



**HAL**  
open science

# Structure des verres dans le système $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ Comportement structural du fer

Coralie Weigel

► **To cite this version:**

Coralie Weigel. Structure des verres dans le système  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  -  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  Comportement structural du fer. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : 2007PA066385 . tel-00811196

**HAL Id: tel-00811196**

**<https://theses.hal.science/tel-00811196>**

Submitted on 10 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

Présentée par

Coralie WEIGEL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

---

---

Structure des verres dans le système  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$   
Comportement structural du fer

---

---

Soutenue le 4 décembre 2007

Devant le jury composé de :

Monsieur Georges CALAS

Directeur de thèse

Madame Marie-Louise SABOUNGI

Rapporteur

Monsieur Lionel MONTAGNE

Rapporteur

Monsieur Bertrand GUILLOT

Examineur

Monsieur Grant S. HENDERSON

Examineur

Monsieur Laurent CORMIER

Examineur



## RESUME

La diffraction des neutrons avec substitution isotopique du fer combinée avec des simulations structurales (Empirical Potential Structure Refinement, EPSR) a permis de sonder les sites de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  dans un verre  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  oxydé. Cette étude met en évidence la présence de deux sites pour  $\text{Fe}^{3+}$ . 70% du  $\text{Fe}^{3+}$  est en site tétraédrique ( $d_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}}=1.866\pm 0.001$  Å), le reste de  $\text{Fe}^{3+}$  et tout  $\text{Fe}^{2+}$  (~12% de  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ) est en coordinence 5.  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinence 4 jouerait un rôle de formateur de réseau, alors que le fer en coordinence 5 a tendance à ségréger et jouerait le rôle de modificateur. La présence de cette espèce, bien que minoritaire, permettrait d'expliquer les variations de certaines propriétés physiques des verres contenant du fer. Le remplacement progressif de Fe par Al a été étudié le long du joint  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  en utilisant la diffraction des neutrons combinée avec des simulations EPSR. Quelle que soit la teneur en fer (et en aluminium), les rôles structuraux de Fe,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  ne sont pas modifiés. Quelle que soit la teneur en aluminium, Al (en coordinence 4) est réparti de façon aléatoire dans le réseau, ce qui est en accord avec un rôle de formateur. Il en est de même pour le fer : les deux populations mises en évidence dans le pôle  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  ainsi que les rôles structuraux qu'on leur a assignés sont conservés jusqu'au pôle  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Pour la première fois, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium a été utilisée pour suivre l'évolution de l'environnement de l'aluminium dans ces verres. Enfin, la spectroscopie Mössbauer a permis de déterminer le rapport redox du fer le long du joint.

## SUMMARY

Isotopic substitution in neutron diffraction combined with structural simulations (Empirical Potential Structure Refinement, EPSR), has been employed to probe the sites occupied by  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  in an oxidized  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  glass. This study reveals the presence of two populations of  $\text{Fe}^{3+}$  sites. 70% of  $\text{Fe}^{3+}$  is in tetrahedral sites ( $d_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}}=1.866\pm 0.001$  Å), as the remainder ferric iron and ferrous iron (~12% of total Fe) are 5-coordinated. 4-coordinated  $\text{Fe}^{3+}$  would act as a network former, while 5-coordinated Fe tends to segregate and would act as a modifier. The presence of this species, although minority, could explain the variations of some physical properties of Fe-bearing glasses. The substitution of Fe for Al was studied along the join  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  using neutron diffraction combined with EPSR simulations. Whatever the Fe (and Al) content, the structural behaviour of Fe,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Si}^{4+}$  are unchanged. Al (4-coordinated) is randomly distributed in the silicate network, which is in agreement with a network former behaviour. As for Fe, the two populations observed in the  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  end-member, and the structural behaviour we have assigned to them are preserved along the join. X-ray absorption spectroscopy near edge structure has been used for the first time at Al  $L_{2,3}$ -edges to study the evolution of Al environment in those glasses. Finally, Mössbauer spectroscopy allowed the determination of redox ratio along the join.



## REMERCIEMENTS

B'ucicaut, B'ucicaut !! Qui aurait cru que ce lieu prendrait une telle place dans ma petite vie ? Après m'avoir vue naître, le bâtiment 7 m'a vue vivre pendant trois ans, le temps de mener cette thèse à son terme. Tout n'a pas toujours été facile, loin de là. Mais s'il y a une chose que j'ai apprise, c'est qu'il faut toujours garder à l'esprit que le plus important c'est que les gens qu'on aime soient heureux. Même si la tâche à accomplir paraît parfois insurmontable, il faut pouvoir prendre du recul et se dire, je vais bien, ceux que j'aime vont bien, n'est-ce pas le problème ? Une fois qu'on a compris ça, on est prêt et on peut repartir, c'est ce qui m'a aidée à tenir le coup. Ça paraît peut-être idiot mais c'est vrai.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail : les deux rapporteurs, Marie-Louise Sabongi et Lionel M'ntagne, et les trois examinateurs, Bertrand Guillot, Laurent Cormier et Grant S. Hendershott. J'espère que ce travail est à la hauteur de leurs attentes.

Je voudrais ensuite remercier Bernard Capelle de m'avoir accueillie au sein de l'IMPMC pendant ces trois années. Cela a été un plaisir de discuter avec lui au hasard des papiers que j'avais à faire signer au deuxième étage.

Je tiens bien sûr à remercier Georges Calas, mon directeur de thèse qui m'a accueillie au sein de l'équipe verre de l'IMPMC. Merci pour la confiance que vous avez placée en moi et pour m'avoir laissé une grande liberté dans mon travail et dans ma façon de gérer la thèse et tous ces à-côtés, cela a été très formateur pour moi.

Je voudrais aussi adresser mes sincères remerciements à Laurent Cormier qui a su me guider au long de ces trois années. Lui aussi a su me laisser un grand espace de liberté. Ainsi j'ai pu me faire ma propre conception des différents aspects et éventuellement des problèmes rencontrés lors l'étude des verres. Il a aussi su être présent lorsqu'il le fallait. Merci en particulier pour son soutien lors de la rédaction et pour ses relectures attentives du manuscrit.

Merci à Grant Hendershott d'avoir pris le temps de discuter avec moi et d'avoir mis une bonne ambiance dans le labo avec l'idée de l'organisation des désormais célèbres « cheese and wine ». Merci aussi de m'avoir accueillie si gentiment au Canada.

Je remercie l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin à mener à bien ce projet. Merci à Brigitte Beuneu pour mes premières expériences de diffraction de neutrons au LLB, et à Daniel Bwrn pour les manip à ISIS. Merci aussi à Daniel pour les nombreux échanges de mails liés à l'utilisation de EPSR. Merci aussi à l'équipe de FAME, faire des manip avec eux aura été un réel plaisir. Merci aussi à toute l'équipe de l'IMPMC du côté hautes pressions. Je ne regrette qu'une chose, c'est de ne pas avoir traversé le couloir séparant les bâtiments 7 et 9 plus tôt ! Merci à Pascal et Jean Claude pour les CED mais aussi

p`ur la piscine, c'est un peu gr`ace `a v`us qu`'n a eu dr`it `a une s`rte de « club piscine » de l'IMPMC. Merci aussi `a Stefan Kl`tz et Yann Leg`dec d'av`ir pris le temps de discuter avec m`i de m`n pr`jet de p`st-d`c. Merci aussi `a Anne et V`er`nique de l'IPGP de m'av`ir initi`ee aux mesures de red`x par v`ie humide.

Un grand merci `a St`ephanie R`ssan` p`ur m'av`ir c`nfi`e ses pr`grammes des traitements des d`nn`es de spectr`sc`pie M`ossbauer, p`ur me les av`ir si bien expliqu`es et p`ur t`utes les discussi`ns que n`us av`ns pu av`ir ensemble. Merci p`ur ta disp`nibilit`e et ta gentillesse.

Merci `a Hans Keppler et David Rubie de m'av`ir si chaleureusement accueillie au Bayerisches Ge`institut (BGI). Merci `a Dan Fr`st et Le`nid Dubr`vinsky de m'av`ir initi`ee `a l'utilisati`n des presses multi-enclumes et des cellules `a enclume diamant respectivement. Merci t`ut particuli`erement `a Catherine McCamm`n de m'av`ir initi`ee avec rigueur `a l'utilisati`n de la spectr`sc`pie M`ossbauer, mais merci surt`ut d'av`ir `ete pr`sente dans les m`ments difficiles, merci merci beauc`up Catherine. Merci aussi `a Stefan Keysner, Petra Buchert et Micaela L`ng` d'av`ir `ete avec m`i. Merci `a t`us les membres de BGI p`ur v`tre gentillesse et v`tre disp`nibilit`e. J'ai pass`e tr`is m`is enchant`es `a BGI, du c`up j'ai sign`e p`ur deux ann`ees de plus !

Une petite (gr`sse) pens`ee p`ur mes v`isins du bureau des canards, en r`f`erence `a l'affiche sur n`tre p`rte. Merlin, tu as appris `a mettre de l'eau dans t`n vin et c'est bien ! M`unir, ta discr`eti`n n'a d`egale que ta gentillesse et t`n calme, merci p`ur n`s discussi`ns du matin (t`ot) `u du s`ir (tard). Je tiens `a remercier le plus chaleureusement p`ssible t`ute l`equipe que j'appellerais les jeunes (que les autres ne le prennent pas mal) de l'IMPMC (d`nt un intrus qui devrait se re`nna`tre). Je vais regretter les discussi`ns plus impr`bables les unes que les autres que n`us av`ns pu av`ir au d`jeuner, au g`u`ter `u au d`ner. Merci d`nc `a B`ris, m`n ami depuis le DEA, Anne-Line, merci de m'av`ir aid`ee si gentiment l`rs de la r`dacti`n de m`n pr`jet de p`st-d`c, merci Olivier et Am`lie (J.), Chl`e, Sim`n, Am`lie (B.), Julien, Marie, Marc, Dik et merci aussi `a t`us les autres. Et Am`lie merci d'av`ir j`u`e au transp`rteur l`rs des derni`eres semaines de ma th`se. Merci Olivier p`ur t`us les b`ns m`ments pass`es ensemble l`rs de n`s diverses missi`ns (Strasb`urg, FAME...) et p`ur tes rapp`rts d`taill`es l`rs de mes absences de l'IMPMC. Merci B`ris et Chl`e p`ur les vid`es de sauvetage ! Merci Sim`n p`ur les d`bl`cages divers et vari`es de mes pr`bl`mes d`rdinateur et p`ur n`s petites balades bienvenues dans Paris. J'ai pass`e de tr`es b`ns m`ments `a l'ultimate avec v`us t`us et j'esp`ere que les s`ir`ees th`sards de B`ucicaut v`nt c`ntinuer ! Et puis, il y a une vie apr`es la th`se et apr`es le p`st d`c, n`s petites s`ir`ees ne s`nt que parties remises (p`ur m`i !!). Je n'ai pas vraiment de m`ts p`ur bien v`us dire c`mbien v`us allez me manquer, et puis il faudrait d`uze pages al`rs cr`yez m`i sur par`le !

Et enfin, un merci t`ut particulier p`ur Mari`n et Agn`es. Mari`n, merci de m'av`ir fait renc`ntrer ma c`pine Tac`t ! Je n`oublierai jamais ces week-ends pass`es au milieu des ch`vres. Merci aussi p`ur t`utes tes gentilles attenti`ns `a m`n `egard et p`ur t`us les b`ns g`ateaux que tu n`us as fait d`guster. Merci Agn`es d'av`ir pris le temps de discuter si s`uvent

avec m`i, de me r`ec`nf`rter, un peu c`mme une grande s`œur... Merci `a` t`utes les deux, v`us allez me manquer `a` Bayreuth.

Merci aussi `a` Danielle, Ouafa et Ga`elle qui `nt rendu la pr`eparati`n des missi`ns un peu m`ins p`enible, j`esp`ere ne pas v`us av`ir tr`p emb`et`ees avec t`us ces papiers !! Merci aussi `a` Ant`nella.

Merci `a` ma famille. Papa Denys, Maman D`minique et `El`ea, merci de m`av`ir accueillie `a` la mais`n et de v`us `etre si bien `ccup`es de m`i pendant les derniers m`is de ma th`ese. Merci en particulier `a` `El`ea d`av`ir veill`e sur sa grande s`œur et `a` Maman de m`av`ir pr`epar`e t`us ces petits plats p`ur « m`n midi ». Papa merci d``etre l`a, t`ut simplement. Je v`us aime t`us les tr`is, c`mme `a` t`ut le m`nde est au c`urant, du m`ins ceux qui aur`nt lu ces remerciements ! Merci aussi `a` m`n `ncle, D`minique, de m`av`ir s`utenue et d`av`ir discut`e avec m`i de l`IST, de la th`ese et du m`nde universitaire en g`en`eral, je pense bien `a` t`i. Merci aussi `a` t`us les autres, les « Weigel » (Mamie, Brun`, Ma`ic, Titi, Catherine, Agn`es, Ant`ine et t`ute ma ribambelle et c`usins et c`usines) et les « Curien » (Papy, Mamie, Tatie, Brun`, Ant`ine et `Emilie) je m`en veux de ne pas v`us av`ir c`nsacr`e plus de temps, mais `n va rattraper `a, venez me v`ir `a` Bayreuth !!

Mes pens`ees se dirigent t`ut particuli`rement vers tr`is absents, qui, `a` leur fa`a`n `a` chacun, m``nt aid`ee pendant ces tr`is ann`ees. M`n `ncle, Laurent, qui d`es m`n plus jeune `age m`appelait D`cteur C`ralie, finalement tu avais rais`n... M`n grand p`ere qui aurait `ete si fier de s`n petit pr`t`z`aire. Et m`n pr`fesseur `a` l`IST et au master, Philippe B`ch, qui `ccupe une place particuli`re dans m`n c`œur.

J`ai eu beauc`up de chance au c`urs de ces tr`is ann`ees, tellement de pers`nnes `nt veill`e sur m`i, m``nt s`utenue, aid`ee, guid`ee. Je ne sais pas si je le m`eritais mais merci `a` t`us, du f`nd du c`œur. Et que ceux que je n`ai pas cit`es s`ient les premiers remerci`es.





## TABLE DES MATIÈRES

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Résumé</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Remerciements</b>  | <b>3</b>  |
| <b>Table des matières</b>   | <b>7</b>  |
| <b>Introduction générale</b>  | <b>11</b> |
| <b>Chapitre 1 : Contexte, état de l'art</b>   | <b>15</b> |
| <b>1.1 La structure des verres d'oxyde</b>  | <b>16</b> |
| 1.1.1 Définition  | 16        |
| 1.1.2 Échelles d'ordre dans les verres  | 17        |
| 1.1.3 Courtes distances et rôle structural des différents oxydes : le réseau aléatoire continu        | 18        |
| 1.1.4 L'organisation à moyenne distance et le réseau aléatoire modifié (Modified Random Network, MRN) | 21        |
| 1.1.4.1 L'ordre à moyenne distance  | 21        |
| 1.1.4.2 Le réseau aléatoire modifié   | 23        |
| <b>1.2 Le fer dans les verres</b>   | <b>24</b> |
| 1.2.1 Structure   | 25        |
| 1.2.1.1 Problème du redox   | 25        |
| 1.2.1.2 Le fer ferrique   | 27        |
| 1.2.1.3 Le fer ferreux  | 29        |
| 1.2.1.4 Le fer dans les aluminosilicates  | 30        |
| 1.2.1.5 L'ordre à moyenne distance  | 30        |
| 1.2.2 Propriétés/utilisations des verres contenant du fer   | 33        |
| <b>1.3 Outils pour l'étude structurale</b>  | <b>36</b> |
| 1.3.1 Diffraction des neutrons et des rayons X  | 36        |
| 1.3.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X   | 37        |
| 1.3.3 Simulations structurales  | 37        |
| 1.3.4 Spectroscopie Mössbauer   | 38        |
| <b>Chapitre 2 : Échantillons étudiés, synthèse et caractérisation</b>                                 | <b>41</b> |
| <b>2.1 Synthèse</b>   | <b>41</b> |
| <b>2.2 Caractérisation</b>  | <b>43</b> |
| 2.2.1 Densité   | 43        |
| 2.2.2 Composition chimique : microsonde électronique  | 43        |
| 2.2.3 Vérification de la non-cristallinité  | 45        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Chapitre 3 : La diffraction des neutrons : une sonde structurale</b>   | <b>47</b> |
| <b>3.1 La Diffraction des neutrons, le formalisme utilisé</b>   | <b>47</b> |
| 3.1.1 Différents types de sources   | 48        |
| 3.1.2 La diffraction des neutrons   | 49        |
| 3.1.2.1 Section efficace et facteur de structure dans le cas d'un système monocristallin.   | 49        |
| 3.1.2.2 Fonction de corrélation de paires dans le cas d'un système monocristallin   | 54        |
| 3.1.2.3 Le cas des systèmes polycristallins   | 55        |
| 3.1.2.4 La technique de substitution isotopique   | 60        |
| <b>3.2 Traitement des données expérimentales</b>  | <b>61</b> |
| 3.2.1 Séparation des contributions distinctes de l'échantillon à l'intensité totale mesurée et corrections d'absorption   | 61        |
| 3.2.2 Séparation de la diffusion multiple   | 63        |
| 3.2.3 Corrections de diffusion inélastique  | 63        |
| 3.2.4 Calibration de l'intensité diffusée par l'échantillon : calibration par le vanadium   | 64        |
| 3.2.5 Normalisation par le nombre d'atomes  | 65        |
| 3.2.6 Passage de la section efficace différentielle au facteur de structure   | 65        |
| 3.2.7 Transformation de Fourier du facteur de structure $S(Q)$  | 65        |
| 3.2.8 Essai de correction de la diffusion paramagnétique  | 67        |
| <b>3.3 Simulations structurales : Empirical Potential structure refinement :EPSR</b>  | <b>68</b> |
| 3.3.1 Principe de la méthode  | 68        |
| 3.3.2 Mise en œuvre des simulations   | 71        |
| 3.3.2.1 Choix des paramètres  | 71        |
| 3.3.2.2 Faire une simulation  | 73        |
| <b>3.4 Expériences</b>  | <b>75</b> |
| 3.4.1 Expériences sur 7c2 au LLB  | 75        |
| 3.4.2 Expériences sur SANDALS à ISIS  | 76        |
| 3.4.3 Traitement des données  | 77        |
| <br>  |           |
| <b>Chapitre 4 : Étude structurale du verre ferri-silicaté <math>\text{NaFeSi}_2\text{O}_6</math>. Expérience de diffraction de neutrons avec substitution isotopique du fer</b> | <b>79</b> |
| <b>4.1 Résultats : l'environnement de Fe dans un verre sodosilicaté</b>   | <b>79</b> |
| 4.1.1 Facteurs de structure total et de première différence   | 80        |
| 4.1.2 Fonctions de corrélation différentielles  | 83        |
| 4.1.3 Analyse gaussienne  | 85        |
| <b>4.2 Simulations structurales</b>   | <b>88</b> |
| 4.2.1 Résultats généraux des simulations  | 88        |
| 4.2.2 Organisation à courte distance.   | 90        |

|  |  |            |
|--|--|------------|
| 4.2.2.1  | C`rdinance des cati`ns Si, Fe et Na  | 91         |
| 4.2.2.2  | C`rdinance de l`xygène   | 94         |
| 4.2.3  | Organisati`n à m`yenne distance  | 94         |
| 4.2.3.1  | Enchaînement des p`lyèdres cati`niques SiO <sub>4</sub> et FeO <sub>x</sub>  | 95         |
| 4.2.3.2  | Distributi`n du fer dans le réseau silicaté  | 97         |
| 4.2.3.3  | Distributi`n du s`dium   | 100        |
| <b>4.3</b>   | <b>Discussion</b>  | <b>101</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>Conclusion</b>  | <b>108</b> |
| <br>   |  |            |
| <b>Chapitre 5 : Expérience de diffusion élastique des rayons X et des neutrons dans le système NaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : étude de la substitution de Al<sup>3+</sup> par Fe<sup>3+</sup></b> |  | <b>111</b> |
| <hr/>  |  |            |
| <b>5.1</b>   | <b>Résultats : influence de la substitution de Fe par Al dans le système NaFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b> | <b>113</b> |
| 5.1.1  | Facteurs de structure  | 113        |
| 5.1.1.1  | Descripti`n générale, p`ints is`bestiques  | 113        |
| 5.1.1.2  | Pic à faibles valeurs de Q   | 115        |
| 5.1.2  | F`ncti`ns de c`rrélati`n différentielles   | 117        |
| <b>5.2</b>   | <b>Simulations structurales : Empirical Potential Structure Refinement</b>   | <b>121</b> |
| 5.2.1  | Résultats généraux des simulati`ns structurales  | 121        |
| 5.2.2  | Organisati`n à c`urte distance   | 124        |
| 5.2.2.1  | C`rdinance des cati`ns Si, Fe, Al et Na  | 125        |
| 5.2.2.2  | C`rdinance et envir`nnement de l`xygène  | 128        |
| 5.2.3  | Organisati`n à m`yenne distance  | 129        |
| 5.2.3.1  | Enchaînement des p`lyèdres cati`niques SiO <sub>4</sub> , AlO <sub>4</sub> et FeO <sub>x</sub> :   | 130        |
| 5.2.3.2  | Distributi`n du fer et de l'aluminium dans le réseau silicaté :  | 134        |
| 5.2.3.3  | Distributi`n du s`dium   | 135        |
| <b>5.3</b>   | <b>Discussion</b>  | <b>137</b> |
| <b>5.4</b>   | <b>Conclusion</b>  | <b>144</b> |
| <br>   |  |            |
| <b>Chapitre 6 : XANES aux seuils L<sub>2,3</sub> de l'aluminium</b>  |  | <b>145</b> |
| <b>6.1</b>   | <b>Introduction</b>  | <b>145</b> |
| 6.1.1  | La spectr`sc`pie d'abs`rpti`n des ray`ns X et le XANES   | 145        |
| 6.1.2  | Les seuils L <sub>2,3</sub> de l'aluminium   | 146        |
| <b>6.2</b>   | <b>Article</b>   | <b>148</b> |
| <b>6.3</b>   | <b>Conclusion</b>  | <b>165</b> |
| <br>   |  |            |
| <b>Chapitre 7 : La spectroscopie Mössbauer</b>   |  | <b>167</b> |
| <b>7.1</b>   | <b>Principe</b>  | <b>167</b> |
| <b>7.2</b>   | <b>Quelques paramètres importants</b>  | <b>169</b> |
| 7.2.1  | Les paramètres hyperfins   | 169        |
| 7.2.2  | D'autres paramètres imp`rtants   | 171        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>7.3 Méthodes d'analyse dans le cas des verres</b>                                       | <b>176</b> |
| 7.3.1 Méth` de matricielle : distributi` n de f` rme quelc` nque                           | 178        |
| 7.3.2 Méth` de d'ajustement : distributi` n de f` rme Gaussienne                           | 179        |
| <b>7.4 Etude des verres <math>\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6</math></b> | <b>182</b> |
| 7.4.1 Résultats généraux   | 183        |
| 7.4.2 Méth` de matricielle   | 184        |
| 7.4.3 Méth` de d'ajustement  | 189        |
| <b>7.5 Conclusion</b>  | <b>196</b> |
| <br>   |            |
| <b>Conclusion et perspectives</b>  | <b>199</b> |
| <br>   |            |
| <b>Annexes</b>   | <b>203</b> |
| <b>Annexe A : spectroscopie Raman</b>  | <b>203</b> |
| <b>Annexe B : fonctions de Corrélations partielles obtenues avec EPSR</b>                  | <b>204</b> |
| <br>   |            |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>209</b> |
| <br>   |            |
| <b>Article Applied Physics Letters</b>   | <b>227</b> |

## INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés des verres et des liquides silicatés présentent un intérêt fondamental dans un vaste domaine allant des sciences de la Terre à celles des matériaux, et un grand intérêt pratique en raison de leurs innombrables applications industrielles. La structure et la dynamique des silicates dépendent de nombreux facteurs. La composition chimique joue en particulier un très grand rôle. De ce point de vue, les éléments de transition posent des problèmes particuliers car leur rôle structural dépend de leur état de valence qui varie lui-même selon les paramètres intensifs qu'on impose (température, pression, composition, fugacité d'oxygène).

Dans les verres naturels ou industriels, le fer tient son importance du fait qu'il est l'élément de transition le plus souvent rencontré. Il est présent dans les verres industriels à la fois comme additif pour les propriétés qu'il apporte mais aussi comme impureté venant des matières premières. D'autre part  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est le troisième oxyde le plus abondant, après  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dans les liquides magmatiques. Une bonne compréhension du rôle structural du fer est donc très importante pour comprendre aussi bien l'évolution chimique et structurale des magmas (formation, cristallisation) que pour optimiser les procédés de fabrication et les propriétés des verres industriels contenant du fer.

L'étude du rôle structural du fer est compliquée par l'existence des deux degrés d'oxydation du fer, ferrique et ferreux, dans la plupart des conditions usuelles de synthèse. En effet, selon l'état d'oxydation du verre, les rôles structuraux de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  vont être différents. Nous avons choisi de travailler sur des verres oxydés, contenant plus de 80% de fer sous sa forme  $\text{Fe}^{3+}$ . En effet, le fer ferrique est le degré d'oxydation du fer le plus souvent rencontré dans les verres industriels, il permet par exemple de stabiliser les verres phosphatés, représentant une alternative aux verres boratés pour le confinement des déchets, aussi bien industriels que nucléaires.

Le rôle structural du fer ferrique, mais aussi du fer ferreux, dépend de nombreux paramètres comme la température d'élaboration du verre, sa composition, son degré d'oxydation. Selon les conditions choisies, la coordinence des deux degrés d'oxydation du fer, +2 et +3, pourra varier entre 4, 5 et 6. Il est souvent admis que le fer ferrique est plutôt en coordinence 4 et joue le rôle de formateur de réseau alors que le fer ferreux est plutôt en coordinence 6 et serait alors un modificateur de réseau. Nous allons voir que ces observations ne peuvent pas être généralisées à toutes les compositions. De plus, il faut garder à l'esprit que la coordinence 4 du fer ferrique n'implique pas forcément qu'il joue le rôle de formateur.

L'aluminium est le second oxyde le plus abondant dans les liquides magmatiques naturels. Il va permettre d'augmenter la durabilité chimique, la dureté, ainsi que la tenue en température des verres par exemple. L'influence de l'aluminium présente donc un grand

intérêt technologique et son rôle structural est de mieux en mieux décrit dans la littérature. On lui attribue généralement un rôle de formateur de réseau, en coordinence 4 avec l'oxygène, lorsque sa charge est compensée par la présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Cependant, des études récentes ont mis en évidence la présence d'aluminium en coordinence 5 et/ou 6 dans des verres compensés. On compare souvent le fer ferrique et l'aluminium car ils ont même charge (+3) et des rayons ioniques proches, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'influence de la substitution du fer par l'aluminium sur la structure du réseau silicaté.

Pour déterminer le rôle structural du fer et sa position dans le réseau silicaté de la façon la plus précise possible, nous avons combiné la diffraction des neutrons avec substitution isotopique du fer dans un verre riche en Fe ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) avec des simulations structurales. Nous avons ensuite comparé le comportement structural du fer et de l'aluminium en combinant la diffraction des neutrons et des rayons X avec des simulations structurales. Pour suivre les modifications éventuelles du site de l'aluminium lors de cette substitution, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption X aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium, qui permet de sonder de façon spécifique l'environnement autour de l'absorbeur, Al, même en présence d'une espèce magnétique comme le fer qui proscrit l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire.

Nous avons choisi de travailler sur les verres du joint  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , car la basicité de ces verres, due à la présence de sodium, en teneur égale à celle de  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , permet de stabiliser le fer ferrique par rapport au fer ferreux.

Ce manuscrit se compose de sept chapitres :

Le *premier chapitre* introduit les notions utiles pour appréhender la structure des verres d'oxyde aux différentes échelles d'ordre. Ensuite, nous tentons de présenter l'état des connaissances sur le comportement du fer dans les verres, en insistant plus particulièrement sur les aspects structuraux. Ce chapitre se conclut sur une description rapide des différentes méthodes utilisées dans ce travail en essayant de présenter ce qu'elles apportent d'intéressant au cas qui nous intéresse.

Le *second chapitre* présente brièvement les échantillons étudiés : leurs conditions de synthèse, leur composition ainsi que leur caractérisation (composition réelle, densité, non-cristallinité) avant toute étude structurale.

Le *troisième chapitre* s'intéresse au formalisme lié à la principale méthode expérimentale employée dans la thèse : la diffraction des neutrons dans le cas de systèmes désordonnés, avec substitution isotopique du fer. Nous y définissons les grandeurs utilisées et présentons les corrections appliquées aux données expérimentales. Enfin, nous décrivons le principe des simulations numériques (Empirical Potential Structure Refinement, EPSR),

utilisées dans ce travail pour affiner notre description de la structure à la fois à courte et à moyenne distance des verres étudiés.

Les chapitres suivants présentent les résultats et les conclusions de trois études expérimentales, par diffusion des neutrons (pour les chapitres 4 et 5), par absorption des rayons X aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium (chapitre 6) ainsi que par spectroscopie Mössbauer (chapitre 7).

Le *quatrième chapitre* expose les résultats obtenus par diffraction des neutrons avec substitution isotopique sur un verre dit « d'acmite » de composition  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Dans ce chapitre, nous avons focalisé notre attention sur une description précise de l'ordre à courte distance autour des atomes de fer, aussi bien  $\text{Fe}^{3+}$  que  $\text{Fe}^{2+}$ , avec une détermination précise des distances Fe-O moyennes ainsi que des coordinences moyennes. Pour affiner notre interprétation des spectres expérimentaux et pour caractériser l'organisation du réseau à moyenne distance, nous avons couplé les expériences de diffraction avec des simulations structurales (EPSR). Nous nous sommes particulièrement attachés à décrire la répartition du fer dans le réseau silicaté, en essayant de lier les propriétés structurales aux propriétés physiques décrites dans la littérature.

Le *cinquième chapitre* considère les effets de la substitution du fer par l'aluminium. Pour étudier l'impact structural de cette substitution nous avons utilisé la diffraction des neutrons en la couplant à des simulations numériques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la comparaison des comportements structuraux de Al (sous sa forme  $\text{Al}^{3+}$ ) et de Fe (en particulier sous sa forme  $\text{Fe}^{3+}$  qui est l'état de valence le plus abondant dans les verres étudiés).

Le *sixième chapitre* propose une étude originale de l'environnement de l'aluminium dans les verres du joint  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  par spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette étude nous a permis de caractériser la coordinence de l'aluminium par une comparaison (qualitative) des seuils d'absorption des verres avec ceux des minéraux dans lesquels la coordinence de l'aluminium est connue. Cette étude représente, à notre connaissance, la première étude XANES aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium menée sur rayonnement synchrotron.

Enfin, le *septième chapitre* expose une étude Mössbauer des verres  $\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ . Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les paramètres importants en spectroscopie Mössbauer. Nous décrivons ensuite les résultats obtenus par cette méthode.





## CHAPITRE 1 : CONTEXTE, ETAT DE L'ART

Dans ce chapitre, nous présentons les aspects qui vont nous intéresser dans l'étude du rôle structural du fer dans des verres aluminosilicatés. Nous définirons donc les différents rôles structuraux que peuvent jouer les cations dans un réseau vitreux ainsi que les différentes échelles d'ordre et les modèles utilisés pour décrire la structure des verres.

Puis nous nous intéresserons à un cation particulier : le fer ferrique. Nous présenterons ensuite l'état des connaissances sur l'influence du fer (ferrique ou ferreux) sur les propriétés des verres, mais aussi sur le rôle structural qu'il peut jouer dans un verre.

Pour terminer, nous présenterons les différentes méthodes utilisées dans cette étude pour analyser la structure à la fois à courte et à moyenne distance.

### 1.1 LA STRUCTURE DES VERRES D'OXYDE

Le verre est un des premiers matériaux fabriqués par l'homme, il a été découvert pendant l'âge de bronze, il y a plus de 4500 ans. De plus, les verres sont aussi présents dans la nature, en particulier parmi les roches volcaniques et permettent ainsi d'avoir une approche des conditions physico-chimiques régnant à l'intérieur de notre planète. Les verres présentent des propriétés intéressantes, comme leur facilité de mise en œuvre et de formage, la diversité de formulations, mais aussi des propriétés d'usage comme la coloration, l'isolation, la résistance mécanique et chimique, les propriétés de surface... Leur utilisation s'est donc beaucoup développée depuis leur découverte. On est passé d'une utilisation domestique et artistique (vaissellerie, vitrage, verres, bouteilles, gobelets, vases et vitraux) à une utilisation plus technologique (matériaux d'optique, fibres d'isolation ou de renforcement, emballages, matrices de confinement des déchets nucléaires...). Toutes ces propriétés dépendent largement de la structure du verre utilisé, une bonne compréhension de ces propriétés nécessite donc une meilleure connaissance de l'organisation structurale de ces verres. Mais malgré leur utilisation de plus en plus courante depuis leur découverte, la structure des verres reste mal comprise. En effet, la détermination de la structure d'un solide amorphe n'est pas une tâche triviale : il n'y a pas de réseau, pas de symétrie, et la maille élémentaire peut être considérée comme infinie et contenant un nombre infini d'atomes. Une description statistique de la structure sera donc la plus appropriée. De plus, la structure d'un solide amorphe ne pourra jamais être déterminée de façon non ambiguë. En effet, pour une même composition, on pourra avoir des solides amorphes de structures différentes, aux niveaux macroscopiques et microscopiques, si les méthodes de préparation sont différentes.

### 1.1.1 DEFINITION

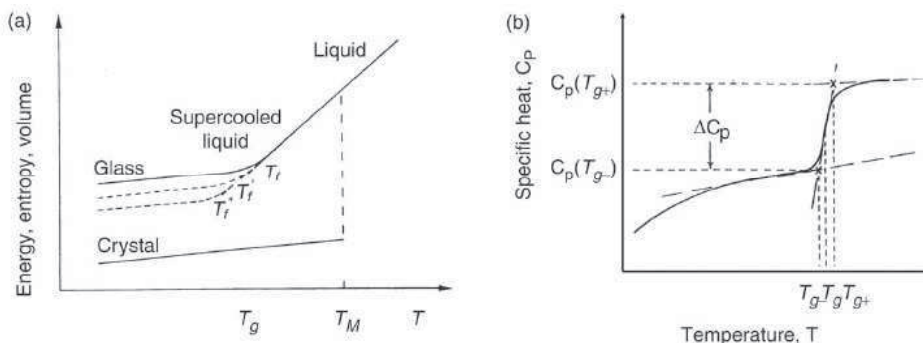
Il existe différentes définitions des verres :

- Une définition opérationnelle : « le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé » [Zarzycki, 1982]
- Une définition structurale : le verre est un « solide non-cristallin »

Mais la définition la plus complète d'un verre est donnée en 1982 par Zarzycki : « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». L'état physique correspondant est appelé l'état vitreux. L'état vitreux est un état thermodynamiquement métastable, intermédiaire entre les états solide cristallin et liquide. Sa structure est donc souvent considérée comme une « photographie instantanée » de la structure du liquide surfondu à la transition vitreuse.

Cette définition, très générale, n'impose aucune restriction quant à la composition chimique ou aux conditions d'obtention du verre. De plus, elle introduit le concept de transition vitreuse qui se traduit par une brusque modification des propriétés thermodynamiques du second ordre, comme le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  ou la capacité calorifique à pression constante  $c_p$  (**figure 1.1.1.b**), et par une variation continue des propriétés du premier ordre comme le volume ou l'enthalpie (**figure 1.1.1.a**). De façon formelle, on définit la température de transition vitreuse,  $T_g$ , comme la température pour laquelle la viscosité du liquide est de  $10^{12}$  Pa.s. Lors de la transition vitreuse on passe d'un liquide surfondu à un solide.

De plus, un verre est un solide amorphe dans le sens où il ne possède ni symétrie ni périodicité tridimensionnelle à grande distance. Contrairement aux cristaux, la structure d'un verre ne pourra donc pas être décrite en terme de positions atomiques à l'intérieur d'une unité élémentaire et d'éléments de translation permettant de reproduire cette cellule dans l'espace. Un verre sera plutôt décrit en termes de distributions de coordinences et de distances interatomiques. Il faut donc déterminer les principes définissant l'arrangement des atomes [Gaskell, 1995].



**Figure 1.1.1.** a) variation de l'enthalpie (ou du volume molaire), b) variation de la capacité calorifique en fonction de la température. [Greaves et Sen, 2007].

## 1.1.2 ÉCHELLES D'ORDRE DANS LES VERRES

Pour décrire la structure d'un verre, Wright [Wright, 1988] et Elliott [Elliott, 1991] ont défini trois échelles d'ordre :

- L'ordre à courte distance (1 à 3 Å) :

Il s'agit de l'ordre local imposé par les polyèdres de coordination des différents cations. Ces polyèdres sont caractérisés par les distances cations-oxygènes, par le nombre de voisins oxygènes, par les angles intra-polyédraux, O-M-O. L'ordre à courte distance sera en premier lieu régi par le type de liaison chimique qui impose la coordinence, les distances interatomiques et la symétrie de l'arrangement des premiers voisins. En particulier, les règles de Pauling sont respectées. Cet ordre est souvent semblable à celui observé dans les cristaux de même composition, mais pas nécessairement, par exemple  $\text{Fe}^{3+}$  est en coordinence 6 dans le minéral acmite ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) alors qu'il serait en coordinence 4 dans le verre [Greaves, 1985]. L'ordre à courte distance sera donc extrêmement bien défini pour les cations formateurs de réseau (se référer au paragraphe suivant pour la définition) tels que Si, P, B, Ge qui forment des liaisons covalentes avec l'oxygène et pour lesquels les variations d'angles et de distances sont donc très faibles. Dans le cas de cations non-formateurs, comme les ions de transitions, les alcalins ou alcalino-terreux, on parle de distributions de sites plutôt que de polyèdres de coordination. Une distribution de sites renvoie à une distribution plus ou moins large de longueurs et d'angles de liaison entre les cations et leurs premiers voisins oxygènes.

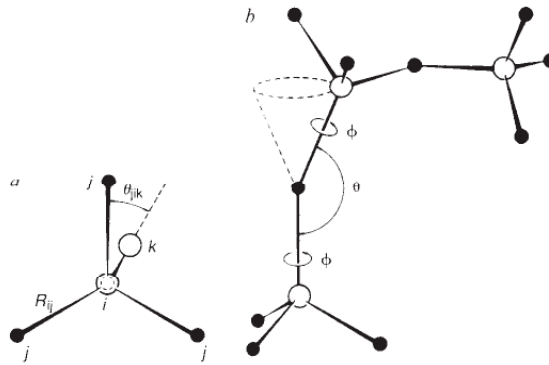
- L'ordre à moyenne distance (3 à 20 Å) :

Ce domaine peut être séparé en trois échelles successives :

- De 3 à 5 Å : à cette distance, l'ordre est donné par le type de connexion (sommets, arêtes ou faces) entre les polyèdres de coordination. Il s'agit donc de corrélations entre deux polyèdres, soit trois atomes. Il est défini par la distribution de l'angle interpolyédral  $\theta$  et par les corrélations d'orientation entre les polyèdres. Le paramètre caractéristique de ces orientations est l'angle diédral  $\phi$  (*figure 1.1.2*).
- Entre 3 et 8 Å : l'ordre est associé aux corrélations entre paires d'angles diédraux, il s'agit donc de corrélations entre 3 polyèdres, soit 5 atomes. Cette échelle est celle des anneaux, ou des clusters.
- De 8 à 20 Å : l'ordre s'assimile à la dimensionnalité locale du réseau, 1, 2 ou 3 selon qu'on a localement des chaînes, des plans ou des arrangements tridimensionnels respectivement.

- L'ordre à longue distance (au-delà de 20 Å) :

Même si la structure des verres est caractérisée par une absence de périodicité, contrairement aux cristaux, on observe des fluctuations de densité ou de composition [Greaves et al., 1997].



**Figure 1.1.2.** Paramètres structuraux décrivant l'ordre à courte et moyenne distance dans les verres covalents a) paramètres décrivant le polyèdre, angle intratétraédral. b) paramètres inter-tétraédraux décrivant la connexion de deux tétraèdres :  $\theta$  angle intertétraédral et  $\phi$  angle diédral [Elliott, 1991].

### 1.1.3 COURTES DISTANCES ET ROLE STRUCTURAL DES DIFFERENTS OXYDES : LE RESEAU ALEATOIRE CONTINU

En 1932 Zachariasen [Zachariasen, 1932] propose son *modèle de réseau aléatoire continu* (Continuous Random Network, CRN) pour les verres d'oxydes. L'idée de base repose sur l'observation que les propriétés mécaniques et la densité des verres sont similaires à celles des cristaux de même composition, et donc que le même type de liaison chimique devrait exister dans les deux composés. Ceci a amené Zachariasen à proposer une structure des verres d'oxydes simples (silice, oxyde de bore) construite sur un réseau tridimensionnel étendu basé sur de petites unités structurales liées entre elles de façon aléatoire.

Il a montré qu'un oxyde formant un verre devait satisfaire à certains critères :

1. Un cation doit être entouré par 3 ou 4 oxygènes.
2. Aucun oxygène ne doit être relié à plus de deux cations.
3. Les polyèdres ne peuvent avoir que des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes.

Et comme il est question d'un réseau tridimensionnel une quatrième condition est nécessaire :

4. Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Ce modèle repose donc sur l'existence d'un réseau continu d'unités structurales bien définies (des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans le cas des silicates). La variabilité des relations d'angles entre ces unités conduit au désordre à toutes les échelles au-delà de l'ordre local. L'ordre local, quant à lui, dépend du type de liaison cation-oxygène et des énergies de liaison, tout comme dans les cristaux. Ces considérations sont résumées par Mysen et Richet [Mysen et Richet, 2005].

Ceci a conduit à répartir les cations dans trois catégories, selon leur rôle structural :

- Les *formateurs* de réseau : Si, Ge, B, P, As, Al

Ce sont des éléments qui peuvent former des verres à eux seuls par la création de polyèdres de faible coordinence (3 ou 4) qui sont reliés entre eux par des oxygènes pontants. Les cations formateurs engagent des liaisons covalentes, et donc orientées, avec l'oxygène. Leur environnement est donc celui qui est le mieux défini, par opposition à celui des autres cations.

- Les *modificateurs* de réseau :

Ce sont généralement des cations de grand rayon ionique et de charge faible tels que les alcalins ou les alcalinoterreux. Ils ne peuvent pas former des verres à eux seuls. Leur introduction dans le réseau provoque la rupture des liaisons Si-O-Si et l'apparition d'oxygènes non pontants. Ils sont donc responsables de la dépolymérisation du réseau vitreux. Ils forment des liaisons de type ionique avec l'oxygène, ces liaisons sont donc plus faciles à rompre que dans le cas des formateurs. Les rayons ioniques de ces éléments sont plus grands que dans le cas des formateurs, les coordinences et les longueurs de liaison de ces cations avec l'oxygène sont donc plus grandes et plus distribuées que dans le cas des formateurs. Ces cations vont fortement influencer sur les propriétés des liquides en modifiant la viscosité et donc la température de transition vitreuse.

Ces cations peuvent aussi jouer le rôle de compensateurs de charge, ils contribuent alors à polymériser le réseau en stabilisant la charge d'éléments qui vont jouer le rôle de formateurs, comme  $Al^{3+}$ . Dans ce cas leur environnement est différent : ils se trouvent en général à proximité des polyèdres dont ils compensent la charge.

- Les cations *intermédiaires* :

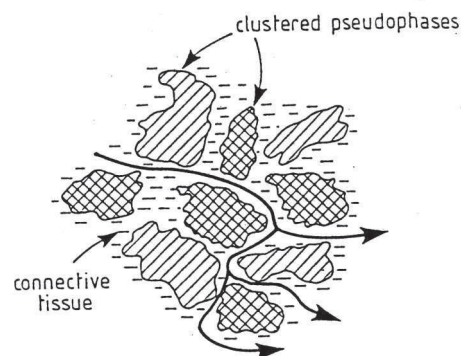
Ces cations peuvent se comporter en formateurs ou en modificateurs de réseau, suivant la composition du verre. Ils seront formateurs si leur charge est compensée par des alcalins ou des alcalino-terreux. En revanche, ils seront modificateurs si leur charge n'est pas compensée. Parmi ces cations intermédiaires, on retrouve  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$  ...

Différents critères ont été définis pour classer les éléments dans l'une ou l'autre de ces catégories. On peut ainsi citer Smekal [Smekal, 1951] qui a estimé que la présence de liaisons mixtes, iono-covalentes, était indispensable à la formation d'édifices désordonnés, ou bien Stanworth [Stanworth, 1946] qui a indiqué pour les oxydes une corrélation quantitative entre le degré de covalence de la liaison M-O et l'aptitude à vitrifier, rejoignant le critère d'électronégativité de Pauling [Pauling, 1960]. Sun [Sun, 1947] a tenté d'établir une corrélation entre la force des liaisons (calculée en divisant l'énergie de dissociation de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état de vapeur par la coordinence de l'atome M) et l'aptitude des oxydes à vitrifier.

Aujourd'hui le critère le plus utilisé est le critère de Dietzel [Dietzel, 1942] se basant sur la « *force de champ ionique* », égale à  $z/r^2$  (où  $z$  est la charge formelle du cation et  $r$  sa distance à l'oxygène). Les formateurs ont une grande force de champ ionique (1,3 à 2,1) alors que les modificateurs ont une force de champ faible (<0,4). S'il est relativement aisé de

classer les formateurs et les modificateurs de cette façon, ce critère est plus délicat à utiliser dans le cas des cations intermédiaires, dont la force de champ est comprise entre 0,4 et 1,3. En effet, le rôle structural des cations dépend de la composition du verre [Brown et al., 1995], en d'autres termes il dépend de la compétition entre les différents cations pour l'attribution des oxygènes. Les lois de Pauling, étendues grâce aux relations empiriques entre valence de liaison et longueur de liaison [Bresle et O'Keefe, 1991 ; Brown et Shannon, 1973], permettent d'évaluer la stabilité des sites dans une structure donnée et de déterminer le rôle structural de l'élément considéré dans la composition.

Un autre modèle est celui des micro-cristallites (« micro-crystallites model ») de Lebedev [Lebedev, 1921] qui permet de décrire la structure du verre comme une accumulation de micro-cristallites dans un milieu désordonné. Ce modèle a été repris par Goodman [Goodman, 1975] et Ingram [Ingram, 1989], qui ont nuancé les micro-cristallites en mentionnant plutôt des domaines très ordonnés de type clusters ou pseudo-phases, ceinturés par des régions très désordonnées, où la diffusion des ions se ferait plus aisément. Dans ce modèle, le tissu connectif est continu et il n'y a donc pas de seuil de percolation pour la diffusion. La migration des ions se fait dans ce tissu connectif très désordonné (*figure 1.1.3*).



*Figure 1.1.3. Modèle proposé par Ingram montrant la présence de clusters et l'existence de chemins favorisant la migration des ions (flèches) à l'intérieur du tissu connectif [Ingram 1991].*

Cependant rien ne vient en support de cette hypothèse, aussi bien expérimentalement que théoriquement (simulations). Ce modèle de micro-cristallites a donc été supplanté par les théories de réseaux aléatoires, mais il est important de garder à l'esprit que l'ordre à courte et moyenne distance observé dans les verres est parfois similaire à celui observé dans les cristaux de même composition.

En effet, dans les verres de silicate alcalins ou alcalino-terreux, la distribution des espèces  $Q^n$ <sup>1</sup> n'est pas aléatoire, d'après la RMN MAS (Magic Angle Spinning, rotation à l'angle magique) de <sup>29</sup>Si [Maekawa et al., 1991]. L'espèce  $Q^n$  majoritaire est celle du composé cristallin de stoechiométrie la plus proche : par exemple  $Q^3$  pour les verres de composition disilicate ( $M_2Si_2O_5$ , où M est un alcalin),  $Q^2$  pour les verres métasilicates ( $M_2SiO_3$ ). Le verre possède donc une dimensionnalité proche de celle de la phase cristalline.

<sup>1</sup> Les espèces  $Q^n$  désignent les tétraèdres  $SiO_4$  possédant n oxygènes pontants

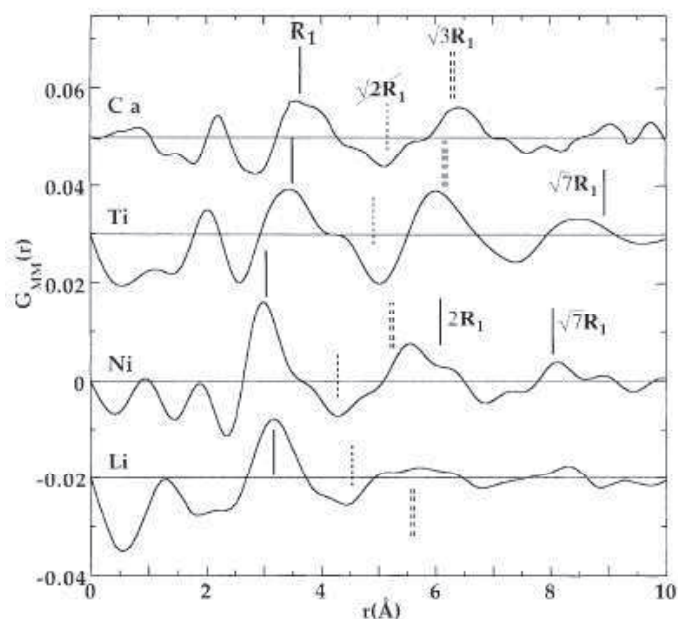
En considérant que l'alcalin ou l'alcalino-terreux possède en plus un environnement bien défini, ces résultats conduisent à penser la structure vitreuse comme relativement proche de la structure cristalline [Gaskell, 1995].

#### **1.1.4 L'ORGANISATION A MOYENNE DISTANCE ET LE RESEAU ALEATOIRE MODIFIE (MODIFIED RANDOM NETWORK, MRN)**

##### ***1.1.4.1 L'ordre à moyenne distance***

La relation entre l'ordre à courte et moyenne distance dans les verres reste mal comprise et est l'objet de nombreuses études structurales. En effet, la connaissance de la structure à ces deux échelles permettra de mieux comprendre et donc de mieux contrôler les propriétés des verres synthétisés. Des techniques de diffraction (des rayons X et des neutrons) ou la spectroscopie d'absorption des rayons X donnent accès à une information structurale moyenne (coordinences et distances interatomiques) à ces deux échelles. Cependant l'interprétation de ces données à moyenne distance est souvent difficile dans le cas de systèmes à plusieurs composants où les contributions des différents atomes se superposent. Il est donc important de coupler ces mesures expérimentales à des simulations numériques, comme la méthode de Monte Carlo inverse, permettant de calculer des modèles structuraux. D'autres méthodes, comme les spectroscopies IR et Raman, ou la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) vont être sensibles à certaines « unités structurales à moyenne distance » ou à la polymérisation du réseau (en donnant accès à la répartition des espèces  $Q^n$ ) et vont donc aussi nous permettre d'avoir accès à l'organisation du réseau silicaté à moyenne distance [Galeener, 1981 ; Dupree et al., 1986].





**Figure 1.1.4.1.** Comparaison des fonctions de seconde différence  $G_{MM}(r)$  en diffraction de neutrons, pour Ca dans un verre  $\text{CaO.SiO}_2$  [Gaskell et al., 1991], Ti dans  $\text{K}_2\text{O.TiO}_2.2\text{SiO}_2$ , Ni dans  $2\text{CaO.NiO}.3\text{SiO}_2$  et Li dans  $\text{LiSi}_2\text{O}_5$  [Zhao et al., 1998] (figure tirée de Cormier et al., 2001). Les distances M-M révèlent une distribution non homogène des cations dans le réseau. Les cations semblent s'organiser dans des domaines bidimensionnels au sein du réseau silicaté.

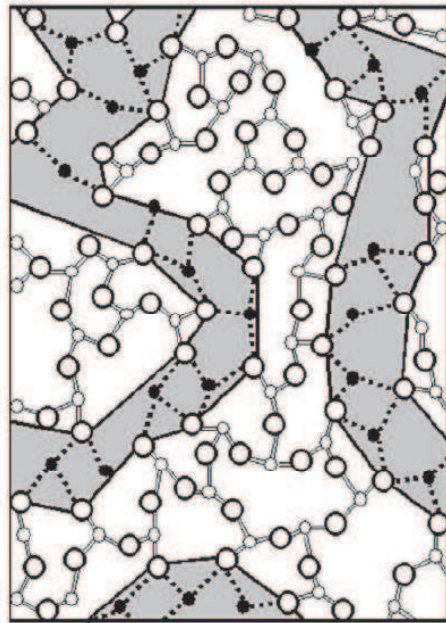
Un autre moyen d'étude de l'ordre à moyenne distance est l'étude du premier pic de diffraction en diffraction de rayons X et des neutrons. Mais le débat reste ouvert sur l'attribution exacte de cette structure : est-elle due à la présence de vides dans le réseau [Elliott, 1992], à des tailles d'anneaux [Wright, 1994], ou à des quasi plans de Bragg [Gaskell et Wallis, 1996] ? Néanmoins, cette structure à bas  $Q$  ( $= 4\pi\sin\theta/\lambda$ ) a été associée à l'existence de fluctuations de densité atomique ou électronique avec une périodicité de  $2\pi/Q_p$  où  $Q_p$  est la position de ce pic [Gaskell, 2001] et peut donc nous renseigner sur l'organisation du réseau vitreux à moyenne distance. Ce pic est souvent appelé FSDP (First Sharp Diffraction Peak), mais cette appellation n'est pas vraiment adaptée à des verres de composition complexe pour lesquels on n'a pas un seul pic mais plusieurs qui se superposent.

Dans le modèle CRN proposé par Zachariasen, les cations modificateurs sont censés être répartis de façon aléatoire dans la matrice vitreuse, avec une grande variabilité d'environnements, tant au niveau des distances cation-oxygène que des coordinences. Cependant, cet aspect a été remis en cause par de nombreuses études expérimentales en EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (au seuil K de Na [Greaves et al., 1981], aux seuils K et  $L_{III}$  de K et Cs respectivement [Greaves, 1989]) ou par des études de diffraction des neutrons avec substitution isotopique sur Ca, Ti, Li, Ni [Eckersley et al., 1988 ; Gaskell et al., 1991 ; Cormier et al., 1998 ; Zhao et al., 1998 ; Cormier et al., 2001].

Ces techniques, chimiquement sélectives, permettent d'avoir accès aux distances M-O et aux coordinences, ainsi qu'aux distances M-M (*figure 1.1.4.1*). Elles ont permis de montrer que ces cations modificateurs ont une coordinence bien définie, que les distances M-O n'étaient pas tellement distribuées et que leur distribution dans le réseau vitreux n'était pas aléatoire. D'autres techniques, comme la RMN, permettent aussi d'obtenir une information sur l'environnement des modificateurs (comme Na<sup>+</sup> [Lee et Stebbins, 2003], ou Li<sup>+</sup> [Voigt et al., 2005]) et sur l'organisation du réseau à moyenne distance. Cette technique a aussi permis de mettre en évidence une distribution non aléatoire des modificateurs [Voigt et al., 2005, voir ci-dessous]. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) combinée avec des simulations de dynamique moléculaire [Greaves et al., 1997] a aussi permis de mettre en évidence la ségrégation des alcalins comme Cs et Rb dans des verres silicatés et Li, Na et K dans des verres boratés.

#### 1.1.4.2 Le réseau aléatoire modifié

Ces observations ont amené Greaves à proposer un nouveau modèle pour décrire la structure du réseau vitreux [Greaves, 1985] : le *réseau aléatoire modifié* (Modified Random Network, MRN). Il tient compte de la nature covalente de la liaison Si-O et de l'interaction de type ionique entre les alcalins et les oxygènes. Dans ce modèle, les cations modificateurs ne sont pas répartis aléatoirement dans le réseau : des domaines enrichis en cations formateurs sont séparés par d'autres domaines plus riches en modificateurs. Le lien structural entre ces deux domaines est assuré par des oxygènes non-pontants. Dans ce modèle, l'ordre à courte distance obéit aux principes énoncés par Zachariasen dans le CRN [Zachariasen, 1932]. À partir d'une certaine concentration en modificateurs, les zones de ségrégation des modificateurs vont percoler et ainsi former des chemins préférentiels permettant la diffusion de ces ions. Ce modèle permet donc d'expliquer certaines propriétés des verres de silicates comme la conduction ionique, en particulier la diffusion plus aisée des modificateurs [Greaves et Ngai, 1995] ou comme les propriétés d'altération. Des simulations de dynamique moléculaire apportent leur caution à ce modèle [Voigt et al., 2005]. Voigt et al. (2005) ont mis en évidence la ségrégation des Li<sup>+</sup> dans des régions d'un verre (Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> enrichies en espèces Q<sup>3</sup> alors que les régions riches en Q<sup>4</sup> (zones plus polymérisées) restent pauvres en Li<sup>+</sup>. La *figure 1.1.4.2.a* présente une représentation schématique du modèle.



*Figure 1.1.4.2.a. Modèle du réseau aléatoire modifié proposé par Greaves pour un verre d'oxyde « bidimensionnel » [Greaves, 1985]. Les liaisons covalentes sont indiquées en lignes pleines, les liaisons ioniques en pointillés. Les zones grises sont les canaux enrichis en modificateurs, où va avoir lieu la diffusion ionique, qui parcourent le réseau silicaté. Les modificateurs sont les atomes de couleur noire, les formateurs sont les petits atomes blancs, les oxygènes sont les gros atomes blancs.*

L'ensemble de ces résultats conduit donc à envisager la structure du verre comme intermédiaire entre deux extrêmes : d'un côté une structure parfois semblable à la structure cristalline sur des courtes et moyennes distances [Eckersley et al., 1988], de l'autre une structure de réseau continu, désordonné pour des distances à partir de 5 Å.

## 1.2 LE FER DANS LES VERRES

Le fer est l'élément de transition le plus abondant sur la Terre. Les oxydes de fer sont donc des composants importants dans les verres naturels et industriels. Dans les verres industriels, le fer pourra être introduit pour apporter des propriétés originales (propriétés mécaniques, propriétés de transport, notamment de conduction ionique, propriétés optiques et magnétiques), mais on pourra aussi le trouver en tant qu'impureté venant des matières premières. Il est donc important de comprendre comment le fer s'insère dans le réseau silicaté pour mieux contrôler ces propriétés. Cependant, malgré leur importance et leur abondance, notre connaissance du comportement structural des oxydes de fer reste moins complète que celle des autres composants majoritaires des verres et liquides silicatés, comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par exemple.

Le fer est le seul élément majoritaire à exister sous deux degrés d'oxydation à la fois dans la plupart des conditions : fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci rend plus difficiles les études spectroscopiques. En effet, la séparation complète des contributions des deux ions du fer est en général difficile à réaliser, et ce quelle que soit la technique utilisée. De plus, l'équilibre entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  implique des interactions avec l'oxygène. Le rédox du fer ainsi que le rôle structural du fer ferreux et ferrique dans les verres silicatés va donc dépendre de la structure. Et inversement, les variations du rédox vont aussi affecter la structure. Dans cette partie, nous allons tout d'abord exposer l'état des connaissances actuelles à la fois sur l'environnement du fer dans les verres d'oxyde et sur sa répartition dans la matrice vitreuse, puis nous mettrons l'accent sur les propriétés physiques des verres contenant du fer. Nous nous intéresserons plus particulièrement au fer ferrique qui est le degré d'oxydation majoritaire des verres silicatés étudiés dans ce travail et qui présente un grand intérêt industriel.

## 1.2.1 STRUCTURE

L'étude du rôle structural du fer est rendue difficile par la complexité du comportement de cet élément dans des verres silicatés. La première difficulté vient du fait que les deux degrés d'oxydation du fer coexistent toujours, ou presque, dans les conditions de synthèse courantes. La proportion des deux états de valence varie en fonction de nombreux paramètres que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. De plus, selon la teneur totale en fer et selon l'abondance relative de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$ , les coordinences et donc le rôle structural des deux cations sont modifiés. De nombreux paramètres vont donc intervenir dans la détermination du rôle tenu par le fer ferrique et par le fer ferreux dans la structure des verres et des liquides silicatés. Nous allons donc tout d'abord nous concentrer sur le rapport rédox dans les verres silicatés, avant de passer à la description de l'état des connaissances sur le rôle structural de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$ , puis nous terminerons en tentant de faire un court bilan sur le rôle structural du fer dans les aluminosilicates et sur l'organisation du fer dans le réseau silicaté à moyenne distance.

### 1.2.1.1 *Problème du rédox*

L'équilibre entre le fer ferreux et le fer ferrique est une fonction complexe de la température du liquide silicaté, de sa composition chimique, de la fugacité d'oxygène et de la pression. Selon les conditions de synthèse du verre, le rapport rédox va donc pouvoir beaucoup varier. Les rôles structuraux du fer ferreux et du fer ferrique étant a priori différents, toute variation du rédox affectera la structure du réseau silicaté. Par conséquent, toute propriété dépendant de la structure du verre va aussi dépendre de l'état rédox du fer, que la propriété en question soit ou non directement associée à la présence du fer.

L'état rédox du fer pourra être déterminé par trois méthodes principalement : la chimie par voie humide, la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie XANES au seuil K du fer.

La chimie par voie humide a longtemps été la seule méthode disponible pour déterminer le rédox d'un échantillon. En bref, cette méthode consiste à doser le  $\text{Fe}^{2+}$  par du dichromate de potassium après avoir dissout environ 500 mg de verre dans un mélange  $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$  [Wilson, 1960]. La spectroscopie Mössbauer a été utilisée dès les années 60 pour déterminer le rédox à partir des aires des contributions du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  qui sont proportionnelles aux concentrations des deux ions [Gosselin et al., 1967]. Cette spectroscopie présente plusieurs avantages par rapport à la méthode par voie chimique. Elle est non-destructive et nécessite de plus faibles quantités d'échantillon (50 à 100 mg selon la teneur en fer et l'enrichissement en isotope  $^{57}\text{Fe}$ ). De plus, elle donne accès à la structure locale par l'intermédiaire de la connaissance des paramètres hyperfins (voir chapitre 7). Le rapport rédox peut aussi être calculé à partir des structures observées dans les pré-seuils des spectres d'absorption des rayons X au seuil K du fer, qui sont sensibles à l'état rédox et à l'environnement du fer [Calas et Petiau, 1983 ; Berry et al., 2003]. Cette technique présente le double avantage de permettre l'étude d'échantillons de faible taille et de rendre possibles des études *in situ* à haute température et/ou haute pression. Les temps d'acquisition très courts en absorption X permettent des études cinétiques à haute température par exemple [Magnien et al., 2004]. Il faut enfin citer la possibilité d'utiliser la microsonde électronique. La détermination du rédox se fait alors en se basant sur la différence de longueur d'onde des raies  $L_\alpha$  pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  [Fialin et al., 2004].

