nucléaire et leur évolution quantifiée. On notera que les $\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si}$ obtenus pour les composantes attribuées aux espèces $\text{Q}^3(2\text{Al}1\text{Si})$ et $\text{Q}^3(2\text{Al}1\text{B})$ (respectivement à -74,3 et -74,5 ppm) semblent indiquer

que la substitution d'un silicium par un atome de bore dans la seconde sphère de coordination d'une unité Q^3 n'a que peu d'influence sur le déplacement chimique isotrope du silicium-29.

Malgré la perte de résolution induite par un désordre local important, les observations effectuées par RMN MAS ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B complètent parfaitement la caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ effectuée par diffraction des rayons X et neutrons. La cohérence des résultats obtenus à différentes échelles (moyenne et locale) valide ainsi le mécanisme de substitution proposé dans cette étude.

Références bibliographiques

- (1) Smith, J. V. *American Mineralogist* **1953**, 38, 643.
- (2) Swainson, I. P.; Dove, M. T.; Schmahl, W. W.; Putnis, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **1992**, 19, 185.
- (3) Kimata, M. *Naturwissenschaften* **1985**, 72, 372.
- (4) Bauer, H. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1962**, 127.
- (5) Marotta, A.; Buri, A.; Valenti, G. L. *Journal of Materials Science* **1978**, 13, 2483.
- (6) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2009.
- (7) Trojer, F. J. *Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* **1968**, 127, 291.
- (8) Yang, H. X.; Prewitt, C. T. *American Mineralogist* **1999**, 84, 1902.
- (9) Tarney, J.; Nicol, A. W.; Marriner, G. F. *Mineralogical Magazine* **1973**, 39, 158.
- (10) Giuli, G.; Bindi, L.; Bonazzi, P. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1512.
- (11) Tenailleau, C.; Allix, M.; Claridge, J. B.; Hervieu, M.; Thomas, M. F.; Hirst, J. P.; Rosseinsky, M. *J. Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7570.
- (12) Lebail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- (13) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751.
- (14) Hastings, J. B.; Thomlinson, W.; Cox, D. E. *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, 17, 85.
- (15) Kimata, M. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1978**, 58.
- (16) Sigalovskaya, Y. I.; Nosik, Y. Z.; Tovbis, A. B. *Kristallografiya* **1989**, 34, 316.
- (17) Bartram, S. F. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, B 25, 791.
- (18) Kuz'micheva, G. M.; Rybakov, V. B.; Kutovoi, S. A.; Panyutin, V. L.; Oleinik, A. Y.; Plashkarev, O. G. *Inorganic Materials* **2002**, 38, 60.
- (19) Korczak, P.; Raaz, F. *Anzeiger der Oesterreichischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse* **1967**, 104, 383.
- (20) Louisnat, S. *Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* **1969**, 130, 427.
- (21) Trumeau, D., Université d'Orléans, 1996.
- (22) Goldschmidt, V. M. *Naturwissenschaften* **1926**, 14, 477.
- (23) Christ, C. L. *American Mineralogist* **1959**, 44, 176.
- (24) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, 41, 244.
- (25) Johansson, G. *Acta Crystallographica* **1959**, 12, 522.
- (26) Mellini, M.; Merlino, S. *American Mineralogist* **1977**, 62, 89.
- (27) Mazzi, F.; Rossi, G. *American Mineralogist* **1980**, 65, 123.
- (28) Foit, F. F.; Phillips, M. W.; Gibbs, G. V. *American Mineralogist* **1973**, 58, 909.
- (29) Perchiazzi, N.; Gualtieri, A. F.; Merlino, S.; Kampf, A. R. *American Mineralogist* **2004**, 89, 767.
- (30) Sigalovskaya, Y. I.; Truskinovsky, L. M.; Urusov, V. S. *Geokhimiya* **1988**, 931.
- (31) Malinovskii, Y. A.; Panina, Z. V. *Kristallografiya* **1996**, 41, 240.
- (32) Robinson, K.; Gibbs, G. V.; Ribbe, P. H. *Science* **1971**, 172, 567.
- (33) Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653.
- (34) Flint, E. P.; Wells, L. S. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1936**, 17, 727.
- (35) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E.; Kemp, T. F.; Voll, D. *Applied Magnetic Resonance* **2007**, 32, 647.
- (36) Loewenstein, W. *American Mineralogist* **1954**, 39, 92.
- (37) Ghose, S.; Tsang, T. *American Mineralogist* **1973**, 58, 748.
- (38) Engelhardt, G.; Michel, D. *High resolution solid-state NMR of silicate and zeolites*; Wiley ed.: New York, 1987.

- (39) Soleilhavoup, A.; Delaye, J. M.; Angeli, F.; Caurant, D.; Charpentier, T. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2010**, 48, S159.
- (40) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E. *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon ed., 2002.
- (41) Nanba, T.; Nishimura, M.; Miura, Y. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2004**, 68, 5103.
- (42) Oberhagemann, U.; Marler, B.; Topalovic, I.; Gies, H. In *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*; Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Holderich, W., Eds., 1994; Vol. 84.
- (43) Han, S.; Schmitt, K. D.; Schramm, S. E.; Reischman, P. T.; Shihabi, D. S.; Chang, C. D. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 4118.
- (44) Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E.; Henderson, D. M. *American Mineralogist* **1983**, 68, 1206.
- (45) Olmi, F.; Viti, C.; Bindi, L.; Bonazzi, P.; Menchetti, S. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1508.
- (46) Hahn, E. L. *Physical Review* **1950**, 80, 580.
- (47) Du, L. S.; Stebbins, J. F. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3913.
- (48) Du, L. S.; Stebbins, J. F. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 10063.
- (49) Du, L. S.; Stebbins, J. F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 315, 239.
- (50) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40, 70.

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation structurale d'un nouveau borosilicate de calcium ("phase X")

VI. 1. Contexte de l'étude

Cette phase a été observée pour la première fois par Bauer [1] dans une étude portant sur exploration du diagramme de phase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$. Cristallisant pour des compositions de verre riches en bore ($\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ avec $x \geq 1,2$) et sur des domaines de température restreints (Figure VI.1.), elle n'a pu être identifiée par l'auteur qui lui donna le terme générique de "Phase X". Le diagramme quaternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [2] ne fait état d'aucune phase apparaissant dans ces domaines de composition.

En accord avec les travaux de Bauer, nous observons, par diffraction des rayons X sur poudre, la formation de la phase X pour de forts taux de substitution Al/B. La Figure VI.1 montre son apparition lors de la cristallisation d'un verre de composition $2\text{CaO-}0,2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (granulométrie $< 80\mu\text{m}$) observée par diffraction des rayons X *in situ* en température. Les conditions opératoires sont décrites dans le chapitre II. Les diffractogrammes acquis pendant 2 minutes durant la montée en température (rampe identique à celle utilisée en analyse thermique soit 10°C/min) ont été collectés jusqu'à 1000°C .

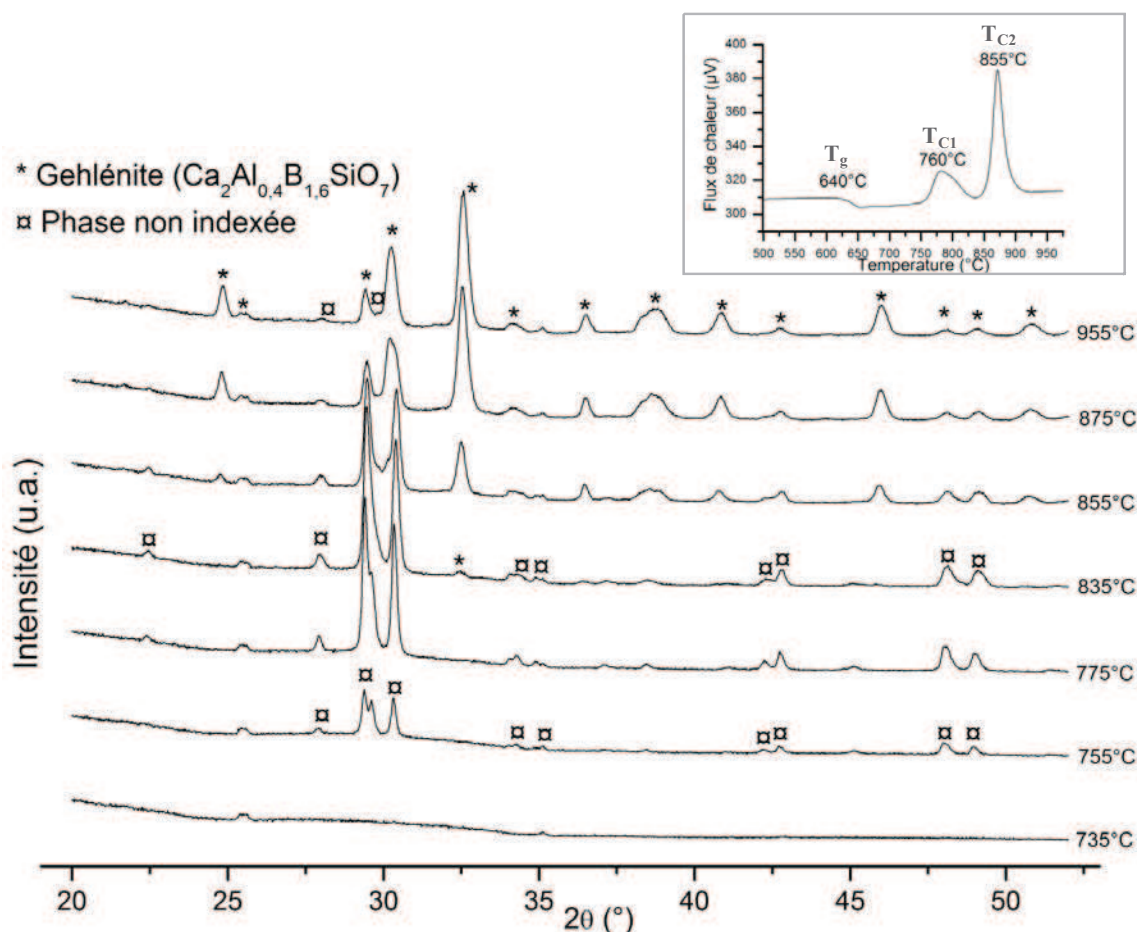


Figure VI.1 : Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X acquis sur une poudre de verre de composition $2\text{CaO}-0,2\text{Al}_2\text{O}_3-0,8\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ durant la montée en température (rampe $10^\circ\text{C}/\text{min}$). La courbe DSC obtenue sur le verre de même composition est visible dans le coin supérieur droit.

Au cours de la montée en température, on observe vers 740°C l'apparition de réflexions non indexées vraisemblablement attribuables à la cristallisation de la phase X. A partir de 810°C , les pics caractéristiques de la gehlénite au bore (de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.4}\text{B}_{1.6}\text{SiO}_7$) apparaissent et augmentent au détriment de la phase X. A 955°C cette dernière a pratiquement disparu, toutes les réflexions visibles sur le diffractogramme peuvent être indexées par la gehlénite au bore excepté les pics de diffraction observés à $25,5^\circ$ et $35,2^\circ$ (2θ) provenant du creuset en alumine (porte-échantillon).

Ces observations sont en parfait accord avec les températures de cristallisation mesurées par analyse thermique (Chapitre III). Elles montrent cependant un fort recouvrement des pics de diffraction des deux phases identifiées et un domaine en température de cristallisation de la phase X (740 - 810°C) relativement restreint.

VI. 2. Synthèse de la phase X

Dans le but d'isoler la phase X, un recuit du verre de composition $2\text{CaO}-0,2\text{Al}_2\text{O}_3-0,8\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ a été effectué à 750°C . Le temps de recuit, finalement fixé à 1h, a été ajusté afin de favoriser la cristallisation de la phase X en évitant l'apparition de la gehlénite au bore. La Figure VI.2 montre le diffractogramme acquis sur cet échantillon.

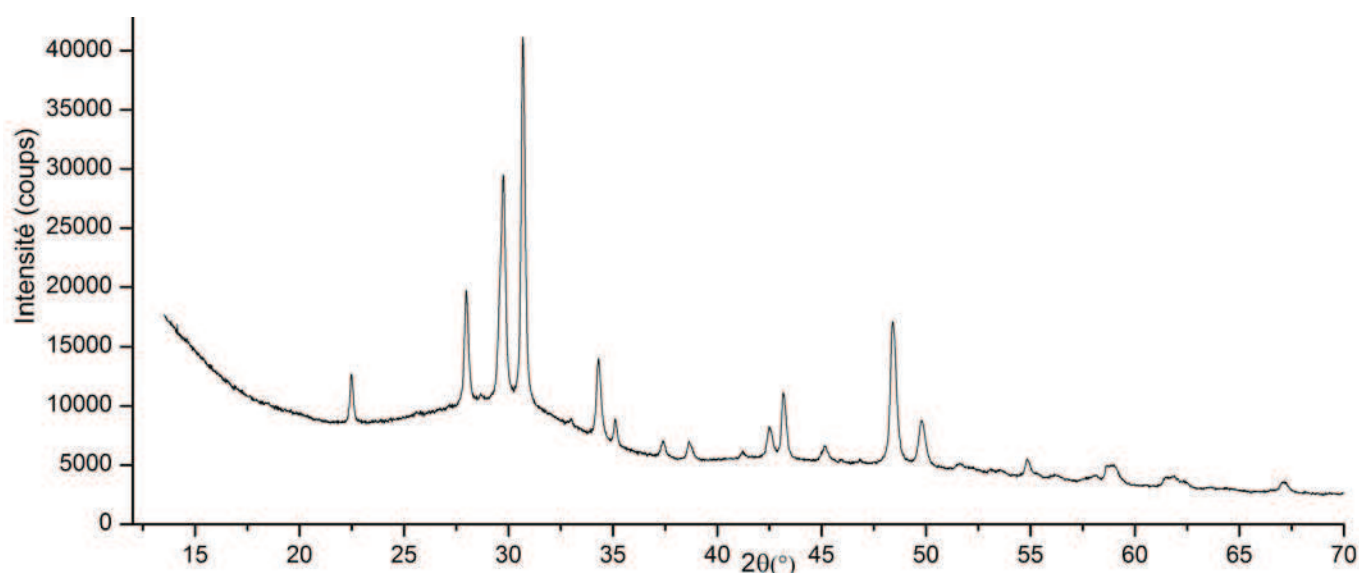


Figure VI.2 : Diffractogramme acquis sur un verre de composition $2\text{CaO}-0,2\text{Al}_2\text{O}_3-0,8\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ recuit à 750°C (1h) présentant les réflexions attribuables à la phase X.

La bosse de diffusion centrée autour de 30° (2θ) traduit une présence non négligeable de verre résiduel dans notre échantillon. De plus, le diffractogramme présente des largeurs à mi-hauteur importantes ($0,209^\circ$ pour le pic situé à $30,7^\circ$) qui semblent indiquer que la phase X cristallise sur des domaines de faible taille ou possède de fortes contraintes. Une comparaison de ces données expérimentales avec celles répertoriées dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) fournie par l'ICDD n'a pas permis d'identifier cette phase.

Pour obtenir la composition chimique de cette phase, l'échantillon a été caractérisé par Microscopie Electronique en Transmission (MET) couplée à un système d'analyse par Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS).

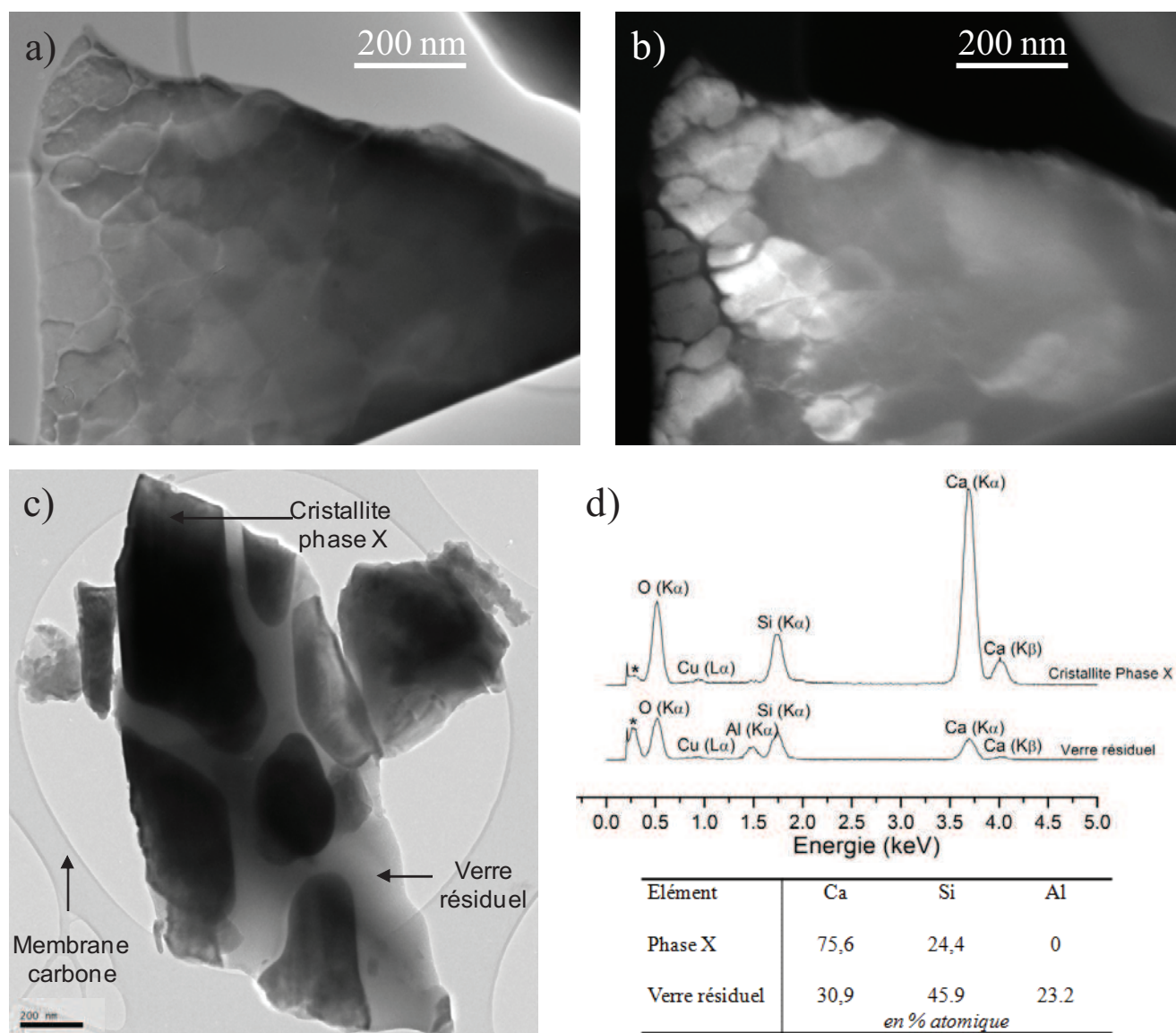


Figure VI.3 : Image MET prise en champ clair (a) et champ sombre (b) d'un même éclat de verre de composition $2\text{CaO}-0,2\text{Al}_2\text{O}_3-0,8\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ recuit 1 heure à 750°C . Analyses EDS (d) effectuées sur une cristallite de phase X et du verre résiduel (c). L'étoile (*) indique la présence entre 0,2 et 0,4 keV de la raie $L\alpha$ du Calcium et/ou de la raie $K\alpha$ du carbone de la grille et/ou de la raie $K\alpha$ du Bore. La détection de la raie $L\alpha$ du cuivre provient de la grille qui supporte l'échantillon.

La Figure VI.3 (a, b, et c) présente des images d'un grain de poudre de notre échantillon au sein duquel sont visibles des domaines de phase X englobés d'un verre résiduel. Les observations effectuées par MET confirment les faibles tailles des cristallites, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces cristallites se forment dans une matrice vitreuse qui représente la majorité de notre échantillon. Des analyses élémentaires par pointés EDS ont été réalisées sur plusieurs cristallites de phase X et montrent la présence de calcium, de silicium et d'oxygène (Figure VI.3 (d)). Il est intéressant de noter que cette phase ne semble pas contenir d'aluminium. Compte tenu de la faible énergie de la raie $K\alpha$ du bore (0,18 keV) et

de la taille des domaines analysés, il nous est difficile d'affirmer que cet élément entre dans la composition de la phase X. La quantification des spectres EDS montre un rapport systématique Ca/Si égal à trois. Cette information s'avèrera précieuse lors des tentatives de synthèse de la phase X réalisées ultérieurement.

Afin de confirmer ou d'infirmer la présence de bore dans la phase X, des mesures par spectrométrie de perte d'énergie (Electron Energy Loss Spectroscopy) ont été réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse (Université d'Aix-Marseille – Faculté des Sciences et techniques de Saint-Jérôme). Cette technique couplée à un MET permet d'estimer la composition élémentaire d'un échantillon et s'avère très efficace pour observer les éléments légers. Elle est basée sur la mesure des pertes d'énergie des électrons incidents diffusés inélastiquement.

Sur les spectres de perte d'énergie effectués sur plusieurs cristallites de phase X, des pics correspondant aux seuils d'excitation des niveaux atomiques attribuables au bore (B-K à 188 eV) et au calcium (Ca-L_{2,3} 346 eV) ont été observés. Ces mesures nous permettent de conclure sans ambiguïté que la phase X contient du bore. Malheureusement l'échantillon n'étant pas stable sous le faisceau d'électrons, aucune quantification n'a pu être réalisée.

En résumé, les informations collectées par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission nous enseignent que la phase X, est un borosilicate de calcium non référencé possédant un rapport atomique Ca/Si de 3. Pour en préciser la composition, une méthode de synthèse par essai – erreur a été entreprise en variant la teneur en bore dans nos verres et en conservant le rapport Ca/Si à 3. De nombreuses formulations ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2.x\text{B}_2\text{O}_3$) ont été testées et systématiquement caractérisées par diffraction des rayons X *in situ* en température afin de déterminer pour chaque composition la pureté, la cristallinité et le domaine de stabilité en température de la phase X. A titre d'illustration, l'évolution en fonction de la température des diffractogrammes acquis sur le verre de composition $3\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=1$) est visible sur la Figure VI.4.

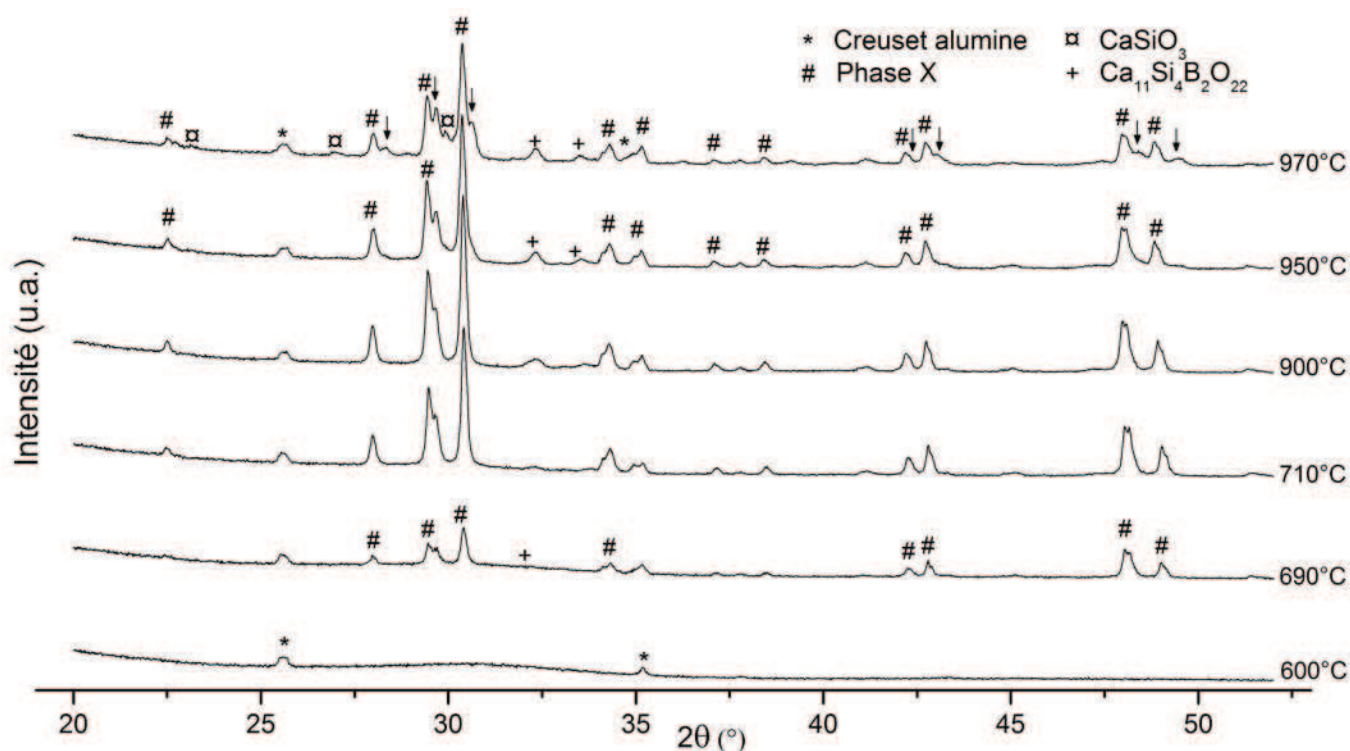


Figure VI.4 : Evolution des diagrammes de diffraction acquis *in situ* en température sur un verre de composition $3\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{B}_2\text{O}_3$.

