



Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres.

Olivier Villain

► To cite this version:

Olivier Villain. Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres.. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00406764

HAL Id: tel-00406764

<https://theses.hal.science/tel-00406764>

Submitted on 23 Jul 2009

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des matériaux

Présentée par

Olivier Villain

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres.

Soutenue le 15 juin 2009 devant le jury composé de :

M. Bernard Champagnon

M. Bernard Hehlen

M. Nicolas Menguy

M. Bruno Boizot

M. Georges Calas

Mme Marie-Hélène Chopinet

M. Matthieu Micoulaut

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Directeur de thèse (invité)

Invitée

Invité

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés – UMR 7590

Résumé

Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres.

Cette thèse porte sur l'environnement structural du chrome dans les verres, qui a été étudié principalement par spectroscopies d'absorption X et d'absorption optique (PIR-visible-UV). Une méthode originale permet de déterminer par XANES la proportion relative de Cr^{III} et Cr^{VI} . La majeure partie des résultats concerne l'évolution de la structure locale autour du Cr^{III} . L'EXAFS montre que la coordinence du Cr et la distance Cr-O varient peu en fonction de la composition du verre. En revanche, les propriétés d'absorption optique (intensité du champ cristallin, paramètre de Racah, largeur des bandes, structures additionnelles d'interférence) dépendent fortement de la nature des formateurs de réseau et des autres cations. Elles reflètent donc une modification de la distribution de site du Cr, de sa distorsion et de la covalence des liaisons Cr-O. Dans les verres silicatés, les paramètres optiques sont très sensibles à la nature des alcalins (et dans une moindre mesure à celle des alcalino-terreux). Cette préférence du chrome pour les alcalins peut être expliquée par un modèle de liaison de valence et indique que l'environnement du chrome au sein de la structure du verre n'est pas aléatoire. Le Cr ne peut donc constituer une sonde structurale des verres silicatés. Dans les verres boratés, les propriétés optiques sont fonction du rapport Na/B et sont donc liées au changement de coordinence $^3\text{B}/^4\text{B}$. Dans les verres borosilicatés, elles dépendent des deux rapports Na/B et Si/B. L'utilisation de la spectroscopie optique à la fois à basse et haute température montre que l'expansion thermique du site du Cr ne suit pas la dilatation macroscopique déterminée sur les mêmes échantillons.

Summary

Contribution to the study of the structural environment of chromium in glasses.

The aim of the thesis is to study the structural environment of chromium in glasses, mainly by X-Ray absorption spectroscopy and optical absorption spectroscopy (NIR-visible-UV). An innovative method has been developed for the determination of the relative proportion of Cr^{III} and Cr^{VI} by XANES. The major part of the results concerns the evolution of the local structure around Cr^{III} . EXAFS shows no significant modification of both the coordinence and the Cr-O distance with respect to glass composition. In the same time, optical absorption properties (crystal field splitting, Racah parameter, bandwidth and band intensity, additional interference structures) depend strongly on the nature of network formers and other cations, thus pointing out a modification of Cr site distribution, of Cr site distortion and of the covalency of the Cr-O bond. In silicate glasses, optical parameters are sensitive to the nature of alkaline cations (and secondarily to alkaline earth cations). This preference of chromium for alkaline cations can be explained by a bond valence model and is indicative of a non random environment of chromium within glass structure. Consequently, chromium cannot constitute a suitable probe of the structure of silicate glasses. In borate glasses, optical absorption properties are sensitive to Na/B ratio and are therefore related to the change of boron coordination ($^3\text{B}/^4\text{B}$). In borosilicate glasses, optical properties depend on both Na/B and Si/B ratios. The use of optical absorption spectroscopy both at high and low temperatures shows that the thermal expansion of Cr site does not follow macroscopic dilatation measured on the same samples.

Remerciements

Il me semble qu'une thèse constitue l'aboutissement personnel d'un travail collectif considérable. Il fait intervenir un nombre véritablement impressionnant de personnes tout au long de ces années d'expériences, d'interprétation et de discussions, depuis la première prise de contact du doctorant avec le sujet jusqu'à la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance. Il est véritablement difficile de se remémorer toutes les contributions à un tel travail. Aussi, je m'excuse humblement si mes remerciements à chacune de ces personnes ne sont pas assez détaillés, ou si même j'ai omis le nom de certaines autres.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury d'avoir accepté d'y participer, autrement dit de lire, écouter et juger mon travail. J'ai été très heureux de pouvoir bénéficier de leurs remarques, réflexions et conseils. Je remercie en particulier M. Bernard Champagnon et M. Bernard Hehlen d'avoir été rapporteurs de mon manuscrit. Je remercie également les autres membres du jury, M. Nicolas Menguy, M. Bruno Boizot, Mme Marie-Hélène Chopinet, M. Matthieu Micoulaut et M. Georges Calas, de l'avoir eux aussi méticuleusement étudié.

Avant d'arriver sur ce campus, Boucicaut représentait pour moi le surnom de Jean II le Meingre, maréchal de France du temps de Charles VI. Je l'identifie désormais – outre au fondateur d'un grand magasin – à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, bien qu'il ne s'agisse que d'un domicile temporaire au cours de la longue vie du plus vieux laboratoire de France.

Je remercierai tout d'abord Bernard Capelle, *primus inter pares*, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire, mais aussi de m'avoir prodigué des conseils aussi avisés qu'amicaux au cours de ces années.

Mes remerciements vont ensuite à l'équipe Verres de l'IMPMC : à Georges bien sûr pour m'avoir donné l'occasion de réaliser cette thèse, à Laurent Cormier pour ses conseils lors des synthèses, à Laurence Galois pour la relecture de mon manuscrit, à Gérald Lelong et Marie Guignard pour cette même relecture ainsi que pour la préparation de la soutenance, à Guillaume Ferlat pour m'avoir proposé un projet d'ATER. Je n'oublie pas non plus Coralie Weigel et Olivier Dargaud pour de nombreuses conversations portant sur ma thèse. Je me félicite que Coralie puisse poursuivre dans la voie universitaire dans les meilleures conditions et je souhaite tout le courage possible à Olivier pour la fin de sa thèse. Il me fut très agréable d'encadrer le travail de mes deux stagiaires de L3, Christophe Paillas et Zhi Fang, et de mes deux stagiaires de l'ENSCP, Stéphanie Thébaud et Florence Poidevin.

De nombreux autres membres de l'IMPMC m'ont aidé au cours de ces années. Annick Whuler m'a offert son soutien pour que j'aie la possibilité de travailler sur ce sujet de thèse. La contribution de Christophe Belin aura été également décisive au départ, lors de la transformation d'un débarras en bureau. Elle s'est avérée à nouveau cruciale lors de l'ultime étape, la préparation de la soutenance, dont un autre intervenant majeur aura été Philippe Saintavit. Que celui-ci en soit remercié, ainsi que pour d'agréables discussions sur l'histoire du monde et surtout du laboratoire et pour être venu parler, siffler, chanter dans notre bureau, tout au long de cette thèse. Je ne voudrais pas vexer Christian Brouder en omettant de dire qu'il fut le compagnon de Philippe dans ces longues séances de discussion derrière mon dos. Surtout, je voudrais le remercier de s'être penché avec moi, bien qu'elles concernassent

essentiellement les verres, sur ce qu'il fut convenu d'appeler les « structures de Fano ». Je suis désolé que Farid Juillot et Guillaume Morin aient perdu leur temps, au début de ma thèse, sur des spectres EXAFS qui n'en méritaient pas tant. Nicolas Menguy, qui possède au moins un fichier, est surtout doté d'un humour et d'une franchise de bon aloi qui ont rendu nos contacts (quelques séances de MET, enseignement, congrès, jury...) très agréables.

Mes interactions avec les ingénieurs du laboratoire furent toujours plaisantes. Je remercierai ainsi Bernard Cany pour sa gentillesse efficace et Jean-Claude Chervin pour sa gentille efficacité (ou le contraire). Je leur renouvelle mes vœux pour leur retraite. La collaboration photographique et artistique d'Alain Jeanne-Michaud fut par ailleurs très précieuse lors des derniers mois de cette thèse.

Beaucoup d'autres personnes n'ont pas participé concrètement à mes travaux, mais ont certainement contribué au bon déroulement de cette thèse par leur présence. Je veux citer François Guyot, dont les conseils forcément rares furent si précieux. Personne ne m'a parlé comme cela au laboratoire. Je remercie également Fériel Skouri et Céline Ferard qui forment une équipe si sympathique pour déjeuner (et préparer un pot de thèse). J'eus grand plaisir à échanger des disques de musique baroque avec Claire Carvallo avant qu'elle ne les trouve trop modernes. Gageons que dans quelques années elle aura aussi abandonné la musique de la Renaissance, se sera spécialisée dans le chant grégorien et enfin... les trompettes antiques ? Bien d'autres membres permanents du laboratoire méritent mes remerciements, en particulier Delphine, Marc, Agnès, Georges, Andrea G., Michele, Thierry, Alain (P.), Matteo, Stefan, Sylvain, Emmanuel, Julien, Stefano... Des membres invités également (Nadia, Celia).

Il n'y aurait pas de bonne ambiance dans un laboratoire sans une forte et joyeuse équipe de doctorants. Lorsque, avec Chloé, Jennyfer, Dik et Sophia, je suis arrivé à l'IMPMC, les thésards que j'y ai trouvés ont d'abord contribué à ce que je m'y sente si bien et si rapidement intégré. Coralie, Marion, Yuheng, Merlin, Mounir mais aussi Sylvain et Sophie furent ainsi la source de bien des conseils et un exemple de motivation, malgré les découragements qui peuvent advenir au cours d'une thèse. Il me fut ensuite extrêmement agréable de voir arriver dans mon bureau Amélie (J.), avec laquelle j'ai éprouvé tant de plaisir à discuter de tant de choses. Le chrome dans les oxydes ne fut pas un sujet de réflexion entre nous deux seulement. Il concerna aussi Dik, que je félicite pour son ardeur à réaliser le colossal travail d'extraction de cet élément des sols néo-calédoniens. Héberger Yuheng dans mon bureau à la fin de ma thèse prolongea ces riches conversations sur la France et la Chine qui avaient débuté lorsqu'il m'avait accueilli dans son bureau au début de mon stage de Master 2.

Au sein de la « génération suivante », j'ai eu le plaisir de faire la connaissance d'une autre Amélie (B.), autre agréable (mais temporaire) voisine de bureau, autre gentille lectrice de ma prose. Je forme toujours le vœu de retrouver Simon dans nos chères Alpes du sud. Le moindre de ses mérites n'aura pas été de persévérer sur le sujet du patrimoine parisien parcouru, tel un météore, par Anne-Marie. Je forme bien des vœux pour le bon déroulement de la fin de la thèse de Niels, Eglantine, Fédérica, Christos et Fabien. Je n'oublierai pas les thésards des équipes de biologie structurale (Mathieu, Nicolas, Magali, Ricardo), avec lesquels les relations furent si cordiales. Je n'oublierai pas non plus les thésards à cheval sur deux laboratoires : Sophia, ma première voisine de bureau, Elisa, nouvelle amitié poitevine rencontrée au coin de la RPE de Boucicaut, Géraldine, que j'ai surveillée en examen deux semaines après avoir subi un examen semblable à ses côtés, Boris, Haruka, Shan dont je loue la persévérance malgré les déboires subis avant de pouvoir démarrer sa thèse canadienne. Peut-être un jour aurai-je l'occasion de faire acheter l'un des spectrophotomètres de Yuta. J'espère que le Brésil de Jules Verne pourra nous réunir, Guilherme et moi, ainsi qu'Alisson.

J'ai rencontré un grand nombre d'autres thésards en-dehors de l'IMPMC. Au sein de « l'institut jumeau » (pour reprendre une expression de Georges) avant tout, puisque c'est avec les doctorants de l'INSP que j'ai organisé pendant deux ans (en particulier avec Emilie puis Céline) les « séminaires thésards du campus Boucicaut ». Je remercie Vincent (R.) pour la réalisation de quelques diagrammes colorimétriques à la fin de ma thèse. Mes pensées vont aussi à Boris, Romain, Caroline, Dorra, Julie, Alexandre, Vincent (D.)... Au sein des autres laboratoires, j'ai apprécié l'accueil d'Anne à l'IPGP et des thésards à Sciences chimiques de Rennes, ainsi que la rencontre en conférence avec beaucoup d'autres doctorants, notamment au Congrès général de la Société Française de Physique à Grenoble et à celui de la GOMD de l'ACerS à Tucson.

Cette thèse m'a donné l'occasion et le plaisir de collaborer avec les membres permanents de plusieurs laboratoires extérieurs, parmi lesquels Dominique Demaille, Bruno Gallas et Claude Naud de l'INSP, Bernard Dussardier du LPMC de Nice, Johann Troles de l'unité Science chimiques de Rennes (équipe Verres et céramiques). Je remercie Jean-Louis Hazemann de m'avoir accueilli à plusieurs reprises sur la ligne FAME à l'ESRF. Y trouver la cordialité poitevine d'Olivier Proux fut une agréable surprise, ainsi que la remarquable disponibilité d'Isabelle Alliot lors de mon principal et dernier passage à l'ESRF. Michel Fialin et Frédéric Couffignal m'ont toujours réservé un accueil sympathique sur les microsondes électroniques du service CAMPARIS de Jussieu. Merci à Marie-Hélène Chopinet (à nouveau) et ses collègues de Saint-Gobain Recherche (Emmanuel Lecomte et Stefan Pedesch) pour m'avoir si volontiers fait part de conseils bénéfiques et à Gilles Quérel pour m'avoir gentiment fait parvenir un exemplaire de sa thèse.

Je remercie Bertrand Guillot et Pascal Viot de m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée à la fin de cette thèse et Matthieu Micoulaut (à nouveau) pour l'ambiance de travail très agréable qu'il m'a fait partager. Je lui sais gré d'avoir eu la patience de m'attendre. J'ai eu également le plaisir de faire la connaissance d'Olivier Bénichou, éphémère mais sympathique voisin de bureau.

Je ne remercie M. Decloët, qui fut un temps le plombier de l'Université Paris 6 à Boucicaut, que pour avoir eu la franchise de m'avouer, le jour de son départ, le peu de cas qu'il avait fait du travail que je lui avais demandé. J'éprouve encore plus de difficulté à trouver la moindre raison de remercier certains de ses collègues. Merci en revanche à ceux qui ont tout tenté pour obtenir cette arrivée d'eau dans la salle d'optique du bâtiment 7 (Bernard Capelle, M^{me} Erhard, M. Povie). Il est d'autant plus dommage que les éléments du spectrophotomètre utilisable à haute température aient disparu entretemps. Quel gâchis de temps !

L'enseignement fut toujours pour moi un grand plaisir. Je puis même affirmer qu'il ne m'a jamais vraiment déçu. Devenir ATER après un monitorat fut donc tout sauf un pensum. Je remercie du fond du cœur Denis Cote et Pierre-Yves Turpin de m'avoir offert l'enseignement dont je rêvais, en m'accueillant respectivement dans les équipes de la préparation au CAPES et de LP204. J'ai apprécié l'accueil si rapidement amical de Jean-Charles Jacquemin et Jean-Louis Cantin. Il m'a été également très agréable de collaborer avec Nicolas Menguy (encore !) en LP104 et de pouvoir intervenir au CNED avec Massimiliano Marangolo et en Master 1 avec Agnès Elmaleh. J'ai aussi une pensée pour tous mes étudiants. Puissent certains d'entre eux obtenir également le doctorat ! Je remercie par ailleurs le CIES et son directeur (Michel Landau) pour les formations qu'ils m'ont proposées. L'enthousiasme de Catherine Dematteis pour la diffusion de la connaissance scientifique a certainement contribué au bon déroulement des journées Fête de la Science et Nature et Maths auxquelles j'ai participé.

Mes amis, de Poitiers ou d'ailleurs, ont été les auditeurs et les lecteurs des péripéties de cette thèse. Je remercie de leurs encouragements mes amis rencontrés durant mon enfance, à la faculté et au cours de cette thèse, notamment Nicolas (F.), Camille, Caroline, Corentin, Célia, Nicolas (A.), Nicolas (B.), Mathieu, Cédric, Patrick, Thibaut (C.), Sandrine, Romain, Guillaume, Stéphanie (L.), Thomas, Etienne, Valérie, Aurélia, Virginie, Mireille, Thibaut, Sophie, Stéphanie (T.), Cloé, Mathilde, Angel et Béatrice, Colette, Louis et Simone.... Je ne peux tous les citer.

J'ai été heureux de pouvoir découvrir les Etats-Unis de mes cousines et je les remercie de m'avoir aidé à préparer et réaliser mon voyage là-bas. Je remercie tous les membres de ma nombreuse famille qui m'ont encouragé tout au long de cette thèse et lors de sa conclusion. J'ai une pensée émue pour mon grand-père qui n'en a pas vu la fin. J'ai été très heureux que Benoît puisse accompagner ses parents lors de ma soutenance. Merci à Pascale et François pour leur aide et leur présence si précieuses. Je remercie du fond du cœur mes parents de m'avoir toujours soutenu et de toutes les façons possibles au cours de mes études, dont cette thèse constitue l'aboutissement. Enfin, cette thèse m'a comblé en me permettant de rencontrer Florence. Je la remercie de sa présence à mes côtés. Je suis extrêmement heureux qu'elle m'ait de tant de façons (et dès le départ !) aidé à achever ce travail.

Table des matières

Table des matières	9
Intoduction	13
Chapitre I. Contexte de l'étude	17
I.1. La structure des verres d'oxydes.....	17
I.1.1. Définition d'un verre.....	17
I.1.2. Les échelles d'ordre dans les verres.....	18
I.1.3. Les courtes distances et le rôle structural des différents cations	19
I.1.4. L'ordre à moyenne distance	21
I.2. Quelques propriétés physico-chimiques des verres	23
I.2.1. Propriétés acido-basiques.....	23
I.2.2. Propriétés d'oxydo-réduction.....	23
I.2.3. Relation entre les propriétés acidobasiques et oxyoréductrices.....	24
I.3. Le chrome dans les verres.....	24
I.3.1. Propriétés et utilisations des verres technologiques au chrome ; verres naturels	25
I.3.2. L'éventail des degrés d'oxydation	28
I.3.3. La structure locale autour du Cr ^{III} dans les verres	33
I.3.4. Bilan sur la structure locale autour du chrome dans les verres.....	39
Chapitre II. Méthodes expérimentales	41
II.1. Elaboration des échantillons.....	41
II.1.1. Echantillons élaborés au laboratoire.....	41
II.1.2. Echantillons élaborés à Saint-Gobain-Recherche.....	44
II.2. Analyse de la composition.....	45
II.2.1. Les analyses « chimiques »	45
II.2.2. Sonde électronique	45
II.3. Compositions des verres étudiés dans le cadre de cette thèse	46
II.3.1. Verres silicatés.....	46
II.3.2. Verres boratés	49
II.3.3. Verres borosilicatés	49
II.3.4. Verre d'aluminate de calcium.....	51
II.4. Spectroscopie d'absorption optique.....	52
II.4.1. Principe	52
II.4.2. Traitement d'un spectre d'absorption optique.....	53
II.4.3. Spectroscopie optique à basse température	53
II.4.4. Spectroscopie optique à haute température	53

II.4.5. Spectroscopie optique à haute pression	54
II.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	55
II.5.1. Principe	55
II.5.2. Formalisme de l'EXAFS	57
II.5.3. Aspects expérimentaux.....	57
II.5.4. Dépouillement et analyse des spectres	58
II.5.5. Qualité des spectres	59
II.6. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	60
II.7. Analyse thermomécanique	62
II.8. Autres moyens d'étude mis en œuvre.....	64
Chapitre III. Etude des degrés d'oxydation du chrome dans les verres	67
III.1. Contexte et principe de l'étude.....	67
III.2. Résultats préliminaires à l'article	68
III.3. Article : détermination par XANES des états d'oxydation du chrome dans les verres 70	
III.4. Principaux résultats, bilan et perspectives.....	74
Chapitre IV. Le site du Cr^{3+} dans les verres silicatés : vers une sonde structurale ?	77
IV.1. Etude du site du chrome dans un verre de trisilicate de sodium	80
IV.1.1. Résultats de spectroscopie d'absorption optique	80
IV.1.2. Résultats de la spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS)	90
IV.1.3. Discussion générale.....	95
IV.1.4. Conclusion sur le site du Cr^{3+} dans le verre SN.....	97
IV.2. Evolution de la structure locale autour du Cr^{3+} avec sa concentration dans le verre de trisilicate de sodium	98
IV.2.1. Résultats de spectroscopie d'absorption optique	98
IV.2.2. Absorption X.....	101
IV.2.3. RPE	104
IV.2.4. Discussion croisée des différents résultats.....	105
IV.2.5. Conclusion sur l'évolution du site du chrome avec sa concentration	106
IV.3. Le Cr^{3+} comme sonde locale de la structure des verres silicatés ?.....	107
IV.3.1. Résultats de spectroscopie d'absorption optique	107
IV.3.2. Absorption X.....	118
IV.3.3. RPE	120
IV.3.4. Discussion générale.....	121
IV.4. Conclusion sur la structure locale autour du Cr^{3+} dans les verres silicatés.....	129
Chapitre V. Evolution de la structure locale autour du Cr^{3+} dans les verres à plusieurs formateurs de réseau. Exemple des borosilicates.	133
V.1. Insertion du Cr^{3+} dans les verres boratés sodiques.....	134
V.1.1. Problématique.....	134
V.1.2. Systèmes étudiés.....	137
V.1.3. Résultats de spectroscopie d'absorption optique.....	137
V.1.4. Absorption X	142
V.1.5. RPE.....	144
V.1.6. Interprétation croisée des résultats	145
V.1.7. Bilan et perspectives sur le site du Cr dans les verres boratés	147

V.2. Structure locale du Cr^{3+} dans les borosilicates de sodium	149
V.2.1. Problématique.....	149
V.2.2. Système	150
V.2.3. Résultats de spectroscopie d'absorption optique.....	152
V.2.4. Absorption X	160
V.2.5. RPE.....	164
V.2.6. Interprétation des résultats en relation avec les modèles structuraux	165
V.2.7. Conclusion et perspectives : le Cr, une sonde locale de la structure d'un verre à plusieurs formateurs de réseau ?	167
Chapitre VI. Evolution de la structure locale du Cr^{3+} avec la température. Relation avec les propriétés macroscopiques.....	171
VI.1. Contexte et objet de l'étude	171
VI.1.1. Evolution du matériau vitreux avec la température	171
VI.1.2. Evolution des propriétés spectroscopiques de Cr^{3+} avec la température ..	173
VI.1.3. Systèmes choisis	174
VI.2. Résultats	175
VI.2.1. De 10 K à 873 K : évolution des spectres d'absorption optique.....	175
VI.2.2. Dilatation thermique locale et dilatation macroscopique.....	192
VI.3. Conclusion et perspectives sur l'évolution du site du chrome avec la température.....	197
Conclusion et perspectives.....	201
Annexes	205
Annexe I. Propriétés physico-chimiques des verres.....	205
I Propriétés acido-basiques des verres	205
II Propriétés d'oxydo-réduction	208
III Relation entre les propriétés acido-basiques et oxydoréductrices.....	210
Annexe II. La microsonde électronique	211
Annexe III. Préparation des échantillons pour la spectrométrie d'absorption optique	213
Annexe IV. Traitement d'un spectre d'absorption optique	215
I Traitement du spectre.....	215
II Grandeurs nécessaires au traitement d'un spectre	219
III La loi de « Beer-Lambert »	220
Annexe V. Éléments d'interprétation du spectre d'absorption optique d'un ion d^3	221
I Position des bandes	221
II Intensité des bandes	224
III Interprétation des structures additionnelles.....	225
Annexe VI. Résultats complémentaires de spectroscopie d'absorption optique.....	232
I Les verres ternaires	232
II Spinelles à basse et haute température	233
III Spectre d'absorption optique du Cr^{VI} dans un verre silicaté sodique.....	233
Annexe VII. Référence cristallisée de l'EXAFS	235
Bibliographie	239

Introduction

La faculté de donner au verre différentes couleurs a certainement largement contribué à la diffusion de ce matériau. En effet, bien avant l'obtention de verres « blancs » (c'est-à-dire incolores), la fabrication d'objets colorés en verre a connu un grand succès (Richet 2007). Ainsi, tous les objets en verre coulé datant d'avant notre ère sont-ils colorés, de même que la plupart des verres soufflés romains (à partir du premier siècle avant Jésus-Christ). La fabrication de verres colorés s'est bien entendu poursuivie jusqu'à nos jours.

