



Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de Paris



PRÉSENTATION

L'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de Paris (IMPMC) dépend des Universités Paris 6 et Paris 7, de l'Institut de Physique du Globe de Paris et du CNRS (UMR 7590). L'équipe Verres regroupe Georges Calas (www.imPMC.jussieu.fr/~calas), Laurent Cormier (www.imPMC.jussieu.fr/~cormier), Guillaume Ferlat (www.imPMC.jussieu.fr/~ferlat) et Laurence Galois (www.imPMC.jussieu.fr/~galois). À l'interface entre sciences des Matériaux, Physique et science de la Terre et de l'Environnement, ce groupe travaille sur l'organisation structurale des verres, de façon à mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques et leurs conditions de formation. Les méthodes utilisées donnent des informations sur l'ordre à courte et moyenne distance. C'est ainsi que l'on peut montrer l'existence d'un ordre structural à l'échelle nanométrique ainsi que l'association préférentielle entre différents constituants d'un verre. La

modélisation numérique procure une base structurale pour comprendre les propriétés physico-chimiques contrôlées par les cations, comme conduction ionique, nucléation cristalline, propriétés optiques ou thermodynamiques... L'extension de nos études à haute température permet de mettre en évidence les différences structurales qui existent entre le verre et liquide. Enfin, les mesures in situ à haute pression permettent de suivre les différences structurales qui accompagnent le polyamorphisme.

LES ÉQUIPEMENTS

Les outils structuraux dont nous disposons à l'IMPMC incluent la spectroscopie UV-visible-proche infrarouge, la résonance paramagnétique électronique en bandes X et Q, et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Ces trois spectromètres permettent des mesures jusqu'à 10 K. Les déterminations de l'ordre à moyenne distance se font par diffusion aux grands angles des rayons X ou des neutrons. Nous utilisons également différentes lignes de lumière de spectrométrie d'absorption X (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) and Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) sur rayonnement synchrotron. Les modélisations numériques effectuées dans le groupe incluent des codes de simulations

de Dynamique Moléculaire et SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). L'assimilation des données est effectuée par des méthodes de Monte-Carlo Inverse, EPSR (Empirical. Potential Structure Refinement) pour la diffusion aux grands angles ainsi que par GNXAS (n-body expansion for XAS data-analysis) pour la spectrométrie EXAFS.

THÈMES SCIENTIFIQUES

- *l'ordre à courte et moyenne distance dans les verres* est étudié par diffusion des rayonnements (rayons X, neutrons) et spectrométrie d'absorption X (EXAFS/XANES). Il est ainsi possible de décrire les relations entre cations et réseau polymérique silicaté. La diffusion des neutrons couplée avec la substitution isotopique de certains éléments, a mis en évidence la distribution hétérogène des cations dans les verres silicatés. La compétition pour la compensation de charge ainsi que la topologie du réseau exercent un contrôle important sur les sites cationiques, avec des coordinences originales (coordinence 5 ou plus faible), sites avec une géométrie symétrique.

- *la coordinence des éléments de transition* est directement reliée avec les propriétés optiques des verres comme la coloration. L'importance de la coordinence 5 pour des éléments comme Ni ou Fe permet d'expliquer les propriétés de coloration particulières liées à la présence de ces éléments dans les verres. Les modifications des spectres optiques à haute température



Spectromètre UV-visible-proche infrarouge avec un cryostat permettant des acquisitions de spectres jusqu'à 10 K

(thermochromisme) peuvent être utilisées pour quantifier l'expansion thermique des sites cationiques.

- la structure des verres de stockage de déchets nucléaires est étudiée aussi bien au niveau de la structure moyenne de la matrice borosilicatée que de l'environnement de certains éléments constituant ces verres. Ce dernier permet de comprendre l'origine structurale de la stabilité des verres, ou encore de la nucléation et séparation de phases qui peuvent être observés. Cette structure locale contrôle directement la résistance des verres à l'altération et leur vieillissement sous irradiation.