Pour la plupart des formulations testées, on observe que la cristallisation de la phase X s'accompagne de la formation d'un borosilicate de calcium de formule $\text{Ca}_{11}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{22}$ (fiche JCPDS 33-0304) [3]. Ces phases coexistent sur un large domaine de température avant l'apparition de wollastonite 2M (fiche JCPDS 27-0088) [4] à des températures variant selon la composition du verre caractérisé. La cristallisation de la wollastonite (CaSiO_3) s'accompagne d'une forte diminution des réflexions attribuées à la phase X qui semblent se dédoubler (flèche sur la Figure VI.4).

Il est intéressant de noter que le borosilicate de calcium ($\text{Ca}_{11}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{22}$) dont l'apparition est associée à la cristallisation de la phase X, affiche un rapport Ca/Si proche de trois et semble présent en plus grande quantité pour les compositions moins riches en bore. Cette observation nous a conduits à augmenter la teneur en oxyde de bore dans nos verres, afin d'inhiber sa formation (Figure VI.5).

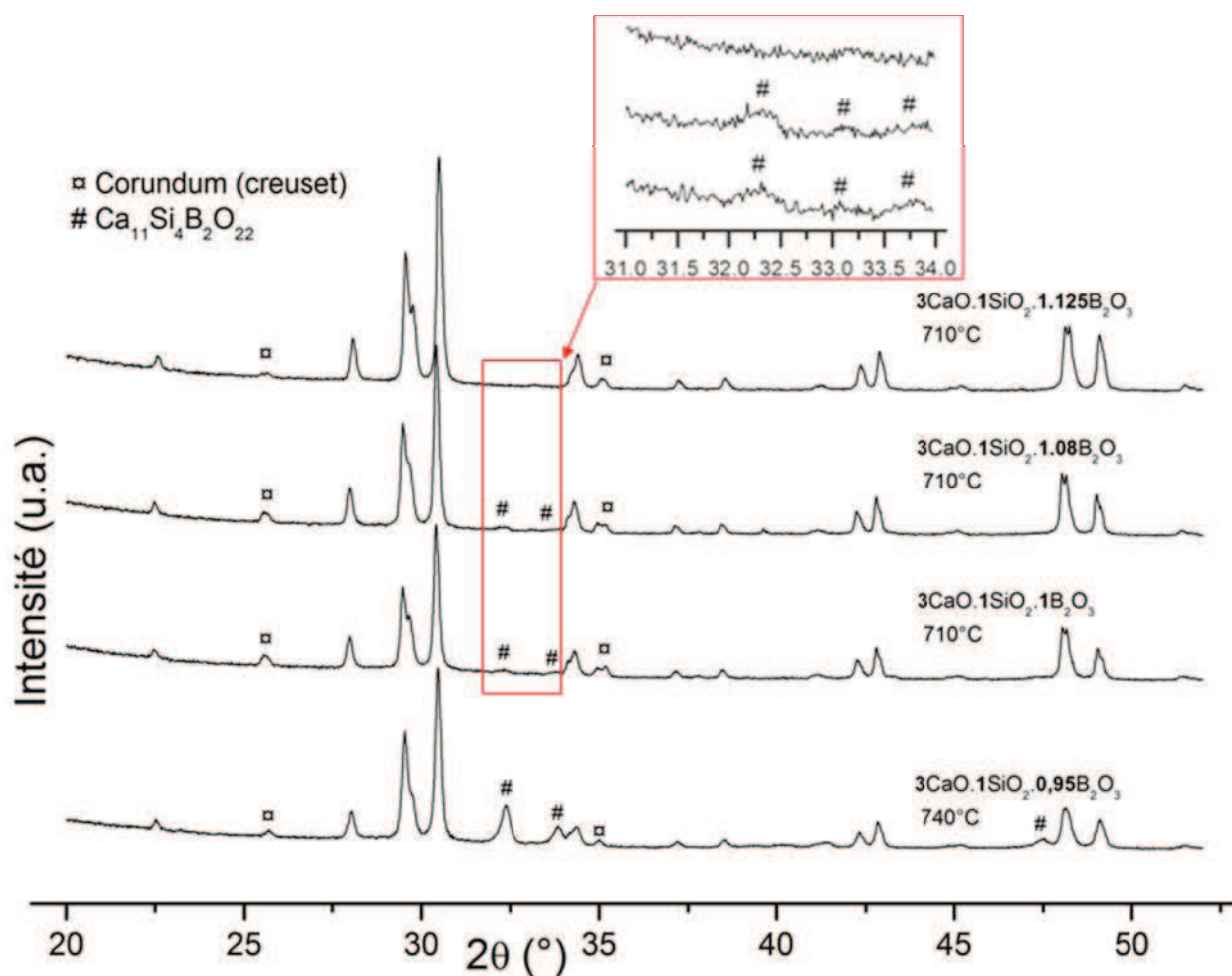


Figure VI.5 : Diagrammes de diffraction de rayons X acquis *in situ* en température pour différentes compositions de verre.

Les compositions dont le pourcentage molaire nominal en oxyde de bore est supérieur à 22% ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2.x\text{B}_2\text{O}_3$ avec $x \geq 1,15$) n'ont pu être vitrifiées. La cristallisation de silicates et borates de calcium semble en effet inévitable quelles que soient les vitesses de trempe utilisées.

Finalement, l'ensemble des résultats de cette étude tend à montrer que la phase X a une composition nominale très proche de $\text{Ca}_3\text{SiB}_2\text{O}_8$, la plaçant sur une ligne pseudo binaire reliant les composés CaSiO_3 et $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ dans le diagramme de phase ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [5] (Figure VI.6). Ce diagramme de phase, d'un intérêt certain pour la communauté des géologues et de l'industrie verrière, a fait l'objet d'études portant essentiellement sur la partie riche en CaO. Ainsi, les travaux de Suzuki [3] et Fletcher [6] ont montré que la substitution du silicium par du bore conduit à une solution solide partielle de type $\text{Ca}_{2-0,5x}[\text{SiO}_4]_{1-x}[\text{BO}_3]_x$ ($0 \leq x \leq 0,33$) et permet de stabiliser les polymorphes du silicate de calcium Ca_2SiO_4 .

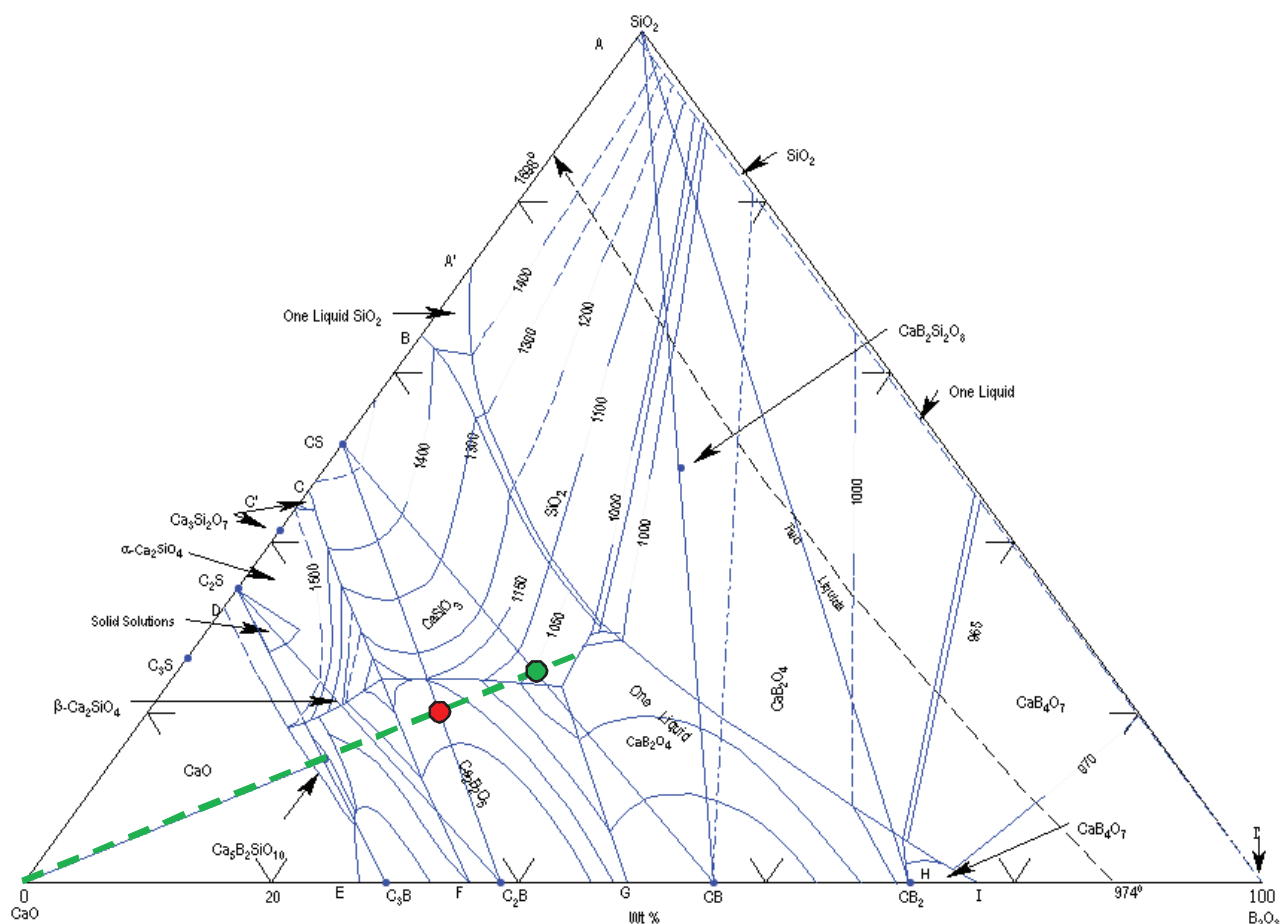


Figure VI.6 : Diagramme de phase CaO-SiO₂-B₂O₃ (en % massique) établi par Flint et Wells [5]. Les compositions de la phase X et de l'Okayamalite (Ca₂B₂SiO₇) sont respectivement symbolisées par un point rouge et vert. La ligne verte en pointillés représente un rapport molaire B₂O₃/SiO₂ constant égal à 1.

Les auteurs indiquent également la présence de la phase Ca₁₁Si₄B₂O₂₂ sur la ligne pseudo binaire Ca₂SiO₄-Ca₃B₂O₆, constituant avec la Danburite (CaB₂Si₂O₈) et l'Okayamalite (Ca₂B₂SiO₇), les seuls composés ternaires répertoriés dans le diagramme de phase CaO-SiO₂-B₂O₃. La phase X constituerait donc un nouveau borosilicate de calcium dont la structure reste à déterminer.

VI. 3. Résolution structurale de la phase X

VI. 3. a. Etude par microscopie électronique en transmission

Une étude par diffraction électronique et imagerie haute résolution a été menée à température ambiante sur le composé de formule nominale Ca₃SiB_{2,25}O_{8,375} issu de la trempe d'un verre de même composition recuit 100 minutes à 650°C. Cette composition en léger excès de bore a été choisie pour éviter la cristallisation de la phase Ca₁₁Si₄B₂O₂₂. L'objectif de cette étude était la détermination des paramètres de maille et des groupes d'espace possibles de la phase X.

Le diffractogramme acquis sur ce composé présente les mêmes réflexions que celles observées à 700°C dans l'évolution *in situ* en température du verre de composition $3\text{CaO} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 1,125\text{B}_2\text{O}_3$ (Figure VI.7). Cependant, nous constatons un fort élargissement des pics de diffraction au cours du refroidissement.

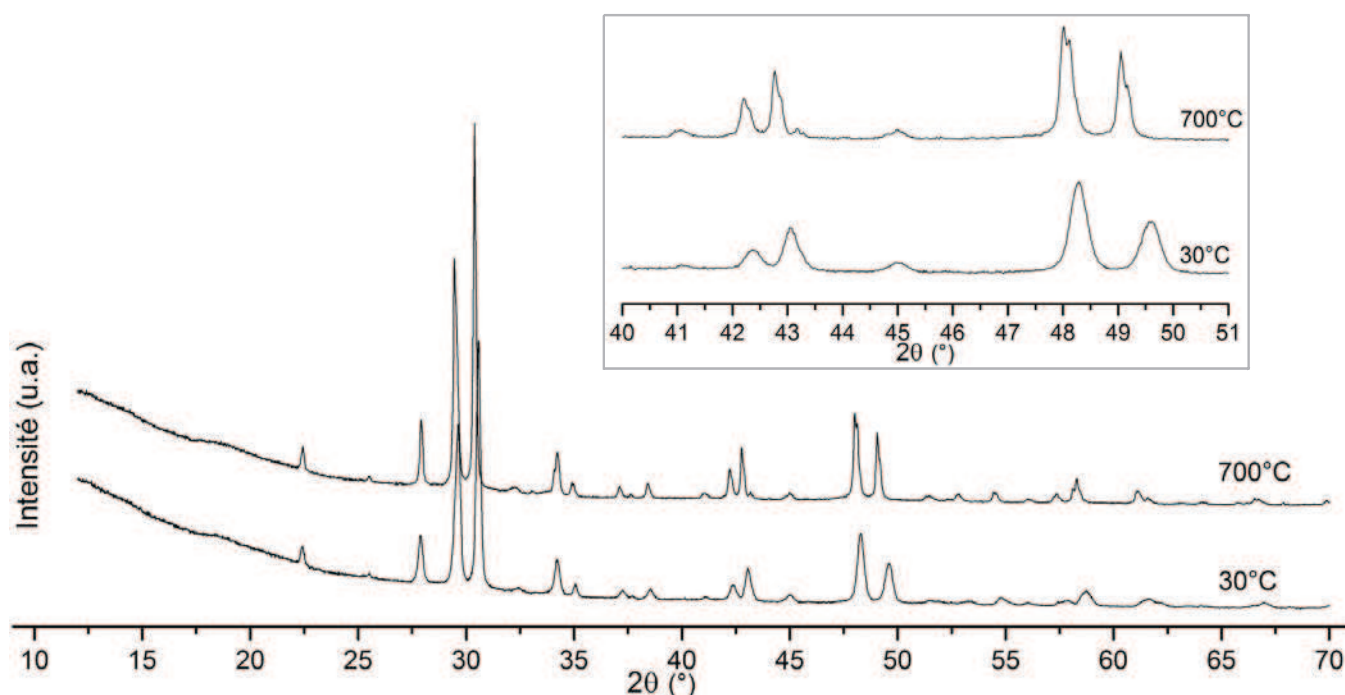


Figure VI.7 : Diffractogrammes de rayons X acquis *in situ* à 700°C sur un verre de composition $3\text{CaO} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 1,125\text{B}_2\text{O}_3$ et à l'ambiante après refroidissement. Un agrandissement (gamme angulaire 40 – 51° (2θ)) est visible en encart.

Cette modification des largeurs de raies est parfaitement réversible. Une élévation de la température permet en effet de retrouver systématiquement des pics fins, la largeur à mi-hauteur du pic situé à 30,7° (2θ) passant de 0,218° à 0,147°. Plusieurs types de trempe (air, eau, azote,...) ont été tentés dans le but de conserver à température ambiante la bonne cristallinité de notre échantillon observée en température mais malheureusement sans succès.

Des images orientées le long de l'axe de plus grande périodicité sont présentées sur la Figure VI.8 et montrent une structure composée d'une succession de couches avec la présence irrégulière de nombreuses fautes d'empilement (flèches). Ces défauts induisent des domaines de cohérence de faible taille (de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres) et sont sans doute à l'origine de l'élargissement des pics de diffraction.

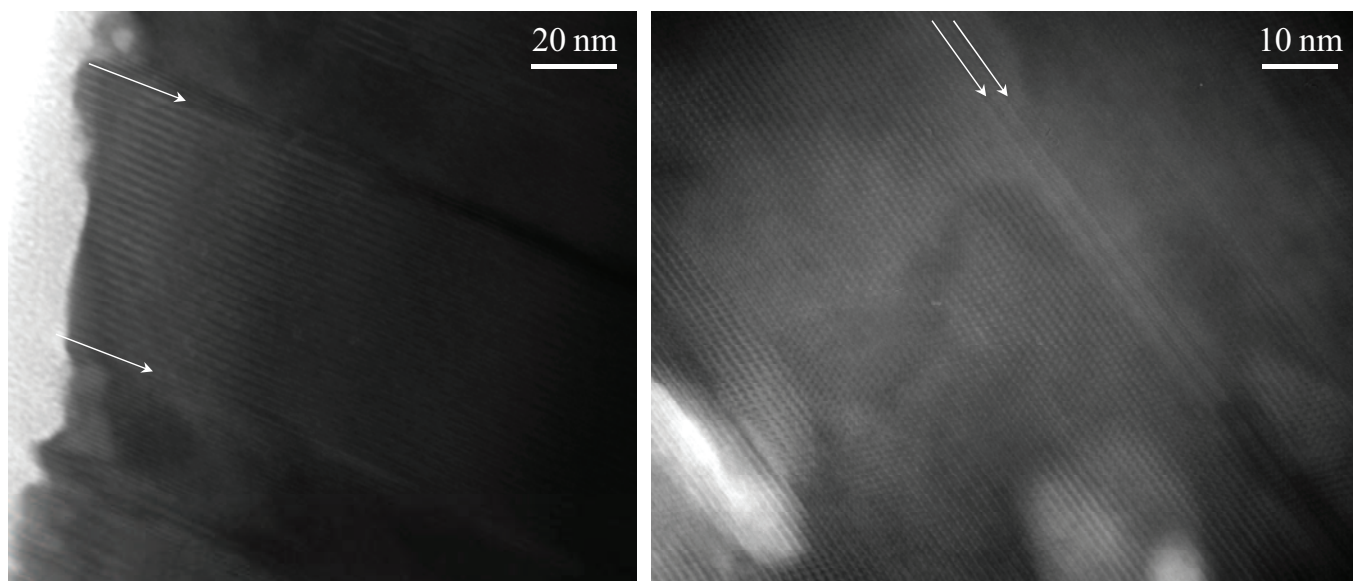


Figure VI.8 : Images MET à température ambiante de cristallites de phase X montrant la présence de fautes d'empilement (flèches).

Nous avons ensuite procédé à l'étude du réseau réciproque par diffraction électronique. La reconstruction de ce réseau par rotation autour de l'axe d'empilement nous a amenés à considérer une maille orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : $a \approx 12,1 \text{ \AA}$ $b \approx 5,2 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,7 \text{ \AA}$. Les clichés de diffraction électronique orientés selon les axes de zone $[001]$, $[010]$ et $[0\bar{1}1]$ sont visibles sur la Figure VI.9.

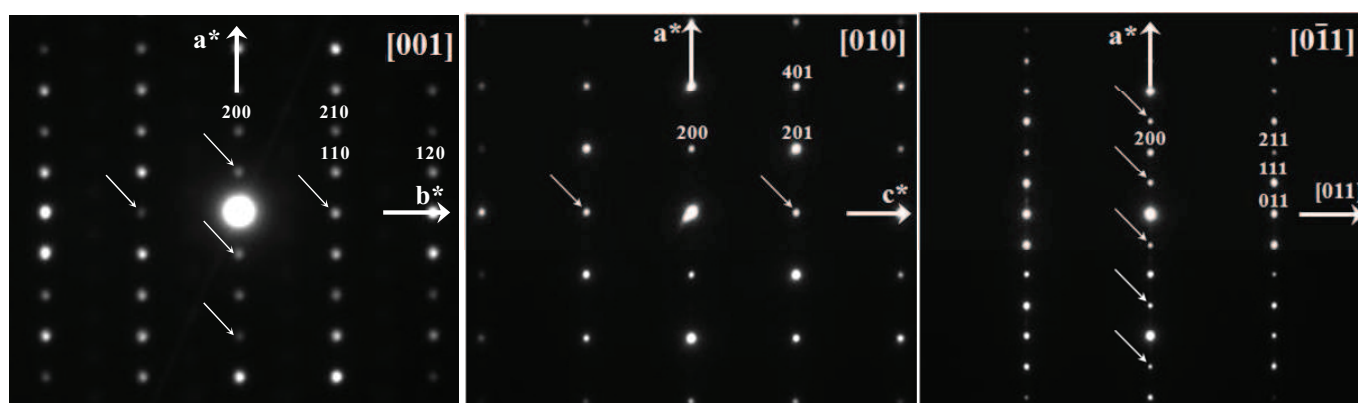


Figure VI.9 : Clichés de diffraction électronique obtenus à température ambiante sur le composé $\text{Ca}_3\text{SiB}_{2,25}\text{O}_{8,375}$ et orientés $[001]$, $[010]$ et $[0\bar{1}1]$. L'indexation correspond à une maille orthorhombique $a \approx 12,1 \text{ \AA}$ $b \approx 5,2 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,7 \text{ \AA}$. Les flèches indiquent des taches de double diffraction.

Il n'apparaît pas de condition d'existence particulière sur hkl laissant présager un réseau P. Seules des conditions d'existence sont observées sur les réflexions $h0l$ ($h=2n$). La reconstruction du réseau réciproque selon $[100]$ représentée Figure VI.11 révèle une condition supplémentaire sur les réflexions $0kl$ ($k+l=2n$). Ceci nous conduit à proposer les groupes d'espace suivants pour notre structure : $Pna2_1$ (n°33) ou $Pnam$ (n°62). Le phénomène de double diffraction visible sur nos clichés est courant pour ces symétries et peut être corrigé par la méthode dite de "précession des électrons" (système n'équipant malheureusement pas le microscope utilisé dans cette étude).

Cependant, sur certaines zones de notre échantillon, on observe sur les clichés de diffraction du plan de base $[001]$ (plan dense) l'apparition de rangées supplémentaires conduisant à un doublement de la maille selon les axes a et b et traduisant vraisemblablement une mise en ordre du réseau. Les clichés de diffraction électronique de ces domaines orientés $[001]$, $[010]$ et $[0\bar{1}1]$ sont présentés sur la Figure VI.10. La reconstruction du réseau réciproque selon l'axe de zone $[100]$ (Figure VI.11) conduit cette fois à une maille orthorhombique caractérisée par les paramètres de maille suivants : $a \approx 24,2$, Å, $b \approx 10,4$ Å et $c \approx 3,7$ Å.

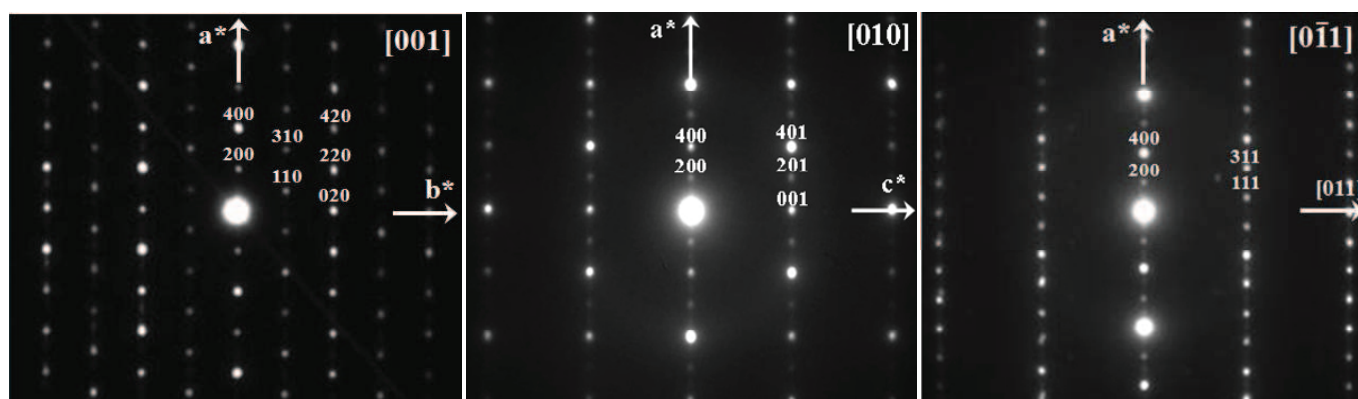


Figure VI.10 : Clichés de diffraction électronique obtenus sur le composé $\text{Ca}_3\text{SiB}_{2,25}\text{O}_{8,375}$ et orientés $[001]$, $[010]$ et $[0\bar{1}1]$.