Les éléments de transition¹ sont les principaux éléments colorants des verres ; dans certains cas, ils constituent également des agents nucléants. Le chrome est un exemple majeur de ces éléments. Il n'a été isolé que sous le Directoire². Mais le début de son utilisation dans les verres est antérieur, sans qu'il soit toutefois possible de le dater avec précision. Ainsi, s'il n'a probablement pas servi à colorer les vitraux des cathédrales (la *saphirorum materia* chère à Suger³), son utilisation est prouvée dès le milieu du XVIII^{ème} siècle pour la fabrication des gemmes artificielles par les artisans de Londres (Freestone et Bimson 2003). Elle s'est ensuite développée au XIX^{ème} siècle pour devenir maintenant extrêmement courante, dans les bouteilles de vin notamment.

Au-delà de la coloration verte qu'il permet d'apporter au verre (sous forme de Cr^{III}), le chrome offre d'importantes perspectives dans le domaine des télécommunications et des lasers. L'excitation du Cr^{III} et du Cr^{IV} (éventuellement conjointe), donne en effet lieu à une large bande d'émission dans le proche infrarouge. Mais le développement d'applications dans ce domaine est conditionné à l'obtention de rendements de fluorescence et de temps de vie de luminescence satisfaisants. Dans un autre ordre d'idées, le rôle d'agent nucléant du chrome a été mis à profit pour l'obtention de vitrocéramiques.

En dépit des propriétés importantes de cet élément et des nombreuses études qui l'ont concerné, la structure locale autour du chrome reste méconnue dans les verres. La connaissance de la structure s'avère pourtant souvent décisive pour la compréhension et le contrôle des propriétés telles que la couleur, le temps de vie de la luminescence voire le rôle d'agent nucléant. Réciproquement, l'analyse de ces propriétés (en particulier l'absorption optique) donne des informations sur la structure locale autour du chrome. Celui-ci est présent sous différents degrés d'oxydation dans les verres, en fonction de leur composition et des conditions de leur synthèse. Parmi ces degrés d'oxydation, le Cr^{III} est le plus couramment étudié et il est de loin le plus utilisé dans les applications industrielles. Le caractère octaédrique de son site est connu, mais un paramètre structural aussi important que la distance Cr-O demeure mal déterminé. Le désordre, qui peut être engendré par une distorsion du site ou une distribution de site, a été peu étudié, de même que la nature des voisins du chrome au-delà des oxygènes. La

¹ Bloc d de la classification périodique d'après Mendeleïev.

² Indépendamment par Vauquelin et Klaproth en 1797 (Burns et Burns 1975).

³ C. Lautier (2005) : *Saphirorum materia*: la couleur dans le vitrail roman (conférence publique).

question se pose d'une répartition non aléatoire de cet élément dans le verre. Par ailleurs, les résultats connus tendent à montrer une variation des propriétés spectroscopiques (intensité du champ cristallin notamment) avec la composition du verre, mais les données contradictoires de la bibliographie ne permettent pas de juger de son ampleur. Surtout, le lien avec la structure du verre n'a pas été vraiment élucidé. L'originalité de certaines caractéristiques spectroscopiques du Cr^{III} dans les verres, telles que l'existence de structures additionnelles intenses sur les bandes d'absorption optique, n'est pas encore bien expliquée. Dans un autre ordre d'idées, les premières études des propriétés spectroscopiques du Cr^{III} par absorption optique, effectuées indépendamment à basse et à haute température, ont révélé des modifications du site du chrome. Celles-ci portent sur le désordre du site et la dilatation locale autour du Cr^{III} . La question se pose notamment d'une éventuelle variation du coefficient de dilatation local en fonction de la composition du verre et de sa comparaison avec le coefficient de dilatation macroscopique déterminé dans les mêmes verres.

Les variations des propriétés spectroscopiques en fonction de la composition laissent envisager la possibilité de constituer à l'aide du chrome (au degré III) une sonde locale de la structure du verre. Cette possibilité a été exploitée pour d'autres éléments de transition (Fe, Ni) et des terres rares. Le chrome, même à très faible concentration (0,05 %) pourrait donner des informations structurales sur les verres suivant la nature des cations formateurs de réseau (Si, B) ou modificateurs de réseau (alcalins, alcalino-terreux). Cet élément serait également susceptible de donner des informations thermomécaniques (coefficient de dilatation) locales sur le verre, ainsi que des informations sur l'évolution du désordre avec la température. Néanmoins, l'ensemble de ces résultats est à comparer aux informations données par d'autres techniques sur la structure du verre et son comportement thermomécanique macroscopique, avant de pouvoir conclure sur la pertinence d'une telle sonde.

Le chrome au degré III est l'objet principal de cette thèse, en raison de son importance dans les applications technologiques et industrielles et de la possibilité de l'obtenir sous ce seul degré d'oxydation dans les verres (et non en équilibre avec un autre degré). Ses propriétés spectroscopiques dépendant de la composition du verre, il offre de plus la possibilité d'une étude en relation avec la structure globale du verre.

Une des difficultés majeures de la thèse a donc consisté en l'obtention de verres dopés uniquement au Cr^{III} , à l'exclusion de tout autre degré d'oxydation. Cette condition était nécessaire afin de déterminer plus précisément les caractéristiques du site du Cr^{III} (géométrie, distance des premiers voisins et environnement au-delà de ceux-ci, désordre) et d'étudier leurs variations en fonction de la composition et de la température du verre. Les informations sur la structure locale du Cr^{III} dans les verres sont apportées principalement par les techniques spectroscopiques (absorption optique ou X). Etant donné les propriétés et l'utilisation du chrome en tant qu'agent colorant, la spectroscopie d'absorption optique est une technique naturelle d'étude des verres au chrome. Elle permet en effet de faire le lien entre la structure locale et une propriété d'intérêt majeur, la couleur, notamment grâce à la théorie du champ cristallin. Mais elle donne également des informations sur la géométrie et le désordre du site et la covalence des liaisons Cr-O. Cette technique a pu être employée ici à température ambiante, mais aussi de 10 à 870 K. Une autre technique de choix est la spectroscopie d'absorption des rayons X. Elle permet d'obtenir des informations quantitatives sur le site (distance Cr-O, désordre radial, existence et nature de seconds voisins). La résonance paramagnétique électronique est utilisée en complément des techniques d'absorption, afin d'obtenir des informations sur le rapprochement des atomes de chrome à haute concentration. Les résultats relatifs à la structure locale sont comparés à ceux disponibles sur la structure des verres considérés. D'autres manipulations sont effectuées pour compléter les informations macroscopiques (coefficient de dilatation) sur les mêmes échantillons.

L'existence d'un autre degré d'oxydation du chrome (le degré VI) étant assez courante dans les verres mais non recherchée (essentiellement à cause de sa toxicité), il est apparu important de quantifier sa proportion. Cette thèse s'attache donc également à détecter la présence de Cr^{VI} et à déterminer sa proportion dans les verres par une méthode originale (la spectroscopie d'absorption X).

La teneur en chrome des verres, limitée par sa faible solubilité, est trop faible pour donner lieu à des simulations numériques statistiquement représentatives de la structure locale autour du chrome. Les techniques utilisées au cours de cette thèse sont par conséquent de nature exclusivement expérimentale.

Le contexte de cette étude sera présenté plus en détail dans le premier chapitre, par la description de la structure générale des verres, de certaines de leurs propriétés physico-chimiques et enfin des informations connues sur les propriétés spectroscopiques et la structure locale autour du chrome dans les verres.

Les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse seront décrites dans un second chapitre. Ces techniques concernent la synthèse des verres et leur étude, en particulier celle de la structure locale autour du chrome.

Le troisième chapitre s'intéressera aux principaux degrés d'oxydation du chrome dans les verres, en particulier le degré VI. La détermination des proportions relatives de Cr^{III} et Cr^{VI} constitue une application de la spectroscopie d'absorption X. Les résultats seront comparés à ceux offerts par la spectroscopie d'absorption optique. L'essentiel du chapitre est consacré à la présentation d'un article.

Le chapitre quatre s'intéressera aux verres silicatés, qui forment la majorité des verres au point de vue des applications. Dans une première partie, la structure locale autour du chrome sera établie dans un verre silicaté sodique. Puis l'étude concernera les éventuelles variations des propriétés spectroscopiques (obtenues par spectroscopie d'absorption optique) en fonction de la concentration en chrome dans le verre. Enfin, la troisième partie décrira l'évolution de ces propriétés spectroscopiques et la modification de la structure locale en fonction de la composition des verres silicatés (nature et teneur des cations modificateurs principalement). Ce chapitre permettra de déterminer si le chrome peut constituer une sonde structurale locale des verres (relative aux domaines cationiques notamment).

Le cinquième chapitre s'attachera à l'analyse de l'évolution de la structure locale autour du chrome en fonction de la nature des formateurs de réseau. L'exemple des verres borosilicatés sera choisi et nécessitera une étude préalable des verres boratés. L'ensemble des résultats sera mis en relation avec des informations structurales sur l'évolution du réseau vitreux (en fonction du rapport Na/B et B/Si notamment).

Enfin, les variations des propriétés spectroscopiques du chrome avec la température seront envisagées dans le sixième et dernier chapitre. Une application sera la détermination d'un coefficient d'expansion thermique local autour du chrome, qui sera comparé au coefficient de dilatation macroscopique mesuré sur les mêmes échantillons. Cette partie illustrera ainsi le lien structure-propriétés thermomécaniques. Elle constituera également un nouvel exemple du lien structure-propriétés optiques (couleur).

Chapitre I. Contexte de l'étude

Ce chapitre présente d'abord une description de la structure générale des verres telle qu'elle est aujourd'hui envisagée. Ensuite, quelques propriétés physico-chimiques et notions de thermodynamique appliquées aux verres et nécessaires à l'étude du chrome sont proposées. Enfin, les connaissances actuelles sur la structure locale du chrome dans les verres et ses propriétés sont présentées.

I.1. La structure des verres d'oxydes

I.1.1. Définition d'un verre

La littérature propose différentes définitions des verres :

- Une définition historique : « matière dure, fragile, transparente, lisse incorruptible, & qu'aucune substance ne peut altérer » (Encyclopédie de Diderot et d'Alembert) ;
- Une définition commune : « Substance minérale fabriquée, transparente et isotrope » (Grand dictionnaire Larousse, 1989) ;
- Une définition plus complète qui peut être : « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». Elle est parfois simplifiée sous forme d'une définition pratique : « le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu » (Zarzycki 1982).

Suivant la définition la plus complète, l'état vitreux est un état thermodynamiquement métastable, sorte d'intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide. La structure du verre est d'ailleurs parfois considérée comme une photographie de la structure du liquide surfondu à la transition vitreuse.

Une telle définition générale ne préjuge pas de la composition chimique ou des conditions d'obtention du verre. Elle introduit le concept de transition vitreuse. Lors de celle-ci, si les propriétés thermodynamiques du premier ordre (volume, enthalpie) varient de manière continue, les propriétés du second ordre (coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique) varient brutalement (Figure I-1). La température de transition vitreuse (notée T_g) est définie généralement comme la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu atteint 10^{12} Pa.s (elle correspond à des temps de relaxation qui atteignent 10^2 s). En dessous de cette température, on considère qu'on a atteint l'état solide (Richet 2000).

D'un point de vue structural, un verre est un solide amorphe (ou non cristallin), c'est-à-dire qu'il ne possède pas de symétrie ou de périodicité tridimensionnelle à longue distance. Ceci exclut toute description en termes de maille élémentaire reproduite par translation dans tout l'espace. L'analyse passe par les distributions de distances interatomiques, d'angles et de coordinences.

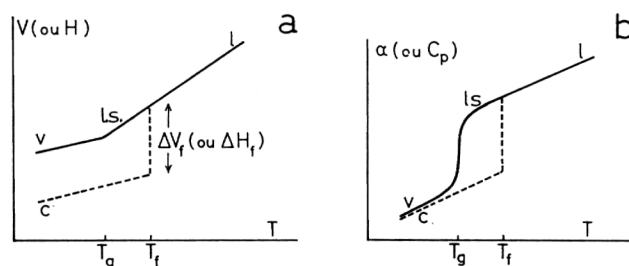


Figure I-1 Modification des propriétés thermodynamiques au voisinage de la transition vitreuse

Les propriétés physiques et chimiques des verres étant liées à leur structure, il est important d'aborder les notions qui ont été dégagées à son sujet.

I.1.2. Les échelles d'ordre dans les verres

Un approfondissement des notions brièvement présentées ci-dessous pourra par exemple être recherché dans des articles de « revue » (Brown et al. 1995 ; Henderson 2005 ; Greaves et Sen 2007).

Deux échelles d'ordre sont définies usuellement dans les verres (Elliott 1991)⁴ :

- l'ordre à courte distance (1 à 3 Å). Cet ordre local (Figure I-2a) est imposé par les polyèdres de coordination des différents cations M, définis par le nombre d'oxygènes voisins (appelé coordinence), les distances cation-oxygène M-O et les angles intra-polyédraux (O-M-O). Ces trois sortes de paramètres apparaissent en lien étroit avec la nature de la liaison chimique mise en jeu. L'ordre à courte distance est ainsi particulièrement bien défini pour les cations formateurs de réseau (Si, B, P...) qui forment des liaisons covalentes avec l'oxygène (I.1.3). Les variations de distances et d'angles sont alors très faibles. En revanche, le caractère davantage ionique des liaisons formées avec les ions alcalins, alcalino-terreux ou les ions de transition conduit à la notion de distribution de sites plutôt que de polyèdre de coordination. En effet, on observe une distribution des longueurs et des angles de liaison entre ces cations et leurs premiers voisins oxygènes. Cette distribution peut même concerner la coordinence, ainsi que cela semble être le cas par exemple pour le fer ferreux (Rossano 1998).

- l'ordre à moyenne distance (3 à 20 Å). Ce domaine de l'ordre à moyenne distance peut être lui-même subdivisé en trois échelles successives :

- jusqu'à 5 Å, l'ordre est donné par le type de connexion entre les polyèdres définis précédemment (par sommet, arête ou face). Il est défini par la distribution de l'angle interpolyédral (noté θ sur la Figure I-2b) et par les corrélations d'orientation (repérée par l'angle diédral ϕ) entre les polyèdres. Ces corrélations sont dites à deux polyèdres, ou trois atomes.
- entre 5 et 8 Å : l'ordre est associé aux corrélations entre paires d'angles diédraux. Il s'agit par conséquent de corrélations entre trois polyèdres, ou cinq atomes. Cette échelle d'ordre correspond aux unités superstructurales (anneaux par exemple) et aux « clusters ».
- de 8 à 20 Å : l'ordre s'assimile à la dimensionnalité locale du réseau, soit 1, 2 ou 3 selon que localement on observe respectivement des chaînes, des plans ou des arrangements tridimensionnels.

⁴ L'extension et les éventuelles subdivisions de chaque échelle d'ordre dépendent des auteurs.

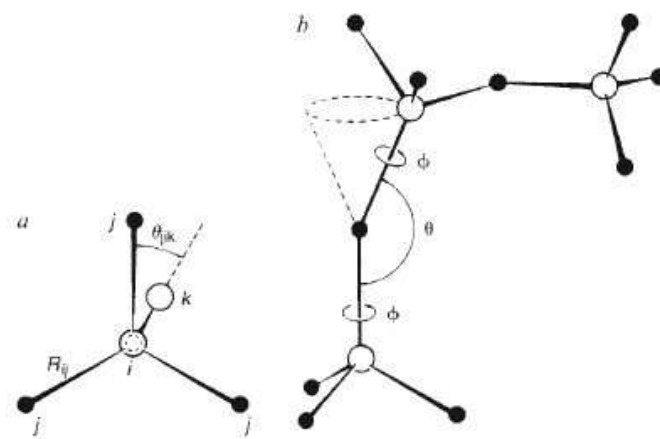


Figure I-2 Paramètres structuraux décrivant l'ordre à courte et moyenne distance dans les verres covalents. a) paramètres décrivant le polyèdre, angle intratétrahédral θ_{jik} . b) paramètres inter-tétrahédraux décrivant la connexion de deux tétraèdres : angle intertétrahédral θ et angle diédral ϕ (Elliott 1991).

Au-delà de l'ordre à moyenne distance, en l'absence de la périodicité qui caractérise les cristaux, des fluctuations de densité et de composition peuvent être observées à longue distance (Greaves et Sen 2007).

I.1.3. Les courtes distances et le rôle structural des différents cations

Les propriétés mécaniques et la densité des verres ont été jugées depuis longtemps similaires à celles observées dans les cristaux de même composition. L'idée s'est alors naturellement imposée que le type de liaison chimique devait être similaire dans les deux types de composés. Selon le modèle de réseau aléatoire continu proposé par Zachariasen (1932) pour des verres d'oxydes simples (silice, oxyde de bore), la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement. La variabilité des relations angulaires entre ces unités conduit au désordre à toutes les échelles au-delà de l'ordre local. L'ordre local – longueurs de liaisons, coordinence, symétrie – dépend quant à lui du type de liaison cation-oxygène et des énergies de liaison, à l'instar des cristaux. Ces considérations sont résumées par Mysen et Richet (2005).

Zachariasen avait proposé quatre critères essentiels auxquels devait satisfaire la structure d'un verre :

- un cation doit être entouré de trois ou quatre oxygènes ;
- aucun oxygène ne doit être relié à plus de deux cations ;
- les polyèdres ne peuvent être reliés que par des sommets, et non des arêtes ou des faces ;
- au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres, afin que le réseau soit tridimensionnel.

La définition de l'ordre local et la différence du rôle structural des différents cations ont conduit à les répartir en trois catégories :

- les formateurs de réseau : Si, Ge, B, P, As...

Ces éléments peuvent former des verres seuls, par l'établissement de liaisons covalentes avec l'oxygène. Les polyèdres ainsi formés, de faible coordinence (3 ou 4) et reliés entre eux par des oxygènes pontants (OP), constituent les unités de base du réseau. Les formateurs de réseau sont les cations dont l'environnement est le mieux défini, par opposition à celui des autres cations.

- les modificateurs de réseau.

Ce sont généralement des cations à grand rayon ionique et faible charge (ce qui correspond aux alcalins et alcalino-terreux dans le tableau périodique). Les rayons ioniques de ces éléments étant plus grands que ceux des formateurs, les coordinences et les longueurs des liaisons qu'ils établissent avec l'oxygène sont plus grandes et plus distribuées. Ces liaisons, ioniques, sont peu directives.

Ces cations ne peuvent former à eux seuls un verre. Ils sont appelés modificateurs dans la mesure où leur introduction dans le réseau implique la rupture de ponts (Si-O-Si dans le cas des verres silicatés) et donc une dépolymérisation. On observe alors la formation d'oxygènes non pontants (ONP, Figure I-3). Les propriétés des liquides et verres (température de transition vitreuse, viscosité) sont fortement modifiées par la présence de ces éléments modificateurs de réseau.

L'autre rôle joué par ces cations est celui de compensateurs de charge : en effet, certains éléments formateurs de réseau (B^{3+} et Al^{3+} formant des tétraèdres BO_4^- et AlO_4^-) nécessitent une compensation de charge. Dans ce cas, les compensateurs de charge contribuent à la polymérisation du réseau. Ils ont alors un environnement bien différent, puisqu'ils sont en général situés à proximité des polyèdres dont ils compensent la charge.

- les cations intermédiaires.

Ils peuvent jouer un rôle de formateur ou de modificateur suivant la composition du verre. Ainsi, en présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux (compensateurs de charge), ils pourront être formateurs. En l'absence de compensation de charge, ils seront modificateurs (ils briseront les liaisons pontantes pour former leur polyèdre de coordination). Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} et Ni^{2+} sont des exemples de tels cations intermédiaires.

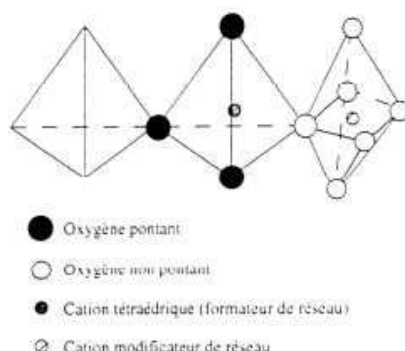


Figure I-3 Représentation des oxygènes pontants et non pontants.

Après Zachariasen, plusieurs critères ont été proposés pour répartir les différents cations au sein de cette classification. Ainsi, pour Smekal (1951) l'aptitude à vitrifier était liée à la présence de liaisons iono-covalentes, pour Stanwoth (1946) elle était en rapport avec le degré de covalence et pour Sun (1947) elle était corrélée à la force des liaisons. Le critère le plus usité actuellement est celui de Dietzel (1942) qui utilise le concept de « force de champ ionique », autrement dit la force électrostatique (z/r^2 , avec z la charge formelle du cation et r la distance cation-oxygène). Les formateurs de réseau sont alors les cations présentant une grande force de champ ($1,3$ à $2,1 \text{ C.Å}^{-2}$) et les modificateurs ceux présentant une force de champ faible ($< 0,41 \text{ C.Å}^{-2}$). Les cations intermédiaires sont donc ceux qui ont une force de champ comprise entre $0,4$ et $1,3 \text{ C.Å}^{-2}$. C'est le cas du Cr^{3+} ⁵. Ce modèle trouve ses limites dans la nécessité de connaître les distances cation-oxygène. Or, celles-ci dépendent de la coordinence. En réalité, le rôle structural des cations dépend de la composition du verre (Brown et al. 1995), autrement dit

⁵ Valeur de $0,75 \text{ C.Å}^{-2}$ calculée à partir d'une charge de $3C$ et de la distance Cr-O déterminée dans cette thèse (environ $2,0 \text{ Å}$).

de la compétition entre les différents cations pour le partage des oxygènes. Afin de préciser le rôle structural d'un élément dans une composition donnée (évaluation de la stabilité des sites), un modèle de valence de liaison a été établi empiriquement à partir des longueurs de liaison. Ce modèle (Brese et O'Keeffe 1991) est une extension des lois de Pauling utilisant l'électronéutralité (1929).