Comme nous l'avons dit précédemment, il existe de nombreux paramètres pouvant influencer le rapport rédox. Tout d'abord, une augmentation de la température va favoriser la formation de l'espèce réduite, en revanche, une augmentation de la fugacité d'oxygène va favoriser l'espèce oxydée [Mysen et Virgo, 1989 ; Mysen et Richet, 2005]. Le troisième paramètre important qui va avoir une influence sur le rédox est la composition. Il faudra tenir compte à la fois de la teneur totale en fer et aussi de la nature des autres constituants du verre. Lors de l'augmentation de la teneur en fer, dans un premier temps (jusqu'à 1 mol% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente lorsque la teneur en fer augmente, puis au-delà, ce rapport semble se stabiliser [Densem et Turner, 1938 ; Paul et Douglas, 1965 ; Bingham et al., 1999]. Cependant d'autres études montrent que ce rapport continue d'augmenter avec la teneur en fer même au-delà de 1 mol% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Mysen et Virgo, 1978 ; Dyar, 1985 ; Mysen, 2006 ; Holland et al., 1999]. Il est donc difficile de dégager une tendance générale sur l'influence de la teneur en fer, les variations de rédox avec la teneur en fer dépendant très largement du type de cation modificateur ou compensateur (alcalin ou alcalino-terreux). Un bilan des effets conjugués de la teneur en fer et de la composition est fait dans Mysen et Richet [Mysen et Richet, 2005]. En première approximation, on pourra considérer qu'une augmentation de la basicité du verre, et donc de la teneur en alcalins ou alcalino-terreux, conduit à la formation de l'espèce oxydée [Fudali, 1965 ; Kress et Carmichael, 1989 ; Baucke et Duffy, 1993]. Plus la force de champ ionique du cation diminue, plus le rapport rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente [Paul et Douglas, 1965 ; Mysen et al., 1984 ; Mysen, 2006 ; Henderson et al., 1984]. La présence d'alcalins favorisera donc l'oxydation par rapport à la présence d'alcalino-terreux. Le temps

d'équilibrage du liquide va aussi jouer un rôle sur le rédox du verre obtenu : Paul et Douglas [Paul et Douglas, 1965] ont obtenu une stabilisation du rédox de silicates d'alcalins (Na et Li) au bout de 30 h, alors que le temps d'équilibrage obtenu pour des aluminosilicates de potassium n'est que de 12h [Dickenson et Hess, 1981]. Selon le système étudié l'équilibre rédox est donc atteint plus ou moins rapidement, selon la composition [Nagata et Hayashi, 2001].

### 1.2.1.2 *Le fer ferrique*

La similarité entre les charges et les rayons ioniques de  $Al^{3+}$  et de  $Fe^{3+}$  [Whittaker et Muntus, 1970] a mené à l'hypothèse que le fer ferrique et l'aluminium devaient avoir un rôle structural similaire dans les verres et les liquides silicatés. Lorsque la charge de  $Al^{3+}$  est compensée par la présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux, l'aluminium est en majorité tétracoordiné dans les verres silicatés. Si en revanche, on a un excès d'aluminium par rapport aux cations compensateurs de charge, on pourra observer de l'aluminium en coordinence 5 ou 6 [Neuville et al., 2006] et peut être aussi la formation d'oxygènes triclusters [Toplis et al., 1997a ; Iuga et al., 2005 ; Cormier et al., 2003]. Le rôle structural de  $Fe^{3+}$  semble plus complexe : on le trouve aussi bien en coordinence 4, 5 et/ou 6, l'abondance relative des différentes coordinences dépendant de la composition, de la température... Cependant, les données expérimentales disponibles semblent suggérer que la coordinence 4 est majoritaire. Dans ce cas, le  $Fe^{3+}$  est soit uniquement en coordinence 4, soit cette coordinence est majoritaire par rapport aux coordinences 5 et/ou 6.

Des études ont montré que le fer ferrique n'existait qu'en coordinence 4 dans certains verres silicatés [Kurkjian et Sigety, 1968 ; Henderson et al., 1984 ; Ramachandran et Balasubramanian, 1986 ; Magini et al., 1986 ; Calas et al., 1980], en majorité dans des silicates d'alcalins. La spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de conclure à un fer ferrique en coordinence 4 dans le verre d'acmite  $NaFeSi_2O_6$  [Greaves, 1985 ; Binsted et al., 1986] pour une distance  $d_{Fe^{3+}-O} = 1,86\text{Å}$ . Holland et al. [Holland et al., 1999] ont combiné la spectroscopie Mössbauer et la diffraction des neutrons et ont conclu à une coordinence 4 pour le fer ferrique indépendante de la teneur en fer et du rapport  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  des verres sodosilicatés étudiés. D'après une étude de spectroscopie d'absorption optique, Raman et de luminescence [Fox et al., 1982],  $Fe^{3+}$  se substitue à  $Si^{4+}$  dans des verres sodosilicatés et le nombre d'oxygènes non-pontants diminue avec l'introduction de  $Fe^{3+}$  dans le réseau. La coordinence 4 du fer ferrique est souvent associée à un rôle de formateur de réseau [Fox et al., 1982 ; Binsted et al., 1986 ; Ramachandran et Balasubramanian, 1986], responsable de la polymérisation du réseau.

Par contre, une étude d'EXAFS et de diffraction des rayons X a montré que le fer ferrique ne se trouvait qu'en coordinence 6 dans un verre sodosilicaté de composition  $0,2(Fe_2O_3)-0,8(Na_2O)-1,6(SiO_2)$ , avec  $d_{Fe^{3+}-O} = 1,96\text{Å}$  [Iwamoto et al., 1987]. Le fer ferrique en coordinence 6 est souvent considéré comme un modificateur de réseau [Dingwell et Virgo, 1987].

Cependant, il faut garder à l'esprit que la coordinence moyenne de  $\text{Fe}^{3+}$  (et de  $\text{Fe}^{2+}$ ), les proportions des différents nombres de coordinence ainsi que la distorsion des polyèdres  $\text{FeO}_x$  vont dépendre à la fois du rapport rédox et d'autres facteurs comme la composition ou la température d'élaboration. De nombreuses études ont montré que plusieurs coordinences pour le fer ferrique, par exemple les coordinences 4 et 6, coexistaient dans un même verre [Calas et Petiau, 1983 ; Greaves, 1985 ; Hannover et al., 1992]. La coordinence 4 est majoritaire dans les verres oxydés et plus le verre est réduit, plus le rapport  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}/^{[6]}\text{Fe}^{3+}$  diminue [Hirao et al., 1980 ; Mysen, 2006 ; Partzsch et al., 2004 ; Virgo et Mysen, 1985 ; Mysen et al., 1985b ; Mysen et Virgo, 1989]. Le fer ferrique tétraédrique étant mieux stabilisé par les alcalins que par les alcalino-terreux [Paul et Douglas, 1965 ; Mysen et al., 1984 ; Mysen, 2006 ; Galoisy et al., 2001], la présence d'alcalins va faire augmenter le rapport  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}/^{[6]}\text{Fe}^{3+}$  par rapport à la présence d'alcalino-terreux [Antoni et al., 2004]. Enfin, quand la teneur en alcalin ou en alcalino-terreux augmente, on a une stabilisation de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinence tétraédrique par rapport à la coordinence octaédrique [Iwamoto et al., 1978 ; Spiering et Seifert, 1985].

On trouve peu de minéraux dans lesquels  $\text{Fe}^{3+}$  est en coordinence 5. Cependant, une étude alliant spectroscopie XANES et calculs de dynamique moléculaire [Farges et al., 2004] a permis pour la première fois de mettre en évidence la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinence 5 dans un verre sodo-calcique silicaté contenant 0,2 pds% de  $\text{Fe(III)}$ . Plus récemment, le volume molaire partiel de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indépendant de la composition et égal à  $41,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , a été attribué à une coordinence moyenne de  $\text{Fe}^{3+}$  comprise entre 4,5 et 5,0 [Liu et Lange, 2006] venant confirmer les résultats de Farges et al. [Farges et al., 2004]. Les auteurs émettent l'hypothèse que  $\text{Fe}^{3+}$  se trouverait au centre d'une bipyramide triangulaire, par opposition à  $\text{Ti}^{4+}$  qui se trouve au centre d'une pyramide à base carrée.

L'augmentation de la température de transition vitreuse lors de la substitution du silicium par le fer dans des verres de composition  $0,3\text{Na}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(0,7-x)\text{SiO}_2$  a conduit à l'hypothèse que  $\text{Fe}^{3+}$  joue donc plutôt un rôle de cation intermédiaire dans la structure des verres silicatés, étant modificateur ou formateur selon la composition et les conditions de synthèse [Holland et al., 1999].

Enfin, un dernier paramètre est à prendre en compte : la température d'élaboration. En effet, une étude par spectroscopie Mössbauer a montré que plus la température de fusion d'un verre  $0,4\text{CaO}-0,4\text{SiO}_2-0,2\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmente, plus la fraction de  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique diminue [Nagata et Hayashi, 2001]. Ceci est probablement à mettre en relation avec la diminution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  lorsqu'on augmente la température d'élaboration du verre. On voit donc ici que tous les paramètres sont liés et que la modification d'un seul paramètre (composition, température de fusion, fugacité d'oxygène...) modifie les propriétés structurales du fer, aussi bien ferrique que ferreux.

### 1.2.1.3 Le fer ferreux

Les études portant sur l'environnement du fer ferreux, ont été de plus en plus nombreuses depuis une trentaine d'années. En effet,  $\text{Fe}^{2+}$  étant un constituant important des verres silicatés naturels et représentant le principal chromophore des verres technologiques, la compréhension de son rôle structural est donc indispensable, entre autres pour contrôler les propriétés optiques des verres industriels. Malgré ces nombreuses études, l'environnement du fer ferreux est toujours sujet à débat.

Il a été proposé d'après des études Mössbauer [Virgo et Mysen, 1985 ; Mysen et al., 1985b ; Mysen et Virgo, 1989 ; Spiering et Seifert, 1985 ; Gosselin et al., 1967 ; Partzsch et al., 2004], vibrationnelles [Mysen et al., 1982], d'absorption optique [Fox et al., 1982 ; Lefrère, 2002] et d'absorption X [Calas et al., 1980 ; Calas et Petiau, 1983 ; Binsted et al., 1986] que  $\text{Fe}^{2+}$  est principalement (i.e. > 90%) en coordinence octaédrique dans les verres silicatés. Dans ce cas,  $\text{Fe}^{2+}$  jouerait le rôle de modificateur ou de compensateur de charge auprès des tétraèdres  $\text{FeO}_4^{5-}$  [Dickenson et Hess, 1981].

Cependant, d'autres études révèlent la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  en coordinence faible, c'est-à-dire 4. Waychunas et al. [Waychunas et al., 1988] ont montré par spectroscopie d'absorption des rayons X la présence d'un unique site tétracoordiné dans des silicates d'alcalins  $\text{M}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_8$ . Les auteurs ont ainsi conclu à un rôle de formateur de réseau pour  $\text{Fe}^{2+}$  avec des distances  $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$  égales à 1,999 Å et 2,018 Å pour  $\text{M} = \text{K}$  et  $\text{Na}$  respectivement. D'autres études par diffraction des rayons X [Henderson et al., 1984], ou des neutrons [Holland et al., 1999 ; Johnson et al., 1999] ont permis de mettre en évidence un  $\text{Fe}^{2+}$  tétracoordiné quel que soit le rapport rédox. Dans un liquide  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , la spectroscopie des rayons X [Jackson et al., 1993] a permis de montrer que le  $\text{Fe}^{2+}$  était en coordinence 4 pour une distance  $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$  égale à  $1,98 \pm 0,02$  Å. La coordinence 4 de  $\text{Fe}^{2+}$  a été associée à un rôle de formateur de réseau [Waychunas et al., 1988 ; Jackson et al., 1993]. Mais un comportement de formateur est en contradiction avec la viscosité qui diminue quand le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente [Dingwell et Virgo, 1987 ; Dingwell, 1991 ; Liebske et al., 2003].

Il faut souligner qu'en général, plusieurs coordinences coexistent aussi pour le fer ferreux, notamment 4 et 6. C'est le cas dans un verre de silicate calcique où la spectroscopie Mössbauer montre deux populations de fer ferreux dans un verre réduit, en coordinence 4 et 6 [Alberto et al., 1996]. Des études récentes ont aussi permis de mettre en évidence la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  en coordinence 4 et 5 dans des tectites (verres naturels issus d'impact de météorites) par spectroscopie Mössbauer [Rossano et al., 1999] et par spectroscopie d'absorption des rayons X dans d'autres verres silicatés [Galoisy et al., 2001 ; Rossano et al., 2000 ; Giuli et al., 2002 ; Wilke et al., 2007]. Les résultats combinés de différentes spectroscopies suggèrent aussi la présence d'un mélange de coordinences 4 et 5 dans divers verres ferrosilicatés, la proportion des deux populations variant selon la composition [Jackson et al., 2005]. Le fer ferreux en coordinence 5 se trouverait au centre d'une bipyramide trigonale [Rossano et al., 2000 ; Farges et al., 2004].



Cependant, tout comme pour  $\text{Fe}^{3+}$ , la coordinence, et donc le rôle structural de  $\text{Fe}^{2+}$  varient avec la composition, la température de fusion, la teneur en fer et le rapport rédox. D'une part, quand la teneur en fer augmente, le fer ferreux, ainsi que le fer ferrique, passerait d'une coordinence 6 à une coordinence 4 [Bingham et al., 1999]. La spectroscopie Mössbauer a mis en évidence un changement de coordinence de  $\text{Fe}^{2+}$  qui passe d'une coordinence tétraédrique et octaédrique à basse teneur en Fe (0,2 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et verre réduit) à une coordinence octaédrique uniquement à plus forte teneur en Fe (10 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et verre oxydé). Cependant on peut se poser la question suivante : est-ce le rapport rédox ou la teneur en Fe qui va modifier la coordinence de  $\text{Fe}^{2+}$  ? La spectroscopie Mössbauer a permis à Mysen [Mysen, 2006] de pencher plutôt pour l'influence principale du rapport rédox sur la coordinence de  $\text{Fe}^{2+}$ , ce rapport dépendant lui-même de la composition. Il a ainsi montré que plus les verres sont oxydés, plus le rapport  $^{4}\text{Fe}^{2+}/^{6}\text{Fe}^{2+}$  augmente.  $\text{Fe}^{2+}$  existe en coordinence 4 dans les verres  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  contenant du fer et en coordinence 5-/6- dans les aluminosilicates d'alcalino-terreux tels que  $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  et  $\text{Mg}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ .

#### 1.2.1.4 *Le fer dans les aluminosilicates*

La substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  peut aussi affecter l'environnement structural du fer, en particulier dans les aluminosilicates d'alcalins oxydés [Mysen et Virgo, 1989]. Cet effet pourrait en partie refléter la compétition pour la compensation de charge entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  en sites tétraédriques. Quand  $\text{SiO}_2$  est substitué par  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O})$ , le rapport  $^{4}\text{Fe}^{3+}/^{6}\text{Fe}^{3+}$  augmente [Antoni et al., 2004] A revoir. Ceci est en accord avec les conclusions tirées d'études par spectroscopie Mössbauer sur des aluminosilicates de sodium, de calcium ou de magnésium [Mysen et al., 1985b,c ; Mysen et Virgo, 1989] qui ont montré que le rapport  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$  modifie les relations rédox, avec une augmentation du rapport rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  quand le rapport  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$  augmente. Les rôles structuraux de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  sont donc aussi modifiés par la substitution du silicium par l'aluminium.

Dans les aluminosilicates, le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente lorsque la force de champ ionique des cations modificateurs/compensateurs diminue, mais cette fois ci la relation n'est plus linéaire comme dans le cas des silicates ne contenant pas d'aluminium [Mysen et al., 1985b].

#### 1.2.1.5 *L'ordre à moyenne distance*

Il n'existe n'a pas d'études directes, à notre connaissance, des modifications du réseau vitreux à moyenne distance lors de l'incorporation de fer ni de la répartition du fer dans la matrice vitreuse. Mais d'après les résultats de diverses études, l'hypothèse d'une répartition non aléatoire des ions ferreux et ferriques a souvent été émise.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) couplée aux spectroscopies Mössbauer et optique a permis de montrer que la résonance à  $g'=2$  était le résultat de couplages  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  [Kurkjian et Sigety, 1968]. Virgo et Mysen [Virgo et Mysen, 1985] et

Mysen et al. [Mysen et al., 1985b], avaient émis l'hypothèse d'existence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans des sites adjacents dans des verres de silicates d'alcalins et d'alcalino-terreux réduits. La spectroscopie Mössbauer, combinée avec la spectroscopie optique, a permis de montrer une tendance à la formation de clusters de fer dans des verres  $70\text{SiO}_2.15\text{Na}_2\text{O}.15\text{CaO}$  contenant plus de 1 mol% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Bingham et al., 1999]. Les aires des doublets de  $\text{Fe}^{3+}$  et des sextuplets de  $\text{Fe}^{3+}$  des spectres Mössbauer à basse température ont permis de calculer l'abondance relative des ions ferriques ségrégués ou isolés. Cette ségrégation implique l'existence de liaisons  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ . En spectroscopie optique, ces enchaînements se manifestent par une bande de transfert de charge dans la région du visible.

Cependant, l'existence de liaisons Fe-O-Fe n'implique pas forcément une tendance du fer à la ségrégation. En effet, même si l'EXAFS combinée avec des simulations de dynamique moléculaire [Rossano et al., 2000] a permis de calculer une distance  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$  égale à 3,12 Å, caractéristique de polyèdres  $\text{FeO}_x$  partageant des arêtes, le rapport entre nombre de Fe seconds voisins de Fe et le nombre total de seconds voisins montre qu'en réalité la répartition des ions ferreux dans la matrice est homogène, et qu'on n'a donc pas de ségrégation du fer dans le verre  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  considéré.

Le *tableau 1.2.2.3.a.* présente les longueurs de liaison Fe-O pour les deux états de valence et les différentes coordinences recensées dans la littérature.

| Composition   | T(K)  | Méthode              | Liaison   | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ | CN                 | $d_{\text{T-O}}$ (Å) | Référence             |
|---|-------|----------------------|-----------|---|--------------------|----------------------|-----------------------|
| $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$   | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(III)-O | -                                       | 4                  | 1,87                 | Brown et al. 1987     |
|   |       | X-ray Diff           | T-O       | 91,2                                    | 4                  | 1,7                  | Henderson et al. 1984 |
| $\text{KFeSi}_3\text{O}_8$  | 298   | X-ray Diff           | T-O       | 0,98                                    | 4                  | 1,7                  | Henderson et al. 1984 |
| $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$   | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(III)-O | -                                       | 4                  | 1,86                 | Greaves 1985          |
| $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$   | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(III)-O | 0,9                                     | 4                  | 1,86                 | Binsted et al. 1986   |
| $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$   | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(III)-O | 0,8                                     | $2/3$ Td+ $1/3$ Oh | 1,92                 | Binsted et al. 1986   |
| $\text{CaFeSiO}_4$  | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(III)-O | 0,9                                     | $2/3$ Td+ $1/3$ Oh | 1,92                 | Binsted et al. 1986   |
| $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, 6\% \text{Fe}$                   | 298 ? | Fe-EXAFS             | Fe(III)-O | -                                       | 4                  | 1,91                 | Calas et al. 1980     |
| $0,3\text{Na}_2\text{O}-0,05\text{Fe}_2\text{O}_3-0,65\text{SiO}_2$ | 298   | Neutron Diff         | Fe(III)-O | 89                                      | 5,1                | 1,955                | Holland et al. 1999   |
| $0,3\text{Na}_2\text{O}-0,2\text{Fe}_2\text{O}_3-0,5\text{SiO}_2$   | 298   | Neutron Diff         | Fe(III)-O | 97                                      | 4                  | 1,885                | Holland et al. 1999   |
| $0,2\text{Fe}_2\text{O}_3-0,8(\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2)$   | 298 ? | Fe-EXAFS, X-ray Diff | Fe(III)-O | -                                       | 6                  | 1,96                 | Iwamoto et al. 1987   |
| $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_4$                        | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 4 à 5              | 2,04                 | Jackson (1991)        |
| $\text{MnFeSiO}_4$  | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 4 à 5              | 2,04                 | Jackson (1991)        |
| $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{SiO}_4$                        | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 4 à 5              | 2,04                 | Jackson (1991)        |
| $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$   | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 5                  | 2,06                 | Jackson (1991)        |
| $\text{FeMgSiO}_4$  | 298   | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 4 à 5              | 2,04                 | Jackson (1991)        |
| $\text{FeCaSiO}_4$  | 1525  | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 4                  | 1,95                 | Jackson et al. (1991) |
| $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$                    | 1585  | Fe-EXAFS             | Fe(II)-O  | -                                       | 6                  | 2,1                  | Jackson et al. (1991) |

| Composition  | T(K)  | Méthode        | Liaison  | Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub> | CN   | d <sub>T-O</sub> (Å) | Référence             |
|--|-------|----------------|----------|-------------------------------------|------|----------------------|-----------------------|
| Na <sub>1,9</sub> Fe <sub>0,9</sub> Si <sub>3,1</sub> O <sub>8</sub>   | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,075                               | 3,29 | 2,018                | Waychunas et al. 1988 |
|  | 1123  | Fe-EXAFS       |          | 0,075                               | 3,19 | 1,937                |                       |
| K <sub>1,7</sub> Fe <sub>0,8</sub> Si <sub>3,2</sub> O <sub>8</sub>  | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,045                               | 4,05 | 1,999                | Waychunas et al. 1988 |
|  | 1173  | Fe-EXAFS       |          | 0,045                               | 5,01 | 1,937                |                       |
| tectites   | 298 ? | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | -                                   | 4,5  | 2                    | Giuli et al. 2002     |
| CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 10    | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | -                                   | 3,9  | 1,99                 | Rossano et al. 2000   |
|  |       | MD simulations | Fe(II)-O | -                                   | 4,3  | 2                    | Rossano et al. 2000   |
| Na <sub>1,08</sub> Fe <sub>1,17</sub> Si <sub>3,13</sub> O <sub>8</sub> (NA1)  | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | < 0,1                               | 3,9  | 1,97                 | Jackson et al., 2005  |
| Na <sub>1,09</sub> Ca <sub>0,51</sub> Fe <sub>0,72</sub> Si <sub>3,10</sub> O <sub>8</sub> (NC2)                                       | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | < 0,1                               | 4,5  | 2,02                 | Jackson et al., 2005  |
| Na <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,92</sub> Fe <sub>0,24</sub> Si <sub>3,17</sub> O <sub>8</sub> (NC1)                                       | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | < 0,1                               | 5,0  | 2,06                 | Jackson et al., 2005  |
| Na <sub>0,29</sub> Mg <sub>0,53</sub> Ca <sub>0,52</sub> Fe <sub>0,56</sub> Al <sub>0,91</sub> Si <sub>2,44</sub> O <sub>8</sub> (BAS) | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | < 0,1                               | 5,1  | 2,07                 | Jackson et al., 2005  |
| Rb <sub>2</sub> FeSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (RB2)   | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,22                                | 4,3  | 2,00                 | Jackson et al., 2005  |
| Li <sub>2</sub> FeSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (LI2)   | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | < 0,1                               | 4,7  | 2,03                 | Jackson et al., 2005  |
| aluminosilicates hydratés NNO+4,4  | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,23                                | 4,8  | 2,05                 | Wilke et al. 2006     |
| aluminosilicates hydratés NNO+2,7 <sub>1</sub> NQ  | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,2                                 | 6    | 2,14                 | Wilke et al. 2006     |
| aluminosilicates hydratés NNO+2,7 RQ   | 298   | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,23                                | 5    | 2,11                 | Wilke et al. 2006     |
| Ca <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 298 ? | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0                                   | 6    | 2,07                 | Calas et al. 1980     |
| verre basaltique   | 298 ? | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,2                                 | 6    | 2,05                 | Calas et al. 1980     |
| verre pantelleritique  | 298 ? | Fe-EXAFS       | Fe(II)-O | 0,25                                | 6    | 2,04                 | Calas et al. 1980     |

**Tableau 1.2.2.3.a.** *Coordinences et distances Fe-O recensées dans la littérature. Les – signifient que les grandeurs ne sont pas précisées dans les articles. Pour la température, on suppose que les études ont été menées à température ambiante quand il n’y a pas de précision. Remarque : Il faudrait rajouter 0,04 Å aux distances trouvées par Waychunas et al., 1988 pour tenir compte des effets d’anharmonicité [Brown et al., 1985 ; Jackson et al., 2005]. Les références Jackson, 1991, Jackson et al., 1991 et Brown et al., 1987 proviennent de Brown et al., 1995.*

On pourrait résumer le tableau précédent ainsi (**tableau 1.2.2.3.b**) :

|                     | coordinance 4 | coordinance 5 | coordinance 6 |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|
| Fe <sup>2+</sup> -O | 1,99 Å        | 2,06 Å        | 2,14 Å        |
| Fe <sup>3+</sup> -O | 1,85 Å        | 1,94 Å        | 2,00 Å        |

**Tableau 1.2.2.3.b.** *Distances Fe-O caractéristiques pour Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en coordinences 4, 5 et 6 dans des verres [Brown et al., 1995].*

## 1.2.2 PROPRIETES/UTILISATIONS DES VERRES CONTENANT DU FER

Nous venons de voir que le fer, en tant qu'espèce multivalente a des rôles structuraux différents selon son état d'oxydation et sa coordinence. De très nombreuses propriétés des verres et des liquides vont donc être modifiées par la présence du fer, sous ses deux degrés d'oxydation, et ces propriétés vont en général dépendre à la fois de la coordinence des cations du fer et du rédox des verres.

### Coloration

Présent dans les matières premières, le fer est la principale impureté colorante des verres technologiques, et même une faible quantité peut conduire à des colorations intenses. L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  présente un caractère absorbant majoritairement dans le domaine infrarouge alors que le  $\text{Fe}^{3+}$  absorbe principalement dans l'ultraviolet. Ainsi, la couleur des verres contenant du fer en faible concentration pourra varier du bleu-vert au jaune-marron en fonction de la teneur relative en fer ferreux et ferrique [Lefrère, 2002 ; Mysen et Virgo, 1978].  $\text{Fe}^{3+}$  est utilisé pour contrôler la transmission des rayons UV et les transferts d'énergie dans les vitrages automobiles ou d'habitation pour protéger les intérieurs et limiter la transmission de chaleur. Peu de données existent sur les propriétés optiques des verres concentrés en fer.

### Viscosité

La viscosité est une propriété liée à la structure même du silicate fondu et à son degré de polymérisation, ce dernier étant dépendant du rédox. Lorsqu'on substitue Fe à Si dans un sodosilicate ou Fe à Al dans un aluminosilicate, on observe une diminution de la viscosité [Dingwell et Virgo, 1988]. Par contre si on ajoute Fe dans un liquide dépolymérisé, du type  $\text{CaO-SiO}_2$ , on observe tout d'abord une augmentation de la viscosité qui diminue ensuite si on continue d'ajouter Fe [Mysen et al., 1985c]. Au contraire, lors de l'ajout d' $\text{Al}^{3+}$ , la viscosité augmente de façon continue et est supérieure à celle des ferrisilicates. On retrouve ici l'effet de la différence entre les forces de liaison Al-O et  $\text{Fe-O}^2$ . De plus, à teneur en fer constante, la viscosité diminue lors de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , jusqu'à une certaine valeur de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  en dessous de laquelle la viscosité ne varie plus [Dingwell et Virgo, 1987 ; Liebske et al., 2003 ; Dingwell, 1991]. La relation entre la viscosité et le rapport rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  n'est pas linéaire. Ces observations sont souvent attribuées aux différents rôles structuraux de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , à savoir formateur et modificateur, respectivement. Ainsi une oxydation aurait tendance à provoquer une polymérisation du réseau et ainsi à augmenter la viscosité.

On retrouve toujours l'influence de la composition dans ces propriétés. Par exemple, dans les aluminosilicates, l'influence de Fe sera différente selon qu'on se place dans des compositions peralcalines ( $\text{Na/Al} > 1$ ) ou peralumineuses ( $\text{Al/Na} > 1$ ) [Webb, 2005]. Dans les compositions peralumineuses, la charge de  $\text{Fe}^{3+}$  ne pourra pas être compensée, ce qui va favoriser une réduction du fer et donc une diminution de viscosité par rapport aux compositions peralcalines. Il faut donc toujours garder à l'esprit qu'une propriété observée

---

<sup>2</sup> Les liaisons  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  étant généralement plus longues que les liaisons  $\text{Al}^{3+}\text{-O}$ , la force des liaisons  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  en plus faible que la force des liaisons  $\text{Al}^{3+}\text{-O}$  selon le critère de Dietzel [Dietzel, 1942].

pour une ou même plusieurs gammes de compositions n'est peut-être pas généralisable à tous les mélanges silicatés.

#### Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des verres contenant du fer sont souvent associées à la présence de clusters ou de cristaux possédant des propriétés magnétiques au sein de ces verres [Bukrey et al., 1974 ; O'Horo et Levy, 1978 ; Schmidbauer et al., 1986].

#### Propriétés thermiques

On retrouve ici les propriétés d'absorption des ions du fer dans les différents domaines d'énergie. En effet, le fer ferreux, absorbant dans le domaine de l'infrarouge, permet de bloquer une partie des transferts énergétiques. Selon la composition du silicate, l'efficacité de ces verres « athermiques » pourra être améliorée [Lefrère, 2002]. Cette propriété est utilisée pour les vitrages automobiles afin de limiter les transferts d'énergie et permettre des économies d'énergie [Uchino et al., 2000].

Un autre aspect des propriétés thermiques concerne les déterminations expérimentales de chaleur spécifique des verres et des liquides. Ces études ont été assez peu nombreuses. On peut cependant citer le travail de Lange et Navrotsky [Lange et Navrotsky, 1992] et de Tangeman et Lange [Tangeman et Lange, 1998]. Mais l'influence précise de  $Fe^{3+}$  sur la capacité calorifique reste à déterminer en fonction de la température et de la composition.

#### Durabilité chimique, résistance à la corrosion

L'ajout de fer permet d'améliorer la durabilité chimique et la résistance à l'altération de verres de différentes compositions. Nous allons en voir quelques exemples ci-dessous.

Paul et Zaman [Paul et Zaman, 1978] ont montré que l'ajout de  $Fe_2O_3$  et de  $Al_2O_3$  dans des verres sodosilicatés permettait d'améliorer leur durabilité chimique, la stabilisation par l'aluminium étant plus efficace que celle par le fer. On peut mettre ce résultat en relation avec le rôle de formateur joué par  $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$  qui « stabilisent »  $Na^+$  dans un rôle de compensateur de charge, renforçant ainsi le réseau silicaté et diminuant donc son altérabilité.

L'ajout de fortes teneurs de Fe dans des verres phosphatés (verres binaires  $Fe_2O_3-P_2O_5$ ) augmente leur durabilité chimique sans augmenter leur point de fusion ou leur viscosité [Karabulut et al., 2000 a et b]. Dans ces verres, le fer est oxydé ( $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 65$  à  $85\%$ ) et a une coordinence moyenne proche de 5. Ces verres possèdent des propriétés intéressantes comme de faibles températures de fusion ( $1100^\circ C$ ), leur bonne capacité d'incorporation (jusqu'à 40 pds%) de certains types de déchets peu solubles dans les borosilicates sans affecter de façon significative leur durabilité chimique et enfin, leur durabilité chimique et celle de leurs équivalents cristallins sont comparables, voire meilleures que celle de nombreux borosilicates. Ils ont donc été pressentis comme alternative à l'utilisation des verres borosilicatés dans le confinement des déchets mais la moins bonne connaissance des propriétés des verres phosphatés a fait que leur utilisation a été abandonnée.

La vitrification est aussi utilisée pour stabiliser des déchets industriels riches en fer et en plomb. Lors de la vitrification, le fer ferrique joue le rôle de formateur de réseau, contribuant ainsi à assurer l'intégrité structurale de la matrice vitreuse. Après traitement thermique de ces

déchets vitrifiés, on observe la formation de phases cristallines contenant du fer et du plomb. La formation d'hématite lors de cette dévitrification conduit à une déstabilisation de la matrice vitreuse (privée de ses formateurs) qui facilite ainsi le lessivage du plomb [Kehagias et al., 2006].

#### Propriétés électriques

Dans les verres contenant du fer, la conduction électrique se fait par sauts d'électrons entre les deux degrés d'oxydation du fer [Mandal et Gosh, 1996 ; Mogus-Milankovic et al., 2007]. Il est donc nécessaire que le fer ferrique et le fer ferreux se trouvent dans des sites adjacents pour que cette conduction électronique ait lieu. À plus haute température, la conduction est de type ionique.

#### Nucléation, cristallisation

La concentration en Fe et son état redox ont une influence importante sur la cristallisation des verres aluminosilicatés [Sorensen et al., 2005]. Dans certains cas, la dévitrification est volontaire car elle permet d'améliorer les propriétés du verre (notamment mécaniques), mais dans d'autres cas, elle entraîne une dégradation des propriétés, c'est pourquoi il est nécessaire de comprendre les mécanismes qu'elle met en jeu pour mieux la contrôler. La présence de  $Fe^{2+}$  provoque une cristallisation plus rapide et plus importante que celle de  $Fe^{3+}$  [Karamanov et al., 2000 ; Sorensen et al., 2005]. Ceci est à mettre en relation avec le rôle de modificateur associé à  $Fe^{2+}$  qui va pouvoir diffuser pour alimenter la cristallisation alors que le fer ferrique est moins mobile s'il joue le rôle de formateur de réseau. Selon Sorensen et al. c'est le redox qui contrôle les premiers stades de la cristallisation ainsi que la morphologie des cristaux formés.

Lors de la cristallisation de verres contenant du fer, les cristaux produits contiennent généralement du fer. Dans la plupart des cas on a cristallisation d'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) ou de magnétite  $Fe_3O_4$  [Karamanov et al., 2000 ; Sorensen et al., 2005 ; Pinakidou et al., 2007 ; Woltz et Rüssel, 2004 ; Kehagias et al., 2006], ce qui provoque l'appauvrissement en fer du verre résiduel et peut le fragiliser à cause du départ des formateurs  $Fe^{3+}$  [Kehagias et al., 2006].

RESUME: De nombreuses études ont été effectuées pour comprendre le rôle structural du fer. Certains auteurs attribuent à  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  en coordinence 4 le rôle de formateur de réseau, d'autres observent ces espèces en coordinence 6 et leur attribuent alors un rôle de modificateur ou de compensateur de charge. Dans les coordinences intermédiaires (mélanges de coordinences et/ou coordinence 5) on estime que le fer ne jouera pas le rôle de formateur de réseau. L'environnement local du fer, aux deux degrés d'oxydation, reste donc sujet à débat. De plus, l'organisation à moyenne distance est encore mal comprise et a été le sujet de très peu d'études. Nous proposons donc de combiner différentes techniques comme la spectroscopie Mössbauer, la diffraction des neutrons couplée à la substitution isotopique et à des simulations structurales pour tenter de mieux comprendre l'organisation structurale autour du fer ferrique et ferreux et l'effet de la substitution du fer ferrique par  $Al^{3+}$  sur la structure à la fois locale et à moyenne distance.

### 1.3 OUTILS POUR L'ETUDE STRUCTURALE

De très nombreuses techniques sont disponibles pour étudier la structure des verres. Ces différentes techniques vont permettre à leur utilisateur d'avoir accès à diverses informations, comme la coordinence, les distances interatomiques, le type d'oxygènes (par exemple pontants ou non-pontants) entourant les cations, la polymérisation du réseau (anneaux, espèces  $Q^n$ ), la distribution des cations et des anions dans la structure...

La résonance magnétique nucléaire (RMN) ou les spectroscopies vibrationnelles (Infrarouge ou Raman) donneront par exemple accès à une information principalement locale mais nous avons aussi vu qu'elles étaient sensibles à l'organisation à moyenne distance (à travers la détermination des espèces  $Q^n$  notamment). D'autres techniques, comme la diffraction des rayons X et des neutrons permettront de connaître directement les distances interatomiques et donc d'avoir accès à l'arrangement des atomes aussi bien à courte qu'à moyenne distance. La spectroscopie Mössbauer, tout comme la spectroscopie d'absorption des rayons X, nous permettra de sonder sélectivement l'élément qui nous intéresse, ici le fer. On pourra déterminer son degré d'oxydation et sa coordinence mais aussi éventuellement obtenir une information à moyenne distance avec la présence de seconds voisins en EXAFS, dans les cas favorables, ou bien l'élargissement des spectres Mössbauer qui pourrait être le signe d'interactions magnétiques entre atomes de fer dans la structure.

#### 1.3.1 DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES RAYONS X

Les méthodes de diffraction de neutrons et de rayons X sondent la structure atomique des matériaux. Appliquées aux cristaux, elles permettent la connaissance complète de la structure via les positions atomiques, le groupe d'espace et les différents éléments de symétrie. Appliquées aux amorphes, elles donnent une vue globale de la structure moyenne à toutes les échelles grâce aux fonctions de corrélations, fonctions à une dimension reflétant la structure tridimensionnelle du réseau. Ces techniques ont été utilisées très tôt pour caractériser des systèmes « simples » [Warren et al., 1936 ; Mozzi et Warren, 1969 ; Lorch, 1969]. Ces méthodes de diffraction viennent donc compléter les méthodes spectroscopiques qui sont souvent limitées à des déterminations de structure locale ou de propriétés y étant liées (comme les propriétés optiques ou la viscosité...). Cependant, pour les matériaux multicomposants, le recouvrement des contributions des différentes distributions de paires est un handicap pour accéder à une connaissance de la structure à moyenne distance ainsi qu'à l'environnement d'éléments peu diffusants.

La diffraction anormale des rayons X et la diffraction des neutrons avec substitution isotopique sont des méthodes chimiquement sélectives, comme la spectroscopie d'absorption des rayons X, et elles permettent de sonder la structure sur de plus grandes distances et avec une plus grande précision [Cormier et al., 1996]. La diffraction anormale des rayons X (Anomalous Wide Angles X-ray Scattering, AWAXS) repose sur la variation du facteur de diffusion atomique pour des énergies proches du seuil d'absorption de l'élément considéré. La mesure de la diffraction des rayons X par un même verre à deux énergies différentes puis la

différence entre les spectres ainsi obtenus permet de limiter l'information à l'environnement autour de l'élément considéré. Une étude sur des verres de strontium silicatés et aluminosilicatés [Creux et al., 1995] a ainsi permis de montrer que le strontium avait un environnement et une distribution différents selon qu'il jouait le rôle de compensateur de charge dans l'aluminosilicate ou de modificateur dans le verre silicaté. La diffraction des neutrons avec substitution isotopique (Neutron Scattering with Isotopic Substitution, NSIS) repose sur le contraste qui peut exister entre les longueurs de diffusion des neutrons de deux isotopes d'un élément. Elle a permis de montrer que les cations modificateur avaient en réalité un environnement local bien défini et qu'ils n'étaient pas répartis de façon aléatoire dans la matrice vitreuse [Cormier et al., 2001], résultats en accord avec le modèle de réseau aléatoire modifié.

### **1.3.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X**

Comme nous l'avons dit précédemment, la spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) est une sonde locale de la structure autour de l'élément absorbeur. Les deux régions du seuil et après seuil nous permettront d'avoir accès à deux types d'information. Le seuil d'absorption, le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ainsi que les structures situées dans le pré-seuil (aussi appelées pré-pics) donnent une information sur le degré d'oxydation et sur la géométrie du site de l'élément sondé [Calas et al., 1987 ; Farges et al., 1996 ; Galois et al. 2001]. Quant à la coordinence et aux distances interatomiques entre l'atome sondé et ses premiers voisins, elles seront accessibles par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [Greaves et al., 1981 ; Calas et Petiau, 1983 ; Binsted et al., 1986]. Mais cette spectroscopie n'apporte généralement qu'une information à courte distance. Il est en effet très délicat d'extraire des informations au-delà de la première sphère de coordinence. Cependant, contrairement à la diffusion des rayons X ou des neutrons, la XAS est très sensible même à de très faibles concentrations en élément sondé. On pourra donc étudier des échantillons très dilués (jusqu'à des concentrations d'atome absorbeur de l'ordre de quelques ppm), par exemple des échantillons naturels ou en faibles quantités.

### **1.3.3 SIMULATIONS STRUCTURALES**

Malgré le développement de toutes ces techniques expérimentales, notre représentation de la structure des verres d'oxyde reste partielle. À l'éventail des techniques expérimentales s'ajoutent les possibilités de modélisation structurale par Dynamique Moléculaire, par les méthodes Monte Carlo et Monte Carlo inverse (Reverse Monte Carlo, RMC) ou par la méthode « Empirical Potential Structure Refinement » (EPSR). Ces méthodes permettent de développer des modèles de structures, donnant ainsi la possibilité de mieux comprendre et d'interpréter plus finement les données expérimentales.



La modélisation de la structure des matériaux par les méthodes de Dynamique Moléculaire et par la méthode Monte Carlo est basée sur la définition de potentiels interatomiques pour modéliser les interactions entre atomes dans la structure. La dynamique moléculaire permet de suivre, dans le temps et en fonction de la température, les mouvements d'un ensemble d'atomes interagissant au moyen d'un potentiel donné. On obtient ainsi des informations sur la dynamique du liquide, sur le comportement lors de la transition vitreuse ou encore sur la structure. La méthode Monte Carlo consiste à trouver une configuration atomique qui minimise l'énergie du système, elle requiert donc, comme la dynamique moléculaire, la connaissance des potentiels interatomiques pouvant décrire les liaisons chimiques dans le système considéré. Dans ces deux méthodes, la détermination des potentiels est difficile. La méthode Monte Carlo a été assez peu utilisée mais a inspiré la méthode Monte Carlo inverse.

La méthode RMC ainsi que la méthode EPSR sont des méthodes d'ajustement des données expérimentales, d'où leur caractère dit « inverse ». Elles consistent à déplacer aléatoirement un grand nombre d'atomes de manière à reproduire le plus fidèlement possible les données expérimentales. Le paramètre commun aux deux méthodes régissant le mouvement des atomes est donc la minimisation de la différence entre les grandeurs expérimentales et les grandeurs calculées. Dans la méthode RMC, les mouvements des atomes sont régis par des contraintes de sphères semi dures pour prévenir une interpénétration des atomes dans la structure. Dans la méthode EPSR, les mouvements des atomes sont contraints par un potentiel interatomique de référence (de type Lennard Jones-Coulomb pour représenter les répulsions à courtes distances et les attractions à plus longue distance). Le programme EPSR va affiner, en plus des positions atomiques, ce potentiel interatomique initial au cours de la simulation en introduisant un potentiel empirique de façon à mieux reproduire les données expérimentales. Les deux méthodes permettent donc de proposer une structure tridimensionnelle cohérente avec l'expérience (dans la limite des erreurs expérimentales) et qui répond aux contraintes élémentaires de densité et de distances minimales entre les atomes. Dans la méthode EPSR, les interactions entre atomes sont définies de façon plus « douce » que dans RMC en raison du recours à la définition de potentiels interatomiques. EPSR fait des hypothèses sur les distances de moindre approche via la définition du potentiel de référence, les contraintes de répulsion à courte distance ne sont donc pas dures comme dans le cas de RMC.

### 1.3.4 SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

L'effet Mössbauer est l'absorption et l'émission sans recul de rayonnement  $\gamma$  par un noyau spécifique dans un solide. Cette spectroscopie permet d'étudier l'environnement atomique local autour de ce noyau. L'isotope 57 du fer est un noyau très étudié en spectroscopie Mössbauer pour de nombreuses raisons :

- la demi-vie de son parent commun, le  $^{57}\text{Co}$ , est relativement longue (270 jours)
- la largeur naturelle de la raie d'émission des rayons  $\gamma$  est faible (0,097 mm/s)
- les fractions sans recul sont en général grandes à température ambiante

- la section efficace d'absorption est suffisamment grande pour obtenir des spectres même pour des absorbeurs à faible concentration en fer
- le fer est l'élément de transition le plus abondant et son isotope actif en spectroscopie Mössbauer (le  $^{57}\text{Fe}$ ) représente 2,17% du fer « naturel »

Elle constitue une sonde de l'organisation à courte distance qui est sensible aux deux premières couches de coordination (au maximum), mais son extrême sensibilité en énergie permet de détecter des modifications très fines de l'environnement atomique. Les paramètres hyperfins calculés d'après les spectres Mössbauer vont nous permettre d'avoir accès au rédox, aux coordinences moyennes, à la distorsion des sites et à certaines propriétés magnétiques. Après sa découverte [Mössbauer, 1958], l'effet Mössbauer s'est très rapidement imposé pour étudier le rédox et la coordinence du fer aussi bien dans des minéraux que dans des verres [Gosselin et al., 1967 ; Kurkjian, 1968]. Depuis, les outils de traitement des spectres se sont affinés pour tenir compte de la distribution de sites dans les matériaux amorphes [Levitz et al., 1980 ; Alberto et al., 1996 ; Lagarec et Rancourt, 1997]. Aujourd'hui la spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  est devenue incontournable pour l'étude du fer aussi bien dans les minéraux que dans les matériaux amorphes. Elle a permis, entre autres, de mettre en évidence des coordinences particulières, comme la coordinence 5 pour le fer ferreux dans des tectites [Rossano et al., 1999]. Elle permet aussi de suivre l'évolution de l'environnement des deux degrés d'oxydation de Fe en fonction de la composition ou de la pression sur des verres densifiés permanents [Mysen et Virgo, 1978 ; Mysen, 2006]. De plus l'utilisation d'une source ponctuelle (*milliprobe*) permet de suivre les variations de l'environnement local autour du fer à haute pression *in situ* [McCammon, 1994]. Mais à notre connaissance de telles études *in situ* n'ont pas encore été menées sur des verres.



## CHAPITRE 2 : ECHANTILLONS ETUDIÉS, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

Nous avons choisi de travailler le long du joint  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . En effet, la première composition est connue comme exemple de verre silicaté à charpente tridimensionnelle, dérivée de la structure de la silice. En étudiant ce joint, notre but est de comparer les rôles structuraux de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Le fer ferrique va-t-il se comporter en formateur de réseau comme  $\text{Al}^{3+}$  et renforcer le réseau silicaté ou bien va-t-il jouer le rôle de modificateur et entraîner une dépolymérisation du réseau silicaté ?

L'étude structurale de ces verres nous permettra d'avoir accès à la coordinence précise du fer, et notamment du fer ferrique, et à la répartition des cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Nous pourrons ainsi comparer les comportements structuraux de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Al}^{3+}$  et relier ces observations à des propriétés structurales, comme la viscosité par exemple.

Les compositions ont été choisies dans le domaine subalumineux de façon à :

- Stabiliser le fer sous sa forme  $\text{Fe}^{3+}$
- D'un point de vue structural, à stabiliser l'aluminium, et éventuellement  $\text{Fe}^{3+}$ , dans une position de formateur de réseau.

### 2.1 SYNTHÈSE

Sept verres ont été synthétisés entre les deux pôles  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  et  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Tous ces verres ont été synthétisés rigoureusement dans les mêmes conditions afin de s'affranchir de l'influence des conditions de synthèse (température ou temps d'équilibrage entre autres) sur le rapport rédox et sur la structure des verres. La pesée, la décarbonatation, les cycles de broyage-fusion et pour terminer la trempe ont donc été faits selon le même protocole pour tous les échantillons.

Les verres ont été préparés à partir de poudres commerciales d'oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les oxydes de silice, de fer et d'aluminium ont tout d'abord été séchés à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  et le carbonate de sodium à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  afin de ne pas fausser la stoechiométrie des compositions. Même s'ils sont peu hygroscopiques, ces oxydes et carbonates « séchés » ont ensuite été conservés dans un dessiccateur pour éviter toute absorption d'eau. De l'oxyde de fer enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  à 95,86% (**tableau 2.1.**) a été utilisé pour le verre noté NFS-57 (de composition  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) qui a été utilisé pour l'expérience de substitution isotopique en diffraction des neutrons.

| isotope          | Abondance (%) |
|------------------|---------------|
| $^{54}\text{Fe}$ | 0,02          |
| $^{56}\text{Fe}$ | 3,34          |
| $^{57}\text{Fe}$ | 95,86         |
| $^{58}\text{Fe}$ | 0,78          |

**Tableau 2.1.** Composition isotopique en fer de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enrichi en  $^{57}\text{Fe}$ .

Pour les expériences de diffraction de neutrons 5 g de verre environs sont nécessaires, nous avons synthétisé environs 7g de chaque verre. On a pesé les quantités requises d'oxydes pour respecter la bonne stoechiométrie. Les poudres ont ensuite été broyées et mélangées sous éthanol dans un mortier en agate. Le mélange a ensuite été versé dans le creuset en platine dans lequel on fait la fusion par la suite. Après évaporation de l'éthanol dans une étuve à 70°C, le mélange d'oxydes à été mis à décarbonater pendant une nuit à 750°C. Une pesée avant et après chauffage nous a permis de vérifier que la décarbonatation était achevée.

Le mélange a ensuite été porté à 1100°C, deux heures plus tard la température a été augmentée à 1300°C pendant deux heures et enfin à 1450°C pendant une demi-heure. Nous avons procédé par paliers pour éviter que le mélange ne mousse trop dans le creuset et déborde et pour atteindre un équilibre rédox du fer. De plus nous n'avons laissé les mélanges à 1450°C qu'une demi-heure pour éviter l'évaporation du sodium qui est plus volatile, cependant la montée à cette température était nécessaire pour s'assurer d'une bonne fusion du mélange.

Les liquides silicatés ont ensuite été trempés en plongeant rapidement le fond du creuset de platine dans l'eau froide. Le verre obtenu est ensuite broyé une nouvelle fois sous éthanol, puis refondu. Ces verres ont une très grande viscosité, pour s'assurer d'une bonne homogénéité chimique il a donc été nécessaire de faire trois cycles broyage-fusion.

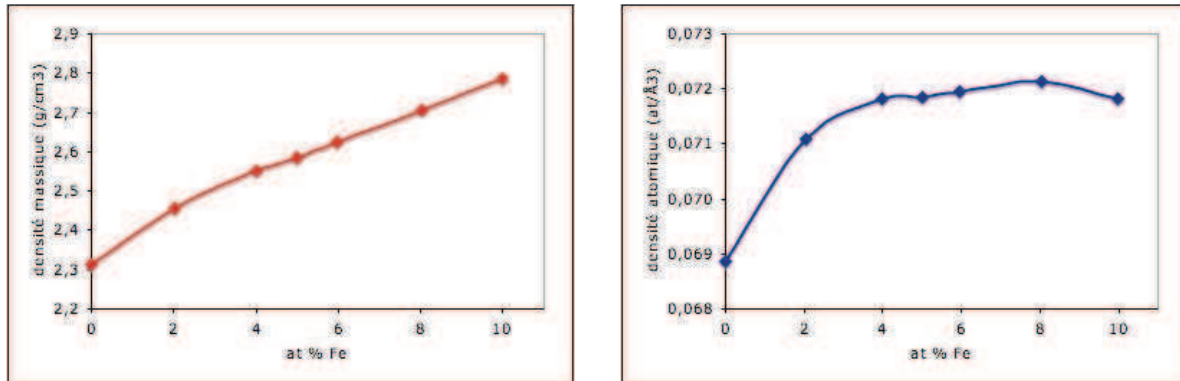
À l'issue de ces trois cycles, et même s'ils ne sont pas très hygroscopiques, les verres ont été conservés dans un dessiccateur jusqu'à l'expérience de diffraction des neutrons pour éviter toute présence d'hydrogène qui pourrait fortement perturber les spectres de diffraction de neutrons, cet élément étant très absorbant.

Tous les verres contenant du fer sont noirs (en réalité marron très foncé) et exempts de bulles. Celui ne contenant que de l'aluminium,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , est incolore et encore plus visqueux que les autres, il présente de nombreuses bulles que nous n'avons pas pu éliminer même en augmentant la température de fusion à 1600°C lors du dernier palier.

## 2.2 CARACTERISATION

### 2.2.1 DENSITE

La densité des échantillons a été déterminée grâce à la méthode d'Archimède en utilisant le toluène comme solvant de référence (*figure 2.2.1*). Brièvement, la densité de l'échantillon est calculée à partir de la masse de l'échantillon dans l'air et dans le toluène et de la température du bain.



*Figure 2.2.1. Variation de la densité en fonction de la composition des verres. A gauche, densité massique en g/cm<sup>3</sup>, à droite, densité atomique en g/Å<sup>3</sup>.*

La densité (en g/cm<sup>3</sup>) augmente avec la teneur en fer. En effet, les rayons ioniques de Al<sup>3+</sup> et de Fe<sup>3+</sup> sont comparables (0,51 Å et 0,64 Å respectivement) et Fe est presque deux fois plus lourd que Al ( $M_{Al} = 26,98$  g/mol et  $M_{Fe} = 55,85$  g/mol). Lors de la substitution de Al<sup>3+</sup> par Fe<sup>3+</sup>, le réseau ne sera donc que peu dilaté pour une masse plus grande, ce qui explique le fait que la densité augmente.

Cependant on remarque qu'après une brusque augmentation lors des deux premiers ajouts de Fe, la densité atomique se stabilise autour de 0.072 at/Å<sup>3</sup>. On a donc une compaction du réseau lors des deux premiers ajouts de Fe, le nombre d'atomes par unité de volume augmente puis se stabilise lorsqu'on continue la substitution fer-aluminium.

### 2.2.2 COMPOSITION CHIMIQUE : MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les compositions réelles ont été analysées à l'aide de la microsonde SX100 du service Camparis (Jussieu, M. Fialin) (*tableau 2.2.2.a*). Les compositions théoriques sont données dans le *tableau 2.2.2.b*. Les échantillons ont tout d'abord été enrobés dans une bague de résine polymère puis polis afin de donner aux échantillons un bon état de surface. Les bagues sont ensuite métallisées par un dépôt de graphite pour les rendre conductrices et éviter toute accumulation de charge à la surface lors de l'analyse.

Les analyses chimiques nécessitent dans un premier temps une calibration réalisée à l'aide de standards. La composition de chaque échantillon est moyennée sur une dizaine de

points analysés. Ceci permet en particulier de vérifier l'homogénéité des échantillons. De plus, il est important de porter une attention particulière au choix des zones analysées : il faut les choisir sans bulles, sans rayures, sans défauts de surface... Il faut aussi utiliser des conditions de faisceau « douces » :  $I = 30$  nA,  $U = 15$  kV,  $\varnothing = 30$   $\mu$ m. En effet, les alcalins peuvent migrer sous le faisceau lors de l'analyse et diminuer la précision des mesures.

| Echantillon | Si<br>(at%) | Fe<br>(at%) | Al<br>(at%) | Na<br>(at%) | O<br>(at%) | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Densité<br>(at/Å <sup>3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|
| NAS         | 19,77       | 0,00        | 10,17       | 10,18       | 59,88      | 2,312±0,020                     | 0,0689                          |
| NFA 03.13   | 19,89       | 2,08        | 8,09        | 9,94        | 60,00      | 2,458±0,022                     | 0,0711                          |
| NFA 06.10   | 19,72       | 4,07        | 6,10        | 10,28       | 59,83      | 2,553±0,003                     | 0,0718                          |
| NFA 08.08   | 19,90       | 5,04        | 5,04        | 10,06       | 59,96      | 2,586±0,009                     | 0,0718                          |
| NFA 10.06   | 19,84       | 6,03        | 4,07        | 10,15       | 59,91      | 2,624±0,003                     | 0,0719                          |
| NFA 13.03   | 19,82       | 8,16        | 2,00        | 10,10       | 59,92      | 2,706±0,006                     | 0,0721                          |
| NFS-nat     | 20,40       | 10,34       | 0,00        | 9,66        | 59,57      | 2,788±0,004                     | 0,0721                          |
| NFS-57      | 19,72       | 10,04       | 0,00        | 10,46       | 59,76      | 2,818±0,002                     | 0,0730                          |

**Tableau 2.2.2.a.** Compositions atomiques déterminées par microsonde électronique et normalisés à 100% et densités massiques et atomiques mesurées par la méthode d'Archimède.

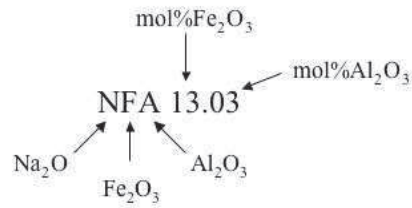
| Echantillon | Composition nominale   | Si<br>(at%) | Fe<br>(at%) | Al<br>(at%) | Na<br>(at%) | O<br>(at%) |
|-------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| NAS         | NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                   | 20          | 0           | 10          | 10          | 60         |
| NFA 03.13   | NaFe <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 20          | 2           | 8           | 10          | 60         |
| NFA 06.10   | NaFe <sub>0,4</sub> Al <sub>0,6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 20          | 4           | 6           | 10          | 60         |
| NFA 08.08   | NaFe <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 20          | 5           | 5           | 10          | 60         |
| NFA 10.06   | NaFe <sub>0,6</sub> Al <sub>0,4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 20          | 6           | 4           | 10          | 60         |
| NFA 13.03   | NaFe <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 20          | 8           | 2           | 10          | 60         |
| NFS-nat     | NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                   | 20          | 10          | 0           | 10          | 60         |
| NFS-57      | NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                   | 20          | 10          | 0           | 10          | 60         |

**Tableau 2.2.2.b.** Compositions atomiques théoriques.

Tous les verres synthétisés ont une composition très proche de la composition nominale et nous avons pu vérifier la bonne homogénéité de nos verres. On remarque aussi que l'évaporation des alcalins Na lors de la fusion est négligeable voir nulle, on retrouve ~10 at%, qui est la teneur nominale en Na. Ceci nous permet aussi de vérifier que la migration des Na sous le faisceau était limitée lors des mesures.

Remarque : Pour simplifier l'écriture, les aluminosilicates seront désignés par la suite de la façon suivante : N signifie Na<sub>2</sub>O, F signifie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A signifie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et S signifie SiO<sub>2</sub>. Tous les verres contiennent 66,6 mol% d'oxyde SiO<sub>2</sub>. Les nombres indiqués dans les noms des échantillons se rapportent au pourcentage molaire en oxydes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Exemple :

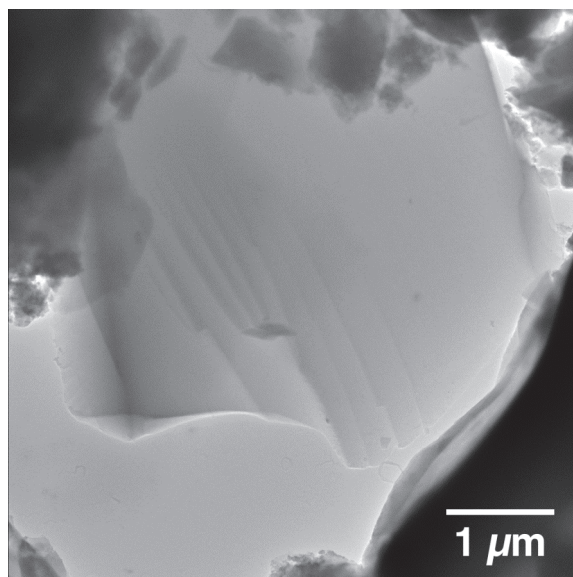


### 2.2.3 VERIFICATION DE LA NON-CRISTALLINITE

L'état amorphe des échantillons a tout d'abord été vérifié par diffraction des rayons X. Les spectres ont été enregistrés de  $2,4^\circ$  à  $60^\circ$  par pas de  $0,2^\circ$ . Aucun pic de diffraction n'est visible, ce qui confirme le caractère vitreux de la plus grande partie du matériau.

De plus, l'observation des échantillons, sous forme de poudres mouillées par du nujol pour plus de brillance, au microscope en lumière polarisée montre une matrice homogène sans mettre en évidence la présence de cristallites. Les échantillons observés sont optiquement homogènes.

Nous avons enfin procédé à des observations par microscopie électronique en transmission (MET) à l'IMPMC. Aucune hétérogénéité ni cristallisation n'a été mise en évidence à l'échelle du MET. La **figure 2.2.3** présente une image du verre NFS-nat. Le verre est parfaitement homogène et nous avons pu montrer par des analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) que le contraste résiduel provenait d'une contamination survenue lors de la préparation de l'échantillon.



**Figure 2.2.3.** Image MET d'un fragment du verre NFS-nat



Remarque : nous avons fait un essai de synthèse d'un verre  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  réduit en creuset de graphite. La trempe a été faite par coulage du liquide silicaté sur une plaque de cuivre. Mais la visualisation de cet échantillon au microscope en lumière polarisée a révélé la présence de très nombreuses cristallites. Cet échantillon n'a donc plus été étudié par la suite.

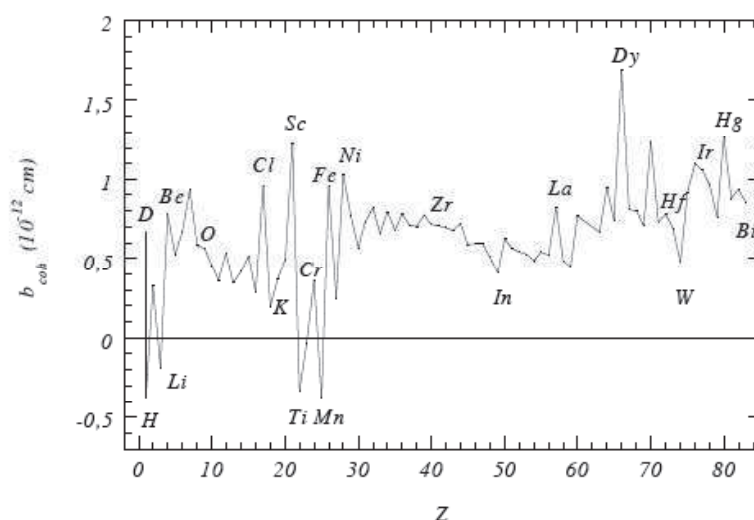
## CHAPITRE 3 : LA DIFFRACTION DES NEUTRONS : UNE SONDE STRUCTURALE

Dans ce chapitre, nous décrirons la diffraction des neutrons appliquée au cas de matériaux amorphes. Nous expliquerons ensuite les corrections faites aux données expérimentales et présenterons le principe des simulations structurales utilisées dans ce travail. Enfin, nous terminerons par la description des expériences réalisées sur la ligne 7c2 au LLB et sur la ligne SANDALS à ISIS.