L'indexation correspond à une maille orthorhombique $a \approx 24,2$ Å, $b \approx 10,4$ Å et $c \approx 3,7$ Å.

Une nouvelle fois, aucune condition d'existence n'apparaît sur hkl . Les plans caractéristiques $[001]$, $[010]$ et $[100]$ (ce dernier étant obtenu après reconstruction du réseau réciproque, voir Figure VI.11) montrent respectivement les conditions suivantes : réflexions $hk0$ ($h+k=2n$), réflexion $h0l$ ($h=2n$) et réflexion $0kl$ ($k=2n$) caractéristiques du groupe d'espace $Pban$ (n°50). Les traînées diffuses observées le long de l'axe a confirment la présence de nombreux défauts dans la structure.

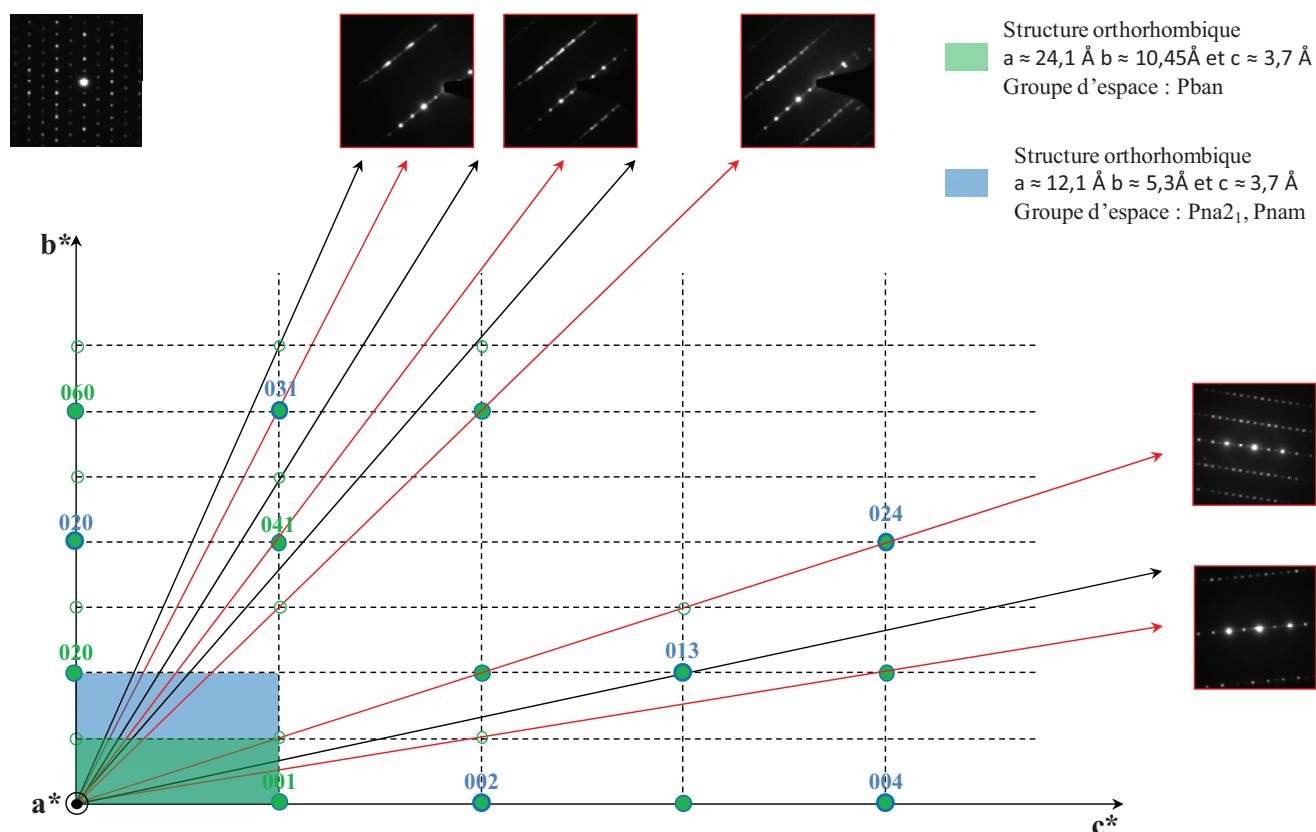


Figure VI.11 : Reconstruction du réseau réciproque par rotation autour de l'axe $[100]$ pour les domaines du composé $Ca_3SiB_{2,25}O_{8,375}$ présentant les symétries du groupe d'espace $Pban$ (en vert). Pour comparaison cette même reconstruction obtenue sur des zones affichant des paramètres de maille a et b deux fois inférieurs ($a \approx 12,1 \text{ \AA}$ $b \approx 5,2 \text{ \AA}$) est reportée sur la figure (en bleu). Les cercles pleins indiquent la présence d'une tache de diffraction et inversement les cercles vides l'absence de taches.

A la vue des résultats obtenus par diffraction électronique rassemblés dans le Tableau VI.1, il semble que nous ayons coexistence à l'ambiante de deux types de structures dans le composé $Ca_3SiB_{2,25}O_{8,375}$. Pour plus de clarté les notations MS (Maille Simple) et MD (Maille Double) seront utilisées par la suite pour désigner les deux types de structure.

Désignation	Système	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)			Groupe d'espace
MS	Orthorhombique	$a \approx 12,1$	$b \approx 5,2$	$c \approx 3,7$	$Pna2_1, Pnam$
MD	Orthorhombique	$a \approx 24,2$	$b \approx 10,4$	$c \approx 3,7$	$Pban$

Tableau VI.1 : Informations cristallographiques obtenues par diffraction électronique sur différentes zones du composé $Ca_3SiB_{2,25}O_{8,375}$.

A partir de ces informations et connaissant la composition de la phase X, une recherche de composés isostructuraux a été conduite sur la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) mais s'est révélée infructueuse. Une résolution structurale *ab initio* a donc été entreprise afin de déterminer la structure de cette phase.

VI. 3. b. Résolution structurale *ab initio*

VI. 3. b. i. Indexation des diffractogrammes

Comme évoqué précédemment, les réflexions du diffractogramme collecté à température ambiante sur cette nouvelle phase présentent de forts élargissements. Pour pallier à cette contrainte expérimentale toujours problématique pour une détermination structurale, des mesures complémentaires par thermodiffraction ont été effectuées. Des données ont ainsi été collectées par diffraction des neutrons et rayonnement synchrotron à respectivement 650°C et 700°C. Dans les deux cas, un échantillon de verre de composition $\text{Ca}_3\text{SiB}_{2,25}\text{O}_{8,375}$ a été introduit dans un capillaire (vanadium pour les neutrons et silice pour les mesures au synchrotron) puis chauffé en palier jusqu'à cristallisation complète (contrôlée par une succession d'acquisition de diffractogrammes à faible taux de comptage). Les diffractogrammes finaux sont obtenus dans les conditions décrites dans le chapitre II.

La première étape de la résolution structurale, consistant à rechercher une maille et un système cristallin pour notre composé, a été effectuée précédemment par reconstruction du réseau réciproque (§ 3. a.). Aucun pic de surstructure attendu pour la maille double n'est visible sur le diffractogramme ce qui semble indiquer que seule la structure maille simple est stable en température. Afin de le vérifier, une indexation a été effectuée à partir des logiciels DICVOL [7] et TREOR [8] sur les données synchrotrons et neutrons. Le logiciel DICVOL trouve une solution satisfaisante pour le jeu de données synchrotron (meilleure résolution) enregistrées à 700°C proposant une maille orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : $a = 12.09 \text{ \AA}$, $b = 5.27 \text{ \AA}$ et $c = 3.72 \text{ \AA}$ (figures de mérite : $M(56) = 42,7$ et $F(56) = 284,7$). Cette solution permet l'indexation de l'ensemble des réflexions du diffractogramme (vérifiée par CHEKCELL [9]) et rejoint la structure type MS déterminée par microscopie électronique en transmission.

Un premier affinement (Figure VI.12) avec contrainte de maille (méthode Le bail) est effectué sur le diffractogramme acquis par rayonnement synchrotron dans le groupe d'espace P222 (pas de contraintes de symétrie). Le logiciel CHECKGROUP (Suite Fullprof [10]) confirme, d'après les extinctions de raies, les groupes d'espace Pnam et Pna2₁ (figure de mérite 1,12) également déterminés par MET pour la structure en maille simple de la phase X. La Figure VI.12 montre l'affinement Le Bail réalisé sur le diffractogramme synchrotron dans le groupe d'espace Pna2₁ ($R_{wp} = 13,2\%$, $R_p = 16,2\%$, $R_{bragg} = 11,5\%$ et

$\chi^2=2,879\%$). L'affinement Le Bail réalisé dans le groupe d'espace Pnam conduit bien entendu au même résultat. Les valeurs élevées des différents facteurs de reliabilité s'expliquent par l'excellente statistique obtenue par rayonnement synchrotron très largement supérieure à celle accessible par un diffractomètre de laboratoire.

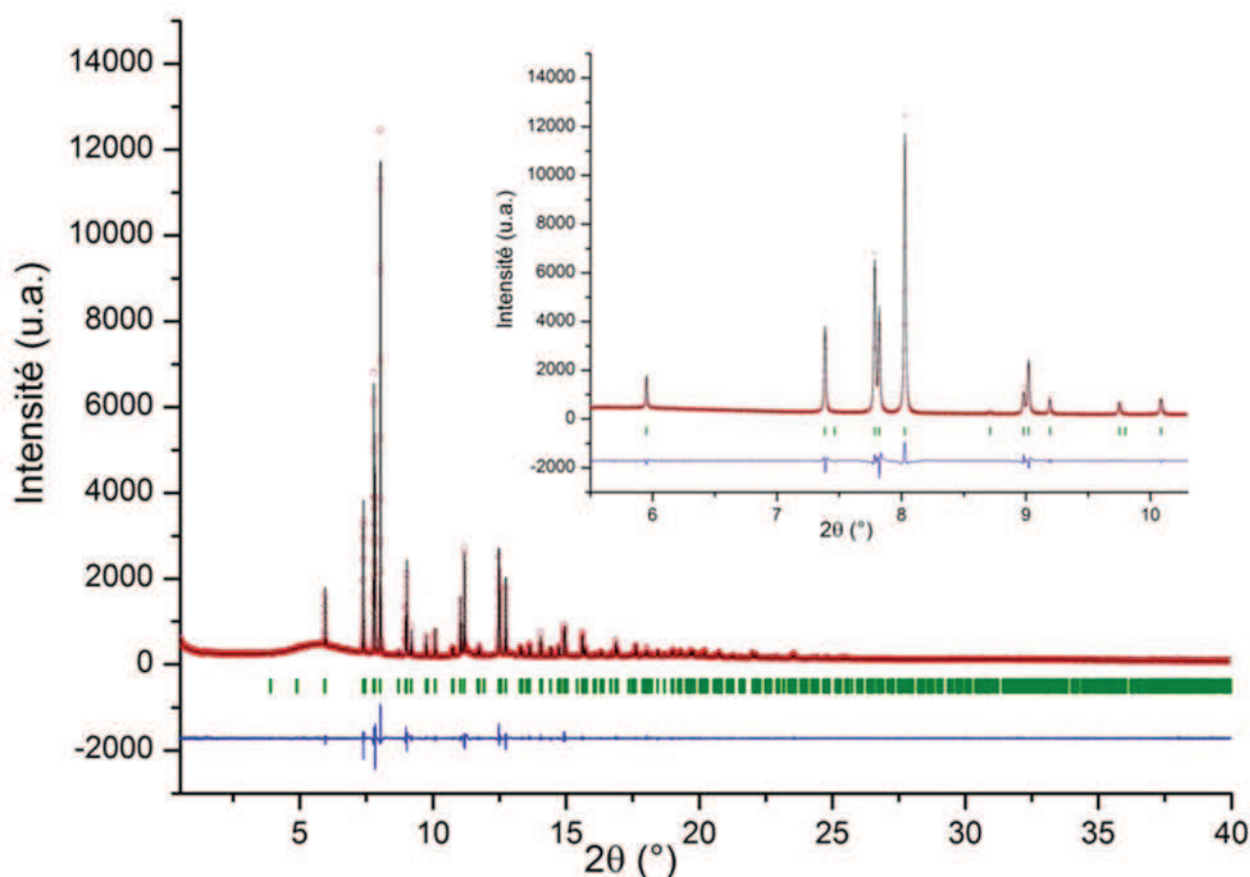


Figure VI.12 : Affinement par contrainte de maille dans le groupe d'espace Pna2₁ du diffractogramme synchrotron acquis à 700°C sur le composé Ca₃SiB_{2,25}O_{8,375}. Le diffractogramme expérimental est représenté par des cercles rouges, le calculé par un trait noir et la courbe différence par un trait bleu. Les réflexions de Bragg sont indiquées par des lignes verticales vertes.

VI. 3. b. ii. Résolution de la structure

Une mesure de densité à température ambiante sur l'échantillon Ca₃SiB_{2,25}O_{8,375} issu de la trempe d'un verre de même composition à 650°C a été réalisée par pycnométrie à Hélium. La densité obtenue, 2,818(6) g.cm⁻³, conduit à un nombre d'unité asymétrique Z égal à 1,33 ou, pour une composition ramenée à CaSi_{0,33}B_{0,75}O_{2,79}, à Z égal à 4 (densité calculée à 2,88. g.cm⁻³).

La résolution structurale a alors été réalisée par la méthode de charge flipping [11-12] à l'aide du logiciel SUPERFLIP [13-14] accessible dans JANA 2006 [15]. Cette méthode est basée sur un algorithme itératif qui permet une reconstruction des densités électroniques à partir des amplitudes des facteurs de structure en travaillant alternativement dans l'espace direct et réciproque. La particularité de cette

méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître le groupe d'espace et la composition de notre phase. Toutefois, si ces informations sont fournies au préalable, le logiciel en tiendra compte après l'obtention d'une solution. Des données avec une bonne résolution (d_{hkl} minimum $< 1,1$ Å) sont néanmoins requises.

Les deux groupes d'espace possibles pour la structure de notre composé résultant de l'auto-indexation des diffractogrammes et de la reconstruction du réseau réciproque par diffraction électronique ont été testés. La résolution structurale effectuée dans le groupe d'espace Pnam ne nous a pas permis d'arriver à un modèle structural cohérent (distances cation-oxygène trop importantes, instabilité de l'affinement,...) et nous conduit à des facteurs de fiabilité peu satisfaisants. Seuls sont présentés par la suite les résultats obtenus pour le groupe d'espace Pna2₁.

Dans un premier temps, la détermination du réseau cationique a été effectuée à partir des données de diffraction collectées par rayonnement synchrotron. Compte tenu de la résolution importante accessible sur 11BM (d_{hkl} minimum $< 0,6$ Å) et du nombre de réflexions isolées (116), une solution est très rapidement obtenue (convergence après environ 260 cycles) avec un facteur de confiance plutôt satisfaisant (score : 2,21). L'allure du plot de Wilson ne montre aucune anomalie et conduit à un facteur de Debye-Waller moyen tout à fait acceptable ($B_{iso}=0,175$).

Cette solution localise un atome de calcium et un atome de silicium sur des sites cristallographiques $4a$ (seul site présent dans le groupe d'espace Pna2₁). Un premier affinement de leur position respective est réalisé en fixant les paramètres instrumentaux et ceux liés à la fonction de profil obtenus précédemment par affinement Le Bail. Deux atomes d'oxygène sont ensuite localisés en effectuant des cartes de Fourier différence. Ce modèle bien qu'incomplet donne après affinement Rietveld, des facteurs de fiabilité encourageants ($R_{wp}=29,5\%$, $R_p=30,7\%$, $R_{bragg}=20,5\%$ et $\chi^2=14,21$).

La détermination de la nature des atomes par simple lecture des densités électroniques visualisées sur les cartes de Fourier est en générale difficile. L'analyse des distances cation-oxygène ainsi que des polyèdres de coordination attendus pour les atomes de notre système sont une aide précieuse pour effectuer ces attributions. L'utilisation de facteurs de déplacement atomique anisotropes s'est avérée nécessaire afin de tenir compte de la répartition des densités électroniques autour des atomes visualisée sur les cartes de Fourier (Figure VI.13).

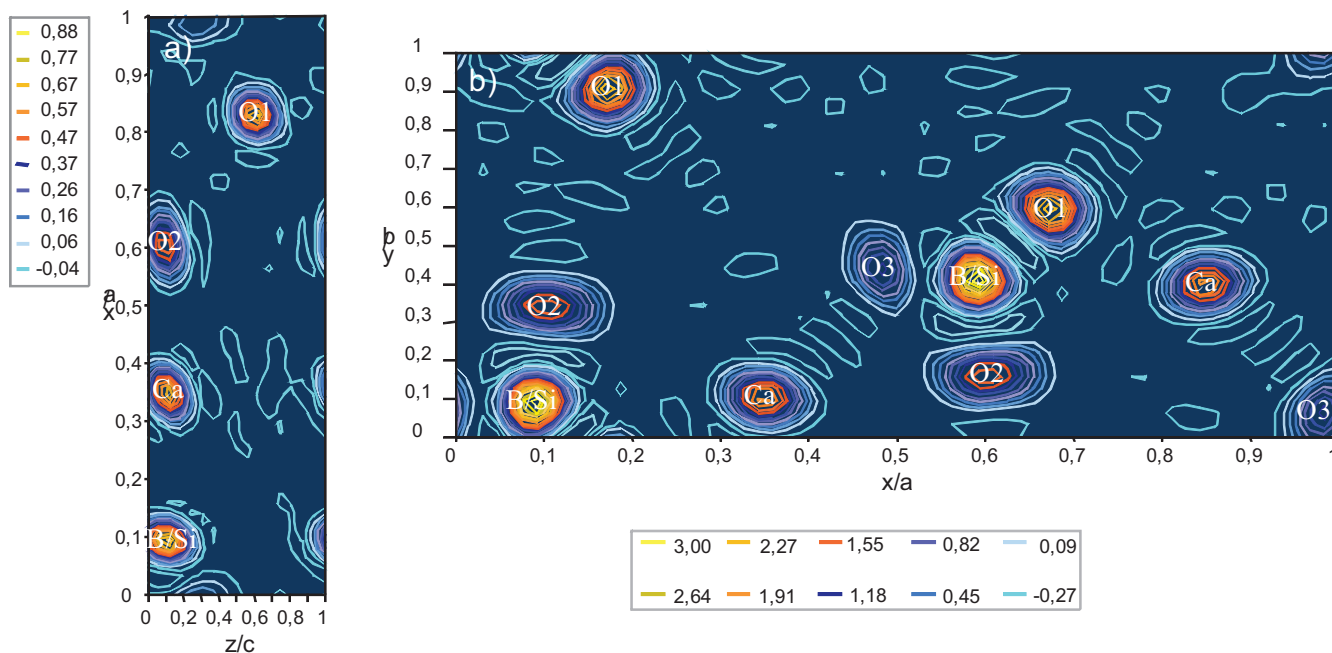


Figure VI.13 : Carte de Fourier observée dans le plan (a) xz à $y=0,1$ et (b) projection selon l'axe z ($0 < z < 0,5$) des densités électroniques observées.

Le modèle est ensuite complété à partir des données neutrons plus sensibles aux éléments légers (atomes de bore et d'oxygène dans notre cas). Un seul oxygène supplémentaire est obtenu par carte de Fourier différence. A ce stade de la résolution structurale, les sites cristallographiques $4a$ sont entièrement occupés par un atome de calcium (soit 4 Ca dans la maille), un atome de silicium (soit 4 Si dans la maille) et trois atomes d'oxygène (soit 12 atomes dans la maille).

L'observation des cartes de Fourier différence ($F_{\text{observé}} - F_{\text{calculé}}$) obtenues en fixant les facteurs de déplacement atomique à des valeurs raisonnables, montre un pic de densité sur le site du silicium et inversement un déficit sur la position de l'oxygène O3. L'examen de la composition déterminée pour la phase X soit $\text{CaSi}_{0,33}\text{B}_{0,75}\text{O}_{2,79}$ (avec $Z=4$) suggère que le site initialement attribué au silicium puisse en réalité être occupé par des atomes de silicium et de bore dans des proportions d'environ 1/3 et 2/3 impliquant une occupation partielle d'un site oxygène. Cette occupation mixte peut se concevoir dans la mesure où elle a déjà été observée dans de nombreux composés [16-17] et notamment dans la gehlénite au bore.

Un affinement Rietveld est donc mené sur ce modèle en ajustant progressivement les paramètres structuraux des différents atomes (positions, paramètre de déplacement atomique anisotrope et taux d'occupation). Les facteurs de confiance obtenus sur les données neutrons ($R_{\text{wp}}=14,4\%$, $R_{\text{p}}=26,8\%$, $R_{\text{bragg}}=5,27\%$ et $\chi^2=2,208$) et synchrotron ($R_{\text{wp}}=13,0\%$, $R_{\text{p}}=17,1\%$, $R_{\text{bragg}}=3,56\%$ et $\chi^2=2,799$) sont

relativement bas signifiant un bon accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés (Figure VI.14). Les résultats de l'affinement neutrons sont rassemblés dans les tableaux VI. 2, VI. 3 et VI. 4.

Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pna2 ₁ (n°33)
Nombre de motifs par maille (Z)	4
	a = 12,0984(2)
Paramètres de maille (Å)	b = 5,2663(1)
	c = 3,7119(1)

Tableau VI.2 : Informations cristallographiques sur la phase X à 650°C.

Atome	Site	x	y	z	Occ
Ca	4a	0,1502(4)	0,6032(9)	0,6136	1
Si	4a	0,0906(3)	0,0877(7)	0,107(5)	0,38(4)
B	4a	0,0906(3)	0,0877(7)	0,107(5)	0,62(4)
O1	4a	0,1746(3)	0,905(1)	0,109(6)	0,98(1)
O2	4a	0,1064(5)	0,3417(7)	0,104(7)	0,97(1)
O3	4a	-0,018(1)	0,055(2)	0,270(7)	0,65(2)

Tableau VI.3 : Paramètres structuraux affinés pour la phase X à 650°C (CaSi_{0,38(4)}B_{0,62(4)}O_{2,65(2)}).

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ca	0,101(6)	0,032(2)	0,038(4)	0,017(3)	0,034(8)	0,006(7)
Si	0,040(4)	0,027(3)	0,082(4)	0,009(3)	-0,014(7)	0,001(8)
B	0,040(4)	0,027(3)	0,082(4)	0,009(3)	-0,014(7)	0,001(8)
O1	0,066(4)	0,050(3)	0,068(4)	0,021(3)	0,011(9)	-0,002(8)
O2	0,192(7)	0,031(3)	0,050(4)	-0,006(3)	-0,027(11)	-0,015(6)
O3	0,067(8)	0,098(10)	0,210(19)	0,042(7)	0,036(9)	0,046(8)

Tableau VI.4 : Facteurs de déplacement atomique anisotrope de la phase X à 650°C.