Le modèle de réseau aléatoire continu (Zachariasen 1932) impliquait pour les courtes distances une grande variabilité des sites des cations modificateurs. En effet, ils étaient supposés s'insérer aléatoirement dans les interstices du réseau. Or, l'EXAFS⁶ (Greaves et al. 1981), la diffraction de neutrons avec substitution isotopique (par ex. Cormier et al. 2001) et la RMN⁷ (par ex. Lee et Stebbins 2003) ont permis des investigations structurales autour de ces cations, dont les résultats montrent au contraire un ordre relativement bien défini et une organisation à moyenne distance, avec en particulier une distribution non aléatoire dans le réseau vitreux. L'environnement structural privilégié adopté par les cations modificateurs dans le verre, semble donc complémentaire du réseau vitreux.

I.1.4. L'ordre à moyenne distance

La relation entre l'ordre local (unités de base et sites cationiques) et l'ordre à moyenne distance (hétérogénéités et topologie) reste mal comprise et est l'objet de nombreuses études structurales. Les techniques de diffraction des rayons X et des neutrons et la spectroscopie d'absorption X donnent accès à une information moyenne à ces deux échelles structurales (coordinences, distances interatomiques). La richesse des informations contenues dans les résultats expérimentaux peut être mieux exploitée par couplage avec des simulations numériques. Celles-ci permettent de calculer des modèles structuraux qui sont affinés afin de reproduire au mieux les résultats de diffraction ou d'absorption X (par ex. Rossano 1998). Les spectroscopies IR⁸ et Raman et la RMN sont quant à elles sensibles à des unités structurales à moyenne distance (anneaux par exemple) ou à la polymérisation du réseau, en donnant accès à la répartition des espèces Q^n , c'est-à-dire les tétraèdres SiO_4 possédant n oxygènes pontants (Galeener et Mikkelsen 1981 ; Dupree et al. 1986). L'ensemble des résultats obtenus a permis d'améliorer les modèles proposés sur l'organisation à moyenne distance des verres.

Le modèle ancien des microcristallites de Lebedev (1921) décrit la structure du verre comme une accumulation de microcristallites dans un milieu désordonné. Goodman (1975) et Ingram (1989) ont repris et nuancé ce modèle en proposant 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. Aucune preuve expérimentale ou issue de simulation ne vient cependant étayer ce modèle, contrairement aux théories de réseau aléatoire (voir ci-dessous). On retiendra néanmoins que l'ordre à courte et à moyenne distance observé dans les verres peut être similaire à celui observé dans les cristaux de même composition. La distribution des espèces Q^n vue par RMN dans les verres de silicates alcalins ou alcalino-terreux (Smekal 1951), loin d'être aléatoire, est au contraire proche de celle du composé cristallin le plus proche. Q^3 est ainsi majoritaire pour les verres de composition disilicate (M_2SiO_4 , avec M l'alcalin) alors que c'est Q^2 qui est majoritaire pour les verres métasilicates (M_2SiO_3). On peut donc considérer que le verre possède une dimensionnalité proche de celle de la phase cristalline correspondante. En considérant que les alcalins et alcalino-terreux ont de plus un environnement bien défini, ces résultats conduisent à envisager la structure vitreuse globale comme relativement proche de la structure cristalline (Gaskell 1995). L'interprétation des données de diffraction aux petits vecteurs d'onde est interprétée par certains dans le même sens (Gaskell et Wallis 1996).

⁶ Extended X-ray Absorption Fine Structure.

⁷ Résonance Magnétique Nucléaire.

⁸ Infra-Rouge

Le modèle du réseau aléatoire modifié a été proposé (Greaves 1985) pour tenir compte des observations expérimentales (environnement bien défini observé pour les modificateurs). Il propose une répartition non aléatoire des cations modificateurs dans le réseau, qui sont au contraire réunis dans des poches ou des canaux (Figure I-4). Le lien structural entre ces canaux et le réseau est assuré par les ONP. L'ordre à courte distance obéit aux principes énoncés par Zachariasen (1932). A partir d'une certaine concentration en modificateurs, les zones de ségrégation de ces cations percolent et forment ainsi des chemins préférentiels pouvant expliquer la diffusion particulièrement aisée observée pour ces ions, par opposition aux formateurs de réseau (Greaves et Ngai 1995). En particulier, l'effet d'alcalin mixte peut être justifié (Maass et al. 1992). Des simulations de dynamique moléculaire apportent leur caution à ce modèle (Meyer et al. 2004). La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) couplée à des simulations de dynamique moléculaire a permis de mettre en évidence une ségrégation des alcalins (Cs et Rb dans les verres silicatés, Li, Na et K dans les verres boratés). Enfin, des images récentes de Microscopie à Force Atomique (AFM) semblent étayer ce modèle en offrant la première preuve visible directe de l'existence des canaux (Frischat et al. 2004).

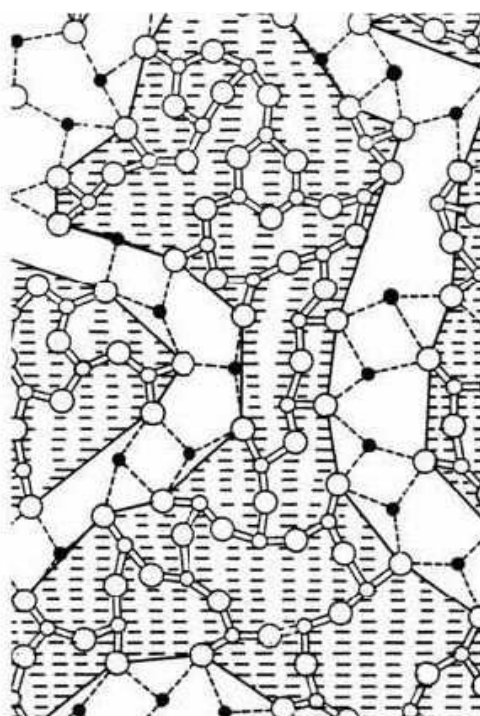


Figure I-4 Représentation en deux dimensions du modèle de réseau aléatoire modifié pour un verre silicaté (Greaves et Sen 2007). Les atomes de Si sont représentés par de petits cercles, les atomes d'O par de grands cercles et les modificateurs (alcalins et alcalino-terreux) par de petits cercles pleins. Les OP sont localisés à l'intérieur du réseau alors que les ONP se situent le long des canaux de modificateurs.

L'ensemble de ces résultats conduit à envisager la structure du verre comme intermédiaire entre deux visions qui seraient d'un côté une structure parfois semblable à la structure cristalline sur des courtes et des moyennes distances (Eckersley et al. 1988) et de l'autre une structure de réseau continu, désordonnée pour des distances supérieures à 3-5 Å.

I.2. Quelques propriétés physico-chimiques des verres

I.2.1. Propriétés acido-basiques

Les milieux verres fondus ne sont pas sans analogie avec les solutions aqueuses. Le cas des éléments de transition en constitue une illustration frappante. Ainsi, dans de nombreux cas, ils donnent dans les verres des couleurs similaires à celles trouvées en milieu aqueux (les bandes du spectre d'absorption sont situées à des positions proches, avec des intensités un peu supérieures à celles rencontrées en solution aqueuse). Mais l'analogie tentante entre les deux milieux ne doit pas être poussée trop loin (Duffy et Ingram 2002). Ainsi, la tentative de définir une échelle p-oxyde (par analogie au pH) n'a pas été couronnée de succès. Les ions métalliques ne forment pas dans les verres les complexes isolés rencontrés lors de la solvatation aqueuse. Le pouvoir de l'anion O^{2-} (« oxyde ») de partager sa charge négative (ce qui permet l'insertion des cations métalliques), varie en fonction de la nature et de la quantité des alcalins et alcalino-terreux présents dans le milieu.

Plusieurs concepts ont été développés pour tenter de déterminer la basicité d'un verre (Annexe I). La notion de basicité optique, proposée par Duffy et Ingram (1976), repose sur la mesure de l'état de polarisation moyen de l'ion O^{2-} grâce à des mesures spectroscopiques. En effet, dans des verres dotés d'un cation sonde (Pb^{2+} ou Bi^{3+} notamment), la bande UV (absorption correspondant à la transition $s \rightarrow p$ de l'ion sonde) se déplace en fonction de la disponibilité électronique de l'oxygène, c'est-à-dire de la basicité du milieu. Lorsque le pouvoir électronique donneur de l'oxygène augmente, il y a expansion des orbitales moléculaires du traceur et la fréquence de la raie UV correspondante diminue. A partir de ces mesures, Duffy et Ingram ont développé une échelle de basicité optique. Un grand nombre d'études ont été réalisées afin de montrer une corrélation entre la basicité optique et la composition chimique des verres. Duffy et Ingram ont alors proposé une formule pour calculer la basicité optique d'un verre :

$$\Lambda = \sum_i X_i \Lambda_i \quad \text{avec } X_i \text{ la fraction équivalente de l'oxyde } i \text{ et } \Lambda_i \text{ la basicité optique de l'oxyde } i.$$

Ce modèle s'applique correctement aux verres de silicates et de phosphates. Pour certains verres boratés, des sites à haute et basse basicité optique ont été mis en évidence pour les cations (sodium, baryum) et la basicité optique théorique n'est donc qu'une valeur moyenne (Duffy et Harris 1997). De plus, la contribution des métaux de transition multivalents n'est pas prise en compte par le modèle. Néanmoins, leur concentration est faible dans les verres étudiés dans cette thèse.

Le relatif succès du concept de basicité optique tient certainement en partie à cette possibilité de la calculer *a priori* pour un système considéré, sans autre donnée que la composition. La basicité optique permet aussi de comparer sur une même échelle la basicité de systèmes différents (silicates de lithium et de potassium, par exemple), et non plus seulement d'observer l'effet de la concentration (en lithium par exemple) dans un système donné (silicate de lithium) (Duffy et Ingram 2002).

Les propriétés acido-basiques observées dans les verres sont en lien étroit avec les propriétés d'oxydo-réduction (Duffy et Ingram 2002), notamment en ce qui concerne le chrome (Murata et al. 1997).

I.2.2. Propriétés d'oxydo-réduction

L'addition d'éléments multivalents ($M^{(m+n)+} / M^{m+}$) dans les milieux verres fondus est courante (Bamford 1977 ; Paul 1990), car ils régissent de nombreuses propriétés physico-chimiques du bain fondu (viscosité, qualité de l'affinage) et du matériau final (couleur,

viscoélasticité, tenue au vieillissement). Ces propriétés dépendent du degré d'oxydation des éléments multivalents qui ont été insérés. Or, celui-ci dépend des propriétés redox du milieu verre fondu. En revanche, du moins dans le cas du chrome, le degré d'oxydation semble peu affecté lors de la trempe (Gödeke et al. 2001), et pas du tout lors des recuits⁹. La compréhension et le contrôle des propriétés redox des verres fondus constituent donc un enjeu majeur de la production industrielle du verre (Chopin et al. 2002).

Lorsqu'une fonte est en équilibre avec une atmosphère gazeuse contenant de l'oxygène, les propriétés redox du système sont imposées par le couple de l'oxygène. Par conséquent, les potentiels de tous les couples redox présents sont alignés sur celui de l'oxygène. Autrement dit, c'est la pression partielle en oxygène en équilibre avec la fonte qui impose le rapport des concentrations entre les espèces oxydées et réduites de tous les couples multivalents dissous.

Les conditions d'équilibre permettent donc une caractérisation aisée des propriétés redox des fontes d'oxydes (Annexe I). Toutefois, dans les cas les plus fréquents (élaboration industrielle des verres notamment), ces conditions sont rarement atteintes en raison des importantes masses de matière mises en œuvre (les fours industriels ont souvent plus d'un mètre de profondeur), de la viscosité élevée des verres ainsi que du faible coefficient de diffusion de l'oxygène et de l'absence d'agitation de la masse de fonte. La pression en oxygène dans la fonte est donc différente de l'atmosphère gazeuse extérieure. On définit alors une pression interne en oxygène $P(\text{O}_2^{\text{int}})$, qui correspond à la pression en oxygène à l'intérieur de la fonte. Cette pression est une mesure du pouvoir redox du milieu fondu puisque l'activité $a(\text{O}^{2-})$ en ions oxydes y est constante.

Nölle (1998) a insisté sur la différence entre l'équilibre à deux phases entre le verre fondu et la phase gazeuse de l'atmosphère du four au-dessus (qui s'établit lentement par transfert de O_2) et l'équilibre interne au volume de verre fondu (qui s'ajuste instantanément en fonction de la température). Ainsi, deux couples (ou davantage) peuvent s'équilibrer au cours du changement de température (la trempe par exemple) alors que dans le cas d'un seul élément polyvalent, l'équilibre redox est figé puisque le transfert de l'oxygène n'a pas le temps de se faire).

I.2.3. Relation entre les propriétés acidobasiques et oxydoréductrices

Un lien étroit existe entre l'état redox et la basicité du verre (Annexe I). Ainsi, les degrés d'oxydation supérieurs de tous les éléments (sauf pour $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) sont favorisés par une augmentation de la basicité (Schreiber et al. 1994 ; Duffy et Ingram 2002). L'ion oxyde O^{2-} joue un double rôle dans les verres d'oxydes fondus. En effet, c'est à la fois la base la plus forte présente dans le milieu et l'espèce réduite du couple de l'oxygène. Une variation de l'activité de l'oxyde se manifeste donc à la fois par une variation de la basicité et du pouvoir oxydant du verre fondu. Le couplage des propriétés acidobasiques et oxydoréductrices a été mis en évidence de manière expérimentale par des mesures électrochimiques *in situ* (Tilquin et al. 1997). La tendance d'un milieu basique à favoriser les degrés d'oxydation les plus élevés (comme dans le cas du couple $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$) apparaît comme une conséquence de la plus forte propension de ces degrés à former des complexes covalent avec un caractère de formateur de réseau (Schreiber et al. 1994).

I.3. Le chrome dans les verres

Le chrome est un élément dopant majeur dans les verres. Son utilisation est liée à la coloration des verres industriels (Figure I-5) mais aussi à des propriétés de luminescence (matériaux pour amplification) ou de nucléation. L'étude des verres dopés au chrome remonte à

⁹ Notamment d'après les observations effectuées au cours de cette thèse.

une cinquantaine d'années. La relation structure locale – propriétés en est le cœur. Elle a pu se décliner suivant plusieurs thèmes dominants (quantification des degrés d'oxydation principaux, structure locale du Cr^{3+}) et à travers divers systèmes (verres de silicates, mais aussi de borates, fluorures, phosphates, tellurites...). Les spectroscopies ont été les techniques de choix au cours de ces études, notamment la spectroscopie d'absorption optique qui concerne d'ailleurs tant l'étude de la structure locale (site du Cr) que d'une propriété (couleur). Dans une moindre mesure, la RPE¹⁰ et les spectroscopies d'absorption X ont également été utilisées. Malgré ces études, la structure locale autour du chrome demeure méconnue.

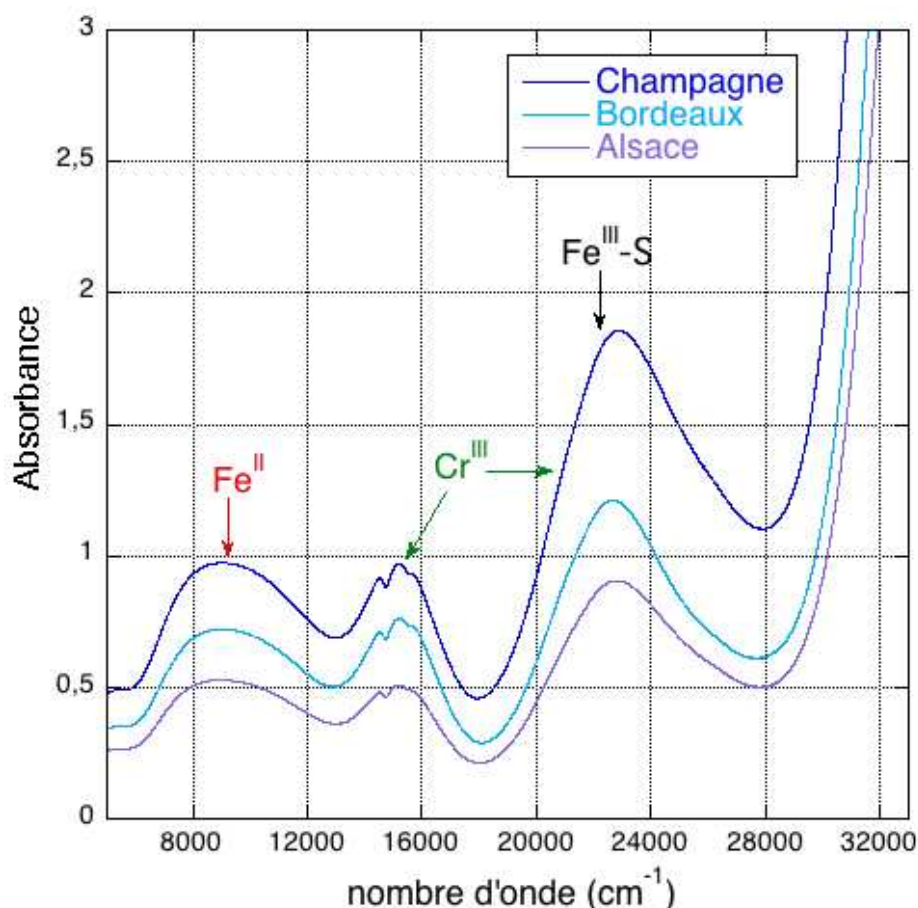


Figure I-5 Spectres d'absorption optique du chrome dans des verres de bouteilles de vin. L'origine des bandes est indiquée. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-S}$ désigne un transfert de charge¹¹.

I.3.1. Propriétés et utilisations des verres technologiques au chrome ; verres naturels

Coloration

Le chrome est utilisé couramment comme agent colorant des verres silicatés (Bamford 1977 ; Stålhandske 2000). En effet, sous son degré d'oxydation III, il apporte une couleur verte au matériau. Il est ainsi utilisé pour les bouteilles de vin de Bordeaux et Champagne. Il a remplacé l'uranium pour la coloration des verres à pied et des bouteilles de vin d'Alsace. Le Cr^{III} est également utilisé actuellement pour donner une coloration verte aux vitraux. Son

¹⁰ Résonance Paramagnétique Electronique

¹¹ Selon l'interprétation de Chopinet (communication personnelle).

emploi par les artisans verriers de Londres pour colorer des gemmes artificielles a été prouvé dès le XVIII^{ème} siècle (Freestone et Bimson 2003).

De nos jours, le Cr^{VI} n'est plus guère utilisé pour colorer en jaune des matériaux vitreux, à cause de sa forte toxicité. La directive européenne sur l'emballage et les matériaux d'emballage de 1994 (94/62/CE) limite sa teneur à quelques dizaines de ppm et sa présence nécessite de prendre des précautions lors de la synthèse.

Luminescence et applications dans les domaines optique et télécom

Un autre domaine d'applications du Cr^{III} et du Cr^{IV} tient à leurs propriétés d'absorption et de luminescence et concerne le domaine optique et les télécoms. Des cristaux dopés au chrome sont déjà utilisés dans ces domaines. Il existe ainsi des lasers YAG dopés au Cr^{IV}. La possibilité de fabriquer des verres de grande dimension, avec une qualité optique excellente et à moindre coût que des cristaux a tout naturellement conduit à envisager l'utilisation de verres au chrome pour ces applications.

La variation de l'absorption en fonction de l'intensité (absorption saturée) a ainsi permis d'envisager des commutateurs solides de lasers en verres d'aluminates dopés au Cr^{IV} (Munin et al. 1997). Mais c'est surtout la luminescence du Cr^{IV} qui a été beaucoup étudiée. En effet, sa bande large dans le proche infrarouge (Yamazaki et Tanabe 2005) semble ouvrir la voie à des applications importantes dans les fibres laser ou pour l'amplification dans le domaine télécom. Dans des fibres à base de silice, une bande d'émission large de 400 nm (centrée sur 1 140 nm) a ainsi pu être obtenue en excitant à la fois du Cr^{III} et du Cr^{IV} (Chen et al. 2007). Dans de la silice dopée à moins de 1 %, l'équilibre entre le Cr^{III} et le Cr^{IV} et la décroissance temporelle de la luminescence sont modifiés par la nature des codopants, Al ou Ge (Dussardier et al. 2002a ; Dussardier et al. 2002b). Des études ont aussi porté sur l'évolution de la fluorescence avec la température (Wu et al. 1996). En effet, un objectif en vue d'éventuelles applications est d'obtenir des rendements de fluorescence satisfaisants à température ambiante et non plus seulement à basse température (Batchelor et al. 2003 ; Dvoyrin et al. 2003). Enfin, la découverte de Cr^V dans des verres de silice préparés par voie sol-gel (Herren et al. 1994) a mis en évidence une émission particulièrement large, même à température ambiante.

Nucléation, cristallisation et vitrocéramiques

Le chrome (III) a été étudié dans le cadre de la nucléation et de la croissance de phases cristallisées dans les verres (vitrocéramiques), parfois conjointement avec d'autres agents nucléants (Rezvani et al. 2005).

Cr₂O₃ est un agent efficace pour le contrôle du taux de nucléation dans les verres. Il est susceptible de favoriser tant la nucléation homogène que hétérogène. Il forme notamment des phases spinelles avec d'autres oxydes comme MgO, FeO, Fe₂O₃ et Al₂O₃ qui précipitent sous forme de fins cristaux et forment ainsi autant de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation des phases majeures dans le verre. Dans le cas d'un aluminosilicate de calcium et magnésium dopé seulement au chrome, le chrome précipite sous forme de spinelle MgCr₂O₄ (Barbieri et al. 1994). Un comportement atypique de Cr₂O₃ a été observé dans des vitrocéramiques de mullite. On a ainsi observé une diminution de la cristallinité à concentration croissante en chrome (Reisfeld et al. 1986). En effet, la cristallisation se ferait sans étape de nucléation, directement après une séparation de phase liquide-liquide. Or, Cr₂O₃ diminuerait la tension de surface et l'énergie interne et modifierait la distribution des phases liquides, ce qui finalement diminuerait la taille des cristallites. La dévitrification de la cordierite Mg₂Al₄Si₅O₁₈ dopée au chrome a été étudiée par SAXS¹² et WAXS¹³ (Oversluizen et al. 1995). Au cours du

¹² Small Angle X-ray Scattering

¹³ Wide-Angle X-ray Scattering

recuit apparaît une phase spinelle MgAl_2O_4 puis une phase de type « stuffed quartz » qui croît plus lentement. Au cours du prétraitement de nucléation, une agrégation (« clustering ») du Cr est également soupçonnée, en parallèle avec la formation d'un environnement de type spinelle dans la seconde sphère de coordination du chrome. D'autres résultats d'absorption X, plus récents (Greaves et al. 2003), ont permis d'approfondir l'étude du processus de nucléation et croissance. Le chrome précipite ainsi dans la phase spinelle $\text{MgCr}_{0,18}\text{Al}_{1,82}\text{O}_4$, dont il permet la nucléation en volume. La nucléation de la phase quartz (qui devient ensuite majoritaire) se fait probablement à partir de la surface du verre. La possibilité d'obtenir des vitrocéramiques dopées au Cr^{III} sans recuit a été démontrée pour les aluminosilicates de magnésium (Capobianco et al. 1990).