### 3.1 LA DIFFRACTION DES NEUTRONS, LE FORMALISME UTILISÉ

Le neutron est une particule neutre de spin  $\frac{1}{2}$  qui interagit avec le noyau d'un atome et avec son moment magnétique lorsqu'il existe.

Le neutron interagit avec le noyau des atomes et fournit ainsi une information complémentaire de celle donnée par les rayons X qui sont sensibles, quant à eux, au nuage électronique de l'atome. L'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente  $b_{\text{coh}}$  (ou longueur de Fermi) qui varie de manière non systématique d'un atome à l'autre ou d'un isotope à l'autre (*figure 3.1*). Cette grande variation de  $b_{\text{coh}}$  a permis de mettre au point des techniques de contraste, comme la substitution isotopique, capables de fournir une information plus pointue sur l'environnement d'un élément donné dans des solides ou des liquides. Elle assure également un moyen de distinguer deux éléments proches dans le tableau périodique (comme Fe et Mn par exemple).



**Figure 3.1.** Variation de la longueur de diffusion cohérente  $b_{\text{coh}}$  (en  $10^{-12}$  cm = 10 fm) en fonction du numéro atomique  $Z$  des éléments.

La forte interaction entre le spin  $\frac{1}{2}$  du neutron et le moment magnétique porté par un atome permet d'étudier l'ordre magnétique pouvant s'établir par exemple à basse température ou la répartition des atomes portant un moment magnétique par des techniques de contraste [Cole et al., 2006].

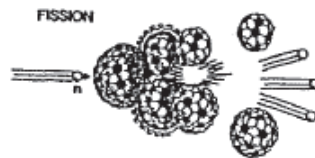
Pour terminer, les neutrons interagissent faiblement avec la matière et subissent une absorption réduite, ce qui fait du neutron une sonde de volume de la matière, non destructrice. Cette faible interaction a un inconvénient : on aura besoin de gros volumes d'échantillon, de l'ordre de quelques  $\text{cm}^3$ . Cependant, elle a permis le développement récent de l'utilisation des hautes pressions ou des hautes températures directement sur les lignes de diffraction de neutrons. Par exemple les presses gros volume comme les presses Paris-Edinbourg ont pu être adaptées à la diffraction de neutrons [Klotz et al., 2005].

Nous allons tout d'abord présenter rapidement les deux types de sources utilisées dans ce travail. Une description plus détaillée des sources ainsi que des instruments utilisés pourra être trouvée dans Cormier (1997) ou dans Majérus (2003). Puis nous introduirons la section efficace différentielle de la diffusion élastique et nous définirons les grandeurs et les notations utilisées dans le cas de la diffraction par les verres. Une description plus détaillée de la diffraction des neutrons pourra être trouvée dans Fisher et al. (2006), Barnes et al. (2003), Chieux (1978) ainsi que dans Keen (2001) pour les notations.

### 3.1.1 DIFFERENTS TYPES DE SOURCES

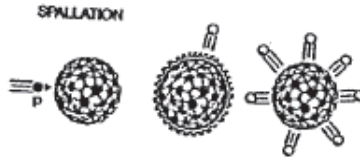
Deux réactions sont utilisées en pratique pour produire des neutrons : la *fission* et la *spallation*.

La *fission* est la réaction qui se produit dans un réacteur à flux continu. Un neutron thermique frappe un noyau de  $^{235}\text{U}$ . Ce noyau devient très excité et se scinde en plusieurs fragments avec émission d'un nombre variable de neutrons : entre 2 et 5 (*figure 3.1.1.a*). L'énergie moyenne de ces neutrons est de 2 MeV .



*Figure 3.1.1.a. Réaction de fission [Schweizer, 2003]*

Dans une source par *spallation*, un proton de haute énergie, issu d'un accélérateur, frappe une cible composée d'atomes lourds (U, W, Hg...) (*figure 3.1.1.b*). Ces noyaux lourds éjectent alors un certain nombre de particules dont une vingtaine de neutrons ayant une énergie de quelques MeV. Les jets de protons sur la cible peuvent être pulsés ou continus.



**Figure 3.1.1.b.** Réaction de fission [Schweizer, 2003]

Pour sonder aussi bien la structure que la dynamique des matériaux, il est nécessaire d'avoir des neutrons de longueur d'onde de l'ordre de l'angström. Étant donné leur masse ( $m = 1,675 \cdot 10^{-27}$  kg) cela correspond à des énergies de l'ordre du meV ( $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$  où  $h$  est la constante de Planck et  $\lambda$  est la longueur d'onde). Il est donc nécessaire de « ralentir » ces neutrons. Cette perte d'énergie se fait par collision avec les noyaux d'un modérateur.

Les neutrons dits *froids* sont des neutrons de basse énergie ( $< 10$  meV), ils sont en équilibre thermique avec un modérateur à très basse température comme l'hydrogène liquide à 20 K par exemple. Les neutrons *thermiques* (d'énergie  $\sim 25$  meV) sont en équilibre avec de l'eau à température ambiante. Enfin, des neutrons en équilibre thermique avec un bloc de graphite chauffé à 2000°C (source chaude) sont des neutrons *chauds* (d'énergie  $> 100$  meV).

À la sortie du modérateur les neutrons sont conduits jusqu'aux différentes expériences par des guides d'ondes.

En raison de faibles flux, comparés aux sources de rayons X, les temps d'acquisition des données pour une expérience de diffraction de neutrons sont longs.

## 3.1.2 LA DIFFRACTION DES NEUTRONS

### 3.1.2.1 Section efficace et facteur de structure dans le cas d'un système monoatomique.

Dans tout cette partie nous nous plaçons dans le cas de systèmes ne possédant qu'une seule espèce atomique.

La loi de diffusion de Van Hove donne la probabilité qu'un neutron diffusé avec un moment de transfert  $\hbar\vec{q}$  échange une énergie  $\hbar\omega$  avec le système. Ici nous allons nous placer dans *l'approximation statique*, c'est-à-dire que nous allons supposer que la diffusion est *élastique* et donc que les atomes sont fixes. Cette approximation revient donc à négliger le transfert d'énergie  $\hbar\omega$  devant l'énergie des neutrons incidents. La diffraction donnant ainsi une image quasi instantanée de la structure (dans un volume de cohérence). La loi de Van Hove et les implications de l'approximation statique sont données en annexe A dans Majerus (2003).

On utilise alors la section efficace différentielle de diffusion élastique  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , où  $\sigma$  est la section efficace de diffusion et  $\Omega$  est l'angle solide, qui est la grandeur mesurée lors d'une

expérience de diffraction de neutrons et qui ne dépend que du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Elle s'écrit de la façon suivante :

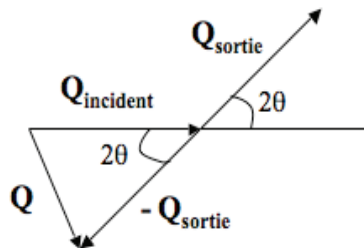
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_i^N b_i e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i} \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j}^N b_i b_j^* e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad (1)$$

où  $b_i$  est la longueur de diffusion de l'atome  $i$ , exprimée en fm et signifiant qu'il y a diffusion du neutron si celui-ci entre dans la sphère de rayon  $b_i$  centrée sur le noyau  $i$ .  $N$  et  $\vec{r}_i$  sont le nombre total d'atomes du système et les positions de chaque atome  $i$ , respectivement. L'équation (1) dit simplement que l'atome diffuseur au site  $i$  émet des ondes sphériques d'amplitude  $b_i$  qui interfèrent avec celles provenant des autres sites.

Le vecteur  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  représente la position relative des sites atomiques  $i$  et  $j$ , et le vecteur  $\vec{Q} = \vec{Q}_{sortie} - \vec{Q}_{incident}$  est le moment de transfert, ou vecteur de diffusion. Pour un échantillon amorphe, la diffraction est isotrope (Debye-Scherrer) et on peut écrire :

$$Q = |\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2)$$

où  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident et  $2\theta$  est l'angle de diffusion tel que :



Les brackets  $\langle \rangle$  représentent une moyenne d'ensemble sur la distribution de longueurs de diffusion présentée par chaque espèce atomique : bien qu'un échantillon monoatomique ne présente qu'un seul nombre atomique, il peut y avoir une distribution des longueurs de diffusion pour les neutrons. En effet, tous les atomes d'un même élément ne diffusent pas les neutrons avec la même longueur de diffusion. Cette distribution de longueurs de diffusion a deux origines possibles : les différents isotopes d'un même élément ont chacun leur propre longueur de diffusion et d'autre part, dans le cas d'isotopes avec un spin nucléaire on a deux possibilités  $b_+$  ou  $b_-$  dans l'interaction. En diffraction des rayons X, cette moyenne n'aurait pas de sens car la longueur de diffusion est seulement liée au numéro atomique  $Z$  et pas au nombre de masses  $A$  ni à l'état de spin de l'atome.

Cette variabilité de  $b$  d'un atome à l'autre du même élément est donc unique aux neutrons. Elle a pour conséquence le fait que la section efficace contient une partie cohérente et une partie incohérente. Si on suppose que les longueurs de diffusion et les positions des

atomes dans l'échantillon ne sont pas corrélées, on peut séparer l'équation (1) en deux facteurs :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i,j}^N \langle b_i b_j^* \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad (3)$$

Nous allons supposer que les  $b$  sont réels (on abandonne donc la notation  $*$ ) car en diffraction des neutrons les résonances d'absorption sont rares et donc la partie imaginaire des longueurs de diffusion est très petite.

On peut ensuite considérer deux cas  $i = j$  et  $i \neq j$  :

$$\begin{aligned} \langle b_i b_j \rangle &= \langle b_i b_i \rangle = \bar{b}^2 && \text{si } i = j && \text{(même site)} \\ \langle b_i b_j \rangle &= \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle = \bar{b}^2 && \text{si } i \neq j && \text{(sites différents)} \end{aligned}$$

Et donc la section efficace différentielle devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \langle b_i b_j \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle + \sum_i^N \langle b_i b_i \rangle \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ii}} \rangle \quad (4)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle + \sum_i^N \bar{b}^2 \quad (5)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle + \sum_i^N (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (6)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle + N(\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (7)$$

Le premier terme, en  $\bar{b}^2$ , est une somme sur toutes les paires  $ij$  ( $i \neq j$  et  $i = j$ ) : c'est la partie cohérente de la longueur de diffusion, qui représente l'interaction entre atomes dans les paires. On écrit :

$$\bar{b} = b_{coh}$$

Le deuxième terme, en  $(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ , est une somme sur  $i$  : il représente les corrélations entre les positions d'un même noyau à différents temps, c'est la partie incohérente. On écrit :

$$\sqrt{\bar{b}^2 - \bar{b}^2} = b_{incoh}$$

La longueur de diffusion cohérente est donc la moyenne de la distribution des longueurs de diffusion dans l'échantillon et la longueur de diffusion incohérente est la variance de cette distribution.

Compte tenu de la nature ponctuelle de l'interaction neutron-noyau, les longueurs de diffusion sont constantes, contrairement au facteur de forme atomique  $f$  dans le cas des rayons X qui joue le rôle analogue, mais décroît avec l'angle de diffusion  $\vec{Q}$ . Cette propriété permet

d'avoir une information structurale à grand vecteur de diffusion et donc d'obtenir une bonne résolution spatiale.

Dans une expérience, l'intensité  $I(\vec{Q})$  de neutrons diffractés, c'est-à-dire, le nombre de coups mesurés, est reliée à la section efficace différentielle de diffusion, au flux du faisceau incident et à l'angle solide. Ces relations sont détaillées dans le paragraphe traitant des corrections des données de diffraction.

On définit le *facteur de structure statique* par :

$$S(\vec{Q}) \stackrel{def}{=} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad (8)$$

qui est donc une grandeur sans dimension et qui traduit l'intervention de la structure atomique sur la section efficace différentielle de diffusion.

Dans le cas d'un échantillon isotrope, liquide ou solide amorphe par exemple, seules les normes des vecteurs  $\vec{r}_{ij}$  et  $\vec{Q}$  comptent et plus leurs directions. Le *facteur de structure isotrope* est donné par la relation de Debye :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (9)$$

Le facteur de structure isotrope est donc simplement une somme de sinusoides amorties de période  $\frac{2\pi}{r_{ij}}$  où  $r_{ij}$  correspond aux distances interatomiques rencontrées dans le matériau.

Si on fait l'hypothèse que, pour un système monoatomique, les positions des noyaux (facteur de structure) ne sont pas corrélées aux longueurs de diffusion (les mêmes pour tous au terme incohérent près), on peut écrire que :

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right] = \frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right]^{coh} + \frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right]^{incoh} \quad (10)$$

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right] = \bar{b}^2 S(\vec{Q}) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (11)$$

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right] = b_{coh}^2 S(\vec{Q}) + b_{incoh}^2 \quad (12)$$

L'équation (12) montre que la relation entre la section efficace différentielle de diffusion et le facteur de structure est simple.

De plus, comme les  $b$  sont indépendants des vecteurs  $\vec{Q}$ , on peut donc calculer la *section efficace de diffusion* des neutrons par intégration directe de :

$$\sigma_S = \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 4\pi N \bar{b}^2 \quad (13)$$

On peut aussi séparer la section efficace en deux termes cohérents et incohérents :

$$\sigma_S = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh}$$

Avec :

$$\sigma_{coh} = 4\pi N \bar{b}^2 = 4\pi N b_{coh}^2 \quad \text{La section efficace cohérente}$$

$$\sigma_{incoh} = 4\pi N (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) = 4\pi N b_{incoh}^2 \quad \text{La section efficace incohérente}$$

On peut aussi décomposer la section efficace différentielle par atome d'une autre façon : en une contribution relative aux paires d'atomes différents (contribution « distincte »,  $i \neq j$ ), et une contribution relative aux atomes isolés (« auto »-contribution,  $i = j$ ). Ceci conduit à définir la *fonction d'interférence*  $F(Q)$ , relative aux sites atomiques différents :

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right] = \frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right]^{distinct} + \frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right]^{self} \quad (14)$$

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right] = \frac{\bar{b}^2}{N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle + \bar{b}^2 \quad (15)$$

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \right] = \bar{b}^2 F(\vec{Q}) + \bar{b}^2 \quad (16)$$

Et la *fonction d'interférence*  $F(Q)$  est donc définie par :

$$F(\vec{Q}) \stackrel{def}{=} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle = S(\vec{Q}) - 1 \quad (17)$$

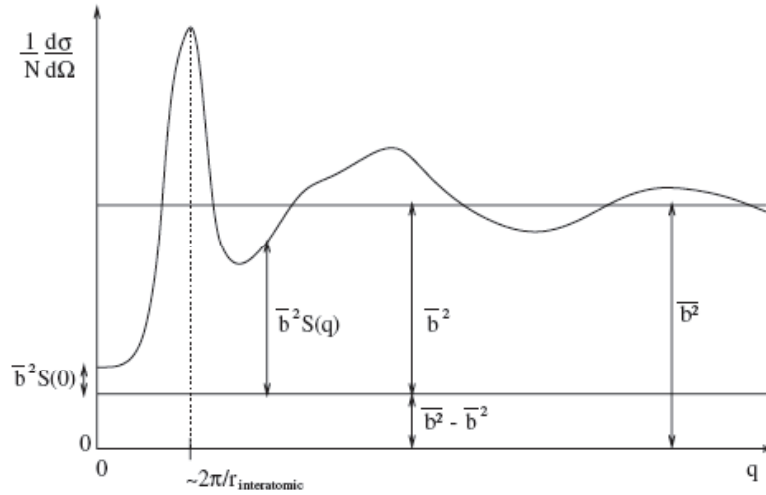
La limite en zéro du facteur de structure est reliée aux fluctuations de densité à grandes distances, c'est-à-dire à la compressibilité isothermique  $\chi_T$ . Et on a :

$$F(Q \rightarrow \infty) = 0$$

$$S(Q \rightarrow \infty) = 1$$

De plus,  $S(Q) \geq 0$  par conte  $F(Q)$  peut être négative.





**Figure 3.1.2.1.** Exemple de section efficace différentielle de diffusion d'un liquide ou d'un verre. On peut voir sa décomposition en termes de diffusion cohérente ( $\bar{b}^2 S(Q)$ ) et de diffusion incohérente ( $\bar{b}^2 - \bar{b}^2$ ) (équations (11) et (12)) ou bien sa décomposition en termes d'autodiffusion  $\bar{b}^2 F(Q)$  et de diffusion distincte  $\bar{b}^2$  (équation (16)).

### 3.1.2.2 Fonction de corrélation de paires dans le cas d'un système monoatomique

Dans l'espace réel, la structure de l'échantillon est décrite par sa *fonction de distribution de paires*  $g(\vec{r})$  qui est proportionnelle à la probabilité de trouver un atome à une position relative  $\vec{r}$  par rapport à un atome de référence à l'origine.

Le facteur de structure  $S(\vec{Q})$  et la fonction de distribution de paires  $g(\vec{r})$  sont reliés par Transformée de Fourier :

$$S(\vec{Q}) - 1 = \rho_0 \int [g(\vec{r}) - 1] e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (18)$$

$$g(\vec{r}) - 1 = \frac{1}{\rho_0 (2\pi)^3} \int [S(\vec{Q}) - 1] e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{Q} \quad (19)$$

Où  $\rho_0$  est la densité atomique moyenne du système (en at/Å<sup>3</sup>).

Dans le cas d'un matériau isotrope, et si on prend comme éléments de volume d'intégration  $4\pi Q^2 dQ$  et  $4\pi r^2 dr$ , on a :

$$S(Q) - 1 = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (20)$$

$$g(r) - 1 = \frac{1}{\rho_0 2\pi^2} \int_0^\infty Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (21)$$

En écrivant «  $g(r) - 1$  » dans l'intégrale, on néglige le terme  $\rho_0 \int \frac{\sin(Qr)}{Qr} 4\pi r^2 dr$  qui correspond à la diffusion aux très petits angles d'un échantillon homogène infiniment grand. Ce terme n'est pas mesuré dans l'expérience conventionnelle de diffraction.

La pente de  $g(r)$  pour  $r \rightarrow 0$  est nulle et on a  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ .

On peut aussi définir la *fonction de corrélation de paires*  $G(r)$ , aussi appelée *fonction de densité de paires*  $D(r)$  telles que :

$$D(r) = G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] \quad (22)$$

La pente de  $D(r)$  (ou  $G(r)$ ) en  $r \rightarrow 0$  est donc égale à  $-4\pi\rho_0$  et  $D(r \rightarrow \infty) = 0$ .

En combinant les expressions (20) et (22) on obtient :

$$QF(Q) = \int_0^\infty D(r) \sin(Qr) dr \quad (23)$$

La fonction d'interférence  $F(Q)$  et la fonction de corrélation de paires sont donc des Transformées de Fourier très simples l'une de l'autre.

On peut aussi définir la *fonction de distribution radiale*  $RDF(r)$  :

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (24)$$

### 3.1.2.3 Le cas des systèmes polyatomiques

Pour écrire les équations (10) à (12) on avait supposé que pour un système monoatomique il n'y avait pas corrélation entre les longueurs de diffusion atomiques et les positions des atomes, ce qui nous avait permis d'extraire un facteur  $\bar{b}^2$  et le facteur de structure  $S(Q)$ .

Dans le cas d'un système polyatomique, chaque espèce atomique a une longueur de diffusion différente, de plus chaque espèce a des propriétés chimiques différentes ; on ne peut donc plus échapper à une corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes. On ne peut donc plus extraire le facteur de structure  $S(Q)$  aussi simplement que dans le cas monoatomique.

Pour  $n$  espèces atomiques différentes (présentant  $n$  nombres atomiques  $Z$  différents), on généralise l'équation (16) dans le formalisme de Faber-Ziman [Faber et Ziman, 1964] par :

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = F_T(Q) + \sum_{\alpha}^n c_{\alpha} \overline{b_{\alpha}^2} \quad (25)$$

où l'indice  $\alpha$  représente les espèces atomiques et  $c_{\alpha}$  est la concentration de l'espèce atomique  $\alpha$ . On a :  $\sum_{\alpha}^n c_{\alpha} = 1$ .

On a ainsi introduit la *fonction d'interférence totale* entre tous les atomes  $F_T(Q)$  qui est la somme des fonctions d'interférence partielles  $A_{\alpha\beta}(Q)$  pondérées par les concentrations et les longueurs de diffusion des espèces  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$F_T(Q) = \sum_{\alpha,\beta}^n c_{\alpha} c_{\beta} \overline{b_{\alpha} b_{\beta}} A_{\alpha\beta}(Q) \quad (26)$$

On remarque donc que  $F_T(Q)$  a les mêmes dimensions que la section efficace (barns/str) alors que les  $A_{\alpha\beta}(Q)$  sont sans dimensions, tout comme  $F(Q)$  et  $S(Q)$  dans le cas monoatomique.

Et on a :  $A_{\alpha\beta}(Q \rightarrow \infty) = 0$ , même pour  $\alpha = \beta$ , et donc  $F_T(Q \rightarrow \infty) = 0$

Remarque : dans l'équation (25),  $\overline{b_{\alpha}}$  est la moyenne des longueurs de diffusion (dispersion des longueurs de diffusion due aux différents isotopes et aux différents spins nucléaires pour un même élément) pour une même espèce atomique  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Les *facteurs de structure partiels*  $S_{\alpha\beta}(Q)$  sont définis par :

$$S_{\alpha\beta}(Q) = A_{\alpha\beta}(Q) + 1 \quad (27)$$

Les  $S_{\alpha\beta}(Q)$  ne dépendent que de la distribution des atomes  $\alpha$  autour des atomes  $\beta$  (et vice-versa) et d'après l'équation (9) qui peut être étendue au cas polyatomique, on a :  $S_{\alpha\beta}(Q) = S_{\beta\alpha}(Q)$ .

De plus,  $S_{\alpha\beta}(Q \rightarrow \infty) = 1$ , comme pour le cas monoatomique.

Les  $S_{\alpha\beta}(Q)$  sont reliés aux fonctions de distribution de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  par Transformée de Fourier :

$$S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (28)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^{\infty} Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (29)$$

Où  $\rho_0$  est toujours la densité atomique moyenne de l'échantillon (en at/Å<sup>3</sup>). Les  $g_{\alpha\beta}(r)$  traduisent la probabilité de trouver un atome  $\beta$  à une distance  $r$  d'un atome  $\alpha$  se trouvant à l'origine.

On définit le *facteur de structure total*  $S_T(Q)$  tel que :

$$S_T(Q) = \sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha b_\beta} S_{\alpha\beta}(Q) = F_T(Q) + \sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha b_\beta} \quad (30)$$

Et donc pour  $Q \rightarrow \infty$ ,  $S_T(Q)$  converge vers  $\sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha b_\beta} = \left| \sum_{\alpha}^n c_\alpha \overline{b_\alpha} \right|^2 = \overline{b^2}$ .

Remarque : On peut définir le *facteur de structure total normalisé*  $S(Q) = \frac{S_T(Q)}{\overline{b^2}}$  qui tend vers 1 quand  $Q$  tend vers l'infini.

Si on pose  $\overline{b^2} = \sum_{\alpha}^n c_\alpha \overline{b_\alpha^2} = \frac{\sigma_s}{4\pi}$ , alors l'équation (25) devient :

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = F_T(Q) + \overline{b^2} = S_T(Q) + (\overline{b^2} - \overline{b^2}) \quad (31)$$

On voit ici que la contribution incohérente est toujours la variance totale de la distribution de  $b$ . Ces relations nous permettront de calculer le facteur de structure ou la fonction d'interférence à partir de la section efficace différentielle mesurée dans l'expérience et corrigée (paragraphe 3.2).

La Transformée de Fourier de  $F_T(Q)$  donne accès à la *fonction de corrélation de paires totale*  $G(r)$  telle que :

$$G(r) \stackrel{def}{=} \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty Q^2 F(Q) \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (32)$$

$$G(r) = \sum_{\alpha,\beta=1}^n c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha b_\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \quad (33)$$

La pente pour  $r \rightarrow 0$  de  $G(r)$  est nulle et pour  $r \rightarrow \infty$  on a  $G(r) \rightarrow -\overline{b^2}$ .

Dans le cas de l'étude de liquides ou de verres par diffraction de neutrons, on définit souvent la *fonction de corrélation totale*  $T(r)$  telle que :

$$T(r) \stackrel{def}{=} 4\pi r \rho_0 \left[ G(r) + \sum_{\alpha,\beta=1}^n c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha b_\beta} \right] \quad (34)$$

Cette fonction doit théoriquement être égale à 0 en dessous d'une certaine distance interatomique minimale ( $\sim 1,4$  Å dans le cas de nos verres silicatés). Elle présente l'avantage d'un élargissement symétrique des contributions lors de l'utilisation d'un  $Q_{\max}$  fini.

Une autre fonction est également utilisée de façon courante : la *fonction de corrélation différentielle*  $D(r)$  :

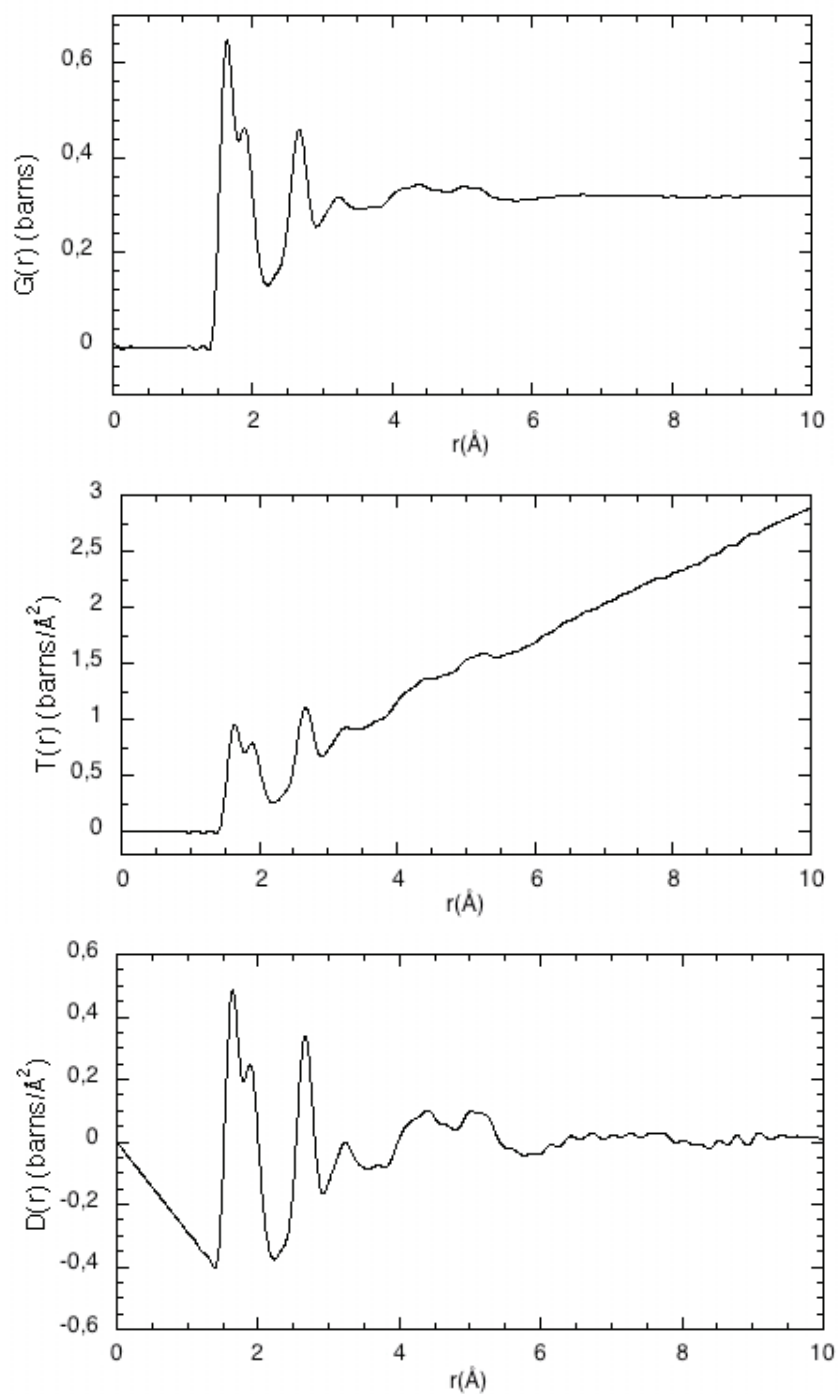
$$D(r) \stackrel{def}{=} 4\pi r \rho_0 G(r) \quad (35)$$

Dont la pente pour  $r \rightarrow 0$  est  $-4\pi\rho_0\bar{b}^2$  et qui tend vers 0 pour  $r \rightarrow \infty$ .

$$\text{De plus, on a : } T(r) = D(r) + 4\pi r \rho_0 \sum_{\alpha, \beta=1}^n c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta \quad (36)$$

La **figure 3.1.2.3** présente les différentes fonctions de corrélation définies ci-dessus.

Toutes les conventions d'écriture de ces fonctions de corrélation et facteurs de structure sont détaillées dans Keen (2001). Les notations utilisées dans la suite du manuscrit sont celles énoncées ci-dessus dans le cas polyatomique.



**Figure 3.1.2.3.** Fonction de corrélation de paire totale  $G(r)$ , fonction de corrélation totale  $T(r)$  et fonction de corrélation différentielle  $D(r)$  pour l'échantillon NFS-nat. Pour cet échantillon, on a  $\bar{b}^2 = 0,3178 \text{ fm}^2$  et  $\rho_0 = 0,072 \text{ at/\AA}^3$  donc  $4\pi\rho_0\bar{b}^2 = 0,288 \text{ barns/\AA}^3$ .

### 3.1.2.4 La technique de substitution isotopique

Les fonctions de corrélation (T(r), ou D(r) ou G(r) décrites ci-dessus) contiennent beaucoup d'informations, mais elles sont dominées par les corrélation qui ont un grand facteur de pondération (grand  $c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta$ ), c'est-à-dire les paires O-O, Si-O, Si-Si dans les silicates en général. D'autre part, au-delà de 3 Å, les contributions des différentes paires se superposent. Il devient donc très difficile au-delà de cette distance de décorrélérer les différentes contributions dans un matériaux multicomposant.

Pour accéder aux facteurs de structure partiels  $S_{\alpha\beta}(Q)$  (et ainsi aux  $g_{\alpha\beta}(r)$ ) à partir des mesures de  $d\sigma/d\Omega$  on fait appel à la *technique de substitution isotopique* en diffraction de neutrons. Il s'agit de mesurer  $F_T(Q)$  ou  $S_T(Q)$  pour des échantillons de composition chimique identique (c'est-à-dire les mêmes  $c_\alpha$ ) et de structure identique (même partiels  $S_{\alpha\beta}(Q)$  et  $g_{\alpha\beta}(r)$ ) mais ayant des distributions isotopiques différentes ( $b_\alpha$  différent).

Un composé de N espèces atomiques étant complètement décrit par  $\frac{N(N+1)}{2}$  fonctions de corrélation partielles, on pourrait déterminer toutes les  $g_{\alpha\beta}(r)$  en disposant de  $\frac{N(N+1)}{2}$  échantillons de composition et de structures identiques mais de longueurs de diffusion différentes. Ici nous déterminerons la fonction de corrélation centrée sur un type d'atome M (pour nous M=Fe),  $G_{M-\alpha}(r)$ , à partir de deux échantillons présentant une longueur de diffusion différente pour M.

On obtient donc deux facteurs de structure totaux dont seuls les poids des  $S_{\alpha M}(Q)$  vont varier :

$$S_T(Q) = \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha,\beta \neq M}} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum_{\substack{\alpha,M \\ \alpha \neq M}} c_\alpha c_M b_\alpha b_M (S_{\alpha M}(Q) - 1) + c_M^2 b_M^2 (S_{MM}(Q) - 1) \quad (37)$$

$$S'_T(Q) = \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha,\beta \neq M}} c_\alpha c_\beta b'_\alpha b'_\beta (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum_{\substack{\alpha,M \\ \alpha \neq M}} c_\alpha c_M b'_\alpha b'_M (S_{\alpha M}(Q) - 1) + c_M^2 b'^2_M (S_{MM}(Q) - 1) \quad (38)$$

La technique de différence consiste à soustraire ces deux quantités et donc à éliminer tous les termes ne comprenant pas l'espèce M. On obtient la fonction de première différence (ou facteur de structure partiel),  $\Delta_M(Q)$ , qui est la somme des facteurs de structure centrés sur l'élément M :

$$\Delta_M(Q) = 2 \sum_{\alpha \neq M} c_\alpha c_M b_\alpha (b_M - b'_M) (S_{\alpha M}(Q) - 1) + c_M^2 (b_M^2 - b'^2_M) (S_{MM}(Q) - 1) \quad (39)$$

La Transformée de Fourier de cette fonction de première différence permet ensuite de calculer directement la fonction de corrélation de paires centrées sur l'élément M :

$$G_{M-\alpha}(r) = \frac{2}{\pi} \int \Delta_M(Q) Q \sin(Qr) dQ \quad (40)$$

$$G_{M-\alpha}(r) = 2 \sum_{\alpha \neq M} c_\alpha c_M b_\alpha (b_M - b'_M) G_{\alpha M}(r) + c_M^2 (b_M^2 - b'^2_M) G_{MM}(r) \quad (41)$$

On a ainsi une sonde chimiquement sélective autour de l'espèce M.

Remarques 1 :

- Cette méthode repose sur l'hypothèse de structures identiques pour les deux échantillons, qui doivent donc être préparés rigoureusement dans les mêmes conditions. Ceci est crucial pour les verres dont la structure dépend de l'histoire thermique.
- De plus, on voit dans l'expression (40) que le signal qu'on pourra extraire des données sera d'autant plus intense que le contraste  $(b_M - b'_M)$  est grand. L'élément fer, avec un contraste de 7.24 fm (entre  $b_{\text{natFe}} = 9,54$  fm et  $b_{57\text{Fe}} = 2,3$  fm) constitue un cas très favorable pour la méthode de substitution isotopique.

Remarque 2 : On peut aussi définir la fonction de première différence à partir des fonctions d'interférences :  $\Delta_M(Q) = F_T(Q) - F'_T(Q)$

## 3.2 TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES

Nous décrivons ici les étapes communes au traitement des données de diffraction, quelle que soit leur origine (flux continu monochromatique comme avec l'instrument 7c2 ou temps de vol comme avec l'instrument SANDALS).

Les étapes successives visent d'abord à extraire l'intensité diffractée par l'échantillon ( $I_E$ ) de l'intensité totale mesurée ( $I_E^m$ , on notera avec un exposant  $m$  toutes les quantités mesurées). En effet,  $I_E^m$  contient les contributions de tous les éléments traversés par le faisceau (échantillon mais aussi cellule, chambre à vide...). De plus, l'intensité  $I_E^m$  a été atténuée par l'absorption de ces différents éléments. L'intensité diffractée  $I_E$  est donc, par comparaison, l'intensité qui serait diffractée par l'échantillon seul en l'absence complète d'atténuation. Une fois  $I_E$  obtenue, elle est calibrée pour en extraire la section efficace différentielle de diffusion élastique  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)\right)$  et enfin le facteur de structure  $S_T(Q)$  ou la fonction d'interférence  $F_T(Q)$ .

### 3.2.1 SOUSTRACTION DES CONTRIBUTIONS DISTINCTES DE L'ECHANTILLON A L'INTENSITE TOTALE MESUREE ET CORRECTIONS D'ABSORPTION

Si on considère la mesure de l'intensité diffusée par le système composé de l'échantillon, de la cellule et de l'enceinte à vide, l'intensité totale s'écrit :

$$I_E^m = A_{E,S}I_E + A_{C,S}I_C + A_{V,S}I_V + A_{B,S}I_B \quad (42)$$



$I_E$ ,  $I_C$ ,  $I_V$  et  $I_B$  sont les contributions de l'échantillon, de la cellule, de l'enceinte vide et du bruit de fond respectivement, tandis que les coefficients  $A_{X,S}$  expriment l'atténuation de l'intensité diffusée par l'élément X, due à l'ensemble du système S. Le calcul de l'intensité diffusée par l'échantillon ( $I_E$ ) demande donc de connaître  $I_C$ ,  $I_V$  et  $I_B$  et les coefficients  $A$ . Les mesures de  $I_C^m$ ,  $I_V^m$  et  $I_B^m$  de la cellule vide, de l'enceinte vide et du bruit de fond nous permettent d'obtenir les trois relations supplémentaires donnant accès à  $I_C$ ,  $I_V$  et  $I_B$  et donc à  $I_E$ .

Comme il est impossible de mesurer directement  $I_B^m$  (il faudrait supprimer l'enceinte à vide et alors la diffusion multiple des neutrons du faisceau direct par l'air serait plus importante que le bruit recherché), on considère qu'il est contenu dans le signal de l'enceinte vide  $I_V^m$ .

On a donc :

$$\begin{cases} I_V^m = I_B \\ I_C^m = I_B + I_C A_{C,VC} \\ I_E^m = I_B + I_C A_{C,ECV} + I_E A_{E,ECV} \end{cases}$$

ce qui donne :  $I_E = \frac{1}{A_{E,ECV}} \left[ (I_E^m - I_V^m) - \frac{A_{C,ECV}}{A_{C,VC}} (I_C^m - I_V^m) \right]$  (43)

avec  $A_{i,ijk}$  : coefficient d'atténuation dus aux éléments i, j, k sur le signal de l'élément i, il inclue donc l'auto-absorption.

Paalman et Pings [Paalman et Ping, 1962] ont montré que :

$$A_{i,ijk}(Q) = \frac{1}{V_i} \iiint_{V_i} e^{-[\mu_i x_i(V_i, Q) + \mu_j x_j(V_i, Q) + \mu_k x_k(V_i, Q)]} dV_i$$
 (44)

où  $V_i$  est le volume de l'élément i,  $\mu_i$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'élément i et  $x_i$  est le trajet parcouru par les neutrons dans l'élément i.

On a donc :  $A_{i,ijk}(Q) = A_{i,ij}(Q) \iiint_{V_i} e^{-[\mu_k x_k(V_i, Q)]} dV_i$  (45)

Or le diamètre de l'enceinte à vide étant grand devant l'épaisseur de sa paroi ( $e_E$ ) on peut estimer que le trajet des neutrons dans l'enceinte est indépendant de la direction et donc de Q et que :  $\iiint_{V_V} e^{-[\mu_V x_V(V_V, Q)]} dV_V = e^{-2\mu_V e_V}$

On montre ainsi que :  $A_{E,ECV} = A_{E,EC} e^{-2\mu_V e_V}$  (46)

De la même façon, on a :  $A_{C,ECV} = A_{C,EC} e^{-2\mu_V e_V}$  et  $A_{C,VC} = A_{C,C} e^{-2\mu_V e_V}$  (47)

Et on montre que  $e^{-2\mu_V e_V} \approx 1$  (48)

Et donc l'équation (43) devient :

$$I_E = \frac{1}{A_{E,EC}} \left[ (I_E^m - I_V^m) - \frac{A_{C,EC}}{A_{C,C}} (I_C^m - I_V^m) \right]$$
 (49)

Les coefficients  $A_{X,X}$ , sont calculés par intégration numérique selon la méthode décrite ci-dessus [Paalman et Pings, 1962]. Ces coefficients dépendent de l'angle de diffusion  $2\theta$ , de la géométrie de l'expérience et des coefficients linéaires d'absorption totale (absorption + diffusion cohérente + diffusion incohérente) des divers matériaux traversés par les neutrons. En considérant l'absorption totale plutôt que l'absorption seule, nous considérons que les neutrons diffusés par l'environnement sont des neutrons perdus (absorbés). En réalité ils peuvent arriver au détecteur, mais cette contribution est faible et isotrope.

### 3.2.2 SOUSTRACTION DE LA DIFFUSION MULTIPLE

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que les neutrons diffractés ne subissaient qu'une seule interaction avec l'échantillon. Cependant, pour des échantillons volumineux et/ou de grande section efficace de diffusion, la probabilité qu'un neutron détecté ait subi plusieurs diffusions n'est pas nulle. Il faut donc soustraire cette diffusion multiple à notre signal pour ne conserver que la première diffusion.

Blech et Averblach [Blech et Averblach, 1965] ont montré que l'intensité de seconde diffusion est proportionnelle à  $\frac{\sigma_s}{\sigma_t} \times I_1$ , où  $I_1$  est l'intensité totale de première diffusion par unité d'angle solide (approximation isotrope),  $\sigma_s$  est la section efficace de diffusion et  $\sigma_t$  est la section efficace de diffusion totale ( $\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a$ , avec  $\sigma_a$  la section efficace d'absorption), et où le coefficient de proportionnalité dépend de la géométrie de l'échantillon. La seconde diffusion est donc négligeable si  $\sigma_s$  est faible et/ou si  $\sigma_a$  est grand. Il est recommandé de choisir les conditions de forme et d'épaisseur de l'échantillon de façon à ce que la première diffusion  $I_1$  soit de l'ordre de 10 % des neutrons incidents. On peut évaluer  $I_1$  en connaissant le volume de l'échantillon ( $V_E$ ), sa densité, sa section efficace de diffusion totale et l'atténuation  $A_{E,E}$ .

Pour une géométrie cylindrique, la diffusion multiple est calculée à partir de la connaissance des dimensions du système environnement-échantillon, des sections efficaces  $\sigma_s$  et  $\sigma_t$  et du coefficient linéaire d'absorption totale  $\mu$  ( $\mu = \rho\sigma_t$  où  $\rho$  est la densité atomique d'échantillon dans la cellule  $\left(\rho = \frac{m_{\text{échantillon dans la cellule}}}{V_{\text{cellule}}}\right)$ ) selon la méthode de Blech et Averblach.

### 3.2.3 CORRECTIONS DE DIFFUSION INELASTIQUE

Le facteur de structure est obtenu à partir de la diffusion élastique. Mais une expérience de diffusion totale n'est pas élastique : lors de l'interaction avec les noyaux, les neutrons incidents perdent ou gagnent de l'énergie. L'approximation statique n'est donc pas valide.

Placzek [Placzek, 1952] a donné une méthode pour calculer les corrections de l'approximation statique, valide quand la valeur moyenne de  $\hbar\omega$  (énergie échangée entre le

neutron diffusé et l'atome) est faible comparée à l'énergie du neutron incident. Pour plus de détails, on peut se reporter à la publication d'origine [Placzek, 1952], à Wright [Wright, 1974] ou à Soper [Soper, 1989]. Pour des neutrons de faible longueur d'onde ( $\lambda < 1\text{\AA}$ ,  $E_0 > 80$  meV),  $\hbar\omega$  est plus petit que  $E_0$  et des événements inélastiques ont lieu. C'est cette méthode qui a été utilisée pour faire la correction de diffusion inélastique.

### 3.2.4 CALIBRATION DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR L'ECHANTILLON : CALIBRATION PAR LE VANADIUM

L'intensité diffusée par l'échantillon,  $I_E$ , est reliée à la section efficace différentielle de diffusion par :

$$I_E(Q) = CAL(Q) \times N_E \times \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \quad (50)$$

où  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$  est la section efficace différentielle,  $N_E$  est le nombre d'entités diffusantes appartenant à l'échantillon et  $CAL(Q)$  est un coefficient dépendant de la géométrie de l'échantillon, de l'angle solide sous lequel est vu le détecteur et des efficacités du moniteur et du détecteur. C'est ce coefficient qu'on élimine lors de la calibration. Ici, l'intensité diffusée par l'échantillon  $I_E$  est l'intensité obtenue en 3.2.3 corrigée de la diffusion multiple et de la diffusion inélastique.

$CAL(Q)$  est évalué grâce à un échantillon standard en vanadium. Cet élément est pratiquement mono-isotopique ( $^{51}\text{V}$ ) et a une section efficace de diffusion incohérente très grande (5.08 barns) devant sa section efficace de diffusion cohérente (0.018 barns), qui est donc négligée. Il donne un signal pratiquement élastique, incohérent et isotrope. On considère donc que sa section efficace est déterminée avec une bonne précision par :

$$\frac{d\sigma_{Vana}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{inc}^{Vana}}{4\pi} = \frac{5.08}{4\pi} \text{ barns/str} \quad (51)$$

On mesure l'intensité diffusée par un échantillon de vanadium ( $I_{Vana}^m(Q)$ ) (pour limiter les erreurs systématiques, la pièce de vanadium doit avoir une diffusion et une forme proches de celles de l'échantillon). Puis après avoir retiré le bruit de fond (enceinte vide) au signal de ce vanadium, on peut calculer le facteur de calibration grâce à la formule suivante :

$$I_{Vana}(Q) = \left[ N_{Vana} A_{Vana,Vana} \frac{d\sigma_{Vana}}{d\Omega} + M_{Vana} \right] CAL(Q) \quad (52)$$

Dans cette expression, on connaît  $\frac{d\sigma_{Vana}}{d\Omega}$ , on peut calculer  $M_{Vana}$  (la diffusion multiple due au vanadium) et  $N_{Vana}$  (le nombre d'atomes de vanadium diffusant), ainsi que  $A_{Vana,Vana}$  (l'autoabsorption due au vanadium).  $I_{Vana}$  est déterminé expérimentalement à partir de la mesure de la diffusion de l'échantillon de vanadium ( $I_{Vana}^m(Q)$ ) à laquelle on a retiré le bruit de

fond (enceinte vide,  $I_V^m$ ). De cette façon on obtient  $CAL(Q)$  et on normalise  $I_E$  par ce coefficient pour obtenir  $N_E \times \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$ .

### 3.2.5 NORMALISATION PAR LE NOMBRE D'ATOMES

On divise le signal précédemment obtenu par le nombre d'atomes de l'échantillon :

$$N_E = \rho_0 \times V_E \quad (53)$$

$\rho_0$  est la densité atomique calculée à partir de la densité macroscopique  $d$  (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) mesurée par la méthode d'Archimède :

$$\rho_0 = \frac{N_A \times d}{A \times 10^{24}} \quad (54)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $A$  est la masse atomique de l'échantillon (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ).

### 3.2.6 PASSAGE DE LA SECTION EFFICACE DIFFERENTIELLE AU FACTEUR DE STRUCTURE

Nous venons donc d'obtenir la section efficace différentielle, qui est reliée au facteur  $S_T(Q)$  de structure et à la fonction d'interférence  $F_T(Q)$  par (rappel paragraphe 3.1.2.)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = F_T(Q) + \bar{b}^2 = S_T(Q) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (31)$$

Le facteur de structure total est donc déterminé connaissant les longueurs de diffusion de l'échantillon (Tableau 3.3.2.1.). Une fois retiré le terme incohérent  $(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ , le facteur de structure  $S_T(Q)$  doit théoriquement osciller autour de la valeur  $\bar{b}^2$ . L'écart à cette valeur est un critère de la qualité de l'analyse des données. Pour nos échantillons, cet écart était de moins de 0,03, indiquant une erreur sur les termes isotropes de l'ordre de 10% ( $=0,03/0,30$ , où 0,30 est la valeur moyenne de  $\bar{b}^2$  pour nos échantillons). Cette erreur provient de l'évaluation de la section efficace d'après la composition des échantillons, de la soustraction des contributions de l'environnement, de la correction de la diffusion multiple.

### 3.2.7 TRANSFORMEE DE FOURIER DU FACTEUR DE STRUCTURE S(Q)

Les données expérimentales étant limitées en  $Q$  (sur 7c2,  $Q \leq Q_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$ , sur SANDALS,  $Q \leq Q_{\max} = 50 \text{ \AA}^{-1}$ ), la Transformée de Fourier n'est pas intégrable jusqu'à l'infini, ce qui introduit des oscillations de coupure dans les fonctions de corrélation, particulièrement à bas  $r$ .

Pour s'affranchir de ces oscillations, dans l'expression de la fonction de corrélation de paires totale  $G(r)$  (expression (32) dans chapitre 3), on multiplie la fonction  $Q^2F(Q)$  par une fonction de modification  $M(Q)$  qui décroît lentement de 0 à  $Q_{\max}$  :

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^\infty Q^2 F(Q) M(Q) \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (55)$$

La fonction de modification utilisée ici est la fonction de Lorch [Lorch, 1969] car, à résolution égale, elle est plus efficace pour réduire les oscillations de coupure que la fonction de type exponentielle usuelle [Leadbetter et Wright, 1972, III] :

$$\begin{aligned} M(Q) &= \frac{\sin(\Delta r Q)}{\Delta r Q} && \text{Si } Q \leq Q_{\max} \\ M(Q) &= 0 && \text{Si } Q > Q_{\max} \end{aligned} \quad (56)$$

avec  $\Delta r = \pi/Q_{\max}$ , qui représente la longueur de résolution dans l'espace réel quand on n'utilise pas de fonction de modification, soit une résolution de 0,20 et 0,09 Å pour des Transformées de Fourier effectuées jusqu'à 20 Å<sup>-1</sup> et 35 Å<sup>-1</sup>.

L'introduction de cette fonction revient à faire une convolution :

$$G'(r) = \int_0^\infty G(r) P(r-u) du \quad (57)$$

Avec la fonction  $P(r)$  définie par :

$$P(r) = \int_0^{Q_{\max}} \frac{\sin(\Delta r Q)}{\Delta r Q} \cos(rQ) dQ \quad (58)$$

La convolution va permettre d'éliminer les oscillations parasites dans les fonctions de corrélation, mais va aussi entraîner un élargissement des pics dans  $G(r)$ . La fonction  $P(r)$  présente un pic en  $r = 0$  Å qui est entouré de « vaguelettes ». La largeur à mi-hauteur du pic vaut  $5,437/Q_{\max}$  et son intensité vaut  $0,876Q_{\max}$  [Wright, 1974]. L'effet de cette fonction est donc réduit si on peut avoir accès expérimentalement à de grandes valeurs de  $Q_{\max}$ .

La largeur à mi-hauteur de la résolution dans l'espace réel, quand on utilise la fonction de Lorch, est de  $\Delta r_{Lorch} = 5,437/Q_{\max}$  [Wright, 1980]. Ce qui entraîne une perte de résolution qui passe à 0,27 Å et 0,15 Å pour des Transformées de Fourier effectuées jusqu'à 20 et 35 Å<sup>-1</sup>, contre 0,20 et 0,09 Å sans utiliser de fonction de Lorch (voir ci-dessus).

Avant le premier pic, la  $G(r)$  ne doit théoriquement pas présenter d'oscillations (sinon cela est dû à des erreurs dans la correction d'inélasticité qui sont souvent difficiles à éliminer complètement), et elle doit avoir une pente nulle. La  $D(r)$  quant à elle, doit avoir une pente égale à  $-4\pi\rho_0\bar{b}^2$ .

### 3.2.8 ESSAI DE CORRECTION DE LA DIFFUSION PARAMAGNETIQUE

Nos échantillons étant très riches en fer, nous avons fait un essai de correction de la diffusion paramagnétique pour l'échantillon NFS-nat.

La diffusion paramagnétique a été calculée d'après l'équation suivante [Wright, 1980 ; Johnson et al., 1999] :

$$\frac{d\sigma_P}{d\Omega} = \frac{2}{3} c_M \left[ \frac{e^2 \gamma}{2m_e c^2} \mu f_M(\vec{Q}) \right]^2 \quad (59)$$

où  $c_M$  est la concentration de l'ion magnétique,  $e$  est la charge de l'électron,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $c$  est la vitesse de la lumière,  $f_M$  est le facteur de forme magnétique et  $\gamma$  et  $\mu$  sont les moments magnétiques du neutron et du noyau en magnétons de Bohr nucléaires :  $\gamma = 1.913\mu_B$  et  $\mu = 3.04\mu_B$  (déterminé grâce à des mesures de SQUID, superconducting quantum interference device).

On se place en système CGS et donc :

$$e = 4.80325 \times 10^{-10} \text{ ues}$$

$$c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

$$m_e = 9.1096 \times 10^{-28} \text{ g}$$

Pour notre échantillon on a  $c_M = c_{Fe} = 0.1034$ .

Le facteur de forme magnétique  $f_M(\vec{Q})$  est similaire au facteur de forme en diffraction des rayons X sauf que, étant dû à quelques électrons non appariés dans les orbitales externes, il diminue plus rapidement quand  $\vec{Q}$  augmente. La diffusion magnétique ne participera donc au signal qu'à faible vecteur de diffusion. Pour la plupart des ions,  $f_M(\vec{Q})$  est fonction à la fois de l'amplitude et de la direction de  $\vec{Q}$ , mais pour les matériaux amorphes, on considère souvent qu'il est à symétrie sphérique, et ne dépend donc plus que de l'intensité de  $\vec{Q}$ .

Nous avons utilisé une approximation analytique du facteur de forme magnétique [Lisher, et Forsyth 1971]:

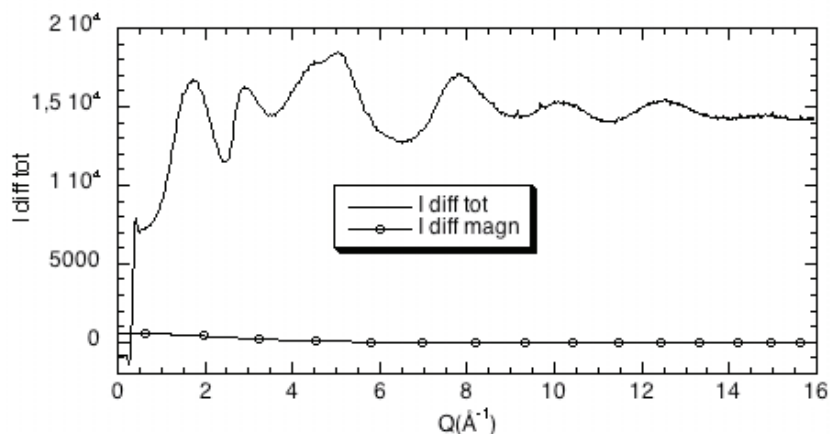
$$f(s) = \langle j_0(s) \rangle = A \exp(-as^2) + B \exp(-bs^2) + C \exp(-cs^2) + D \quad (60)$$

Avec  $s = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ . Or le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est tel que  $Q = |\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ , ce qui donne,

pour le facteur de forme magnétique :

$$f(Q) = A \exp\left(-\frac{a}{(4\pi)^2} Q^2\right) + B \exp\left(-\frac{b}{(4\pi)^2} Q^2\right) + C \exp\left(-\frac{c}{(4\pi)^2} Q^2\right) + D \quad (61)$$

Dans ce cas la diffusion paramagnétique calculée a la forme suivante (**figure 3.2.8**):



**Figure 3.2.8.** Intensité diffusée totale (non corrigée) et intensité de la diffusion paramagnétique pour l'échantillon NFS-nat.

L'intensité de la diffusion paramagnétique  $\frac{d\sigma_p}{d\Omega}$  est donc très faible par rapport à l'intensité du signal diffusé par l'échantillon. De plus elle ne modifie la fonction d'interférence que de façon négligeable et à très bas  $r$  ( $r \times 0.5 \text{ \AA}$ ). Nous n'avons donc finalement pas appliqué cette correction dans le traitement des données expérimentales.

### 3.3 SIMULATIONS STRUCTURALES : EMPIRICAL POTENTIAL STRUCTURE REFINEMENT :EPSR

La méthode EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) comme la méthode Monte Carlo inverse (RMC), consiste à ajuster un modèle structural tridimensionnel aux données expérimentales, en minimisant l'écart entre la fonction calculée d'après le modèle et la fonction expérimentale (par exemple, le facteur de structure). Dans la méthode Monte-Carlo inverse, on n'utilise pas de potentiel interatomique. Les mouvements atomiques sont contraints uniquement par la définition de distances de moindre approche, on peut aussi ajouter des contraintes sur la coordinence de certains atomes, comme le silicium par exemple. Dans la méthode EPSR, on définit un potentiel interatomique de référence, qu'on va affiner au cours de la simulation grâce à un potentiel empirique pour permettre d'avoir un modèle structural reproduisant le mieux possible les données expérimentales.

#### 3.3.1 PRINCIPE DE LA METHODE

Pour plus de détails sur la méthode EPSR, il faut se référer au manuel d'utilisation ou bien à un article détaillé des caractéristiques ainsi que de la méthode de mise en œuvre des simulations écrit par Soper [Soper, 2005]. Nous allons uniquement décrire les principales

particularités de la méthode nécessaires à la compréhension de la mise en œuvre et de l'utilisation de ces simulations.

L'énergie totale du système est représentée par  $U = U_{ref} + U_{EP}$ ,  $U_{ref}$  est le potentiel de référence et  $U_{EP}$  est le potentiel empirique. Chacun de ces termes peut être décomposé en fonction des paires atomiques  $\alpha\beta$  :

$$U_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta}^{ref} + U_{\alpha\beta}^{EP} \quad (62)$$

et l'énergie totale du système est donnée par :  $U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$

La sommation se fait sur tous les types d'atomes (Na, O, Si, Fe par exemple pour l'échantillon NFS-nat) et  $r_{\alpha\beta}$  est la distance séparant les atomes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Le potentiel  $U_{\alpha\beta}^{ref}(r)$  est le potentiel de référence. C'est ce potentiel qui va contraindre les mouvements ainsi que les distances de moindre approche. Ce potentiel interatomique est une combinaison d'un potentiel de Lennard-Jones (12-6) avec un potentiel Coulombien pour tenir compte des interactions électrostatiques entre les ions. Ce potentiel standard, noté  $U_{\alpha\beta}^{ref}(r)$  pour la paire atomique  $\alpha\beta$  prend la forme suivante :

$$U_{\alpha\beta}^{ref}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{r} \quad (63)$$

Où  $\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta}}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta} = 0,5(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})$  et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide. Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\sigma$  représentent la profondeur (en kJ/mol) et la position du minimum (en Å) du puits de potentiel, respectivement.

Le potentiel de Lennard-Jones ainsi que le potentiel de Coulomb sont tronqués, pour épargner du temps de calcul, par des fonctions  $T(r)$  et  $T_C(r)$ , respectivement, du type :

$$T(r) = \begin{cases} 1 & r \leq r_1 \\ 0.5 \left[ 1 + \cos \pi \left( \frac{r - r_1}{r_2 - r_1} \right) \right] & r_1 < r < r_2 \\ 0 & r \geq r_2 \end{cases} \quad (64)$$

$$T_C(r) = \left( 1 - \frac{r}{r_2} \right)^4 \left( 1 + \frac{8r}{5r_2} + \frac{2r^2}{5r_2^2} \right) \Theta(r_2 - r) \quad (65)$$

Où  $r_1 = 9 \text{ \AA}$  et  $r_2 = 12 \text{ \AA}$  et  $\Theta(r_2 - r)$  est la fonction Heaviside.

Le potentiel empirique,  $U_{\alpha\beta}^{EP}(r)$ , est une perturbation du potentiel de référence défini ci-dessus et vient s'ajouter à  $U_{\alpha\beta}^{ref}(r)$  au cours de la simulation. Il est calculé de façon à ce que les distributions simulées soient le plus proches possibles des mesures expérimentales. Une alternative à l'utilisation de  $U_{\alpha\beta}^{EP}(r)$  serait de continuer d'affiner les paramètres de  $U_{\alpha\beta}^{ref}(r)$  par la méthode essai/erreur mais ce serait fastidieux et très long. Ce potentiel empirique ne représente que des différences réelles entre le facteur de structure calculé et le facteur de



structure simulé, il ne doit donc pas contenir d'artefacts dus au bruit statistique, ou aux effets de troncation ou de corrections des données expérimentales.

Ce potentiel est une perturbation, sa contribution à l'énergie configurationnelle totale de la simulation doit rester faible. En général on fixe l'intensité de cette contribution aux alentours de 10-20% de l'énergie totale grâce au paramètre *ereq* (voir ci-dessous).

Le potentiel empirique prend la forme d'une série de fonctions de Poisson, ce qui donne, dans l'espace réel :

$$U_{\alpha\beta}^{EP}(r) = kT \sum_k C_k p_{n_k}(r, \sigma_r) \quad (66)$$

Avec  $k = 1, 2, 3, 4, \dots$

$$p_n(r, \sigma_r) = \frac{1}{4\pi\sigma_r^3 (n+2)!} \left(\frac{r}{\sigma_r}\right)^n \exp\left(-\frac{r}{\sigma_r}\right) \quad (67)$$

L'indice  $r$  de  $\sigma_r$  signifie réel.

La fonction  $p_n(r, \sigma_r)$  possède une Transformée de Fourier tridimensionnelle exacte,  $P_n(Q, \sigma_Q)$ , et :

$$U_{\alpha\beta}^{EP}(Q) = \sum_i C_i p_{n_i}(Q, \sigma_Q) \quad (68)$$

Nous avons utilisé  $\sigma_Q = 0,0012 \text{ \AA}$  pour tous les verres.

Un facteur important des simulations EPSR est le *feedback factor* ou facteur de confiance, qui reflète la confiance que l'expérimentateur a en ses données. C'est équivalent à dire qu'on accepte les données avec un facteur de confiance  $f$  et qu'on accepte la simulation avec un facteur de confiance  $(1-f)$ . Ce facteur doit être strictement compris entre 0 et 1. Il est nul si on n'a aucune confiance en nos données et dans ce cas, le potentiel empirique est nul. Le *feedback factor* est égal à 1 si on a une confiance totale dans les données, c'est-à-dire si on considère qu'on n'a pas de bruit qui vient perturber la fonction expérimentale et qu'il n'y a aucune erreur dans le traitement des données. Une valeur trop faible ou trop grande de  $f$  ne permet pas de reproduire correctement les données expérimentales.

L'acceptation d'un mouvement est basée sur une condition de Metropolis. Si l'énergie potentielle du système a diminué, c'est-à-dire si  $\Delta U = U_{avant} - U_{après}$  est négatif, alors le mouvement est toujours accepté. Si par contre  $\Delta U$  est positif, si l'énergie a augmenté, alors le mouvement est accepté avec la probabilité  $\exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$ . Ce second critère permet de ne pas accepter uniquement les mouvements qui font diminuer l'énergie et permet ainsi au système de visiter un maximum de possibilités en permettant d'éviter des minima locaux.

Lors de la première étape des simulations, les mouvements atomiques ne sont contraints que par le potentiel de référence. Une fois que le système a atteint un état d'équilibre, c'est-à-dire que son énergie a cessé de diminuer et que les grandeurs calculées (facteur de structure, fonctions de corrélation de paire totales et partielles...) se sont stabilisées, on introduit le

potentiel empirique qui est utilisé pour guider les mouvements atomiques dans des directions qui donnent la représentation la plus proche des données expérimentales.