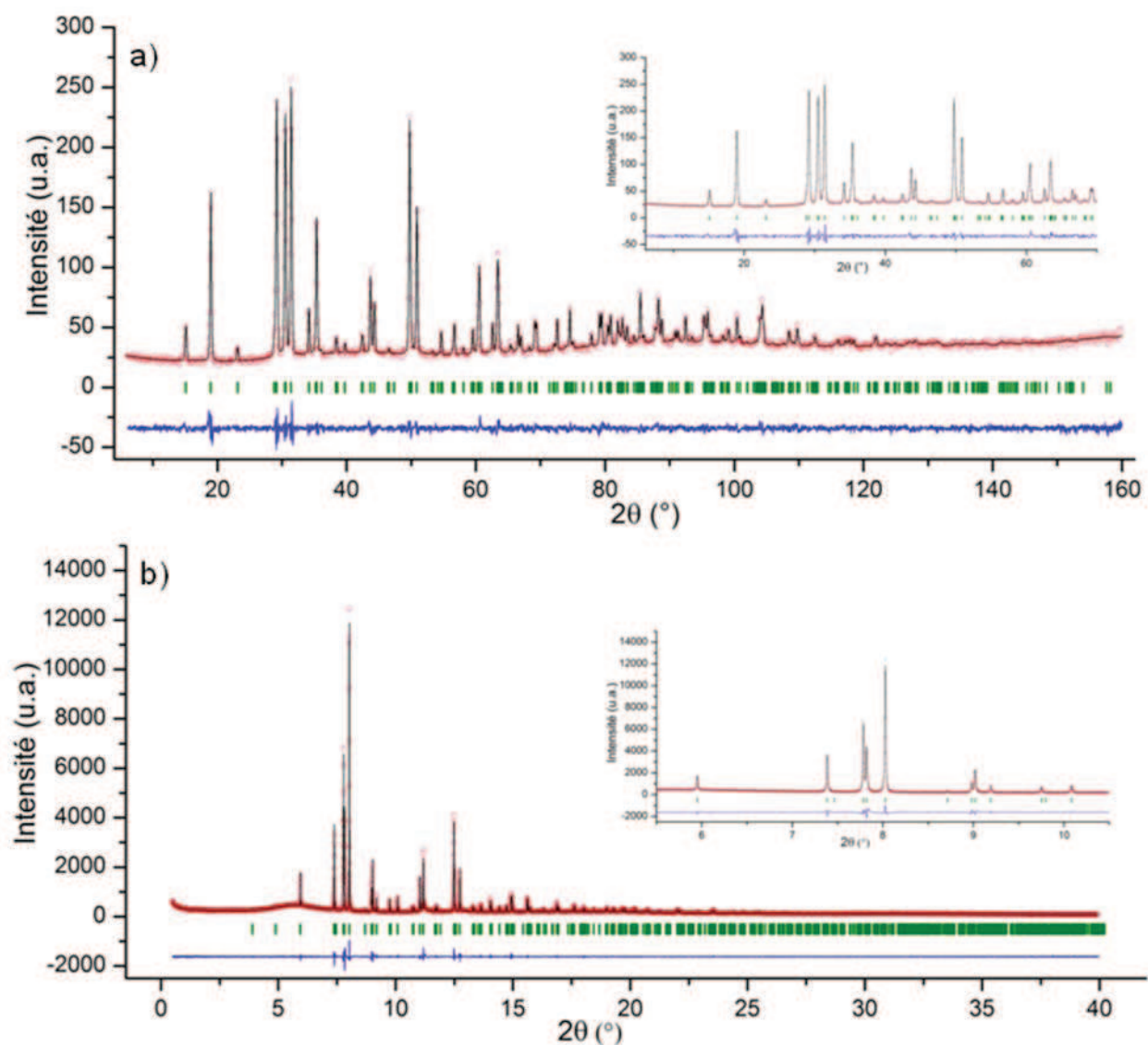


Figure VI.14 : Affinement Rietveld de la phase $\text{CaSi}_{0.33}\text{B}_{0.75}\text{O}_{2.79}$ effectué sur le diffractogramme neutrons collecté à 650°C (a) et synchrotron collecté à 700°C (b).

Compte tenu du désordre qu'implique la présence d'un site partiellement occupé dans la structure, la détermination des valences de liaisons a uniquement été effectuée sur le calcium. La valeur obtenue de 1,85 est tout à fait satisfaisante (une déviation de $\pm 10\%$ est acceptée vis-à-vis du degré d'oxydation de l'ion considéré).

VI. 3. c. Etude de la structure par Résonance Magnétique nucléaire

Afin de sonder l'environnement local des atomes de silicium et de bore, des spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{11}B ont été acquis sur l'échantillon préalablement caractérisé par microscopie électronique en transmission (verre $\text{Ca}_3\text{SiB}_{2,25}\text{O}_{8,375}$ recuit 100 minutes à 650°C).

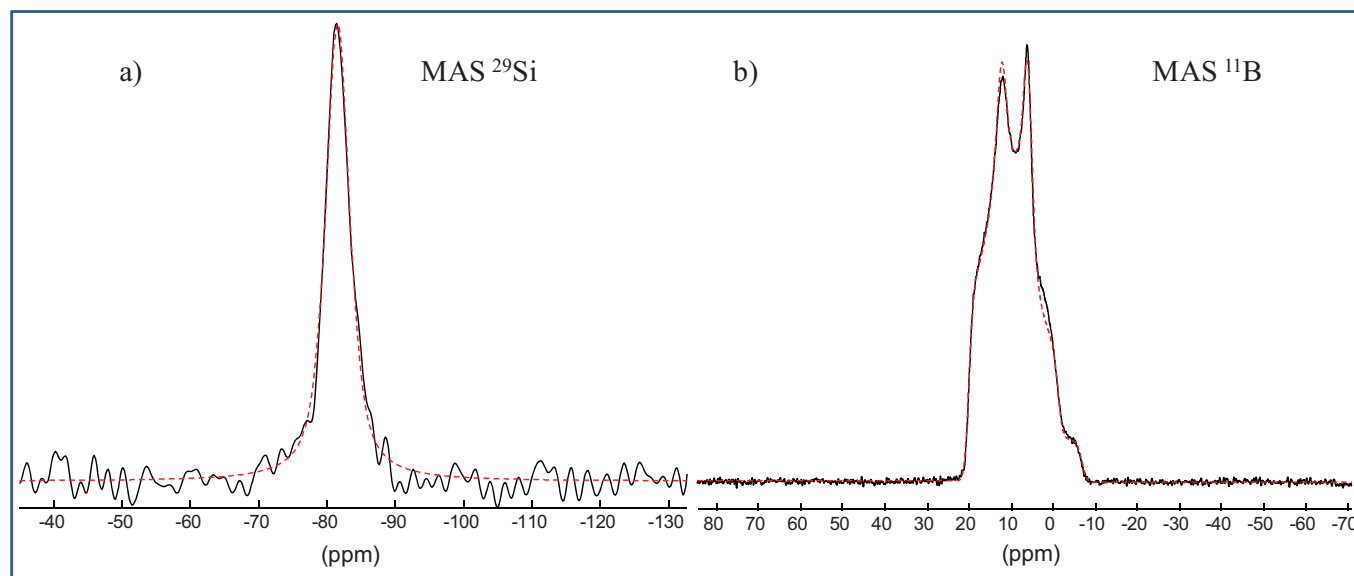


Figure VI.15 : Spectres RMN MAS ^{29}Si (a) et ^{11}B (b) du verre $\text{Ca}_3\text{SiB}_{2,25}\text{O}_{8,375}$ recuit 100 minutes à 650°C . ($B_0=9,4\text{T}$ et $\nu_{\text{rot}}=10\text{kHz}$).

Un seul pic est visible sur le spectre RMN MAS ^{29}Si (Figure VI.15. a) centré à $-81,6\text{ ppm}$. Cette valeur correspond à la gamme de déplacement chimique des espèces Q^2 [18-19] soit un silicium tétraédrique lié à deux oxygènes non pontants (Figure VI.16). Ces entités se retrouvent dans des silicates cristallins formés de chaînes de tétraèdres tels que la wollastonite [20-21]. La simulation effectuée sur ce pic donne une largeur à mi-hauteur de 168 Hz . Cette valeur relativement élevée pour un composé cristallin traduit vraisemblablement une distribution d'environnement autour du silicium (léger désordre chimique et/ou géométrique).

Le spectre RMN MAS ^{11}B (Figure VI.15. b) présente une forme de raie caractéristique d'un noyau quadripolaire. Le spectre peut être simulé de façon satisfaisante avec un pic unique signifiant qu'un seul site est attendu pour le bore. Les différents paramètres résultant de cette simulation en précisent la nature.

Ainsi, la valeur du déplacement chimique isotropique obtenue à $21,1\text{ ppm}$ nous permet d'attribuer ce site à un bore de coordinence 3 de géométrie triangulaire plane [22-23]. Cette assignation est confirmée par une valeur élevée de C_Q , $2,7\text{ MHz}$, caractéristique de ce type d'espèce [24-25] (valeur généralement comprise entre $2,4$ et $2,9\text{ MHz}$). Plusieurs espèces de B^{III} ont été décrites dans la littérature et sont distinguées par le nombre d'oxygènes pontants présents dans la première sphère de coordination.

Kriz *et al* [26] ont montré que le paramètre d'asymétrie η permettait de discriminer ces différentes espèces, sa valeur étant plus faible ($\eta < 0,3$) pour les unités BO_3 symétriques (atomes de bore liés à trois oxygènes pontants) et plus élevée ($0,5 \leq \eta \leq 0,8$) pour les unités BO_3 non symétriques (atomes de bore liés à un ou deux oxygènes non pontants). La simulation du spectre RMN MAS ^{11}B nous conduit à une valeur de η égale à 0,51 indiquant la présence d'espèces BO_3 non symétriques dans la structure de la phase X. Si l'on se réfère à l'étude de Kroeker et Stebbins [27] sur différents borates cristallins qui met en évidence l'existence d'une relation entre le déplacement chimique isotropique du B^{III} et son degré de polymérisation, on en conclue qu'il s'agit vraisemblablement d'un bore lié à un oxygène pontant et à deux oxygènes non pontants (Figure VI.16).

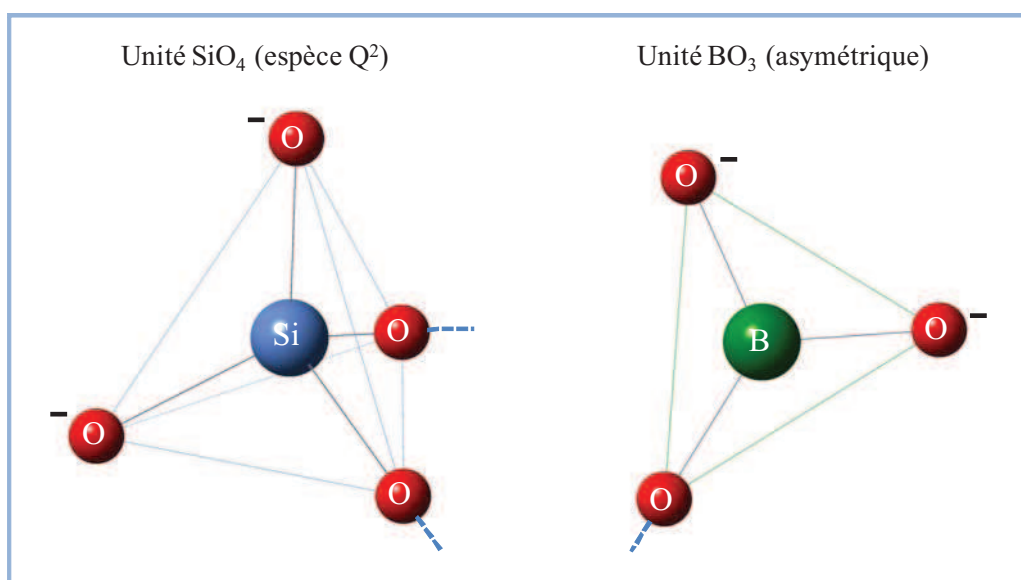


Figure VI.16 : Espèces attendues dans la nouvelle phase de borosilicate de calcium (phase X). Les traits bleus en pointillés indiquent une liaison avec un autre groupement de la structure.

Différents auteurs ont montré la présence d'unités BO_3 dans plusieurs composés de ce système notamment dans les phases $\text{Ca}_{11}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{22}$ [6] et $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [27], cette dernière étant uniquement constituée d'entités $[\text{B}_2\text{O}_5]^{-4}$ (B^{III} liés par paire via un oxygène pontant).

VI. 3. d. Description de la structure

Les différentes techniques utilisées pour caractériser la phase $\text{CaSi}_{0,33}\text{B}_{0,75}\text{O}_{2,79}$ nous indiquent que sa structure consiste en une succession de siliciums en coordinence tétraédrique et de bores en coordinence 3 de géométrie triangulaire plane. Chaque cation Si^{4+} ou B^{3+} est lié à deux oxygènes non pontants (O1 et O2). Ces unités sont connectées entre elles par les oxygènes O3 partiellement occupés et forment des chaînes finies le long de l'axe c (Figure VI.17).

Les calciums se situent autour de ces chaînes formant des rangées le long de l'axe c . Ils sont connectés à six oxygènes formant ainsi des octaèdres fortement distordus ($\lambda = 1,09$ et $\sigma^2 = 258,2^2$ [28]).

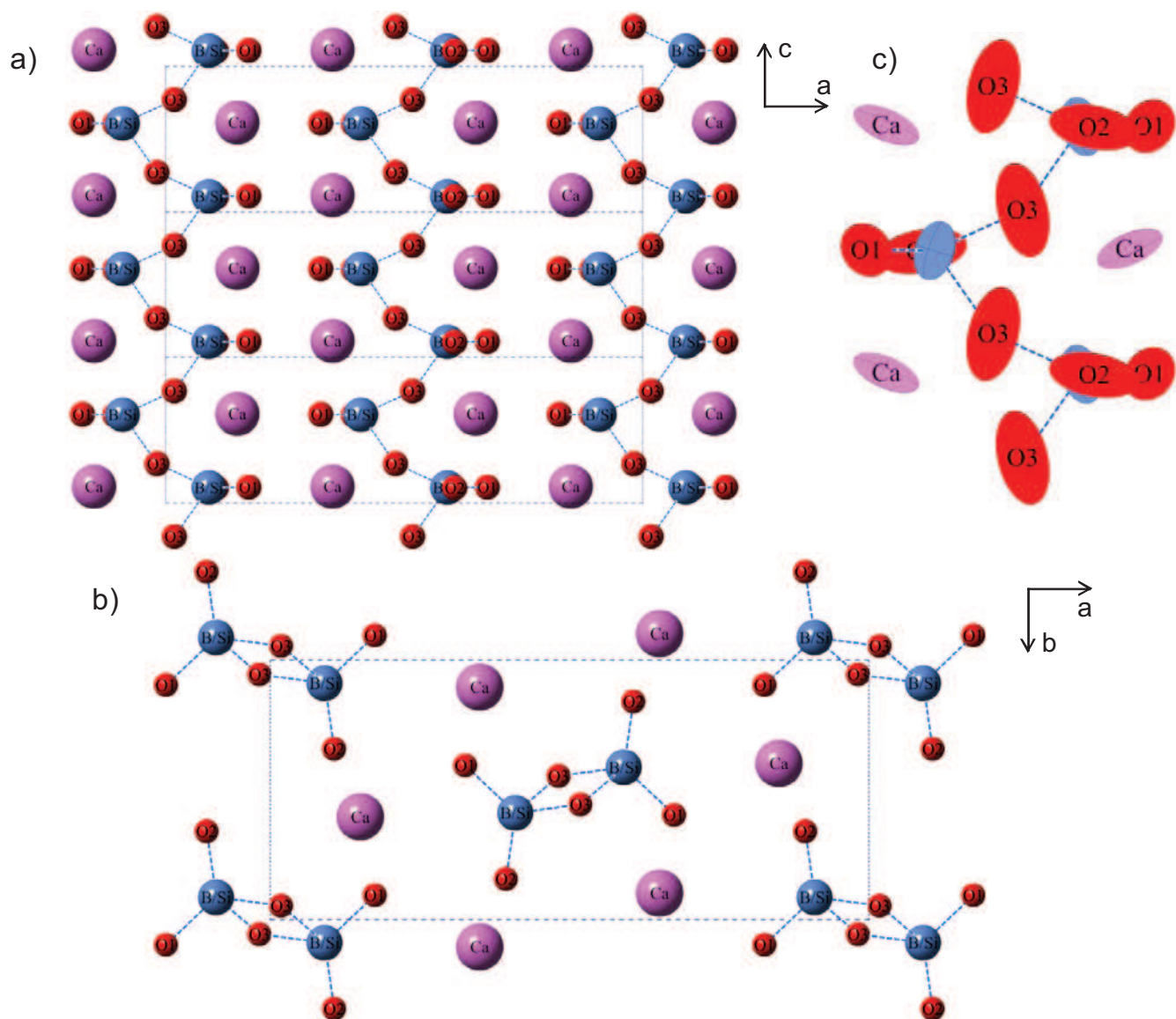


Figure VI.17 : Projection de la structure de la phase X obtenue à haute température par diffraction selon les directions [010] (a) et [001] (b). Représentation des facteurs de déplacement atomique (c) obtenus par affinement le long de l'axe c .

L'occupation partielle de l'oxygène O3 déterminée à 0,65(2) (Tableau VI. 3) traduit la présence statistique de deux oxygènes sur trois dans la maille. Elle correspond à l'existence de bore en coordination 3 dans la structure et implique que cette espèce soit présente uniquement en bout de chaîne. Une mise en ordre cationique le long de l'axe c (comme par exemple une alternance de chaîne $B^{III}-O(3)-Si^{IV}-O(3)-B^{III}$) semble donc impossible car contraire aux opérations de symétrie du groupe d'espace $Pna2_1$.

Il est important de rappeler que la structure de la phase X, déterminée par diffraction des neutrons et rayonnement synchrotron à 650°C et 700°C, est le reflet à l'échelle d'une maille d'une moyenne de la situation réelle. Ainsi, la vision que nous apportent ces techniques sur le site mixte bore/silicium ne représente qu'une image moyenne entre un bore en coordinence 3 et un silicium en coordinence 4 comme illustré sur la Figure VI.18.

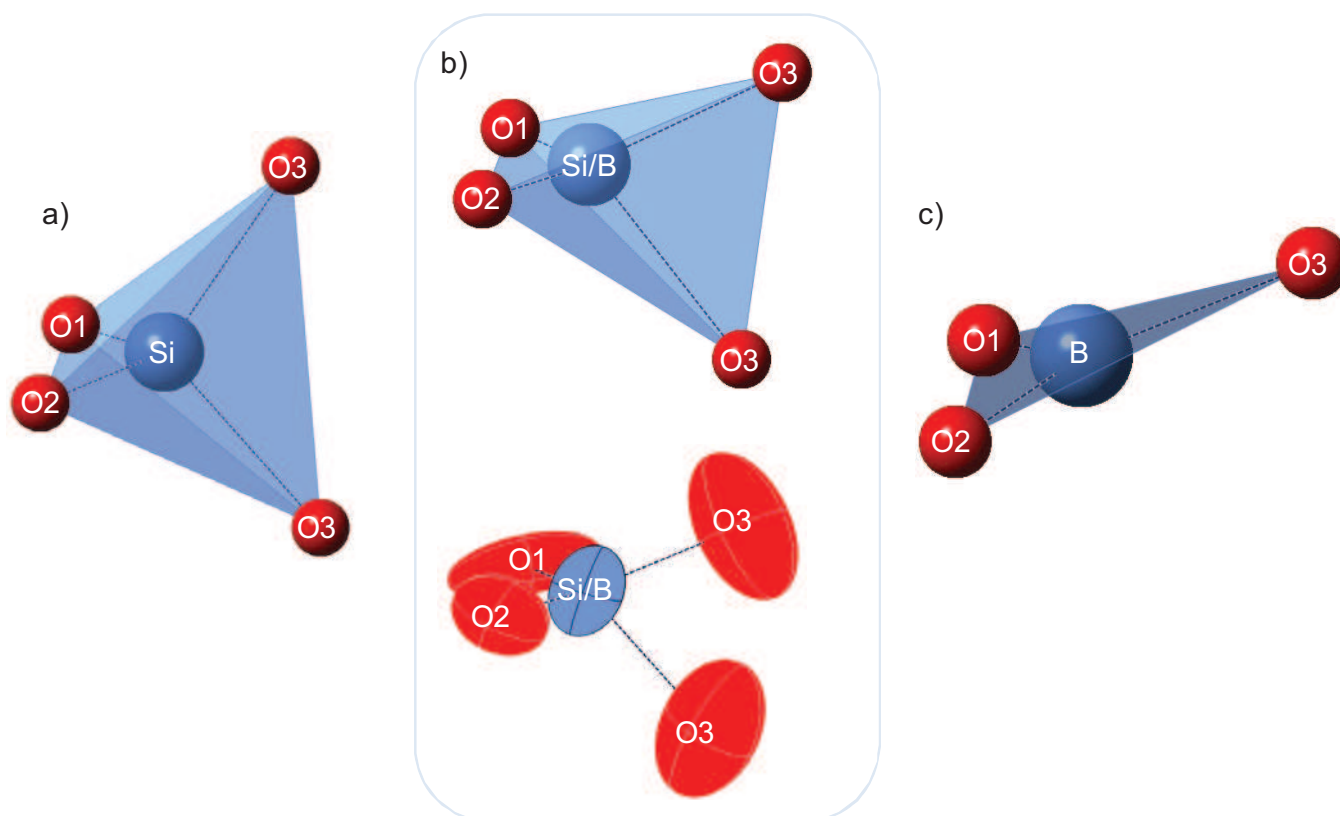


Figure VI.18 : Représentation des unités tétraédriques SiO_4 observées dans la Wollastonite 2M (a) et des unités BO_3 de géométrie triangulaire plane observées dans la phase $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (c) illustrant la vision moyenne du site mixte Si/B de la phase X obtenue par diffraction (b) se traduisant par des valeurs de paramètres de déplacement atomique importantes (ellipsoïdes). Chaque atome central est entouré de 2 oxygènes non pontants (notés O1 et O2) et de 1 à 2 oxygènes pontants (noté O3).

Cette observation se traduit par des valeurs de paramètres de déplacement atomique importantes pour les différents atomes présents dans la structure (Tableau VI.4). En effet, ces paramètres tiennent compte d'une correction d'origine dynamique liée aux vibrations de l'atome dans son site et/ou d'une correction statique correspondant à des petits déplacements atomiques d'une maille à l'autre. Cette dernière correction est probablement prépondérante dans notre cas.

Les proportions relatives des atomes de silicium et de bore obtenues par affinement Rietveld (respectivement 0,38(4) et 0,62(4)) en adéquation avec l'occupation expérimentale (0,65(2)) du site de

l'oxygène O3 indiquent que le rapport B^{III}/Si^{IV} dans une maille est proche de 2. En tenant compte des incertitudes et en supposant le composé stœchiométrique en oxygène, il semblerait que cette nouvelle phase ait pour formule $CaSi_{1/3}B_{2/3}O_{8/3}$ soit très proche de la composition proposée au paragraphe VI.2.

Les distances cation – oxygène déterminés par affinement Rietveld des données neutrons sont présentées dans le Tableau VI.5.

Site Ca	Site	Distance M-O (Å)	Site Si/B	Site	Distance T-O (Å)
O1	4a	2,364(6)	O1	4a	1,401(6)
O1	4a	2,45(2)	O2	4a	1,351(5)
O1	4a	2,47(2)	O3	4a	1,46(2)
O2	4a	2,34(2)	O3	4a	1,70(3)
O2	4a	2,40(2)			
O3	4a	2,48(1)			

Tableau VI.5 : Distances interatomiques cation – oxygène de la phase X à 650°C.

Les valeurs obtenues pour les liaisons Ca-O ($2,42 \pm 0,05 \text{ Å}$) sont en parfait accord avec celles rencontrées communément dans les borosilicates de calcium soit $2,46 \pm 0,03 \text{ Å}$ pour la Danburite ($CaB_2Si_2O_8$) [29] et $2,44 \pm 0,09 \text{ Å}$ pour l'Okayamalite ($Ca_2B_2SiO_7$) [30]. De la même manière, la distance moyenne des liaisons cation – oxygène pour le site Si/B calculée à $1,48 \pm 0,01 \text{ Å}$ est proche de la moyenne d'une longueur de liaison Si-O observée dans une chaîne de tétraèdres ($\sim 1,62 \text{ Å}$ dans la wollastonite 2M [31]) et d'une liaison B-O pour un bore en coordinence 3 ($\sim 1,38 \text{ Å}$ dans le borate de calcium $Ca_2B_2O_5$ [32])

VI. 3. e. Discussion sur l'existence d'une mise en ordre dans la phase X

L'indexation des réflexions du diffractogramme collecté à 700°C par rayonnement synchrotron nous a conduits à résoudre la structure de la phase X dans la maille simple associée au groupe d'espace $Pna2_1$. Aucun pic de surstructure attendu pour la maille double ($a \approx 24,2, \text{ Å}$ $b \approx 10,4 \text{ Å}$ et $c \approx 3,7 \text{ Å}$) observée à température ambiante par MET n'est visible sur ce diffractogramme indiquant probablement que la mise en ordre observée par microscopie sur certaines zones de notre échantillon disparaîtrait au cours de la montée en température ou qu'elles sont très faibles.

Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences de microscopie électronique en transmission *in situ* en température ont été réalisées au CRISMAT (Caen) par Denis Pelloquin dans le cadre de la plateforme nationale de Microscopie Electronique en Transmission et de Sonde Atomique (METSA) [33]. Il s'agissait de suivre en température l'évolution des clichés de diffraction électronique orientés [001] sur des domaines présentant cette mise en ordre et plus spécifiquement de vérifier que les rangées

supplémentaires traduisant cette mise en ordre disparaissaient au cours de la montée en température. Compte tenu du mouvement de l'échantillon et de l'échelle d'observation, la difficulté de cette expérience réside dans la conservation sous faisceau de la même zone d'observation.