L'emploi de vitrocéramiques dopées au Cr^{III} pour des applications optiques a également été envisagé. En effet, il a été montré que le rendement quantique de luminescence est particulièrement élevé dans les vitrocéramiques de type spinelle, pétalite et mullite, par rapport à celui obtenu dans les verres (Reisfeld et al. 1986 ; Reisfeld et al. 1987). Par ailleurs, d'un point de vue technologique, les vitrocéramiques sont obtenues plus facilement que les cristaux. Les propriétés de luminescence dépendent du site du Cr^{III} et donc de la structure de la phase cristalline : le 1^{er} état excité est $^4\text{T}_2$ dans le cas d'un champ cristallin faible alors qu'il s'agit de ^2E dans le cas d'un champ fort. Un transfert entre les deux types de sites existe dans le cas de vitrocéramiques de mullite (Knutson et al. 1989), d'après les résultats d'absorption et émission optique et de RPE.

Récemment, le Cr^{IV} a aussi été étudié dans des vitrocéramiques. Ainsi, dans les germanates, les propriétés optiques de la phase cristalline et du verre parent ont été comparées à celles du cristal massif correspondant (Sharonov et al. 2007) et le rendement quantique de fluorescence est prometteur. Des études similaires ont été menées dans les vitrocéramiques de forsterite (Sharonov et al. 2004), où le chrome est présent sous forme de Cr^{III} et Cr^{IV} .

Verres de stockage

Des verres borosilicatés au chrome ont été étudiés dans le cadre des recherches sur les verres de stockage nucléaire (Hrma et al. 2006). Plus précisément, dans la mesure où les déchets radioactifs des réservoirs souterrains de Hanford contiennent de fortes quantités de chrome, il peut s'avérer intéressant de pouvoir les nettoyer en dissolvant le chrome dans du verre. Il a été observé que la solubilité de l'eskolaïte ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) dans les verres fondus augmentait quand la température descendait en dessous du liquidus (dont la valeur varie avec la teneur en chrome, (Hrma et al. 2002). Ce comportement inattendu est lié à une oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} et se produit dans les milieux fortement basiques (Abdelouhab 2005).

Par ailleurs, la présence de chrome parmi les dizaines d'éléments chimiques que l'on trouve dans les verres destinés au stockage des déchets nucléaires peut avoir des conséquences sur leur durabilité, en cas de nucléation de phases cristallines par exemple. Les processus de démixtion ou de gonflement de la structure augmentent en effet considérablement la vitesse d'altération des verres.

Comportement en corrosion et dissolution de réfractaires dans les fours verriers

Les fours verriers industriels nécessitent l'emploi de parois réfractaires. Les céramiques utilisées contiennent souvent du chrome. Or, leur dissolution progressive par le bain de verre fondu implique un coûteux remplacement périodique. Comprendre la thermodynamique et la cinétique de dissolution d'oxydes au chrome dans les fontes de verre est ainsi un enjeu industriel majeur. Dans une première approche, Abdelouhab (2005) s'est intéressée à la dissolution de la chromine (Cr_2O_3) dans le verre fondu, en fonction de la composition (basicité, polymérisation). Elle a aussi étudié le comportement en corrosion du chrome dans ces milieux

(cinétique). L'immersion d'alliages au chrome (les superalliages utilisés dans l'industrie verrière comptent jusqu'à 30 % mas de Cr_2O_3) dans les milieux verres fondus est en effet un autre problème industriel majeur (Carton et al. 2006 ; Abdelouhab et al. 2007). La résistance des alliages à la corrosion est conditionnée par la formation d'une couche de chromine Cr_2O_3 , qui ne s'avère protectrice que sous certaines conditions de température, de composition du mélange vitreux et d'oxydo-réduction.

Verres géologiques

Le chrome est présent dans des dizaines de minéraux sur Terre, essentiellement au degré d'oxydation III (Burns et Burns 1975). La présence de chrome dans des roches, sa proportion mais aussi son degré d'oxydation, sont des indicateurs des conditions physiques et chimiques qui régnaient au moment de leur formation. En particulier, l'effet de la température, de la fugacité en oxygène et de la composition a été étudié dans les verres fondus (Murck et Campbell 1986) d'intérêt géologique. L'étude du champ cristallin permet de calculer les énergies de stabilisation qui sont déterminantes pour la répartition du chrome entre les phases minérales (Burns 1975 ; Burns 1993). L'évolution des propriétés optiques (absorption et surtout luminescence) de verres silicatés dopés au Cr^{III} en fonction de la pression a été étudiée par comparaison à des phases cristallines d'intérêt géologique (Quérel 1998). Cette étude a permis d'identifier les mécanismes d'incorporation du chrome dans les phases minérales et d'estimer l'évolution des coefficients de partage aux pressions qui règnent à l'intérieur du manteau terrestre.

La présence de Cr^{II} dans les basaltes lunaires, qui implique des conditions réductrices lors de leur formation, a engendré un certain nombre d'études à la suite des missions Apollo (Schreiber et Haskin 1976 ; Schreiber 1977a ; Schreiber 1977b ; Schreiber et Andrews 1980). Ces études ont montré que le Cr^{III} coexistait avec le Cr^{II} . Dans ce contexte, la couleur originale bleue du diopside, d'abord attribuée au Cr^{II} , a été attribuée au Cr^{IV} (Schreiber 1977a). Plus récemment, l'étude d'analogues de basaltes martiens par XANES¹⁴ (Karner et al. 2007) a montré que le Cr^{III} devrait y être l'espèce majoritaire (et non le Cr^{II}).

I.3.2. L'éventail des degrés d'oxydation

L'élément Cr a une configuration électronique $3d^4 4s^2$ sur sa couche externe. Ainsi, son degré d'oxydation peut aller de 0 à +VI. Quasiment tous les degrés d'oxydation sont présents dans les verres (Wong et Angell 1976) de +II à +VI. Le degré 0 a même également été évoqué (Abdelouhab 2005). Néanmoins, les degrés III et VI sont les plus courants dans les verres silicatés. Le degré d'oxydation est la première cause des variations de couleur dans les verres au chrome (Figure I-6).

¹⁴ X-Ray Absorption Near Edge Structure

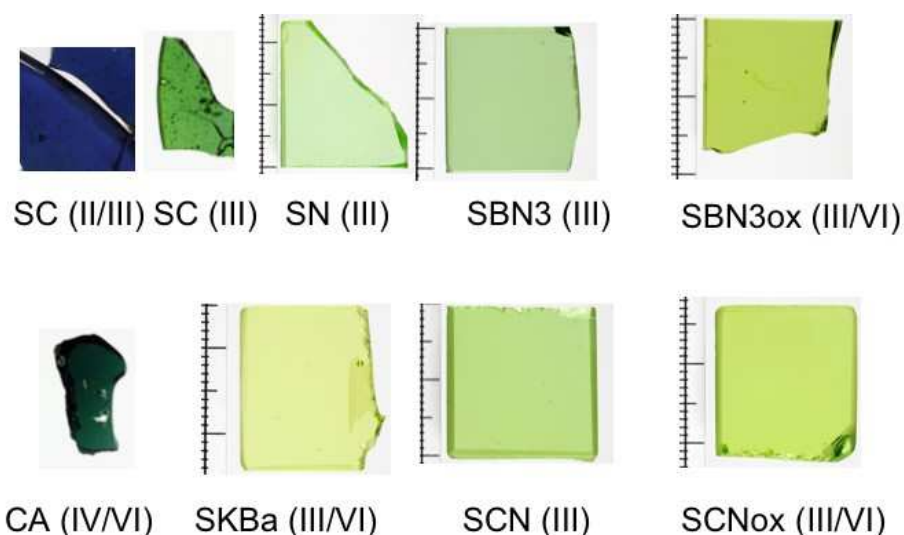


Figure I-6 Variation de couleur de verres au chrome. La nomenclature est indiquée plus loin (II.3). Le degré d'oxydation du chrome est précisé entre parenthèses.

I.3.2.1. Le Cr^{II}

Le Cr^{II} n'est obtenu que sous une atmosphère de synthèse dite réductrice d'argon, de CO/CO_2 ou de H_2/CO_2 (Paul 1974 ; Schreiber et Haskin 1976 ; Iwamoto et Makino 1980 ; Keppler 1992) ou en présence d'agents réducteurs (carbone graphite par exemple, voir II.1.1). Il est généralement obtenu en coexistence avec du Cr^{III} . Le Cr^{II} donne une couleur bleue au verre.

Le spectre optique du Cr^{II} dans les verres est constitué d'une bande large comprenant plusieurs composantes (Figure I-7). Il est interprété comme celui d'un ion d^4 en site octaédrique distordu (élongation axiale) de haut spin. Le coefficient d'extinction molaire et la position des pics pourraient dépendre de la composition (Figure I-7 à droite).

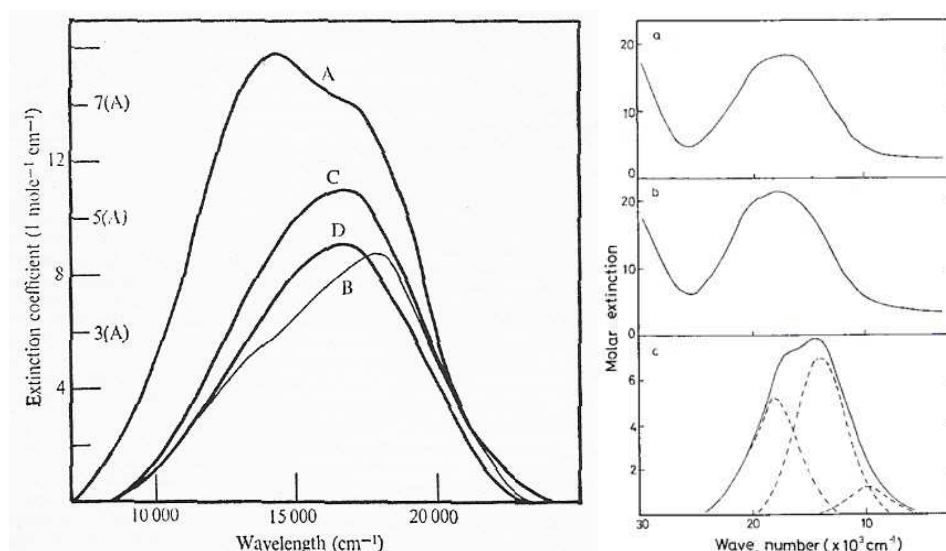


Figure I-7 (à gauche, d'après Paul 1974) Spectres d'absorption optique de Cr^{II} dans différents verres (A : $15\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$; B : $45\text{CaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$; C : $33\text{CaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-57\text{SiO}_2$; D : $33\text{CaO}-7\text{MgO}-60\text{SiO}_2$). Les spectres sont présentés après soustraction de la contribution du Cr^{III} . (à droite, d'après Iwamoto et Makino 1980) Spectres d'absorption optique des ions chrome dans des verres silicatés sodiques contenant 0,5 % mol Cr_2O_3 obtenus sous atmosphère de CO : a) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$, b) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/9$, c) $15\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$ (repris de Paul 1974).

Plus récemment (Berry et al. 2003b ; Berry et O'Neill 2004 ; Berry et al. 2006), l'évolution du seuil d'absorption X (XANES) a été étudiée en fonction de l'équilibre $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$. L'existence d'un épaulement important sur le seuil d'absorption, relié à une distortion Jahn-Teller du site octaédrique du Cr^{II} , permet de proposer un dosage de la proportion respective des deux degrés d'oxydation II et III.

Enfin, signalons que l'étude du Cr^{II} a été également abordée par XPS¹⁵ (Brow 1987). Cette technique de surface est sensible aux différents degrés d'oxydation d'un élément et peut permettre leur dosage.

I.3.2.2. Le Cr^{IV}

Le Cr^{IV} n'est rencontré que dans quelques compositions bien particulières de verres : des aluminates (Hömmrich et al. 1994 ; Wu et al. 1996 ; Munin et al. 1997 ; Choi et al. 2000), des gallates (Murata et al. 1998) et des alumino-silicates (Murata et al. 1997 ; Feng et Tanabe 2002 ; Batchelor et al. 2003). L'origine de cet état d'oxydation a été attribuée, à la suite d'études par RPE, à la présence de radicaux superoxydes (O_2^-) et de liaisons peroxydes ($-\text{O}-\text{O}-$) qui oxyderaient le Cr^{III} (Murata et al. 1997). Le Cr^{IV} est souvent associé au Cr^{VI} , sauf si des précautions particulières d'atmosphère inerte ont été prises (Munin et al. 1997). On trouve également du Cr^{IV} dans les verres de silice (Fritsch 1985) où sa solubilité est très faible. Elle est améliorée dans les préformes de fibres optiques par l'emploi de codopants Al ou Ge (Felice et al. 2000). En fonction de la composition, le Cr^{IV} est souvent en équilibre avec le Cr^{III} . Une détermination de la quantité de Cr^{III} et Cr^{IV} a été proposée par RPE (Felice et al. 2001).

Le spectre d'absorption comporte une bande dans le visible et le proche infrarouge, mais elle diffère beaucoup suivant que l'on se trouve dans un aluminat (Figure I-8 à gauche) ou un verre de silice (Figure I-8 à droite). La couleur perçue n'est d'ailleurs pas la même : vert profond pour les verres d'aluminates (où l'on a oxydation partielle en Cr^{VI}) et bleu clair pour les verres de silice pure.

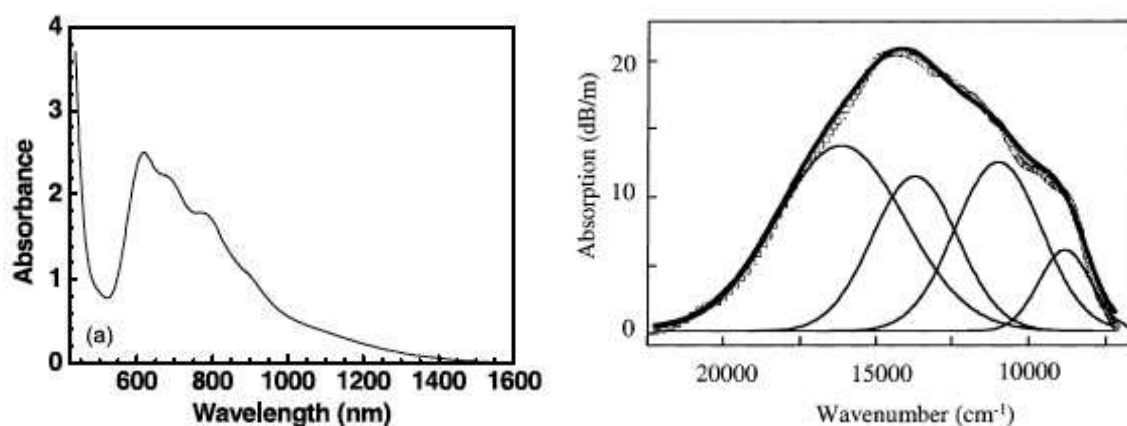


Figure I-8 (à gauche) Spectre d'absorption optique du Cr^{IV} (et Cr^{VI}) dans un verre $66\text{CaO}-29\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2-0,1\text{Cr}_2\text{O}_3$. D'après Feng et Tanabe (2002). (à droite) Spectre d'absorption corrigé du fond de la fibre dopée au Cr et codopée Al (cercles) ; ajustement (trait plein épais) et sa décomposition en quatre gaussiennes correspondant au Cr^{4+} (trait plein fin). D'après Felice et al. (2001)

D'après la déconvolution du spectre d'absorption optique dans la silice codopée qui a été proposée (Figure I-8 à droite), le site du Cr^{IV} est interprété comme tétraédrique distordu (Felice et al. 2000). Ce site est très distribué, comme le montre la forte dépendance de la

¹⁵ X-ray Photoelectron Spectroscopy

luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La décroissance rapide aux temps courts (décroissance non exponentielle) pourrait indiquer la présence d'agrégats de Cr^{IV} (Dussardier et al. 2002a).

I.3.2.3. Le Cr^{V}

Le Cr^{V} est une espèce toujours mineure, présente conjointement au Cr^{VI} . Sa présence est détectée sans ambiguïté par la RPE (Iwamoto et Makino 1980). Il se forme à haute température dans les verres sodo-calciques, par médiamutation (rétrodismutation) de Cr^{III} et Cr^{VI} . La dismutation du Cr^{V} a lieu lors du refroidissement, mais cette réaction rédox est figée en dessous de T_g environ. C'est pourquoi du Cr^{V} est observé à température ambiante, si le refroidissement a été suffisamment rapide. Sa proportion a été quantifiée par RPE. Elle représente moins de 10 % de la quantité de Cr^{VI} déterminée par spectrométrie d'absorption optique (Gödeke et al. 2001).

Le Cr^{V} a aussi été étudié par spectrométrie d'absorption optique dans des verres de silice préparés par voie sol-gel (Herren et al. 1994), auxquels il donne une couleur jaune. Son spectre consiste en deux bandes d'absorption vers $22\,730$ et $28\,570\text{ cm}^{-1}$. Cet ion d¹ occuperait un site octaédrique. Dans d'autres verres de silice préparés dans une voie similaire (Koepke et al. 2002), les deux bandes sont décalées à plus basse énergie, soit à $21\,500\text{ cm}^{-1}$ et à environ $25\,000\text{ cm}^{-1}$ (Figure I-9). Les auteurs estiment que le site octaédrique est fortement distordu par effet Jahn-Teller. Dans certains gels de silice (Donatti et al. 2003) le Cr^{V} a été obtenu après traitement thermique et il se manifeste par des bandes à environ $22\,220\text{ cm}^{-1}$ et $28\,570\text{ cm}^{-1}$. La proportion de Cr^{V} augmente avec la température du traitement (Thomas et al. 2003).

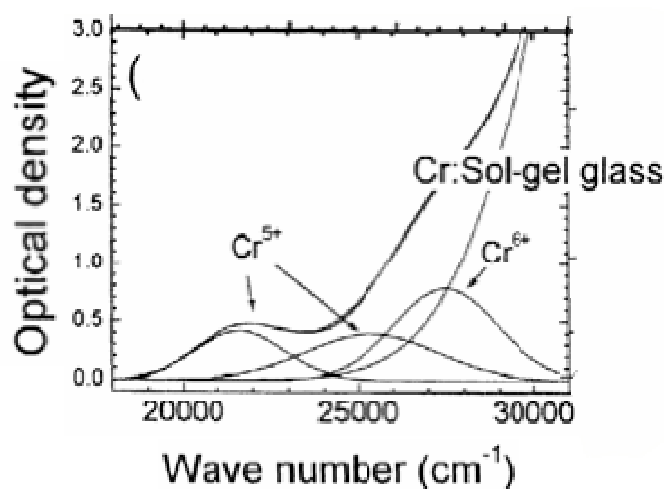


Figure I-9 Spectre d'absorption optique d'un verre préparé par voie sol-gel et présentant du chrome sous forme de Cr^{V} et de Cr^{VI} (d'après Koepke et al. 2002).

Dans la mesure où ses bandes d'absorption optique sont situées à des positions voisines de celles du Cr^{VI} et du Cr^{III} , il n'est pas surprenant que le Cr^{V} ne soit jamais détecté par absorption optique dans les verres silicatés, où il n'est présent qu'en très faible quantité. Il a cependant été proposé (Casalboni et al. 1996) de l'inclure dans la déconvolution du spectre d'un verre silicaté fortement « oxydé » (c'est-à-dire contenant une forte proportion de Cr^{VI} , à environ $21\,620\text{ cm}^{-1}$ (soit à proximité de la bande du Cr^{III} la plus haute en énergie).

I.3.2.4. Le Cr^{VI}

Le Cr^{VI} donne lieu généralement à une bande très intense dans le spectre d'absorption optique, vers $27\,500\text{ cm}^{-1}$ (qui donne une couleur jaune aux verres contenant aussi du Cr^{III}). En

réalité, une deuxième bande existe à plus haute énergie. Mais dans les verres silicatés, elle est le plus souvent masquée par la diffusion ou les bandes de transfert de charge dues à la présence de fer en impureté (Wong et Angell 1976). Elle a par contre été étudiée dans les borates (Paul et Douglas 1967 ; Paul et Douglas 1968). Dans les silicates, le site du Cr^{VI} est interprété, notamment par comparaison aux spectres obtenus en solution aqueuse, comme celui d'un groupement chromate $[\text{CrO}_4]^{2-}$. Dans les verres boratés, il serait en équilibre avec un groupement « borochromate » $[\text{CrO}_3\text{-O-B}(\text{O}_{1/2})_2]^-$.

L'intensité très forte de la bande d'absorption dans le proche UV (de l'ordre de $4\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, voir Villain et al. 2007 par exemple) est à mettre en relation avec l'absence de centre de symétrie dans le site du Cr^{VI} , contrairement à celui du Cr^{III} (intensité de l'ordre de $20\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La bande se déplace vers les basses énergies à haute température, tandis que son intensité diminue (Gödeke et al. 2001).

Le Cr^{VI} est aisément détecté par absorption X (XANES) au seuil K. En effet, l'absence de centre de symétrie dans le site tétraédrique du Cr^{VI} permet une forte absorption au niveau de la région du préseuil. L'intensité normalisée du « prépic » est proche de 1, soit environ 20 fois plus que pour les « prépics » de Cr^{III} (Villain et al. 2007). La présence de ce « prépic » a été beaucoup utilisée pour doser le Cr^{VI} dans divers systèmes d'intérêt environnemental (Manceau et Charlet 1992 ; Bajt et al. 1993 ; Peterson et Gordon E. Brown 1997 ; Arcon et al. 1998 ; Huggins et al. 1999 ; Shaffer et al. 2001 ; Parsons et al. 2002 ; Pantelouris et al. 2004 ; Sawalha et al. 2005 ; Chaurand 2006), avec différentes méthodes (intensité du prépic ou aire). Toutefois, les spectres XANES de verres au Cr sont très rares (Choi et al. 2000).