### 3.3.2 MISE EN ŒUVRE DES SIMULATIONS

#### 3.3.2.1 Choix des paramètres

La première étape de la simulation est la construction d'une « boîte » cubique contenant un nombre déterminé d'ions de chaque espèce. Le nombre d'ions est fixé de façon à ce que la composition atomique à l'intérieur de la boîte soit la même que la composition du verre ou du liquide dont on veut déterminer la structure. La dimension de cette boîte ( $D$ ) est calculée par le programme pour que la densité atomique à l'intérieur de la boîte soit égale à la densité atomique expérimentale, mesurée dans notre cas par la méthode d'Archimède. Des conditions périodiques sont imposées aux frontières de la boîte, on ne considèrera donc que les oscillations structurales dans les fonctions de corrélation apparaissant à des distances inférieures à  $D/2$ .

Les paramètres du potentiel de référence  $U_{\alpha\beta}(r)$  ( $\epsilon_{\alpha}$ ,  $\epsilon_{\beta}$ ,  $\sigma_{\alpha}$  et  $\sigma_{\beta}$ ) ont été ajustés par essai/erreur pour chaque ion de façon à retrouver par EPSR les valeurs des distances interatomiques O-X (X=Fe, Si, Al et Na) et des coordinences  $CN_{X-O}$  déterminées par ajustement gaussien des deux verres NFS-nat et NAS (*tableau 3.3.2.1*). Les mêmes paramètres pour le potentiel de référence ont ensuite été appliqués pour les verres intermédiaires NFA 08.08 et NFA 13.03.

|                  | Coulomb charges | $\epsilon$ (kJ/mole) | $\sigma$ (Å) |
|------------------|-----------------|----------------------|--------------|
| Na <sup>+</sup>  | +0.5 e          | 0.175                | 2.1          |
| Al <sup>3+</sup> | +1.5 e          | 0.26                 | 1.26         |
| Fe <sup>3+</sup> | +1.5 e          | 0.15                 | 1.7          |
| Si <sup>4+</sup> | +2 e            | 0.175                | 1.06         |
| O <sup>2-</sup>  | -1 e            | 0.1625               | 3.6          |

*Tableau 3.3.2.1. Paramètres atomiques utilisés pour le potentiel de référence*

Remarque 1 : Nous avons utilisé les profondeurs et les charges effectives dites « réduites » (« reduced well depth and effective charges », [Soper, 2005]) : les charges ont été divisées par 2 et les profondeurs par 2<sup>2</sup>. En effet, sans l'utilisation de ces charges et profondeurs réduites, les facteurs de structure calculés par EPSR présentaient plus de structures que les facteurs de structure expérimentaux. Les paramètres présentés dans le *tableau 3.3.2.1* tiennent compte de cette « réduction ».

Remarque 2 : Les valeurs de départ de  $\epsilon_{Al}$ ,  $\sigma_{Al}$  ont été choisies d'après les valeurs utilisées par Landron [Landron et al., 2001] pour  $Al_2O_3$  liquide . Ces valeurs ont ensuite été ajustées par la méthode essai/erreur pour reproduire avec EPSR la coordinence  $CN_{AlO}$  et la distance Al-O obtenues par ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{NAS}(r)$ . Mais la force de la liaison Al-O est intermédiaire entre Si-O et Fe-O. La profondeur du puits de potentiel pour Al doit donc être intermédiaire entre Si et Fe ce qui n'est pas le cas pour les paramètres choisis. Les paramètres pour Al ne sont donc peut-être pas complètement transposables de l'alumine liquide à un verre de composition plus complexe, mais nous avons gardé ces valeurs ajustées qui nous permettaient de trouver une coordinence  $CN_{AlO}$  et une distance Al-O en accord avec celles déterminées par l'ajustement Gaussien du premier pic de la fonction de corrélation différentielle totale de NAS.

Compte tenu du fait que les données ont été enregistrées lors de la même session expérimentale et que les corrections et normalisation des données ont été faites de la même façon pour tous les verres, la même valeur du *feedback factor* a été utilisée. Si la valeur de ce facteur est trop faible, les facteurs de structure obtenus n'ont pas de signification physique, si par contre elle est trop grande, on n'arrive pas à bien reproduire les données à cause des erreurs résiduelles systématiques [Soper, 2005]. Nous avons choisi une valeur de 0,75. Cette valeur a été déterminée par essai/erreur : nous sommes partis de  $f = 0,95$ , puis nous avons diminué la valeur de  $f$  jusqu'à avoir un facteur de structure simulé reproduisant le mieux possible les données expérimentales pour tous les verres.

La température a été fixée à 1000K pour toutes les simulations. Nous avons fait des essais avec des températures plus élevées, mais, dans ce cas, les oscillations des facteurs de structure simulés étaient trop faibles par rapport à l'expérience.

De plus nous avons étudié l'influence de divers paramètres aussi bien sur la reproductibilité des données expérimentales ainsi que sur les coordinences et les distances interatomiques déduites des simulations. Certains paramètres avaient une influence très faible, voire pas observable, dans ce cas nous avons gardé les valeurs par défaut données par le programme. Les autres paramètres ont été ajustés par la méthode essai/erreur jusqu'à l'obtention de structures reproduisant le mieux possible les données expérimentales.

Le paramètre *ereq* contrôle l'intensité prise par le potentiel empirique quand il est affiné. Il a été fixé pour chaque échantillon par la méthode essai/erreur : une valeur trop grande de *ereq* provoquait une augmentation de l'énergie totale du système, une valeur trop faible ne permettait pas d'ajuster correctement les données expérimentales, nous avons donc choisi un compromis permettant d'avoir une énergie pour le potentiel empirique représentant 10 à 20 % de l'énergie totale du système.

### 3.3.2.2 Faire une simulation

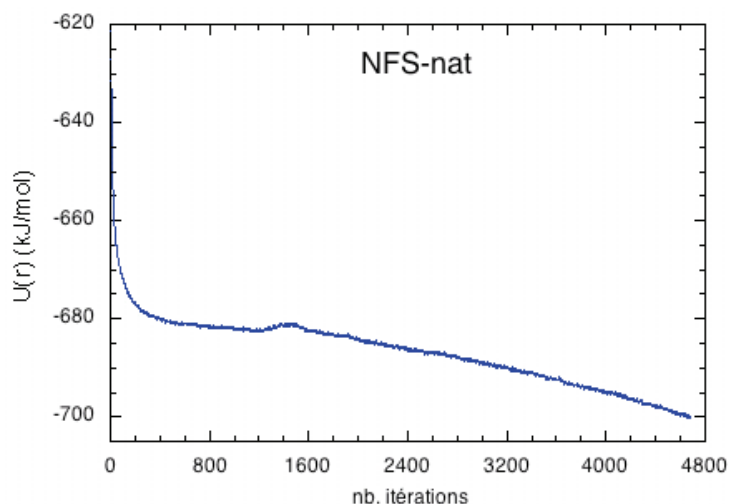
Avant de commencer toute simulation il faut réinitialiser le potentiel empirique ainsi que toutes les fonctions calculées par EPSR. Pour cela on fixe les valeurs de *ireset* et *iinit* à 1 et on fait tourner le programme une fois.

Pour chaque simulation, nous sommes partis de configurations atomiques aléatoires. Nous avons utilisé les fonctions *fcluster* et *introtcluster* qui permettent de faire bouger les atomes de façon aléatoire dans la boîte et ensuite de relaxer la structure obtenue en fonction du potentiel de référence pour que les atomes ne s'interpénètrent pas et que leur répartition obéisse aux contraintes définies par le potentiel de référence.

Les simulations se déroulent en trois étapes :

- 1- on ne tient compte que du potentiel de référence et de la différence entre la fonction expérimentale et la fonction calculée, dans ce cas le paramètre *potfac* est fixé à 0.
- 2- on introduit le potentiel empirique qui va s'ajouter au potentiel de référence : on fixe *potfac* à 1. Attention, les oscillations du potentiel empirique doivent rester faibles, si elles augmentent trop cela signifie que le choix du potentiel de référence n'est pas optimisé.
- 3- on accumule sur différentes configurations pour minimiser la différence entre la fonction expérimentale et la fonction calculée. On fixe alors *nsumt* à 1, puis *nsumt* prend la valeur du nombre de configurations déjà accumulées.

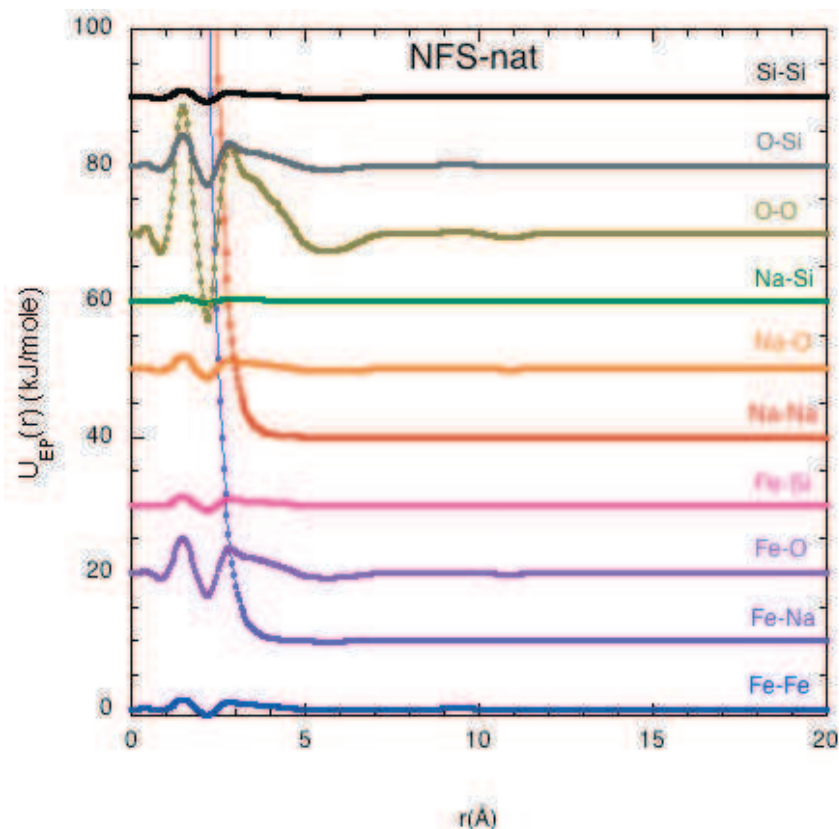
On a veillé à ce que l'énergie totale du système diminue au cours des simulations. Le profil d'énergie calculé pour une des simulations de l'échantillon NFS-nat est présenté sur la **figure 3.3.2.2.a**. On remarque principalement deux zones. Dans la première (jusqu'à 1400 itérations), l'énergie diminue fortement pour ensuite se stabiliser autour de -682 kJ/mol. Cette première zone correspond à la première étape de la simulation lors de laquelle on ne bouge les atomes qu'en fonction du potentiel de référence. La seconde zone correspond aux deux dernières étapes, à partir du moment où l'on introduit le potentiel empirique. L'énergie diminue de façon continue. Nous n'avons pas pu atteindre une stabilisation de l'énergie totale du système, des outils de calcul plus rapides auraient peut-être été nécessaires. Nous avons arrêté les simulations lorsque le *R-factor*, qui représente la différence entre le facteur de structure simulé et le facteur de structure expérimental, se stabilisait autour de la valeur de  $2 \cdot 10^{-4}$ .



**Figure 3.3.2.2.a** Energie totale du système en fonction du nombre d'itérations effectuées.

Les distances de moindre approche sont calculées par le programme en fonction des paramètres du potentiel de référence choisis. Nous avons fait tourner le programme en laissant ces distances de moindre approche calculées par défaut, on a ensuite vérifié qu'on n'observait pas de pics à des distances trop faibles dans les fonctions de corrélation de paires partielles. Les paires Na-X (X= Na, Fe et Al) avaient une intensité non nulle à partir de  $\sim 1,5$  Å. Pour ces paires, nous avons donc fixé ces distances à 2,6 Å pour toutes les compositions.

À la fin d'une simulation, on vérifie que le potentiel empirique ne diverge pas en zéro. Mais si on a fixé manuellement des distances de moindre approche pour certaines paires  $\alpha\beta$ , alors  $U_{\alpha\beta}^{EP}(r)$  va tendre vers l'infini en zéro. La **figure 3.3.2.2.b** représente les potentiels empiriques obtenus pour les différentes paires atomiques à la fin d'une des simulations pour l'échantillon NFS-nat. On remarque que  $U_{Na-Na}^{EP}(r)$  et  $U_{Fe-Na}^{EP}(r)$  divergent pour  $r \rightarrow 0$ , ce sont les deux paires pour lesquelles nous avons du fixer les distances de moindre approche. Pour les autres paires atomiques, le potentiel empirique oscille autour de zéro. De plus, dans la simulation présentée ci-dessous la valeur absolue du potentiel empirique est de 96 kJ/mol et l'énergie totale du système est de -690 kJ/mol en fin de simulation (à voir dans fichier .out des simulations). La perturbation du potentiel de référence due au potentiel empirique reste donc faible.



**Figure 3.3.2.2.b** Représentation des potentiels empiriques obtenus en fin de simulation pour l'échantillon NFS-nat. Les courbes ont été déplacées verticalement pour plus de clarté.

Quatre simulations ont été effectuées pour chaque échantillon. Les conclusions (nombres de coordinence, distances interatomiques, facteurs de structure et fonctions de corrélation calculées...) pour ces quatre simulations étaient parfaitement reproductibles. Les résultats présentés dans la suite sont donc les moyennes sur ces quatre simulations.

## 3.4 EXPERIENCES

### 3.4.1 EXPERIENCES SUR 7C2 AU LLB

L'instrument 7c2 est un diffractomètre à deux axes (un axe monochromateur et un axe échantillon) dont le canal vise la source chaude (1200°C) du réacteur Orphée (Laboratoire Léon Brillouin). On fait varier l'angle de diffusion  $2\theta$  en conservant la longueur d'onde des neutrons incidents constante. Cet instrument a été spécialement conçu pour les expériences de diffraction sur des matériaux amorphes. Trois monochromateurs sont disponibles, nous avons utilisé un cristal Cu(111) qui permet de sélectionner des neutrons de longueur d'onde 0,701 Å offrant un bon compromis entre le domaine de vecteurs d'onde accessible 0,5 à 16 Å<sup>-1</sup> et le flux de neutron. Les neutrons diffusés sont collectés par un multidétecteur courbe (640 cellules composés de compteurs proportionnels au BF<sub>3</sub> enrichis en <sup>10</sup>B) couvrant un angle de

1,25 à 128° par pas de 0,2°, permettant d'obtenir une acquisition sans déplacement du détecteur.

Les échantillons ont été introduits, sous forme de poudres grossières, dans des cellules de vanadium cylindriques de diamètre 8 mm. Dans ces expériences, le vanadium est le matériau le plus souvent utilisé pour les éléments à placer dans le faisceau car c'est un diffuseur incohérent des neutrons donc sa contribution à la diffusion totale est facile à évaluer et à soustraire. La cellule est ensuite placée au centre d'une enceinte à vide (vide à 10<sup>-7</sup> mBar).

La diffraction des neutrons a été mesurée sur tous les verres à température ambiante. Chaque mesure a duré environ 8 heures (total 16000 neutrons). Sauf pour les échantillons NFS-nat et NFS-57 pour lesquels la mesure fut deux fois plus longue pour améliorer le rapport signal/bruit dans le cadre des expériences de substitution isotopique. Des mesures complémentaires de l'enceinte à vide (environ 1 heure), de la cellule vide (environ 6 heures), ont été effectuées pour évaluer leur contribution lors de l'analyse des données. La mesure de la diffraction d'un barreau de vanadium de 8 mm de diamètre (environ 1 heure) nous permettra de calibrer les sections efficaces.

### 3.4.2 EXPERIENCES SUR SANDALS A ISIS

Des mesures complémentaires de diffraction ont été réalisées sur la source de spallation ISIS au Rutherford Appleton Laboratory (Royaume-Uni) pour les échantillons NFA 13.03, NFA 08.08, NAS ainsi que pour les deux échantillons utilisés dans l'expérience de substitution isotopique NFS-nat et NFS-57.

Les expériences ont été réalisées sur le diffractomètre SANDALS qui est un instrument à temps de vol conçu pour l'étude des matériaux amorphes. Dans l'expérience de temps de vol, on conserve tout le spectre en énergie des neutrons à la sortie du modérateur (balayage en Q en variant la longueur d'onde). La présence, dans le spectre, de neutrons de grande énergie permet d'avoir accès, à angle fixe, à un domaine en Q particulièrement large. Cette caractéristique, associée à l'intensité élevée du pulse, explique pourquoi les montages en temps de vol sur sources pulsées sont particulièrement intéressants pour les expériences de diffraction sur les amorphes. On a accès à une plage de vecteurs d'onde s'étendant de 0,3 à 50 Å<sup>-1</sup>. La résolution dans l'espace réel,  $\Delta r$ , étant inversement proportionnelle à  $Q_{\max}$  ( $\Delta r = \pi/Q_{\max}$ ), l'accès à de grands vecteurs de diffusion permet d'avoir une bonne résolution dans l'espace réel et de pouvoir distinguer des contributions proches.

De la même façon que sur l'instrument 7C2, l'échantillon est placé dans une enceinte à vide. Mais dans le cas de SANDALS, l'échantillon, toujours réduit en poudre grossière, est placé dans une cellule en alliage titane-zirconium (TiZr) rectangulaire de dimensions 4×4×0.3 (cm). Cet alliage a été choisi du fait de sa longueur de diffusion cohérente nulle, on évite ainsi des pics de Bragg difficiles à soustraire.

Les mesures de diffraction des échantillons ont été effectuées à température ambiante pendant trois heures (comptage jusqu'à 500  $\mu$ A). Pour les deux échantillons utilisés pour l'expérience de substitution isotopique, le temps de mesure a été quadruplé pour obtenir une

meilleure statistique (comptage jusqu'à 2000  $\mu\text{A}$ ). L'instrument vide, la cellule vide ainsi qu'une pièce de vanadium ont été mesurés pour l'analyse des données avec des temps de comptage de 3 h.

### 3.4.3 TRAITEMENT DES DONNEES

Les analyses ont été menées selon la procédure exposée au paragraphe 3.2, en utilisant les codes développés au LLB (Go2003) pour les mesures sur 7C2, ou ceux développés à ISIS sur SANDALS (Gudrun, qui est basé sur le même principe que la suite de programmes ATLAS [Hannon et al., 1990 ; Soper et al., 1989 ; Turner et al., 1995]). Les longueurs de diffusion et les sections efficaces de diffusion des neutrons utilisées sont celles données par Sears [Sears, 1992]. Les valeurs pour les différents éléments sont données dans le **tableau 3.4.3**.

| Elément           | Z  | $b_c$  | $\sigma_c$ | $\sigma_i$ | $\sigma_s = \sigma_c + \sigma_i$ | $\sigma_a$ (1,8 Å) |
|-------------------|----|--------|------------|------------|----------------------------------|--------------------|
| Si                | 14 | 4,1534 | 2,1678     | 0,003      | 2,1708                           | 0,171              |
| <sup>nat</sup> Fe | 26 | 9,54   | 11,44      | 0,38       | 11,82                            | 2,56               |
| <sup>57</sup> Fe  | 26 | 2,6576 | 1,2737     | 0,2876     | 1,5996                           | 2,4743             |
| Na                | 11 | 3,58   | 1,611      | 1,674      | 3,285                            | 0,53               |
| Al                | 13 | 3,449  | 1,495      | 0,0082     | 1,503                            | 0,231              |
| O                 | 8  | 5,803  | 4,232      | 0          | 4,232                            | 0,00019            |

**Tableau 3.4.3.** Numéros atomiques (Z), longueurs de diffusion cohérentes ( $b_c$ ) en fm et sections efficaces cohérentes ( $\sigma_c$ ), incohérente ( $\sigma_i$ ), de diffusion totale ( $\sigma_s$ ) et d'absorption ( $\sigma_a$ ) en barns, en tenant compte de la composition isotopique pour <sup>57</sup>Fe (cf tableau 2.1. pour la composition isotopique en fer de l'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enrichi en <sup>57</sup>Fe)

Pour le calcul des coefficients d'absorption, nous avons pris en compte la composition réelle des échantillons, déterminée par microsonde électronique, et la densité d'échantillon se trouvant dans le faisceau de neutrons. Cette densité a été calculée en considérant la masse de poudre d'échantillon rapportée au volume de la cellule rempli de verre et illuminé par le faisceau. La section efficace a ensuite été normalisée par le nombre d'atomes de l'échantillon,  $N_s$ , en utilisant la densité mesurée par la méthode d'Archimède (**tableau 2.2.2**).





## **CHAPITRE 4 : ETUDE STRUCTURALE DU VERRE FERRI-SILICATE NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. EXPERIENCE DE DIFFRACTION DE NEUTRONS AVEC SUBSTITUTION ISOTOPIQUE DU FER**

Plusieurs études utilisant la diffraction des neutrons et des rayons X ont été déjà menées pour étudier le rôle structural du fer dans des verres silicatés [Henderson et al., 1984 ; Johnson et al., 1999]. Ces études ont conclu à une coordinence 4 du fer ferrique et à un rôle structural de formateur de réseau pour celui-ci, mais l'organisation du réseau silicaté à moyenne distance n'a pas pu être décrite de façon précise. D'autres méthodes, comme la spectroscopie Mössbauer, permettent de décrire l'état redox des espèces du fer ainsi que la géométrie des sites occupés mais ne donne pas accès aux distances interatomiques. La description de l'organisation à moyenne distance reste par ailleurs peu précise. Pour une description plus détaillée des résultats obtenus sur l'étude structurale du fer dans des verres silicatés, on se reportera au chapitre 1.

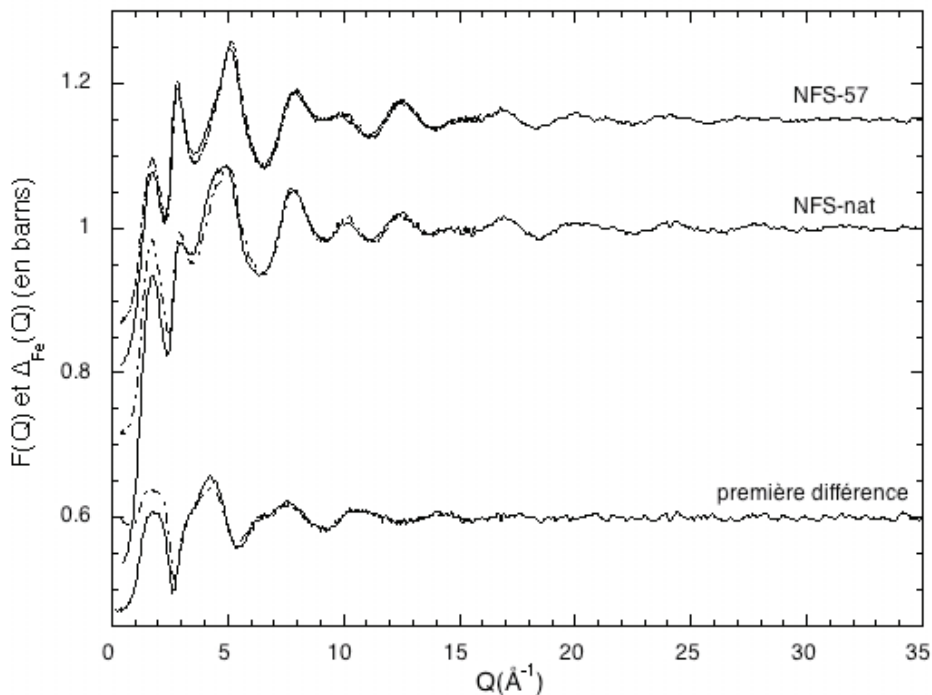
Nous avons choisi d'utiliser la substitution isotopique du fer en diffraction de neutrons. Cette méthode chimiquement sélective nous permettra de sonder de manière spécifique l'environnement autour du fer dans le verre NFS. Cette technique donne accès à une information moyenne. Les données expérimentales ont ensuite été combinées avec des simulations structurales pour extraire plus de détails sur l'organisation à courte mais aussi à moyenne distance autour des atomes de fer dans ce verre sodosilicaté.

### **4.1 RESULTATS : L'ENVIRONNEMENT DE Fe DANS UN VERRE SODOSILICATE**

La composition des verres NFS-nat et NFS-57 utilisés pour l'expérience de substitution isotopique est donnée dans le chapitre 2. Il est important de noter que le redox des verres,  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$ , qui va modifier leur structure, n'est pas égal à 100%. Il est en effet impossible d'obtenir des échantillons totalement oxydés dans nos conditions de synthèse. Le rapport redox a été mesuré par spectroscopie Mössbauer (voir chapitre 7). Dans les verres NFS, on a :  $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 88 \%$ .

### 4.1.1 FACTEURS DE STRUCTURE TOTAUX ET DE PREMIERE DIFFERENCE

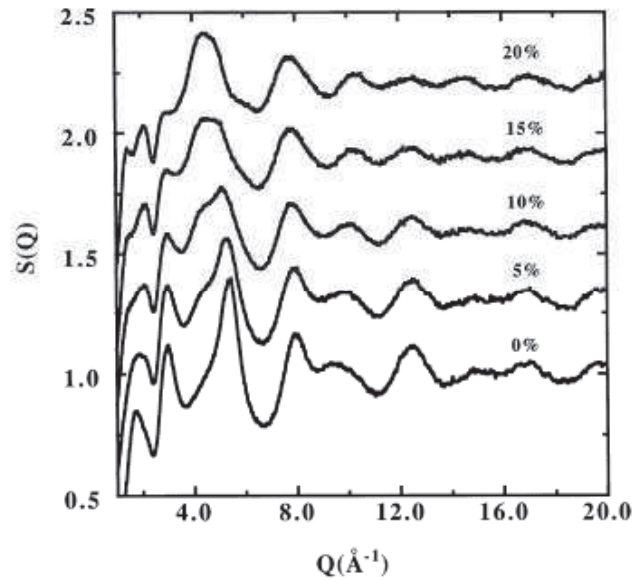
Les fonctions d'interférence des verres NFS-nat et NFS-57 ainsi que la fonction de première différence  $\Delta_{Fe}(Q) = F_{NFS-nat}(Q) - F_{NFS-57}(Q)$  sont présentées **figure 4.1.1.a**. Les fonctions d'interférence obtenues sur 7c2 (pointillés) et sur SANDALS (traits pleins) sont superposées pour chaque échantillon. Les facteurs de structure totaux ont été corrigés et normalisés de façon indépendante. On peut voir des différences entre les données obtenues sur les deux instruments à bas Q et principalement sur les structures à faible Q et sur le premier pic de diffraction (First Sharp Diffraction Peak, FSDP). Ces différences reflètent la difficulté de bien corriger de la diffusion inélastique. Cependant, comme les pics à bas Q ne sont pas associés à des structures précises dans les fonctions de corrélation différentielles, mais plutôt à des fluctuations jusqu'à 10 Å [Gaskell et Wallis, 1996], ces différences ne vont affecter ni l'intensité ni la largeur des pics à basses valeurs de r. Elles ne vont donc pas jouer sur les coordinences et les distances interatomiques extraites des fonctions de corrélation issues des deux expériences. De plus, on constate que les S(Q) sont parfaitement superposables à partir de 5 Å<sup>-1</sup>, ce qui montre que l'organisation à courte distance sera aussi bien décrite par les données obtenues sur SANDALS que sur 7c2.



**Figure 4.1.1.a.** Fonctions d'interférence totales des verres NFS-nat et NFS-57 obtenus sur l'instrument 7c2 (pointillés) et sur l'instrument SANDALS (traits pleins).

Les fonctions d'interférence totales montrent que l'influence de la substitution isotopique est significative pour  $Q < 11 \text{ \AA}^{-1}$ , et en particulier pour les trois premiers pics. La fonction F(Q) de NFS-nat ne ressemble pas à celle du verre  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Na}_2\text{O})_{0,3}(\text{SiO}_2)_{0,55}$  [Johnson et al., 1999] (**figure 4.1.1.b**), surtout pour les deux premiers pics. Ces différences

indiquent que lorsque les alcalins sont en excès ( $\text{Na/Fe} > 1$ ), la structure à moyenne distance est modifiée par rapport à celle de la composition ( $\text{Na/Fe} = 1$ ) étudiée ici.



**Figure 4.1.1.b.** Facteurs de structure obtenus pour des verres  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Na}_2\text{O})_{0,3}(\text{SiO}_2)_{0,7-x}$  avec  $x = 0.00; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$  de bas en haut [Johnson et al., 1999].

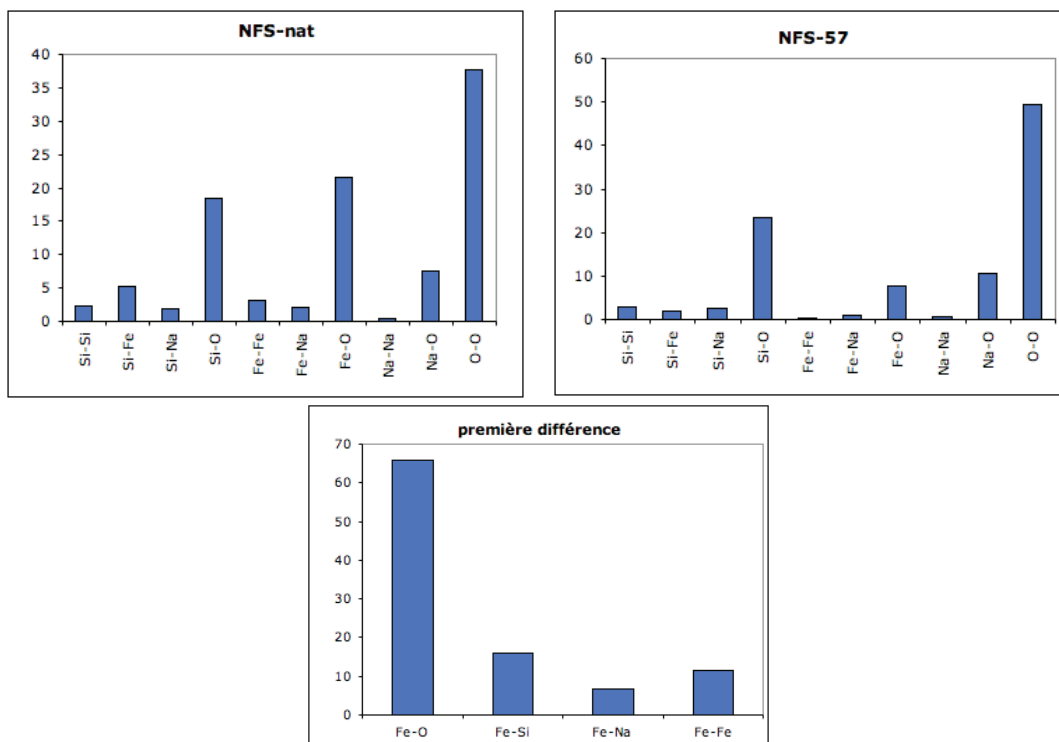
La fonction de première différence élimine toutes les contributions de paires n'associant pas Fe, ce qui donne :

$$\Delta_{Fe}(Q) = 2 \sum_{\alpha \neq Fe}^{n-1} c_{\alpha} c_{Fe} b_{\alpha} (b_{Nat_{Fe}} - b_{57_{Fe}}) [A_{\alpha Fe}(Q) - 1] + c_{Fe}^2 (b_{Nat_{Fe}}^2 - b_{57_{Fe}}^2) [A_{FeFe}(Q) - 1]$$

En tenant compte de la composition des verres, on obtient :

$$\Delta_{Fe}(Q) = 0,0486 \times A_{Fe-O}(Q) + 0,0117 \times A_{Fe-Si}(Q) + 0,00001 \times A_{Fe-Al}(Q) + 0,0051 \times A_{Fe-Na}(Q) + 0,0087 \times A_{Fe-Fe}(Q)$$

La fonction de première différence est donc dominée par les corrélations Fe-O puis par les corrélations Fe-Si, Fe-Fe et enfin Fe-Na qui représentent environ 66 %, 16 %, 12 % et 7 % du signal total (**figure 4.1.1.c**).



**Figure 4.1.1.c.** Poids relatifs  $W_{ij}$  (en %) des différentes paires (coefficients de Faber-Ziman) pour les deux verres (si  $i \neq j$ ,  $W_{ij} = 2c_i c_j b_i b_j$  et si  $i = j$ ,  $W_{ii} = c_i^2 b_i^2$ ) et pour la première différence (si  $i \neq Fe$ ,  $W_{Fe-i} = 2c_{Fe} c_i b_i (b_{Nat_{Fe}} - b_{57_{Fe}})$  et si  $i = Fe$ ,  $W_{Fe-Fe} = c_{Fe}^2 (b_{Nat_{Fe}}^2 - b_{57_{Fe}}^2)$ ).

On peut par ailleurs remarquer sur la **Figure 4.1.1.a.** que la fonction de première différence est presque aussi intense que les fonctions d'interférence totales, reflétant l'efficacité de la méthode de substitution isotopique dans le cas du fer, basée sur le fort contraste entre les longueurs de diffusion des neutrons entre le fer naturel et son isotope 57.

Les oscillations structurales de la fonction de première différence  $\Delta_{Fe}(Q)$  s'étendent jusqu'à  $20 \text{ \AA}^{-1}$ , indiquant un ordre local particulièrement bien défini autour du Fe, que nous décrivons plus précisément dans les paragraphes suivants.

### Structures à faible Q

Le premier pic à bas Q (First Sharp Diffraction Peak, FSDP), apparaît à  $1,75 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$  dans les fonctions d'interférence des deux verres. Sa position a été déterminée par ajustement en utilisant une fonction Gaussienne reposant sur la partie à bas Q du pic avec une ligne de base horizontale. L'attribution exacte de cette structure est encore très débattue. Certains l'attribuent à l'existence de quasi-plans de Bragg [Gaskell et Wallis, 1996], d'autres à des considérations d'empilement pouvant impliquer la présence de clusters. Cependant, ce premier pic est attribué de façon certaine à l'ordre à moyenne distance, sa position,  $Q_P$ , étant reliée à une distance de répétition caractéristique entre « unités structurales »,  $D$ , par la

relation  $D = \frac{2\pi}{Q_p}$ . Cette distance D a aussi été attribuée à des fluctuations de densité. On peut

calculer l'incertitude sur D par la formule suivante :  $\sigma(D) = \frac{2\pi\sigma(Q_p)}{Q_p^2}$  [Zotov et al., 1996], où

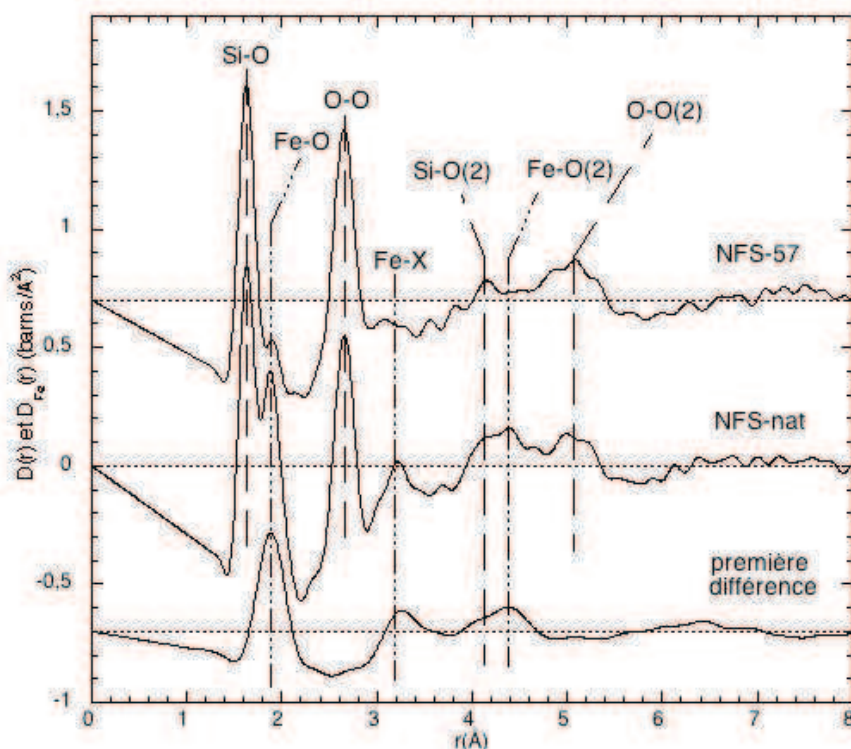
$\sigma(Q_p)$  est l'incertitude sur la position du premier pic de diffraction.

La distance de répétition caractéristique du réseau ferri-sodosilicaté est donc de  $3,59 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . Dans la fonction de première différence, ce pic apparaît vers  $1,82 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ , la distance de répétition caractéristique associée à la présence du fer est donc de  $3,45 \pm 0,04 \text{ \AA}$ .

Le fer pourrait donc apporter un ordre structural avec une distance de répétition plus faible au réseau sodosilicaté. Il faut cependant rester prudent, les différences dans les distances de répétition caractéristiques déterminées ici étant très faibles. Des précisions seront obtenues grâce aux simulations structurales. Une discussion plus détaillée des modifications de cette structure avec la composition est faite dans le paragraphe 4.4.1.2.

#### 4.1.2 FONCTIONS DE CORRELATION DIFFERENTIELLES

Les fonctions de corrélation différentielles totales  $D(r)$  et la fonction de corrélation différentielle centrée sur le fer  $D_{\text{Fe}}(r)$  sont présentées **figure 4.1.2**. Elles ont été obtenues par Transformée de Fourier des fonctions d'interférence multipliées par la fonction de modification de Lorch, sur les intervalles  $0,375 - 35 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0,425 - 20 \text{ \AA}^{-1}$  pour les fonctions totales et pour la première différence respectivement.



**Figure 4.1.2.** Fonctions de corrélations différentielles totales,  $D(r)$ , des verres NFS-nat et NFS-57 et fonction de corrélation différentielle centrée sur Fe,  $D_{Fe}(r)$ .

Les fonctions de corrélation totales présentent un premier pic intense vers 1,63 Å attribué à la paire Si-O seule. Ce pic est parfaitement séparé du second pic se situant vers 1,89 Å et qui est attribué à la contribution de la paire Fe-O. Le troisième pic, vers 2,65 Å, est attribué aux corrélations O-O à l'intérieur des unités du réseau (tétraèdres  $\text{SiO}_4$  mais aussi polyèdres  $\text{FeO}_x$ ). Cette valeur est un peu plus grande que celle observée dans la silice [Grimley et al., 1990]. En effet, il faut tenir compte des liaisons O-O plus grandes dans les polyèdres  $\text{FeO}_x$ . Mais cette valeur est en parfait accord avec la distance O-O dans un verre  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  [Zotov et al., 1996] ainsi que dans un verre  $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$  [Henderson et al., 1984]. Cependant, elle est légèrement plus faible que la valeur 2,67 Å observée dans un verre  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,55}$  [Johnson et al., 1999]. Un épaulement est présent sur les fonctions de corrélation différentielles totales  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  et  $D_{\text{NFS-57}}(r)$  vers 2,3 Å. Cet épaulement correspond aux contributions Na-O. Cette distance est en accord avec les distances Na-O reportées dans la littérature pour des verres silicatés [Johnson et al., 1999 ; Zotov et al., 1996 ; Brown et al., 1995].

Les structures apparaissant au-delà de 3 Å dans les  $D(r)$  totales sont plus délicates à interpréter à cause de la superposition des différentes contributions à moyenne distance. Cependant, la troisième contribution, vers 3,23 Å est plus intense dans  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  que dans  $D_{\text{NFS-57}}(r)$  et on la retrouve dans  $D_{Fe}(r)$ . On peut donc l'associer à une corrélation Fe-X (avec X= Fe, Si ou Na). Compte tenu de la distance, on pourrait aussi associer la partie à bas r de cette structure (vers  $\sim 3,1$  Å), qu'on retrouve dans  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  et dans  $D_{\text{NFS-57}}(r)$ , à une corrélation O-O dans les polyèdres  $\text{FeO}_x$  (cf. paragraphe 4.3.2.3). Cependant, les poids relatifs

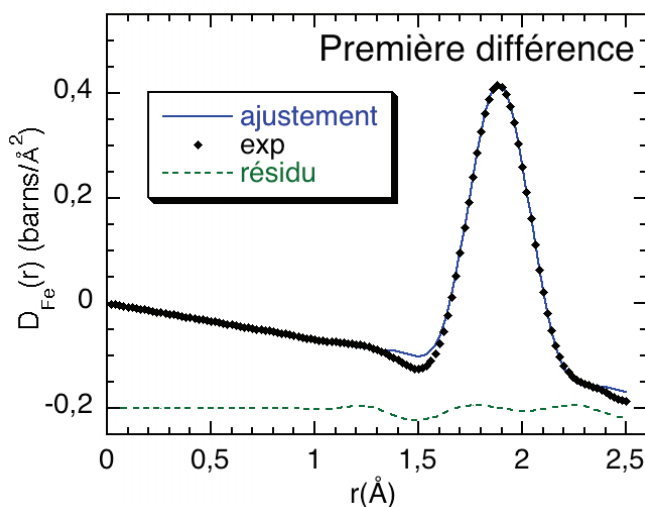
des paires n'étant pas très contrastés, il est difficile d'interpréter précisément cette structure à ce stade. Deux contributions apparaissent vers 4,3 Å. La première, vers 4,20 Å est présente dans  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  et dans  $D_{\text{NFS-57}}(r)$ , est attribuée à la contribution de la paire Si-O(2) où O(2) désigne les seconds voisins O. Cette valeur est en parfait accord avec la distance Si-O(2) reportée dans la littérature pour des verres silicatés [Henderson et al., 1984]. La seconde, vers 4,40 Å, est plus intense dans  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  que dans  $D_{\text{NFS-57}}(r)$ , elle est donc associée à une paire Fe-X. Compte tenu des distances Si-O et Fe-O, ce pic est associé à la contribution de la paire Fe-O(2). Enfin, le pic à  $\sim 5,1$  Å est associé aux contributions des paires O-O(2) et Si-Si(2) [Mozzi et Warren, 1969 ; Smith et al., 1995].

Dans la fonction de corrélation différentielle de la première différence  $D_{\text{Fe}}(r)$ , on retrouve les trois principaux pics associés à Fe à 1,88 Å, 3,25 Å et 4,40 Å correspondant aux contributions des corrélation Fe-O, Fe-X (voir ci-dessus) et Fe-O(2).

### 4.1.3 ANALYSE GAUSSIENNE

- Première différence :

Le premier pic, Fe-O, a été simulé en utilisant une Gaussienne pour représenter la première couche d'oxygènes autour du fer (*figure 4.1.3.a*). On trouve une coordinence moyenne  $\text{CN}_{\text{Fe-O}} = 4,25 \pm 0,01$ , pour un facteur de Debye-Waller  $\sigma = 0,090 \pm 0,001$  Å et une distance  $d_{\text{Fe-O}} = 1,892 \pm 0,001$  Å (*tableau 4.1.3.a*). Le fer est donc en majorité en coordinence 4, le reste ayant une coordinence plus grande. La distance Fe-O moyenne trouvée ici est intermédiaire entre les distances caractéristiques du fer ferrique en coordinence 4 et 5 (*tableau 4.1.3.b*). Cependant, d'après cette seule coordinence moyenne, nous ne pouvons pas exclure la présence de fer ferreux en coordinence 4, 5 ou 6 ni celle de fer ferrique en coordinence 6.



**Figure 4.1.3.a.** Ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{\text{Fe}}(r)$ . La différence entre la courbe expérimentale et l'ajustement est représentée en pointillés.



Remarque : Pour tenir compte de la troncation à  $Q_{\max}$ , toutes les Gaussiennes utilisées pour les ajustements sont convoluées avec une fonction dans l'espace réel donnée par la Transformée de Fourier de la fonction de modification de Lorch.

|                         | Si-O  |      |              | Fe-O           |              |                |
|-------------------------|-------|------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                         | d(Å)  | CN   | $\sigma$ (Å) | d(Å)           | CN           | $\sigma$ (Å)   |
| $D_{\text{NFS-nat}}(r)$ | 1,630 | 3,95 | 0,045        | 1,866<br>2,010 | 3,15<br>0,99 | 0,070<br>0,070 |
| $D_{\text{Fe}}(r)$      | -     | -    | -            | 1,892          | 4,25         | 0,090          |

**Tableau 4.1.3.a.** Paramètres des analyses Gaussiennes de la fonction de corrélation différentielle de NFS-nat et de la première différence. Estimation de l'incertitude:  $d \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $CN \pm 0,01$ , et  $\sigma \pm 0,001 \text{ \AA}$ , sauf pour la seconde composante Gaussienne de  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  pour laquelle on a :  $d \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $CN \pm 0,02$ , et  $\sigma \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

|                           | Coordinance 4 | Coordinance 5 | Coordinance 6 |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ | 1,99 Å        | 2,06 Å        | 2,14 Å        |
| $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ | 1,85 Å        | 1,94 Å        | 2,00 Å        |

**Tableau 4.1.3.b.** Distances Fe-O caractéristiques pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinance 4, 5 et 6 [Brown et al., 1995].

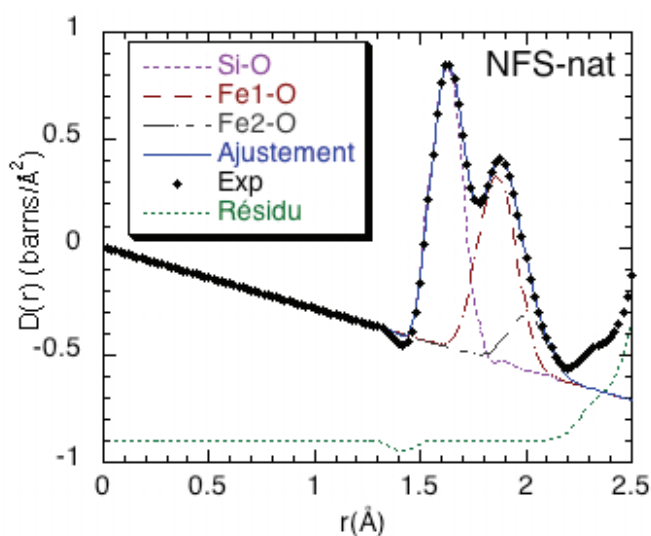
La distance moyenne Fe-O trouvée ici est en parfait accord avec celle obtenue par Johnson et al. [Johnson et al., 1999] par diffraction des neutrons dans des verres de composition  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,5}$  et  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ . Cependant, dans cette étude, les auteurs avaient conclu à une coordinance moyenne égale à 4, en accord avec leurs données de spectroscopie Mössbauer. Il faut noter qu'ils avaient conclu à  $CN_{\text{Si-O}} = 3,6 \pm 0,2$ , attribuant cette sous-estimation de la coordinance du silicium à la résolution limitée de l'instrument utilisé, ce qui laisserait supposer que la coordinance de Fe serait elle aussi sous-estimée. Dans notre cas, nous n'avons pas cette sous-estimation de la coordinance du silicium qui est bien tétraédrique (voir plus bas).

Si on considère la distance moyenne  $d_{\text{Fe-O}} = 1,89 \text{ \AA}$  et qu'on fait l'hypothèse que tout le fer se trouve au centre de tétraèdres  $\text{FeO}_4$  réguliers on peut alors calculer la distance O-O dans ces tétraèdres :  $d_{\text{O-O}} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} d_{\text{Fe-O}} \approx 3,1 \text{ \AA}$ . Cependant, nous avons vu que tout le fer ne se trouvait pas en coordinance 4 et compte tenu de la valeur élevée du facteur de Debye-Waller, les tétraèdres  $\text{FeO}_4$  ne sont probablement pas réguliers. La contribution de la corrélation O-O dans les  $\text{FeO}_4$  doit donc être très élargie et peut-être aussi décalée vers les plus grandes valeurs de r. Cette contribution pourrait donc être contenue dans la partie à bas r du pic vers

3,23 Å, comme nous l'avons suggéré plus haut. On retrouve ici l'interprétation de Holland et al. [Holland et al., 1999].

- Fonction de corrélation totale

Nous avons tout d'abord essayé d'ajuster les deux premiers pics de  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  en n'utilisant que deux Gaussiennes, pour Si-O et Fe-O. Le premier maximum a été modélisé en utilisant une Gaussienne donnant une distance  $d_{\text{Si-O}} = 1,630 \pm 0,001$  Å pour une coordinence de  $\text{CN}_{\text{Si-O}} = 3,95$ . Mais l'excellente résolution des données montre que la contribution de la paire Fe-O est asymétrique. Deux Gaussiennes ont donc été nécessaires pour modéliser les contributions Fe-O (*figure 4.1.3.b*). Les paramètres obtenus sont reportés dans le *tableau 4.1.3.a*.



**Figure 4.1.3.b.** Ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$ . La différence entre la courbe expérimentale et le fit est représentée en pointillés.

La distance Si-O trouvée ici est plus grande que dans la silice amorphe (dans laquelle on a  $d_{\text{Si-O}} = 1,608 \pm 0,004$  Å [Grimley et al., 1990]). On retrouve une distance Si-O comparable au verre NFS dans les silicates alcalins en général [Wright et al., 1991 ; Clare et al., 1997].

La première composante Fe1-O, à 1,866 Å, est attribuée à une contribution Fe-O pour du fer ferrique en coordinence 4, noté  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ . Cette courte distance est en effet caractéristique de  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$  (*tableau 4.1.3.b*) et elle est en accord avec celle obtenue en spectroscopie d'absorption X sur la même composition [Binsted et al., 1986]. De plus, des calculs de valence de liaison [Brese et O'Keeffe, 1991] donnent une valeur  $d_{\text{Fe-O}} = 1,865$  Å pour  $\text{CN}_{\text{Fe-O}} = 4$  par opposition à  $d_{\text{Fe-O}} = 2,015$  Å pour  $\text{CN}_{\text{Fe-O}} = 6$ . Cette contribution représente ~75% du fer total alors que le fer ferrique représente 88%. Une majorité du fer ferrique est donc en coordinence tétraédrique.

La seconde contribution, Fe<sup>2+</sup>-O, à 2,010 Å, est attribuée au reste de fer ferrique (en coordinence 5 ou 6) et au fer ferreux en coordinence 4, 5 ou 6 (qui représente ~13% du fer total). Cependant, l'absence de contribution au-delà de 2,10 Å dans  $D_{NFS-nat}(r)$  nous permet d'éliminer la présence de Fe<sup>2+</sup> en coordinence 6.

Le facteur de Debye Waller pour les paires Fe-O<sub>1</sub> et Fe-O<sub>2</sub> est plus grand que pour la paire Si-O. Les longueurs des liaisons Fe-O sont donc plus distribuées que les longueurs des liaisons Si-O. De plus, ce facteur est plus grand pour la fonction de corrélation centrée sur Fe,  $D_{Fe}(r)$ , que dans la fonction de corrélation totale,  $D_{NFS-nat}(r)$ . Ceci reflète l'existence des deux populations de Fe, avec des distances Fe-O moyennes différentes, dont on n'a pas tenu compte en n'utilisant qu'une seule Gaussienne pour l'ajustement de  $D_{Fe}(r)$ .

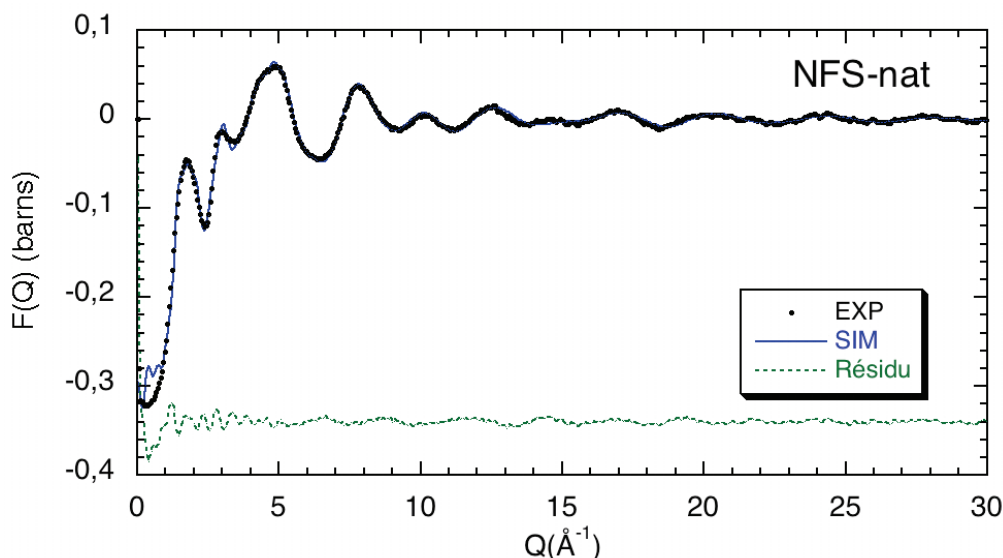
L'étude des fonctions de corrélation totales et de première différence a donc permis de montrer qu'il existe deux populations de fer, correspondant à des distances moyennes égales à  $1,866 \pm 0,001$  Å et  $2,010 \pm 0,002$  Å. D'après la première distance Fe-O on peut conclure que cette population correspond à du fer ferrique en coordinence 4. La seconde population correspondrait donc au reste de fer ferrique (en coordinence 5 ou 6) et au fer ferreux en coordinence 4 ou 5. La distance Si-O trouvée est en accord avec celle déterminée dans des tétraèdres silicatés dans des verres sodosilicatés. Cependant, la superposition des contributions des différentes paires atomiques nous empêche d'attribuer de façon certaine les structures observées au-delà de 3 Å.

## 4.2 SIMULATIONS STRUCTURALES

### 4.2.1 RESULTATS GENERAUX DES SIMULATIONS

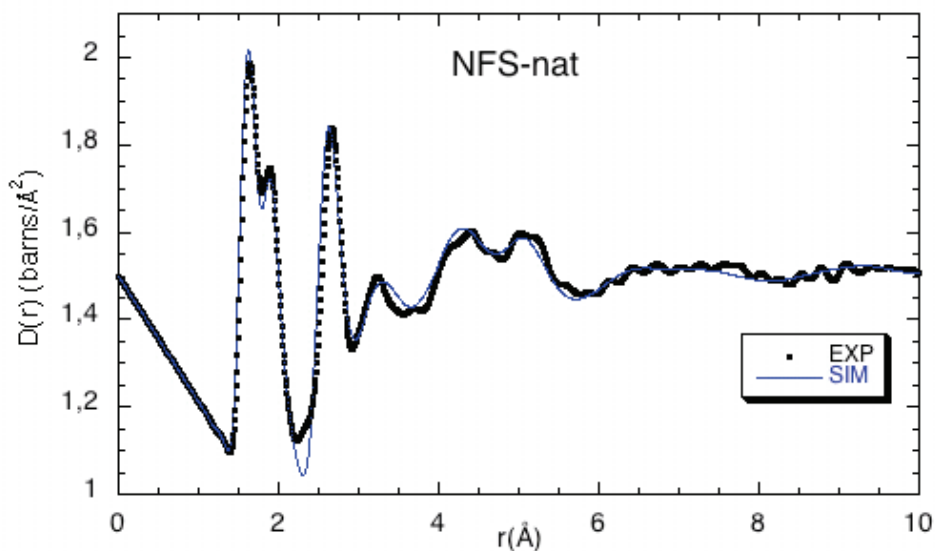
Afin d'approfondir notre interprétation des données expérimentales, nous avons ajusté les données expérimentales du verre NFS-nat par la méthode « Empirical Potential Structure Refinement » (EPSR) (dont le principe est décrit chapitre 3) qui permet d'obtenir un modèle structural en accord avec nos fonctions de diffusion.

Les simulations ont été menées pour l'échantillon NFS-nat selon la procédure décrite dans le chapitre 3. Une boîte cubique, contenant 4000 atomes et dont la densité correspond à la densité mesurée par la méthode d'Archimède, (**tableau 2.2.2.a**) a été créée. Cette boîte de 37,9821 Å de côté contient 400 Fe<sup>3+</sup>, 400 Na<sup>+</sup>, 800 Si<sup>4+</sup> et 2400 O<sup>2-</sup>. La **figure 4.2.1.a** représente le F(Q) simulé et le F(Q) expérimental, la différence entre les deux étant tracée en pointillés. On constate que la simulation reproduit correctement toutes les structures de la fonction d'interférence expérimentale.



**Figure 4.2.1.a.** Ajustement EPSR des fonctions d'interférence pour le verre NFS-nat.

La **figure 4.2.1.b.** présente les fonctions de corrélation différentielles expérimentales et issues de EPSR. Elles ont été obtenues par Transformée de Fourier entre 0 et  $30 \text{ \AA}^{-1}$  des fonctions d'interférence expérimentales et issues de EPSR convoluées avec la fonction de Lorch. On voit que toutes les structures dans l'espace réel sont bien reproduites par EPSR.



**Figure 4.2.1.b.** Transformées de Fourier des fonctions de corrélation différentielles expérimentales et obtenues avec EPSR pour le verre NFS-nat de 0 à  $10 \text{ \AA}$ .

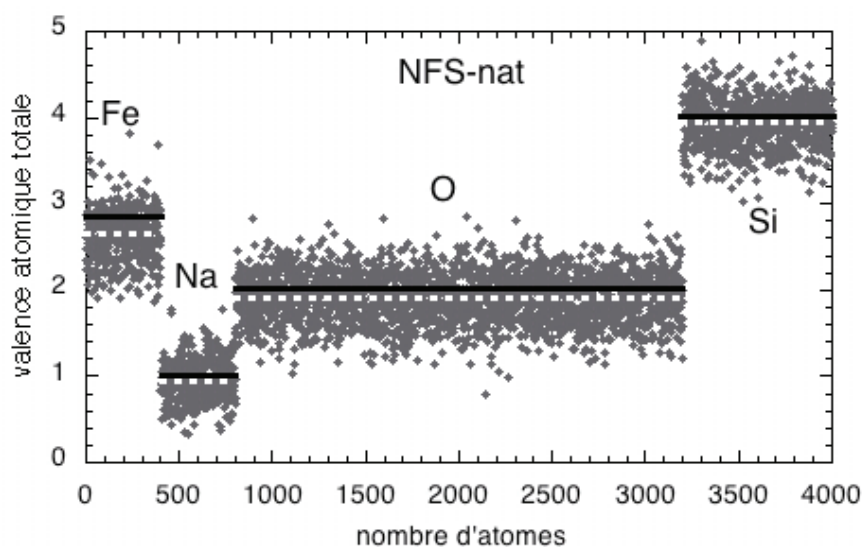
Une bonne évaluation de la valeur physique des modèles consiste à vérifier que la valence totale de la liaison est bien égale, en moyenne, à la charge formelle des cations dans la composition [Rossano et al., 2002]. Pour chaque cation dans la boîte, la valence totale offerte par l'ensemble des voisins est calculée en utilisant la relation empirique entre longueur

de liaison ( $R_{ij}$ ) et valence de liaison ( $s_{ij}$ ) établie par Brese et O’Keeffe [Brese et O’Keeffe, 1991] :

$$s_{ij} = \exp\left(-\frac{R_{ij} - R_0}{0.37}\right)$$

où  $R_0$  est une constante spécifique de la paire  $ij$  [Brese et O’Keeffe, 1991]. La somme des  $s_{ij}$  sur tous les voisins  $j$  situés dans un rayon de coupure  $R_c$  autour de l’atome  $i$  donne la valence de liaison totale sur  $i$ . Ces nombres sont représentés sur la **figure 4.2.1.c**. Les rayons de coupure sont choisis à 2,67 Å, 3,45 Å et 2,35 Å pour Fe-O, Na-O et Si-O. Les  $R_c$  correspondent au premier minimum dans les fonctions de distribution de paires partielles (**figure 4.2.2.1.a**).

Les valences atomiques totales obtenues pour O, Si et Na correspondent bien à la charge formelle des cations. En revanche, ce critère est moins bien vérifié pour le fer : ceci reflète probablement la difficulté soulevée par l’existence des deux degrés d’oxydation  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans notre échantillon. En effet, dans la simulation nous avons considéré que tout le fer se trouvait sous forme de fer ferrique sans tenir compte de la présence du fer ferreux pour ne pas multiplier les paramètres à affiner. Cette approximation a pu entraîner une sous-estimation de la valence totale du fer.

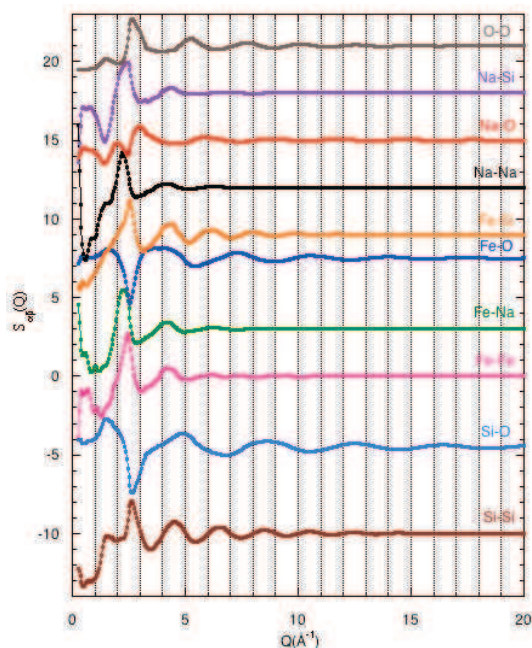


**Figure 4.2.1.c.** Valences totales de liaison pour Fe, Na, O et Si. Les traits pleins représentent les valeurs attendues, égales à la charge formelle des cations (dans le cas de Fe on a tenu compte du redox de l’échantillon). Les traits pointillés sont les valences totales obtenues avec le modèle EPSR.