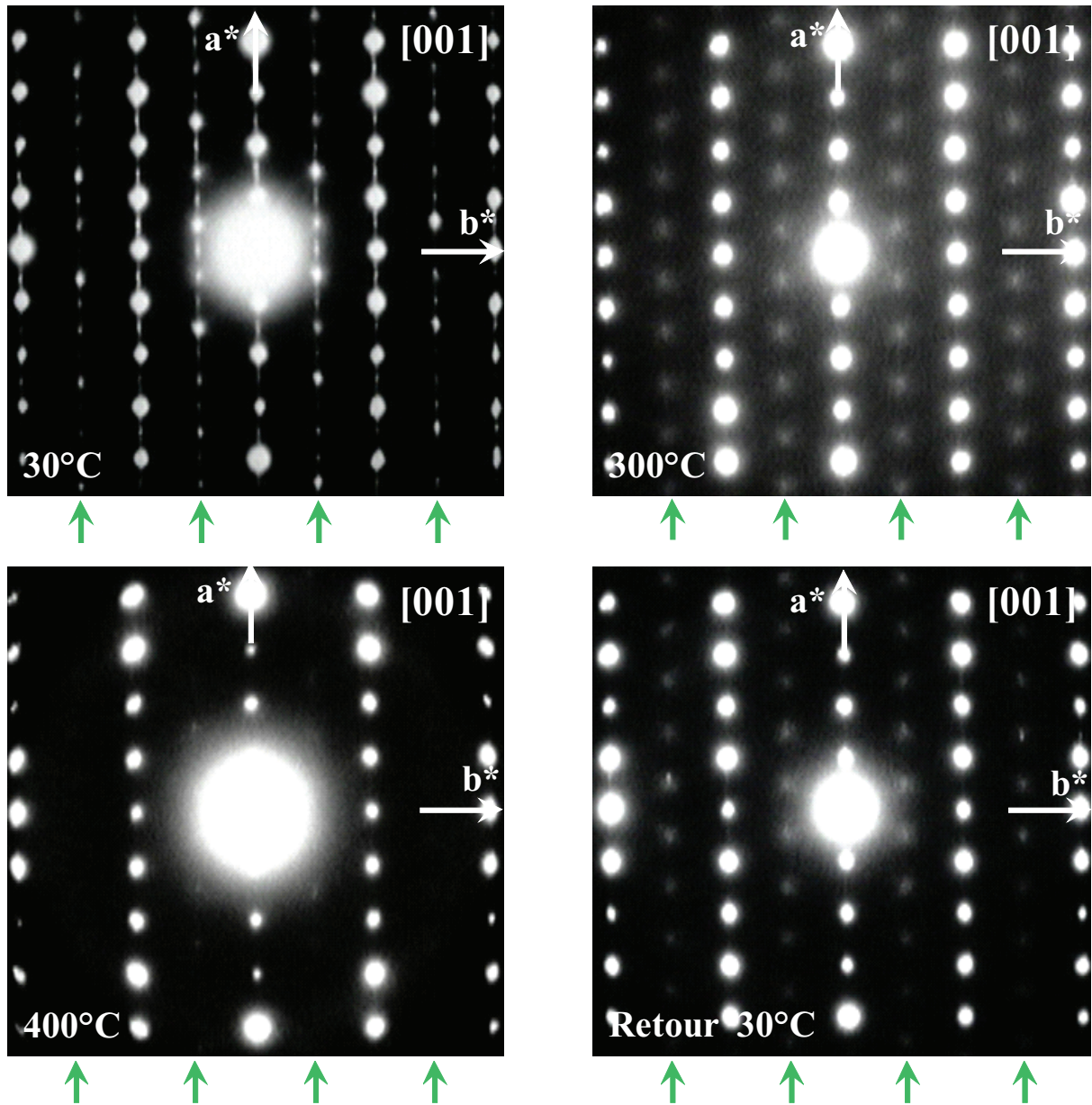


Figure VI.19 : Evolution des clichés de diffraction électronique orientés [001] enregistrés sur une même zone au cours d'une montée en température. Les flèches vertes indiquent la présence des rangées supplémentaires associées à la grande maille.

Nous observons sur les clichés de diffraction électronique obtenus lors de cette expérience (Figure VI.19) une diminution progressive de l'intensité des taches de diffraction correspondant aux rangées supplémentaires. Toutefois, à 400°C (température maximum atteinte par le dispositif lors de nos essais), ces taches bien que fortement atténuées sont toujours présentes. Ainsi, cette expérience ne nous permet pas de conclure définitivement sur la disparition complète de cette mise en ordre à haute température.

Parallèlement et toujours dans l'hypothèse que la température est le paramètre déterminant pour l'observation de cette mise en ordre, des diagrammes de diffraction par rayonnement synchrotron ont été collectés à température ambiante et basse température (100K). Comme précédemment, aucun pic de surstructure n'est visible sur ces diffractogrammes. Seul un élargissement des pics de diffraction est observé conformément aux mesures effectuées au laboratoire (Figure VI.7).

La différence d'échelle d'observation entre la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X pourrait être à l'origine de l'incohérence apparente de nos résultats. En effet, des images prises à température ambiante par microscopie électronique haute résolution orientées [001] montrent la coexistence d'arrangements atomiques différents sur une même cristallite (Figure VI.20).

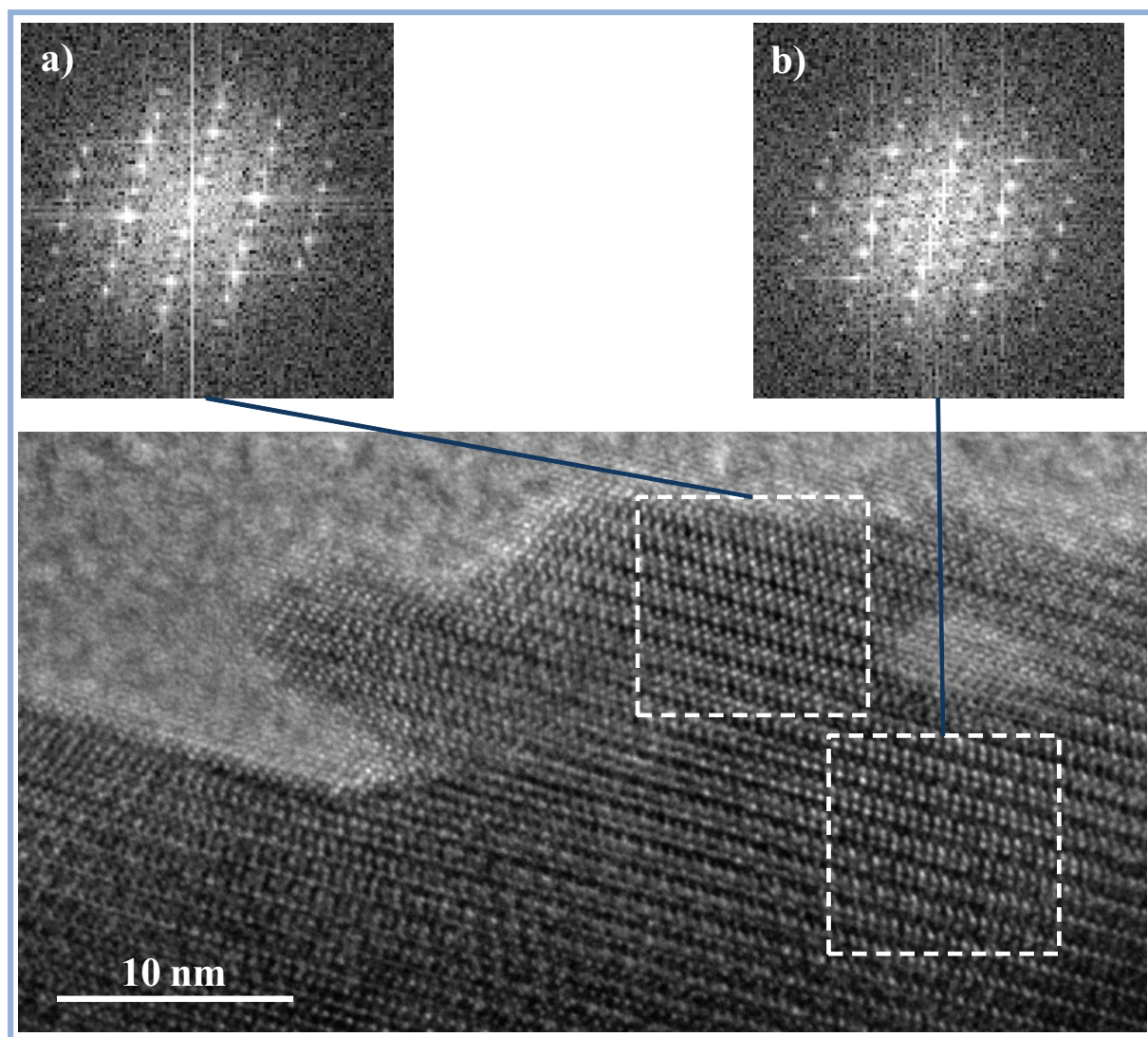


Figure VI.20 : Image de microscopie haute résolution orientée [001] de la phase X à l'ambiante. Les transformées de Fourier de deux zones présentant des arrangements atomiques différents montrent la présence (b) ou l'absence (a) des taches de surstructure.

Des transformées de Fourier effectuées sur ces différentes zones montrent que les mises en ordre, associées à l'apparition de taches de surstructure sur les clichés de diffraction (figure VI.20 (b)), se font sur des domaines n'excédant pas quelques nanomètres. Ces mises en ordre locales ne peuvent se traduire sur les diffractogrammes que par des pics de surstructure de faible intensité et avec des largeurs à mi-hauteur très importantes, rendant leur observation improbable. Les différents diffractogrammes collectés sur la phase X nous apportent donc une vision moyenne des différents arrangements atomiques avec des largeurs à mi-hauteur reliées cette fois à la taille des cristallites (quelques centaines de nanomètres).

Les mises en ordre observées localement par microscopie électronique peuvent être d'origine chimique (arrangements cationiques entre les chaînes) ou géométrique (angles inter tétraédriques définis). Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour approfondir la compréhension de cette mise

en ordre. Il serait notamment intéressant de procéder à des simulations d'images à partir de modèles structuraux afin d'analyser les contrastes observés par microscopie haute résolution.

VI. 4. Conclusion

Un nouveau borosilicate de calcium, observé initialement par Bauer [1], a pu être isolé et caractérisé. Ce composé de formule $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$ était non répertorié dans le diagramme de phase ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [5] pourtant largement étudié par les géologues et la communauté verrière. Cette phase cristallise dans une maille orthorhombique de symétrie $\text{Pna}2_1$ ($a = 12,098 \text{ \AA}$, $b = 5,266 \text{ \AA}$ et $c = 3,712 \text{ \AA}$). La détermination structurale a été réalisée *in situ* et *ab initio* grâce notamment à la combinaison de nombreuses techniques complémentaires. Sa structure consiste en une succession d'entités de bore en géométrie plane triangulaire (unités $[\text{BO}_3]^{2-}$) et de silicium en site tétraédrique (unités $[\text{SiO}_4]^{2-}$) formant des chaînes finies le long de l'axe c . Ces chaînes sont entourées de calcium en coordinence octaédrique assurant l'électroneutralité de l'édifice. A température ambiante, cette phase présente une mise en ordre locale sur des domaines n'excédant pas quelques nanomètres.

Références bibliographiques

- (1) Bauer, H. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1962**, 127.
- (2) Nazarov, B. K.; Akberdin, A. A. *Russian Metallurgy* **1987**, 221.
- (3) Suzuki, K. a. H., I. *Journal of the Ceramic Association, Japan* **1970**, 78, 189.
- (4) Trojer, F. J. *Zeitschrift Fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* **1968**, 127, 291.
- (5) Flint, E. P.; Wells, L. S. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1936**, 17, 727.
- (6) Fletcher, J. G.; Glasser, F. P. *Journal of Materials Science* **1993**, 28, 2677.
- (7) Boultif, A.; Louer, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- (8) Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- (9) Laugier, J.; Bochu, B.
- (10) Rodriguezcarvajal, J. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* **2001**, 26, 12.
- (11) Oszlanyi, G.; Suto, A. *Acta Crystallographica Section A* **2004**, 60, 134.
- (12) Oszlanyi, G.; Suto, A. *Acta Crystallographica Section A* **2005**, 61, 147.
- (13) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- (14) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Palatinus, L. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2007**, 222, 47.
- (15) Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L., 2006.
- (16) Christ, C. L. *American Mineralogist* **1959**, 44, 176.
- (17) Fleet, M. E. *American Mineralogist* **1992**, 77, 76.
- (18) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E. *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon ed., 2002.
- (19) Engelhardt, G.; Michel, D. *High resolution solid-state NMR of silicate and zeolites*; Wiley ed.: New York, 1987.
- (20) Sherriff, B. L.; Grundy, H. D.; Hartman, J. S. *European Journal of Mineralogy* **1991**, 3, 751.
- (21) Hansen, M. R.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 2368.
- (22) Smith, H. D.; Wiersema, R. J. *Inorganic Chemistry* **1972**, 11, 1152.
- (23) Turner, G. L.; Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E. *Journal of Magnetic Resonance* **1986**, 67, 544.
- (24) Bray, P. J.; Okeefe, J. G.; Edwards, J. O.; Tatsuzaki, I.; Ross, V. F. *Journal of Chemical Physics* **1961**, 35, 435.
- (25) Kriz, H. M.; Bishop, S. G.; Bray, P. J. *Journal of Chemical Physics* **1968**, 49, 557.
- (26) Kriz, H. M.; Bray, P. J. *Journal of Magnetic Resonance* **1971**, 4, 76.
- (27) Kroeker, S.; Stebbins, J. F. *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 6239.
- (28) Robinson, K.; Gibbs, G. V.; Ribbe, P. H. *Science* **1971**, 172, 567.
- (29) Phillips, M. W.; Gibbs, G. V.; Ribbe, P. H. *American Mineralogist* **1974**, 59, 79.
- (30) Giuli, G.; Bindi, L.; Bonazzi, P. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1512.
- (31) Ohashi, Y. *Physics and Chemistry of Minerals* **1984**, 10, 217.
- (32) Ji, Y. Y.; Liang, J. K.; Xie, S. S.; Zhu, N. J.; Li, Y. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1993**, 49, 78.
- (33) METSA web site : <http://www.metsa.fr/>.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était la synthèse et la caractérisation de la gehlénite substituée au bore par une approche multi-échelle (ordre local et structure à longue distance) en combinant la diffraction des rayons X et des neutrons, avec la résonance magnétique nucléaire et la microscopie électronique en transmission. Au-delà de la description fine du mécanisme de substitution et de l'évolution structurale de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$), un certain nombre de résultats notables, ont pu être mis en évidence dans ce travail.

Ainsi, la caractérisation structurale de la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) par diffraction des neutrons et RMN MAS de ^{27}Al et du ^{29}Si nous a permis de montrer l'existence de liaisons Si-O-Si (et donc de liaisons Al-O-Al) dans ce composé. Leur proportion déterminée à 10% par déconvolution du spectre RMN MAS ^{29}Si nous a directement donné accès à l'enthalpie de mise en ordre Al/Si dans le système dont la valeur (51 kJ/mole à 1060°C) est en parfait accord avec celle obtenue par Thayaparam *et al.*[1].

Par une simulation combinée de spectres RMN MAS et MQMAS ^{27}Al acquis à différents champs (9,4 et 17,6 teslas) et la mise en œuvre d'expériences $\{^{29}\text{Si}\}^{27}\text{Al}$ INEPT, nous avons pu déconvoluer et attribuer les sept composantes se rapportant aux différentes espèces attendues dans la gehlénite : cinq sites Q^4 de type $\text{Al}_{\text{T1}}-(\text{OSi})_n(\text{OAl})_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$) et deux sites Q^3 de type $\text{Al}_{\text{T2}}-(\text{OSi})_n(\text{OAl})_{3-n}$ ($n=0, 1$). Ces résultats confortés par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité nous ont permis de quantifier pour la première fois l'influence d'une substitution Al/Si en seconde sphère de coordination sur la valeur δ_{iso} de ^{27}Al , soit une variation du déplacement chimique d'environ -3 ppm par atome d'aluminium substitué par un silicium.

Ces résultats ont servi de base à l'étude de la substitution aluminium/bore dans la gehlénite développée dans le chapitre V.

Des céramiques polycristallines de gehlénite substituée au bore, de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$), ont été synthétisés par recristallisation de verres de même composition. La décroissance linéaire du volume de la maille en fonction du taux de substitution sur toute la gamme de composition semble indiquer qu'il existe une miscibilité complète entre la gehlénite alumineuse et le composé totalement substitué au bore ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$). Nous avons cependant observé un écart à la linéarité des paramètres a et c pour des taux de substitution supérieurs à 60%, traduisant une modification du mécanisme de substitution. Des affinements Rietveld conduits en deux étapes (affinements des données collectées par diffraction des rayons X puis des neutrons) nous ont permis d'en dévoiler les principes. Il apparaît ainsi que les atomes de bore privilégient le site tétraédrique T_2 de la gehlénite pour rentrer dans la structure. Ceci induit une réorganisation des populations sur les deux sites tétraédriques avec apparition, à partir de 40% de taux de

substitution, de silicium sur le site T_1 remplaçant progressivement l'aluminium sur ce site pour l'occuper entièrement dans le composé CaB_2SiO_7 [2].

Malgré la perte de résolution induite par un désordre local important, les observations effectuées par RMN MAS ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B nous ont permis d'identifier un certain nombre d'espèces présentes dans la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ et de valider le mécanisme de substitution proposé dans cette étude.

Les évolutions structurales de la solution solide observées au cours de la substitution Al/B (modifications des distances cation-oxygène et des angles internes des tétraèdres) reflètent l'adaptation du réseau cristallin au mécanisme de substitution, entraînant de fortes distorsions, notamment des tétraèdres T_2 , dues à la présence d'atomes de charge et de rayon ionique très différents sur l'ensemble des sites. Les déformations du réseau cristallin s'accompagnent de la formation, en faible quantité, d'une phase non identifiée et mal cristallisée.

Par un travail de synthèse, cette phase, observée initialement par Bauer [3], a pu être isolée et identifiée comme un nouveau borosilicate de calcium non répertorié dans le diagramme de phase ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [4] pourtant largement étudié par les géologues et la communauté verrière.

La détermination structurale a été réalisée *in situ* et *ab initio* grâce à la combinaison de nombreuses techniques complémentaires. Ce composé de formule $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$ cristallise dans une maille orthorhombique de symétrie $Pna2_1$ ($a = 12,0984(2)$ Å, $b = 5,2663(1)$ Å et $c = 3,7119(2)$ Å). Sa structure consiste en une succession d'entités de bore en géométrie plane triangulaire (unités $[\text{BO}_3]^{2-}$) et de silicium en site tétraédrique (unités $[\text{SiO}_4]^{2-}$) formant des chaînes finies le long de l'axe c . Ces chaînes sont entourées de calcium en coordinence octaédrique, assurant l'électroneutralité de l'édifice. Nos observations effectuées par imagerie en microscopie électronique haute résolution ont révélé que cette phase présente à température ambiante une mise en ordre locale sur des domaines n'excédant pas quelques nanomètres.

Dans la première partie du manuscrit, les évolutions structurales des verres de composition $2\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été suivies par RMN MAS des noyaux ^{11}B , ^{27}Al et ^{29}Si . Ces observations ont confirmé la présence d' Al^{V} [5] dans la structure du verre de gehlénite consistant globalement en un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Elles ont également montré que l'augmentation de la teneur en bore dans nos verres s'accompagne, dans un premier temps, de l'apparition quasi exclusive d'unités trigonales BO_3 associée à une forte diminution de la température de transition vitreuse (affaiblissement du réseau vitreux). Au-delà de 7,5% molaire de B_2O_3 ($x \geq 0,3$), nous avons noté une augmentation de la proportion des entités tétraédriques $[\text{BO}_4]$ qui inversement tend à rigidifier le

réseau. D'un point de vue structural, la formation de ces unités $[\text{BO}_4]^-$ monopolise probablement une partie des ions Ca^{2+} nécessaires à la conservation de l'électroneutralité, favorisant ainsi la formation d'espèces AlO_n de plus haute coordinence (Al^{V} et Al^{VI}) observées par RMN MAS ^{27}Al . De plus, des études effectuées par analyse thermique ont montré que l'ajout de B_2O_3 au détriment de l'alumine dans la composition de nos verres conduit à l'abaissement de leur température de dévitrification et à la modification de leur mécanisme de cristallisation.

Pour parfaire la description des gehlénites substituées au bore, une dernière étape serait d'obtenir des informations sur les différents types de liaisons engagées par l'oxygène dans le système. La technique de choix serait alors la RMN MAS ^{17}O qui a déjà été utilisée avec succès dans les verres d'aluminosilicates [6] ou de borosilicates [7-9] et a permis de préciser notamment les degrés d'ordre chimique et topologique dans la structure de ces binaires. Il faut cependant noter que ces expériences nécessitent au préalable des synthèses d'échantillons enrichis en ^{17}O souvent coûteuses et délicates.

Des progrès restent à faire pour l'obtention de composés purs en particulier dans le cas des compositions fortement substituées ($\geq 70\%$). De nouvelles voies de synthèse peuvent ainsi être envisagées. Au cours de notre travail, des composés de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) ont pu être obtenus par précipitation en solution aqueuse à partir de nitrate d'aluminium hydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), de TetraEthOxySilane ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) et d'acide borique H_3BO_3 . Malheureusement, ce mode de synthèse ne nous a pas permis d'améliorer la pureté de nos échantillons. Le composé totalement substitué au bore existant à l'état naturel, des synthèses hydrothermales sous différentes conditions de pression et de température seraient pourraient être envisagées.

Enfin, nous avons montré que le mécanisme de substitution Al/B dans la gehlénite induit de fortes déformations de la structure pour de hautes teneurs en bore, ce qui ouvre d'intéressantes perspectives sur les propriétés optiques de ces matériaux. En se référant à l'étude de Zhang *et al.* [10], on peut aisément imaginer que les déformations de l'environnement d'une terre rare, insérée par substitution en lieu et place du calcium dans la structure, puissent moduler les propriétés de luminescence de ces composés. En ce sens, des échantillons de gehlénite substituée au bore $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) et dopée au cérium (1% massique) ont été élaborés.

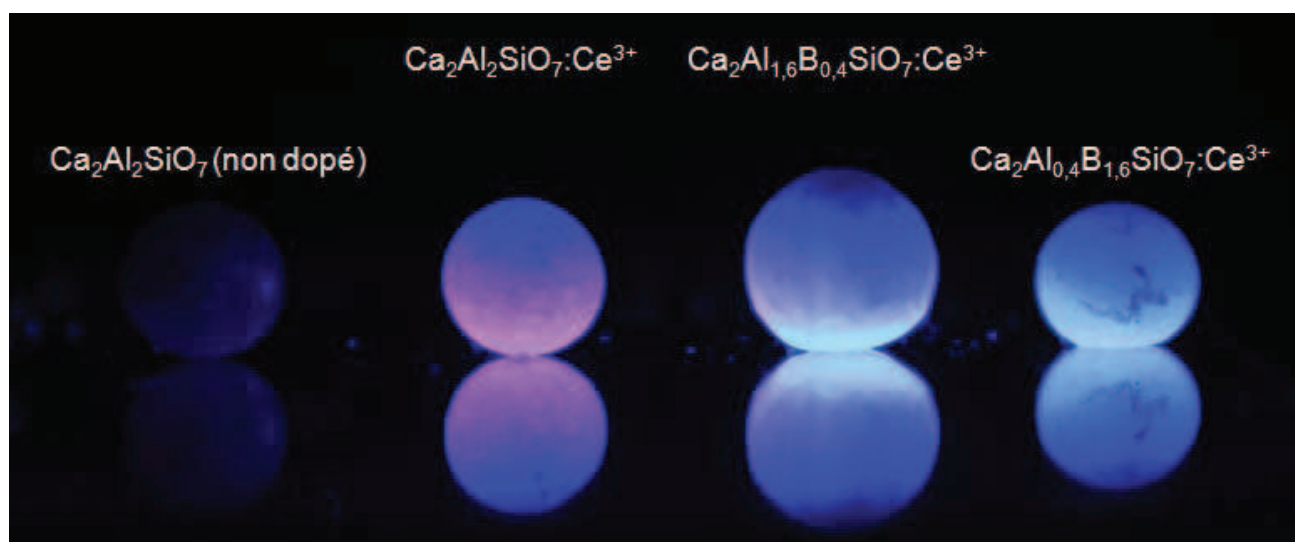


Figure 21 : Luminescence des échantillons $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{SiO}_7$ et $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$ dopés au cérium sous irradiation UV. Pour comparaison la gehlénite non dopée est visible à gauche de l'image.