L'équilibre entre le Cr^{III} et le Cr^{VI} dépend de :

- la composition globale du verre et notamment de sa basicité (Murata et al. 1997 ; Abdelouhab 2005) ;
- l'atmosphère de synthèse (Iwamoto et Makino 1980). En particulier, sous atmosphère standard ($P(\text{O}_2) = 0,21\text{ atm}$), le Cr^{III} est toujours partiellement oxydé en Cr^{VI} dans les verres silicatés et boratés (Bamford 1962).
- de la présence d'autres couples rédox présents dans le verre fondu comme $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ notamment, (Nölle 1998). De l'arsenic peut être ainsi introduit volontairement dans le verre, en tant qu'agent « affinant » pour favoriser le degré III (Andrews et al. 1981).
- de la température. Si le refroidissement ou la montée en température est suffisamment lent (Gödeke et al. 2001), il peut y avoir respectivement dismutation de Cr^{V} en Cr^{III} et Cr^{VI} ou médiamutation (rétrodismutation). Dans le cas des couples $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ et $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$, il a été montré que l'équilibre redox dans le verre est conservé jusqu'à 600°C environ, mais qu'au-delà se produit une oxydation du Cr et une réduction du Mn (Kido et al. 2005). En dessous de 600°C , la réaction redox est figée. Dans le cas des couples $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$, ceci explique que la teneur en Cr^{VI} soit nulle après refroidissement, si le verre est suffisamment oxydé et contient suffisamment de fer (en fait, la réaction est même complète avant que la température descende à celle de la transition vitreuse). La possibilité de réduire ainsi le Cr^{VI} est évidemment d'un grand intérêt pour les applications industrielles (Chopin et al. 2002), comme on le voit dans le verre de Champagne (Figure I-5).

I.3.2.5. Conclusion sur les degrés d'oxydation du chrome dans les verres

Le chrome est donc présent sous différents degrés d'oxydation dans les verres, en fonction de leur composition et des conditions de leur synthèse. Le chrome au degré III sera l'objet principal de cette thèse, en raison de son importance dans les applications technologiques et industrielles et de la possibilité de l'obtenir sous ce seul degré d'oxydation (et non en équilibre avec un autre degré). Ses propriétés spectroscopiques dépendant de la composition du verre, il offre de plus la possibilité d'une étude en relation avec la structure globale du verre.

I.3.3. La structure locale autour du Cr^{III} dans les verres

Les informations sur la structure locale autour du chrome (III) dans les verres ont été apportées par les techniques spectroscopiques (absorption optique ou X) ou la RPE. Etant donné les propriétés et l'utilisation du chrome en tant qu'agent colorant, la spectroscopie d'absorption optique est une technique naturelle d'étude des verres au chrome. Elle permet de faire le lien entre la structure (locale) et une propriété d'intérêt majeur, la couleur, qui dépend fortement de la composition du verre (Figure I-10). La théorie du champ cristallin est un élément clé de son interprétation.

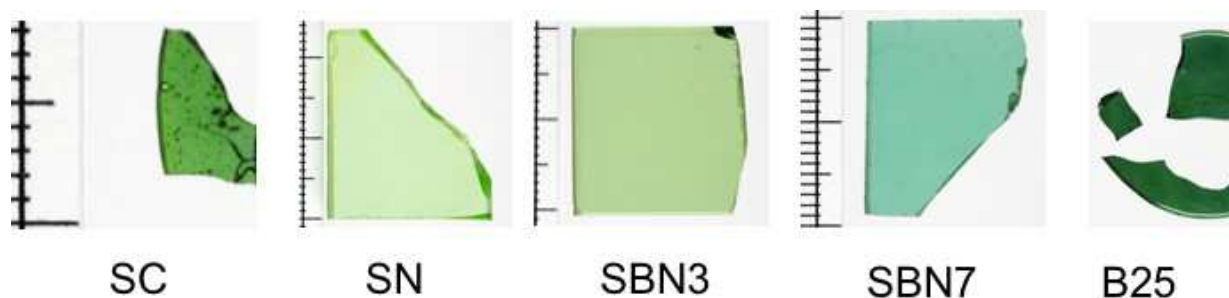


Figure I-10 Variation de couleur de verres au Cr^{III} suivant la composition : verres silicatés (SC et SN), verres borosilicatés (SBN3 et SBN7) et verre boraté (B25). Les compositions sont indiquées plus loin (II.1).

I.3.3.1. La théorie du champ cristallin

Ce modèle simple (Bethe et Van Vleck-1929) permet d'expliquer les propriétés des complexes de métaux de transition (Huheey et al. 1993 ; Atkins et Shriver 2001), qu'ils soient en solution, dans une structure cristallin ou dans un verre¹⁶. Il repose sur une approche purement électrostatique des interactions métal-ligands. Les hypothèses sont les suivantes :

- les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles ou à des dipôles. La symétrie du champ extérieur agissant sur le cation métallique dépend de la disposition de ces ligands autour de l'atome central, autrement dit du polyèdre de coordination.
- l'interaction métal-ligand étant purement électrostatique, il n'y a pas de mise en commun des électrons, et les seuls électrons à envisager sont donc les électrons d de l'ion de transition.

Les orbitales atomiques d non perturbées présentent une dégénérescence 5. Si on les place dans un champ à symétrie sphérique, elles sont déstabilisées par répulsion électrostatique entre les électrons d et ceux des ligands, mais conservent leur dégénérescence. La situation change lorsque les orbitales sont placées dans le champ de ligands, dont la symétrie est inférieure : il y a levée partielle de dégénérescence. Si l'on se place dans le cas d'une symétrie octaédrique (cas de l'ion Cr^{3+}), 3 orbitales notées t_{2g} sont stabilisées, tandis que 2 orbitales notées e_g sont déstabilisées. Δ_o est l'écart énergétique (énergie de dédoublement, ou éclatement du champ cristallin) entre ces niveaux. Le barycentre des énergies des niveaux est conservé lors du passage du champ sphérique au champ octaédrique.

Dans le cas du Cr (III), de configuration $3d^3$, on obtient la configuration suivante donnée dans la Figure I-11.

¹⁶ Contrairement à ce que pourrait laisser croire le terme « cristallin ».

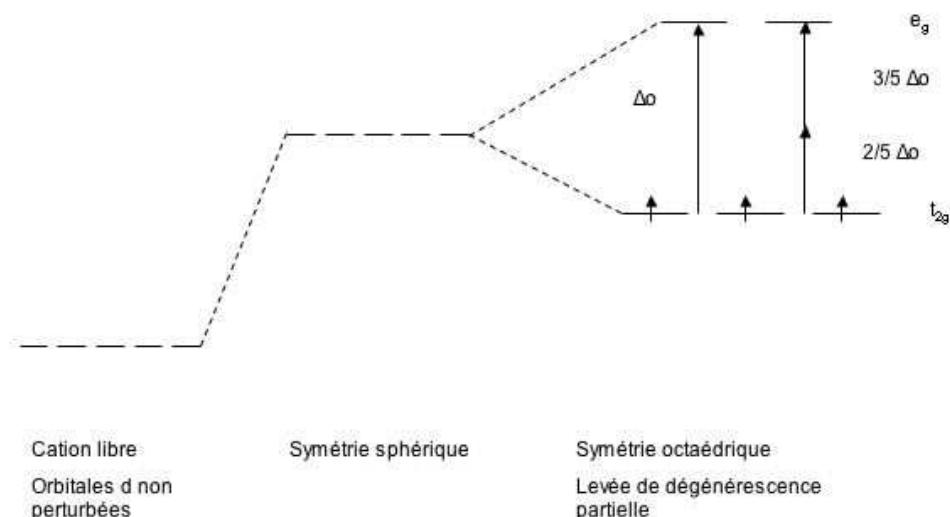


Figure I-11 Diagramme montrant l'effet du champ cristallin créé par les ligands sur l'énergie des orbitales d du cation central (cas de la symétrie octaédrique)

Dans un modèle de charges ponctuelles, il est possible de calculer la valeur du champ cristallin en fonction de la distance R métal-ligand (Cr-O), de la charge Ze des ligands et de la valeur moyenne de la puissance quatre de la distance r des orbitales 3d par rapport au noyau (Burns 1993).

En symétrie octaédrique, Δ_o vaut ainsi : $\Delta_o = \frac{5Ze^2}{3R^5} \langle r^4 \rangle$

Il est souvent considéré que la charge et la délocalisation des orbitales sont constantes, de sorte que $\Delta_o \propto \frac{1}{R^5}$. Cette approximation a notamment été utilisée pour interpréter l'évolution des spectres d'absorption optique du Cr^{3+} avec la température dans les minéraux (Taran et al. 1994) et les verres (Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a). Elle a également permis d'interpréter l'évolution des spectres avec la pression, dans les minéraux (Langer et al. 1997). La validité de cette relation lorsque l'on compare différents minéraux a longuement été discutée (Juhin 2008). La variation en $1/R^5$ ne permet pas d'expliquer entièrement les variations de champ cristallin, pour lesquelles il faut également prendre en compte la covalence de la liaison.

I.3.3.2. Informations apportées par la spectroscopie d'absorption optique sur le Cr^{3+} dans les verres

Les premières études ont mis tôt en évidence les caractéristiques spectroscopiques du Cr^{3+} dans les verres et les ont interprétées par la théorie du champ cristallin (Bamford 1962). Le spectre optique est composé de deux bandes larges situées dans le visible (Figure I-12). La présence de ces deux bandes et leur position indiquent que le Cr^{III} est situé dans un site de symétrie octaédrique (Annexe V). Des structures additionnelles sont clairement visibles sur la bande de champ cristallin (bande principale vers $15\,000\text{ cm}^{-1}$) et sont aussi présentes sur celle à haute énergie (bande principale vers $22\,500\text{ cm}^{-1}$).

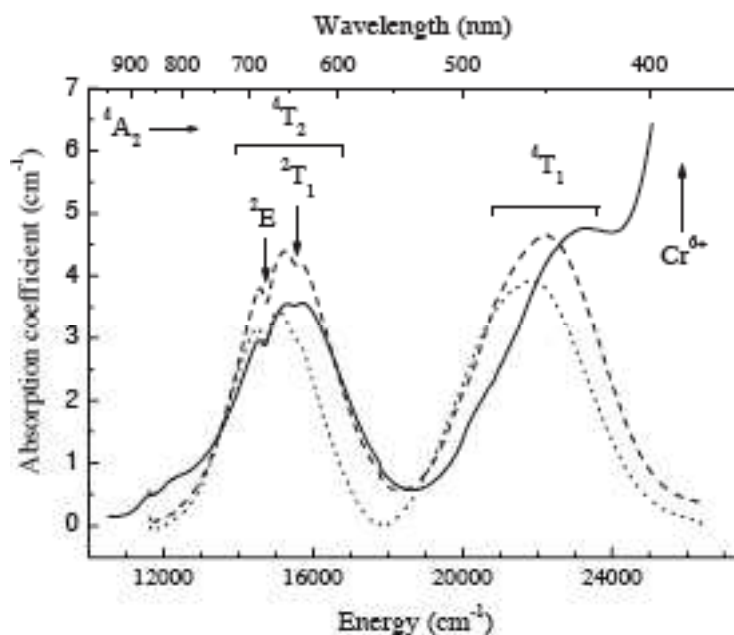


Figure I-12 Spectres d'absorption optique (enregistrés à 13 K) de trois verres de disilicate d'alcalin (trait solide : Li ; tiret : Na ; point : K). D'après Rodriguez-Mendoza et al. (2004).

Champ cristallin

La valeur du champ cristallin¹⁷ Δ_o est le paramètre issu de l'ajustement des spectres d'absorption optique qui a été le plus étudié. D'un point de vue pratique, c'est en effet le plus aisé à obtenir et certainement celui pour lequel l'incertitude est la plus faible. Du point de vue de l'interprétation, il paraît très intéressant, notamment par l'éventuelle possibilité de le relier à la variation de la distance Cr-O selon les systèmes et surtout à la variation de la température, pour un système donné (Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a).

Dans les verres, Δ_o varie en premier lieu en fonction de l'anion et du formateur de réseau, dans le sens : phosphates < silicates, fluorures, fluorophosphates < borates (Tischer 1968 ; Andrews et al. 1981). Le remplacement progressif de l'anion dans le réseau, et donc du ligand dans la sphère de coordination du chrome III a été mis en évidence de manière spectaculaire par l'évolution du champ cristallin (et des autres paramètres spectroscopiques, comme les structures additionnelles ou « creux d'interférence ») dans des verres de fluorochloro- et fluorobromozirconates (Bunuel et al. 1998), au fur et à mesure du remplacement du F par le Cl ou le Br.

A l'intérieur de cette classification suivant le formateur de réseau, des variations de Δ_o sont aussi observées, en relation avec le changement de cation modificateur, notamment dans les verres silicatés (Tischer 1968). Cette évolution n'a cependant guère été étudiée ni interprétée. De plus, la comparaison de données issues de sources différentes s'avère délicate. L'écart entre les sources est en effet du même ordre de grandeur que les variations en fonction du cation modificateur (Figure I-13) et l'incertitude n'est quasiment jamais indiquée.

¹⁷ « intensité du champ cristallin » ou « éclatement du champ cristallin » ou de manière un peu abusive simplement « champ cristallin »

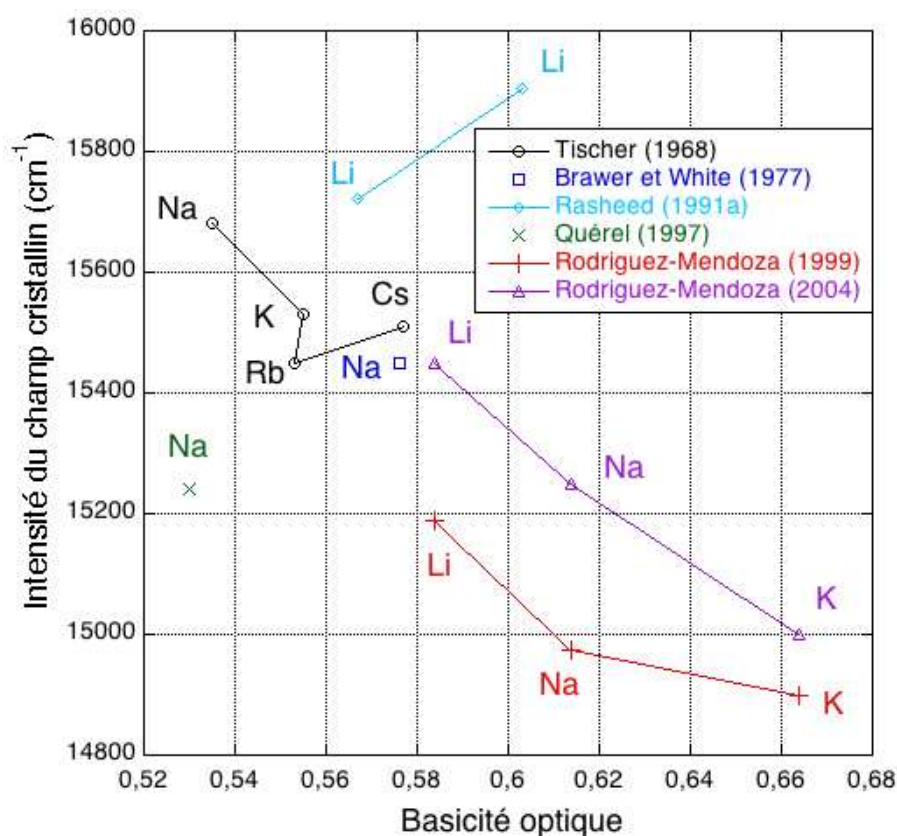


Figure I-13 Valeurs du champ cristallin Δ_o en fonction de la basicité optique (calculée selon Duffy) dans des verres de silicate d'alcalin. D'après Tischer (1968), Brawer et White (1977), Rasheed et al. (1991a), Quérel (1997), Rodriguez-Mendoza et al. (1999 et 2004).

A titre d'exemple, Tischer (1968) a déterminé un champ cristallin de $15\,680\text{ cm}^{-1}$ dans un verre silicaté à 14,8 % de Na_2O (et 2 % de Cr_2O_3) alors que Quérel (1998) a obtenu une valeur de seulement $15\,240\text{ cm}^{-1}$ dans un verre silicaté à 14 % de Na_2O (et 0,5% de Cr_2O_3). Or, Tischer détermine une diminution de seulement 230 cm^{-1} en remplaçant le Na par le Rb. Cette variation due à la composition du verre (pour un auteur donné) est donc inférieure à la différence entre deux auteurs (pour une composition donnée). De même, pour un verre silicaté à 25 % de Na_2O , Brawer et White (1977) avaient proposé un champ cristallin de $15\,240\text{ cm}^{-1}$ alors que Tischer (1968) avait déterminé une valeur de $15\,645\text{ cm}^{-1}$ (pour 26,2 % de Na_2O). Là encore, la différence entre les valeurs de Δ_o proposées par différents auteurs pour des compositions similaires est supérieure aux variations en fonction de la composition.

Il est important de déterminer de manière plus fiable la valeur du champ cristallin dans les verres et d'étudier si elle dépend de la concentration en chrome (ce qui expliquerait alors certaines des différences observées). La forte variation des valeurs de Δ_o en fonction des auteurs peut venir des choix à effectuer lors de l'ajustement de la bande de champ cristallin¹⁸. La façon de modéliser et ôter le fond du spectre (dû aux phénomènes de réflexion et de diffusion, Annexe IV) représente par ailleurs une source d'erreur. Une différence d'étalonnage des spectrophotomètres pourrait également constituer un élément d'explication des différences flagrantes entre les références. Enfin, l'absence de vérification de la composition de l'échantillon (tant pour les éléments majeurs que pour le chrome) expliquerait aussi que les

¹⁸ Seules les publications antérieures à 1962 environ se limitent à la valeur de la position apparente des bandes. Les valeurs de Δ_o dans les autres publications sont issues d'un ajustement du spectre d'absorption.

données proposées, même pour des systèmes en apparence extrêmement voisins, ne paraissent pas concordantes.

Une distribution de champ cristallin a été mise en évidence à partir de l'évolution de Δ_o avec la température (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). Elle reflète l'existence d'une distribution de site du Cr^{III} dans le verre.

Paramètres de Racah

Le paramètre de Racah B a également été souvent calculé dans la littérature, généralement à partir des positions des deux bandes principales d'absorption (formule donnée dans l'Annexe V). Mais B a aussi pu être simplement lu à partir du diagramme de Tanabe-Sugano (Landry et al. 1967) ou calculé par résolution d'un système d'équation correspondant au moins à 3 bandes (Adam et al. 1990). Dans les verres, la valeur de B est inférieure à celle de l'ion libre en phase gazeuse, soit 918 cm^{-1} (Tischer 1968 ; Burns 1993 ; Rodriguez-Mendoza et al. 2004) ou $1\,030 \text{ cm}^{-1}$ (Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a). Comme pour Δ_o , des variations de B sont constatées entre les verres de différentes compositions, mais également entre des verres de composition similaire, selon les auteurs. Un assez grand nombre de valeurs sont d'ailleurs sujettes à caution, à cause de la présence de Cr^{VI} ou d'un phénomène de diffusion, qui augmente fortement l'incertitude sur la position de la bande à haute énergie et donc sur la valeur de B.

La valeur du paramètre de Racah C n'est que très rarement déterminée. Quand c'est le cas, le modèle retenu (utilisant notamment les positions apparentes des transitions interdites) rend les valeurs proposées fort sujettes à caution à cause de l'oxydation des échantillons (Casalboni et al. 1996). Le paramètre C vaut $3\,850 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion libre (Burns 1993). Il ne sera pas davantage discuté ici.

Largeur et intensité des bandes

La largeur de bande (Henderson et Imbusch 1989) a été rarement mesurée dans les verres (aussi bien d'ailleurs que dans les cristaux). De plus, il n'est pas toujours possible de relever soi-même la largeur des bandes à partir des spectres de la littérature, à cause de la taille ou de la qualité des graphiques, ou tout simplement en raison de leur absence. Il arrive aussi que les spectres, tronqués, ne montrent pas le pied de bande (Lempicki et al. 1980). La largeur des bandes s'explique dans le cas général par la présence de niveaux vibrationnels (Henderson et Imbusch 1989). Elle augmente avec la température. Dans le cas des verres en particulier, elle est aussi due à la distribution ou à la distorsion du site du Cr.

L'intensité, tout comme la largeur de bande, a été peu discutée dans les verres. Le coefficient d'extinction molaire ϵ y est de l'ordre de $20 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Il y a peu de données disponibles à ce sujet, à l'exception notable des premières études, qui cherchaient à déterminer les proportions de Cr^{III} et Cr^{VI} à partir des coefficients d'extinction molaires. Mais dans maintes études plus récentes, aucune valeur de ϵ n'est indiquée et il peut même s'avérer impossible de les retrouver, puisque les spectres d'absorption sont figurés en unités arbitraires, ou bien seule la concentration nominale (et non mesurée) en Cr est indiquée. La concentration est parfois même totalement absente ! Le calcul (et l'interprétation quantitative) de l'intensité des spectres d'absorption optique est un problème qui ne se restreint pas au cas des verres (il s'étend aux solutions ou aux cristaux). En effet, l'intensité associée à une transition dipolaire électrique $d \rightarrow d$ est nulle (orbitales centrosymétriques). Seuls quelques éléments de réponse permettent pour l'instant d'expliquer l'intensité non nulle des bandes observées (Annexe V).

Structures additionnelles

Les structures additionnelles sur les deux bandes principales, qui ont des formes et des intensités très variables suivant les verres considérés (Figure I-14) forment un sujet quasiment à part au sein de la littérature, objet de controverses passionnées (Annexe V). L'intérêt qui a été porté aux structures additionnelles dues au Cr^{III} dans les verres provient certainement de leur intensité inhabituellement élevée (tout au moins pour certaines compositions), par rapport aux cristaux.

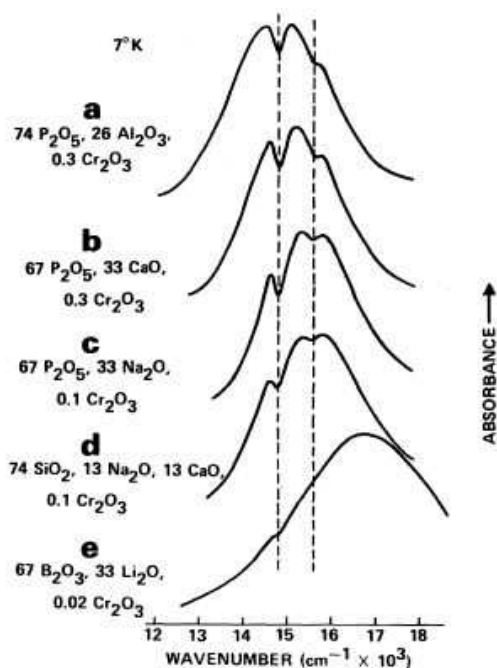


Figure I-14 Spectres d'absorption de verres dopés au Cr^{3+} à la température de l'hélium liquide (les spectres à température ambiante sont similaires). Les compositions des verres sont en pourcentage molaire (Lempicki et al. 1980).

Les études sur les structures additionnelles (ou « creux d'interférence » ou encore « dips ») ont porté en premier lieu sur la compréhension de leur existence et de leur forme. Leur variation (notamment au point de vue de l'amplitude) en fonction de la composition du verre reste en revanche très mal comprise. De plus, le flou des références sur la façon de les extraire rend les comparaisons difficiles.