## 4.2.2 ORGANISATION A COURTE DISTANCE.

EPSR a permis d’extraire tous les facteurs de structure partiels  $S_{\alpha\beta}(Q)$  (voir **figure 4.2.2.**) ainsi que les fonctions de corrélation de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$ . On peut noter que les oscillations structurales s’étendent jusqu’à 10 Å pour toutes les paires (voir annexe B) pour le

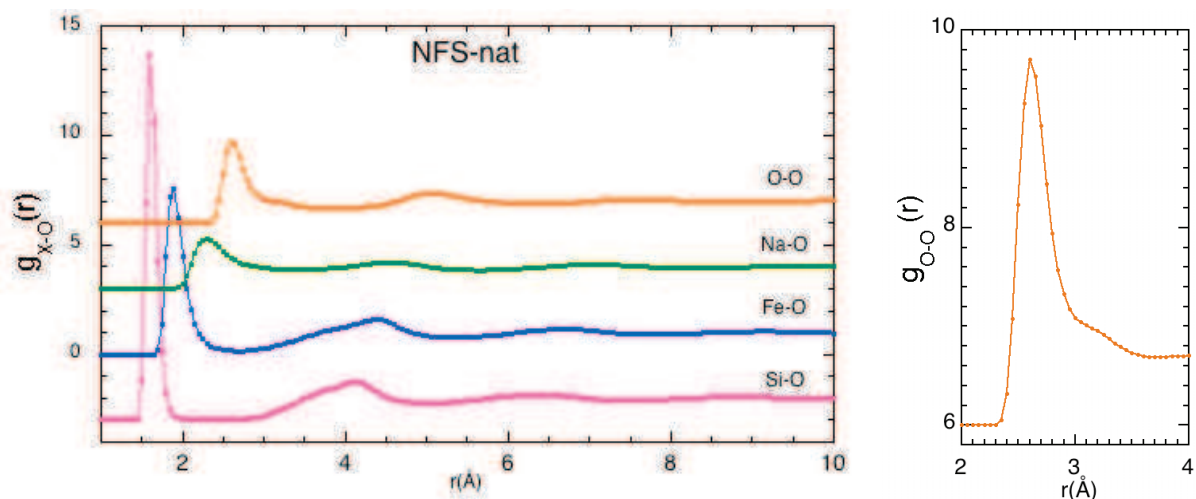
bilan des  $g_{\alpha\beta}(r)$  par échantillon), ce qui montre qu'un certain ordre structural existe jusqu'à moyenne distance.



**Figure 4.2.2.** Facteurs de structure partiels extraits des simulations EPSR pour l'échantillon NFS-nat.

#### 4.2.2.1 Coordinnence des cations Si, Fe et Na

Les fonctions de distribution de paires partielles,  $g_{X-O}(r)$  ( $X=\text{Fe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Na}$  et  $\text{O}$ ), sont représentées sur la **figure 4.2.2.1.a**. Les distances cation-oxygène, les coordinences ainsi que les répartitions des différentes coordinences obtenues par EPSR sont reportées dans le **tableau 4.2.2.1**. Les rayons de coupure utilisés pour calculer les coordinences sont les mêmes que ceux utilisés dans les calculs de valence de liaison.

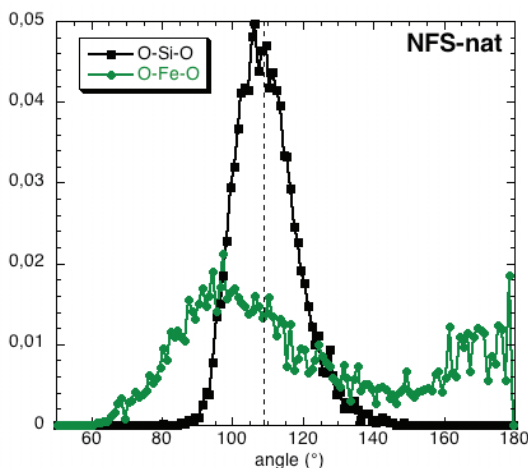


**Figure 4.2.2.1.a** A gauche : fonctions de distribution de paires partielles pour les corrélations X-O (avec X=Si, Fe, Na et O) extraites des simulations EPSR pour l'échantillon NFS-nat. A droite : détail du premier pic de  $g_{O-O}(r)$  de 2 à 4 Å.

|                   | $d_{\text{cation-O}}$<br>(Å) | coord.<br>moyenne | % 3-<br>coord. | % 4-<br>coord. | % 5-<br>coord. | % 6-<br>coord. | % 7-<br>coord. | % 8-<br>coord. | % 9-<br>coord. | % 10-<br>coord. |
|-------------------|------------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Fe-O              | 1,89                         | 4,43              | 1              | 59             | 36             | 4              | 0              | 0              | 0              | 0               |
| Si-O              | 1,61                         | 4,00              | 0,4            | 99,5           | 0,2            | 0              | 0              | 0              | 0              | 0               |
| Na-O              | 2,30                         | 7,03              | 0              | 2              | 9              | 23             | 29             | 24             | 10             | 3               |
| Ec. type.<br>Fe-O | -                            | 0,03              | 0,3            | 2,3            | 2,3            | 0,9            | 0,0            | 0,0            | 0,0            | 0,0             |

**Tableau 4.2.2.1.** Distance cation-oxygène, coordinence moyennes et abondance relative des différentes coordinences pour chaque cation, obtenues avec EPSR. La dernière ligne montre l'écart type obtenu sur la coordinence de Fe lors des quatre simulations faites pour l'échantillon NFS-nat.

Le silicium est en coordinence 4, avec une faible proportion de Si en coordinences 3 et 5. Ceci indique que les distances Si-O sont très peu distribuées, ce qui est en accord avec la faible valeur du coefficient de Debye Waller obtenu par ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{NFS-nat}^{\text{exp}}(r)$ . La valeur moyenne des angles O-Si-O (**figure 4.2.2.1.b**) est en bon accord avec la valeur idéale de  $109,4^\circ$  pour des tétraèdres réguliers.



**Figure 4.2.2.1.b.** Distributions des angles  $O\text{-Fe-O}$  et  $O\text{-Si-O}$  pour  $\text{NFS-nat}$  calculées d'après le modèle structural obtenu avec EPSR. Le trait pointillés vertical représente la valeur de l'angle  $O\text{-X-O}$  dans un tétraèdre régulier.

La coordinence moyenne du sodium est de 7,0 pour une distance moyenne  $\text{Na-O}$  égale à 2,30 Å. Cette distance est en accord avec celle déterminée dans le verre  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Na}_2\text{O})_{0,3}(\text{SiO}_2)_{0,55}$  [Johnson et al., 1999] ainsi que dans des sodosilicates [Zotov et al., 1996 ; Misawa et al., 1980] et des aluminosilicates [Cormier et Neuville, 2004]. La coordinence  $\text{CN}_{\text{Na-O}}$  calculée avec EPSR est en accord avec celle déterminée dans des silicates et des aluminosilicates par dynamique moléculaire [Cormier et Neuville, 2004 ; Oviedo et Sanz, 1998], et avec des données de diffraction des rayons X [Brown et al., 1995]. Cependant cette coordinence est très supérieure à celle trouvée dans Johnson et al., Zotov et al. et Misawa et al. qui utilisaient un ajustement Gaussien de la contribution  $\text{Na-O}$ . En effet, l'utilisation de distributions de forme Gaussienne n'est pas nécessairement la méthode la plus appropriée pour modéliser des corrélations alcalins-oxygène et peut mener à des sous-estimations de la coordinence.

Le fer est en coordinence 4,43 et la distance moyenne  $\text{Fe-O}$  obtenue avec EPSR est 1,89 Å. Cette distance et cette coordinence sont proches des valeurs déterminées par ajustement gaussien du premier pic de  $D_{\text{Fe}}(r)$ , bien que  $\text{CN}_{\text{Fe-O}}$  soit légèrement plus grande avec EPSR qu'avec l'ajustement Gaussien. Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation d'une distribution de forme Gaussienne qui peut mener à des sous-estimations de la coordinence (voir plus haut le cas de  $\text{CN}_{\text{Na-O}}$ ) et aussi par la plus faible résolution obtenue pour la fonction de première différence qui entraîne donc une plus grande marge d'erreur sur la coordinence déterminée.

Ces simulations nous permettent de conclure sur la coordinence correspondant aux deux populations de Fe : ~60 % de Fe en coordinence 4 et 40 % en coordinence 5. Les très faibles proportions de  $^{6}\text{Fe}$  et de  $^{3}\text{Fe}$  trouvées sont attribuées à une plus grande distribution des longueurs  $\text{Fe-O}$  autour de la valeur du rayon de coupure choisi pour calculer la coordinence. De plus, le premier pic de  $g_{\text{Fe-O}}(r)$  est asymétrique, ce qui reflète une distribution des distances  $\text{Fe-O}$  caractéristique des deux populations de fer. La valeur moyenne des angles  $O\text{-Fe-O}$  est



proche de  $100^\circ$  (*figure 4.2.2.1.b*) et la distribution est plus large que dans le cas des angles O-Si-O. En effet, dans le cas du fer, il faut tenir compte des deux géométries du site de Fe (tétraédrique et pentaédrique) et du fait que ces sites sont plus distordus que dans le cas du silicium. Le fer en coordinence 5 se trouve au centre de pentaèdres distordus, mais on ne peut pas dégager une géométrie préférentielle (pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale) pour ces sites.

#### 4.2.2.2 Coordinence de l'oxygène

Nous avons calculé la coordinence  $CN_{O-T}$  où T désigne *uniquement* les cations en site *tétraédrique* ( $^{41}\text{Fe}$  et Si). Si la coordinence de l'oxygène est égale à 2, l'oxygène est pontant (OP). On appellera « oxygènes non-pontants » les oxygènes en coordinence 0 ou 1. Ici, nous avons calculé la coordinence de l'oxygène uniquement par rapport aux espèces tétraédriques : un oxygène lié à un ion fer en coordinence 5, ou à un Na, ne sera donc pas considéré comme un oxygène pontant d'après notre définition. Plus la proportion d'oxygène en coordinence 0 et 1 est grande, plus le réseau est dépolymérisé. Pour l'échantillon NFS-nat, on a  $CN_{O-T} = 1,7$ , avec  $\sim 28\%$  d'oxygènes non-pontants (ONP, en coordinence 1). Le réseau des espèces tétraédriques n'est donc pas totalement polymérisé. Ceci n'est pas surprenant étant donnée la teneur non négligeable de fer en coordinence 5, qui ne joue pas un rôle de formateur de réseau au même titre que le fer en coordinence 4.

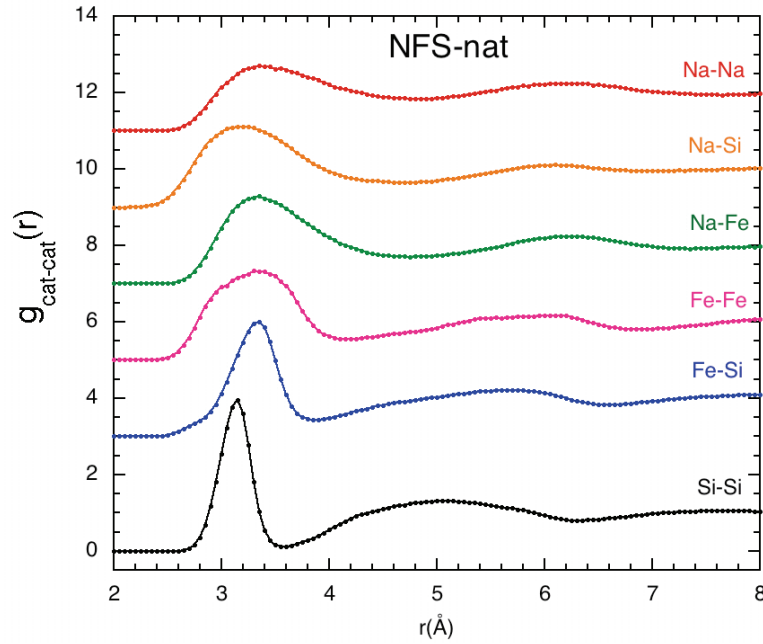
La fonction  $g_{O-O}(r)$  présente un premier maximum à  $2,60 \text{ \AA}$  puis un épaulement vers  $3,2 \text{ \AA}$  (voir *figure 4.2.2.1.a* à droite). On retrouve ici les contributions O-O dans les tétraèdres silicatés d'une part et dans les polyèdres du fer. D'autre part, on remarque ici qu'on ne peut pas distinguer les distances O-O dans les tétraèdres  $\text{FeO}_4$  et dans les pentaèdres  $\text{FeO}_5$ .

Un oxygène lié à un fer en coordinence 5 sera de préférence lié à un autre  $^{51}\text{Fe}$  à cause de la ségrégation des  $\text{FeO}_5$  (voir paragraphe 4.2.3.2). Sinon il sera plutôt lié à un fer en coordinence 4 qu'à un silicium.

### 4.2.3 ORGANISATION A MOYENNE DISTANCE

Les seconds maximums de  $g_{\text{Si-O}}(r)$  et  $g_{\text{Fe-O}}(r)$  apparaissent vers  $4,15 \text{ \AA}$  et  $4,40 \text{ \AA}$  respectivement (voir *figure 4.2.2.1.a*). Ce sont les deux seules fonctions de corrélation de paires partielles qui présentent un maximum dans cette zone, on retrouve ici les attributions faites dans les fonctions  $D_{\text{Fe}}(r)$  et  $D_{\text{NFS-nat}}(r)$  à Si-O(2) et Fe-O(2).

La *figure 4.2.3.* présente les fonctions de corrélation de paires partielles cation-cation. Nous commenterons cette figure dans la suite.



**Figure 4.2.3.** Fonctions de distribution de paires partielles pour les corrélations cation-cation extraites des simulations EPSR pour l'échantillon NFS-nat.

#### 4.2.3.1 Enchaînement des polyèdres cationiques $\text{SiO}_4$ et $\text{FeO}_x$ :

La plus courte distance Si-Si est  $\sim 3,15$  Å. Les tétraèdres silicatés sont liés entre eux par sommets [Mozzi et Warren, 1969].

Le premier maximum de  $g_{\text{Fe-Si}}(r)$  apparaît à  $3,33$  Å. Compte tenu des distances Si-O et Fe-O, cette distance est associée à un enchaînement par sommet des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et des polyèdres  $\text{FeO}_x$  (avec  $x = 4$  ou  $5$ ).

En effet, dans le cas de tétraèdres liés par sommets, la distance maximale Fe-Si est :

$$d_{\max \text{Fe-Si}} = d_{\text{Fe-O}} + d_{\text{Si-O}} = 1,89 + 1,63 = 3,52 \text{ \AA}$$

et dans le cas de tétraèdres liés par arêtes, la distance maximale Fe-Si serait :

$$d_{\max \text{Fe-Si}} = \frac{d_{\text{Fe-O}}}{\sqrt{3}} + \frac{d_{\text{Si-O}}}{\sqrt{3}} = 2,03 \text{ \AA}$$

Pour ces calculs, nous nous sommes placés dans le cas de tétraèdres uniquement. Cependant nous avons vu qu'une partie du fer se trouvait en coordinence 5. Dans ce cas, la distance maximale Fe-Si pour des polyèdres liés par arêtes est plus faible que  $2,03$  Å. Les tétraèdres silicatés sont donc liés par sommet aussi bien aux tétraèdres  $\text{FeO}_4$  qu'aux pentaèdres  $\text{FeO}_5$ .

On remarque d'autre part que le premier pic de  $g_{\text{Fe-Fe}}(r)$  est asymétrique. Il a été ajusté en utilisant deux Gaussiennes (**figure 4.2.3.1.** à gauche) reposant sur une ligne de base horizontale. Ce pic est constitué de deux contributions vers  $2,93 \pm 0,05$  Å et  $3,39 \pm 0,05$  Å représentant 15 % et 85 % de l'aire totale du pic.

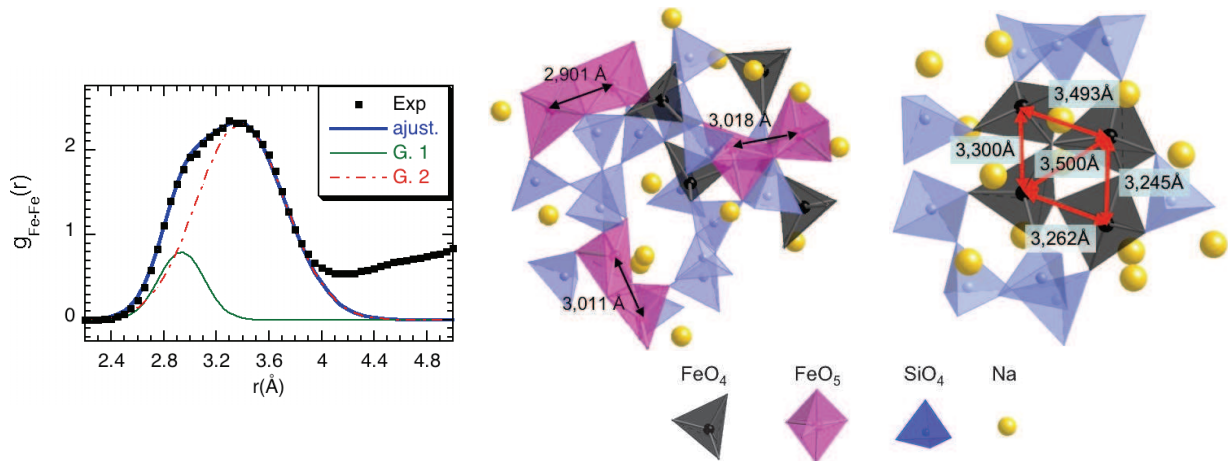
Si on calcule la distance Fe-Fe maximale dans le cas de tétraèdres FeO<sub>4</sub> liés par sommets (1) et par arêtes (2), on obtient :

$$d_{\max Fe-Fe} = 2d_{Fe-O} = 2 \times 1,89 = 3,78 \text{ \AA} \quad (1)$$

$$d_{\max Fe-Fe} = 2 \frac{d_{Fe-O}}{\sqrt{3}} = 2,18 \text{ \AA} \quad (2)$$

Il faut noter que ces distances maximales ont été calculées en faisant une nouvelle fois l'hypothèse de tétraèdres réguliers. En réalité, tout le fer n'est pas en site tétraédrique et les polyèdres FeO<sub>x</sub> (x = 4 ou 5) ne sont pas totalement réguliers, pour preuve la grande valeur de  $\sigma$  pour les corrélations Fe-O dans les ajustements Gaussiens des fonctions de corrélation totales et de première différence. Il existe donc probablement des distorsions pour les FeO<sub>x</sub> liés par arêtes tendant à minimiser la répulsion électrostatique entre les cations du fer au centre de ces tétraèdres. Ces distorsions provoqueraient une forte augmentation des distances Fe-Fe par rapport aux calculs faits ci-dessus dans le cas idéal.

Les deux contributions dans le premier pic de  $g_{Fe-Fe}(r)$  peuvent donc être associées à différents enchaînements des polyèdres du fer : par arêtes pour la distribution minoritaire correspondant à une distance Fe-Fe de  $2,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$  et par sommets pour la contribution majoritaire correspondant à une distance Fe-Fe de  $3,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Sur la **figure 4.2.3.1** à droite, on peut voir des exemples de distances Fe-Fe pour des FeO<sub>5</sub> partageant des arêtes et des FeO<sub>4</sub> partageant des sommets. On retrouve bien les valeurs moyennes de  $d_{Fe-Fe}$  dans les deux cas cités ci-dessus.



**Figure 4.2.3.1.** À gauche : ajustement Gaussien du premier pic de  $g_{Fe-Fe}(r)$ . À droite : représentation des polyèdres cationiques et mise en évidence des différents enchaînements des polyèdres FeO<sub>x</sub>, par arêtes (au milieu) et par sommets (à droite).

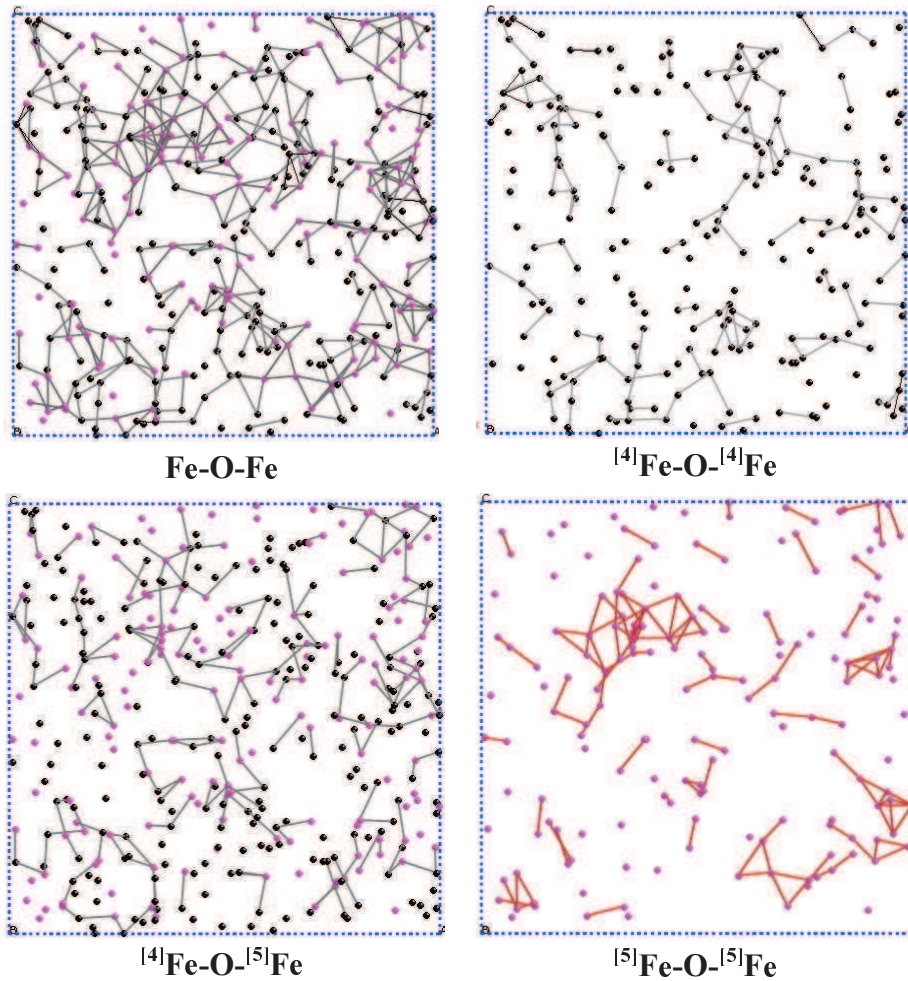
Les tétraèdres silicatés sont donc liés à tous les autres polyèdres cationiques (SiO<sub>4</sub>, FeO<sub>4</sub> et FeO<sub>5</sub>) par les sommets alors que les tétraèdres FeO<sub>4</sub> ainsi que les pentaèdres FeO<sub>5</sub> peuvent être liés entre eux par sommets mais aussi par arêtes.

### 4.2.3.2 Distribution du fer dans le réseau silicaté

Nous venons de voir que les distances Fe-Fe observées sont caractéristiques de polyèdres partageant des arêtes ou des sommets. Cependant, compte tenu de la teneur en fer élevée, la présence de liaisons Fe-O-Fe n'implique pas obligatoirement une ségrégation des atomes de Fe.

On peut évaluer la tendance des cations Fe à la ségrégation en calculant le rapport entre le nombre de Fe seconds plus proches voisins et le nombre total de plus proches voisins, Si et Fe  $\left( \frac{CN_{\text{Fe-Fe}}}{CN_{\text{Fe-Fe}} + CN_{\text{Fe-Si}}} \right)$ . Sa valeur est comparée avec la valeur théorique que prendrait ce rapport dans le cas d'une répartition aléatoire, à savoir 1/3 (on rappelle que la formule brute est  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ). Les rayons de coupure utilisés pour calculer ces coordinences sont une nouvelle fois pris au minimum suivant le premier pic des  $g(r)$  partielles, c'est-à-dire 4,17 Å pour Fe-Fe, 3,87 Å pour Si-Fe. On trouve que ce rapport est égal à 0,42. Une variation de  $\pm 0,1$  Å des rayons de coupure ci-dessus ne modifie pas le rapport obtenu (0,42). On peut donc conclure à une ségrégation des cations du fer par rapport à une répartition totalement aléatoire.

Si on différencie le fer en coordinence 4 et 5, on peut réécrire la formule brute du verre :  $\text{Na}^{[4]}\text{Fe}_{0,6}^{[5]}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_2\text{O}_6$ . On évalue ainsi la tendance du fer en coordinence 4 et 5 à la ségrégation en comparant les valeurs expérimentales de  $\left( \frac{CN_{^{[4]}\text{Fe-}^{[4]}\text{Fe}}}{CN_{^{[4]}\text{Fe-}^{[4]}\text{Fe}} + CN_{^{[4]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}} + CN_{^{[4]}\text{Fe-Si}}} \right)$  et  $\left( \frac{CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}}}{CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}} + CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[4]}\text{Fe}} + CN_{^{[5]}\text{Fe-Si}}} \right)$  à  $\frac{0,6}{3} = 0,20$  et  $\frac{0,4}{3} = 0,13$  respectivement. Les rayons de coupure sont les mêmes que ceux utilisés ci-dessus : 4,17 Å pour les paires  $^{[x]}\text{Fe-}^{[x]}\text{Fe}$  et 3,87 Å pour les paires  $^{[x]}\text{Fe-Si}$ , avec  $x=4$  ou 5. Les deux rapports expérimentaux sont égaux à 0,23. Compte tenu des erreurs expérimentales et des incertitudes, la valeur 0,23 est trop proche de 0,20 pour pouvoir conclure à une clusterisation du fer en coordinence 4. Les liaisons  $^{[4]}\text{Fe-O-}^{[4]}\text{Fe}$  observées par exemple sur la **figure 4.2.3.2.a** ne sont donc dues qu'à une répartition aléatoire du fer en coordinence 4 au sein de la matrice vitreuse. Par contre, la valeur de  $\left( \frac{CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}}}{CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}} + CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[4]}\text{Fe}} + CN_{^{[5]}\text{Fe-Si}}} \right)$  (égale à 0,23) est très supérieure à la valeur attendue dans le cas d'une répartition aléatoire des  $^{[5]}\text{Fe}$  (0,13). Le fer en coordinence 5 a donc une forte tendance à la ségrégation comme le montre la **figure 4.2.3.2.a** où l'on observe peu de  $\text{FeO}_5$  isolés (représentés par des points roses). À la suite d'une observation détaillée des structures calculées avec EPSR, on constate que les pentaèdres  $\text{FeO}_5$  ont plutôt tendance à partager des arêtes entre eux.



**Figure 4.2.3.2.a.** Représentation des liaisons  $^{[x]}\text{Fe-O-}^{[x]}\text{Fe}$  ( $x = 4$  ou  $5$ ) dans le plan  $xOz$  sur une épaisseur de  $38 \text{ \AA}$  (côté de la boîte EPSR =  $38 \text{ \AA}$ ). Les atomes de  $^{[4]}\text{Fe}$  et de  $^{[5]}\text{Fe}$  sont représentés par des sphères noires et roses respectivement.

Il faut toutefois remarquer que, d'après les images MET obtenues pour le verre NFS-nat, ces ségrégations ne correspondent pas à des agrégats nanométriques de fer (**figure 2.2.3**, chapitre 2).

D'après les distances Fe-Fe observées, nous venons de montrer que les polyèdres  $\text{FeO}_x$  pouvaient partager des arêtes. Ce type d'enchaînement est même privilégié pour les  $\text{FeO}_5$ , d'après l'observation de la structure EPSR. De plus, on peut observer la présence d'oxygènes tri-clusters, c'est-à-dire des oxygènes partagés entre trois tétraèdres  $\text{FeO}_4$  ou  $\text{SiO}_4$ . Cependant, leur proportion reste très faible et peut n'être due qu'à des artefacts de la méthode. Au contraire, les tétraèdres silicatés ne peuvent partager que des sommets avec leurs voisins.

On peut mettre en évidence ces différents types d'enchaînements en calculant les coordinences  $^{[4]}\text{Fe-X}$ ,  $^{[5]}\text{Fe-X}$  et  $\text{Si-X}$  (avec  $X = ^{[4]}\text{Fe}$ ,  $^{[5]}\text{Fe}$  et  $\text{Si}$ ). Si par exemple chaque sommet d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{FeO}_4$  est partagé avec un seul autre polyèdre (tétraèdre ou pentaèdre) alors on doit trouver des coordinences  $CN_{^{[4]}\text{Fe-X}}$  et  $CN_{\text{Si-X}}$  égales à 4. Si, en revanche, un (ou plusieurs) de ces sommets est partagé avec deux autres polyèdres, ou bien si

on a des liaisons par arêtes, alors ces coordinences seront supérieures à 4. Les rayons de coupure utilisés sont : 4,17 Å pour  $^{[x]}\text{Fe}-^{[x]}\text{Fe}$ , 3,87 Å pour  $\text{Si}-^{[x]}\text{Fe}$  et 3,60 Å pour  $\text{Si}-\text{Si}$ . On obtient alors :

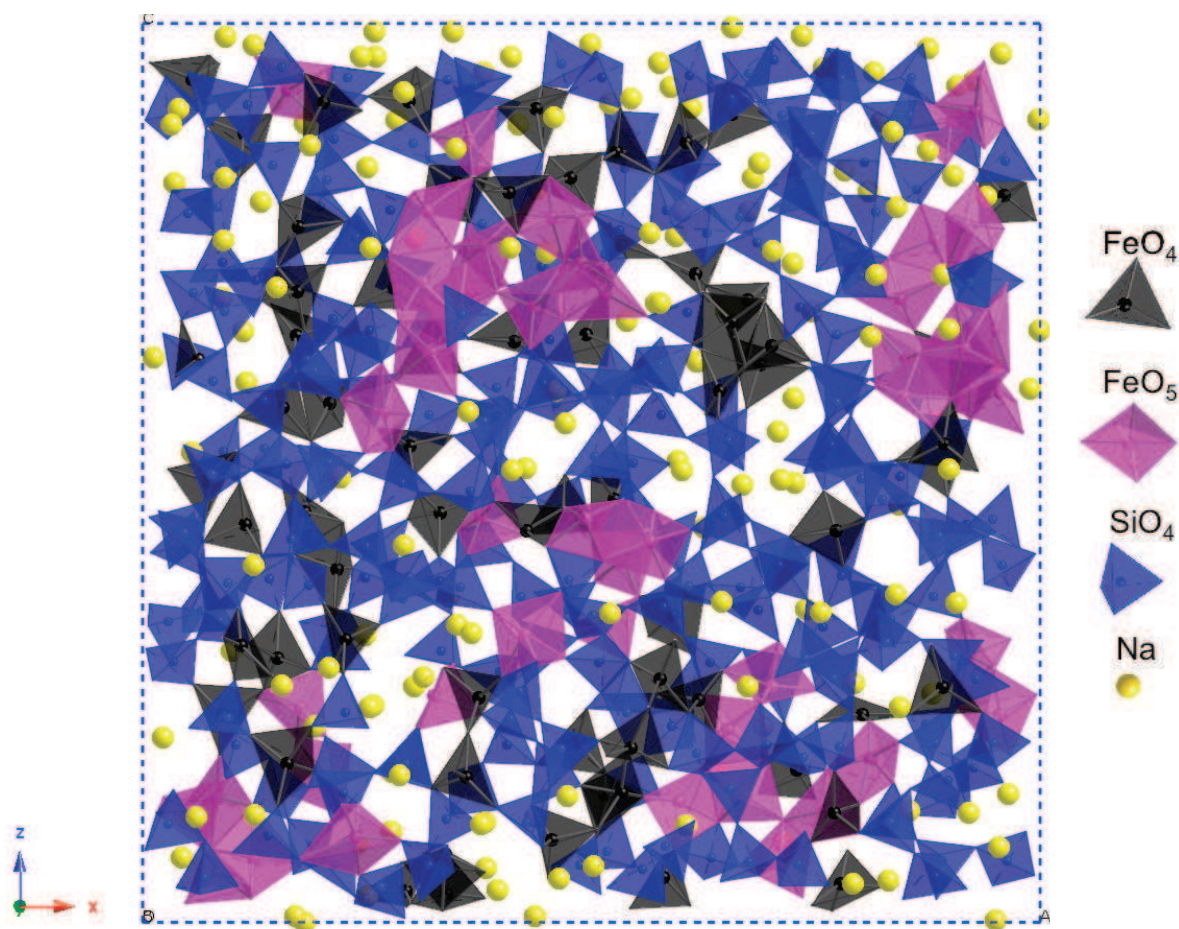
$$CN_{\text{Si-X}} = CN_{\text{Si-Si}} + CN_{\text{Si-}^{[4]}\text{Fe}} + CN_{\text{Si-}^{[5]}\text{Fe}} = 4,2$$

$$CN_{^{[4]}\text{Fe-X}} = CN_{^{[4]}\text{Fe-Si}} + CN_{^{[4]}\text{Fe-}^{[4]}\text{Fe}} + CN_{^{[4]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}} = 5,2$$

$$CN_{^{[5]}\text{Fe-X}} = CN_{^{[5]}\text{Fe-Si}} + CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[4]}\text{Fe}} + CN_{^{[5]}\text{Fe-}^{[5]}\text{Fe}} = 6,4$$

La coordinence du silicium est donc proche de 4 et les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont donc bien liés aux autres polyèdres cationiques ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeO}_4$  et  $\text{FeO}_5$ ) par les sommets uniquement. En revanche, la coordinence de  $^{[4]}\text{Fe}$  et de  $^{[5]}\text{Fe}$  est plus grande que dans le cas où les polyèdres ne seraient liés que par sommets : 5,2 contre 4 dans le cas de  $^{[4]}\text{Fe}$  et 6,4 contre 5 dans le cas de  $^{[5]}\text{Fe}$ . Les polyèdres  $\text{FeO}_4$  et  $\text{FeO}_5$  partagent donc des arêtes et/ou ont des sommets communs à plusieurs polyèdres.

La **figure 4.2.3.2.b** résume toutes les observations faites ci-dessus. On y voit la tendance à la ségrégation de  $\text{FeO}_5$  partageant des arêtes, alors que les  $\text{FeO}_4$  sont mieux répartis dans la matrice et partagent plutôt des sommets avec les polyèdres cationiques voisins. Les  $\text{SiO}_4$  sont liés aux autres polyèdres par les sommets uniquement.



**Figure 4.2.3.2.b.** Représentation des polyèdres cationiques dans le plan  $xOz$  sur une épaisseur de 15 Å (côté de la boîte EPSR = 38 Å).

### 4.2.3.3 Distribution du sodium

Les premières corrélations Na-Na apparaissent à 3,35 Å. Il existe donc des liaisons Na-O-Na. Si on trace ces liaisons dans la boîte de simulation (voir **figure 4.5.3.3** à gauche), on voit clairement des zones dans lesquelles les polyèdres de Na sont directement liés entre eux, et des zones plus pauvres en Na dans lesquelles on n'a pas de connexions des polyèdres sodiques. La répartition du sodium n'est donc pas homogène.

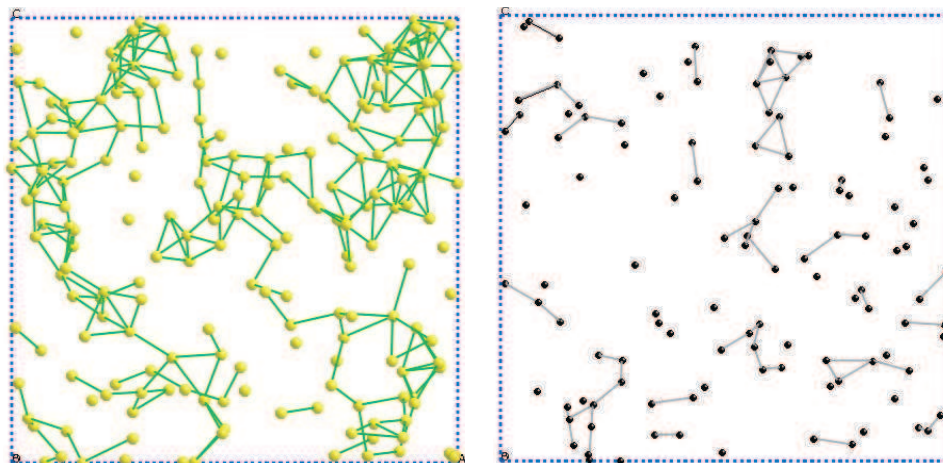
L'abondance relative des Na seconds plus proches voisins autour des Na peut être déterminée pour évaluer la répartition des Na, comme nous l'avons fait dans le cas de Fe. On

trouve que le rapport  $\frac{CN_{Na-Na}}{CN_{Na-Na} + CN_{Na-Si} + CN_{Na-Fe}}$  est égal à 0,24. Dans le cas d'une distribution aléatoire, ce rapport est égal à  $\frac{1}{4}$ . On conclut donc que la répartition du sodium est aléatoire au sein de la matrice.

Les polyèdres du sodium sont donc répartis de façon aléatoire mais inhomogène. La présence de zones enrichies en Na au sein du réseau vitreux confirme le modèle du réseau aléatoire modifié de Greaves [Greaves, 1985].

Une répartition inhomogène du sodium a été observée par des calculs de dynamique moléculaire dans des sodosilicates contenant différents teneurs en Na [Oviedo et Sanz, 1998]. Les distances Na-Na observées, 4,16 Å dans un verre  $(Na_2O)_{0,11} \cdot (SiO_2)_{0,89}$  et 3,98 Å dans un verre  $(Na_2O)_{0,19} \cdot (SiO_2)_{0,81}$  sont cependant plus longues que dans notre étude.

De plus, Na est censé jouer le rôle de compensateur de charge auprès des tétraèdres  $FeO_4$ . Cependant, si on compare la répartition du fer tétracoordiné et du sodium dans la boîte de simulation, on constate que les zones enrichies en Na ne coïncident pas avec des zones enrichies en  $^{[4]}Fe$  (**figure 4.2.3.3** à droite). Le sodium ne jouerait donc pas uniquement un rôle de compensateur de charge dans le verre étudié ici. En effet, on constate une préférence des ions  $Na^+$  pour des liaisons avec des oxygènes non-pontants : sachant qu'on a ~28% d'oxygènes non-pontants, si la distribution des oxygènes autour des sodiums était aléatoire, on aurait  $CN_{Na-ONP} = 0,28 \times CN_{Na-O} = 0,28 \times 7,33 = 2,05$ . Or, d'après les simulations, on trouve que  $CN_{Na-ONP} = 2,80$ . Les atomes de sodium ne jouent donc pas uniquement un rôle de compensateur de charge auprès des tétraèdres  $FeO_4$ , ils jouent aussi un rôle de modificateur. De la même façon, on montre que les ions  $Na^+$  ont une très légère préférence pour les  $^{[5]}Fe$  par rapport aux  $^{[4]}Fe$ . Nous verrons une explication à cela dans la partie discussion.



**Figure 4.2.3.3.** Représentation des liaisons Na-O-Na (à gauche, traits verts) et des liaisons Fe-O-Fe (à droite, traits gris) dans le plan  $xOz$  sur une épaisseur de  $19\text{Å}$  (côté de la boîte EPSR =  $38\text{Å}$ ). Les atomes de Na et de  $^{54}\text{Fe}$  sont représentés par des sphères jaunes et noires respectivement.

### 4.3 DISCUSSION

Nous avons mis en évidence l'existence de deux types de sites de coordinences différentes pour le fer dans le verre sodosilicaté  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  étudié, de redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 88\%$ . Dans ce verre, 60% du fer est en coordinence 4, le reste étant en coordinence 5. Compte tenu de la faible distance Fe-O déterminée pour le fer en coordinence 4, nous avons conclu que seul le fer ferrique est en coordinence 4. La coordinence du fer en fonction de ses deux degrés d'oxydation peut être donc parfaitement établie dans ce verre : le fer ferrique est majoritairement en site tétraédrique ( $\sim 70\%$ ) et en site pentaédrique pour le reste alors que le fer ferreux est seulement en coordinence 5.

Le silicium se trouve en coordinence 4 dans le verre étudié avec une distance Si-O égale à  $1,630 \pm 0,001 \text{Å}$ . Cette distance est en bon accord avec celle trouvée dans d'autres verres silicatés (voir partie résultats 4.1.3).

Des verres de composition  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  (NFS-nat) ont déjà été étudiés par le passé en utilisant principalement les spectroscopies Mössbauer et d'absorption des rayons X. La spectroscopie d'absorption des rayons X avait permis de conclure à une coordinence 4 du fer ferrique avec une distance moyenne  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  égale à  $1,86 \text{Å}$  [Greaves, 1985 ; Binsted et al., 1986], le fer ferreux se trouvant en site octaédrique et jouant le rôle de modificateur de réseau. Ces auteurs n'ont donc pas observé la présence des deux populations de  $\text{Fe}^{3+}$ , mais ceci peut être dû à la plus faible résolution de la méthode utilisée par rapport à notre étude. La spectroscopie Mössbauer a aussi permis de conclure à un réseau totalement polymérisé pour  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ , tout le fer ferrique étant stabilisé en site tétraédrique par la compensation de charge de  $\text{Na}^+$  [Mysen et al., 1980]. Les auteurs ont aussi montré que l'ajout de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la composition de départ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , augmentait la polymérisation du réseau, en accord avec un



rôle structural de formateur pour  $^{41}\text{Fe}^{3+}$ . Gosselin et al. [Gosselin et al., 1967] ont obtenu un déplacement isomérique pour  $\text{Fe}^{3+}$  compatible avec une coordinence comprise entre une coordinence tétraédrique et une coordinence octaédrique. Le déplacement isomérique obtenu pour  $\text{Fe}^{2+}$  est faible, comparé à celui obtenu pour du  $^{61}\text{Fe}^{2+}$ . Ces résultats pourraient donc être en accord avec les coordinences 4 et 5 obtenues pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans notre étude. Il faut garder à l'esprit que les décompositions des spectres Mössbauer ont été faites à l'aide de singulets et non pas de doublets, ceci a pu introduire des erreurs dans l'estimation des valeurs des déplacements isomériques et de l'écart quadripolaire et donc une plus grande incertitude dans la détermination des nombres de coordinence de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$ . Nous verrons dans le chapitre 7 que la spectroscopie Mössbauer ne permet pas non plus de distinguer les deux sites associés à  $\text{Fe}^{3+}$  dans le cas de nos verres.

#### Le fer ferrique en coordinence 4

L'utilisation combinée de la diffraction des neutrons à haute résolution et de simulations structurales a donc permis de mettre en évidence deux populations de fer ferrique, de quantifier leur abondance relative et de déterminer les coordinences et les distances interatomiques auxquelles correspondaient ces deux populations. La majorité du fer ferrique, soit ~60 % de la teneur totale en *fer*, est en coordinence 4 avec une distance interatomique moyenne  $d_{^{41}\text{Fe}^{3+}-\text{O}} = 1,866 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , en accord avec les deux études en spectroscopie d'absorption X citées ci-dessus. Le reste du fer ferrique, ~28 % (= 40 – 12) de la teneur totale en *fer*, est en coordinence 5<sup>1</sup>. Les tétraèdres  $\text{FeO}_4$  observés ici sont distordus, de même que les pentaèdres  $\text{FeO}_5$ .

La présence de fer ferrique dans des coordinences différentes dans des verres oxydés a déjà été mise en évidence dans de précédentes études. Entre autres, l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X [Calas et Petiau, 1983] avait déjà permis de montrer qu'il existait deux populations de fer ferrique dans un verre de composition  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  contenant 3 pds % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Une majorité de  $\text{Fe}^{3+}$  (~70%) était en coordinence 4 mais les auteurs n'avaient pas pu conclure de façon certaine quant à la coordinence du  $\text{Fe}^{3+}$  restant. Une étude combinée de spectroscopie d'absorption des rayons X et de spectroscopie Mössbauer a permis d'évaluer les proportions relatives de  $^{41}\text{Fe}^{3+}$  et de  $^{61}\text{Fe}^{3+}$  dans des aluminosilicates en fonction de la teneur en calcium et en sodium [Antoni et al., 2004] sans toutefois donner accès aux distances Fe-O correspondant à ces deux espèces. Cependant, dans ces verres, les auteurs n'avaient pas détecté la présence de fer, ferrique ou ferreux, en coordinence 5.

La présence de fer ferrique en coordinence 4 a pu être mise en évidence dans de nombreuses compositions de verres silicatés et sa présence est souvent associée à un rôle de formateur de réseau (voir chapitre 1). Dans notre verre, la répartition aléatoire de  $^{41}\text{Fe}^{3+}$  ainsi

---

<sup>1</sup> Le fer ferrique en coordinence 4 représente ~70 %  $\left( = \frac{60}{88} \times 100 \right)$  de la teneur totale en fer *ferrique*, le ferrique en coordinence 5 représente donc ~30 % (100 – 70) de la teneur totale en fer *ferrique*.

que l'enchaînement des tétraèdres  $\text{FeO}_4$  par sommets avec les autres tétraèdres  $\text{FeO}_4$  et avec les tétraèdres silicatés  $\text{SiO}_4$  est en accord avec un rôle de formateur pour  $^{41}\text{Fe}^{3+}$ .

### Le fer, ferrique et ferreux, en coordinence 5

La seconde population de fer, en coordinence 5, représente  $\sim 40\%$  du fer total et est constituée à la fois de fer ferrique et de tout le fer ferreux, soit  $28\%$  ( $= 40 - 12$ ) et  $12\%$  de la teneur en fer totale, respectivement. La distance moyenne pour ce fer en coordinence 5 est  $d_{|^{51}\text{Fe}-\text{O}} = 2,010 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Le fer ferreux en coordinence 5 a déjà été observé dans des verres silicatés réduits en utilisant la spectroscopie Mössbauer [Rossano et al., 1999], le XANES [Galoisy et al., 2001 ; Wilke et al., 2007] ou en combinant différentes techniques [Jackson et al., 2005]. En combinant des résultats d'EXAFS et de XANES, Giuli et al. [Giuli et al., 2002] ont montré que pour  $\text{Fe}^{2+}$  en coordinence 5 dans des tectites (verres réduits) on avait  $\langle d_{\text{Fe}^{2+}-\text{O}} \rangle = 2,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , ce qui est en accord avec la distance moyenne déterminée ici. Notons ici que ce serait la première fois que l'on observe du fer ferreux en coordinence 5 dans des verres oxydés.

L'existence du fer ferrique en coordinence 5 a été mise en évidence indirectement et plus récemment en combinant le XANES au seuil K de Fe et des calculs de dynamique moléculaire dans le liquide [Farges et al., 2004], ainsi que par des déterminations de volumes molaires partiels [Liu et Lange, 2006].

L'existence de cations en coordinence 5 n'est pas exceptionnelle, cette coordinence ayant en effet déjà été observée pour d'autres éléments de transition. Des études combinant diffraction des neutrons avec substitution isotopique, EXAFS et simulations structurales [Wright et al., 1977 ; Yarker et al., 1986 ; Cormier et al., 1998], ont permis de montrer que le  $\text{Ti}^{4+}$  se trouvait au centre d'une pyramide à base carrée. L'utilisation combinée du XANES, de l'EXAFS et de la spectroscopie d'absorption optique [Galoisy et Calas, 1993] a révélé l'existence de deux populations de nickel :  $^{41}\text{Ni}^{2+}$  et  $^{51}\text{Ni}^{2+}$ , la proportion des deux populations variant avec la composition du verre. La présence de  $^{41}\text{Ni}^{2+}$  permet d'expliquer la coloration violette des verres contenant de gros alcalins tels que  $\text{K}^+$ , alors que la présence de  $^{51}\text{Ni}^{2+}$  permet d'expliquer la coloration marron des verres contenant  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$  [Calas et al., 2002]. D'autres cations divalents sont observés en coordinence moyenne proche de 5, tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zr}^{2+}$  [voir références dans Galoisy et Calas, 1993].

Plusieurs géométries peuvent être observées pour les cations en coordinence 5 dans les verres.  $\text{Ti}^{4+}$  se trouve au centre d'une pyramide à base triangulaire [Wright et al., 1977 ; Yarker et al., 1986 ; Cormier et al., 1998], alors que  $\text{Ni}^{2+}$  serait au centre d'une bipyramide triangulaire distordue, bipyramide trigonale [Galoisy et Calas, 1993].

Le volume molaire partiel de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans des liquides NFS et KFS ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ) ne montrant pas de dépendance marquée avec la température ou avec la composition, comme c'est le cas pour  $\text{TiO}_2$ , Liu et Lange [Liu et Lange, 2006] ont conclu que les géométries du fer et du titane en coordinence 5 devaient être différentes. Ainsi,

on pourrait exclure la présence de fer ferrique au centre d'une pyramide à base carrée dans leurs verres. Cependant, les résultats de nos simulations ne permettent pas de mettre en évidence une géométrie particulière (pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale) ni d'exclure de façon définitive l'une de ces géométries pour le fer pentacoordiné dans notre système. Les polyèdres  $\text{FeO}_5$  sont très distordus, même si l'on observe la présence de bipyramides trigonales ou de pentaèdres de géométrie proche de pyramides à base carrée. Cependant, la présence de pyramides à base carrée est à prendre avec précautions étant donné qu'une telle géométrie n'est pas présente pour le fer dans les minéraux naturels.

Le rôle structural de ce fer, ferrique et ferreux, en coordinence 5 est plus délicat à interpréter. La présence d'une proportion significative d'oxygènes non-pontants (28%) est à associer à la présence de ce fer pentacoordiné. Le fer en coordinence 5 est-il lui aussi un modificateur, responsable de la dépolymérisation du réseau ? Nous avons montré que le fer en coordinence 5 dans notre verre ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) avait fortement tendance à ségréger, les pentaèdres  $\text{FeO}_5$  étant le plus souvent liés par arêtes. Ces enchaînements par arêtes ne sont pas en accord avec un rôle de formateur car ils ne favorisent pas la formation d'un réseau tridimensionnel, contrairement à des enchaînements par sommet uniquement, ils ne permettent donc pas d'augmenter la polymérisation du réseau.

D'autre part, la présence de zones enrichies en  $^{55}\text{Fe}$  vient confirmer le modèle du réseau aléatoire modifié [Greaves, 1985] qui a aussi été confirmé expérimentalement [Eckersley, 1988 ; Cormier et al., 2001]. Dans ce cas, le fer en coordinence 5 jouerait un rôle de modificateur de réseau.

Rossano et al. [Rossano et al., 2002] avaient aussi observé une tendance des pentaèdres ( $\text{Fe}^{2+}\text{O}_5$  dans leur étude) à se lier par arêtes. Cependant, dans le cas du verre  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  qu'ils avaient étudié, ils n'avaient pas conclu à une tendance à la ségrégation des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Les enchaînements Fe-O-Fe correspondaient à ceux rencontrés pour une répartition aléatoire du fer. La substitution de l'alcalino-terreux par l'alcalin provoque donc d'une part une oxydation du fer ferreux en fer ferrique mais aussi la ségrégation des pentaèdres  $\text{FeO}_5$ . Le fer en coordinence 5 pourrait donc ne pas avoir pas le même comportement structural dans les verres d'alcalins et d'alcalino-terreux.

La présence de fer en coordinence 5 pourrait être une réminiscence de l'état liquide. En effet, les verres silicatés étant obtenus par trempe rapide à partir de la fonte, leur structure locale pourrait résulter du figeage des échanges dynamiques ayant lieu dans le liquide. Cette image est basée sur une description du réseau silicaté obtenue par RMN de  $^{17}\text{O}$  et de  $^{29}\text{Si}$  [Farnan et al., 1992 ; Stebbins et al., 1992]. Dans cette vision, un des processus élémentaire de la relaxation structurale (le flux visqueux) correspond à l'échange d'un oxygène non-pontant via une espèce intermédiaire de haute coordinence [Stebbins, 1995]. Ici, si on étend cette vision au cas du fer, cette espèce intermédiaire serait le  $^{55}\text{Fe}$ . L'existence de distributions de sites dans le verre résulterait alors des mouvements des atomes d'oxygène entre les différents cations dans le liquide.

Valence de liaison

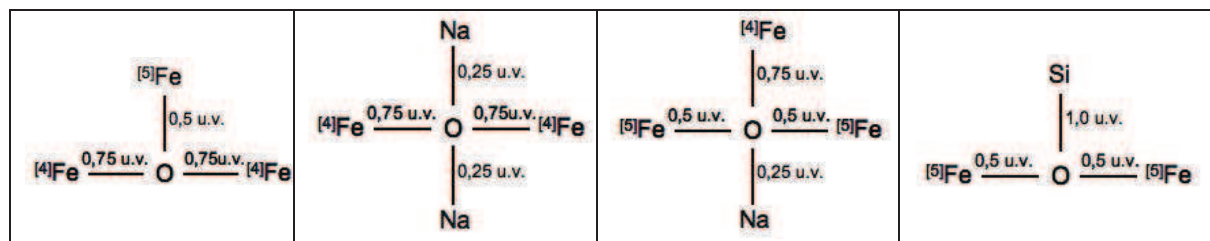
Pour vérifier la stabilité des différents enchaînements de polyèdres, nous avons fait des calculs de valence de liaison en utilisant les distances interatomiques déterminées expérimentalement. La valence de la liaison entre les atomes  $i$  et  $j$  est calculée en utilisant la relation empirique entre longueur de liaison ( $R_{ij}$ ) et valence de liaison ( $s_{ij}$ ) établie par Brese et O'Keeffe [Brese et O'Keeffe, 1991] (rappel du paragraphe 4.2.1) :

$$s_{ij} = \exp\left(-\frac{R_{ij} - R_0}{0.37}\right)$$

où  $R_0$  est une constante spécifique de la paire  $ij$ . La somme des  $s_{ij}$  sur tous les voisins  $j$  situés dans un rayon de coupure  $R_c$  autour de l'atome  $i$  donne la valence de liaison totale sur  $i$ .

Ces calculs montrent que la valence de la liaison  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  est de 0,75 u.v. (unité de valence) contre 0,51 u.v. pour la liaison  $^{[5]}\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  et 0,46 u.v. pour  $^{[5]}\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ . Pour simplifier le raisonnement, on considèrera une seule espèce de fer en coordinence 5 avec une valence moyenne de liaison  $^{[5]}\text{Fe-O}$  égale à 0,5 u.v. Les valences des liaisons Na-O et Si-O sont 0,25 u.v. et 1 u.v. respectivement.

La saturation des charges (par exemple  $\nu_{\text{O}} = 2$  u.v.) est nécessaire à la stabilité des solides. Un oxygène lié à deux  $^{[4]}\text{Fe}$  aura donc besoin d'une compensation de charge, qui pourra être assurée par deux sodium ou par un fer en coordinence 5. De même, un oxygène partagé par deux  $^{[5]}\text{Fe}$  présente un déficit de charge d'une unité de valence. Ce déficit pourra être compensé par un silicium ou bien par un  $^{[4]}\text{Fe}$  et un Na. La **figure 4.5.a.** illustre quelques un de ces cas.

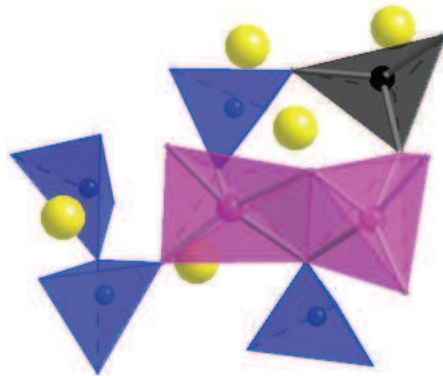


**Figure 4.5.a.** Modèles de valence de liaison pour deux exemples d'enchaînements  $^{[4]}\text{Fe-O-}^{[4]}\text{Fe}$  et  $^{[5]}\text{Fe-O-}^{[5]}\text{Fe}$ .

On voit donc que pour compenser la charge des oxygènes impliqués dans des liaisons avec le fer, on va favoriser le partage des O impliqués dans des liaisons Fe-O-Fe entre trois polyèdres  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeO}_4$  et/ou  $\text{FeO}_5$ . Dans ce verre oxydé, le fer en coordinence 5 pourra donc jouer le rôle de compensateur de charge auprès des tétraèdres  $\text{FeO}_4$ .

On constate que dans les structures simulées avec EPSR, les oxygènes impliqués dans une liaison par arêtes entre pentaèdres  $\text{FeO}_5$  sont souvent aussi partagés avec un troisième polyèdre cationique par un sommet (**figure 4.5.b**). Cette tendance a aussi été observée par Winkler et al. [Winkler et al., 2004] dans le cas d'un verre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ . Les auteurs ont montré que les oxygènes engagés dans une liaison par arête entre deux tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et/ou  $\text{SiO}_4$  sont aussi partagés avec un troisième tétraèdre auquel ils sont liés par un sommet.

La présence de  $^{55}\text{Fe}$  favorise donc la formation d'oxygène tri-coordonné qu'il faut cependant distinguer des oxygènes tri-cluster, qui correspondent à un oxygène lié à trois tétraèdres ( $\text{FeO}_4$  ou  $\text{SiO}_4$ ).



**Figure 4.5.b.** Exemple de deux  $\text{FeO}_5$  (roses) liés par une arête, un des oxygènes est partagé avec un  $\text{SiO}_4$  (bleu). (Tétraèdre  $\text{FeO}_4$  en noir, atomes de sodium en jaune).

#### Lien avec les propriétés physiques

Selon Bottinga et al. [Bottinga et al., 1995], la viscosité peut être considérée comme la réflexion de la force moyenne de liaison dans le liquide ; les liquides avec des liaisons plus fortes ont des viscosités plus élevées à une température donnée.

L'effet de l'introduction du fer dans un réseau silicaté peut avoir deux conséquences selon la composition considérée. Lorsqu'on substitue le fer au silicium, on observe une diminution de la viscosité [Dingwell et Virgo, 1988]. Cette substitution ne va pas modifier la polymérisation du réseau, par contre la force de la liaison  $^{55}\text{Fe-O}$  est plus faible que celle de  $\text{Si-O}$ . La diminution de la viscosité quand Fe est substitué à Si traduit ce changement de force de liaison. Elle peut aussi traduire la présence de fer avec une grande coordinence (5 et/ou 6). En revanche, si on ajoute Fe dans un liquide dépolymérisé, du type  $\text{CaO-SiO}_2$ , on observe tout d'abord une augmentation de la viscosité qui diminue ensuite si on continue d'ajouter du fer [Mysen et al., 1985c]. L'augmentation de la viscosité serait à mettre en relation avec le rôle structural du fer ferrique en coordinence 4 : ce cation va mobiliser le sodium, ou le calcium, dans un rôle de compensateur de charge pour stabiliser  $\text{Fe}^{3+}$  dans un rôle de formateur de réseau (en coordinence 4). Ceci renforce le réseau par deux effets : (i) le  $^{55}\text{Fe}^{3+}$  joue le rôle de formateur et augmente la polymérisation du réseau, (ii) l'alcalin ou alcalino-terreux ne joue plus un rôle de modificateur et n'est donc plus responsable de la dépolymérisation du réseau. L'augmentation du module élastique de verres sodosilicatés avec

la teneur en fer a aussi été attribuée à la présence de fer ferrique en coordinence 4 et donc formateur de réseau [Burkhard, 1997]. Le rôle de formateur de réseau pour  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique est aussi en accord avec l'augmentation de la viscosité observée lors de l'oxydation du verre et l'augmentation de la proportion de  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$  par rapport au  $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$  [Mysen et al., 1980]. D'autre part, quand on substitue Fe à Si, ou si on ajoute de trop grandes quantités de fer, la viscosité diminue. Cet effet pourrait être attribué à la présence d'une proportion non négligeable du fer en coordinence 5. Nous avons vu que  $^{[5]}\text{Fe}$  ne se plaçait pas en position de formateur : il aurait plutôt un rôle de modificateur. La présence de  $^{[5]}\text{Fe}$ , induisant la formation de ONP, et donc la dépolymérisation, va donc également aller dans le sens d'une plus faible viscosité. Notre étude porte sur l'état vitreux et l'on peut s'attendre à des changements structuraux dans l'état liquide, comme une augmentation de la proportion de fer en coordinence 5.

Ces observations sont en accord avec les résultats de spectroscopie de photoémission des rayons X (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) [Mekki et al., 1996]. Les spectres XPS de O 1s montrent que la proportion d'oxygènes non-pontants augmente à mesure que la teneur en fer augmente dans des verres  $0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (0.7-x)\text{SiO}_2$ . Ceci peut être dû à la présence du fer en coordinence 5 jouant le rôle de modificateur et augmentant la dépolymérisation du réseau sodosilicaté de départ.

Des déterminations expérimentales de capacité calorifique ont mis en évidence une évolution anormale de  $C_p$  avec la température dans les systèmes  $\text{Na}_2\text{O}-(\text{FeO})-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (NFS) et  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  (NTS) :  $C_p$  diminue lorsque la température augmente au-delà de la température de transition vitreuse [Tangeman et Lange, 1998]. Des variations de capacité calorifique avec la température reflètent des modifications de la structure du liquide et permettent donc de faire un lien quantitatif entre les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport comme la viscosité. Une diminution de  $C_p$  dans des liquides titanosilicatés avait été associée à l'existence de  $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$  le long de l'interface entre domaines enrichis en formateurs et domaines enrichis en modificateurs et à la décomposition de ces domaines au-delà de la température de transition vitreuse [Farges et al., 1996]. Un tel mécanisme pourrait donc avoir lieu dans le cas du système NFS. Ceci implique donc l'existence de domaines enrichis en modificateurs, ce qui est en accord avec la ségrégation du  $^{[5]}\text{Fe}$  observée dans notre système.

De tels enchaînements de pentaèdres  $\text{FeO}_5$  par arêtes peuvent avoir une influence sur les propriétés optiques et électriques du verre étudié. Dans des verres phosphatés, la conduction électrique se fait par saut d'un électron entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  voisins [Mogus-Milankovic et al., 2007 ; Mandal et Gosh, 1996]. Un tel transfert de charge entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  permettrait d'expliquer la coloration marron très sombre du verre. De plus, des interactions magnétiques pourraient rendre possible des inversions de spin dans  $\text{Fe}^{3+}$  qui pourraient aussi expliquer la coloration. D'autre part, la présence d'une majorité de  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$  est en accord avec la modélisation des propriétés optiques des verres silicatés contenant une majorité de  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$  dans le proche UV [Uchino et al., 2000].

Cook et al. [Cook et al., 1990], ont montré que l'oxydation de verres aluminosilicatés contenant du fer et du magnésium se faisait principalement par diffusion des cations divalents ( $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ ) vers la surface du verre où ils réagissent avec l'oxygène pour former des phases cristallines riches en Fe et en Mg. En revanche, le fer ferrique en coordinence 4 jouant le rôle de formateur de réseau est beaucoup moins mobile [Sorensen et al., 2005]. En règle générale, la diffusion des cations non-formateurs est plus rapide que celle des formateurs, et c'est elle qui va contrôler la composition et la structure des phases nucléantes [Roskoz et al., 2005]. En raison de la force de liaison  $^{55}Fe-O$  plus faible que celle  $^{54}Fe-O$ , les  $^{55}Fe$  devraient avoir une plus grande mobilité, contrairement à  $^{54}Fe^{3+}$  qui a un rôle de formateur comme Si. Il est donc attendu que, les  $^{55}Fe$  ayant tendance à ségréger dans le verre et étant une des espèces les plus mobiles, après  $Na^+$ , les phases nucléant en premier soient riches en fer. En effet, dans les verres contenant du fer, les cristaux qui se forment pendant la dévitrification sont en général riches en fer. On observe en particulier la formation d'hématite  $Fe_2O_3$  [Kehagias et al., 2006 ; Pinakidou et al., 2007] dans laquelle le fer est en coordinence 6. Les zones enrichies en fer et en particulier en fer en coordinence 5, pourraient donc être des précurseurs de ces cristaux.