Conformément aux travaux antérieurs, ces matériaux luminescent sous irradiation UV (Figure 21). Il serait alors intéressant d'étudier les phénomènes d'absorption et d'émission de la solution solide, dopée par différents lanthanides, en fonction du taux de substitution x .

Finalement, compte tenu de sa structure originale, des mesures de propriétés physiques (conduction, optique,...) sur le nouveau borosilicate de calcium ($\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$) devraient faire l'objet de prochaines études.

L'ensemble de ces travaux de thèse s'insère dans une démarche aujourd'hui en plein essor qui cherche à combiner les techniques de diffraction et de résonance magnétique nucléaire pour caractériser finement la structure des matériaux. C'est en exploitant au maximum les récents développements de ces techniques que nous avons pu décrire avec précision les phénomènes de substitution, souvent complexes, dans une solution solide.

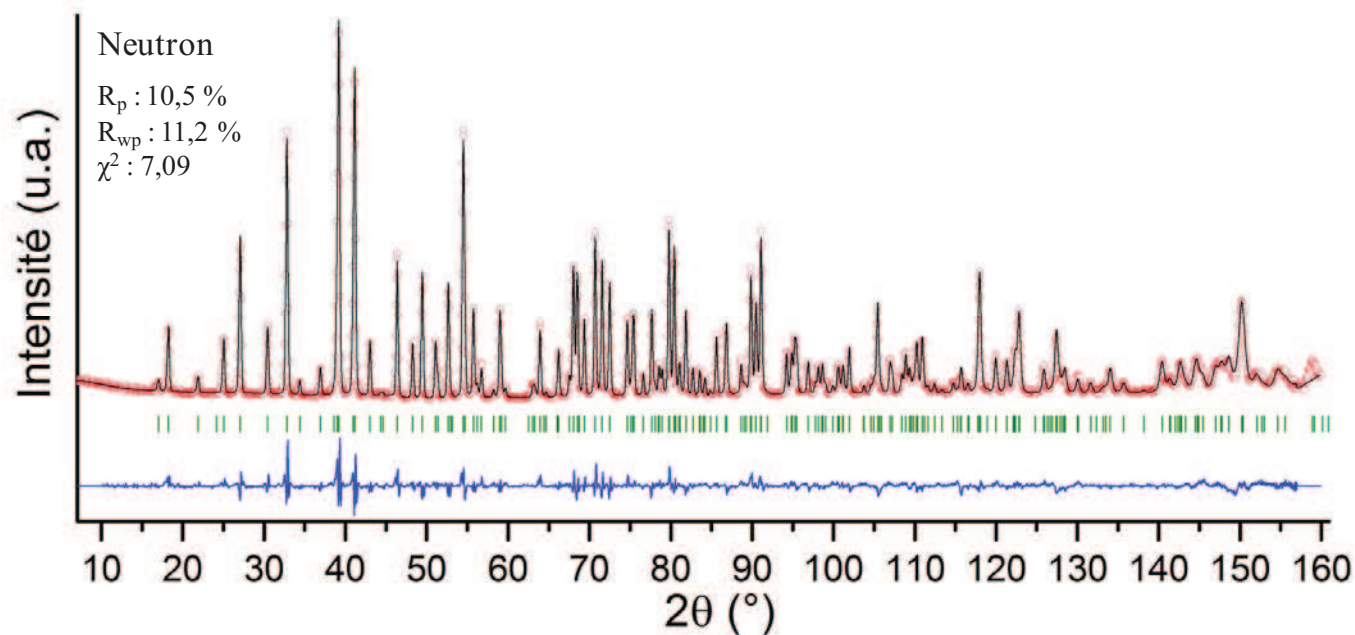
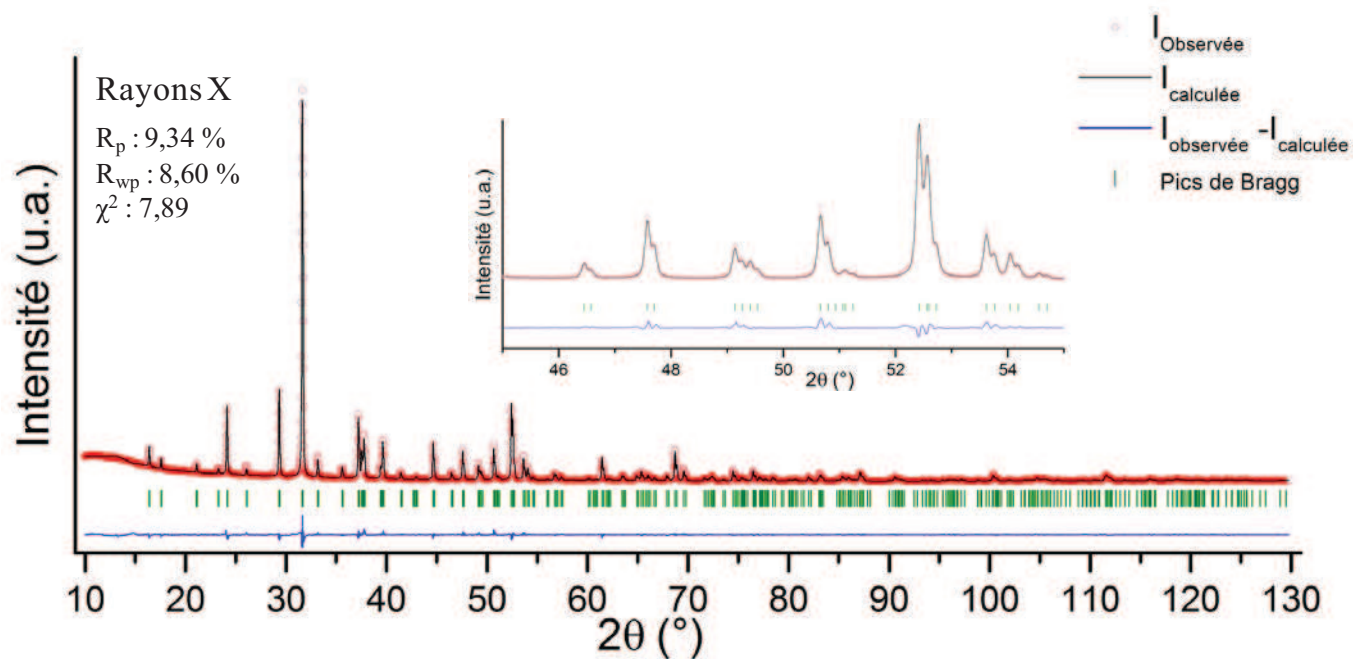
Références bibliographiques

- (1) Thayaparam, S.; Dove, M. T.; Heine, V. *Physics and Chemistry of Minerals* **1994**, 21, 110.
- (2) Giuli, G.; Bindi, L.; Bonazzi, P. *American Mineralogist* **2000**, 85, 1512.
- (3) Bauer, H. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* **1962**, 127.
- (4) Flint, E. P.; Wells, L. S. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1936**, 17, 727.
- (5) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Chemical Geology* **2006**, 229, 173.
- (6) Allwardt, J. R.; Lee, S. K.; Stebbins, J. F. *American Mineralogist* **2003**, 88, 949.
- (7) Angeli, F.; Charpentier, T.; Gaillard, M.; Jollivet, P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 3713.
- (8) Stebbins, J. F.; Zhao, P. D.; Lee, S. K.; Oglesby, J. V. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 293, 67.
- (9) Du, L. S.; Stebbins, J. F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, 351, 3508.
- (10) Zhang, Q.; Wang, J.; Zhang, M.; Su, Q. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **2008**, 92, 195.

Annexes

Données structurales des composés $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 < x < 2$) obtenues par affinement couplé des diffractogrammes neutrons et rayons X

Gehlénite substituée à 10% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_7$)



Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	1,00(4)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,00(4)
Al2 (T ₂)	4e	0,1429(1)	0,3571(1)	0,9587(3)	0,38(2)
Si2 (T ₂)	4e	0,1429(1)	0,3571(1)	0,9587(3)	0,52(2)
B (T ₂)	4e	0,1429(1)	0,3571(1)	0,9587(3)	0,098(4)
Ca	4e	0,3382(1)	0,1618(1)	0,5111(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1757(6)	1
O2	4e	0,1437(2)	0,3563(2)	0,2793(4)	1
O3	8f	0,0867(2)	0,1679(2)	0,8044(3)	1

Tableau A.1 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 10% (Ca₂Al_{1,8}B_{0,2}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,748(2)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,686(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,748(2)	O2 (non pontant)	4e	1,617(3)
O3 (relié T ₂)	8f	1,748(2)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,696(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,748(2)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,696(2)

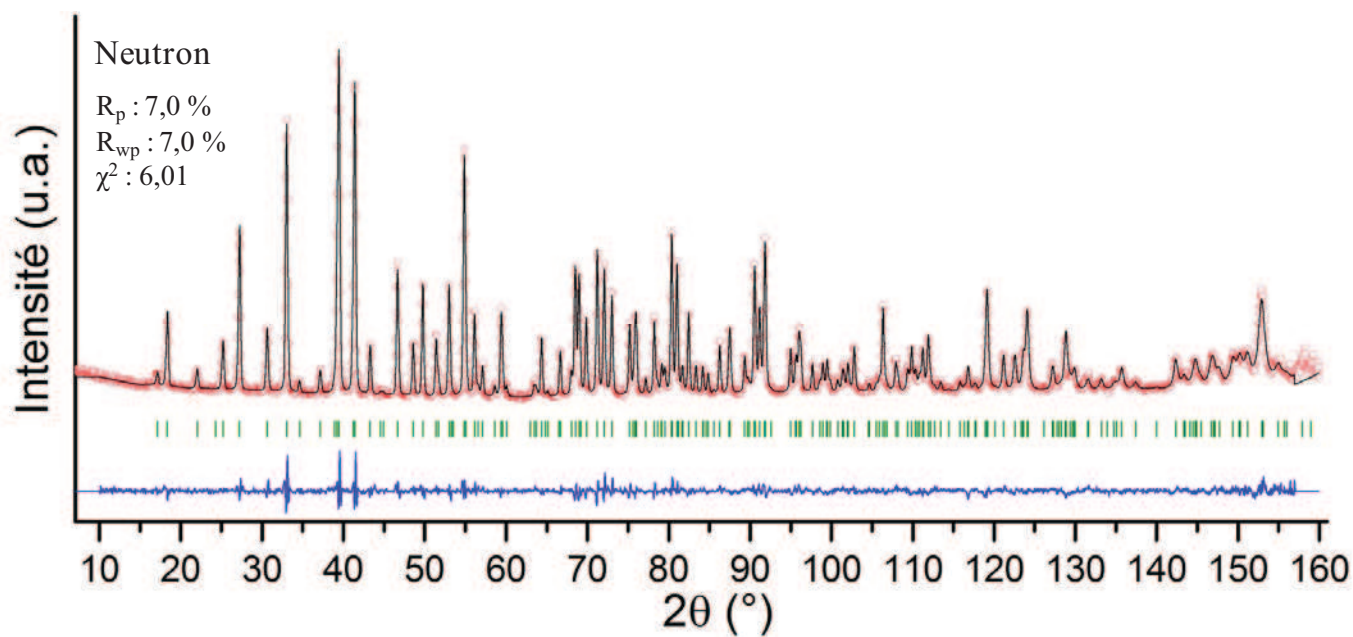
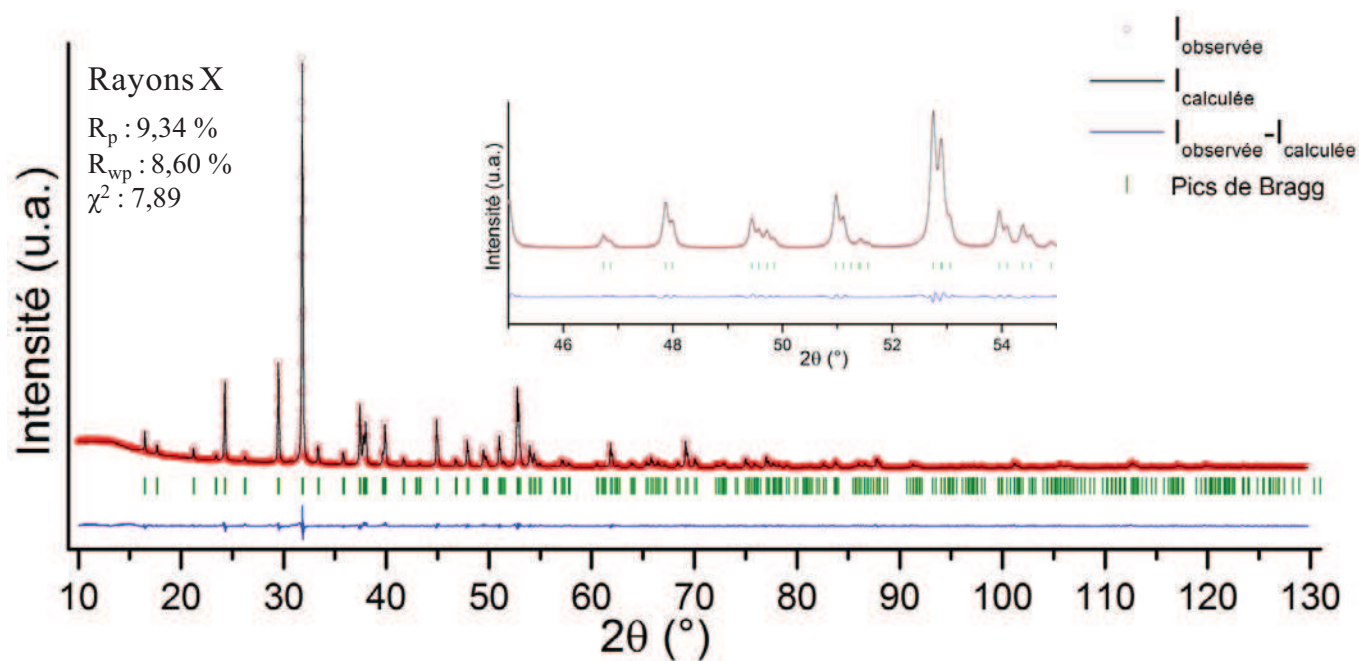
Tableau A.2 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 10% (Ca₂Al_{1,8}B_{0,2}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	108,56(13)	O1 – O2	2c – 4e	114,0(2)
O3 – O3	8f – 8f	108,56(13)	O1 – O3	2c – 8f	101,72(11)
O3 – O3	8f – 8f	108,56(13)	O1 – O3	2c – 8f	101,72(11)
O3 – O3	8f – 8f	108,56(13)	O2 – O3	4e – 8f	117,17(18)
O3 – O3	8f – 8f	111,31(13)	O2 – O3	4e – 8f	117,17(18)
O3 – O3	8f – 8f	111,31(13)	O3 – O3	8f – 8f	102,77(14)

Tableau A.3 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 10% (Ca₂Al_{1,8}B_{0,2}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,431(1)	T ₁ – O3 – T ₂	117,51(10)
O2 (non pontant)	4e	2,404(2)	T ₂ – O1 – T ₂	132,61(11)
O2 (non pontant) X2	4e	2,565(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,424(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,797(2)		

Tableau A.4 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{1,8}B_{0,2}SiO₇

Gehlénite substituée à 20% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,92(4)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,08(4)
Al2 (T ₂)	4e	0,1425(1)	0,3575(1)	0,9561(2)	0,32(2)
Si2 (T ₂)	4e	0,1425(1)	0,3575(1)	0,9561(2)	0,46(2)
B (T ₂)	4e	0,1425(1)	0,3575(1)	0,9561(2)	0,226(4)
Ca	4e	0,3380(1)	0,1620(1)	0,5099(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1741(5)	1
O2	4e	0,1436(2)	0,3564(2)	0,2744(4)	1
O3	8f	0,0854(2)	0,1703(2)	0,8053(2)	1

Tableau A.5 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 20% (Ca₂Al_{1,6}B_{0,4}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,738(1)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,6575(15)
O3 (relié T ₂)	8f	1,738(1)	O2 (non pontant)	4e	1,589(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,738(1)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,6604(18)
O3 (relié T ₂)	8f	1,738(1)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,6604(18)

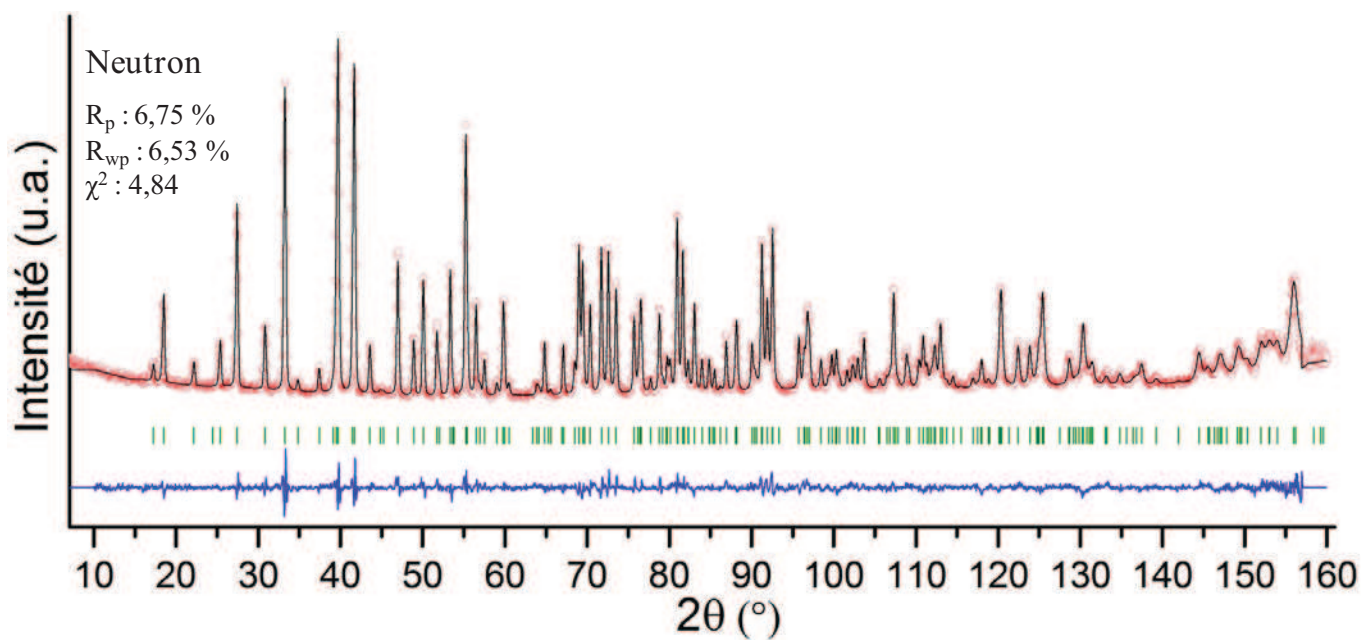
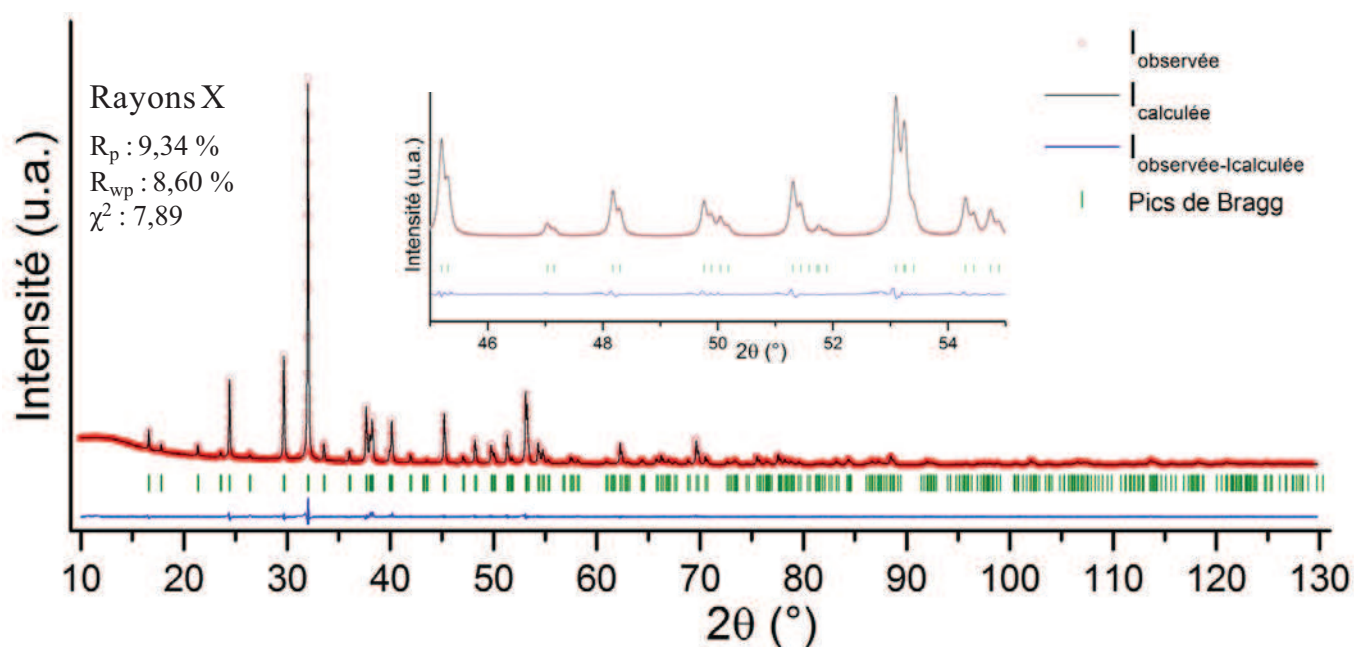
Tableau A.6 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 20% (Ca₂Al_{1,6}B_{0,4}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	108,23(13)	O1 – O2	2c – 4e	113,5(2)
O3 – O3	8f – 8f	108,23(13)	O1 – O3	2c – 8f	101,97(11)
O3 – O3	8f – 8f	108,23(13)	O1 – O3	2c – 8f	101,97(11)
O3 – O3	8f – 8f	108,23(13)	O2 – O3	4e – 8f	116,77(18)
O3 – O3	8f – 8f	111,99(13)	O2 – O3	4e – 8f	116,77(18)
O3 – O3	8f – 8f	111,99(13)	O3 – O3	8f – 8f	103,76(13)

Tableau A.7 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 20% (Ca₂Al_{1,6}B_{0,4}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,411(2)	T ₁ – O3 – T ₂	118,34(9)
O2 (non pontant)	4e	2,388(2)	T ₂ – O1 – T ₂	133,82(11)
O2 (non pontant) X2	4e	2,554(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,414(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,755(2)		

Tableau A.8 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{1,6}B_{0,4}SiO₇

Gehlénite substituée à 30% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{1,4}\text{B}_{0,6}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,92(4)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,08(4)
Al2 (T ₂)	4e	0,1415(1)	0,3585(1)	0,9553(2)	0,22(2)
Si2 (T ₂)	4e	0,1415(1)	0,3585(1)	0,9553(2)	0,46(2)
B (T ₂)	4e	0,1415(1)	0,3585(1)	0,9553(2)	0,322(4)
Ca	4e	0,3379(1)	0,1621(1)	0,5095(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1740(5)	1
O2	4e	0,1437(2)	0,3563(2)	0,2691(3)	1
O3	8f	0,0845(1)	0,1724(2)	0,8048(3)	1

Tableau A.9 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 30% (Ca₂Al_{1,4}B_{0,6}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,745(1)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,642(1)
O3 (relié T ₂)	8f	1,745(1)	O2 (non pontant)	4e	1,563(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,745(1)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,6485(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,745(1)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,6485(2)