I.3.3.3. Apport des autres spectroscopies

La RPE, par sa sensibilité aux entités paramagnétiques, est une technique de choix pour étudier le Cr^{3+} (de spin $S=3/2$) dans les solides. Dans des verres de silicate de calcium et magnésium (Schreiber et Haskin 1976), un signal faible et asymétrique à $g = 5,25$ a été attribué à des ions Cr^{III} en site octaédrique et isolés (ce signal permet d'ailleurs un dosage des ions Cr^{III}). Indépendamment du signal fin et intense à $g = 1,98$ observé en cas de présence de Cr^{V} (ce qui n'est pas le cas ici), un signal large, intense et symétrique à $g = 1,98$ apparaît à concentration élevée en chrome (mais celle-ci n'est pas précisée). Ce signal est attribué à des paires Cr-Cr couplées par interaction d'échange. Ces interprétations suivent celles qui avaient été proposées dans des verres de phosphates (Landry et al. 1967 ; Fournier et Landry 1971). Schreiber et Haskin estiment néanmoins que, même aux concentrations totales en Cr les plus élevées (soit environ 0,5 % mol Cr_2O_3), la concentration des paires Cr-Cr reste négligeable devant celle des Cr^{3+} isolés. Dans des verres silicatés sodiques, Iwamoto et Makino (1980)

attribuent le signal à $g = 5,25$ à des ions Cr^{3+} isolés, dans un champ orthorhombique (mélange de deux doublets avec $M_s = \pm 1/2$ et $M_s = \pm 3/2$), plutôt qu'à un éclatement du doublet à $M_s = \pm 1/2$. Un signal à $g = 2,3$ est visible sur quelques spectres, notamment à très basse concentration en Cr (0,005 %). Cette structure est attribuée à des paires de Cr^{3+} « faiblement couplés », tandis que la résonance large à $g = 2,0$ serait due à des ions « fortement couplés ». La majorité des spectres (sauf ceux présentant une résonance à $g = 2,3$) ressemblent à ceux présentés ici. La concentration maximale étudiée est seulement de 0,5 % de Cr_2O_3 (nominal). Une seule étude (Casalboni et al. 1996) concerne des verres binaires silicatés à des concentrations élevées comparables aux concentrations maximales étudiées ici (1 et 3 % nominal en Cr_2O_3), mais aucune interprétation des spectres n'est proposée.

Les interprétations du signal à $g = 2$ qui ont été proposées dans les verres sont souvent rendues délicates par la présence de chrome sous un autre degré d'oxydation : Cr^{V} (Iwamoto et Makino 1980), voire Cr^{IV} dans les verres de silice (Felice et al. 2001). L'effet de la concentration en chrome sur le signal à $g = 2$ demeure mal compris.

L'absorption X est une autre technique de choix pour étudier la structure locale autour du Cr^{3+} . Elle a pourtant été peu utilisée jusqu'à présent dans les verres, que ce soit pour la partie XANES (Choi et al. 2000 ; Hrm et al. 2006) ou pour l'EXAFS (Hollis et al. 1997 ; Choi et al. 2000). Choi et al. proposent une distance Cr-O de 1,96 Å dans un verre silicaté sodocalcique, intermédiaire entre les deux distances Cr-O rencontrées dans $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (1,93 et 2,08 Å). Mais la présence de Cr^{VI} d'après les spectres optique et XANES entraîne une erreur sur cette valeur. Aucune information sur l'environnement du Cr^{III} au-delà de la première couche n'est par ailleurs disponible. Dans des verres d'alumino-silicate de sodium, la présence de seconds voisins a été détectée, mais leur nature n'a pas été élucidée (Hollis et al. 1997). De plus, les distances Cr-O indiquées dans cette publication sont extrêmement faibles (de l'ordre de 1,6 Å) et pourraient correspondre à du chrome sous un autre degré d'oxydation (Cr^{VI})¹⁹.

I.3.4. Bilan sur la structure locale autour du chrome dans les verres

Le chrome est un élément de transition très utilisé dans les verres. Par rapport aux autres éléments de transition, sa faible solubilité, le nombre de ses degrés d'oxydation et l'absence de changement de coordinence constituent des caractéristiques assez originales. Sa solubilité est ainsi de l'ordre du pourcent dans les verres silicatés, alors qu'elle monte à plusieurs dizaines de pourcents pour le fer. Il est présent sous la forme de cinq degrés d'oxydation dans les verres (suivant la composition et les conditions de synthèse) mais il ne possède qu'une seule coordinence pour chacun de ces degrés d'oxydation (6 pour le Cr^{III}).

Malgré l'importance technologique, industrielle et même géologique du chrome dans les verres et la relative abondance des publications sur le sujet, sa structure locale demeure largement méconnue. Par exemple, la distance Cr-O n'est pas connue. La variation de l'environnement du Cr^{III} en fonction du système vitreux considéré et la relation avec les propriétés (couleur, solubilité et de nucléation) ne sont pas bien comprises. De plus, la possibilité d'utiliser cet élément de transition comme sonde locale de la structure des verres n'a pas encore été véritablement envisagée.

¹⁹ Le spectre XANES ne semble toutefois pas montrer la présence de Cr^{VI} .

Chapitre II. Méthodes expérimentales

II.1. Elaboration des échantillons

Dans le cadre de cette étude, des verres de composition très différente ont été synthétisés (silicates d'alcalins et alcalino-terreux divers, borates, borosilicates). Les conditions d'élaboration des échantillons ont donc été très différentes. De plus, le dopage au chrome est en lui-même une opération délicate, surtout si l'on veut contrôler le degré d'oxydation. Les échantillons utilisés au cours de cette thèse ont deux origines : échantillons fabriqués à l'IMPMC, échantillons fabriqués au service Elaboration de Saint-Gobain Recherche (SGR).

II.1.1. Echantillons élaborés au laboratoire

Ces échantillons ont été fabriqués à l'IMPMC. Des verres non dopés sont d'abord synthétisés, dans lesquels le chrome est ensuite dissous.

Synthèse des verres « blancs »

Dans le langage verrier, les verres « blancs » désignent les verres incolores et transparents, c'est-à-dire exempts d'éléments colorants ou de défauts (bulles, inhomogénéités). Les réactifs utilisés pour les synthèses sont des oxydes (de Si, Al, Mg), des carbonates (d'alcalins et alcalino-terreux, sauf Mg) ou des acides (H_3BO_3). Ils sont de qualité « reagent grade » ou « analytique ». Généralement, une quantité de 10°g de verre blanc est synthétisée pour chaque composition.

Avant la synthèse, les poudres de réactifs sont séchées au four pendant plusieurs heures, afin de les déshydrater. Les températures de séchage (1 000°C pour la silice, 100°C pour l'acide borique et 350°C pour les autres réactifs) sont choisies afin de ne pas enlever l'eau de constitution (pour H_3BO_3) ni décarbonater. La quantité de matière de chaque réactif est en effet choisie par pesée après l'opération de séchage.

L'étape suivante est la décarbonatation. Celle-ci est menée entre 700°C et 900°C, pendant plusieurs heures (typiquement une nuit). Elle consiste à provoquer la décomposition des carbonates et le dégagement du CO_2 , ce qui permet d'obtenir les oxydes correspondants. L'efficacité du chauffage est contrôlée par suivi de l'évolution de la masse du creuset.

La synthèse proprement dite débute par une première fusion à haute température des poudres de réactifs dans un creuset en platine. La durée de la fusion dépend du système considéré. Elle est de 1 heure pour les verres silicatés. Les verres boratés alcalins sont laissés seulement ¼ d'heure dans le four, car ils sont très fluides. De plus, ceci limite les risques d'évaporation de ces éléments légers et donc d'altération de la composition. La température est souvent augmentée de 50°C en fin de fusion, afin de diminuer la viscosité du mélange et d'augmenter la vitesse de trempe.

La trempe s'effectue dans un cristalliseur de grandes dimensions rempli d'eau. Elle dure plusieurs secondes.

Le solide obtenu est contrôlé à l'œil et à la loupe binoculaire. S'il est cristallisé, il est refondu et la trempe est recommencée (plus rapidement, ou à partir d'une plus haute température).

Le verre est broyé en mortier d'agate. Cette étape est réalisée pour assurer une meilleure homogénéité du verre et réduire la dimension des éventuels « infondus » afin de faciliter leur fusion complète lors de la seconde fusion. Celle-ci a lieu dans les mêmes conditions de température et de durée que la première fusion. Elle est à nouveau suivie d'une trempe. Il est alors particulièrement important de vérifier que le solide obtenu après cette dernière étape de la synthèse est bien un verre. Une observation au microscope polarisé est souvent pertinente. Une ultime vérification est possible par DRX.

Dopage au chrome

Le Cr est introduit en tant qu'oxyde $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (eskolaïte, disponible sous forme de poudre verte de grain très fin). L'oxyde de Cr est mélangé en quantité adéquate à quelques grammes de verre blanc afin d'atteindre la concentration désirée (généralement 0,5% molaire). Les difficultés sont de deux natures :

- la faible solubilité du chrome dans le verre, qui dépend de sa composition (la limite est généralement supérieure à 0,5 %, mais toujours inférieure à 2 %).
- le degré d'oxydation du chrome. Dans les conditions habituelles de synthèse (composition, atmosphère du four, température), deux degrés d'oxydation sont : le degré III (Cr^{3+}) et le degré VI (désigné habituellement sous le nom de chromate). Or le plus souvent, seul le Cr^{3+} est souhaité.

Différents protocoles ont été essayés afin de dissoudre le chrome dans le verre blanc, au degré d'oxydation voulu. Afin de conserver au chrome le degré d'oxydation III, deux méthodes sont a priori envisageables :

- contrôle de l'atmosphère de synthèse, soit par utilisation d'un four sous atmosphère « inerte » (azote), probablement insuffisante, soit sous atmosphère contrôlée (équilibre CO/CO_2). Dans ce dernier cas, la fugacité du dioxygène est parfaitement contrôlée, mais la taille des échantillons est très réduite (pas plus de quelques centaines de milligrammes) ce qui en limite les possibilités d'étude.

- utilisation d'un agent « réducteur » tel que le carbone. Celui-ci va, en consommant de l'oxygène lors de son oxydation, permettre de maintenir le chrome au degré III. L'utilisation du carbone peut être conjointe à celle du sulfate. Les deux forment alors un couple « affinant » qui est utilisé pour générer des gaz au sein du verre par des réactions d'oxydo-réduction et éviter ainsi la formation de bulles. Cette méthode a été utilisée pour les échantillons élaborés à Saint-Gobain-Recherche (II.1.2).

Compte tenu des besoins en quantité de matière (pour les analyses de composition chimique, les mesures d'absorption optique et X et la dilatométrie), les synthèses avec agent « réducteur » (carbone) ont été préférées aux méthodes par contrôle de l'atmosphère. Pour simplifier la procédure, le carbone a été employé seul et aucun affinage n'a été recherché.

L'usage du carbone peut se faire de deux manières :

- mélange de grains de carbone à la poudre de verre et à Cr_2O_3 , avant la fusion en creuset de platine. Une difficulté porte sur la quantité de carbone à ajouter. Celle-ci a été fixée arbitrairement à environ 10 mg de carbone pour 10 mg de Cr_2O_3 (soit une quantité de matière de carbone supérieure à celle du chrome). L'observation du creuset après la trempe montre le plus souvent que le carbone a flotté à la surface du mélange fondu et s'est accumulé soit sur les

bords du creuset soit au centre. Un gradient de degré d'oxydation du Cr risque de s'être produit. Il se manifeste d'ailleurs parfois par un gradient de couleur. Dans un autre ordre d'idées, le risque de formation d'un alliage (dévastateur pour l'état du creuset) entre le carbone et le platine est parfois mentionné. Toutefois, aucun dégât n'a été constaté au cours des quelques essais effectués.

- utilisation de creusets en graphite, directement ou après une première fusion du verre mélangé à Cr_2O_3 en creuset de platine (au cours de laquelle le Cr s'oxyde partiellement). De meilleurs résultats ont été obtenus avec cette méthode. Un inconvénient majeur de l'emploi du carbone pour la « réduction » du Cr est néanmoins sa faculté à se dissoudre dans le verre. Ainsi pour certaines compositions (borosilicates notamment), le verre peut devenir opaque après une fusion de quelques secondes seulement en creuset graphite.

Deux protocoles ont été mis en œuvre lors de l'utilisation des creusets en graphite :

- dans le premier, les verres au Cr sont fondus une première fois en creuset de platine. Le but de cette étape est de dissoudre complètement le Cr_2O_3 et d'obtenir une répartition homogène du Cr dans le verre initialement blanc. Mais cette fusion donne lieu à une oxydation partielle plus ou moins avancée du Cr. Il est alors nécessaire de le réduire lors d'une deuxième fusion en creuset de graphite. La durée de cette opération (de une minute à trois quarts d'heure) dépend de la difficulté à réduire le verre et de son éventuelle opacification par la dissolution du carbone.

- dans le second protocole, les verres au Cr sont fondus directement en creuset de graphite, ce qui évite l'oxydation initiale du chrome et donc le temps nécessaire ensuite à sa réduction. Mais la compétition se joue cette fois entre le temps nécessaire à la dissolution du chrome et le risque de dissolution du carbone.

Le verre d'aluminate de calcium (CA) représente un cas particulier dans le cadre du dopage au Cr. En effet, le degré d'oxydation IV est obtenu dans les conditions usuelles de synthèse (Hömmrich et al. 1994). Le degré d'oxydation VI, bien que non mentionné, est manifestement également présent (d'après les spectres optiques). Les essais de synthèse en conditions réductrices n'ont pas donné de résultats satisfaisants (phénomènes de diffusion importants, visibles sur le spectre d'absorption optique).

Pour une atmosphère donnée, la solubilité du Cr, la thermodynamique et la cinétique de ses réactions d'oxydo-réduction, la solubilité du carbone, dépendent fortement de la composition et sont donc différentes pour chaque synthèse.

Contrôle optique des échantillons

Celle-ci est menée sur le verre blanc puis sur le verre au chrome. L'observation la plus immédiate est simplement oculaire. Elle permet de repérer la présence de cristaux ou de bulles de grandes dimensions, ainsi que des variations de couleur synonymes de dissolution ou d'oxydation non homogène. La loupe binoculaire (en transmission ; grossissement d'environ 4). Elle permet de distinguer certaines bulles d'éventuels cristaux. Le microscope optique offre des grossissements supérieurs (jusqu'à *50, sans amincissement particulier des échantillons bruts de coulée) et la possibilité de faire des observations en lumière polarisée. Il est ainsi possible de distinguer définitivement les petites bulles et les cristaux et de révéler la plupart de ceux-ci.

Mise en forme et conservation des échantillons

Tous les échantillons sont destinés à être étudiés par spectroscopie d'absorption optique (notamment). Ils doivent donc se présenter sous forme d'une plaquette aux faces parallèles et polies (Annexe III). Beaucoup d'échantillons étant hygroscopiques, il convient de les stocker en milieu sec. Des dessiccateurs à silicagel ou sulfate de calcium sont utilisés, dans lesquels les échantillons sont stockés en boîtes et sachets fermés. S'ils ne sont pas trop fragiles (mécaniquement), il est aussi possible d'enrober les échantillons de vaseline pour éviter tout contact avec l'air.

II.1.2. Échantillons élaborés à Saint-Gobain-Recherche

Des échantillons avaient été synthétisés, avant le démarrage de cette thèse, au service Elaboration des verres de Saint-Gobain Recherche (sous la direction de Marie-Hélène Chopinet).

Les oxydes et carbonates ont été mélangés sous forme de poudre et fondus pendant 1 heure à 1 heure 30, entre 1400 et 1550°C suivant les systèmes. Des « affinants » ont été ajoutés pour éviter la formation de bulles et contrôler le degré d'oxydation du chrome. Le mélange a été « guiné », c'est-à-dire agité mécaniquement. Le verre fondu a été coulé en plaque rectangulaire de 200 g dans un moule métallique puis recuit pendant une heure (450 à 600°C suivant les systèmes).

Tous ces échantillons comportent de l'aluminium (environ 1 % mol Al_2O_3), dont la présence est connue pour améliorer la durabilité des verres. Il est considéré ici que la présence d'aluminium à cette teneur ne modifie pas la structure locale autour du chrome ni ses propriétés spectroscopiques. Cette hypothèse est étayée par la comparaison des résultats obtenus dans ces verres et de ceux obtenus dans les verres ne comportant pas d'aluminium (verres synthétisés au laboratoire).

II.2. Analyse de la composition

Il est nécessaire de déterminer la composition chimique finale des échantillons. Celle-ci peut en effet dévier de la composition nominale initiale, tant pour les éléments majeurs que pour le Cr. Plusieurs raisons entrent en jeu :

- au point de vue des éléments majeurs : les éléments légers (alcalins, bore) sont susceptibles de s'évaporer au cours de la synthèse ;
- la concentration en chrome doit être mesurée afin de vérifier sa valeur moyenne réelle dans l'échantillon (dans certains cas, des traces de Cr_2O_3 sur les bords du creuset après la synthèse ont indiqué une dissolution incomplète au cours de celle-ci). L'homogénéité de la teneur en Cr doit également être vérifiée. La faible durée des temps de fusion des verres, lors du dopage au Cr, est en particulier susceptible d'entraîner un tel manque d'homogénéité.

Plusieurs méthodes d'analyse ont été employées :

- des analyses « chimiques », telles que la spectrométrie de masse, d'absorption ou d'émission et les dosages. Ces méthodes nécessitent des quantités de matière de produit à analyser plus importantes (typiquement 500 mg) et sont destructives. Elles fournissent une valeur moyenne précise des concentrations élémentaires dans l'échantillon.
- des analyses par microsonde électronique, méthode physique qui nécessite un échantillon poli de taille modeste (de l'ordre de 50 mg). Elle permet d'étudier l'homogénéité des échantillons. Les éléments plus légers que le bore ne sont pas accessibles.

II.2.1. Les analyses « chimiques »

Elles ont été effectuées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géologiques (CRPG) de Nancy. Deux types d'analyses sont réalisées. Celle des éléments dits « majeurs » inclut Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P et est effectuée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). Les autres éléments, analysés suivant des protocoles spécifiques, sont B, Li, Cs, As et Cr.

II.2.2. Sonde électronique

Les analyses par microsonde électronique ont été effectuées au service commun CAMPARIS du campus Jussieu. Les instruments sont des sondes CAMECA SX50 et SX100.

Par rapport aux analyses chimiques, la microsonde électronique (Annexe II) offre l'avantage de permettre une étude de l'homogénéité des échantillons, grâce à son faisceau focalisé à moins de 10 μm . En revanche, elle ne donne généralement pas de mesure satisfaisante de la proportion de B.

Mesure

Plusieurs points de mesure sont ciblés pour chaque échantillon, d'une part pour améliorer la statistique de mesure et d'autre part pour étudier l'homogénéité de la répartition élémentaire.

Il est nécessaire d'effectuer la mise au point sur chaque point de mesure. Le mode « traversée » est d'usage déconseillé. Il consiste à définir deux bornes « géographiques » à la surface de l'échantillon et à programmer la mesure d'un nombre prédéfini de points entre les deux. Mais ce mode est dangereux si la surface de l'échantillon n'est pas parfaitement plane et polie. Une autre solution consiste à enregistrer les 3 coordonnées spatiales de chaque point à l'avance, et à lancer ensuite la mesure effective sur les points ainsi définis. Malheureusement, il

n'est pas toujours possible de distinguer de manière certaine la surface en résine de la surface de l'échantillon. Il est donc plus prudent de faire suivre immédiatement chaque mise au point d'une mesure, afin de vérifier la validité du choix.

Exploitation des résultats

L'analyse des résultats (Villain 2005) peut s'avérer longue et délicate. Les résultats sont obtenus sous forme de pourcentages massiques d'oxydes. La conversion en pourcentages molaires est effectuée dans la mesure du possible. En effet, elle n'est réalisable que si la somme des pourcentages massiques est bien égale à (ou très proche de) 100. Or, diverses raisons peuvent s'y opposer :

- Tous les éléments présents dans l'échantillon ne sont pas mesurables. C'est le cas des éléments trop légers.
- Certaines mesures sont erronées. C'est le cas des éléments (B, alcalins) trop légers et susceptibles de migrer sous le faisceau. Dans les échantillons de silicate de baryum, le Si est surestimé et le Ba est correct ou sous-estimé. Les matrices de calcul ne sont pas adaptées à ce couple d'éléments.

Dans ces cas-là, il faut renoncer à calculer des pourcentages molaires et il apparaît plus pertinent de comparer les pourcentages massiques mesurés aux pourcentages massiques nominaux. Ou alors, si la concentration massique d'un seul élément est jugée défaillante, il faut la déduire des concentrations massiques des autres éléments jugées fiables.

L'analyse des résultats consiste à comparer les valeurs mesurées par la microsonde électronique aux valeurs nominales (correspondant aux réactifs introduits lors de la synthèse). Les différences constatées, si elles ne sont pas dues à la mesure, traduisent une modification de la composition au cours de la synthèse (évaporation des alcalins). L'analyse des résultats permet aussi de vérifier l'homogénéité du verre, en particulier au point de vue du Cr.

II.3. Compositions des verres étudiés dans le cadre de cette thèse

Les compositions (nominales et mesurées) des systèmes étudiés sont résumées dans les tableaux suivants (Tableau II-1, 2, 3, 4 et 5). Elles sont indiquées en pourcentage molaire, quantité plus pertinente pour étudier l'évolution des paramètres physiques du système que les pourcentages massiques. L'usage habituel des pourcentages d'oxydes (et non d'atomes) a été respecté (il correspond d'ailleurs davantage à la façon de synthétiser un verre : ce sont des oxydes, et non des éléments, qui sont mélangés). La mention X % en Cr_2O_3 ne signifie donc en aucun cas que le verre contient X % de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ infondu. X % en Cr_2O_3 est simplement une façon d'indiquer la concentration en chrome du verre. L'incertitude relative sur la composition est de l'ordre de 5 %.

La nomenclature choisie représente le silicium par S, l'aluminium par A, le sodium par N, le lithium par L, le magnésium par M, le calcium par C et les autres éléments par leur symbole usuel.

II.3.1. Verres silicatés

La concentration en chrome dans les verres SN1 et SN2 est nettement inférieure à la concentration nominale (Tableau II-1), en lien certainement avec la faible solubilité du chrome dans les verres. En effet, elle est de l'ordre de 1,5 % atomique en Cr dans un verre de cette composition, soit environ 2 % molaire en Cr_2O_3 (Abdelouhab 2005).

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃
SN	nominale	73	1	26	
	chimique	73,7	1,0	24,9	0,039
SN005	nominale	74		26	0,05
	microsonde	75,1		24,9	0,036
SN015	nominale	74		26	0,15
	microsonde	74,5		25,4	0,140
SN05	nominale	73,6		25,9	0,5
	microsonde	75,1		24,5	0,456
SN1	nominale	73,3		25,7	1
	microsonde	74,3		24,9	0,791
SN2	nominale	72,5		25,5	2
	microsonde	74,2		24,6	1,2
S33N005	nominale	67		33	0,05
	microsonde	69,0		31,0	0,050
S33N	nominale	66,5		33	0,5
	microsonde	68,3		31,2	0,466
S20Nox	nominale	79		20	1
	microsonde	79,1		19,9	0,57

Tableau II-1 Compositions nominales et mesurées des verres silicatés sodiques. Les compositions sont indiquées en % molaire d'oxyde.