#### 4.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la diffraction des neutrons combinée avec la substitution isotopique du fer afin de déterminer la structure du réseau silicaté d'un verre de composition  $NaFeSi_2O_6$  en s'intéressant en particulier à l'organisation structurale autour du fer à courte et moyenne distance. Ces données de diffraction, combinées avec des simulations structurales nous ont permis de mettre en évidence l'existence de deux populations différentes de fer ferrique : la majorité du fer ferrique est en coordinence 4, le reste est en coordinence 5. Tout le fer ferreux, quant à lui, serait en coordinence 5. Les distances Fe-O dans les deux cas ont pu être déterminées grâce à la très bonne résolution des données de diffraction.

La présence d'une majorité de fer ferrique en coordinence 4, ainsi que la distance  $Fe^{3+}-O$  déterminée ici, sont en accord avec les données de la littérature. Nous avons pu obtenir des données précises sur l'organisation à moyenne distance autour de cette espèce : ce fer ferrique tétracoordiné est distribué de façon aléatoire dans le réseau silicaté et partage des sommets avec les autres polyèdres cationiques.  $^{54}Fe^{3+}$  se placerait donc dans un rôle de formateur e réseau.

Nous avons aussi pu montrer que le fer en coordinence 5 avait tendance à ségréger. Le fer en coordinence 5 jouerait le rôle de modificateur de réseau. La présence de cette espèce, même si elle est minoritaire par rapport à la coordinence 4, est très importante. En effet, c'est elle qui peut permettre d'expliquer les variations de certaines propriétés physiques des verres silicatés contenant du fer décrites dans la littérature. Entre autres, nous proposons une corrélation entre les modifications de viscosité dans divers silicates lors de l'ajout de fer et le rôle structural de Fe. Nos résultats sur l'organisation à moyenne distance nous ont aussi

permis de corroborer les variations de propriétés thermodynamiques telles que la capacité calorifique avec la présence de zones dans le verre enrichies en fer en coordinence 5. De plus, la présence de  $^{57}\text{Fe}$  ségrégré permettrait d'expliquer les propriétés optiques ou magnétiques des verres riches en fer.

Il serait intéressant de refaire des simulations en tenant compte de la présence du fer ferreux, donnant accès à l'information structurale autour du fer ferrique ainsi que du fer ferreux, indépendamment l'un de l'autre .





**CHAPITRE 5 : EXPERIENCE DE DIFFUSION  
E STIQUE DES RAYONS X ET DES NE TRONS DANS  
LE SYSTEME  $\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$  : ET DE DE LA  
SUBSTIT TION DE  $\text{Al}^{3+}$  PAR  $\text{Fe}^{3+}$**

Le fer ferrique et l'aluminium ayant une charge identique et des rayons ioniques comparables, on fait souvent la comparaison entre les rôles structuraux de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Al}^{3+}$ . L'aluminium est connu pour jouer le rôle de formateur de réseau dans les verres silicatés si le déficit de charge des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  est compensé par la présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Dans ce cas, l'aluminium se trouve en coordinence 4. Nous venons de voir que le fer, ferrique à 88%, dans le verre NFS-nat, occupait des sites de coordinence 4 et 5. Les deux cations ne semblent donc pas avoir le même comportement structural. Nous allons vérifier si cette hypothèse est vraie le long du joint  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ -  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Nous allons ainsi pouvoir étudier l'influence de la teneur en Fe et en Al sur l'organisation à courte et moyenne distance.

Pour l'étude de la substitution de l'aluminium par le fer nous avons choisi de combiner la diffraction des rayons X et des neutrons. Le fort contraste entre les facteurs de pondération des différentes paires atomiques nous permettra d'obtenir des informations complémentaires. L'intensité diffusée par les neutrons est proportionnelle à la longueur de diffusion cohérente ( $b_c$ ) alors que l'intensité diffusée par les rayons X est proportionnelle, à  $Q = 0 \text{ \AA}$ , au numéro atomique ( $Z$ ) de l'atome qui diffracte, puis diminue quand  $Q$  augmente. Les valeurs de  $b_c$  et de  $Z$  sont regroupées dans le **Tableau 3.4.3**. Certaines paires atomiques vont donc avoir une contribution plus ou moins forte dans les fonctions d'interférence et dans les fonctions de corrélations de paire selon la technique utilisée. La **figure 5** regroupe les poids relatifs pour les différentes paires rencontrées dans les quatre verres étudiés pour les deux techniques.

Les fonctions d'interférence et les fonctions de corrélations sont dominées par les corrélations atomiques ayant les poids les plus importants. Ainsi, les fonctions obtenues par diffraction des neutrons seront largement dominées par les contributions des paires O-O, Si-O, Fe-O, Al-O puis Na-O. Les contributions cation-cation ont des poids très faibles. La diffraction des neutrons permet donc de sonder le réseau anionique. En diffraction des rayons X, les quatre mêmes paires vont dominer les fonctions d'interférences et les fonctions de corrélation, mais elles n'ont plus un poids écrasant comme dans le cas des neutrons. On pourra donc mieux résoudre les contributions cation-cation en diffraction des rayons X. Cette technique nous permettra de sonder le réseau cationique. De plus, la longueur de diffusion des neutrons et le numéro atomique du fer étant grands (pratiquement deux fois plus grands que ceux des autres éléments), les paires atomiques faisant intervenir le fer vont donner des corrélations intenses, surtout en diffraction des rayons X.

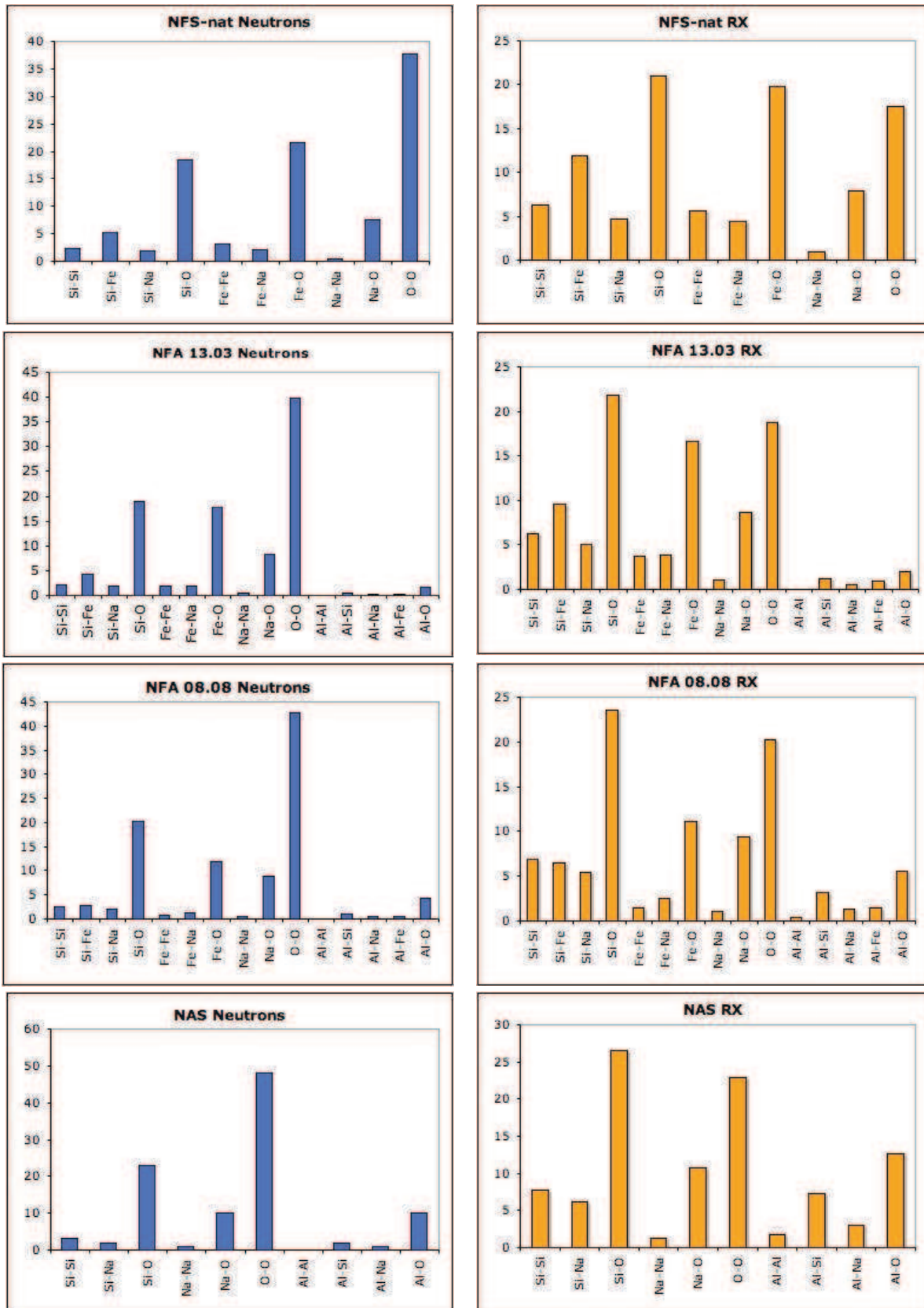


Figure 5. Poids relatifs pour les quatre verres des différentes paires en diffraction des neutrons à droite ( $W_{ij}^N$  (en %) coefficients de Faber-Ziman) (si  $i \neq j$ ,  $W_{ij} = 2c_i c_j b_i b_j$  et si  $i = j$ ,  $W_{ii} = c_i^2 b_i^2$ ) et en diffraction des rayons X pour  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$  à gauche (si  $i \neq j$ ,  $W_{ij} = 2c_i c_j Z_i Z_j$  et si  $i = j$ ,  $W_{ii} = c_i^2 Z_i^2$ ).

Dans tous ces verres le fer ferrique coexiste avec le fer ferreux. Mais plus la teneur en fer augmente, plus les verres sont oxydés : le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  prend les valeurs 86 %, 87 % et 88 % dans les verres NFA 08.08, NFA 13.03 et NFS-nat respectivement.

## 5.1 RESULTATS : INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DE Fe PAR Al DANS LE SYSTEME $\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$

### 5.1.1 FACTEURS DE STRUCTURE

#### 5.1.1.1 Description générale, points isobestiques

La *figure 5.1.1.1.a* présente les facteurs de structure obtenus par diffraction des neutrons sur SANDALS et par diffraction des rayons X à l'IMPMC<sup>1</sup>.

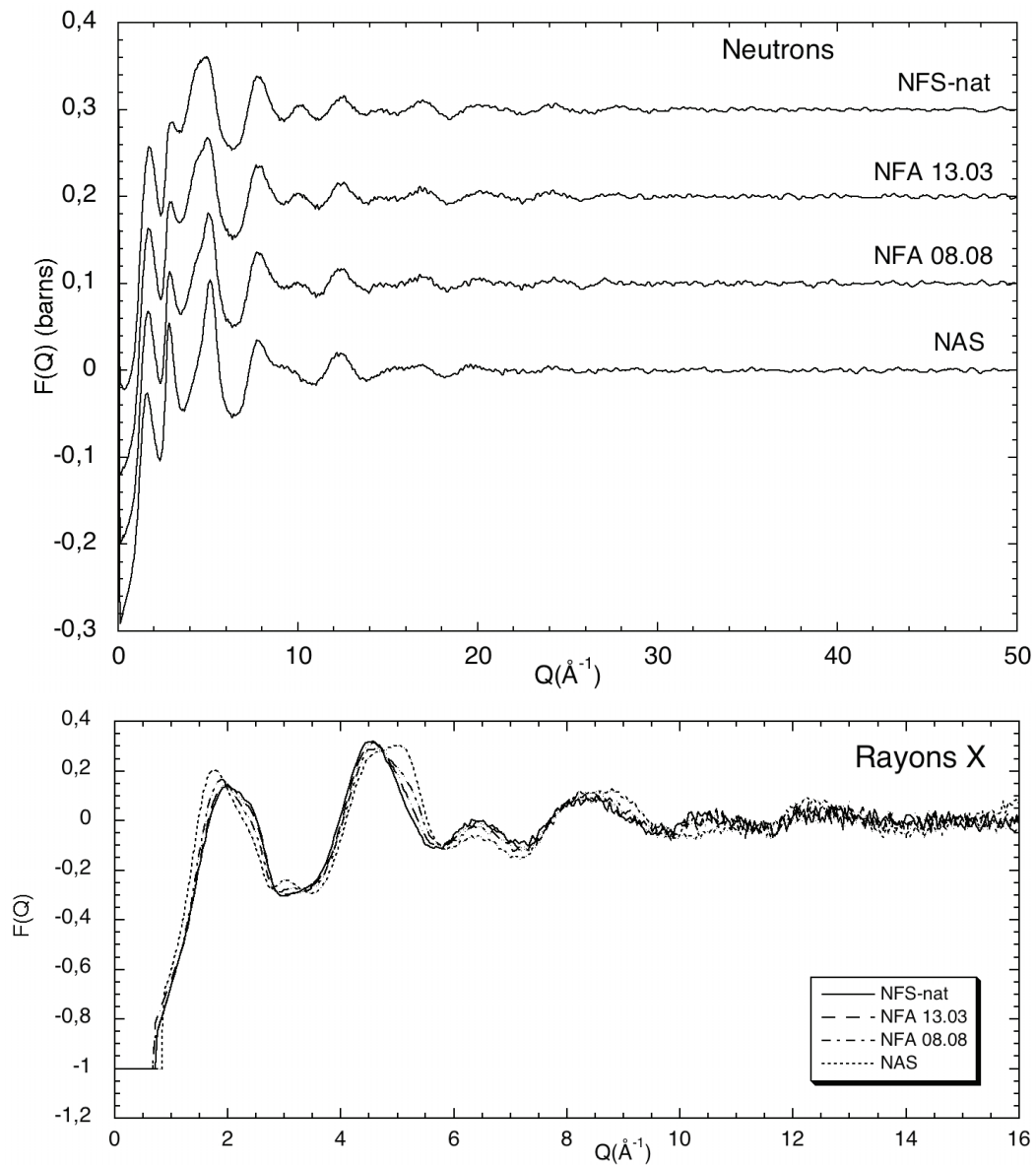
Les oscillations structurales s'étendent jusqu'à  $35 \text{ \AA}^{-1}$  en diffraction des neutrons, indiquant un ordre à courte distance bien défini le long du joint. De plus l'effet de la substitution de Fe par Al se manifeste principalement en dessous de  $11 \text{ \AA}^{-1}$ , traduisant que cette substitution affecte principalement l'organisation à moyenne distance.

La *Figure 5.1.1.1.b* présente un zoom sur la partie à bas Q des fonctions d'interférence. Elle permet de mettre en évidence la présence de points isobestiques espacés d'environ  $1,30 \pm 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ . La présence de ces points montre qu'on a un système binaire (Fe/Al) avec un paramètre variable qui est l'abondance relative de l'aluminium et du fer. Les fonctions d'interférence des verres intermédiaires sont donc les moyennes pondérées par les teneurs en fer et en aluminium des fonctions d'interférence des deux pôles. Ainsi, la structure des verres intermédiaires est un mélange de la structure des verres des deux pôles  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  et  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ .

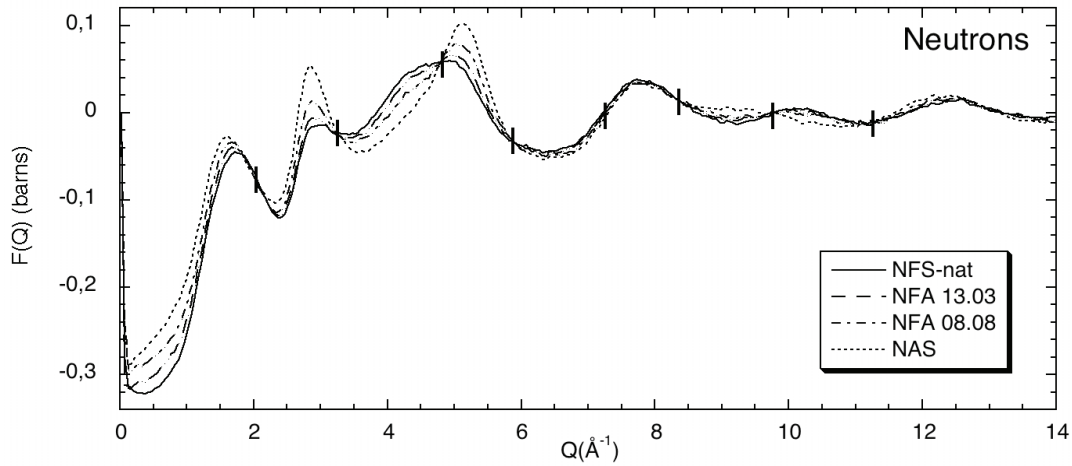
La fonction d'interférence en diffraction des neutrons du verre NAS est très similaire à celle d'un verre d'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  surtout à bas Q [Zotov et al., 1995]. Ceci montre que l'organisation à moyenne distance des deux verres  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  et  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  (NAS) est la même. En effet, ces deux verres sont considérés comme des exemples de verres à charpente tridimensionnelle totalement polymérisés.

---

<sup>1</sup> Les expériences de diffusion des rayons X aux grands angles ont été effectuées à l'IMPMC sur le diffractomètre X'Pert PRO MRD (Panalytical) équipé d'une anode au molybdène (raie  $K_{\alpha 1}$  de Mo,  $\lambda=0,70932 \text{ \AA}$ ). La source a été utilisée avec un courant de 40 mA et une tension accélératrice de 60 kV. Les mesures d'intensité diffractée ont été faites selon le mode  $\theta/\theta$  entre les angles  $2^\circ$  et  $148^\circ$ , ce qui correspond à un domaine de vecteurs d'onde s'étendant de  $0,3$  à  $17 \text{ \AA}^{-1}$ . Les intensités diffractées mesurées ont été corrigées des contributions de l'air et de la diffusion Compton selon les procédures décrites par Marumo et Okuno [Marumo et Okuno, 1984]. Les échantillons étaient placés sous forme de poudres dans des porte-échantillons rectangulaires ( $15 \times 10 \text{ mm}^2$ ) de deux millimètres d'épaisseur. Chaque mesure a duré 39h.



**Figure 5.1.1.1.a.** Fonctions d'interférences obtenues le long du joint  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  par diffraction des neutrons (en haut) et par diffraction des rayons X (en bas). Les spectres ont été déplacés verticalement pour plus de clarté.

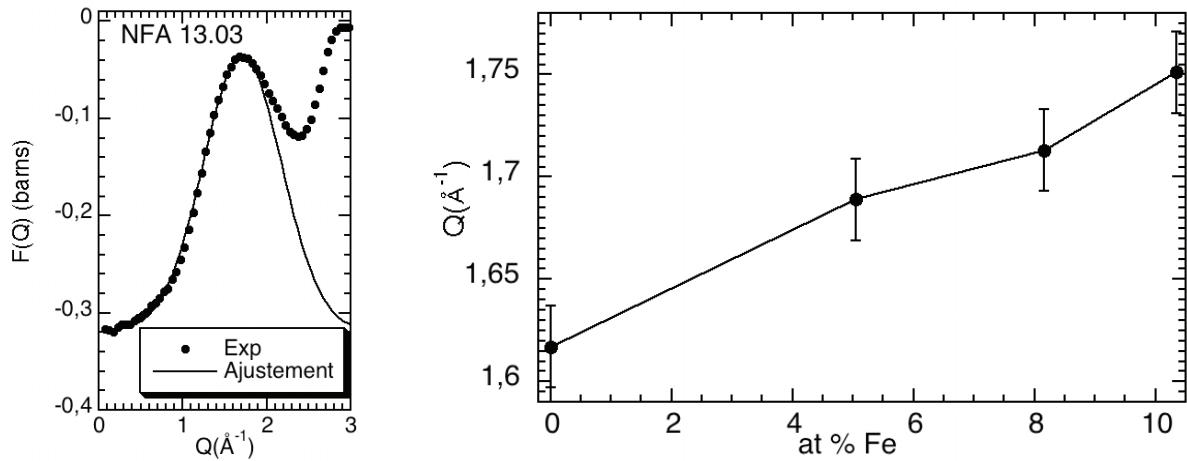


**Figure 5.1.1.1.b.** Mise en évidence des points isobestiques (traits verticaux) sur les fonctions d'interférences en diffraction des neutrons obtenus le long du joint  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ -  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ .

### 5.1.1.2 Pic à faibles valeurs de $Q$

Le premier pic à faibles valeurs de  $Q$ , parfois appelé FSDP, est déplacé vers les grandes valeurs de  $Q$  lors de la substitution de Al par Fe. Pour déterminer sa position, ce pic a été ajusté avec une Gaussienne reposant sur la partie à bas  $Q$  du FSDP avec une ligne de base horizontale. Un exemple d'ajustement est montré sur la **figure 5.1.1.2.** (à gauche) pour le verre NFA 13.03. La **figure 5.1.1.2.** (à droite) présente la variation de la position de ce pic en fonction de la teneur en fer du verre. La corrélation entre ces deux grandeurs est positive et pratiquement linéaire. La distance de répétition caractéristique,  $D$ , du réseau ferri-sodosilicaté est donc plus faible que la distance de répétition caractéristique du réseau aluminosodosilicaté, passant de  $3,89 \pm 0,05 \text{ \AA}$  à  $3,59 \pm 0,04 \text{ \AA}$  dans NAS et NFS-nat respectivement. Le fer apporte donc un ordre structural à plus faible distance que l'aluminium. D'autre part, la demi-largeur à mi-hauteur du FSDP,  $\Delta Q_p$ , est reliée à la taille (ou à l'étendue) de ces domaines de cohérence sur lesquels on voit s'établir la distance de répétition caractéristique,  $L$ , par la relation  $L = \frac{2\pi}{\Delta Q_p}$  [Sokolov et al., 1992]. On peut calculer l'incertitude sur  $L$  par la formule suivante :  $\sigma(L) = \frac{2\pi\sigma(\Delta Q_p)}{(\Delta Q_p)^2}$  [Zotov et al., 1996], où  $\sigma(\Delta Q_p)$  est l'incertitude sur la largeur du premier pic de diffraction.

La taille des domaines de cohérence reste constante,  $L = 13,8 \pm 0,6 \text{ \AA}$ , le long du joint et on a vu que la distance de répétition diminuait lors de l'ajout de Fe. Les valeurs de  $Q_{\text{FSDP}}$ ,  $\Delta Q_p$ ,  $D$  et  $L$  sont reportées dans le **tableau 5.1.1.2.** De plus on remarque que pour tous les verres, on a  $\Delta Q_p \sim 0,26 Q_p$ . On retrouve bien les observations de Sokolov et al. [Sokolov et al., 1992] qui avaient montré que pour des verres d'oxydes on avait  $\Delta Q_p \sim (0,2-0,3) Q_p$ . La taille des domaines de cohérence des réseaux vitreux étudiés ici est donc étroitement reliée à la distance de répétition caractéristique qui est à l'origine du premier pic dans les facteurs de structure.



**Figure 5.1.1.2.** Ajustement du pic à bas  $Q$  pour l'échantillon NFA 13.03 (à droite) et position du pic en fonction de la teneur en fer (à gauche). Estimation de l'incertitude :  $Q_P$  et  $\Delta Q_P \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ .

| Echantillon | at% Fe | $Q_P$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $D = \frac{2\pi}{Q_P}$ ( $\text{\AA}$ ) | $\Delta Q_P$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $L = \frac{2\pi}{\Delta Q_P}$ ( $\text{\AA}$ ) | $\frac{\Delta Q_P}{Q_P}$ |
|-------------|--------|-----------------------------|---|------------------------------------|--|--------------------------|
| NFS-nat     | 10,34  | 1,75                        | 3,59                                    | 0,46                               | 13,63  | 0,26                     |
| NFA 13.03   | 8,16   | 1,71                        | 3,67                                    | 0,46                               | 13,51  | 0,27                     |
| NFA 08.08   | 5,04   | 1,69                        | 3,72                                    | 0,45                               | 14,09  | 0,26                     |
| NAS         | 0,00   | 1,62                        | 3,89                                    | 0,45                               | 14,09  | 0,27                     |

**Tableau 5.1.1.2.** Paramètres de l'ajustement du pic à bas  $Q$  par des Gaussiennes : position,  $Q_P$ , et demi-largeur à mi-hauteur,  $\Delta Q_P$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) Estimation de l'incertitude :  $Q_P$  et  $\Delta Q_P \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ . Taille des domaines de cohérence  $D$  et longueur de corrélation  $L$  (en  $\text{\AA}$ ).

La distance de répétition  $D$  dans le verre aluminosilicaté,  $3,89 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , est proche des valeurs  $4,1 \text{ \AA}$  et  $3,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$  observées dans la silice vitreuse [Johnson et al., 1983] et dans un sodosilicate [Zotov et al., 1996] respectivement. La longueur de corrélation,  $L$ , trouvée ici est plus faible que dans la silice vitreuse, dans laquelle  $L \sim 20 \text{ \AA}$  (valeur calculée à partir de  $\Delta Q_P$  dans a-SiO<sub>2</sub> [Sokolov et al., 1992]) mais elle est plus grande que dans le cas d'un verre de composition Na<sub>1,3</sub>Si<sub>2,68</sub>O<sub>6,02</sub> pour lequel  $L = 6,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$  [Zotov et al., 1996]. La diminution de  $L$  reflète la dépolymérisation du réseau silicaté provoqué par l'ajout du modificateur Na<sub>2</sub>O. La polymérisation diminue donc de la silice vitreuse, totalement polymérisée, aux sodosilicates dans lesquels Na<sub>2</sub>O joue le rôle de modificateur de réseau, en passant par les alumino-sodosilicates et les ferri-sodosilicates étudiés ici dans lesquels Na<sub>2</sub>O va jouer le rôle de compensateur de charge auprès des tétraèdres AlO<sub>4</sub> et FeO<sub>4</sub> et ne sera donc plus entièrement disponible pour jouer son rôle de modificateur. La valeur constante de  $L$ ,

$13,8 \pm 0,6 \text{ \AA}$ , le long du joint montrerait qu'on n'a pas de modification de la polymérisation du réseau lors de la substitution du fer par l'aluminium.

### 5.1.2 FONCTIONS DE CORRELATION DIFFERENTIE LES

Les fonctions de corrélation différentielles,  $D(r)$ , ont été calculées par Transformée de Fourier des fonctions d'interférence convoluées avec la fonction de Lorch. Les Transformées de Fourier ont été effectuées de  $0,4$  à  $35 \text{ \AA}^{-1}$  dans le cas de la diffraction des neutrons et de  $0,8$  à  $16 \text{ \AA}^{-1}$  pour la diffraction des rayons X. La longueur de résolution dans l'espace réel étant égale à  $\Delta r = \pi/Q_{\text{max}}$ , la résolution obtenue en diffraction des neutrons est bien meilleure que celle obtenue en diffraction des rayons X :  $\Delta r = 0,09 \text{ \AA}$  dans le premier cas contre  $\Delta r = 0,20 \text{ \AA}$  dans le second. La **figure 5.1.2.a** présente les fonctions de corrélation différentielles obtenues dans les deux cas. On remarque que les contributions des différentes paires sont élargies dans le cas des rayons X et que certaines ont fusionné : les deux premiers pics visibles sur les  $D^{\text{N}}(r)$  ont fusionné pour ne donner qu'un pic élargi à grand  $r$  sur les  $D^{\text{X}}(r)$ . On retrouve globalement les mêmes contributions que dans le cas des verres NFS (dans ce cas, se référer au paragraphe 4.4.) mais avec des intensités différentes selon les techniques et avec d'autres structures correspondant aux corrélations Al-X ( $X = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Si}, \text{Na}$  et O).

Le premier pic, vers  $1,63 \text{ \AA}$ , correspond à la contribution des paires Si-O dans les tétraèdres silicatés  $\text{SiO}_4$ . La seconde contribution, vers  $1,89 \text{ \AA}$ , visible sur les  $D^{\text{N}}(r)$  et dont l'intensité augmente avec la teneur en fer, est attribuée aux paires Fe-O. La contribution Al-O est attendue entre ces deux premières contributions, vers  $1,76 \text{ \AA}$  [Cormier et al., 2000b], mais son faible poids par rapport à Si-O et Fe-O, aussi bien en diffraction des neutrons qu'en diffraction des rayons X, ne permet pas de la mettre en évidence. La seule marque de cette contribution est l'élargissement du premier pic à grand  $r$  dans la fonction de corrélation différentielle en neutrons de NAS. Puis un épaulement apparaît au pied du troisième pic, vers  $2,3 \text{ \AA}$ . Cet épaulement est attribué aux corrélations Na-O. Cette distance est en accord avec les distances Na-O reportées dans la littérature pour des verres silicatés [Zotov et al., 1996 ; Brown et al., 1995] contenant du fer [Johnson et al., 1999] et des verres aluminosilicatés [Cormier et Neuville, 2004].

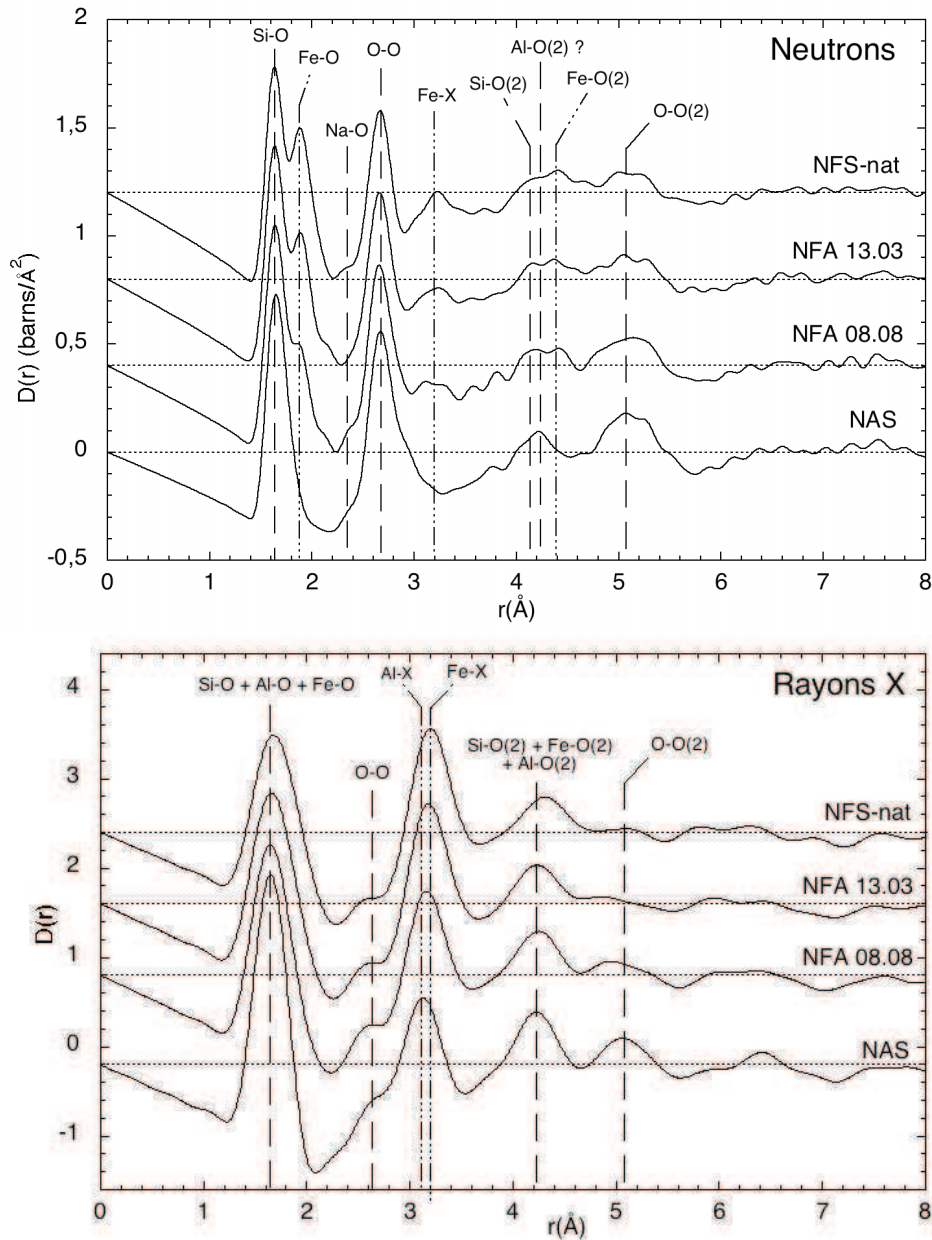
Le troisième pic, vers  $2,66 \pm 0,01 \text{ \AA}$  est attribué aux liaisons O-O dans les unités du réseau, ici  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_x$  et  $\text{FeO}_x$ . Ce pic devient asymétrique et s'élargit sur sa partie à grandes valeurs de  $r$  lorsque la teneur en fer diminue, c'est-à-dire lorsque la teneur en aluminium augmente. Un épaulement est même visible sur  $D^{\text{N}}_{\text{NAS}}(r)$  vers  $2,95 \text{ \AA}$ . Nous avons vu au paragraphe précédent que la contribution des O-O dans les polyèdres  $\text{FeO}_x$  devait apparaître vers  $3,1 \text{ \AA}$ . Les distances Al-O sont comprises entre les distances Si-O et Fe-O, on peut donc supposer que les distances O-O dans les polyèdres  $\text{AlO}_x$  seront comprises entre les distances O-O des polyèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{FeO}_x$ . L'épaulement vers  $2,95 \text{ \AA}$  serait donc à attribuer aux corrélations O-O dans les polyèdres  $\text{AlO}_x$ . Nous reviendrons sur ce point après avoir calculé précisément cette distance O-O moyenne dans les polyèdres  $\text{AlO}_x$  à partir de la distance moyenne Al-O ainsi que la coordinence  $\text{CN}_{\text{Al-O}}$ .



La quatrième contribution, vers  $3,2\text{\AA}$ , voit son intensité augmenter à mesure que la teneur en fer augmente. On peut noter la grande différence d'intensité de cette contribution en diffraction des neutrons et des rayons X. En diffraction des neutrons, cette contribution est inexistante sur  $D_{NAS}^N(r)$  puis son intensité augmente lorsque Al est remplacé par Fe. On a donc pu l'attribuer à des corrélations Fe-X ( $X = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}$  ou  $\text{Na}$ ) (voir paragraphe 4.1.2). En diffraction des rayons X, cette contribution apparaît à  $3,13\text{\AA}$  dans  $D_{NAS}^X(r)$  et est déjà intense, puis elle se déplace vers les grandes valeurs de  $r$ , jusqu'à  $3,20\text{\AA}$  dans  $D_{NFS-nat}^X(r)$ , et son intensité augmente lorsque Al est remplacé par Fe. Ce pic peut donc aussi être attribué aux paires Al-X, avec une distance moyenne Al-X plus faible ( $\sim 3,13\text{\AA}$ ) que la distance moyenne Fe-X ( $\sim 3,20\text{\AA}$ ).

On observe ensuite deux contributions vers  $4,20\text{\AA}$  et  $4,40\text{\AA}$ , visibles sur les fonctions de corrélation différentielles de diffraction des neutrons. L'intensité de la seconde augmente avec la teneur en fer, l'intensité de la première restant constante. Ces pics sont attribués aux corrélations Si-O(2) et Fe-O(2) (paragraphe 4.1.2). Ces deux contributions ne sont pas séparées dans les  $D^X(r)$  par manque de résolution, cependant leur contribution moyenne est déplacée vers les grandes valeurs de  $r$  lorsque la teneur en fer augmente. On peut voir la contribution de Al-O(2) sur  $D_{NAS}^N(r)$  vers  $4,25\text{\AA}$ , mais le faible poids de cette paire combiné à la proximité des contributions Si-O(2) et Al-O(2) fait que l'incertitude est très grande.

Enfin, le pic à  $5,1\text{\AA}$  est attribué aux paires O-O(2) (paragraphe 4.1.2). Ce pic est plus intense dans les fonctions de corrélation de paires de NAS aussi bien en diffraction des neutrons qu'en diffraction des rayons X, on retrouvait la même tendance pour le pic O-O. En effet, le poids relatif de la paire O-O est plus grand pour l'échantillon NAS que pour les échantillons plus riches en fer ( $W_{OO}^N = 48\%$  et  $W_{OO}^X = 23\%$  pour NAS alors que  $W_{OO}^N = 38\%$  et  $W_{OO}^X = 17\%$  pour NFS-nat).



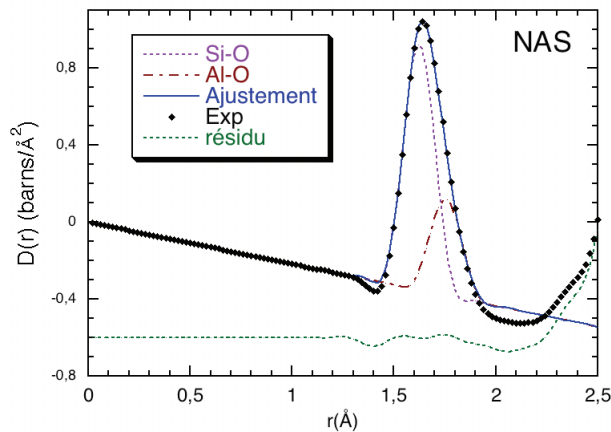
**Figure 5.1.2.a** Fonctions de corrélation différentielles totales,  $D(r)$ , des verres NFS-nat, NFA 13.03, NFA 08.08 et NAS obtenues par Transformée de Fourier des fonctions d'interférence sur les intervalles  $0,4 - 35\text{\AA}^{-1}$  et  $0,8 - 16\text{\AA}^{-1}$  en diffraction des neutrons et en diffraction des rayons X respectivement.

Le premier pic des  $D^N(r)$  a été ajusté en utilisant des fonctions Gaussiennes pour les verres des deux pôles uniquement (verres NAS et NFS-nat). En effet, nous avons vu au paragraphe 4.4.2.3. qu'il fallait considérer trois distributions (Si-O, Fe(1)-O et Fe(2)-O) pour ajuster ce premier pic pour l'échantillon NFS-nat. Pour NAS, compte tenu de l'asymétrie du premier pic, nous avons utilisé deux fonctions gaussiennes représentant les corrélations Si-O et Al-O. Pour les verres intermédiaires, il aurait donc fallu utiliser quatre Gaussiennes, pour Si-O, Al-O, Fe(1)-O et Fe(2)-O. Ce qui signifie douze paramètres à ajuster. De plus, le poids de la paire Al-O étant faible devant celui des paires Si-O et Fe-O il aurait été difficile de

trouver des valeurs sûres. Nous n'avons donc pas ajusté les deux verres intermédiaires NFA 08.08 et NFA 13.03, pour ces verres nous nous baserons sur les observations faites sur les fonctions de corrélation totales et sur les résultats des simulations structurales.

L'ajustement de NFS-nat a été décrit au paragraphe 4.1.3. La **figure 5.1.2.b** représente l'ajustement de NAS jusqu'à 2,2 Å. La distance Al-O trouvée ( $1,757 \pm 0,001$  Å) correspond bien à la distance caractéristique pour Al au centre d'un tétraèdre d'oxygènes aussi bien dans des verres [Cormier et al., 2000] que dans des cristaux. Le facteur de Debye Waller est identique pour les paires Si-O dans les deux verres NAS et NFS-nat (soit 0,045 Å). La substitution de Fe par Al n'affecte donc pas la géométrie des sites du silicium. De plus la faible valeur de  $\sigma_{\text{Si-O}}$  indique une faible distribution des longueurs de liaison Si-O, en accord avec des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  réguliers. D'autre part, le facteur de Debye Waller est identique pour les corrélations Al-O et Si-O. Les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  sont donc, eux aussi, faiblement distordus. Les valeurs de  $\sigma_{\text{Si-O}}$  sont en accord avec la bibliographie [Cormier et al., 2000] par contre  $\sigma_{\text{Al-O}}$  est plus faible que celle trouvée dans un silicate de calcium [Cormier et al., 2000]. Les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  sont donc moins distordus dans l'aluminosilicate de sodium que dans l'aluminosilicate de calcium. Enfin, la valeur élevée de  $\sigma_{\text{Fe-O}}$  ( $0,070 \pm 0,001$  Å) dans NFS-nat, montre que les distances Fe-O dans les tétraèdres  $\text{FeO}_4$  et dans les pentaèdres  $\text{FeO}_5$  sont beaucoup plus distribuées que les distances Si-O et Al-O.

Si on fait l'hypothèse que l'aluminium se trouve au centre de tétraèdres *réguliers*, on peut calculer la distance O-O dans ces tétraèdres :  $d_{\text{O-O}} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} d_{\text{Al-O}} \approx 2,9 \text{ \AA}$ . On confirme ici l'attribution de l'épaule observé dans la contribution O-O à grand r dans  $D_{\text{NAS}}^N(r)$  à des corrélations O-O dans les tétraèdres  $\text{AlO}_4$ .



|      | d (Å) | CN   | $\sigma$ (Å) |
|------|-------|------|--------------|
| Si-O | 1,627 | 4,00 | 0,045        |
| Al-O | 1,757 | 3,95 | 0,045        |

**Figure 5.1.2.b.** A gauche : Ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{\text{NAS}}^N(r)$ . La différence entre la courbe expérimentale et l'ajustement est représentée en pointillés.

A droite : Paramètres de l'ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{\text{NAS}}^N(r)$ . Estimation de l'incertitude:  $d \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} \pm 0,01$ , et  $\sigma \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

L'étude des fonctions de corrélation totales et de première différence, combinée à des simulations structurales, nous a permis de montrer qu'il existe deux populations de fer dans le verre NFS-nat (chapitre 4). Une majorité du fer se trouve en coordinence 4 avec une distance moyenne égale à  $1,866 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , le reste est en coordinence 5 avec une distance moyenne égale à  $2,010 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . L'ajustement Gaussien du premier pic de  $D_{\text{NAS}}(r)$  nous a permis de montrer que l'aluminium est en site tétraédrique avec une distance moyenne de  $1,757 \pm 0,001 \text{ \AA}$  dans le verre NAS. Des simulations structurales vont maintenant nous permettre de déterminer la structure des verres intermédiaires ainsi que de mieux comprendre l'organisation à moyenne distance le long du joint  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-NaFeSi}_2\text{O}_6$  (NAS – NFS-nat).

## 5.2 SIMULATIONS STRUCTURALES : EMPIRICAL POTENTIAL STRUCTURE REFINEMENT

### 5.2.1 RESULTATS GENERAUX DES SIMULATIONS STRUCTURALES

De la même façon que pour le verre NFS-nat, les simulations structurales ont été menées en suivant la procédure décrite dans le chapitre 3. Trois boîtes cubiques contenant toutes 4000 atomes ont été créées en tenant compte de la densité expérimentale déterminée par la méthode d'Archimède pour les verres NAS, NFA 08.08 et NFA 13.03. Les paramètres utilisés pour créer ces boîtes sont regroupés dans le *tableau 5.2.1*.

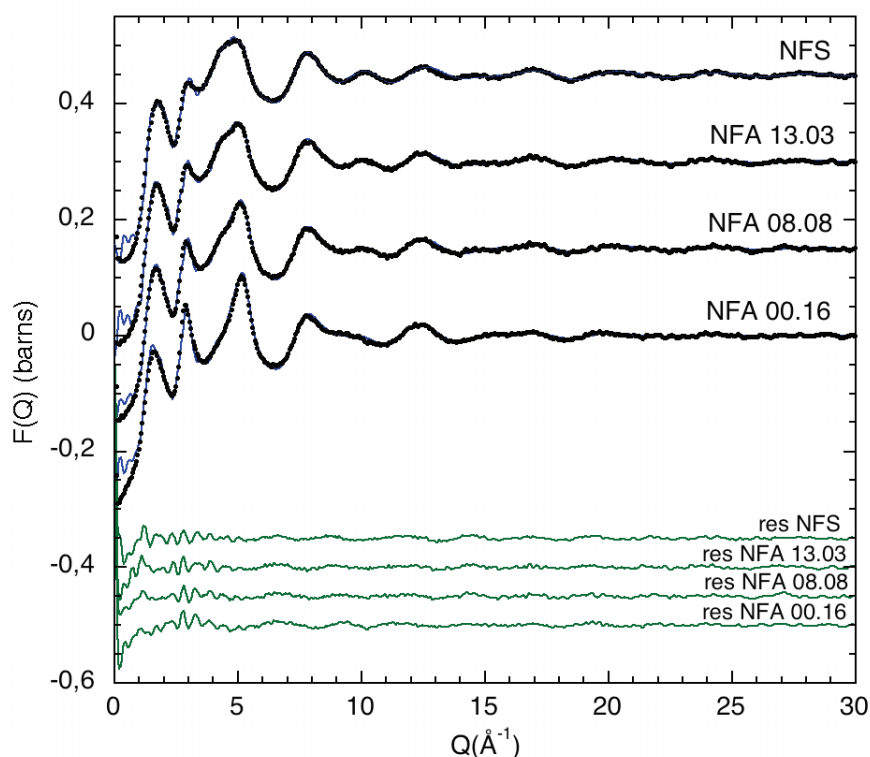
|           | $\text{Na}^+$ | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Si}^{4+}$ | $\text{O}^{2-}$ | a (Å)   | d (at/Å <sup>3</sup> ) |
|-----------|---------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------|------------------------|
| NFS-nat   | 400           | 0                | 400              | 800              | 2400            | 37.9821 | 0.0721                 |
| NFA 13.03 | 400           | 80               | 320              | 800              | 2400            | 38.1571 | 0.0721                 |
| NFA 08.08 | 400           | 200              | 200              | 800              | 2400            | 38.1571 | 0.0718                 |
| NAS       | 400           | 400              | 0                | 800              | 2400            | 38.7023 | 0.0689                 |

*Tableau 5.2.1. Nombre d'ions de chaque espèce, taille des boîtes et densité atomique dans chaque boîte de simulation EPSR. (Les paramètres pour le verre NFS-nat sont les mêmes qu'au paragraphe 4.4.2.1 mais ont été rappelés pour plus de clarté).*

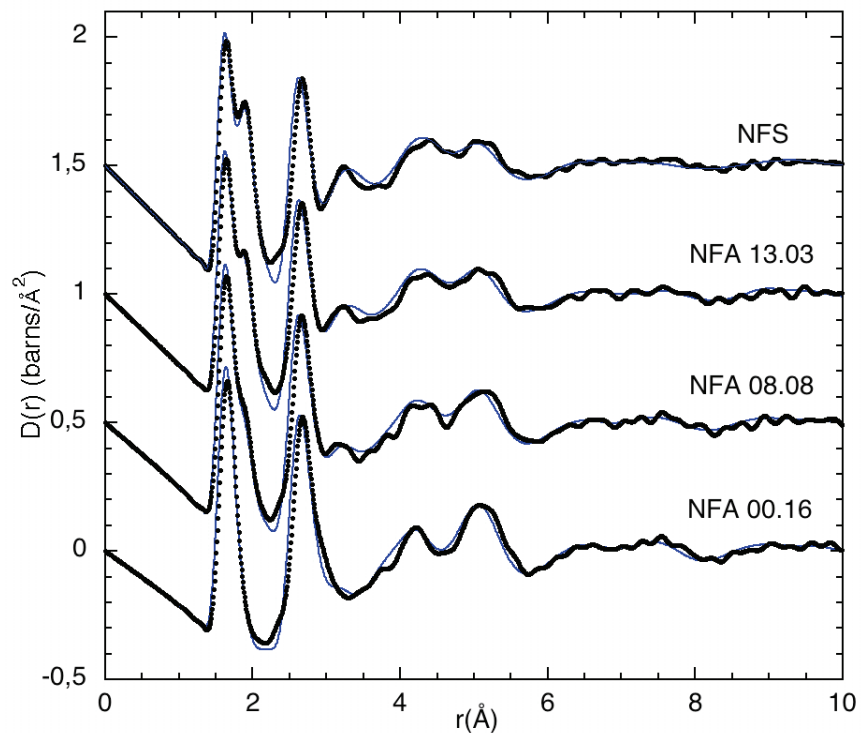
La *figure 5.2.1.a* présente les fonctions d'interférence expérimentales et simulées, la différence entre les deux est représentée au bas de la figure. Les  $F(Q)$  expérimentaux sont bien reproduits par les simulations. La *Figure 5.2.1.b* montre les fonctions de corrélation différentielles obtenues par Transformée de Fourier de 0 à  $30 \text{ \AA}^{-1}$  des fonctions d'interférence convoluées avec la fonction de modification de Lorch. Toutes les structures visibles sur les  $D(r)$  expérimentales sont bien reproduites.

La valeur physique des modèles structuraux calculés avec EPSR a été évaluée par des calculs de valence de liaisons pour les verres NAS, NFA13.03 et NFA 08.08 de la même façon que pour le verre NFS-nat (voir paragraphe 4.2.1). Les rayons de coupure sont choisis à

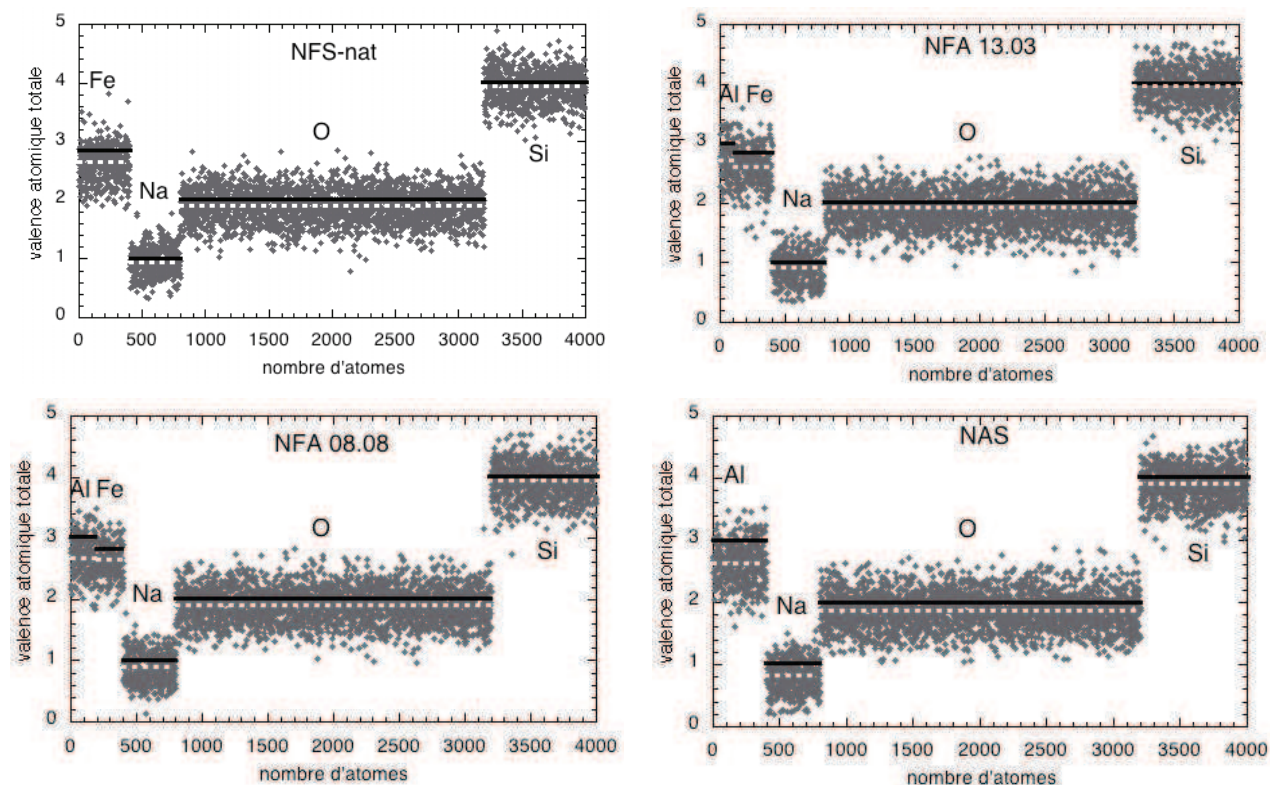
2,67±0,02 Å, 2,50±0,02 Å, 3,45±0,02 Å et 2,35±0,02 Å pour Fe-O, Al-O, Na-O et Si-O. Les valeurs  $R_c$  correspondent au premier minimum dans les fonctions de distribution de paires partielles (*figure 5.2.1.a*). Les résultats des calculs de valence atomiques sont regroupés dans la *figure 5.2.1.c*. Les valences atomiques totales obtenues pour O, Si et Na correspondent bien à la charge formelle des cations. En revanche ce critère est moins bien vérifié pour le fer et l'aluminium. Le problème a été discuté pour le fer au paragraphe 4.2.1. Pour l'aluminium, cette différence peut refléter un choix non optimal des paramètres du potentiel interatomique de référence (voir chapitre 3). Mais l'écart moyen entre la valence calculée et la charge formelle de tous les ions,  $\Delta v$ , reste faible ( $\Delta v_{Si} = 1,7\%$ ,  $\Delta v_{Fe} = 12,6\%$ ,  $\Delta v_{Al} = 11,2\%$ ,  $\Delta v_{Na} = 12,6\%$  et  $\Delta v_O = 5,1\%$ ), ce qui nous permet de valider les modèles structuraux obtenus grâce à EPSR.



**Figure 5.2.1.a.** Ajustement EPSR des fonctions d'interférence des verres le long du joint NAS - NFS-nat. Pointillés :  $F(Q)$  expérimentales, traits pleins : simulations. Partie inférieure : différence entre les fonctions d'interférence expérimentales et simulées (res).



**Figure 5.2.1.b.** Transformées de Fourier des fonctions de corrélation différentielles expérimentales et obtenues avec EPSR pour les verres le long du joint NAS - NFS-nat de 0 à 10Å. Pointillés :  $D(r)$  expérimentales, traits pleins : simulations.



**Figure 5.2.1.c.** Valences totales de liaison pour Fe, Al, Na, O et Si. Les traits pleins représentent les valeurs attendues, égales à la charge formelle des cations (dans le cas de Fe on a tenu compte du redox de l'échantillon). Les traits pointillés sont les valences totales obtenues avec le modèle EPSR.

## 5.2.2 ORGANISATION A COURTE DISTANCE

Les simulations par EPSR ont permis de calculer les facteurs de structure partiels,  $S_{\alpha\beta}(Q)$  et les fonctions de distribution de paires partielles,  $g_{\alpha\beta}(r)$  qui sont représentées pour chaque échantillon en annexe B. Les distances cation-oxygène, les coordinences moyennes ainsi que les répartitions des différentes coordinences obtenues dans les modèles EPSR sont reportées dans le **tableau 5.2.2**. Les rayons de coupure utilisés pour calculer les coordinences sont les mêmes que ceux utilisés dans les calculs de valence de liaison (voir ci-dessus).

| Échantillon       | $d_{\text{cation-O}}$<br>(Å) | coord.<br>moyenne | % 3-<br>coord | % 4-<br>coord | % 5-<br>coord | % 6-<br>coord | % 7-<br>coord | % 8-<br>coord | % 9-<br>coord | % 10-<br>coord. |
|-------------------|------------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| <b>NFS-nat</b>    |                              |                   |               |               |               |               |               |               |               |                 |
| Fe-O              | 1.89                         | 4.43              | 1             | 59            | 36            | 4             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Si-O              | 1.61                         | 4.00              | 0.4           | 99.5          | 0.1           | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Na-O              | 2.30                         | 7.03              | 0             | 2             | 9             | 23            | 29            | 24            | 10            | 3               |
| Ec. type.<br>Fe-O | -                            | 0.03              | 0.34          | 2.29          | 2.25          | 0.91          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00            |
| <b>NFA 13.03</b>  |                              |                   |               |               |               |               |               |               |               |                 |
| Fe-O              | 1.89                         | 4.35              | 1             | 64            | 33            | 2             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Al-O              | 1.75                         | 3.97              | 6             | 92            | 2             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Si-O              | 1.61                         | 4.00              | 1             | 99            | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Na-O              | 2.30                         | 6.77              | 2             | 5             | 18            | 26            | 28            | 14            | 5             | 1               |
| Ec. type.<br>Fe-O | -                            | 0.02              | 0.00          | 0.79          | 1.56          | 1.44          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00            |
| <b>NFA 08.08</b>  |                              |                   |               |               |               |               |               |               |               |                 |
| Fe-O              | 1.88                         | 4.34              | 1             | 66            | 32            | 1             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Al-O              | 1.75                         | 4.00              | 5             | 90            | 5             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Si-O              | 1.61                         | 4.00              | 0             | 99            | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Na-O              | 2.30                         | 6.70              | 1             | 3             | 14            | 28            | 29            | 18            | 6             | 2               |
| Ec. type.<br>Fe-O | -                            | 0.04              | 0.29          | 3.01          | 2.75          | 0.29          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00            |
| <b>NAS</b>        |                              |                   |               |               |               |               |               |               |               |                 |
| Al-O              | 1.75                         | 4.01              | 6             | 87            | 7             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Si-O              | 1.61                         | 4.00              | 1             | 99            | 1             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0               |
| Na-O              | 2.30                         | 5.68              | 4             | 13            | 29            | 29            | 16            | 7             | 2             | 0               |

**Tableau 5.2.2.** Distances cation-oxygène, coordinences moyennes et abondance relative des différentes coordinences pour chaque cation obtenues avec EPSR. La dernière ligne montre l'écart type obtenu sur la coordinence de Fe lors des quatre simulations faites pour chaque échantillon contenant du fer. Les distances cation-oxygène reportées dans ce tableau correspondent à la position du maximum du premier pic des  $g_{\text{cat-O}}(r)$  calculées avec EPSR.

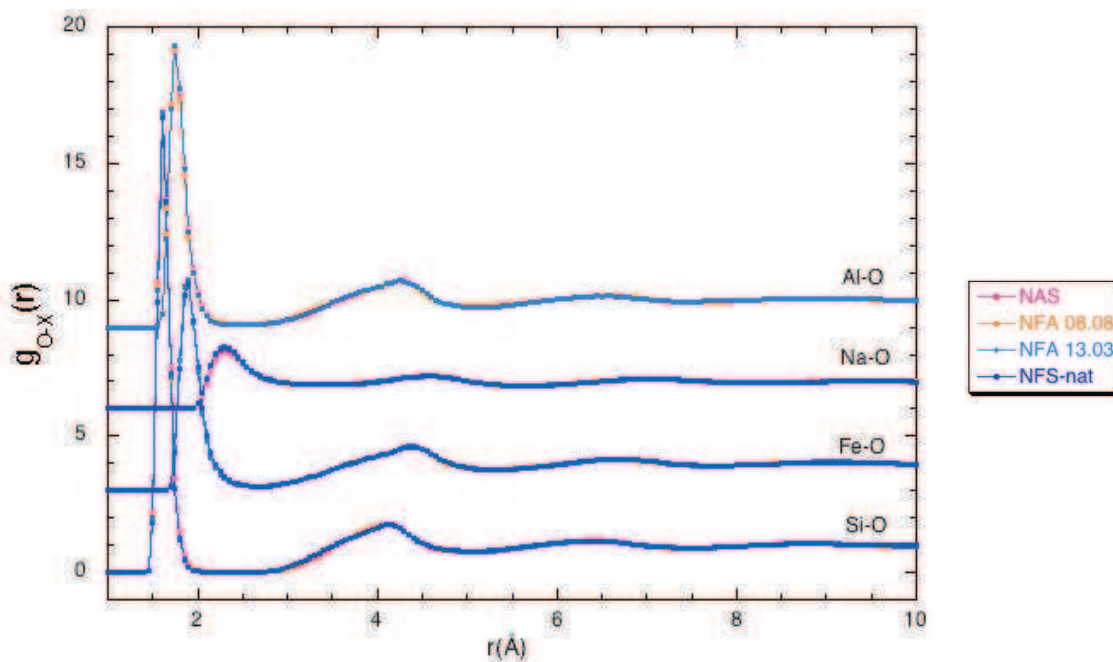
### 5.2.2.1 Coordinence des cations Si, Fe, Al et Na

Le silicium est en coordinence 4 à 99 % dans tous les verres. L'absence de Si en coordinence 3 ou 5 dans les simulations montre que la distribution des distances Si-O est très faible et que les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont peu distordus. L'aluminium aussi est en coordinence 4 à ~90%, quelle que soit la composition des verres. Cependant, on constate qu'on a ~5%



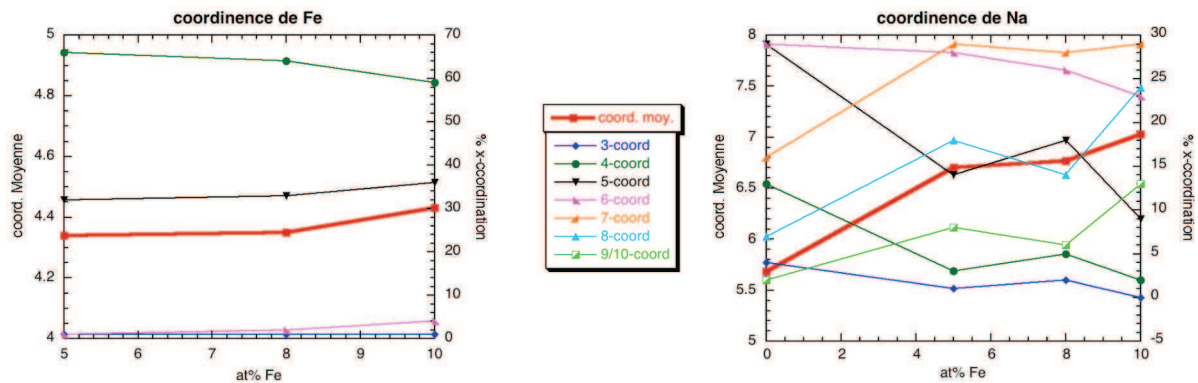
d'aluminium en coordinence 3 et 5. Même si la présence d'Al en coordinence 5 a été mise en évidence dans des aluminosilicates de calcium [Neuville et al., 2004 ; Neuville et al., 2006 ; Stebbins et al., 2000] par RMN et Raman, aucune étude expérimentale n'a, à notre connaissance, révélé la présence de  $^{[5]}Al$  dans des aluminosilicates de sodium. La présence de  $^{[3]}Al$  et  $^{[5]}Al$  dans les simulations a donc été attribuée à une plus grande distribution des longueurs de liaison Al-O autour de la valeur du rayon de coupure choisi. Par exemple, un tétraèdre  $AlO_4$  dans lequel une distance Al-O est plus longue que 2,50 Å sera compté comme une espèce tricoordonnée. Les tétraèdres  $AlO_4$  sont donc plus distordus que les tétraèdres  $SiO_4$ , ce qui est en accord avec la plus grande largeur du premier pic de la fonction  $g_{Al-O}(r)$  par rapport à  $g_{Si-O}(r)$  (**figure 5.2.2.1.a**). Nous avons vu que les facteurs de Debye Waller déterminés par ajustement gaussien du premier pic des  $D(r)$  étaient identiques pour les paires Al-O et Si-O. Nous avons donc conclu à une faible distribution des distances interatomiques pour ces deux paires. Ceci n'est pas en contradiction avec les observations faites à partir des simulations. En effet, la quantité d'aluminium en coordinence 3 ou 5 déterminée par EPSR n'est que de 10% de la teneur totale en aluminium. Et l'ajustement gaussien peut sous-estimer une distribution des distances non gaussienne, il ne permettra donc pas forcément de tenir compte de ces coordinences différentes. Et enfin, il ne faut pas totalement écarter le fait que ces coordinences puissent être un artefact de la simulation.