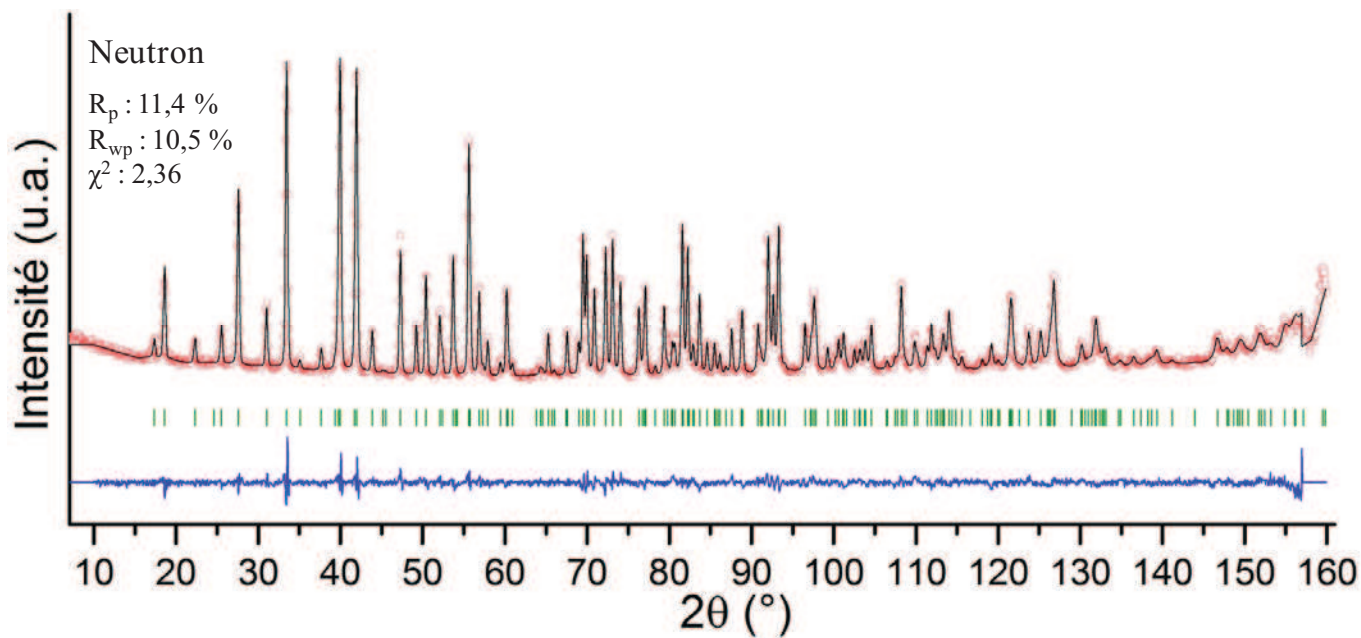
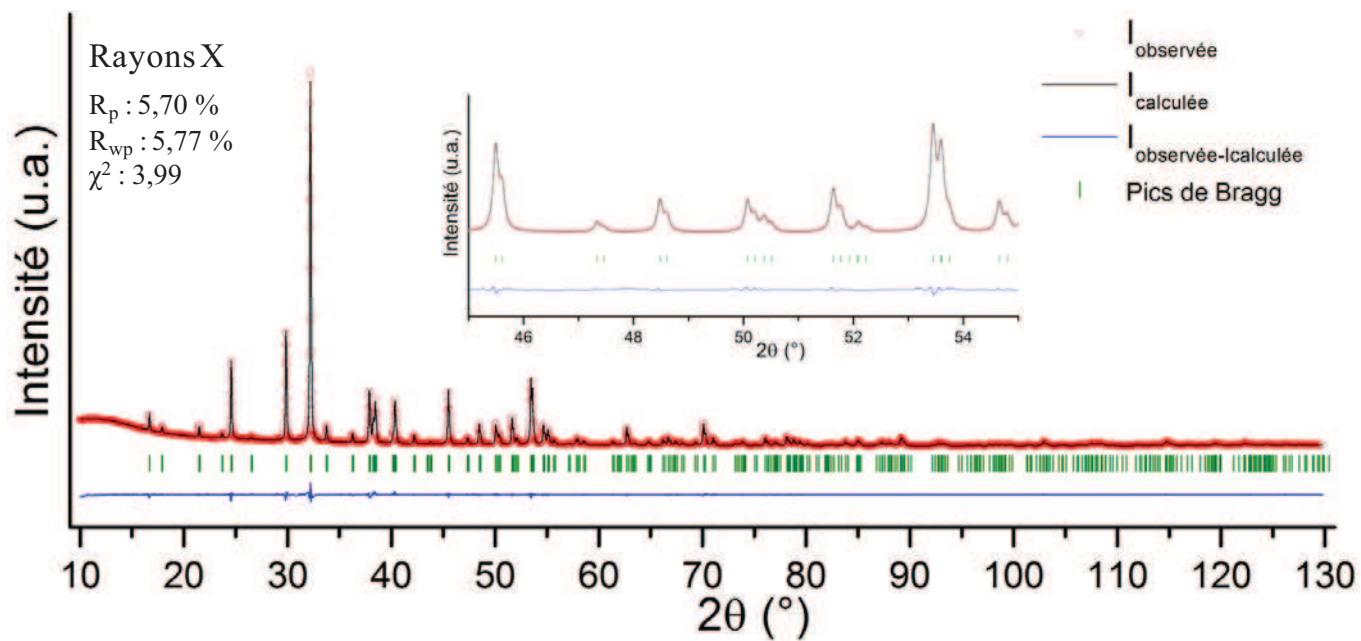
Tableau A.10 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 30% (Ca₂Al_{1,4}B_{0,6}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	108,08(12)	O1 – O2	2c – 4e	113,94(17)
O3 – O3	8f – 8f	108,08(12)	O1 – O3	2c – 8f	101,88(10)
O3 – O3	8f – 8f	108,08(12)	O1 – O3	2c – 8f	101,88(10)
O3 – O3	8f – 8f	108,08(12)	O2 – O3	4e – 8f	116,64(15)
O3 – O3	8f – 8f	112,29(12)	O2 – O3	4e – 8f	116,64(15)
O3 – O3	8f – 8f	112,29(12)	O3 – O3	8f – 8f	103,75(12)

Tableau A.11 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 30% (Ca₂Al_{1,4}B_{0,6}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,405(2)	T ₁ – O3 – T ₂	118,50(9)
O2 (non pontant)	4e	2,393(2)	T ₂ – O1 – T ₂	133,82(10)
O2 (non pontant) X2	4e	2,562(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,413(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,734(2)		

Tableau A.12 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{1,4}B_{0,6}SiO₇

Gehlénite substituée à 40% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{1,2}\text{B}_{0,8}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,88(4)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,12(4)
Al2 (T ₂)	4e	0,1405(1)	0,3595(1)	0,9544(2)	0,14(2)
Si2 (T ₂)	4e	0,1405(1)	0,3595(1)	0,9544(2)	0,44(2)
B (T ₂)	4e	0,1405(1)	0,3595(1)	0,9544(2)	0,42(2)
Ca	4e	0,3376(1)	0,1624(1)	0,5090(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1713(5)	1
O2	4e	0,1439(2)	0,3561(2)	0,2635(3)	1
O3	8f	0,0833(1)	0,1743(2)	0,8047(3)	1

Tableau A.13 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 40% (Ca₂Al_{1,2}B_{0,8}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7403(14)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,6134(13)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7403(14)	O2 (non pontant)	4e	1,5285(18)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7403(14)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,630(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7403(14)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,630(2)

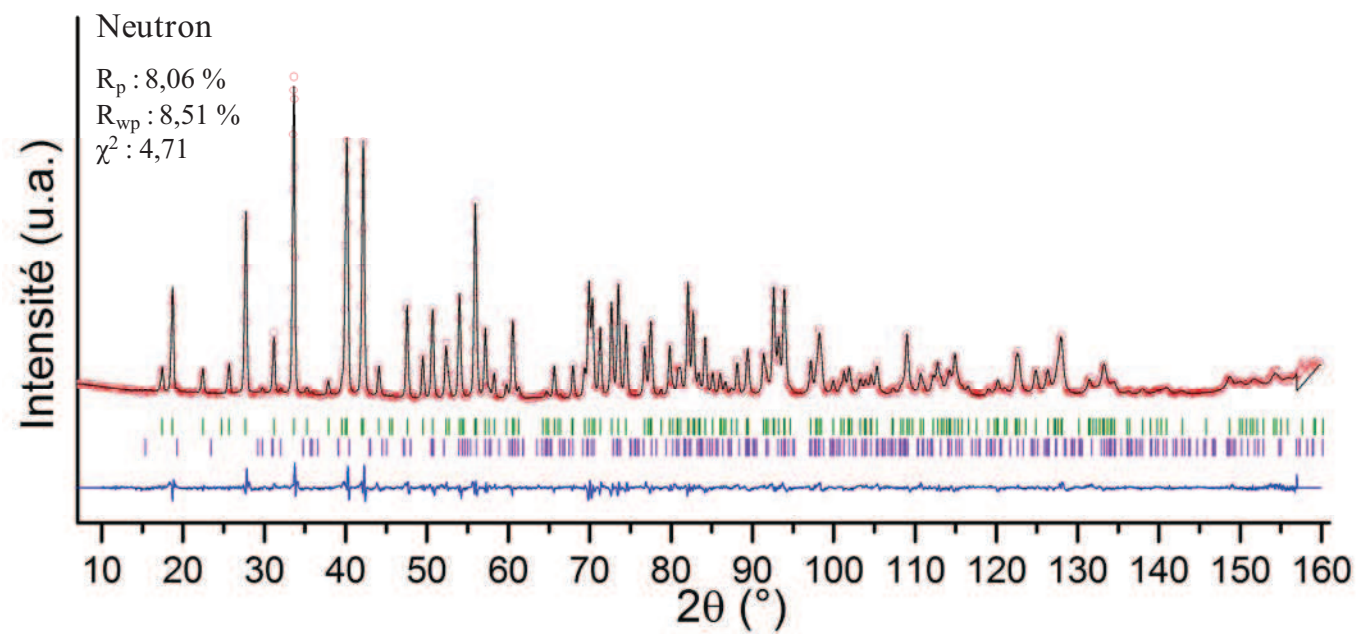
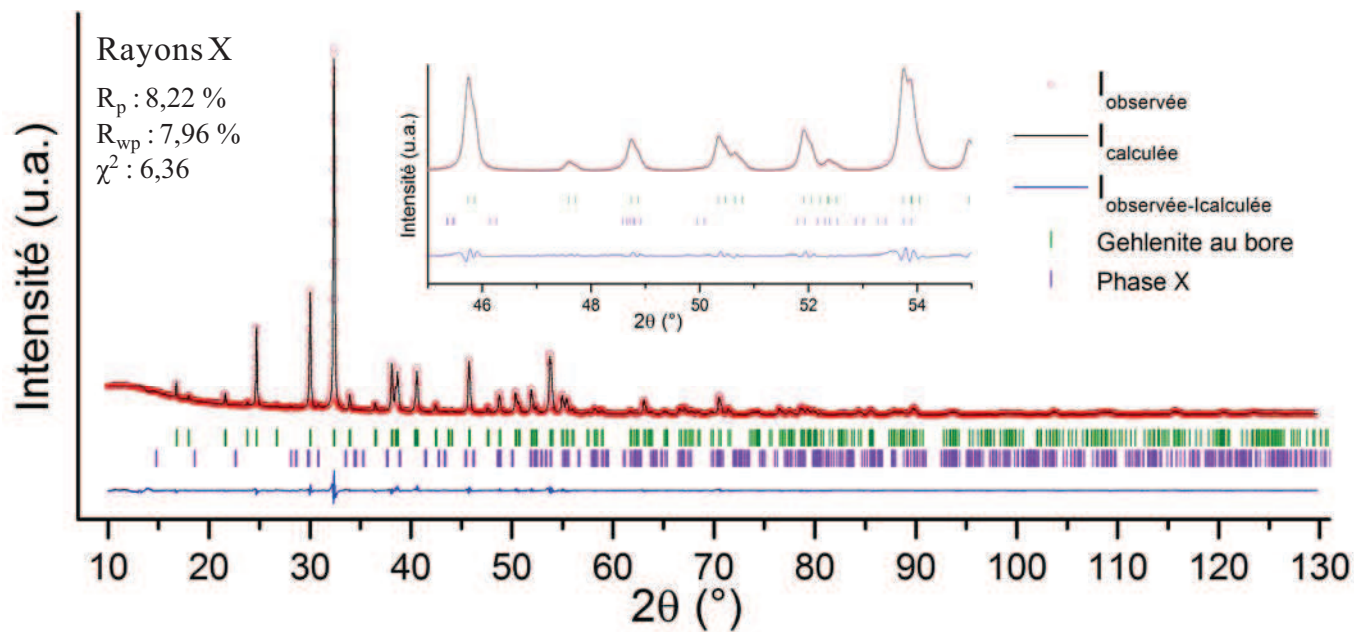
Tableau A.14 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 40% (Ca₂Al_{1,2}B_{0,8}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	107,93(11)	O1 – O2	2c – 4e	114,0(2)
O3 – O3	8f – 8f	107,93(11)	O1 – O3	2c – 8f	102,06(10)
O3 – O3	8f – 8f	107,93(11)	O1 – O3	2c – 8f	102,06(10)
O3 – O3	8f – 8f	107,93(11)	O2 – O3	4e – 8f	116,37(15)
O3 – O3	8f – 8f	112,61(10)	O2 – O3	4e – 8f	116,37(15)
O3 – O3	8f – 8f	112,61(10)	O3 – O3	8f – 8f	103,98(12)

Tableau A.15 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 40% (Ca₂Al_{1,2}B_{0,8}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,398(2)	T ₁ – O3 – T ₂	118,78(9)
O2 (non pontant)	4e	2,385(2)	T ₂ – O1 – T ₂	134,69(11)
O2 (non pontant) X2	4e	2,559(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,404(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,700(2)		

Tableau A.16 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{1,2}B_{0,8}SiO₇

Gehlenite substituée à 50% ($\text{Ca}_2\text{AlBSiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,81(4)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,19(4)
Al2 (T ₂)	4e	0,1389(2)	0,3611(2)	0,9540(3)	0,11(2)
Si2 (T ₂)	4e	0,1389(2)	0,3611(2)	0,9540(3)	0,41(2)
B (T ₂)	4e	0,1389(2)	0,3611(2)	0,9540(3)	0,48(2)
Ca	4e	0,3373(1)	0,1627(1)	0,5090(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1695(5)	1
O2	4e	0,1434(2)	0,3566(2)	0,2610(3)	1
O3	8f	0,0825(2)	0,1757(2)	0,8044(3)	1

Tableau A.17 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 50% (Ca₂AlBSiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7394(15)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,587(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7394(15)	O2 (non pontant)	4e	1,512(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7394(15)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,623(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,7394(15)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,623(2)

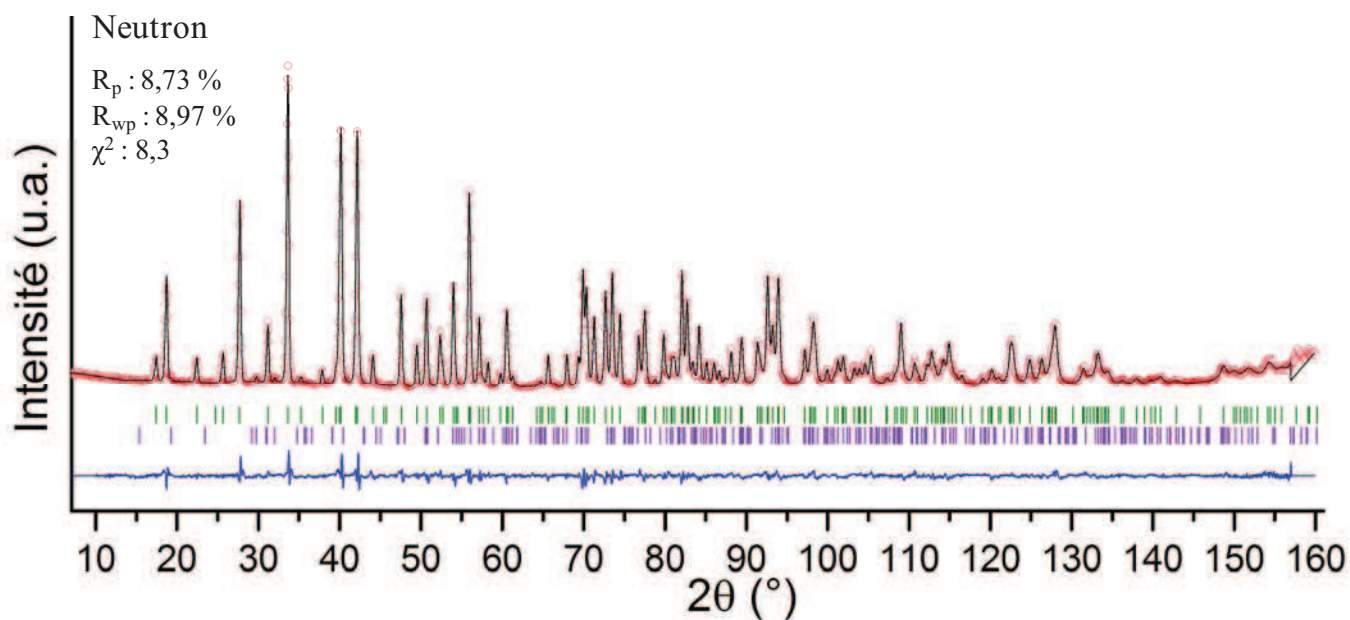
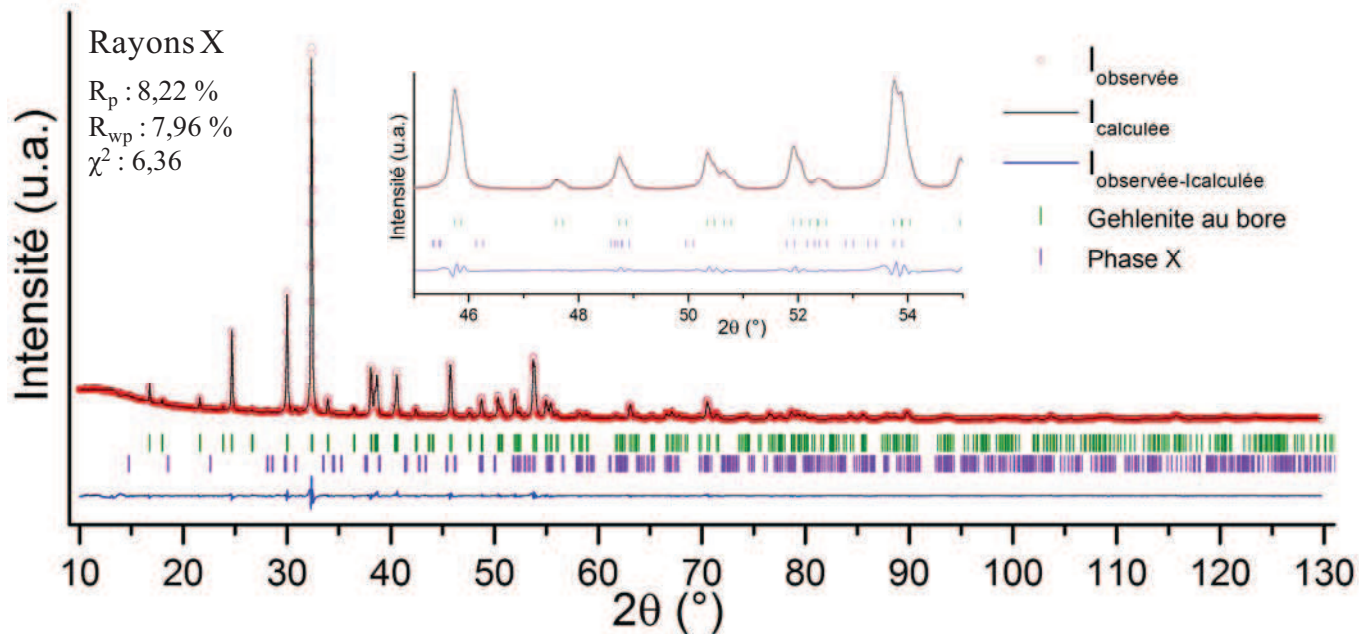
Tableau A.18 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 50% (Ca₂AlBSiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	107,84(13)	O1 – O2	2c – 4e	114,3(2)
O3 – O3	8f – 8f	107,84(13)	O1 – O3	2c – 8f	102,34(12)
O3 – O3	8f – 8f	107,84(13)	O1 – O3	2c – 8f	102,34(12)
O3 – O3	8f – 8f	107,84(13)	O2 – O3	4e – 8f	116,13(19)
O3 – O3	8f – 8f	112,79(13)	O2 – O3	4e – 8f	116,13(19)
O3 – O3	8f – 8f	112,79(13)	O3 – O3	8f – 8f	103,66(14)

Tableau A.19 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 50% (Ca₂AlBSiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,396(2)	T ₁ – O3 – T ₂	118,90(11)
O2 (non pontant)	4e	2,383(2)	T ₂ – O1 – T ₂	134,96(14)
O2 (non pontant) X2	4e	2,553(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,395(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,680(2)		

Tableau A.20 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂AlBSiO₇

Gehlénite substituée à 60% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,8}\text{B}_{1,2}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,69(5)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,31(5)
Al2 (T ₂)	4e	0,1378(2)	0,3622(2)	0,9553(3)	0,07(2)
Si2 (T ₂)	4e	0,1378(2)	0,3622(2)	0,9553(3)	0,35(2)
B (T ₂)	4e	0,1378(2)	0,3622(2)	0,9553(3)	0,58(2)
Ca	4e	0,3370(1)	0,1630(1)	0,5090(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1680(6)	1
O2	4e	0,1426(2)	0,3574(2)	0,2582(4)	1
O3	8f	0,0809(2)	0,1767(2)	0,8051(3)	1

Tableau A.21 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 60% (Ca₂Al_{0,8}B_{1,2}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,727(2)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,566(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,727(2)	O2 (non pontant)	4e	1,482(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,727(2)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,615(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,727(2)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,615(2)

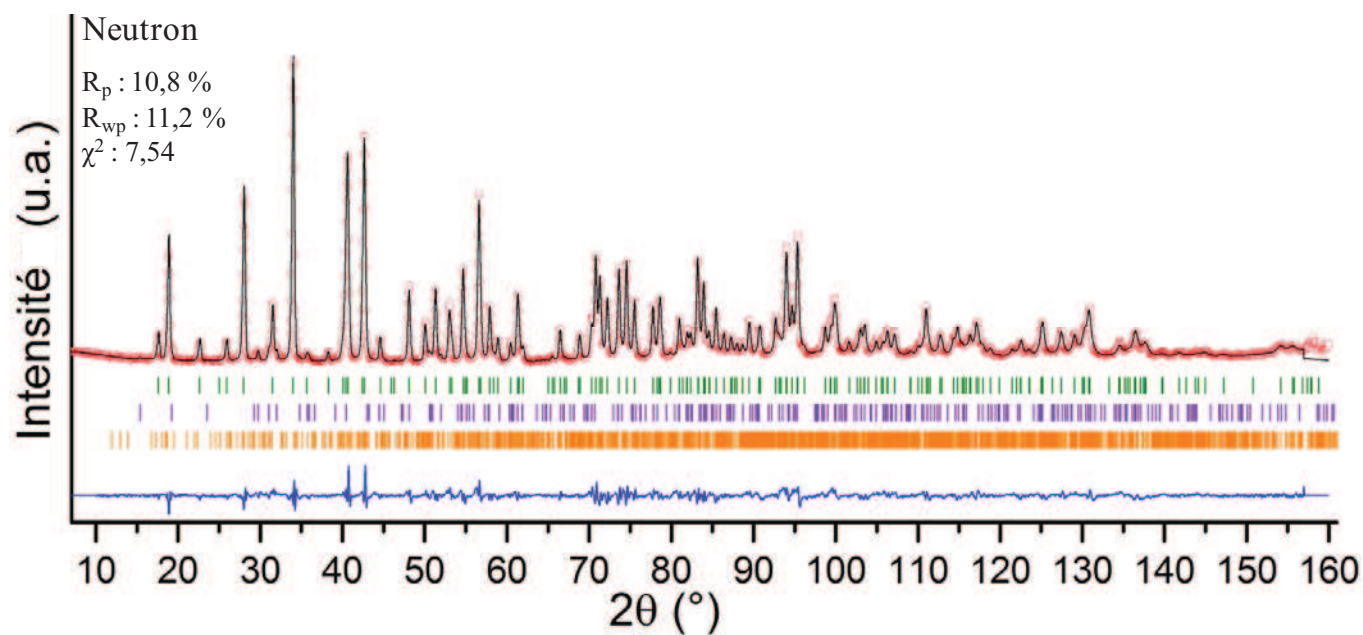
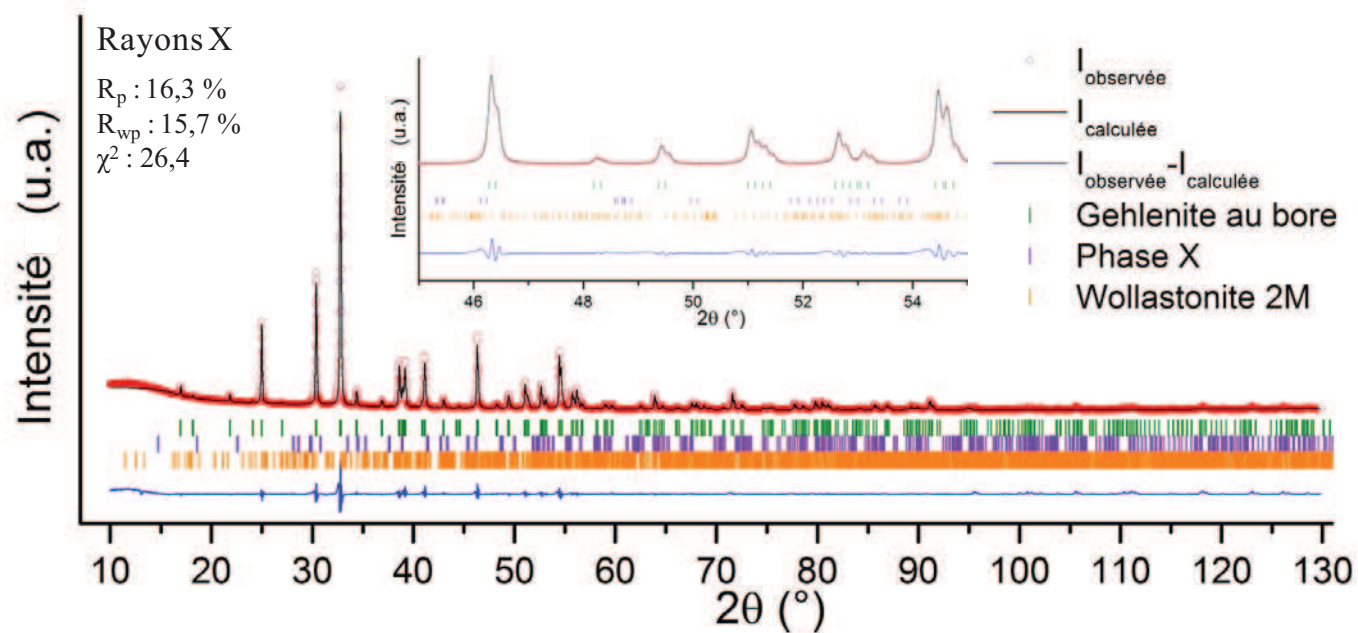
Tableau A.22 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 60% (Ca₂Al_{0,8}B_{1,2}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	107,72(13)	O1 – O2	2c – 4e	114,6(2)
O3 – O3	8f – 8f	107,72(13)	O1 – O3	2c – 8f	102,12(13)
O3 – O3	8f – 8f	107,72(13)	O1 – O3	2c – 8f	102,12(13)
O3 – O3	8f – 8f	107,72(13)	O2 – O3	4e – 8f	116,13(19)
O3 – O3	8f – 8f	113,04(12)	O2 – O3	4e – 8f	116,13(19)
O3 – O3	8f – 8f	113,04(13)	O3 – O3	8f – 8f	103,81(15)