Les compositions de tous les autres verres silicatés sont présentées dans le Tableau II-2.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	MgO	CaO	BaO	Cr ₂ O ₃
SL	nomi	73,5		26							0,5
	sonde	72,5		26,4*							0,516
SK	nomi	73,5				26					0,5
	sonde	72,5				27,0*					0,49
SCs	nomi	73,5					26				0,5
	chimi	78,5					21				0,5±0,15 ^{\$,μ}
SLCs	nomi	73,5		13			13				0,5
	chimi	74,3		13,3			12,2				0,234 ^μ
SM	nomi	50						50			
	sonde	50,2	0,2		0,1			49,1	0,2		0,116
SC	nomi	54,5							45		0,5
	sonde	55,3							44,2		0,462
SBa	nomi	54,5								45	0,5
	sonde									~44	0,542
SMC	nomi	50						25	25		
	sonde	51,7			0,1			23,6	24,2		0,372
SCL	nomi	70	4	15					11		
	sonde	71,0	4,1	12,7*	0,8				11,4		0,029
SCN	nomi	73,4	0,8		13,4	0,3		0,1	12,0		0,04
SCNox	nomi	73	1		15				11		
	chimi	73,2	1,0		14,3				10,8		0,038
SACN	nomi	63	11		15				11		

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	MgO	CaO	BaO	Cr ₂ O ₃
SCK	nomi	73	1			15			11		
	chimi	71,6	1,1		1,3	14,8			10,9		0,036
SKBa	nomi	73	1			15			11		
	sonde	71,8	1,3		0,7	14,3			11,8		0,053
SCLK	nomi	72,5		8		8			11		0,5
	sonde	75	0,25	10,6*		7,6			6,3		0,204
SLM	nomi	73	2	15				10			
	chimi	72,1	2,2	15,2	1,7	0,7		7,9			0,038

Tableau II-2 Compositions nominales et mesurées des verres silicatés. Les compositions sont indiquées en % molaire d'oxyde.* Les concentrations en Li de certains systèmes ont été déduites des compositions mesurées pour les autres oxydes. \$Pour la composition SCs, l'intervalle de concentration en Cr correspond aux différents échantillons synthétisés. [†] Pour SCs et SLCs, les compositions ont été mesurées par analyse chimique pour les éléments majeurs et par microsonde pour le Cr. nomi, sonde et chimi : compositions nominale, mesurées par microsonde électronique ou par voie chimique.

Dans le cas des verres binaires de silicate d'alcalino-terreux, le choix de la composition a été guidé par les impératifs de la synthèse.

Dans le cas du système SiO₂-CaO, le diagramme binaire (Figure II-1) montre deux eutectiques à 36 % et 54 % mas environ en CaO (38 et 44 % mol). Mais tout ce domaine de composition n'est pas vitrifiable, du moins dans les conditions usuelles de trempe. La zone vitrifiable se situe autour de 50 %. La composition choisie (45 % mol en CaO, soit 43 % mas) a été la composition vitrifiable présentant le moins de modificateur de réseau, à fin de comparaison avec les silicates d'alcalins.

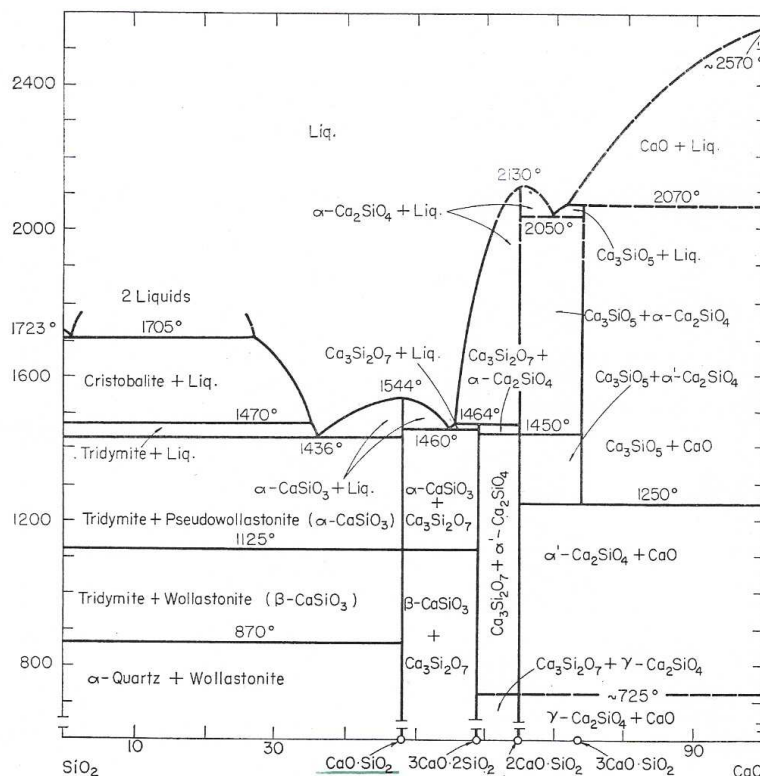


Figure II-1 Diagramme binaire du système SiO₂-CaO. La composition est indiquée en pourcentage massique. D'après Levin et al. (1964).

Le problème est similaire pour les verres au Mg. Une composition de 50 % mol a été choisie (verre de composition de type enstatite MgSiO_3). De même, pour le verre silicaté « mixte » au calcium et magnésium, un taux de 25 % mol de MgO et de 25 % mol pour CaO a été choisi. Cette composition de verre correspond au cristal de diopside $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$.

Le diagramme binaire pour le système SiO_2 - BaO présente un eutectique pour 35 et 47 % mas de BaO (17 et 26 % mol). Peu de données existent dans la littérature sur les systèmes vitrifiables dans ce diagramme binaire. Afin de garder une composition en alcalino-terreux similaire à celle des autres verres binaires, une composition de 45 % mol en BaO (68 % mas) a été choisie. Elle s'est avérée vitrifiable.

II.3.2. Verres boratés

		B_2O_3	Na_2O	Cr_2O_3
B10	nominale	90	10	0,1 ; 0,2 ; 0,2 ^u
	microsonde	90±4	10±4	0,05 ; 0,07 ; 0,08 ^u
B15	nominale	85	15	0,5
	microsonde	82,4	16,6	0,23
B20	nominale	79,5	20	0,5
	microsonde	80,6	18,7	0,32
B25	nominale	74,5	25	0,5
	microsonde	75,0	24,5	0,46
B33	nominale	66,5	33	0,5
	microsonde	65,6	33,8	0,425
B40	nominale	59,5	40	0,5
	microsonde	58,7*	40,6	0,50
B33ox	nominale	69	30	1
	chimique	66,7	32,9	0,36

Tableau II-3 Compositions nominales et mesurées des verres boratés. Les compositions sont indiquées en % molaire d'oxyde. ^u Pour la composition B10, plusieurs échantillons de concentration différente en Cr ont été synthétisés. * Pour le verre B40, la concentration en B_2O_3 a été déduite de celles en Na_2O et Cr_2O_3 . Pour toutes les compositions : jusqu'à 0,5% de SiO_2 en impureté (issue probablement du creuset).

La solubilité du Cr dans les verres boratés à faible teneur en sodium s'est avérée très faible (Tableau II-3), en accord avec une observation déjà mentionnée (Paul et Upreti 1975) sur des verres à 12 et 15 % mol de Na_2O et 2 % mas de Cr (soit 1,4 % mol de Cr_2O_3).

II.3.3. Verres borosilicatés

		SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3
SBN0	nominale	74,7	19,8		5,5		0,5
	chimique	78,9	18,0	0,3	2,7		0,486 ^u
SBN1	nominale	73	11	1	15		
	chimique	73,0	10,7	1,0	15,3		0,038
SBN2	nominale	63	21	1	15		
	chimique	66,5	19,6	1,1	12,4		0,042
SBN3	nominale	63	26	1	10		
	chimique	64,5	24,7	1,0	9,3		0,040

		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
SBN3ox	nominale	63	26	1	10		
	chimique	66,0	24,1	1,1	8,4		0,040
SBN4	nominale	56	34		10		0,5
	chimique	51,8	39,6	0,2	8,4		0,181 ^μ
SBN5	nominale	40	49,5		10		0,5
	chimique	36,1	55,3	0,1	8,5		0,328 ^μ
SBN6	nominale	25	64,5		10		0,5
	chimique	23,4	68	0,1	8,5		0,224 ^μ
SBN7	nominale	26	63	1	10		
	chimique	22,2	66,1	1,0	10,0	0,6	0,055
SBN8	nominale	15	74,5		10		0,5
	chimique	12,4	79,7	0,1	7,8		0,378 ^μ
SKB	nominale	53	23,4			23	
	microsonde	63,4	19,9		0,1	16,3	0,092
SKB2	nominale	51,8	14,9			33	
	microsonde	64,0	11,3		0,4	23,9	0,085

Tableau II-4 Compositions nominales et mesurées des verres borosilicatés. Les compositions sont indiquées en % molaire d'oxyde. ^μ Compositions mesurées par microsonde, alors que les compositions pour les autres éléments ont été mesurées par analyse chimique.

Les compositions nominales des différents verres de borosilicates de sodium sont représentées sur le diagramme ternaire (Figure II-2). Elles sont comparées aux compositions mesurées (Tableau II-4).

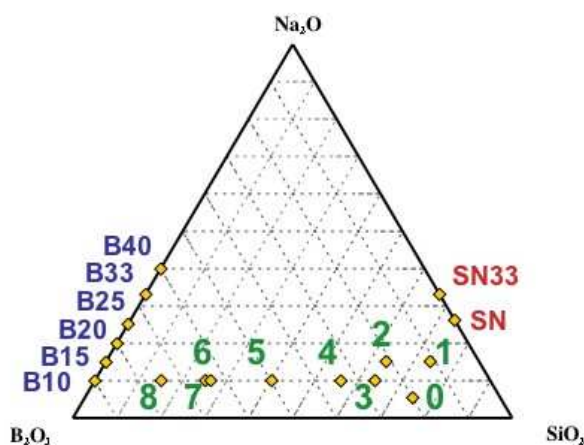


Figure II-2 Diagramme ternaire de composition des verres de borosilicates de sodium (en vert).

Les verres sont optiquement transparents. L'observation au microscope montre la présence de bulles de toutes tailles dans les verres SBN6, SBN0 et SBN4. Des traces de carbone issues du procédé de réduction du chrome au degré III sont également probables. L'utilisation de la lumière polarisée ne permet de détecter aucun cristal. Le verre SBN8, même conservé en dessiccateur, s'altère en surface au bout de quelques semaines. Les échantillons du verre SBN7 sont aussi instables dans le temps, mais la cinétique est plus lente. Une pellicule d'altération se forme, après conservation à l'air ambiant pendant plusieurs années. Les échantillons ont donc été repolis avant leur étude spectroscopique. Après un an de conservation en présence d'un dessiccateur, aucune altération n'est visible en surface.

II.3.4. Verre d'aluminate de calcium

Le choix de la composition (Tableau II-5) a été dicté par le diagramme binaire (Figure II-3), qui présente un eutectique autour de 52 % mas de Al_2O_3 (38 % mol). Cet eutectique a été choisi pour la synthèse d'un verre d'aluminate de calcium.

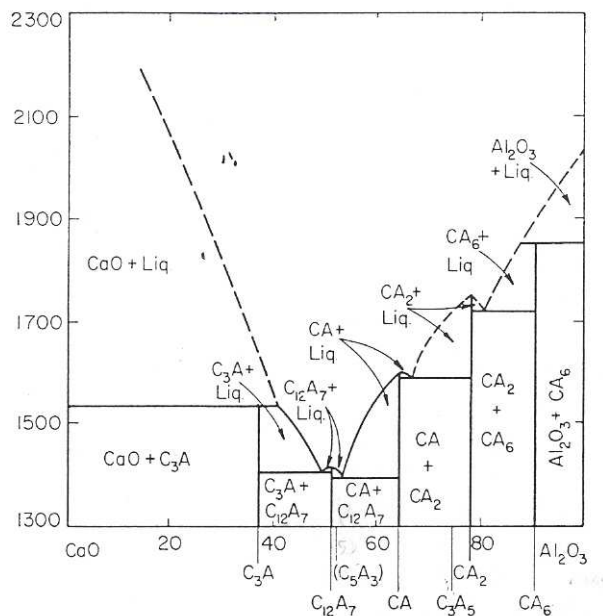


Figure II-3 Diagramme binaire du système Al_2O_3 -CaO (Levin et al. 1964). La composition est indiquée en pourcentage massique de Al_2O_3 .

		Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3
CA1	nominale	61,5	38	0,5
	microsonde	61,0	39,0	0,44
CA2	nominale	62	38	0,05
	microsonde	61,0	39,0	0,044

Tableau II-5 Compositions nominale et mesurée du verre d'aluminate de calcium. Les compositions sont indiquées en % molaire d'oxyde.

II.4. Spectroscopie d'absorption optique

II.4.1. Principe

La spectroscopie²⁰ d'absorption optique consiste en la mesure du spectre d'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, soit un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm^{-1} ou une énergie comprise entre 1,55 et 3,11 eV) et dans les domaines voisins du proche infrarouge (NIR) et du proche ultraviolet (UV).

Le spectrophotomètre utilisé pour les mesures à température ambiante et à basse température est un Cary 5G (ou 500) de chez Varian. Il couvre, grâce à des changements de source et de détecteur, la gamme spectrale 3 300-55 000 cm^{-1} . Les sources sont une lampe quartz-iode dans le domaine NIR-visible-proche UV et une lampe à deutérium à haute fréquence ($\lambda < 350$ nm, soit 28572 cm^{-1}). Un photomultiplicateur détecte le signal dans la gamme NIR ($\lambda > 800$ nm), et une cellule PbS couvre la zone visible et UV. Les miroirs sont préférés aux lentilles (Figure II-4). En effet, l'optique réflective introduit beaucoup moins de défauts que l'optique réfractive (absorption par le verre des lentilles et variation de l'indice avec la longueur d'onde, notamment).

Le faisceau issu de la source est réfléchi sur un réseau qui joue le rôle de monochromateur. Il est ensuite divisé en deux (en moyenne temporelle) par un hacheur optique (pièce mécanique en rotation qui coupe chaque faisceau la moitié du temps). Le détecteur reçoit donc alternativement I_0 (chemin optique du haut) et I (chemin optique du bas, dans lequel on a placé l'échantillon). Le dispositif d'acquisition informatisé fournit alors la transmission (I/I_0) (ou une grandeur telle que l'absorbance ($\log(I_0/I)$), qui est donc en quelque sorte la comparaison entre le faisceau de référence (ayant éventuellement traversé un échantillon témoin) et le faisceau ayant traversé l'échantillon.

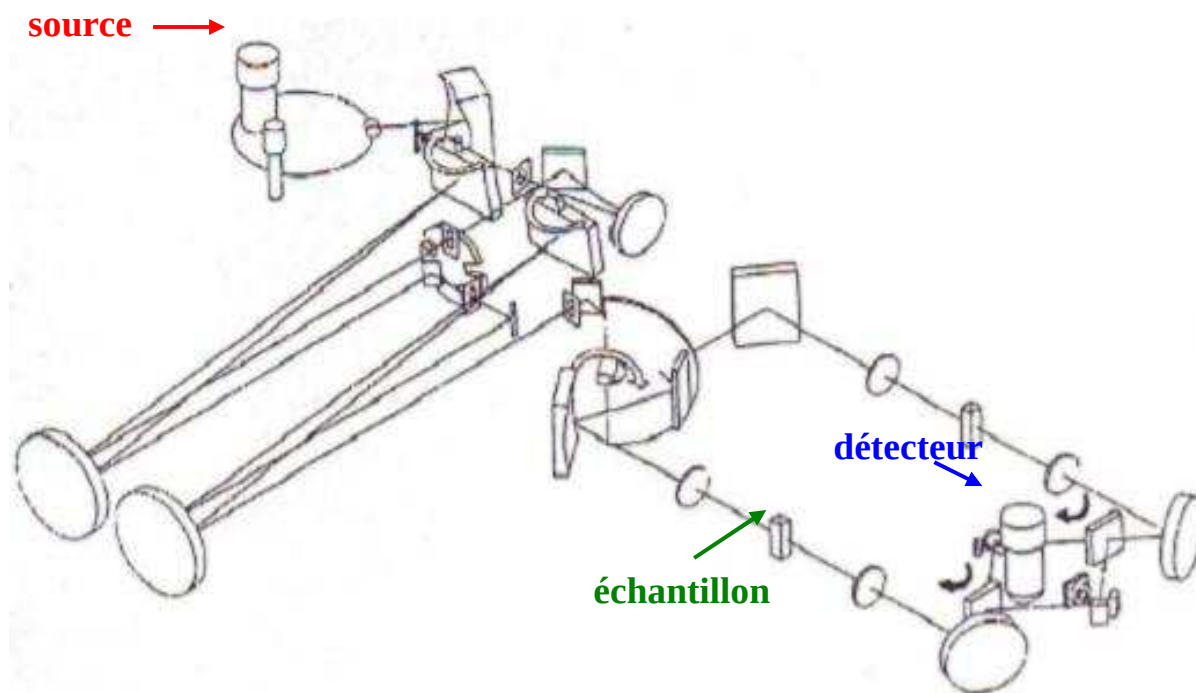


Figure II-4 : schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre NIR-visible-UV.

²⁰ Spectrométrie en réalité

Bien que les faisceaux I_0 et I soient en théorie rigoureusement identiques en l'absence d'échantillon dans la voie I , l'enregistrement préalable d'une « ligne de base » s'avère nécessaire. Il permet de tenir compte de légères dissymétries du dispositif. Le spectre optique obtenu sur un échantillon correspond donc en réalité à l'absorbance mesurée à laquelle a été soustraite l'absorbance de la ligne de base.

Lors de l'étude d'un verre, à l'instar de l'étude des solutions, on pourrait envisager de disposer dans la voie I_0 un échantillon de verre absolument identique au verre étudié dans la voie I , mais sans l'élément colorant (Cr). Obtenir un tel échantillon de verre « blanc » rigoureusement identique paraît toutefois une gageure. La ligne de base est donc enregistrée, tout comme l'absorbance de l'échantillon, sans témoin. Le faisceau I_0 traverse simplement de l'air, dont l'absorption est négligée dans le domaine spectral étudié.

II.4.2. Traitement d'un spectre d'absorption optique

Le traitement d'un spectre optique est détaillé en annexe (IV).

II.4.3. Spectroscopie optique à basse température

Un cryostat Oxford à hélium liquide (circuit fermé) est utilisable sur le spectrophotomètre Varian. Il permet des mesures à basse température, jusqu'à 10 K. Un vide primaire est obtenu par une pompe à membrane. Quand la pression est descendue à $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, le cryostat est mis en service. Quand la température est descendue à 80 K, on coupe la pompe primaire (ce qui limite les vibrations de l'ensemble) car le vide est cryogénique. On peut alors descendre à 10 K. La remontée en température s'effectue également avec un palier à 80 K pour remettre en marche la pompe primaire. Afin de déterminer un coefficient de dilatation local (VI.2.2), les mesures sont effectuées tous les 30 K. Il faut compter une journée de manipulation par échantillon.

Le spectre obtenu à température ambiante et sans cryostat sert de référence à laquelle est comparé le spectre obtenu à température ambiante avec cryostat.

II.4.4. Spectroscopie optique à haute température

Les expériences de spectroscopie d'absorption optique à haute température ont été menées grâce à Bruno Gallas sur un ellipsomètre de l'Institut des Nano-Sciences de Paris.

L'ellipsomètre est utilisé en transmission. La source est une lampe à arc à xénon (des raies spectrales apparaissent en dessous de $11\,000\text{ cm}^{-1}$). Le faisceau issu du monochromateur à réseau est transporté par fibre optique jusqu'à l'échantillon, qu'il éclaire en incidence normale. Le détecteur, situé sur bras positionné derrière l'échantillon, est une diode au silicium qui couvre l'UV, le visible et l'IR jusqu'à 1100 nm (une diode InGaAs peut permettre d'aller jusqu'à 1700 nm). L'échantillon est placé sur un support (percé d'un trou pour le passage du faisceau) à l'intérieur du boîtier de la platine chauffante. Celle-ci peut monter à 600°C. On procède à des mesures tous les 50 ou 100°C, depuis la température ambiante.

On enregistre la ligne de base en déplaçant la platine hors du faisceau. Il semble que, quand la lampe est chaude, le faisceau fluctue très peu dans le temps. Dans ces conditions, enregistrer la ligne de base avant chaque spectre n'est pas crucial. On le fait néanmoins, en attendant d'atteindre l'état thermique stationnaire dans la platine chauffante.

Des spectres ont été enregistrés, à chaque température, à travers la platine chauffante mais en l'absence d'échantillon. Ils correspondent essentiellement à l'absorption par les fenêtres de la platine chauffante. Ils sont soustraits à chaque spectre enregistré ensuite avec un échantillon, afin de n'avoir que l'absorption due à celui-ci.

Le spectre obtenu à température ambiante sur le spectrophotomètre Cary sert de référence à laquelle est comparé le spectre obtenu à température ambiante avec l'ellipsomètre.

Il faut compter une journée de manipulation par échantillon.

II.4.5. Spectroscopie optique à haute pression

La spectrométrie optique a été rarement appliquée au domaine des hautes pressions. Le plus souvent, les spectres obtenus à haute pression dans des verres au Cr ne figurent pas dans les publications (Tischer et Drickamer 1962 ; Tischer 1968). Le lecteur est donc obligé de se contenter des données qui en avaient été extraites par les auteurs, mais ne peut pas exploiter davantage les données (largeur et intensité des bandes, structures additionnelles). Le comportement en pression présente pourtant a priori un intérêt, par comparaison notamment avec les données de compressibilité globale du matériau et avec l'évolution en température (Hazen et Finger 1982 ; Taran et al. 1994 ; Langer et al. 1997).

Des essais ont été menés à l'IMPMC (en collaboration avec le CEA de Châtenay-Malabry). Un échantillon du verre SC a été choisi, en raison de sa concentration assez élevée (0,5 % en Cr_2O_3) et de sa grande stabilité (les verres sodiques étant par exemple peu stables en pression). Le verre a été aminci en une plaquette de 30 μm d'épaisseur et placé dans une cellule à enclume diamant. Les essais d'enregistrement de spectres à pression ambiante s'étant avérés infructueux (très mauvais rapport signal sur bruit), cette étude a malheureusement dû être abandonnée.

II.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X

II.5.1. Principe

La spectroscopie XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) a été utilisée dans le cadre de cette thèse au seuil K du Cr (5 989 eV pour le Cr métallique) afin de déterminer son environnement électronique et structural. Cette sonde locale renseigne sur l'environnement atomique de l'élément absorbeur (nature et nombre des atomes voisins présents sur un rayon de 4-5Å, distance de ces voisins, désordre radial) et sur sa structure électronique (degré d'oxydation, hybridation p-d intersite ou intrasite). Le principe de cette technique et l'exploitation des spectres seront présentés dans leurs grandes lignes ci-dessous. Le lecteur pourra se reporter à des ouvrages ou articles généraux pour trouver davantage de détails sur ces questions (Theo 1986 ; Galois 2004 ; Mottana 2004 ; 2006).