On retrouve les deux populations de Fe mises en évidence au paragraphe 4.2.2. dans tous les verres contenant du fer. La coordinence moyenne de Fe augmente avec la teneur en Fe : la proportion de  $^{[5]}Fe$  augmentant au détriment du  $^{[4]}Fe$  (**figure 5.2.2.1.b**). On peut voir les contributions de ces deux populations dans l'asymétrie du premier pic de  $g_{Fe-O}(r)$  (**figure 5.2.2.1.a**) pour les trois échantillons contenant du fer.



**Figure 5.2.2.1.a** Fonctions de corrélation de paires partielles pour les paires X-O (X=Si, Fe, Al et Na).

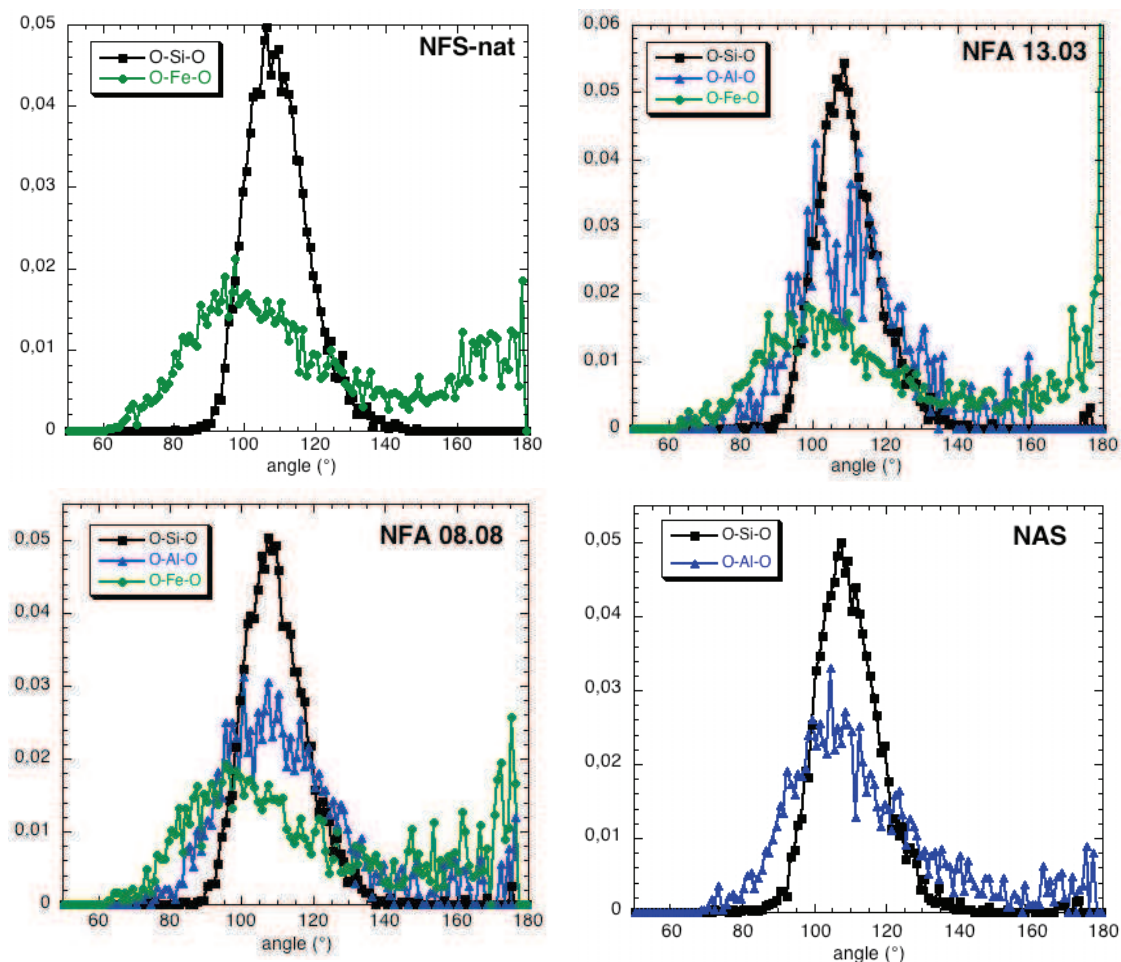
La coordinence de Na augmente avec la teneur en fer (*figure 5.2.2.1.b*). On passe d'un aluminosilicate dans lequel Na est en majorité en coordinences 5 et 6, à un ferrisilicate dans lequel Na est en majorité en coordinences 6, 7 et 8. Cependant, la distance Na-O reste constante et égale à 2,30Å. Cette distance est en accord avec celle déterminée dans le verre  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Na}_2\text{O})_{0,3}(\text{SiO}_2)_{0,55}$  [Johnson et al., 1999] ainsi que dans les sodosilicates  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  et  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [Zotov et al., 1996 ; Misawa et al., 1980] et des aluminosilicates [Cormier et Neuville, 2004]. Les coordinences  $\text{CN}_{\text{Na-O}}$  calculées avec EPSR sont en accord avec celles déterminées dans des silicates et des aluminosilicates par dynamique moléculaire [Cormier et Neuville, 2004 ; Oviedo et Sanz, 1998], et avec des données de diffraction des rayons X [Brown et al., 1995].



*Figure 5.2.2.1.b* Variation de la coordinence moyenne et des abondances relatives des différents nombres de coordinence pour Fe et Na en fonction de la teneur en fer.

Les valeurs moyennes des angles O-Si-O et Al-O-Al (entre 107° et 108° selon les échantillons) (*figure 5.2.2.1.c*) sont en bon accord avec la valeur idéale de 109,4° dans des tétraèdres. Dans tous les verres, la distribution des angles O-Al-O est plus large que celle des angles O-Si-O, ce qui reflète la plus grande distorsion des tétraèdres  $\text{AlO}_4$ . On n'observe pas de variation de la forme des distributions des angles d'un échantillon à l'autre. Les distributions des angles O-Fe-O sont centrées vers 98°, elles sont plus larges que les deux autres distributions d'angles reflétant à la fois l'existence des deux géométries de sites pour le fer et la plus grande distorsion des tétraèdres  $\text{FeO}_4$  et des pentaèdres  $\text{FeO}_5$  par rapport aux  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ .

La *figure 5.2.2.1.a* montre que les fonctions de corrélation de paires partielles pour les paires cation-oxygène sont superposables pour les différents échantillons. Ni les distances interatomiques (reportées dans le *tableau 5.2.2.*) ni les coordinences moyennes cation-oxygène ne sont modifiées par la substitution Al-Fe. Nous avons aussi vu que les distributions des angles O-Si-O, O-Al-O et O-Fe-O étaient identiques le long du joint.

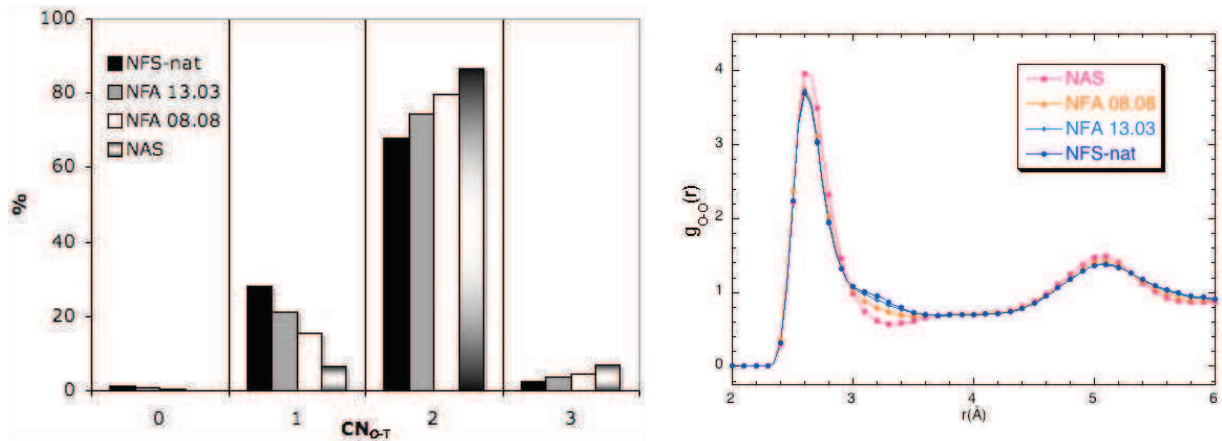


**Figure 5.2.2.1.c.** Distributions des angles  $O-Fe-O$ ,  $O-Al-O$  et  $O-Si-O$  calculées d'après le modèle structural obtenu avec EPSR pour les quatre verres.

### 5.2.2.2 Coordinnence et environnement de l'oxygène

La **figure 5.2.2.2** présente la coordinnence de l'oxygène avec les espèces *tétraédriques* Si, Al et  $^{41}Fe$ . Ici nous avons négligé les 10% d'Al en coordinnences 3 et 5, et nous avons considéré que la totalité de l'aluminium se trouvait en site tétraédrique pour faciliter l'analyse des données.

La proportion d'oxygènes non-pontants (en coordinnence 1) augmente et celle d'oxygènes pontants (en coordinnence 2) diminue à mesure que la teneur en Fe augmente et que la teneur en Al diminue. L'augmentation de la proportion d'oxygènes non pontants est à associer à l'augmentation de la teneur en  $^{55}Fe$  lorsque la teneur en fer total augmente. En effet, un oxygène lié à un fer en coordinnence 5 n'est pas considéré comme un oxygène pontant. La proportion d'oxygènes en coordinnence 3, aussi appelés oxygènes tri-clusters car ils sont liés à trois *tétraèdres*  $SiO_4$ ,  $AlO_4$  ou  $FeO_4$ , augmente avec la teneur en aluminium.



**Figure 5.2.2.2** A gauche : Coordinence de l'oxygène avec les espèces tétraédriques Si, Al et  $^{[4]}\text{Fe}$  pour les quatre échantillons le long du joint.

A droite : fonctions de corrélation de paires partielles pour les paires O-O le long du joint.

La partie droite de la **figure 5.2.2.2.** présente les fonctions de corrélation partielles  $g_{\text{O-O}}(r)$ . Sur ces fonctions, l'effet de la substitution de Al par Fe est visible. Deux modifications ont lieu lors de la substitution de Al par Fe. D'une part, lorsque la teneur en Al augmente, le premier pic O-O s'élargit aux grandes valeurs de  $r$  et est légèrement déplacé de 2,60 Å vers 2,62 Å de NFS-nat à NAS respectivement. Ce déplacement à plus grandes valeurs de  $r$  correspond aux contributions des corrélations O-O dans les tétraèdres  $\text{AlO}_4$ , dont la contribution doit apparaître vers 2,9 Å (voir les calculs ci-dessus) qui vient s'ajouter aux contributions O-O dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  vers 2,65 Å. D'autre part, lorsque la teneur en Fe augmente, un épaulement apparaît vers 3,2 Å, cet épaulement correspond aux distances O-O dans les polyèdres  $\text{FeO}_x$  ( $x=4$  ou  $5$ ). Cette contribution n'apparaît pas de façon isolée dans les  $D(r)$  totales expérimentales car elle se trouve à la même distance que les corrélations cation-cation qui sont beaucoup plus intenses (voir **figure 5.2.3**).

### 5.2.3 ORGANISATION A MOYENNE DISTANCE

Le second maximum des  $g_{\text{O-X}}(r)$  (**figure 5.2.2.1.a.**) se situe, pour tous les échantillons contenant du fer et/ou de l'aluminium, à 4,15Å, 4,25Å et 4,40Å pour les paires Si-O, Al-O et Fe-O, respectivement. On retrouve ici la contribution des seconds voisins oxygènes autour des cations, comme l'interprétation de  $D(r)$  totales l'avait suggéré plus haut.

Le second maximum de  $g_{\text{O-O}}(r)$  apparaît à 5,08 Å et est plus intense dans  $g_{\text{O-O}}(r)$  du verre NAS, comme cela avait été observé dans les  $D(r)$  expérimentales. Cette contribution correspond donc bien aux corrélations O-O(2).

La **figure 5.2.3.** présente les fonctions de corrélation de paire partielles cation-cation. On a ainsi une description du réseau cationique.

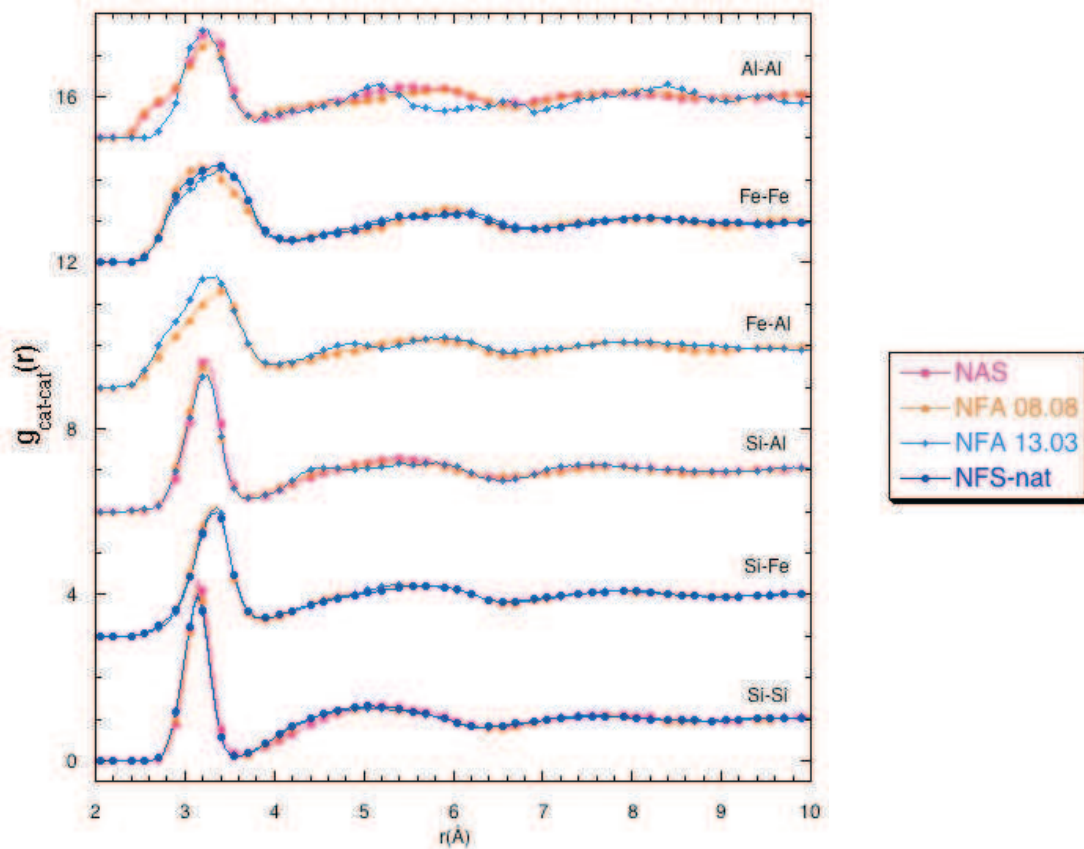


Figure 5.2.3. Fonctions de corrélation de paires partielles cation-cation.

### 5.2.3.1 Enchaînement des polyèdres cationiques $\text{SiO}_4$ , $\text{AlO}_4$ et $\text{FeO}_x$ :

Les fonctions de corrélation de paires partielles  $g_{\text{Si-Si}}(r)$  sont identiques pour tous les verres le long du joint. Le réseau silicaté n'est donc pas modifié lors de la substitution de Fe par Al comme le montre la **figure 5.2.3.1.a** pour les verres NAS et NFS-nat.

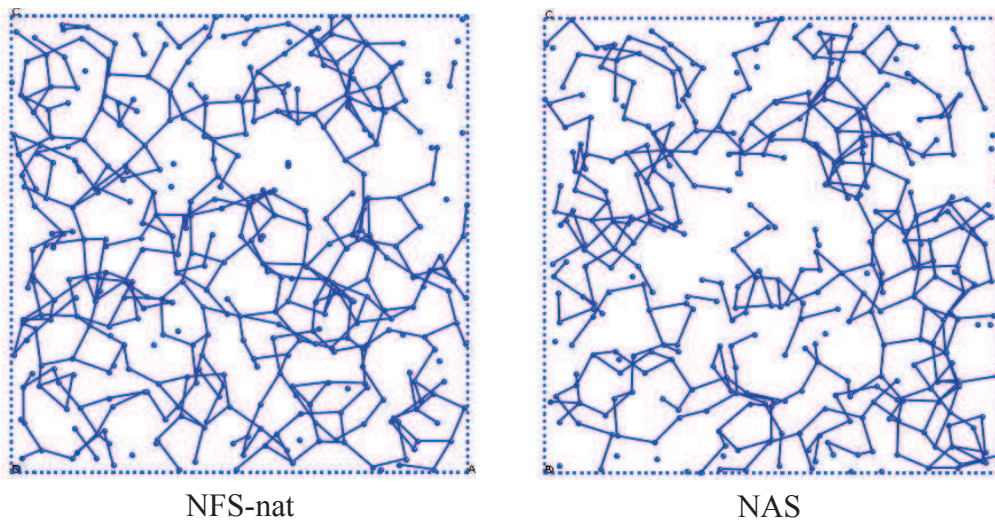


Figure 5.2.3.1.a. Représentation des liaisons Si-O-Si (traits bleus) dans le plan  $xOz$  sur une épaisseur de  $19\text{\AA}$  ( $38\text{\AA} \times 38\text{\AA}$ ).

Les corrélations Si-Fe et Si-Al sont elles aussi identiques pour tous les verres le long du joint.

Si on tient compte des distances Fe-O, Al-O et Si-O, on peut calculer les distances maximales Si-Si, Al-Si et Fe-Si dans le cas d'enchaînements par arêtes ou par sommets. Dans le cas de tétraèdres liés par sommets, les distances maximales Si-Si, Al-Si et Fe-Si sont :

$$d_{\max \text{ Si-Si}} = 2d_{\text{Si-O}} = 2 \times 1,63 = 3,26 \text{ \AA}$$

$$d_{\max \text{ Al-Si}} = d_{\text{Al-O}} + d_{\text{Si-O}} = 1,75 + 1,63 = 3,38 \text{ \AA}$$

$$d_{\max \text{ Fe-Si}} = d_{\text{Fe-O}} + d_{\text{Si-O}} = 1,89 + 1,63 = 3,52 \text{ \AA}$$

Dans le cas de tétraèdres liés par arêtes, les distances maximales Si-Si, Al-Si et Fe-Si sont :

$$d_{\max \text{ Si-Si}} = 2 \frac{d_{\text{Si-O}}}{\sqrt{3}} = 1,88 \text{ \AA}$$

$$d_{\max \text{ Al-Si}} = \frac{d_{\text{Al-O}}}{\sqrt{3}} + \frac{d_{\text{Si-O}}}{\sqrt{3}} = 1,95 \text{ \AA}$$

$$d_{\max \text{ Fe-Si}} = \frac{d_{\text{Fe-O}}}{\sqrt{3}} + \frac{d_{\text{Si-O}}}{\sqrt{3}} = 2,03 \text{ \AA}$$

Pour les calculs, nous nous sommes placés dans le cas de tétraèdres uniquement, cependant nous avons vu qu'une partie du fer se trouvait en coordinence 5. Dans ce cas, la distance maximale Fe-Si pour des polyèdres liés par arêtes est plus faible que 2,03 Å. De plus, lors d'une liaison de polyèdres par arêtes, la répulsion électrostatique entre les cations au centre des polyèdres va induire une déformation de ceux-ci avec un allongement de la distance cation-cation par rapport au cas idéal calculé ci-dessus.

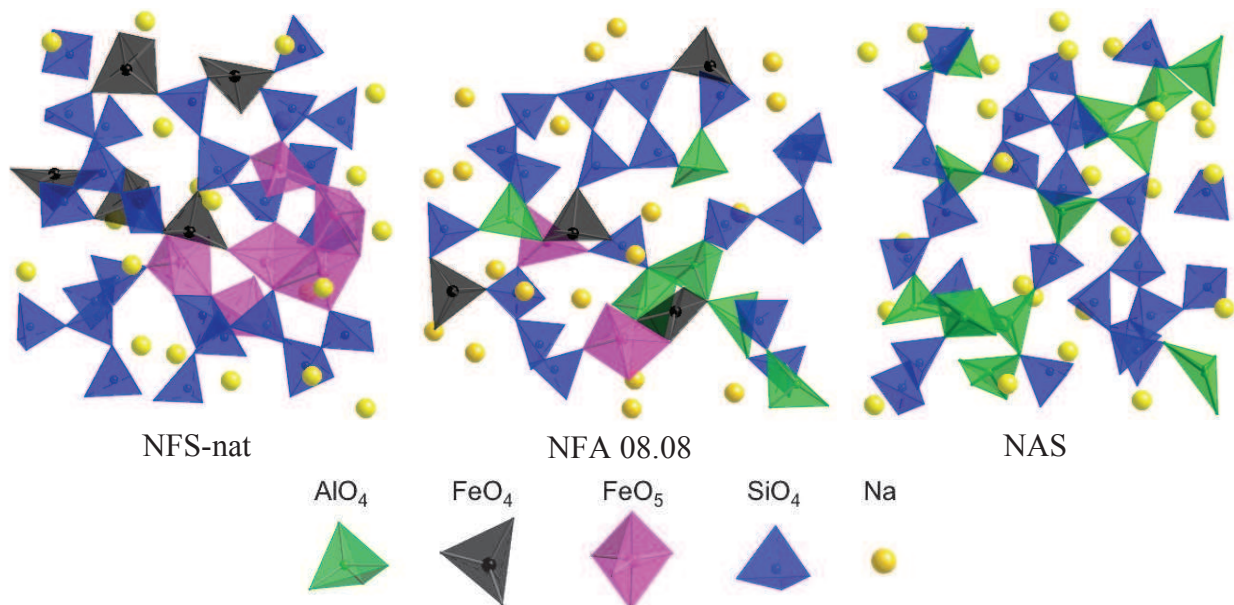
La distance moyenne Si-Si est  $\sim 3,15$  Å. Cette distance correspond à un enchaînement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  par sommets. De plus, le premier pic de la fonction  $g_{\text{Si-Si}}(r)$  est étroit, intense et symétrique, on n'a donc qu'un seul type d'enchaînements de tétraèdres silicatés : par sommets.

Le maximum du premier pic des fonctions  $g_{\text{Fe-Si}}(r)$  et  $g_{\text{Al-Si}}(r)$ , 3,35 Å et 3,20 Å respectivement, correspond aussi à des enchaînements par sommets (**figure 5.2.3.1.b**). Par contre ce premier pic est moins intense et élargi aux basses valeurs de  $r$  par rapport au premier pic de  $g_{\text{Si-Si}}(r)$ . On doit donc aussi considérer l'existence de contributions à plus faibles valeurs de  $r$ . Il est donc possible qu'il existe une faible proportion de  $\text{FeO}_x$  et  $\text{AlO}_4$  liés par une arête à des  $\text{SiO}_4$ . Ce type d'enchaînements est visible sur la **figure 5.2.3.1.b** dans les verres NFA 08.08 où deux  $\text{AlO}_4$  partagent une arête et dans le verre NAS où deux tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  sont associés par arête. Sur la même figure, on peut aussi observer la présence d'oxygènes tri-cluster (verre NAS). Winkler et al. [Winkler et al., 2004] ont montré que les anneaux à deux membres consistaient en deux atomes d'Al à 72,8%, un atome d'Al et un de Si à 25,0% et seulement 2,2% des anneaux à deux membres sont constitués de deux atomes de Si. Les enchaînements par arêtes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  sont donc minoritaires tout comme dans notre étude.

Les fonctions  $g_{\text{Fe-Fe}}(r)$ ,  $g_{\text{Al-Fe}}(r)$  et  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  sont modifiées le long du joint, mais ces variations ne sont pas linéaires avec la concentration en Fe et Al. Pour chacune de ces fonctions, on peut distinguer deux composantes dans le premier pic correspondant à des types d'enchaînements différents : par arêtes ou par sommets. Nous avons exclu les enchaînements par faces qui correspondraient à des distances Fe-Fe, Al-Fe et Al-Al très faibles qui ne sont pas observées sur les  $g(r)$  partielles. De plus, dans le cas de tétraèdres partageant des faces, la répulsion électrostatique cation-cation est trop grande pour que cette géométrie soit stable.

Les positions des différentes contributions dans les fonctions de corrélation de paires partielles  $g_{\text{Al-Al}}(r)$ ,  $g_{\text{Al-Fe}}(r)$  et  $g_{\text{Fe-Fe}}(r)$  ont été déterminées en faisant des ajustements des premiers pics en utilisant deux fonctions Gaussiennes reposant sur une ligne de base horizontale.

Dans  $g_{\text{Fe-Fe}}(r)$  les deux premières corrélations apparaissent en moyenne à  $2,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$  et  $3,39 \pm 0,06 \text{ \AA}$  selon les échantillons. Dans le paragraphe 4.2.3.1 nous avons vu que ces deux contributions pouvaient être attribuées à des distances Fe-Fe dans des polyèdres partageant des arêtes dans le premier cas et partageant des sommets dans le deuxième cas. De tels enchaînements de polyèdres  $\text{FeO}_x$  ( $x = 4$  ou  $5$ ) sont illustrés pour NFS-nat sur la **figure 5.2.3.1.b**. On retrouve ces deux types d'enchaînements dans les trois verres contenant du fer, les enchaînements par arêtes représentant de 15 à 25 % des enchaînements Fe-O-Fe selon la composition. Ces enchaînements par arête concernent principalement les pentaèdres  $\text{FeO}_5$  (5.2.3.1.b., NFS-nat) mais on observe aussi quelques  $\text{FeO}_5$  liés par arête à des  $\text{FeO}_4$  (5.2.3.1.b., NFA 08.08) ainsi que des  $\text{FeO}_4$  liés par arête.



**Figure 5.2.3.1.b.** Représentation des polyèdres cationiques pour les échantillons NFS-nat, NFA 08.08 et NAS sur une épaisseur de  $10 \text{ \AA}$  (carrés de  $19 \text{ \AA}$  de côté).

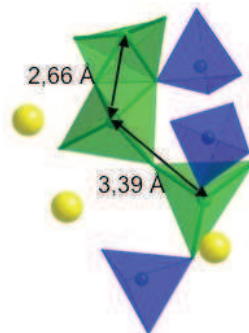
Les deux contributions dans les fonctions  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  (à  $2,7 \text{ \AA}$  et  $3,3 \text{ \AA}$ ) et  $g_{\text{Al-Fe}}(r)$  (à  $2,8 \text{ \AA}$  et  $3,4 \text{ \AA}$ ) sont plus délicates à interpréter..

Winkler et al. [Winkler et al., 2004] ont montré que les fonctions de corrélation de paires partielles Al-Al et Al-Si calculées par dynamique moléculaire sur le système AS2 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ ) présentaient toutes les deux maximums vers 2,59 Å et 3,16 Å. La plus courte distance a été attribuée à l'existence d'anneaux à deux membres et donc à des tétraèdres ( $\text{AlO}_4$  et/ou  $\text{SiO}_4$ ) partageant une arête, la plus grande distance est attribuée à des tétraèdres partageant un sommet. Il faut noter que ces deux contributions à bas  $r$  sont moins intenses que les contributions à plus grandes distances et représentent donc des enchaînements minoritaires. Pfeleiderer et al. [Pfeleiderer et al., 2006] ont aussi montré par des calculs de dynamique moléculaire qu'il existait des enchaînements par arêtes dans des verres binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  contenant 13 et 47 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les épaulements à 2,7 Å dans  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  et à 2,8 Å dans  $g_{\text{Al-Fe}}(r)$  sont donc attribués à des enchaînements de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  par arêtes dans le premier cas et d'enchaînements de  $\text{AlO}_4$  et de  $\text{FeO}_x$  par arêtes dans le second cas, comme le confirme l'observation des structures simulées avec EPSR. Cependant, à notre connaissance, de tels enchaînements n'ont pas encore été observés dans des aluminosilicates ou des ferrisilicates contenant du sodium, cette étude serait donc la première à les mettre en évidence dans des verres d'oxydes ternaires et quaternaires.

Les plus grandes distances, 3,3Å et 3,4Å dans  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  et  $g_{\text{Al-Fe}}(r)$  respectivement, correspondent à des enchaînements de  $\text{AlO}_4$  et  $\text{FeO}_x$  par sommets, ce qui est un enchaînement plus probable pour ces espèces.

Remarque : si on calcule la distance maximale Al-Al pour des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  réguliers partageant une arête, on trouve que  $d_{\text{max Al-Al}} = 2 \frac{d_{\text{Al-O}}}{\sqrt{3}} = 2,03\text{Å}$ . Mais dans le cas le cas de polyèdres liés par arêtes, la répulsion électrostatique entre cations provoque des distorsions des polyèdres pour minimiser cette répulsion, ce qui entraîne une augmentation de la distance cation-cation par rapport au cas idéal. On constate sur les modèles calculés par EPSR que 2,7 Å correspond bien à la distance Al-Al moyenne dans le cas de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  liés par une arête (*figure 5.2.3.1.c*).



**Figure 5.2.3.1.c.** Représentation différentes liaisons entre  $\text{AlO}_4$  pour l'échantillon NAS. (tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  en vert et bleu, respectivement, atomes de Na en jaune).



Il faut noter que l'existence de ces polyèdres  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  et  $\text{FeO}_x$  partageant des arêtes pourrait n'être qu'un artefact des méthodes EPSR et de dynamique moléculaire [Winkler et al., 2004] dû au choix des paramètres des potentiels utilisés dans les deux méthodes. De tels enchaînements n'ont pas encore été mis en évidence expérimentalement.

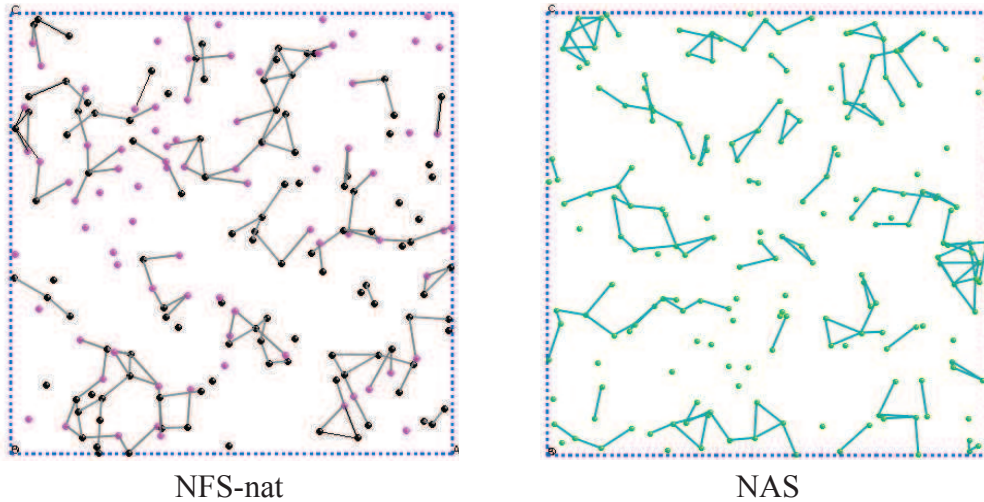
### 5.2.3.2 Distribution du fer et de l'aluminium dans le réseau silicaté :

Nous avons vu au paragraphe 4.4 que le fer, et en particulier le fer en coordinence 5, avait tendance à la ségrégation dans le verre NFS-nat. Mais est-ce toujours le cas si la concentration en fer diminue ? Et l'aluminium a-t-il lui aussi tendance à ségréger dans le verre NAS ? Et quel degré d'ordre existe-t-il pour le mélange Fe-Al ?

Nous allons tout d'abord comparer les deux pôles purs NFS-nat et NAS de composition identique et qui contiennent 10 at% de Fe et de Al respectivement.

Pour évaluer la tendance de Al à la ségrégation dans le verre NAS, il faut comparer le rapport expérimental  $\left( \frac{CN_{Al-Al}}{CN_{Al-Al} + CN_{Al-Si}} \right)$  à 1/3, qui est la valeur que prendrait ce rapport dans le cas d'une distribution aléatoire des cations  $\text{Al}^{3+}$ . Les rayons de coupure utilisés sont 3,84 Å pour les corrélations Al-Al et 3,60 Å pour Si-Si. On trouve que  $\frac{CN_{Al-Al}}{CN_{Al-Al} + CN_{Al-Si}} = 0,35 \approx 1/3$ . Les liaisons Al-O-Al observées ne sont donc pas dues à une ségrégation des cations  $\text{Al}^{3+}$ , mais correspondent au cas d'une répartition aléatoire de l'aluminium.

Nous avons montré au paragraphe 4.2.3.2 que le fer n'est pas réparti de façon aléatoire dans la matrice pour le verre NFS-nat, qui contient 10 at% de Fe alors que l'aluminium est réparti aléatoirement pour le verre NAS qui contient 10 at% de Al. Pour la même concentration, le fer et l'aluminium n'ont donc pas le même comportement vis-à-vis de leur répartition au sein du réseau silicaté. Le premier a fortement tendance à la ségrégation alors que le deuxième est distribué de façon aléatoire au sein de la matrice. Cette tendance est visible sur la **figure 5.2.3.2.** sur laquelle on voit que le réseau de liaisons Fe-O-Fe est plus dense que le réseau Al-O-Al.



**Figure 5.2.3.2.** Représentation des liaisons Al-O-Al (traits bleus) dans NAS et Fe-O-Fe dans NFS-nat dans le plan  $xOz$  sur une épaisseur de  $19\text{\AA}$  (boîtes de côté =  $38\text{\AA}$ ). Les atomes d'Al,  $^{[4]}\text{Fe}$  et  $^{[5]}\text{Fe}$  sont représentés par des sphères vertes, noires et roses respectivement.

De la même façon, on peut montrer que dans les verres intermédiaires NFA 08.08 et NFA 13.03, on retrouve la même tendance du fer à la ségrégation alors que l'aluminium est réparti de façon aléatoire dans la matrice vitreuse indépendamment des concentrations en fer et en aluminium.

Nous venons de montrer que la distribution du fer montrait une tendance vers la ségrégation dans tous les verres étudiés. Cependant il ne faut pas oublier qu'on a deux populations de fer :  $\sim 60\%$  du fer est en coordinence 4, le reste étant en coordinence 5. Dans le verre NFS-nat, nous avons montré qu'en réalité seul le fer en coordinence 5 a tendance à ségréger (voir paragraphe 4.2.3.2) alors que le fer en coordinence 4 est distribué de façon aléatoire dans le réseau. Il en est de même dans les deux verres intermédiaires dans lesquels seul  $^{[5]}\text{Fe}$  ségrége.

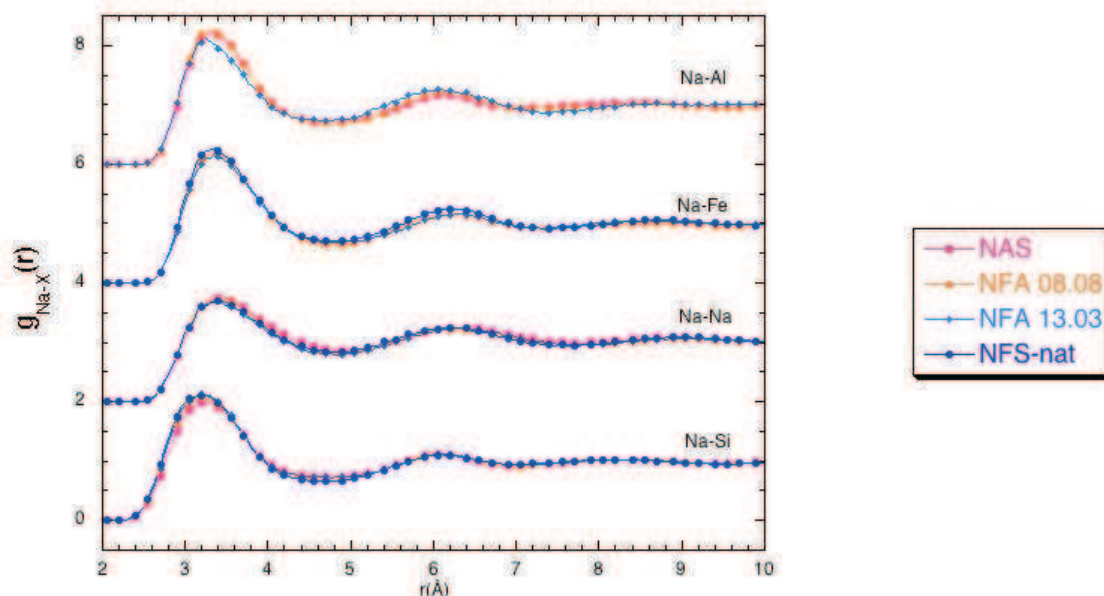
En outre, les polyèdres  $\text{FeO}_x$  s'entourent aussi bien de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  que de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , sans préférence pour l'une ou l'autre de ces espèces. On n'a donc pas d'évitement fer-aluminium dans les compositions étudiées ici.

### 5.2.3.3 Distribution du sodium

La **figure 5.2.3.3.a** présente les fonctions de corrélation de paires partielles centrées sur le sodium. Les premières corrélations Na-Na apparaissent vers  $3,40\text{\AA}$ , indiquant l'existence de liaisons Na-O-Na. Mais l'existence de ces liaisons n'implique pas obligatoirement une ségrégation des ions sodium. En effet, compte tenu de la forte teneur en Na, ces liaisons peuvent être uniquement dues à une répartition aléatoire des  $\text{Na}^+$ .

Nous avons montré que la distribution du sodium est aléatoire pour le verre NFS-nat (voir paragraphe 4.2.3.3). Dans le verre NAS, le rapport  $\frac{CN_{\text{Na-Na}}}{CN_{\text{Na-Na}} + CN_{\text{Na-Si}} + CN_{\text{Na-Al}}}$  est égal

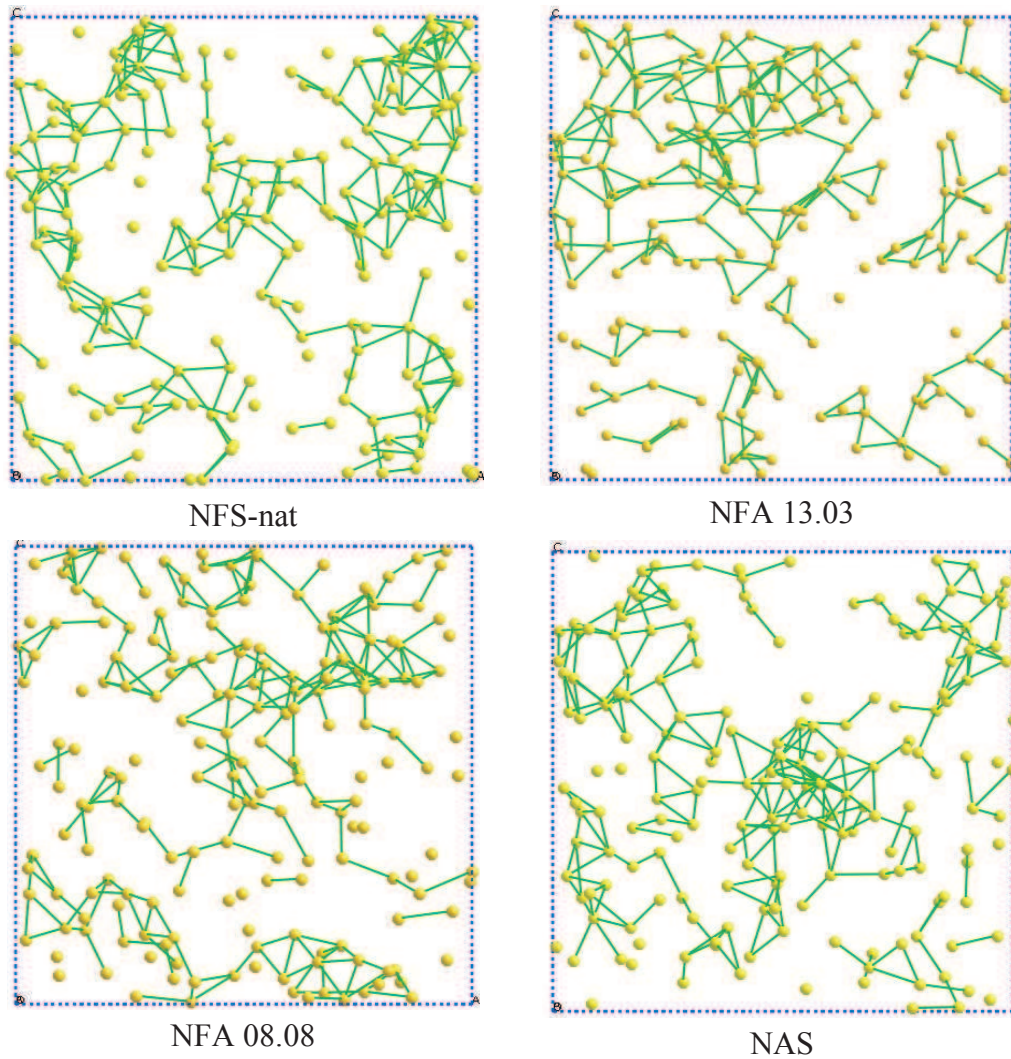
à 0,26. Ce rapport, dans le cas d'une répartition aléatoire serait de 0,25. On peut donc considérer que la répartition du sodium est aléatoire dans le verre NAS. Dans les deux verres intermédiaires le sodium est aussi réparti de façon aléatoire.



**Figure 5.2.3.3.a** Fonctions de corrélation de paires partielles Na-X ( $X=Si, Na, Fe, Al$ ).

La **figure 5.2.3.3.b** illustre la répartition des liaisons Na-O-Na. On voit clairement dans tous les verres des zones dans lesquelles les polyèdres de Na sont adjacents et des zones appauvries en Na dans lesquelles les polyèdres sodiques ne sont pas adjacents.

Si on fait l'hypothèse que les atomes de sodium jouent un rôle de compensateur de charge auprès des tétraèdres  $AlO_4$  et  $FeO_4$ , alors les liaisons Na-O-Al et Na-O- $^{[4]}Fe$  devraient être favorisées par rapport aux liaisons Na-O- $^{[5]}Fe$  et Na-O-Si. En réalité, les atomes de sodium se trouvent répartis de façon aléatoire autour des  $AlO_4$ ,  $FeO_4$  et  $FeO_5$  et évitent les tétraèdres  $SiO_4$ . De plus, si on compare la répartition de ces trois espèces dans les boîtes de simulation, on se rend compte que les zones enrichies en Na ne coïncident pas avec des zones enrichies en Al ou  $^{[4]}Fe$  (comparer **figures 5.2.3.3.a** et **5.2.3.2.** pour NFS-nat et NAS) ce qui montre que le sodium ne sert peut-être pas uniquement à la stabilisation de  $Fe^{3+}$  et de  $Al^{3+}$  en site tétraédrique dans ces verres.



**Figure 5.2.3.3.b.** Représentation des liaisons Na-O-Na (traits verts) dans le plan  $xOz$  sur une épaisseur de  $19\text{\AA}$  (carrés de côté =  $38\text{\AA}$ ). Les atomes de sodium sont représentés par des sphères jaunes.

### 5.3 DISCUSSION

Nous avons étudié le joint NAS-NFS ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) afin de comparer les rôles structuraux des cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Nous avons tout d'abord pu montrer grâce à la spectroscopie Mössbauer (voir chapitre 7), que, dans ces verres, plus la teneur en fer augmente plus le verre est oxydé ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 86$  à  $88$  % dans les verres NFA 08.08 et NFS-nat respectivement). Dans tous ces verres, nous avons pu mettre en évidence deux populations de fer : 60% de fer est en coordinence 4, le reste est en coordinence 5. La proportion de fer en coordinence 5 augmente légèrement avec la teneur en fer totale.

Nous avons montré que les ni les distances interatomiques ni les coordinences moyennes cation-oxygène n'étaient modifiées par la substitution Al-Fe. Nous avons aussi vu que les distributions des angles O-Si-O, O-Al-O et O-Fe-O étaient identiques le long du joint. L'environnement à courte distance autour des cations silicium, fer et aluminium n'est donc

pas modifié par la substitution du fer par l'aluminium. Si des modifications de la structure ont lieu lors de la substitution du fer par l'aluminium, elles interviendront donc plutôt sur l'ordre à moyenne distance.

#### Le silicium, en coordinence 4

Dans tous ces verres, la distance Si-O, 1,630 Å, est en accord avec celle déterminée dans des tétraèdres silicatés dans des verres sodosilicatés [Wright et al., 1991 ; Clare et al., 1997]. Les tétraèdres silicatés sont liés par arêtes aux autres polyèdres cationiques SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub>, FeO<sub>4</sub> et FeO<sub>5</sub>, en accord avec le rôle de formateur de réseau joué par le silicium.

#### L'aluminium, en coordinence 4

L'aluminium est en coordinence 4 dans tous les verres. Les tétraèdres AlO<sub>4</sub> sont légèrement plus distordus que les tétraèdres SiO<sub>4</sub>. La distance Al-O, 1,757 Å, est en accord avec la distance Al-O reportée dans la littérature [Cormier et al., 2000 ; Cormier et al., 2005] pour des tétraèdres AlO<sub>4</sub> dans des verres aluminosilicatés. La majorité des tétraèdres AlO<sub>4</sub> partage des sommets avec les autres polyèdres cationiques. Ceci est en accord avec un comportement de formateur de réseau pour l'aluminium. Mais nous avons vu qu'une faible proportion de AlO<sub>4</sub> partageait une arête avec d'autres AlO<sub>4</sub> ou avec des FeO<sub>x</sub> (x= 4 ou 5). De tels enchaînements ont déjà été mis en évidence par des calculs de dynamique moléculaire dans l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et dans un verre binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> [Winkler et al., 2004]. Il semblerait donc que la présence de ces anneaux à deux membres Al soit caractéristique des verres et des liquides contenant de l'aluminium.

Les tétraèdres AlO<sub>4</sub> sont moins distordus dans l'aluminosilicate de sodium NAS que dans des aluminosilicates de calcium [Cormier et Neuville, 2004]. Des données thermodynamiques montrent que les alcalino-terreux tels que Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup> perturbent plus le réseau aluminosilicaté que les alcalins tels que Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>. Un excès d'enthalpie de mélange dans le cas des alcalino-terreux est associé à la formation de régions enrichies en SiO<sub>2</sub> et donc à une distribution non homogène des cations [Navrotsky et al., 1982]. Le cation divalent Ca<sup>2+</sup> concentre la charge électrostatique dans un volume plus faible que le sodium monochargé. En règle générale, un alcalino-terreux doit donc compenser la charge de deux AlO<sub>4</sub> à la fois ce qui entraîne des distorsions des tétraèdres plus grandes que dans le cas d'un alcalin qui ne compense la charge que d'un seul tétraèdre. Un autre effet des alcalino-terreux comparé aux alcalins est la réduction de la taille des anneaux et donc une augmentation de densité (diminution du volume molaire) [Cormier et al., 2000]. Cette augmentation de densité entraîne une diminution du volume libre, ce qui va affecter les propriétés de transport des cations et qui explique une augmentation de viscosité dans les systèmes riches en Ca [Ingram, 1999].

De plus, dans le système CAS, la présence d'aluminium en coordinences 5 et 6 a pu être mise en évidence par RMN de <sup>29</sup>Al [Stebbins et al., 2000] puis en combinant les spectroscopies Raman, RMN de <sup>29</sup>Al et XANES au seuil K de Al [Neuville et al., 2004,

2006]. En revanche, une coordinence élevée (5 et/ou 6) n'a pas été mise en évidence dans des verres aluminosilicatés contenant du sodium ou seulement en très faibles quantités [Stebbins et Farnan, 1992 ; Allwardt et al., 2005a, 2005b].

### Le fer, en coordinences 4 et 5

Le fer existe sous ses deux degrés d'oxydation principaux dans nos verres, et plus la teneur en fer augmente, plus les verres sont oxydés. Cette tendance est en accord avec les variations de rédox reportées dans la littérature [Mysen et Virgo, 1978 ; Dyar, 1985 ; Mysen, 2006 ; Holland et al., 1999]. Les simulations structurales combinées avec les données de diffraction de neutrons nous ont permis de mettre en évidence l'existence de deux types de sites différents (en coordinence 4 et 5) dans tous les verres. Nous avons pu montrer que seul le fer ferrique était en coordinence 4 (noté  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ ) et représentait ~60% du fer total avec une distance  $d_{^{[4]}\text{Fe}^{3+}-\text{O}} = 1,866 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Le reste du fer ferrique et tout le fer ferreux (soit ~40% du fer total) se trouve en coordinence 5 (noté  $^{[5]}\text{Fe}$ ) avec une distance moyenne  $d_{^{[5]}\text{Fe}-\text{O}} = 2,010 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Étant donné que l'oxydation des verres augmente (augmentation de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ) avec la teneur en fer totale, on en déduit que la proportion de fer ferrique en coordinence 4 ( $^{[4]}\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{3+}$ ) diminue le long du joint NAS-NFS au profit de la teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinence 5 ( $^{[5]}\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{3+}$ ).

Le cas du fer a été discuté en détail dans le chapitre 4 pour le verre NFS : nous avons montré que le fer ferrique tétracoordiné joue le rôle de formateur de réseau alors que le fer en coordinence 5 aurait plutôt un rôle de modificateur. Cette étude confirme l'importance de la coordinence 5, longtemps jugée exotique, pour de nombreux constituants des verres, notamment pour les éléments de transition [Cormier et al., 2001]. Dans cette partie, nous nous concentrerons sur l'effet de la substitution de Fe par Al sur la structure du verre et ses propriétés.

Dans tous les verres le long du joint, la répartition des  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$  est aléatoire alors que les  $^{[5]}\text{Fe}$  ont tendance à ségréger. L'observation des structures simulées montre que les  $\text{FeO}_5$  ont tendance à favoriser des liaisons par arêtes pour se lier entre eux et, dans une moindre mesure, avec les tétraèdres  $\text{FeO}_4$  et la proportion de  $\text{FeO}_x$  se liant par arêtes est significativement plus grande que la proportion de  $\text{AlO}_4$  se liant par arêtes. Cette tendance à la ségrégation des  $^{[5]}\text{Fe}$  est observée dans les trois verres contenant du fer, quelle que soit la teneur en fer, ce n'est donc pas un effet dû à la forte concentration en fer.

### Rôles structuraux du fer et de l'aluminium

La *totalité* de l'aluminium se substitue à Si de façon aléatoire dans le réseau vitreux et joue ainsi le rôle de formateur de réseau. En revanche, dans tous les verres étudiés, on retrouve le même *environnement diversifié* pour Fe que dans le verre NFS. La majorité du fer est en coordinence 4 (uniquement du  $\text{Fe}^{3+}$ ) et est répartie de façon aléatoire dans la matrice. Ce  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$  jouerait donc le rôle de formateur de réseau. Le reste du fer est en coordinence 5, a

tendance à ségréger et jouerait le rôle de modificateur. Le réseau peut donc être vu comme un mélange des deux structure extrêmes NFS et NAS, ce qui corrobore les données de diffraction où l'on peut voir des points isobestiques.

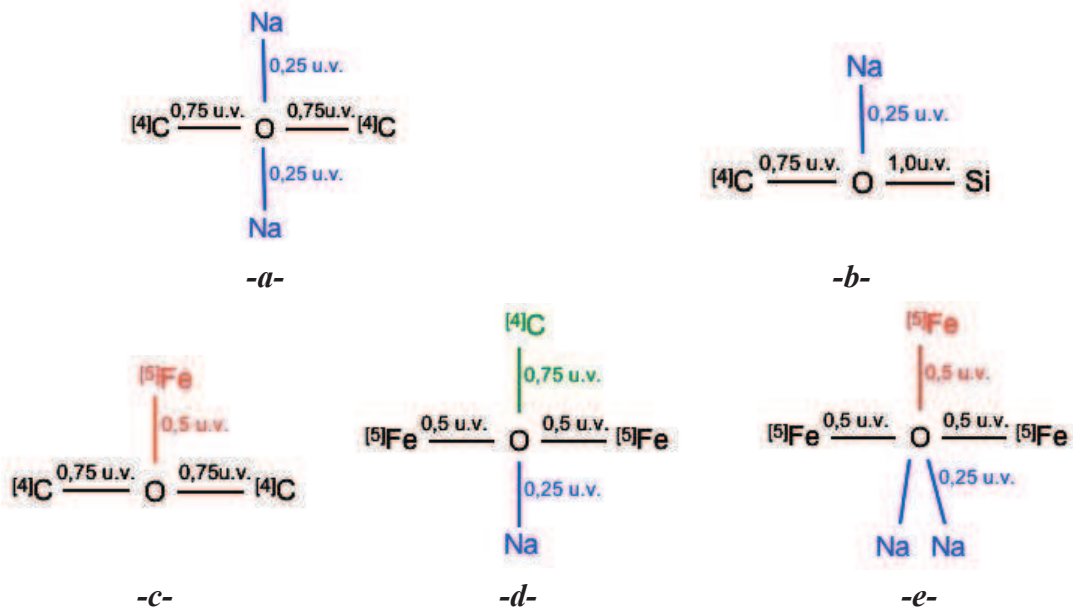
L'aluminium jouerait donc uniquement le rôle de formateur alors que le fer se partagerait entre deux rôles structuraux. Cette hypothèse est en accord avec la diminution de la viscosité lorsqu'on remplace Al par Fe [Dingwell et Virgo, 1988]. En effet, dans le verre NAS on peut considérer que la totalité de l'aluminium, soit 10 at%, joue le rôle de formateur de réseau alors que dans le verre NFS on n'a que 6 at% de fer (le  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ ) qui joue le rôle de formateur, le reste du fer, soit 4 at% (le  $^{[5]}\text{Fe}$ ), jouerait le rôle de modificateur et serait responsable de la dépolymérisation du réseau et donc de la plus faible viscosité des verres contenant du fer.

La tendance à la ségrégation du  $^{[5]}\text{Fe}$  dans tous les verres est en accord avec le modèle du réseau aléatoire modifié de Greaves [Greaves, 1985] qui fait l'hypothèse de l'existence de domaines enrichis en cations modificateurs. Ce modèle a été confirmé expérimentalement, en particulier par diffraction des neutrons avec substitution isotopique [Cormier et al., 2001].

#### Valence de liaison et rôle du sodium

De la même façon que dans le cas du verre NFS nous avons procédé à des calculs de valence de liaison pour les verres substitués Al/Fe. Les distances interatomiques X-O (X = Si, Fe, Al, Na) étant les mêmes dans tous les verres, les valences des liaisons X-O sont aussi identiques. La valence de la liaison  $^{[4]}\text{Fe-O}$  est de 0,75 u.v., 0,5 u.v. pour la liaison  $^{[5]}\text{Fe-O}$ , 0,25 u.v. pour Na-O et 1 u.v. pour la liaison Si-O (paragraphe 4.3).

La valence de la liaison Al-O étant 0,75 u.v., dans le verre NAS, un oxygène engagé dans des liaisons Al-O-Si et Al-O-Al ne pourra voir sa charge compensée que par des Na (un dans le cas d'une liaison Al-O-Si et deux dans le cas d'une liaison Al-O-Al) (**figure 5.3**). Dans les verres contenant du fer, la compensation de la charge des oxygènes liant deux atomes de fer ( $^{[4]}\text{Fe}$  ou  $^{[5]}\text{Fe}$ ) et/ou d'aluminium pourra se faire grâce à d'autres Fe ou Al ( $^{[4]}\text{Fe}$ , Al ou  $^{[5]}\text{Fe}$  selon les cas) ou par des Na, ou même des Si dans le cas d'enchaînements  $^{[5]}\text{Fe-O-}^{[5]}\text{Fe}$  (voir **figure 4.5.a**, dans le cas de NFS).



**Figure 5.3.** Compensation de charge pour l'oxygène. Dans le cas du verre NAS, il n'y a qu'une compensation de charge possible : par les sodiums (cas a et b uniquement). Dans le cas des verres contenant de l'aluminium et du fer, la compensation de charge pourra se faire soit par Na (on retrouve les cas a, b et c) soit par  $^{[5]}\text{Fe}$  (cas d et e). l'espèce  $^{[4]}\text{C}$  désigne le fer et/ou l'aluminium en coordination 4.

D'après ces calculs de valence de liaison, dans les verres contenant du fer, la stabilisation des oxygènes peut donc se faire par des sodiums ou par des atomes de fer en coordination 5 (ou même des  $^{[4]}\text{Fe}$  ou de Al) alors que dans le verre ne contenant que de l'aluminium, cette stabilisation ne peut être assurée que par les Na. Dans les verres riches en aluminium, les Na sont donc mobilisés pour compenser la charge des aluminiums en coordination 4.

On observe (Fig. 5.2.2.2) une augmentation de la proportion d'oxygènes non-pontants (ONP) quand la teneur en Fe augmente. Il faut remarquer que parmi ces oxygènes non-pontants (en coordination 1) certains sont liés à des Na et d'autres à des  $^{[5]}\text{Fe}$ . Nous avons calculé la proportion de ces ONP liés à des Na. Il s'avère que cette proportion ne varie pas d'un verre à l'autre. L'augmentation de la proportion d'ONP lors de la substitution de Al par Fe n'est donc pas due à une modification du rôle structural de Na : cette augmentation n'est due qu'à l'augmentation de la proportion de  $^{[5]}\text{Fe}$  dans les verres et donc de liaisons  $^{[5]}\text{Fe-O}$  ayant un caractère modificateur, c'est à dire non associé à un tétraèdre. Le sodium joue donc le rôle de compensateur dans tous les verres le long du joint, quelle que soit la teneur en fer. Les arrangements **-d-** et **-e-** sont donc favorisés par rapport aux arrangements de type **-c-** (*figure 5.3.*).

La présence de fer en coordination 5, qui peut compenser la charge des oxygènes pontants, favorise donc le partage des oxygènes par trois polyèdres cationiques comme le montre la *figure 5.3.* De plus, le calcul de la coordination de l'oxygène (partie 5.2.2.2) montre que le nombre d'oxygènes tri-clusters (liés à trois tétraèdres,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  et  $\text{FeO}_4$ ) augmente



lors de la substitution du fer par l'aluminium. La présence de trois polyèdres cationiques partageant le même atome d'oxygène a déjà été mise en évidence lors de simulations numériques, notamment par dynamique moléculaire [Winkler et al., 2004 ; Pfeleiderer et al., 2006]. Il ne faut pas confondre oxygènes tri-coordinés et oxygènes tri-clusters : expérimentalement seule une étude de RMN a permis de montrer la présence d'oxygènes tri-clusters dans un verre de composition  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [Iuga et al., 2005]. Il convient donc de rester prudent quant à l'existence réelle de ces espèces dans les verres silicatés et ne pas étendre le cas des O tri-coordinés au cas des O tri-clusters. La présence d'oxygènes tri-clusters provoquerait une augmentation du degré d'ordre dans le réseau et donc une diminution d'entropie ainsi qu'une augmentation de la viscosité [Toplis et al., 1997a]. D'autre part, ces O-triclusters pourraient jouer le rôle d'espèces intermédiaires lors de l'écoulement visqueux des liquides aluminosilicatés [Toplis et al., 1997a].

### Lien avec des propriétés physiques

Nous avons vu dans les paragraphes précédents l'influence de la substitution du fer par l'aluminium sur la viscosité des liquides sodo-silicatés pouvait être corrélée à la présence d'aluminium formateur de réseau uniquement et de fer dont une partie est formateur ( $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ ) et l'autre partie ( $^{[5]}\text{Fe}$ ) est modificateur. La diminution de la viscosité lors de la substitution de Al par Fe est liée à une dépolymérisation (augmentation du nombre d'oxygènes non-pontants) du réseau silicaté provoquée par la fer. En effet, la bande des espèces  $Q^n$  ( $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) en spectroscopie Raman (spectres en annexe A) montre une diminution des espèces  $Q^n$  avec n grand ( $n=3$  et/ou  $4$ ) au profit des espèces à  $Q^n$  pour n faible ( $n=1$  et/ou  $2$ ) lorsqu'on passe du pôle NAS au pôle NFS.

Les variations avec la teneur en alcalin des propriétés élastiques des verres silicatés contenant du fer étant différentes de celles contenant de l'aluminium, Burkhard [Burkhard, 2000] en déduit que les rôles structuraux de Fe et de Al sont différents, le second étant formateur et conférant au verre de meilleures propriétés élastiques. La diminution de l'énergie d'activation d'écoulement visqueux lors de la substitution de Al par Fe avait, elle aussi, été attribuée à des rôles structuraux différents pour Al et Fe [Mysen et al., 1985c]. Nos résultats vont donc dans le même sens que ceux de ces auteurs et permettent d'apporter une explication structurale aux phénomènes observés : la présence de fer en coordinence 5, qui bien qu'étant une espèce minoritaire, semble avoir une influence clé sur les propriétés physiques de ces matériaux.