Tableau A.23 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 60% (Ca₂Al_{0,8}B_{1,2}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,388(2)	T ₁ – O3 – T ₂	119,06(12)
O2 (non pontant)	4e	2,379(2)	T ₂ – O1 – T ₂	134,71(16)
O2 (non pontant) X2	4e	2,540(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,390(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,653(2)		

Tableau A.24 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{0,8}B_{1,2}SiO₇

Gehlénite substituée à 70% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,6}\text{B}_{1,4}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,56(8)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,44(8)
Al2 (T ₂)	4e	0,1352(4)	0,3648(4)	0,9577(8)	0,04(4)
Si2 (T ₂)	4e	0,1352(4)	0,3648(4)	0,9577(8)	0,28(4)
B (T ₂)	4e	0,1352(4)	0,3648(4)	0,9577(8)	0,68(6)
Ca	4e	0,3365(2)	0,1635(2)	0,5092(4)	1
O1	2c	0,5	0	0,1653(10)	1
O2	4e	0,1423(4)	0,3577(4)	0,2583(7)	1
O3	8f	0,0797(3)	0,1761(4)	0,8076(6)	1

Tableau A.25 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 70% (Ca₂Al_{0,6}B_{1,4}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,707(3)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,533(3)
O3 (relié T ₂)	8f	1,707(3)	O2 (non pontant)	4e	1,468(4)
O3 (relié T ₂)	8f	1,707(3)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,623(4)
O3 (relié T ₂)	8f	1,707(3)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,623(4)

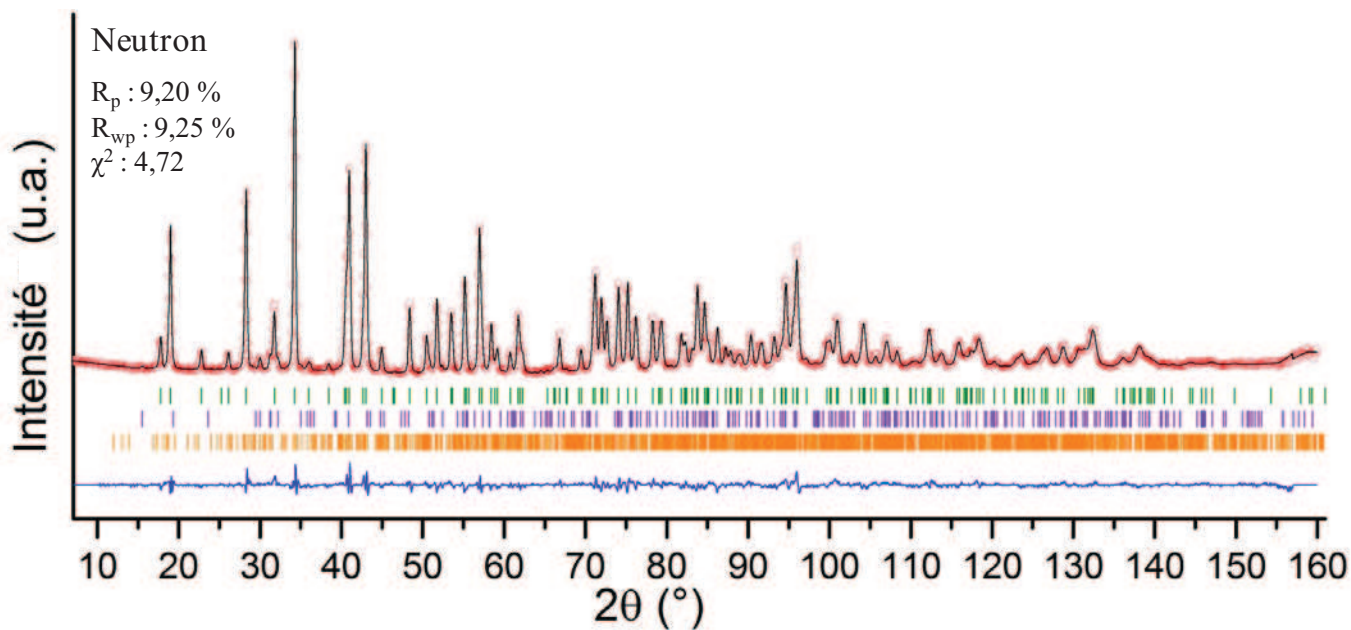
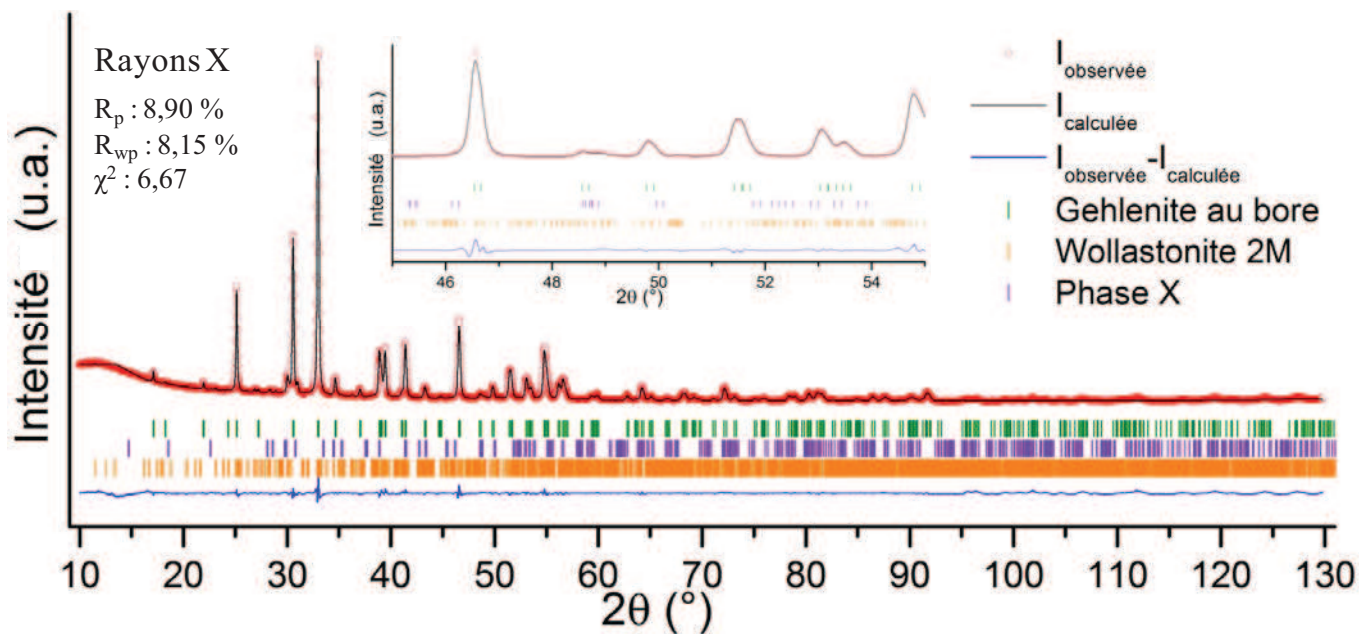
Tableau A.26 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 70% (Ca₂Al_{0,6}B_{1,4}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle M-O (°)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O1 – O2	2c – 4e	115,8(3)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O1 – O3	2c – 8f	102,5(2)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O1 – O3	2c – 8f	102,5(2)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O2 – O3	4e – 8f	115,4(3)
O3 – O3	8f – 8f	113,4(2)	O2 – O3	4e – 8f	115,4(3)
O3 – O3	8f – 8f	113,4(2)	O3 – O3	8f – 8f	103,3(3)

Tableau A.27 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 70% (Ca₂Al_{0,6}B_{1,4}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,389(3)	T ₁ – O3 – T ₂	119,5(2)
O2 (non pontant)	4e	2,367(3)	T ₂ – O1 – T ₂	134,0(3)
O2 (non pontant) X2	4e	2,526(3)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,390(3)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,644(3)		

Tableau A.28 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{0,6}B_{1,4}SiO₇

Gehlenite substituée à 80% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,4}\text{B}_{1,6}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,46(4)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,54(4)
Al2 (T ₂)	4e	0,1338(2)	0,3662(2)	0,9624(4)	0,00(4)
Si2 (T ₂)	4e	0,1338(2)	0,3662(2)	0,9624(4)	0,23(4)
B (T ₂)	4e	0,1338(2)	0,3662(2)	0,9624(4)	0,77(6)
Ca	4e	0,3366(1)	0,1634(1)	0,5096(2)	1
O1	2c	0,5	0	0,1609(6)	1
O2	4e	0,1417(2)	0,3583(2)	0,2566(4)	1
O3	8f	0,0785(2)	0,1752(2)	0,8092(3)	1

Tableau A.29 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 80% (Ca₂Al_{0,4}B_{1,6}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,682(2)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,508(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,682(2)	O2 (non pontant)	4e	1,429(3)
O3 (relié T ₂)	8f	1,682(2)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,633(2)
O3 (relié T ₂)	8f	1,682(2)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,633(2)

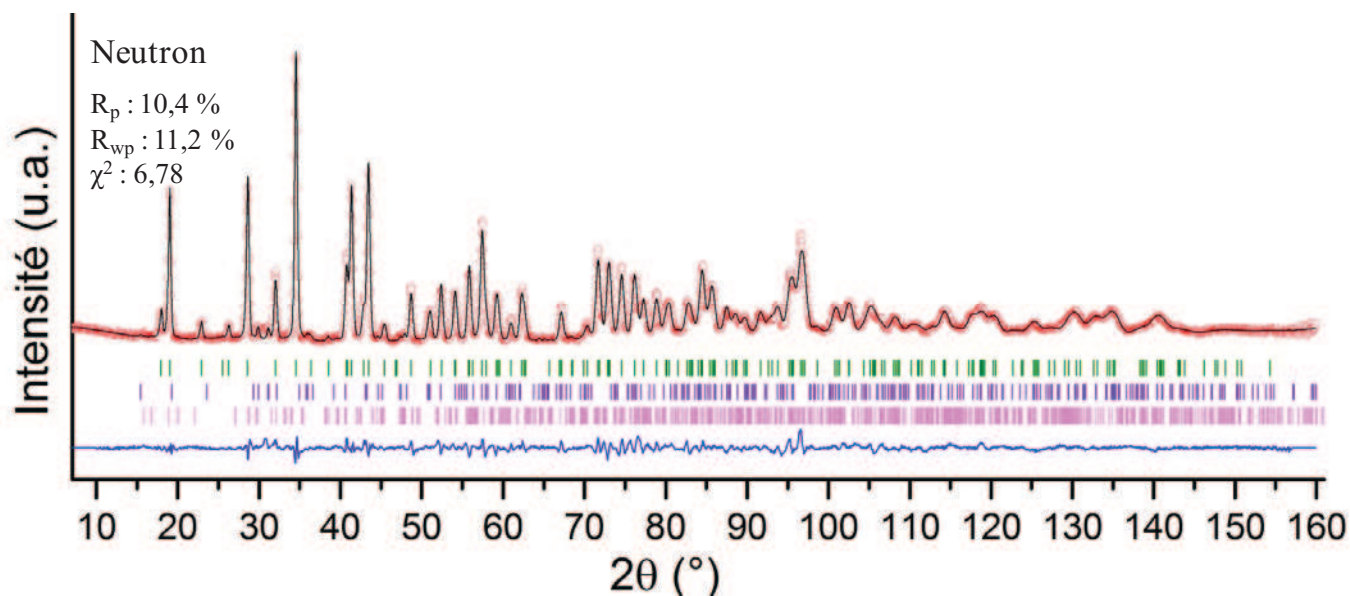
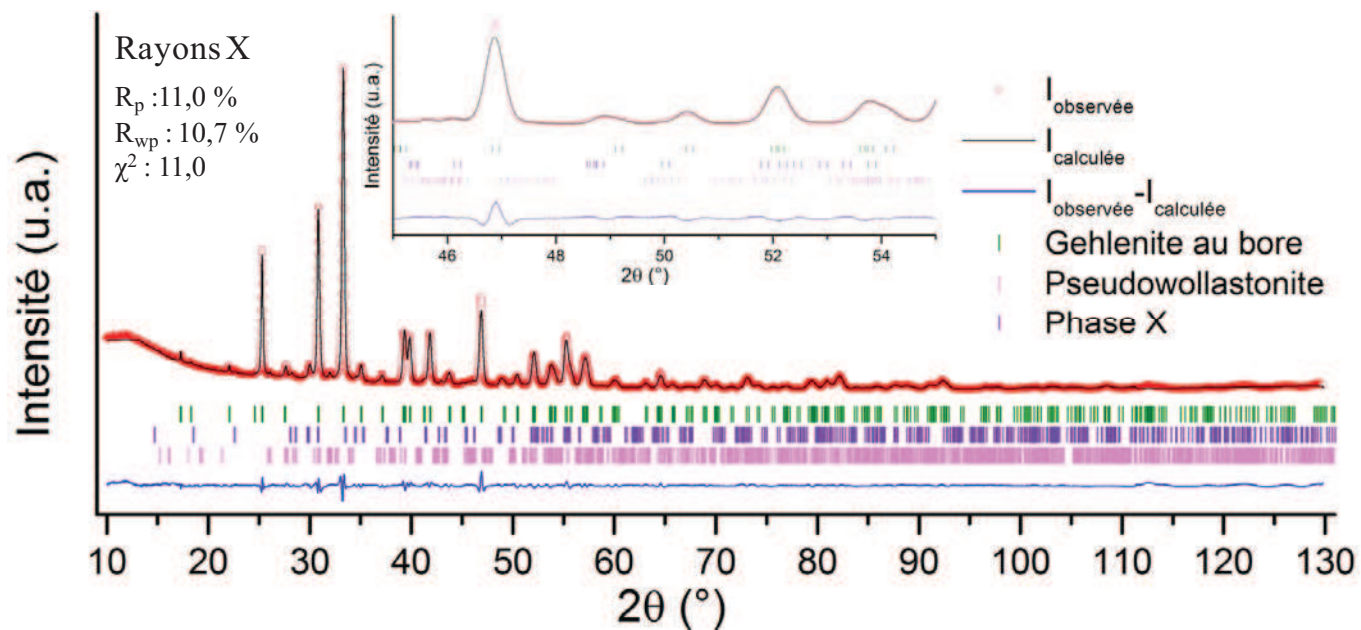
Tableau A.30 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 80% (Ca₂Al_{0,4}B_{1,6}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle O-M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle O-M-O(°)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O1 – O2	2c – 4e	116,6(2)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O1 – O3	2c – 8f	102,4(1)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O1 – O3	2c – 8f	102,4(1)
O3 – O3	8f – 8f	107,6(2)	O2 – O3	4e – 8f	115,4(2)
O3 – O3	8f – 8f	113,2(2)	O2 – O3	4e – 8f	115,4(2)
O3 – O3	8f – 8f	113,2(2)	O3 – O3	8f – 8f	102,50(2)

Tableau A.31 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 80% (Ca₂Al_{0,4}B_{1,6}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,392(2)	T ₁ – O3 – T ₂	119,1(2)
O2 (non pontant)	4e	2,361(2)	T ₂ – O1 – T ₂	133,3(2)
O2 (non pontant) X2	4e	2,508(3)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,384(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,631(2)		

Tableau A.32 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{0,4}B_{1,6}SiO₇

Gehlenite substituée à 90% ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0,2}\text{B}_{1,8}\text{SiO}_7$)

Atome	Site	x	y	z	Occ
Al1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,33(6)
Si1 (T ₁)	2a	0	0	0	0,67(6)
Al2 (T ₂)	4e	0,1320(4)	0,3680(4)	0,9659(4)	0,00(3)
Si2 (T ₂)	4e	0,1320(2)	0,3680(2)	0,9659(4)	0,14(3)
B (T ₂)	4e	0,1320(2)	0,3680(2)	0,9659(4)	0,865(4)
Ca	4e	0,3374(1)	0,1626(1)	0,5093(3)	1
O1	2c	0,5	0	0,1602(9)	1
O2	4e	0,1421(2)	0,3579(2)	0,2542(5)	1
O3	8f	0,0772(3)	0,1746(4)	0,8113(5)	1

Tableau A.33 : Paramètres structuraux affinés pour la gehlénite substituée à 90% (Ca₂Al_{0,2}B_{1,8}SiO₇)

Site T ₁	Site	Distance M-O (Å)	Site T ₂	Site	Distance M-O (Å)
O3 (relié T ₂)	8f	1,655(3)	O1 (relié à T ₂)	2c	1,481(3)
O3 (relié T ₂)	8f	1,655(3)	O2 (non pontant)	4e	1,398(4)
O3 (relié T ₂)	8f	1,655(3)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,635(4)
O3 (relié T ₂)	8f	1,655(3)	O3 (relié à T ₁)	8f	1,635(4)

Tableau A.34 : Distances cation – oxygène des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 90% (Ca₂Al_{0,2}B_{1,8}SiO₇)

Site T ₁	Sites	Angle O-M-O (°)	Site T ₂	sites	Angle O-M-O(°)
O3 – O3	8f – 8f	107,7(2)	O1 – O2	2c – 4e	118,6(4)
O3 – O3	8f – 8f	107,7(2)	O1 – O3	2c – 8f	101,9(3)
O3 – O3	8f – 8f	107,7(2)	O1 – O3	2c – 8f	101,9(3)
O3 – O3	8f – 8f	107,7(2)	O2 – O3	4e – 8f	115,1(3)
O3 – O3	8f – 8f	113,1(3)	O2 – O3	4e – 8f	115,1(3)
O3 – O3	8f – 8f	113,1(3)	O3 – O3	8f – 8f	101,9(3)

Tableau A.35 : Angles internes des tétraèdres T₁ et T₂ de la gehlénite substituée à 90% (Ca₂Al_{0,2}B_{1,8}SiO₇)

Site Ca	Position	Distance Ca-O	Angle	O - T - O (°)
O1 (relié à T ₂)	2c	2,370(3)	T ₁ – O3 – T ₂	118,8(2)
O2 (non pontant)	4e	2,347(2)	T ₂ – O1 – T ₂	131,4(3)
O2 (non pontant) X2	4e	2,487(2)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,383(3)		
O3 (relié à T ₁) X2	8f	2,607(3)		

Tableau A.36 : Distance Calcium oxygènes dans Ca₂Al_{0,2}B_{1,8}SiO₇

Synthèse et étude structurale de la gehlénite au bore $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$: mécanisme de substitution B/Al et ordre local

Dans cette thèse, nous décrivons les effets structuraux (structure moyenne et à l'ordre local) engendrés par la substitution de l'aluminium par du bore dans la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$). Les modifications des environnements atomiques à courtes et moyennes distances ont pu être déterminées grâce à une analyse poussée par diffraction sur poudre et à l'utilisation des dernières techniques de RMN haute résolution en phase solide.

La première partie du manuscrit donne une description complète de la structure du minéral non substitué $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. L'ensemble des 7 environnements de l'aluminium a été décrit par une simulation combinée de spectres RMN MAS et MQMAS ^{27}Al acquis à différents champs et attribué à l'aide d'expériences d'édition spectrale. L'existence de liaisons Al-O-Al a été démontrée. Par ailleurs, la détermination de la proportion des unités $\text{Q}^3(2\text{Al})$ nous a permis d'accéder à l'enthalpie de mise en ordre Al/Si dans ce système.

Le mécanisme de substitution Al/B et l'évolution structurale de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$), synthétisée par cristallisation de verres de même composition, ont été caractérisés par affinements Rietveld de données collectées par diffraction des rayons X et des neutrons. Des observations effectuées par RMN MAS sur les trois noyaux du système (^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B) nous ont permis de compléter ces résultats.

Un nouveau borosilicate de calcium de formule $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$, appartenant au diagramme de phase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, a pu être identifié et synthétisé. Sa structure a été déterminée *in situ* et *ab initio* en combinant des techniques de diffraction, de microscopie électronique en transmission et de résonance magnétique nucléaire.

Mots clés : gehlénite, substitution, évolution structurale, diffraction, rayons X, neutrons, RMN de ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B , affinement structural, résolution de structure

Synthesis and structural characterisation of boron gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$: B/Al substitution mechanism and local ordering

This work describes the structural modifications (average structure and local order) due to the substitution of boron for aluminum in gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$). The modifications of the short and medium range in the structure order have been determined using neutron and X-ray powder diffraction and recent advanced high resolution solid-state NMR techniques.

The first part of this manuscript provides a full description of the structure of the non substituted mineral ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). All the 7 aluminum sites are identified and quantified by ^{27}Al MAS, MQMAS and spectral editing NMR experiments performed at 9.4 and 17.6T. The existence of Al-O-Al linkage is demonstrated. The quantification of the $\text{Q}^3(2\text{Al})$ species by ^{29}Si MAS NMR allows the determination of the enthalpy related to the Al/Si ordering in the system.

The Al/B substitution mechanism and the structural evolutions of the $\text{Ca}_2\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) solid solution, synthesised by crystallisation from glass, have been characterised by Rietveld refinements from X-ray and neutron powder diffraction data. These results have been completed by solid-state NMR experiments (^{11}B , ^{27}Al and ^{29}Si).

A new calcium borosilicate phase ($\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$), observed in the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ phase diagram, has been identified and synthesised. The *in situ* and *ab initio* structure determination of this phase has been performed using the charge flipping method by combining powder diffraction, transmission electron microscopy and solid-state NMR analyses.

Keywords : gehlenite, substitution, structural evolution, diffraction, X-rays, neutrons, ^{27}Al , ^{29}Si and ^{11}B NMR, structural refinement, structure determination

CEMHTI-CNRS UPR3079



Conditions Extrêmes et Matériaux :
Hautes Températures et Irradiation

1D, avenue de la recherche scientifique

45071 Orléans Cedex 2