- les modifications structurales à haute température ou haute pression sont suivies par des mesures in situ. La transition entre verres et liquides fondus est parfois illustrée par des changements de coordinence importants de certains constituants ainsi que des modifications de l'ordre à moyenne distance, la structure du liquide étant liée à la fragilité et à la dynamique du liquide. À haute pression, le polymorphisme est surtout étudié dans des structures polymérisées isotypes de la silice ou de verres feldspathiques. La densification permanente à haute pression semble être liée à une modification de l'ordre à moyenne distance. À plus haute pression, on observe des changements de coordinence réversibles qui ne peuvent être conservés lors de la trempe et demandent des mesures in situ.

COLLABORATIONS

De nombreuses collaborations se font au travers du GDR "Matériaux Vitreux". Nous entretenons des collaborations suivies avec différents Services du CEA ainsi qu'avec Saint-Gobain Recherche. Au plan international, nous avons publié récemment avec des

équipes de Toronto et Stanford.

THÈSES RÉCENTES

- Y. Lefrère (Mars 2002) : Le rôle du fer dans les verres fonctionnels : une étude spectroscopique.
- O. Majerus (novembre 2003) : Étude structurale de verres d'oxydes en conditions de haute température ou de haute pression.
- B. Marcq (Avril 2004) : Contribution à l'étude de l'environnement du nickel dans les verres silicatés. Influence de la composition et des processus de réduction.

PUBLICATIONS RÉCENTES

- Majerus O., Cormier L., Calas G., Soper A.K., The lithium environment in lithium diborate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution of Li. *Physica B*, 350, 258-261 (2004).
- Farges F., Lefrère Y., Rossano S., Berthureau A., Calas G. et Brown, G.E. Jr., The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *J. Non-Cryst. Solids*, 344, 176-188 (2004).
- O. Majerus, L. Cormier, J-P. Itie, L. Galois, D. R. Neuville et G. Calas., Pressure-induced Ge coordination change and polyamorphism in $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 345-346, 34-38 (2004).
- O. Majerus, L. Cormier, G. Calas et B. Beuneu, A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium silicate glass and melt. *Chem. Geol.* 213, 89-102 (2004).
- L. Cormier, D. Neuville et G. Calas, Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium aluminosilicate glasses: the origin of the anomaly at low silica content. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 88, 2292-2299 (2005).
- Galois L., Calas G., Cormier L., Marcq B. et Thibault M.H., Overview of the environment of Ni in oxide glasses and relation with the glass coloration. *Phys. Chem. Glasses*, 46, 394-399 (2005).
- L. Cormier, O. Majerus, D.R. Neuville et G. Calas, Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 89, 13-19 (2006).
- G. Calas, O. Majerus, L. Galois et L. Cormier, Determination of the thermal expansion of Cr^{3+} sites in glasses.. *Appl. Phys. Lett.* 88, 121918 (2006).
- G. Calas, O. Majerus, L. Galois et L.



Spectromètre de résonance paramagnétique électronique

Cormier, Crystal field spectroscopy of Cr^{3+} in glasses. *Chem. Geol.*, 229, 218-226 (2006).

- G. Ferlat, L. Cormier, M. H. Thibault, L. Galois, G. Calas, J. M. Delaye et D. Ghaleb, Evidence for symmetric cationic sites in zirconium-bearing oxide glasses. *Phys. Rev. B* 73, 214207 (2006);

- C. Weigel, L. Cormier, L. Galois, G. Calas, D. Bowron et B. Beneu, Determination of Fe^{3+} sites in a $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ glass by neutron diffraction with isotopic substitution coupled with numerical simulation. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 141911 (2006).

- G. Calas, G. S. Henderson et J. F. Stebbins, Glasses and melts: linking geochemistry and materials science. *Elements*, 2, 265-268 (2006).

- G. S. Henderson, G. Calas and J.F. Stebbins, The structure of glasses and melts. *Elements*, 2, 269-273 (2006).

- Ferlat G., Cormier L., Mauri F., Balan E., Calas G., Charpentier T. et Anglada E., Ab-initio calculations on borate systems. *Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 47 441-444 (2006).

- L. Cormier, G. Calas et B. Beuneu, Structure of single and mixed alkali Li-Rb borate glasses by neutron diffraction. *J. Non-Cryst. Solids* (on line) (2007) ■

Contact :

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC)
Université Pierre et Marie Curie
4 place Jussieu - case postale 115 -
75252 Paris cedex 05
www.imPMC.jussieu.fr