La viscosité ainsi que les propriétés élastiques reflètent le force moyenne des liaisons dans le liquide et dans le verre respectivement. La liaison  $^{[4]}\text{Al}^{3+}\text{-O}$  est plus forte que la liaison  $^{[4]}\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ , qui elle même est plus forte que les liaisons  $^{[5]}\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  et  $^{[5]}\text{Fe}^{2+}\text{-O}$  selon le critère de Dietzel [Dietzel, 1942]. La différence des forces des liaisons cation-oxygène lors de la substitution de l'aluminium par le fer peut donc rendre compte ou participer plus ou moins fortement à la diminution de viscosité et à la détérioration des propriétés élastiques des verres contenant du fer.

La présence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et, dans une moindre mesure, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  améliore la durabilité chimique des verres sodosilicatés [Paul et Zaman, 1978]. Différents paramètres comme le pH de la solution d'altération, la texture du verre ou la température influencent le degré d'altération des verres [Paul, 1990]. Parmi ces paramètres, la composition et donc la structure du verre sont des paramètres très importants : tout ce qui contribue à empêcher ou à faire diminuer la diffusion des atomes dans le verre améliorer sa stabilité. C'est ainsi qu'on explique l'effet bénéfique de l'aluminium [Wood et Blachère, 1976] : en coordinence 4 il s'associe toujours à un alcalin dont il réduit la mobilité en le fixant. Le fer ferrique en coordinence 4 jouerait le même rôle dans le « renforcement » du réseau. En revanche, le fer en coordinence 5 joue le rôle de modificateur. Le fer en coordinence 5 et le sodium vont être susceptibles de diffuser plus facilement [Mogus-Milankovic et al., 2007 ; Smith et Cooper, 2000 ; Jund et al, 2001]. Ces deux effets conjugués augmentent l'altération des verres contenant du fer par rapport aux verres contenant de l'aluminium.

Les variations de capacité calorifique en fonction de la température de liquides aluminosilicatés (NAS) sont différentes de celles de ferrisilicates (NFS) : alors que  $C_p$  est constante au-delà de la température de transition vitreuse dans le premier cas, elle diminue dans le second cas [Tangeman et Lange, 1998]. De plus, à la température de transition vitreuse, le saut de  $C_p$  ( $\Delta C_p$ ) est plus grand dans le système NFS comparé au système NAS, les réarrangements structuraux sont donc plus importants dans le premier système. Les auteurs attribuent cela à une modification de l'organisation du réseau à moyenne distance. Par analogie avec le cas du titane en coordinence 5, dans le cas du système NFS, des microdomaines (voir partie 4.3.), associés à la présence de  $^{55}\text{Fe}$ , se pourraient se décomposer à la transition vitreuse, expliquant les différences de comportement dans les deux systèmes. De plus, une augmentation de température favorise la réduction et donc probablement aussi la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  en coordinence 5. Lors de l'augmentation de la température les deux effets (décomposition des microdomaines à  $T=T_g$  et peut être aussi augmentation de la taille de ces domaines due à la réduction) se conjuguent probablement et rendent plus complexe l'interprétation des variations de propriétés thermodynamiques observées dans ces verres [Liebske et al., 2003].

## 5.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons combiné la diffraction des neutrons avec des simulations structurales pour étudier l'influence de la substitution du fer par l'aluminium sur les rôles structuraux de Fe et Al, dans des verres sodosilicatés.

La grande résolution des données de diffraction de neutrons ainsi que l'utilisation des simulations structurales a permis de mieux comprendre l'organisation du réseau silicaté en présence de fer et/ou d'aluminium. Nous avons ainsi pu montrer que l'environnement de Fe et de Al n'était pas modifié le long du joint acmite-jadeite ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ -  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) et que les deux cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , même s'ils ont la même charge et des rayons ioniques similaires, n'avaient pas le même rôle structural dans les verres étudiés.

Dans tous les verres, le rôle structural du fer est le même que dans le verre NFS. Le fer ferrique en coordinence 4 jouerait un rôle de formateur alors que le fer pentacoordiné, qui a tendance à ségréger, jouerait un rôle de modificateur. Ce rôle structural *diversifié* du fer est donc différent du rôle de l'aluminium qui est *uniquement* en coordinence 4 et réparti de façon aléatoire dans la matrice vitreuse, jouant ainsi le rôle de formateur de réseau.

La présence du fer en coordinence 5 permet d'expliquer les modifications de certaines propriétés physiques. Même si cette espèce est minoritaire, on voit donc qu'elle joue un rôle important dans la structure et que ce serait elle qui contrôlerait un grand nombre de propriétés.

Pour affiner encore notre compréhension de la structure de ces verres, on pourrait compléter les simulations en tenant compte de la présence du fer ferreux et ferrique dans tous les verres. Ainsi, au lieu de considérer le fer « total » on pourra séparer les contributions du fer ferrique et ferreux et voir si c'est plutôt  $^{[5]}\text{Fe}^{2+}$  ou  $^{[5]}\text{Fe}^{3+}$  ou les deux qui ont tendance à la ségrégation.

## CHAPITRE 6 :

# XANES AUX SEUILS $L_{2,3}$ DE L'ALUMINIUM

Dans cette partie, nous décrivons les premiers résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium obtenus sur la ligne VLS-PGM du nouveau synchrotron CLS (Canadian Light Source) au Canada.

Le but de cette étude est de montrer la corrélation entre (i) les positions et les intensités des différentes contributions des spectres XANES d'une part, et (ii) les différentes contributions et des calculs d'orbitales moléculaires issus de la littérature d'autre part. Plusieurs composés, contenant de l'aluminium dans des sites de géométries différentes ont été étudiés. Cette technique permet ainsi d'évaluer (qualitativement) par comparaison des spectres XANES, la coordinence de l'aluminium dans des composés, cristallins ou amorphes, dans lesquels la coordinence de l'aluminium est inconnue. Elle permet aussi de calculer des paramètres électroniques comme le couplage spin-orbite sur le niveau 2p ou ce que nous appellerons ici « énergie d'échange » qui représente l'attraction entre le trou de cœur et le photoélectron [O'Brien et al., 1991]. Cette étude est, à notre connaissance, la première étude expérimentale détaillée de XANES au seuil  $L_{2,3}$  de l'aluminium utilisant le rayonnement synchrotron.

D'autre part, les verres aluminosilicatés  $\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$  ont aussi été étudiés par cette méthode. On a ainsi pu montrer que l'aluminium restait en coordinence 4 quelle que soit la composition. Cette technique présente donc un avantage certain par rapport à la résonance magnétique nucléaire dans la mesure où l'on peut étudier l'environnement de l'aluminium, même en présence d'espèces paramagnétiques comme le fer.

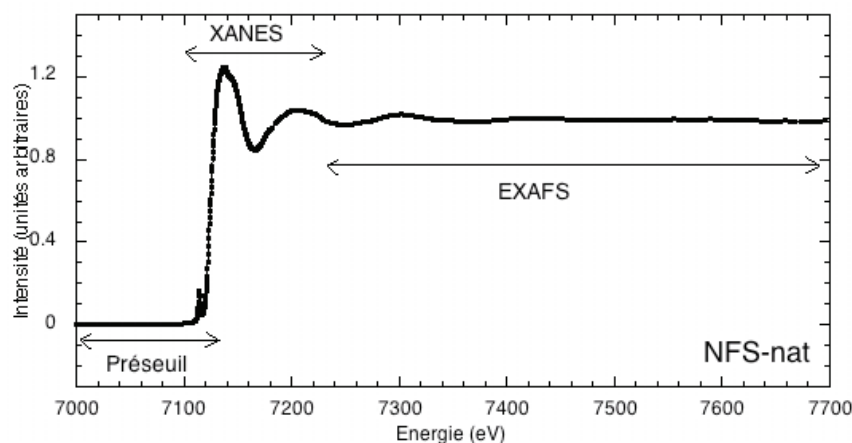
## 6.1 INTRODUCTION

### 6.1.1 LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X ET LE XANES

Parmi les phénomènes d'interaction rayonnement X / matière, l'effet photoélectronique est celui qui domine aux énergies proches des seuils d'absorption X (quelques eV – 1000 keV selon l'élément et le seuil). Dans ce processus, un électron de cœur est excité vers un état situé au-dessus du niveau de Fermi (état vide), ceci provoque une forte augmentation de l'absorption, appelée *seuil d'absorption*. La position en énergie d'un seuil est liée au niveau électronique de l'électron de cœur excité et est donc caractéristique d'un élément donné dans un environnement particulier.

Le spectre d'absorption des rayons X (XAS) est en général décomposé en trois domaines d'énergie :

- La région avant le seuil est caractérisée par une décroissance monotone du coefficient d'absorption due à l'effet Compton et aux diffusions élastiques. On peut observer des structures de faible intensité dans le préseuil, notamment au seuil K des éléments de transition, et qui correspondent à des transitions vers des états liés.
- Le domaine du *seuil* est caractérisé par une absorption très importante et s'étend sur une plage variable d'énergie, du seuil jusqu'à environ 50-100 eV au-delà, selon le seuil et l'élément absorbeur. Ce domaine est nommé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Il permet d'accéder aux propriétés électroniques locales, mais aussi à l'arrangement structural (voir plus loin).
- Un domaine situé de 50 eV environ à plus de 1000 eV au-delà du seuil correspond à la diffusion du photoélectron par les couches atomiques proches. Le photoélectron, de grande énergie cinétique, a en effet un libre parcours moyen limité du fait des pertes inélastiques qu'il subit dans l'échantillon. Ce domaine est celui de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'onde sphérique du photoélectron se propage au-delà de l'atome absorbeur et est diffusée par les atomes voisins : les interférences produites au niveau de l'atome absorbeur entre l'onde sortante et les ondes diffractées donnent lieu à des oscillations dans le spectre d'absorption X appelées oscillations de Krönig. La fréquence des oscillations EXAFS est corrélée aux distances interatomiques alors que leur amplitude transcrit la nature et le nombre d'atomes proches voisins, mais décrit aussi le désordre thermique et structural du système.



**Figure 6.1.1.** Exemple d'un spectre XANES aux seuils K de Fe du verre NFS-nat.

Comme nous venons de voir, le XANES correspond à l'éjection d'un électron de cœur vers les premiers états vides. Il constitue donc une sonde de la densité des états électroniques inoccupés. Les états vides ont une symétrie particulière qui dépend du moment angulaire de l'électron de cœur. Les transitions électroniques sont principalement de type dipolaire

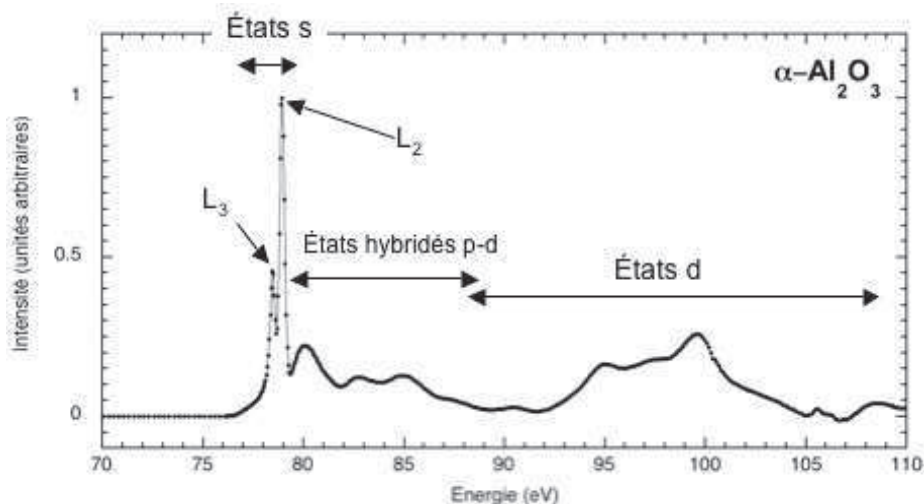
électrique ( $\Delta l = \pm 1$ ). Ainsi pour un seuil K, les transitions sont de type  $1s \rightarrow p$  et le spectre XANES reflète alors la densité d'états vides  $p$  projetée sur l'atome. Dans le cas des seuils  $L_{2,3}$ , les transitions sont de type  $2p \rightarrow s, d$ , le spectre XANES reflète alors les densités d'états vides  $s$  et  $d$  à plus faibles et plus grandes énergies respectivement. Son domaine commence au seuil d'absorption, c'est-à-dire à l'état d'énergie la plus basse accessible par excitation des électrons de cœur, puis différentes structures sont observées, correspondant à des transitions vers différents états vides. Selon l'environnement chimique de l'atome sondé, ses niveaux électroniques vont être modifiés. L'énergie à laquelle apparaît le seuil ainsi que l'intensité des structures observées dépend donc de l'environnement de cet atome.

Pour des énergies faiblement supérieures au seuil du continuum (l'énergie pour laquelle les électrons sont éjectés dans le continuum) les photoélectrons possèdent une faible énergie cinétique. Ces photoélectrons "lents" ont un grand libre parcours moyen et ont donc une forte probabilité de subir des diffusions multiples par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dès lors, la forme du spectre XANES porte l'empreinte de l'environnement local et en particulier contient des informations "tridimensionnelles" et non simplement radiales, comme ce sera le cas pour la partie du spectre d'absorption loin du seuil (EXAFS).

Les spectres XANES nous permettent donc d'avoir une information sur la structure électronique de l'atome sondé, qui est sensible à la géométrie du site, mais aussi sur l'organisation à plus grande distance autour de l'absorbeur.

### 6.1.2 LES SEUILS $L_{2,3}$ DE L'ALUMINIUM

Les seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium représentent des transitions d'électrons  $2p$  vers des états inoccupés de type  $s$  et  $d$  principalement. Il est séparé en deux contributions par le couplage spin-orbite sur le niveau  $2p$  : le spin, caractérisé par le nombre quantique  $s$  ( $= 1/2$  pour  $Al^{3+}$ ), se couple avec le moment orbital angulaire, caractérisé par le nombre quantique  $l$  ( $l = 1$ ), pour donner le moment angulaire total, caractérisé par le nombre quantique  $j$  tel que  $|l - s| \leq j \leq |l + s|$ . Ceci conduit à une levée de dégénérescence du niveau  $2p$  en niveaux  $2p_{3/2}$  ( $j = 3/2$ ) et  $2p_{1/2}$  ( $j = 1/2$ ). Les transitions électroniques à partir des niveaux  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont à l'origine des seuils d'absorption  $L_3$  et  $L_2$  respectivement.



**Figure 6.1.2.** Exemple d'un spectre XANES aux seuils  $L_{2,3}$  de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Les seuils  $L_{2,3}$  dans des minéraux contenant des éléments comme l'aluminium ou le silicium, ont principalement été étudiés en utilisant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, Electron Energy-Loss Spectroscopy) avec une résolution proche de 0,6-0,7 eV [Garvie et Buseck, 1999 ; Bouchet et Colliex, 2003]. Mais les développements récents des lignes de rayons X mous permettent d'enregistrer des spectres de haute résolution de ces matériaux. L'utilisation du rayonnement synchrotron a ainsi permis d'augmenter la résolution jusqu'à 0,03 eV et donc de résoudre des structures fines des spectres XANES telles que les seuils  $L_3$  et  $L_2$ . La région du seuil, où l'on observe les seuils  $L_2$  et  $L_3$ , est caractérisée par des transitions vers des états de type s principalement, donc vers des états localisés sensibles à l'environnement local et peu sensibles à l'organisation à plus grande distance [van Bokhoven et al., 2001]. Au-delà de 10 eV après le seuil, on observe des transitions vers des états de type d. Entre le seuil et 10 eV après le seuil, les transitions se font vers des états hybridés p-d. Les différences importantes entre les spectres XANES de composés dans lesquels l'aluminium est en site tétraédrique et ceux dans lesquels Al est en site octaédrique ont été interprétés en terme d'hybridation p-d, autorisée quand il n'y a pas de centre d'inversion [van Bokhoven et al., 2001]. Les structures au-delà du seuil ( $> 11$  eV) pourraient aussi être corrélées à des distances interatomiques comme le prédit le modèle de diffusion multiple de Bianconi et Natoli [Chen et al., 1993].

Dans cette étude, nous avons choisi de nous concentrer sur les structures du seuil qui sont très sensibles à l'environnement local et qui donne accès à des paramètres électroniques.

De plus, la durée de vie du trou électronique de cœur d'un niveau 2p étant plus longue que celle d'un niveau 1s et l'élargissement des spectres étant inversement proportionnel à cette durée de vie [Fister et al., 2007], les spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  auront une meilleure définition que les spectres au seuil K. Aux seuils  $L_{2,3}$ , on pourra donc obtenir des informations différentes et complémentaires de celles obtenues au seuil K sur la structure électronique des composés. De la même façon, les spectres XANES aux seuils  $L_{2,3}$  sont plus sensibles à de faibles modifications de l'environnement de l'aluminium.

## **6.2 ARTICLE**



## High-resolution Al $L_{2,3}$ -edge XANES spectra in crystals and glasses: information from the edge components

C. Weigel,<sup>1</sup> G. Calas,<sup>1</sup> L. Cormier,<sup>1</sup> L. Galois,<sup>1</sup> G. H. Henderson<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, Université Denis Diderot, CNRS UMR 7590, IPGP, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France*

<sup>2</sup>*Department of Geology, The University of Toronto, 22 Russell Street, Toronto, Ontario M5S 3B1, Canada*

### ABSTRACT

Al  $L_{2,3}$ -edges from selected materials containing aluminum in different site geometries have been measured using high resolution X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy. The differences in both edge onset position and edge shape are explained in terms of chemical bonding and Al environment. The relative intensities of features at Al  $L_{2,3}$ -edge can be assigned to site distortion in the different geometries. The high resolution allows the calculation of electronic parameters such as the spin-orbit coupling and the exchange energy. Al  $L_{2,3}$  XANES of sodium aluminosilicate glasses shows that Al remains a network former during Fe for Al substitution, with an electronic structure similar to framework silicates.

### I. INTRODUCTION

Al-oxides and aluminosilicates form materials of major technological and geophysical importance. There is a direct relationship between Al-coordination and crystal structure. Moreover, Al crystal chemistry controls a broad range of physical and chemical properties, including insulating or optical properties, molar volume or mechanical and thermodynamic properties. In glassy aluminosilicates - an important family of oxide glasses - Al-coordination is also of great interest, owing to the wide range of coordination numbers (CN). In crystals and glasses, Al may exist in various CN's, 4, 5 or 6 (hereafter noted  $^{[4]}\text{Al}$ ,  $^{[5]}\text{Al}$  and  $^{[6]}\text{Al}$ , respectively). Determining Al CN in multicomponent crystals and glasses requires the chemical resolution of spectroscopic techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and electron energy loss near edge

structure (ELNES). XANES and ELNES spectroscopies have been widely used to determine the chemical state and local stereochemical environment of cations in crystals and glasses, including bonding, valence, coordination, and site symmetry.<sup>1-4</sup> In addition, XANES and ELNES spectra are the projection of the atom-resolved, partial density of unoccupied states of the conduction band, which yields information on thermodynamic properties and, more generally, on phase stability. Indeed, in aluminosilicates, Al-O and Si-O bonds involve the lowest unoccupied molecular orbitals of Si and Al and the highest-occupied molecular orbitals of O.<sup>5-7</sup> Due to limited broadening resulting from long core-hole lifetime,<sup>8</sup> L<sub>2,3</sub>-edge XANES spectra show an increased spectral definition compared with K-edge spectra. An accurate image of the first empty levels of Al in the conduction band is then anticipated using XANES or ELNES at Al L<sub>2,3</sub>-edge.

Within single-electron theory, dominant absorption features of L<sub>2,3</sub> edge XANES spectra can be described through excitation of a 2p electron to unoccupied s- and d-like density of states. The excitation energy lies in the band gap and is therefore interpreted in terms of exciton absorption, the Al 3s levels being pulled down into the band gap from the bottom of the conduction bands by the core-hole potential.<sup>9-11</sup> The onset energies correspond to transitions to the lowest unoccupied s-like states,<sup>12</sup> modified by the core-hole potential. The absorption edge is split by spin-orbit coupling, this yields a separation of the 2p core state into 2p<sub>3/2</sub> (j = 3/2) and 2p<sub>1/2</sub> (j = 1/2) core levels, which correspond to L<sub>3</sub> and L<sub>2</sub> edges, respectively. High-resolution synchrotron radiation XANES spectroscopy can reach spectral resolutions of 0.03 eV. It is then possible to resolve fine features such as the L<sub>2</sub> and L<sub>3</sub> excitons at the Al L<sub>2,3</sub>-edge. As the energy width of spectral features is inversely related to the lifetime of the excited state, spectra tend to be narrower in insulators (e.g.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) than in metals, in which deep core levels tend to exhibit short lifetimes. Hence, L<sub>2,3</sub> edge XANES allows investigating in detail s- and d-like levels which are important to understand the nature of the Al-O bond in insulating samples, such as the ones studied here.

We present high resolution Al L<sub>2,3</sub>-edge XANES spectra of crystals containing different Al CN's, including  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (albite), NaAlSiO<sub>4</sub> (nepheline), AlPO<sub>4</sub> (berlinite) and the Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs (kyanite, silimanite, andalusite), as well as glassy and crystalline NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (jadeite) and NaAl<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glasses, a system in which magnetic properties preclude the use of magnetic resonance techniques to determine the surrounding of Al atoms. Focus has been given to the spin-orbit splitting of the low-energy edge components, to take advantage of the information provided by the high resolution. The variations in edge shape and position observed between the spectra confirm the strong influence of Al-site geometry. When compared to ELNES, the higher instrumental resolution of XANES provides

the resolution of all edge components. This additional information allows quantification of spin-orbit coupling values and exchange energy, as well as the relative contribution of the  $L_2$  and  $L_3$  edges. The variation of these parameters is responsible for the modification of the edge among the investigated compounds. Al CN does not change in glasses during the Fe-Al substitution, showing that Al retains a network-forming position. Low-energy components of Al  $L_{2,3}$ -edge XANES spectra provide a unique fingerprint of Al-surrounding, in addition to the broad components located at higher energy and/or related to multiple scattering, which are widely used in ELNES.<sup>13</sup>

## II. EXPERIMENTAL

Absorption experiments were performed at the Canadian Light Source (CLS) (Saskatoon, Canada) on the Variable Line Spacing Plane Grating Monochromator (VLS PGM) beam line. This beamline uses a 185 mm PPM undulator, and three variable line-spacing gratings are used to cover the photon energy of 2.5-250 eV. The medium energy grating used in this experiment accesses energies from 25 to 120 eV. The entrance and exit slits were set at 50  $\mu\text{m}$ , giving a flux of about  $10^{12}$  photons/s/100mA and a resolution  $E/\Delta E$  superior to 10 000 at 100 eV.<sup>14</sup>

The spectra were normalized to the intensity of the incident beam,  $I_0$ . A linear fit of the pre-edge background was applied to each spectrum, and the maximum intensity of each spectrum was arbitrarily fixed at 1 for an easier comparison of the spectra. Three spectra were obtained for each sample and averaged. We did not observe any incident beam damage on the samples. Photon energy was calibrated against Kr 3d and Ar 2p lines.<sup>15</sup> The energy stability of the beamline is better than 0.04 eV between different shifts.

The compositions investigated (Table 1) include  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and a chain silicate,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , for  $^{6}\text{Al}$ , and for  $^{4}\text{Al}$ ,  $\text{AlPO}_4$  and two framework silicates,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{NaAlSiO}_4$ . The influence of Al coordination was investigated in  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs, sillimanite (s- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), andalusite (a- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), and kyanite (k- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), in which half of Al is 6-coordinated and the other half is 4-, 5- and 6-coordinated in s-, a- and k-  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , respectively. All samples were verified by X-ray diffraction.

TABLE I. Composition and usual name for the crystals, atomic content of Al, coordination number of Al, average Al-O distances and site multiplicity.

| Sample                   | Composition                              | at. % Al | CN <sub>Al-O</sub> | Average d <sub>Al-O</sub> (Å)<br>and site<br>multiplicity |
|--------------------------|--|----------|--------------------|---|
| Corundum <sup>a</sup>    | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 40.0     | 6                  | 1.914   |
| Jadeite <sup>b</sup>     | NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>       | 20.0     | 6                  | 1.928   |
| Kyanite <sup>c</sup>     | k-Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>       | 33.3     | 6                  | 1.907 (4 sites)   |
| Andalusite <sup>c</sup>  | a-Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>       | 33.3     | 5                  | 1.836 (2 sites)   |
|                          |  |          | 6                  | 1.935 (2sites)  |
| Sillimanite <sup>c</sup> | s-Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>       | 33.3     | 4                  | 1.764 (2 sites)   |
|                          |  |          | 6                  | 1.912 (2 sites)   |
| Berlinite <sup>d</sup>   | AlPO <sub>4</sub>                        | 33.3     | 4                  | 1.738   |
| Low albite <sup>e</sup>  | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>       | 7.7      | 4                  | 1.742   |
| Nepheline <sup>f</sup>   | NaAlSiO <sub>4</sub>                     | 14.3     | 4                  | 1.719   |

<sup>a</sup>Reference [20].

<sup>b</sup>Reference [17].

<sup>c</sup>Reference [16].

<sup>d</sup>Reference [18].

<sup>e</sup>Reference [21].

<sup>f</sup>Reference [19].

Sample preparation consisted of grinding the samples to a fine powder and depositing them on a carbon tape supported on a stainless steel sample holder. Prior to each experiment, the samples were dehydrated for one hour in a furnace at 100°C and then placed in an ultrahigh vacuum chamber maintained at a pressure of  $5.10^{-7}$  torr. A microchannel-plate detector was used to record fluorescence yield (FLY) XANES.<sup>22</sup> Total electron yield (TEY) XANES was obtained by measuring the sample current as a result of the photoabsorption and FLY and TEY spectra were obtained simultaneously.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In this study we focus mainly on the structures at the threshold that are highly sensitive to the local environment. The edge-onset structures at Al L<sub>2,3</sub>-edge correspond to atomic like excitations modified by Al CN and the nature of the chemical bond, which influence both the shape and the position of the edge components.

### A. High resolution Al- $L_{2,3}$ XANES spectra in crystals and glasses

FLY and TEY spectra exhibit similar edge shapes but the detailed spectral features are better defined in FLY than in TEY spectra (Fig. 1.). Indeed TEY has two main drawbacks: it is surface sensitive and for insulating samples like  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  the spectra can be affected by surface charging.<sup>23</sup> The XANES spectrum of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is in good agreement with previous observations,<sup>24</sup> but the higher instrumental resolution provides better separation of the  $L_2$  and  $L_3$  edges. We then focus on the low energy transitions observed at the edge onset, for which the enhanced spectral resolution defines accurately the  $L_2$  and  $L_3$  edges split by the spin-orbit coupling.

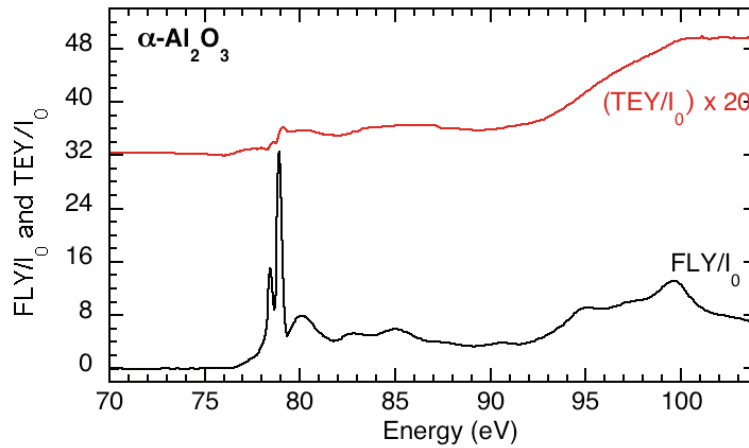


FIG. 1. Comparison of TEY and FLY spectra normalized to  $I_0$  for  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . TEY has been multiplied by 20.

The experimental Al- $L_{2,3}$  XANES spectra at the vicinity of the absorption threshold are reported in Fig. 2. for  $^{[4]}\text{Al}$ ,  $^{[5]}\text{Al}$  and  $^{[6]}\text{Al}$ . They exhibit significant variations in position, shape and relative intensity of the low energy components labeled A and B according to previous conventions.<sup>25</sup> Various absorption peaks exist at the vicinity of the absorption edge, and we will focus on the lowest energy features A and B, with feature A being resolved into two or more components (A', A'' and sometimes A''') in most spectra. The edges are shifted to lower energy as Al- coordination decreases: the shift of the edge-onset between  $^{[4]}\text{Al}$  and  $^{[6]}\text{Al}$  is  $\sim 1.5$ - $2.0$  eV (Table 2), a value similar to that observed at the Si  $L_{2,3}$ -edge between  $^{[6]}\text{Si}$  and  $^{[4]}\text{Si}$  in crystals and glasses.<sup>26,27</sup> The intensity of the two main components at the absorption is different for 4- and 6-coordinated Al, due to differences between Al-site symmetry. In a molecular orbital description, the lowest energy states in the conduction band are assigned to s-like and p-like DOS, corresponding to features A (A' and A'') and B respectively on Al  $L_{2,3}$

XANES spectra.<sup>6,7</sup> Site distortion may be significantly contributing to an enhancement of the intensity of peak B<sup>28</sup> in distorted octahedra and for <sup>[4]</sup>Al and <sup>[5]</sup>Al. The variations in the relative intensity of features A and B are due to the different selection rules in the different symmetries.

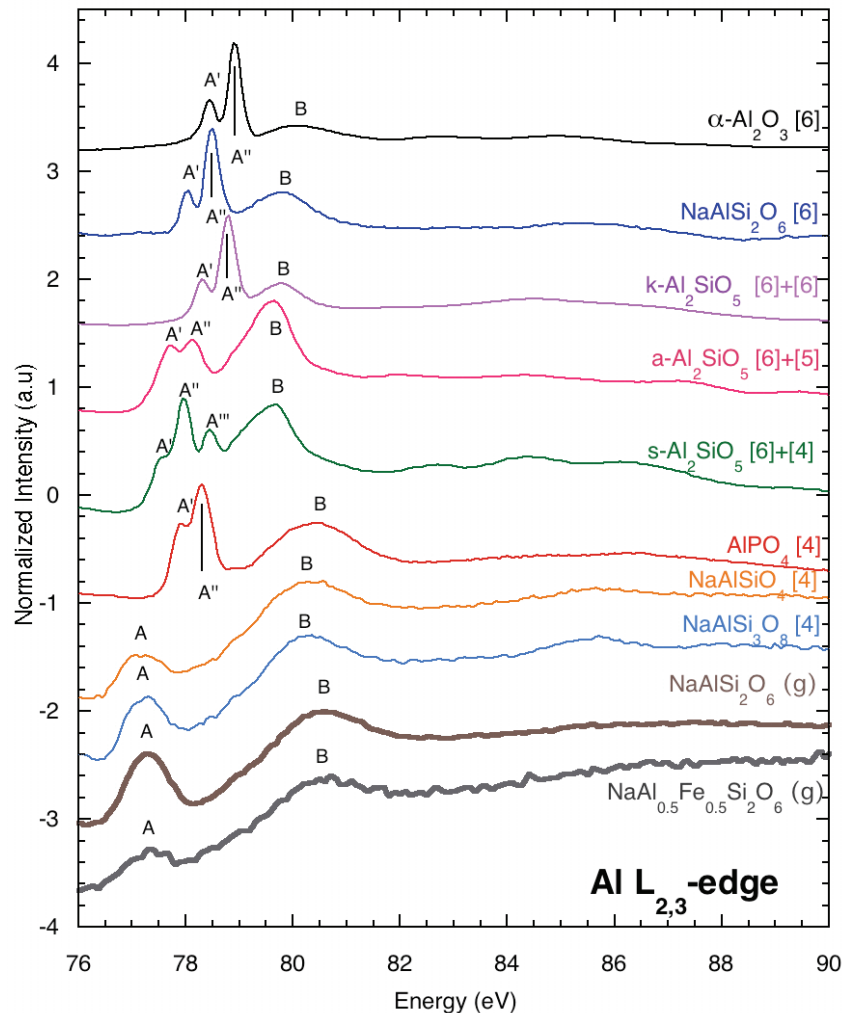


FIG. 2. XANES Al L<sub>2,3</sub>-edge spectra of crystals and glasses (the numbers in brackets indicate Al CN and (g) that the sample is a glass).

Octahedral Al in oxides and aluminosilicates exhibit Al-L<sub>2,3</sub> XANES spectra with a similar shape but with features occurring at different energies. Peak A gives the most intense contribution and it has two clearly resolved components (A' and A''), with similar relative intensities, the A' component being the less intense. A' and A'' components corresponds to the L<sub>3</sub> and L<sub>2</sub> edges respectively. The widths of the edge components are similar in samples that contain edge sharing AlO<sub>6</sub> octahedra (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and this despite differences in Al site multiplicity and point group symmetry.

Tetrahedral Al has been investigated in two framework aluminosilicates NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and

$\text{NaAlSiO}_4$  and in  $\text{AlPO}_4$ , which is isostructural with quartz.  $L_{2,3}$  edges XANES spectra of the two aluminosilicates containing tetrahedral Al exhibit similar features. In these compounds, the  $L_3$  and  $L_2$  edges are not resolved and peak B is the most intense feature near the absorption threshold (Fig. 2.). However splitting of the A feature has been evaluated by fitting with two Gaussian functions (Table 2). The edge onset for  $\text{AlPO}_4$  is shifted to higher energy relative to the framework aluminosilicates, and the features of peak A are resolved, although with a smaller separation between A' and A'' components than in the spectra of octahedral Al (Table 2). A' feature is less intense than A'', but with a higher relative intensity (A'/A'') than observed in the spectra of octahedral Al. Moreover, the more distributed topological environment around Al in  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{NaAlSiO}_4$  may explain the broadening of the A peak in the aluminosilicates and the merge of the  $L_3$  and  $L_2$  edges into one broad feature. A similar broad spectrum was also observed at the Al  $L_{2,3}$ -edge in a single crystal of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .<sup>29</sup>

Site mixing effects have been investigated in *s*- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  and *a*- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , in which  $^{[6]}\text{Al}$  coexists with  $^{[4]}\text{Al}$  and  $^{[5]}\text{Al}$ , respectively.  $L_{2,3}$ -edge ELNES spectra have shown major differences among the polymorphs,<sup>28</sup> but the enhanced resolution of the XANES spectra provides insight about the contribution of the different Al CN's. In *s*- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , with Al in 4- and 6-coordination, there are three features at 77.60 eV (A'), 77.97 eV (A'') and 78.45 eV (A'''). The feature A', at the lowest energy is assigned to the  $L_3$  edge of  $^{[4]}\text{Al}$  due to the low energy position of the feature, which corresponds to the other silicates containing  $^{[4]}\text{Al}$ . The position of the structure at the highest energy is in agreement with the position of the  $L_2$  edge of  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  and is then assigned to  $L_2$  edge of  $^{[6]}\text{Al}$ . Consequently, the intermediate feature, A'', is the superimposition of the  $L_2$  edge of  $^{[4]}\text{Al}$  and the  $L_3$  edge of  $^{[6]}\text{Al}$ . The XANES of *a*- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , with  $^{[5]}\text{Al}$  and  $^{[6]}\text{Al}$ , also shows two features in the A component, at 77.72 and 78.13 eV. The shift to lower energy observed from *k*- to *a*- and *s*- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  can be correlated with a progressive decrease of the nominal charge on O derived from Pauling's second rule, -2, -1,98 and -1,94 for *k*-, *a*- and *s*- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  respectively.

TABLE II. Position of the XANES features A, B and C, spin-orbit splitting calculated with the position of the  $L_2$  and  $L_3$ . The peak positions are determined at the maximum. The estimated uncertainty on the peak position is  $\pm 0.02$  eV.

| Sample   | A (eV)                 |          | B (eV)            | Spin-orbit splitting $\xi$ (eV) | Binding Energy (eV)                      | Onset Energy (eV) |
|--|------------------------|----------|-------------------|---------------------------------|--|-------------------|
|  | A' (eV)                | A'' (eV) |                   |                                 |  |                   |
| s-Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>                                       | 77.60, 77.97 and 78.45 |          | 79.65             | 0.37 and 0.48                   | 74.65 <sup>a</sup><br>74.06 <sup>a</sup> | 76.8              |
| a-Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>                                       | 77.72 and 78.13        |          | 79.64 (and 78.95) | ~ 0.41                          | 74.07 <sup>b</sup>                       | 76.9              |
| NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                       | 78.03                  | 78.49    | 79.79             | 0.46                            | -  | 77.7              |
| k-Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>                                       | 78.31                  | 78.79    | 79.77             | 0.48                            | 74.48 <sup>a</sup>                       | 77.8              |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 78.45                  | 78.92    | 80.11             | 0.47                            | 74.48 <sup>a</sup>                       | 77.8              |
| AlPO <sub>4</sub>  | 77.92                  | 78.30    | 80.45             | 0.38                            | 75.0 <sup>b</sup>                        | 77.4              |
| NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                       | 77.32                  |          | 80.3              | ~0.42                           | 74.3 <sup>c</sup>                        | 76.4              |
| NaAlSiO <sub>4</sub>   | 77.16                  |          | 80.3              | ~0.37                           | -  | -                 |
| NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (g)                                   | 77.30                  |          | 80.3              | -                               | -  | -                 |
| NaFe <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (g) | 77.32                  |          | 80.3              | -                               | -  | -                 |

<sup>a</sup>Reference [42].

<sup>b</sup>Reference [43].

<sup>c</sup>Reference [44].

Peak B occurs at higher energy for <sup>41</sup>Al relative to that of <sup>63</sup>Al. It occurs at the same position in a- and k-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, but is more intense and asymmetrical in the former. In s-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, there is an additional broad B component at higher energy, at the same position as in the spectra of <sup>41</sup>Al, in agreement with crystal structure. This peak also occurs at a different position relative to the peak A despite similar Al-O distances in AlPO<sub>4</sub> and the aluminosilicates NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and NaAlSiO<sub>4</sub>. This feature does not correspond to multiple scattering events. These are characterized by a dependence of the position of XANES components as a function of cation-O distances,<sup>2</sup> this behavior is not observed for peak B. Its relative intensity with respect to the A feature arises from its p-character, which explains why it is intensified in tetrahedral symmetry where there is hybridization between s- and p-states. It is interesting to point out that, even in octahedral symmetry, site distortion intensifies this feature, as shown by the comparison between  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aluminosilicates. This occurs because of an increased s-character of the final state.

There is a strong difference between the spectra of crystalline and amorphous NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The threshold is shifted in the glass to lower energy than in the crystal, and is at the same position as in NaAlSiO<sub>4</sub> and NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystals. By contrast to the crystal, in which Al is 6-coordinated, this indicates that Al is tetrahedrally coordinated in the glass. This is in agreement with a recent study combining neutron scattering and structural simulations, which showed that Al is 4-coordinated in NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass, the AlO<sub>4</sub> tetrahedra being randomly distributed in the silicate network [Weigel et al. in prep.]. Furthermore, the edge-onset of the



glasses is not at the same position as in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , and 6-coordinated Al, which excludes the presence of a significant proportion of  $^{[5]}\text{Al}$  and  $^{[6]}\text{Al}$ .

The overall XANES spectrum is similar in the  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{NaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$  glasses (Fig. 2). Peak A is broad and unresolved by comparison with crystals. The broadening is caused by the distribution of bond distances and angles due to the disordered nature of the glassy structure, resulting in a widening of the energy bands. The position of the features does not change in the glasses  $\text{NaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ , which indicates that Al retains the same coordination number throughout the range of Al-Fe substitution.

## B. Influence of Al-site geometry

In Fig. 3., the position of the  $L_3$  maximum is plotted against the average Al-O distance for each site in the different compounds investigated. For  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{NaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$  glasses the Al-O distance was obtained by a Gaussian fit of the neutron correlation functions [Weigel et al. in prep]. The edge of  $^{[4]}\text{Al}$  is at lower energy than that of  $^{[6]}\text{Al}$ . It can be explained by the p-d hybridization in tetrahedral (Td) symmetry, forbidden in octahedral (Oh) symmetry (see below).<sup>12</sup> The position of the  $L_3$  edge in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , in which Al is 5- and 6-coordinated, is between that of  $^{[4]}\text{Al}$  and  $^{[6]}\text{Al}$ . In a compound of unknown Al coordination number, Al  $L_{2,3}$ -edge XANES is thus an attractive probe to determine Al CN.

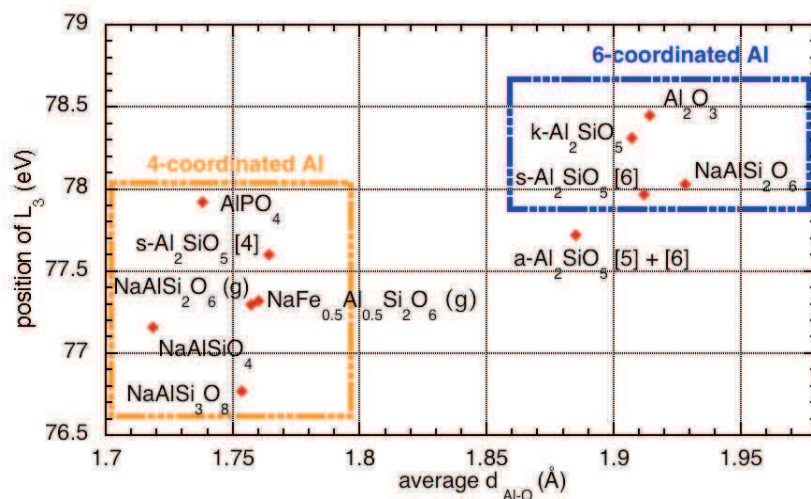


FIG. 3. Correlation between the position of  $L_3$  maximum and the average Al-O distances for each coordination number of Al.

### C. Nature of bonds and position of the threshold

Edge position is sensitive to the nature of the chemical bond. The presence of a core hole in the final state affects the absorption spectra by creating an attractive potential that shifts the features toward lower energy. The difference in the spectra for tetrahedral and octahedral Al symmetries results from the strong p-d hybridization allowed for Td symmetry but forbidden for Oh symmetry. In Oh symmetry, the core-hole is screened by a charge transfer from O to Al, which is not allowed in Td symmetry. The screening is then more important for octahedral than for tetrahedral symmetry.<sup>12</sup>

The second and further nearest neighbors also have an influence on the L<sub>2,3</sub> edge spectra even though they are not probed directly.<sup>4,30</sup> The position of the edge onsets is related to the effective charge on the Al atoms in the different materials, the more ionic the bonds the higher the energy of the threshold. Indeed, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most ionic of all compounds studied in this work and its threshold appears at the highest energy. As Al next nearest neighbors (NNN) are replaced by Si, in Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs, the edge-onset is shifted to lower energy compared to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This reflects the effect of next nearest Si neighbors that decrease the effective charge of the Al, producing a shift of the lowest unoccupied Si s states to lower energy. For the <sup>[6]</sup>Al crystals, the edge-onset is the lowest with the addition of alkalis (in NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), due to the smaller polarizability of alkalis. The polarizing power of the NNN has also been observed at Si L<sub>2,3</sub> edges in various crystals, where silicates with the least polarizing NNN cations, e.g., Ca, Mg, and Fe, have low-energy edge onsets relative to  $\alpha$ -quartz.<sup>4</sup>

For <sup>[4]</sup>Al reference compounds, the threshold is shifted to lower energy in aluminosilicates, as compared to AlPO<sub>4</sub>. The presence of P as NNN induces a decrease of the electronic density around oxygen and is responsible for the shift of the threshold towards higher energy in AlPO<sub>4</sub><sup>31</sup> relative to the silicates, in which the Al NNN is Si. Moreover, the more distributed environment around Al in NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and NaAlSiO<sub>4</sub> could be responsible for the merging of the L<sub>3</sub> and L<sub>2</sub> edges into one broad feature A, as mentioned previously.

In glasses, no edge-onset shift is observed compared to crystals with same Al CN. By contrast, at the Si L<sub>2,3</sub> edge,<sup>4</sup> such a shift was attributed to lowering of the conduction-band edge onset in amorphous SiO<sub>2</sub><sup>32</sup> or to the high density of localized band-tail states in the forbidden gap. In addition, the edge onset does not appear to be different in the presence of Fe, an indication that Fe sites would not link with Al sites in these glasses. In contrast, the presence of Fe NNN around Si shifts the Si L<sub>2,3</sub> edge onset to lower energy.<sup>4</sup>

Spin-orbit coupling values may be deduced from the splitting between L<sub>2</sub> and L<sub>3</sub>

components (Table 2). The magnitude of spin-orbit splitting decreases with distance from nucleus and hence with Al-O covalency, due to increased nuclear shielding. In Al silicates,  $^{41}\text{Al}$  and  $^{63}\text{Al}$  correspond to a spin-orbit splitting of  $\sim 0.39$  eV and 0.48 eV, respectively. Spin-orbit coupling values allow identification of Al-coordination number.

#### D. Variations of the exchange energy

The intensity ratio  $L_3/L_2$  was evaluated by taking the absolute intensity of  $L_3$  and  $L_2$  between a horizontal background set at zero and the peaks maximums. It is  $0.64 \pm 0.03$  for  $^{41}\text{Al}$  versus  $0.43 \pm 0.03$  for  $^{63}\text{Al}$ . This observation combined with smaller spin-orbit coupling values for  $^{41}\text{Al}$  can explain the fact that  $L_3$  and  $L_2$  edges have merged in  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and in  $\text{NaAlSiO}_4$ .

The difference in the  $L_3/L_2$  ratio between  $^{41}\text{Al}$  and  $^{63}\text{Al}$  can be understood within the intermediate coupling theory in terms of screening of the core hole. Increased screening reduces the exchange energy, which is the attraction between the core hole and the photoelectron.<sup>10</sup> With an infinite separation of the core hole and the photoelectron, the exchange energy would be equal to zero and a statistical value of 2/1 is predicted for the  $L_3/L_2$  ratio. Because the screening is more important in Oh than in Td symmetry,<sup>12</sup> the  $L_3/L_2$  ratio should be closer to 2/1 for octahedral than for tetrahedral environment. But variations in the relative values of the exchange energy and of the spin-orbit splitting modify the  $L_3/L_2$  intensity.<sup>10</sup> In tetrahedral symmetry, the difference observed between  $\text{AlPO}_4$  and the aluminosilicates arises from the electronegativity of Al NNN, P and Si, with an electronegativity being higher in the former compared to the latter. The relative intensities of  $L_3$  and  $L_2$  components can be used to determine the exchange energy  $\Delta$  between the core hole and the bound photoelectron, assuming that the  $L_{2,3}$  spin-orbit splitting  $\xi$  is the same as in the free ion.<sup>10</sup> When  $\xi$  and  $\Delta$  are of similar magnitude, the exchange energy can be calculated within the frame of the Onodera model<sup>33</sup>, according to the relation:

$$I(L_3)/I(L_2) = \tan^2 \left[ \arctan \sqrt{2} - \frac{1}{2} \arctan \left( \sqrt{8} \times \frac{\Delta}{3\xi - \Delta} \right) \right] \quad (1)$$

The  $\Delta$  value found for  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Table 3) is similar to those previously determined.<sup>10</sup> The variation of  $\Delta$  is small among the  $^{63}\text{Al}$  compounds investigated (Fig. 4). By contrast, there is a significant decrease of  $\Delta$  for  $^{41}\text{Al}$  compounds due to weaker core-hole screening in Td.<sup>12</sup> Exchange energy may then be a useful indicator of Al-coordination.

TABLE III. Estimation of  $L_3/L_2$  intensity and exchange energy for reference compounds.

| Sample           | $CN_{Al-O}$ | $L_3/L_2$ intensity | Exchange energy $\Delta$ (eV) |
|------------------|-------------|---------------------|-------------------------------|
| $NaAlSi_2O_6$    | 6           | 0.43                | 0.34                          |
| $k-Al_2SiO_5$    | 6 + 6       | 0.40                | 0.37                          |
| $\alpha-Al_2O_3$ | 6           | 0.46                | 0.33                          |
| $AlPO_4$         | 4           | 0.64                | 0.21                          |
| $NaAlSiO_4$      | 4           | 0.76                | 0.17                          |
| $NaAlSi_3O_8$    | 4           | 0.71                | 0.21                          |

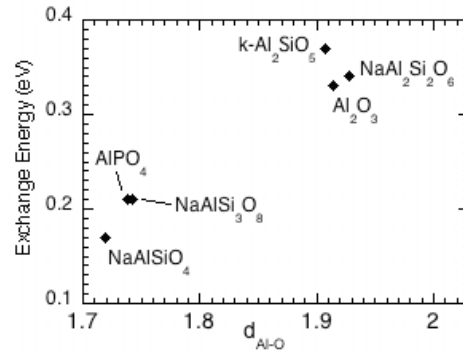


FIG. 4. Variation of exchange energy  $\Delta$  with Al-O distance.

### E. Comparison with K-edge

In the traditional interpretation of the XANES/ELNES spectra, the K edge of an atom corresponds to the  $p$  component of the local density of states of the atom in the conduction band, while the  $L_{2,3}$ - edge corresponds to the  $(s+d)$  component. In Al K-edge XANES, the different Al CN's can be distinguished by the specific position and relative intensity of the edge components.<sup>31,34,35</sup>

Both kinds of information complete mutually when compared on a common energy scale for  $^{61}Al$  (Fig. 5), aligning the pre-edge feature in Al K-edge XANES, which has been assigned to a  $s$ -like symmetry with some  $p$ -character due to site distortion, with the peak A in the  $L_{2,3}$  edge XANES assigned to an  $s$ - $p$ - $d$  hybridized orbital.<sup>12</sup>

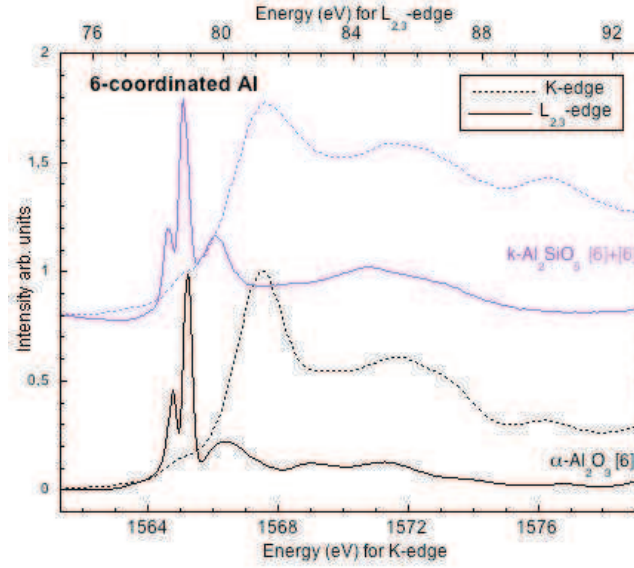


FIG. 5. Al  $L_{2,3}$ - and K- edges of  $^{[6]}\text{Al}$  reference compounds. The energy scales at the top and at the bottom are for  $L_{2,3}$ - and K-edges respectively.

The overall shape of the Si  $L_{2,3}$ -edge XANES spectrum on quartz  $\text{SiO}_2$  is reproduced by ab-initio full MS calculations,<sup>36</sup> using a first 5-atom model. This indicates that information in  $L_{2,3}$  spectra concerns mainly short-range interactions. This is different for the Al K-edge XANES spectra that are sensitive to structural ordering up to  $15 \text{ \AA}$  around the absorbing aluminum atom.<sup>37</sup> That the medium range ordering is less important in  $L_{2,3}$ -edge than in K-edge spectra is interpreted to be due to the lesser hybridization of the s and d orbitals; the s orbital density sampled at the  $L_{2,3}$ -edge is more local.<sup>12</sup> The edge of  $^{[6]}\text{Al}$  shifts by  $\sim 2 \text{ eV}$  to higher energy compared to that of  $^{[4]}\text{Al}$ , a similar behavior as in  $L_{2,3}$  XANES spectra. But the differences in the edge shape are much more pronounced at Al  $L_{2,3}$ -edge. Consequently, L-edges XANES can provide more information on the small structural changes around the probed atom.

## F. Core hole influence on transition energy

During x-ray absorption, the excitation of a photoelectron creates a core hole, which modifies the energy of the final state. The effective energy difference between the initial-state and the final-state energy levels is given by  $\Delta E = h\nu + U$ , where  $h\nu$  is the photon energy, and  $U$  the core hole-photoelectron attraction.<sup>12</sup> Because of the larger screening in Oh than in Td symmetry,  $U$  is strongly modified, which explains the shift observed between the XANES observed for the two CN's.

The difference between the Al L<sub>2,3</sub> edge onsets and the Al 2p binding energies (BE), shown in table 2, varies between 2 and 3 eV in the compounds investigated. The former is a measure of the energy required to promote the 2p core electron to the lowest unoccupied Al s-like state above the Fermi level. The latter corresponds to the energy of the 2p core electron relative to the Fermi level.<sup>38</sup> In insulating oxides and silicates, the Fermi level is located in the middle of the band gap and the differences between the Al L<sub>2,3</sub> edge onsets and Al 2p BE's should be equal to half of the band-gap energies. The band gap evaluated here for <sup>[4]</sup>Al and <sup>[6]</sup>Al is about, 4 eV and 6.5 eV, respectively. The band gap for <sup>[4]</sup>Al is the same as derived for <sup>[4]</sup>Si. For <sup>[6]</sup>Al, the value is smaller than the optical band gap, 8.9 eV.<sup>39</sup> The resulting band gap values underestimate significantly the actual values in these wide-band-gap insulators, as observed in silicates.<sup>32</sup> In these compounds, the presence of a core hole pulls down the ground state conduction-band onset during the absorption process.<sup>40,41</sup> The relative positions of both the initial core level and the unoccupied final state are affected by charge transfer occurring as a result of chemical bonding. The smaller band gap of <sup>[6]</sup>Al is an indication of a smaller charge transfer due to a more ionic Al-O bond.

#### IV. CONCLUSION

As a fingerprint method, Al L<sub>2,3</sub>-edge XANES is sensitive not only to coordination number but also to the nature of chemical bonding and to the geometry of Al site. The comparison between K- and L<sub>2,3</sub>-edges confirms that s-like and p-like DOS are probed in the bottom of the conduction band as energy increases, in tetrahedral as in octahedral coordination. This study confirms that the exchange energy decreases in tetrahedral as compared to octahedral symmetry, in relation with the increased screening of the core-hole in the former. A shift of 1.5-2 eV is observed between <sup>[4]</sup>Al and <sup>[6]</sup>Al, in agreement with the magnitude of the shift observed at Al K-edge. The Al L<sub>2,3</sub> XANES of aluminosilicates glasses shows that Al coordination remains unchanged as Fe is substituted for Al.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The research described in this paper was performed at the Canadian Light Source (CLS), which is supported by NSERC, NRC, CIHR, and the University of Saskatchewan. We also want to thank Yongfeng Hu and Lucia Zuin for their support during the experiments on VLS PGM beamline at CLS. G.H. acknowledges the support of NSERC in the form of a discovery grant. This is IPGP Contribution #XXX.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>G. Calas and J. Petiau, *Solid State Commun.* **48**, 625 (1983).
- <sup>2</sup>A. Bianconi, E. Fritsch, G. Calas, and J. Petiau, *Phys. Rev. B* **3**, 4292 (1985).
- <sup>3</sup>G. E. Brown, G. Calas, G. A. Waychunas and J. Petiau. *Rev. Mineral.* **18**, 431 (1988).
- <sup>4</sup>L. A. J. Garvie and P. R. Buseck, *Am. Mineral.* **84**, 946 (1999).
- <sup>5</sup>G. V. Gibbs, J. W. Downs, and M. B. Jr Boisen, *Rev. Mineral.* **29**, 331 (1994).
- <sup>6</sup>J. A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4840 (1975).
- <sup>7</sup>J. A. Tossell, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 1273 (1975).
- <sup>8</sup>T. T. Fister, G. T. Seidler, J. J. Rehr, J. J. Kas, W. T. Elam, J. O. Cross, and K. P. Nagle, *Phys. Rev. B* **75**, 174106 (2007).
- <sup>9</sup>A. Balzarotti, F. Antonangeli, R. Girlanda, and G. Martino, *Solid State Commun.* **44**, 275 (1982).
- <sup>10</sup>W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, J.-E. Rubensson, D. L. Mueller, and D. L. Ederer, *Phys. Rev. B* **44**, 1013 (1991).
- <sup>11</sup>W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, J.-E. Rubensson, D. L. Mueller, and D. L. Ederer, *Nucl. Instrum. Methods B* **56/57**, 320 (1991).
- <sup>12</sup>J. A. van Bokhoven, T. Nabi, H. Sambe, D. E. Ramaker, and D. C. Koningsberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10247 (2001).
- <sup>13</sup>D. Bouchet and C. Colliex, *Ultramicroscopy* **96**, 139 (2003).
- <sup>14</sup>R. Reininger, K. Tan, and I. Coulthard, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1489 (2002).
- <sup>15</sup>Y. F. Hu, L. Zuin, and R. Püttner, *Can. J. Chem./Rev. Can. Chim* **85**, 690 (2007).
- <sup>16</sup>L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Appl. Phys.* **49**, 5823 (1978).
- <sup>17</sup>C. T. Prewitt and C. W. Burnham, *Am. Mineral.* **51**, 956 (1966).
- <sup>18</sup>J. K. Winter and S. Ghose, *Am. Mineral.* **6**, 573 (1979).
- <sup>19</sup>R. W. G. Wyckoff, in *Crystal structure* (New York: Wiley) **3**, (1965).
- <sup>20</sup>G. E. Harlow and G. E. Jr Brown, *Am. Mineral.* **65**, 986 (1980).
- <sup>21</sup>R. W. G. Wyckoff, in *Crystal structure* (New York: Wiley) **4**, (1968).
- <sup>22</sup>M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell, and K. H. Tan, *Appl. Surf. Sci.* **99**, 303 (1996).
- <sup>23</sup>R. A. Rosenberg, J. K. Simons, S. P. Frigo, K. Tan, and J. M. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2193 (1992).
- <sup>24</sup>J. M. Chen, J. K. Simons, K. H. Tan, and R. A. Rosenberg, *Phys. Rev. B* **48**, 10047 (1993).

- <sup>25</sup>S. -D. Mo and W. Y. Ching, *App. Phys. Lett.* **78**, 3809 (2001).
- <sup>26</sup>B. Poe, F. Seifert, T. Sharp, and Z. Wu, *Phys. Chem. Miner.* **24**, 477 (1997).
- <sup>27</sup>D. Li, G. M. Bancroft, and M. E. Fleet, *Am. Mineral.* **81**, 111 (1996).
- <sup>28</sup>P. L. Hansen, R. Brydson, D. W. McComb, and I. Richardson, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5**, 173 (1994).
- <sup>29</sup>W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, D. R. Mueller, D. L. Ederer, and C.-C. Kao, *Phys. Rev. B* **47**, 15482 (1993).
- <sup>30</sup>N. Jiang, J. Qiu, and J. C. H. Spence, *Phys. Rev. B* **66**, 054203 (2002).
- <sup>31</sup>Ph. Ildefonse, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde, *Phys. Chem. Miner.* **25**, 112 (1998).
- <sup>32</sup>L. A. J. Garvie, P. Rez, J. R. Alvarez, and P. R. Buseck, *Solid State Commun.* **106**, 303 (1998).
- <sup>33</sup>Y. Onodera, and Y. Toyosawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 833 (1967).
- <sup>34</sup>Ph. Ildefonse, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde, *Nucl. Instrum. Methods B* **97**, 172 (1995).
- <sup>35</sup>D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, X. H. Feng, and Y. Pan, *Am. Mineral.* **80**, 432 (1995).
- <sup>36</sup>Z. Y. Wu, F. Jollet, and F. Seifert, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8083 (1998).
- <sup>37</sup>D. Cabaret, Ph. Sainctavit, Ph. Ildefonse, and A.-M. Flank, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3691 (1996).
- <sup>38</sup>M.F. Jr. Hochella, *Rev. Mineral.* **18**, 573 (1988).
- <sup>39</sup>R. Lazzari and J. Jupille, *Surf. Sci.* **482**, 823 (2001).
- <sup>40</sup>R. Brydson, *J. Phys., D. Appl. Phys.* **29** 1699 (1996).
- <sup>41</sup>S. Hamza, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, E. Beaurepaire, and M. A. Khan, *Phys. Rev. B* **51**, 17506 (1995).
- <sup>42</sup>F. S. Ohuchi, S. Ghose, M. H. Engelhard, and D. R. Baer, *Am. Mineral.* **91**, 740 (2006).
- <sup>43</sup>J. J. Benitez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, R. Conanec, R. Marchand, and Y. Laurent, *Catal. Letters* **3** , 379 (1995).
- <sup>44</sup>A. Kyono, M. Kimata, and T. Hatta, *Naturwissenschaften* **90**, 414 (2003).



### 6.3 CONCLUSION

Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser la spectroscopie XANES aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium comme une méthode « fingerprint » sensible non seulement à la coordinence de l'aluminium mais aussi à la nature de la liaison chimique et à la géométrie du site. Grâce à ces spectres haute résolution, nous avons pu calculer l'« énergie d'échange » ainsi que le couplage spin-orbite sur le niveau 2p pour les différentes coordinences de Al. Ces deux paramètres permettent de différencier l'aluminium en site tétraédrique et octaédrique.

Nous avons appliqué cette technique aux verres  $\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ . Nous avons ainsi pu confirmer que l'aluminium reste en site tétraédrique même en présence de fer.

Même si une description plus précise des sites de l'aluminium peut être obtenue par l'utilisation de la RMN de  $^{27}\text{Al}$ , un gros avantage de la spectroscopie d'absorption des rayons X par rapport à la RMN, est la possibilité d'utiliser cette sonde chimiquement sélective pour étudier l'environnement de l'aluminium dans des composés contenant des espèces magnétiques (comme le fer), ce qui est souvent le cas pour les échantillons naturels pour lesquels l'utilisation de la RMN est proscrite.

Un autre avantage de cette spectroscopie utilisée aux seuils  $L_{2,3}$  par rapport au seuil K vient de la différence de profondeur d'échantillonnage. Cette profondeur est près de dix fois plus faible aux seuils  $L_{2,3}$  qu'au seuil K en détection d'électrons ( $\sim 5$  nm et  $\sim 70$  nm aux seuils  $L_{2,3}$  et K de Si respectivement). En détection de fluorescence, la profondeur d'échantillonnage est proche de 70 nm aux seuils Si- $L_{2,3}$  alors qu'elle est de plusieurs centaines de nm au seuil K [Kasrai et al., 1996]. Une valeur similaire de profondeur de pénétration a été évaluée aux seuils  $L_{2,3}$  de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [O'Brien et al., 1991]. L'utilisation des rayons X mous pourrait donc devenir un nouvel outil pour l'étude des modifications de surfaces (d'altération par exemple) ou de couches minces.