La spectroscopie XAS consiste à exciter un électron de cœur (électron $1s$ dans le cas des seuils K) par l'absorption d'un photon d'énergie $E=h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde associée au photon). La variation du coefficient d'absorption des rayons X est mesurée en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption est régie par la loi dite de Beer-Lambert (Annexe IV) qui exprime le rapport des intensités des faisceaux incident I_0 et transmis I_t au coefficient d'absorption linéique μ et à l'épaisseur x de l'échantillon : $\ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \mu(E) \cdot x$

Pour des systèmes où la concentration de l'élément absorbeur est supérieure à quelques pourcents, le mode de détection utilisé est la transmission, et le coefficient d'absorption est bien calculé à partir de l'équation précédente. En revanche, pour des échantillons où l'élément excité se trouve à l'état dilué, la détection se fait en mesurant l'intensité de fluorescence I_f et le coefficient μ est alors équivalent au rendement de fluorescence, soit : $\mu(E) = \frac{I_f}{I_0}$

Cette relation est valable pour les systèmes dilués. Dans le cas d'échantillons concentrés (verres SN1 et SN2), un phénomène d'auto-absorption est observé et la proportionnalité n'est plus vérifiée (le signal EXAFS est trop faible et le spectre XANES est écrasé). Des algorithmes de correction peuvent être alors employés. (Tröger et al. 1992 ; Pfalzer et al. 1999 ; Booth et Bridges 2005).

Différents processus physiques se produisent selon l'énergie du photon incident. On distingue usuellement trois régions dans un spectre d'absorption X (Figure II-5) :

- la région de l'avant-seuil. Dans cette zone, l'énergie E du photon incident est inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 (niveau de Fermi) et ne permet pas l'excitation des électrons de cœur de l'élément étudié. Le coefficient d'absorption est cependant non nul en transmission. Cette absorption provient des autres éléments présents dans l'échantillon (et dont les seuils d'absorption sont situés à plus basse énergie) et décroît de façon monotone. En fluorescence, le coefficient d'absorption est proche de 0. Ce fond continu qui constitue la région du préseuil, est considéré comme la ligne de base de l'ensemble du spectre.

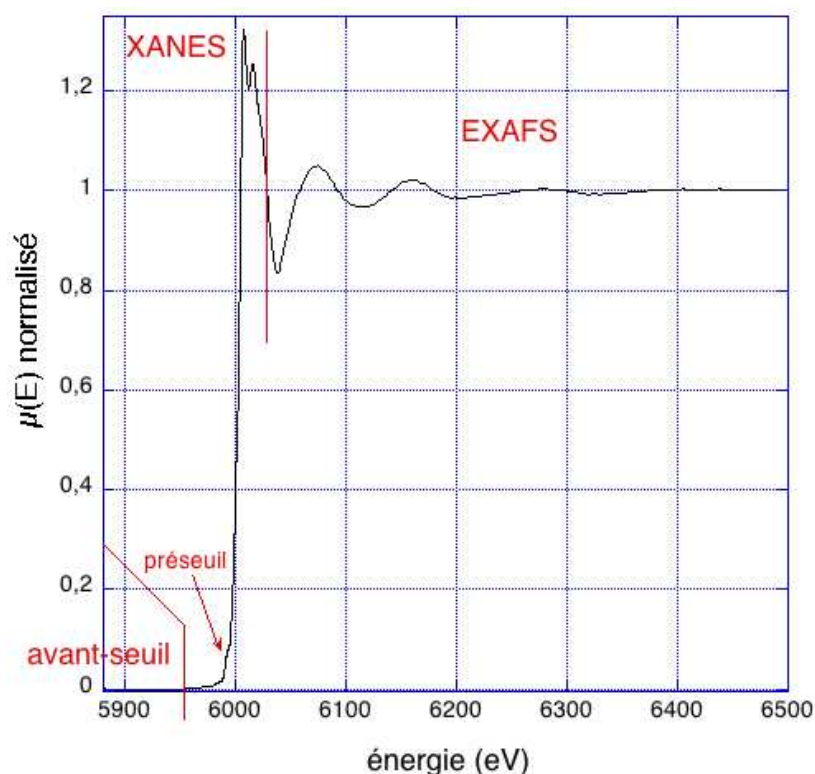


Figure II-5 Spectre d'absorption X normalisé, enregistré en rendement de fluorescence au seuil K du Cr dans un verre silicaté sodique (verre SN).

- la région du seuil ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette zone s'étend jusqu'à 50 ou 100 eV après le seuil (suivant les auteurs). Elle donne des informations structurales et électroniques sur l'environnement de l'atome absorbeur. Pour une énergie E inférieure mais proche de E_0 , l'électron passe de l'état fondamental à un état électronique excité juste en dessous de l'énergie de Fermi. Cette énergie E peut être suffisante pour que l'électron transite vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis, qui sont des états localisés. Ce phénomène peut se traduire alors par l'apparition d'un préseuil (ou « prépic »). La forme et la position de ce préseuil sont déterminées par le degré d'oxydation de l'élément, sa coordinence, la symétrie de son site et par l'hybridation entre orbitales. Pour une énergie supérieure à E_0 (jusqu'à 50 ou 100 eV), l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique $(E-E_0)$ faible et un libre parcours moyen très grand. Ce « photoélectron » est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins de l'atome absorbeur. Le moyen le plus rapide d'obtenir des informations structurales et électroniques simples (degré d'oxydation, coordinence) consiste à comparer le spectre XANES de l'élément considéré avec ceux de références enregistrées dans les mêmes conditions. Mais un modèle théorique permettant une simulation du spectre est nécessaire à l'exploitation complète de la richesse des spectres XANES. Un tel modèle est naturellement plus difficile à bâtir dans le cas des verres que dans le cas des cristaux dont la structure est connue.

- la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette zone se situe au-delà de la région XANES et jusqu'à 1000 eV environ au-delà du seuil (elle peut être interrompue avant par la présence de seuils d'absorption des autres éléments). L'énergie E étant nettement supérieure à E_0 , le photoélectron est éjecté vers les états délocalisés du continuum. Son énergie cinétique est importante et son libre parcours moyen plus faible (celui-ci remonte cependant quasi-linéairement à haute énergie). Le photoélectron est par conséquent essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins.

L'onde associée au photoélectron est rétrodiffusée par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central et interfère avec l'onde émergente. Le spectre d'absorption présente alors deux composantes : une fonction lentement décroissante appelée $\mu_1(E)$ et une fonction qui oscille autour de $\mu_1(E)$. C'est l'exploitation des oscillations EXAFS qui permet de déterminer la nature et le nombre des voisins de l'atome absorbeur, leur distance par rapport à celui-ci et le désordre structural (radial) dans l'environnement de l'élément sondé. Elle se fait par ajustement au spectre expérimental d'un signal EXAFS théorique simulé à partir d'un modèle structural.

II.5.2. Formalisme de l'EXAFS

L'équation de l'EXAFS s'écrit dans le formalisme d'onde sphérique :

$$\chi(k) = - \sum_{i=1}^N \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} |A_i(k)| \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_i + \Phi_i(k))$$

Cette équation correspond à une somme de diffusions simples i , c'est-à-dire de simples allers-retours du photoélectron entre l'atome absorbeur et ses voisins. Chaque chemin correspond à une sinusoïde qui traduit l'interférence entre les ondes incidente et rétrodiffusée. La « fréquence » des oscillations dépend de la distance interatomique R_i , mais aussi de la nature des voisins i à travers le déphasage $\Phi_i(k)$ (ce n'est donc pas à proprement parler une « fréquence »). « L'amplitude » des oscillations est liée au nombre de voisins, à leur nature à travers le facteur d'amplitude $|A_i(k)|$, mais aussi à leur distance et au facteur d'amortissement σ_i . Un facteur de réduction S_0^2 est commun à tous les chemins. « L'amplitude » varie donc suivant k .

Plus précisément, les différents termes sont définis comme :

$$- \chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu(k) - \mu_0(k)}$$

- k : module du vecteur d'onde du photoélectron, défini par $k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{(E - E_0)2m_e}$ où

m_e est la masse de l'électron, $E = h\nu$ l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie d'ionisation de l'élément

- $|A_i(k)|$: fonction d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome i
- $\Phi_i(k)$: fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur i
- R_i : distance atome absorbeur-atome voisin de type i
- N_i : nombre de voisins de type i
- σ_i : facteur de Debye-Waller, comprenant la contribution du désordre structural (distribution des distances) et du désordre dynamique (agitation thermique)
- $\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoélectron éjecté
- S_0^2 : facteur de réduction multiélectronique, qui permet de prendre en compte les chocs inélastiques et les phénomènes multiélectroniques, pour lesquels les photoélectrons ne participent pas aux oscillations EXAFS alors que les photons correspondants sont comptabilisés dans l'absorption.

II.5.3. Aspects expérimentaux

Les spectres d'absorption de rayons X ont été enregistrés au seuil K du Cr sur la ligne BM30B / FAME (Proux et al. 2005) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) au cours de trois campagnes de mesure (principalement en mars 2005 et mai 2008 ; quelques spectres ont également été enregistrés en mars 2007).

Les spectres ont été enregistrés en mode de fluorescence à cause de la faible concentration en chrome des échantillons correspondants. Dans le cas des échantillons les plus

concentrés (au-dessus de 0,5 % en Cr_2O_3), des corrections ont été apportées pour tenir compte de l'auto-absorption.

Le monochromateur est un double cristal de Si (220). Il est refroidi à l'azote liquide. Les dimensions typiques du faisceau au point de focalisation sont $200 \times 300 \mu\text{m}^2$. La résolution en énergie est de 0,3 eV (Proux et al. 2006). La calibration en énergie a été faite au premier point d'inflexion du spectre d'une feuille de chrome (soit 5989,0 eV). Le détecteur est à 30 éléments de Ge. Au cours de la dernière campagne de mesure, dans la moitié des cas, il a fallu retrancher jusqu'à la moitié des détecteurs du signal total, parce qu'ils donnaient des décrochements aberrants dans le spectre.

Chaque acquisition de spectre d'absorption X dure entre 30 et 45 minutes. Le nombre de spectres accumulés pour chaque échantillon dépend du rapport signal sur bruit obtenu pour un spectre (notamment le nombre de coups de fluorescence enregistrés dans la zone d'intérêt). Il va de 3 à 12 ici.

II.5.4. Dépouillement et analyse des spectres

La suite IFEFFIT (Newville 2001 ; Ravel et Newville 2005) a été utilisée pour l'exploitation des spectres (version 1.2.8 © 2005 pour Mac et version 1.2.10 © 2007 pour PC). Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Athena. La modélisation des spectres a ensuite été menée par le logiciel Artémis. L'exploitation et la modélisation de certains spectres ont également été effectuées avec la suite XAFS (Winterer 1997). Les résultats obtenus ont été sensiblement identiques à ceux obtenus par IFEFFIT. Celui-ci a généralement été préféré, car jugé plus convivial.

L'exploitation des spectres d'absorption X comporte une normalisation suivie (pour l'EXAFS) d'une extraction du signal. Les étapes principales de la procédure utilisée sont les suivantes :

- traitement des spectres par soustraction de la contribution avant-seuil et normalisation du signal par rapport au saut de seuil ;
- extraction du signal EXAFS $\chi(k)$ (les oscillations après seuil) par soustraction d'une fonction du type spline ;
- transformée de Fourier (TF) du signal pour un domaine en k . On réalise en réalité le plus souvent une TF de $k^n \chi(k)$, avec $n=1, 2$ ou 3 , afin d'augmenter le poids des contributions les plus amorties (à grand k). Le module de la TF n'est pas une distribution radiale (on parle donc parfois de pseudo-distribution) à cause du facteur de déphasage. Celui-ci se traduit par un décalage des distances apparentes par rapport aux distances réelles (certaines contributions, déphasées d'environ π , peuvent même s'annihiler sur la TF) ;
- transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) sur un ou plusieurs pics de la partie imaginaire de la TF. Ceci permet d'isoler la contribution au signal EXAFS d'un nombre limité de chemins de diffusion. L'allure de la TF^{-1} peut donner une idée de la nature des atomes impliqués dans ces chemins de diffusion (« lourds » ou « légers ») ;
- simulation des spectres EXAFS à l'aide de l'équation donnée ci-dessus (II.5.2). Celle-ci fait correspondre à chaque couche atomique (chaque chemin de diffusion simple i) 8 paramètres : N_i , R_i , σ_i , S_0^2 , ΔE_0 (ce facteur permet de corriger le décalage éventuel de la position du seuil d'absorption), $A_i(k)$ et $\Phi_i(k)$. Les fonctions de phase $\Phi_i(k)$ et d'amplitude $A_i(k)$ et le libre parcours moyen $\lambda(k)$ sont calculées par le programme (FEFF8 en l'occurrence) à partir du modèle structural. La valeur de S_0^2 est déterminée grâce à une référence de structure connue et doit être maintenue constante pour une série de spectres enregistrés dans les mêmes conditions. Il reste donc 4 paramètres pour chaque chemin de diffusion simple. L'ajustement est réalisé sur le signal EXAFS ou sa TF voire ses TF^{-1} .

Le nombre de paramètres indépendants est égal à $2\Delta k\Delta R/\pi$ et le nombre de paramètres que l'on peut laisser libres lors de l'ajustement est égal à $2/3$ de cette valeur. Les résultats des ajustements sont comparés d'un point de vue statistique par des paramètres tels que χ^2 , χ^2 réduit et R. Les résultats des ajustements présentés dans cette thèse seront indiqués avec la valeur du paramètre R (dit « goodness of fit ») qui sera dénommé R_{stat} . La référence utilisée dans cette thèse est un alun potassique de chrome. Les résultats de son ajustement sont présentés dans l'annexe VII.

II.5.5. Qualité des spectres

La première campagne de mesure a permis d'étudier le degré d'oxydation du chrome dans les verres au travers du seuil XANES, en particulier la région du préseuil (Villain et al. 2007). L'exploitation de la partie EXAFS a également été longuement tentée, bien que les spectres aient été coupés à $10,5 \text{ \AA}^{-1}$. La TF laissait clairement entrevoir la présence de seconds, voire de troisièmes voisins autour du Cr (Figure II-6). Néanmoins, aucune modélisation n'a pu donner de résultat raisonnable (notamment au point de vue du ΔE_0).

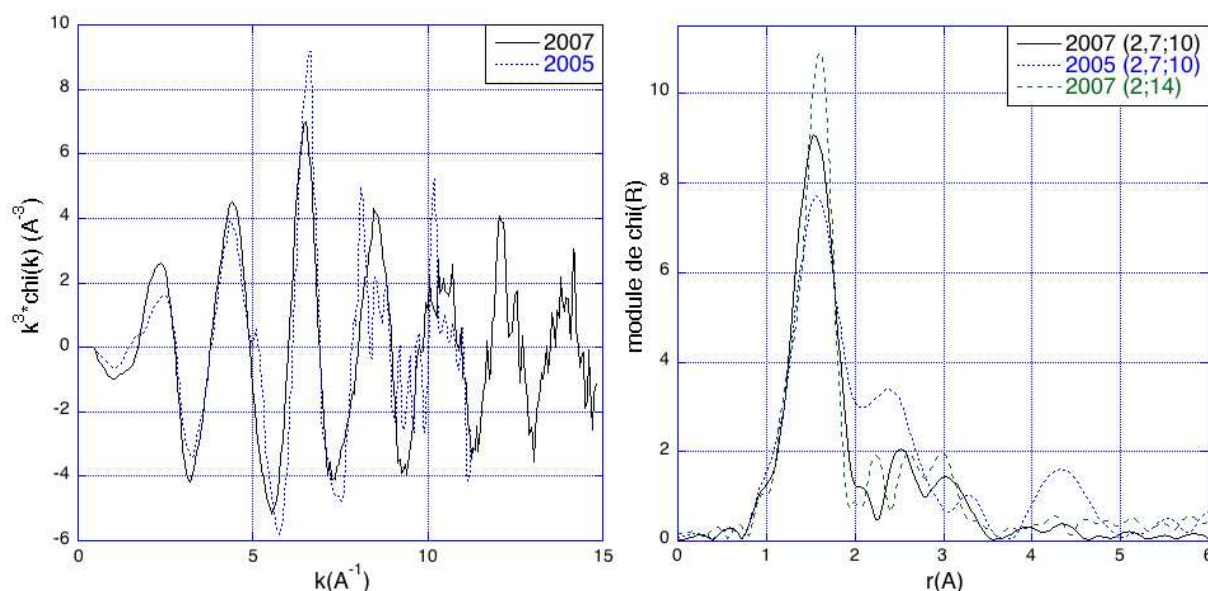


Figure II-6 Spectres EXAFS du verre SN enregistrés en 2005 et 2007 (à gauche). Transformée de Fourier des spectres, pour un intervalle de k de 2,7 à $10 \text{ \AA}^{-1}$ ou de 2,7 à $14 \text{ \AA}^{-1}$ (pour le spectre de 2007 seulement) (à droite).

En mars 2007, nous avons eu l'occasion d'enregistrer de nouveau les spectres de quelques échantillons, pendant 24 heures à FAME. Les spectres EXAFS obtenus, de très bonne qualité jusqu'à $15 \text{ \AA}^{-1}$, se sont avérés très différents (Figure II-6). Le signal EXAFS comporte beaucoup moins d'oscillations rapides et la TF montre des pics très faibles au-delà du premier. La différence n'a pu être expliquée (mêmes échantillons, homogènes, non altérés, sur la même ligne de lumière dans les mêmes conditions...).

Pour certains des spectres enregistrés en mai 2008, il a fallu retrancher du signal total celui correspondant à la moitié des détecteurs (ce qui diminue le rapport signal sur bruit). Quelques autres spectres (verres SN05, SN1 et SN2) ont présenté un changement de pente de la ligne de base vers 6600 eV . Ce changement de pente se traduit par un artefact dans le signal EXAFS vers $10,5 \text{ \AA}^{-1}$. Les spectres ont donc été coupés à $10,5 \text{ \AA}^{-1}$ pour ces trois verres.

Les spectres EXAFS enregistrés en 2005 ont été abandonnés et seuls les résultats obtenus à partir des spectres enregistrés en 2007 et 2008 sont présentés dans ce manuscrit.

II.6. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE est une spectroscopie sensible aux éléments paramagnétiques (Orton et al. 1968 ; Pilbrow 1990), ce qui est le cas du Cr^{III} (ion d^3 , soit 3 électrons non appariés). Les ions Cr^{2+} et Cr^{4+} ne sont généralement pas détectés, vraisemblablement pour des questions de temps de relaxation. Le Cr^{VI} , ne comportant pas d'électrons célibataires, est invisible en RPE. En revanche, le Cr^{V} , auquel il semble toujours associé (Figure II-7), est clairement visible par RPE (Pilbrow 1990). C'est même l'une des seules techniques qui permette de l'identifier sans ambiguïté (ses bandes d'absorption en spectroscopie optique se situent à des positions proches de celles du Cr^{III} et du Cr^{VI}).

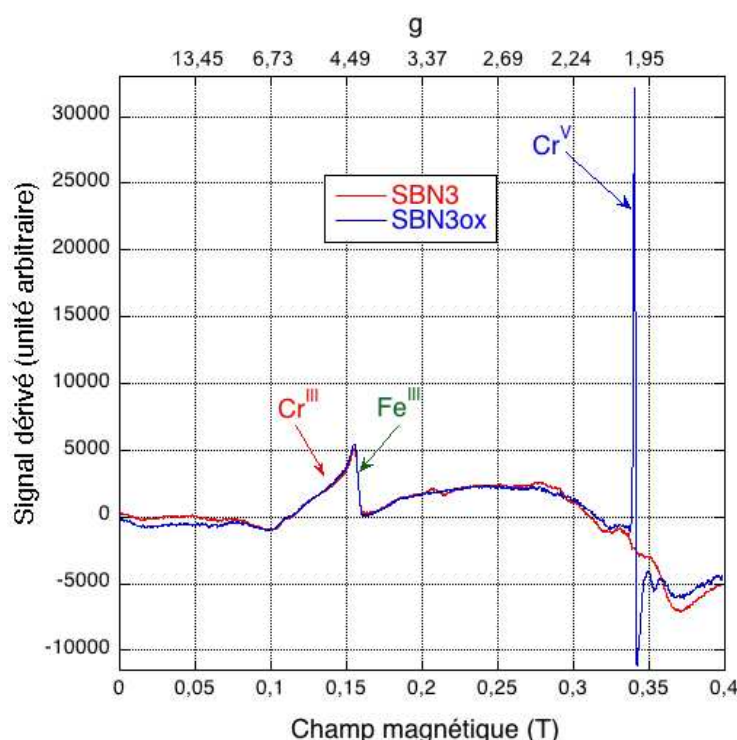


Figure II-7 Figure montrant la présence de Cr^{V} dans un échantillon oxydé (verre borosilicaté). Les proportions de Cr^{III} et Cr^{VI} de ces deux échantillons ont été déterminées par absorption X et optique (sous les noms SBN2 et SBN2ox) dans l'article (Villain et al. 2007). $P_{\text{micro-ondes}}$: 63 mW ; A_{modu} : 5 G ; t_{acq} : 82 ms ; t_{filtr} : 164 ms ; gain : 2.10^4

La RPE est également sensible aux autres éléments paramagnétiques présents dans le verre, en particulier au Fe^{III} présent en tant qu'impureté (il provient de la silice). Le signal du Fe^{III} masque alors partiellement celui du Cr^{III} (Iwamoto et Makino 1980 ; Reisfeld et al. 1986).

Les spectres de RPE ont été enregistrés à l'IMPMC sur un spectromètre ESP 300E de Bruker, en bande X (9,4 GHz) essentiellement. Un cryostat à l'azote liquide a permis d'effectuer des mesures à basse température, jusqu'à 170 K (Figure II-8). Un système de cryostat à l'hélium liquide (avec système de récupération) a été installé au début de cette thèse sur le spectromètre de RPE et des spectres ont pu être enregistrés jusqu'à 4K. Néanmoins, leur qualité n'a pas permis de les exploiter.

Les principaux paramètres définis lors de l'enregistrement d'un spectre de RPE sont la puissance des micro-ondes envoyées dans la cavité (notée $P_{\text{micro-ondes}}$), leur fréquence, la modulation d'amplitude (notée A_{modu}), le temps d'acquisition d'un point (t_{acq}), le temps de

filtrage (t_{filtr}). Les spectres couvrent généralement l'intervalle 0-0,4T en 4096 points. Les spectres sont normalisés par le gain utilisé pour chacun d'entre eux. L'unité d'usage du champ magnétique B est le gauss (1 G vaut 10^{-4} T). Les spectres sont aussi parfois représentés en unité de g, avec g le facteur de Landé efficace (grandeur sans dimension). On a la relation : $g = \frac{h \cdot \nu}{\beta \cdot B}$ avec ν la fréquence de l'onde électromagnétique, h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), B le champ magnétique et β le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-24}$ J.T $^{-1}$).

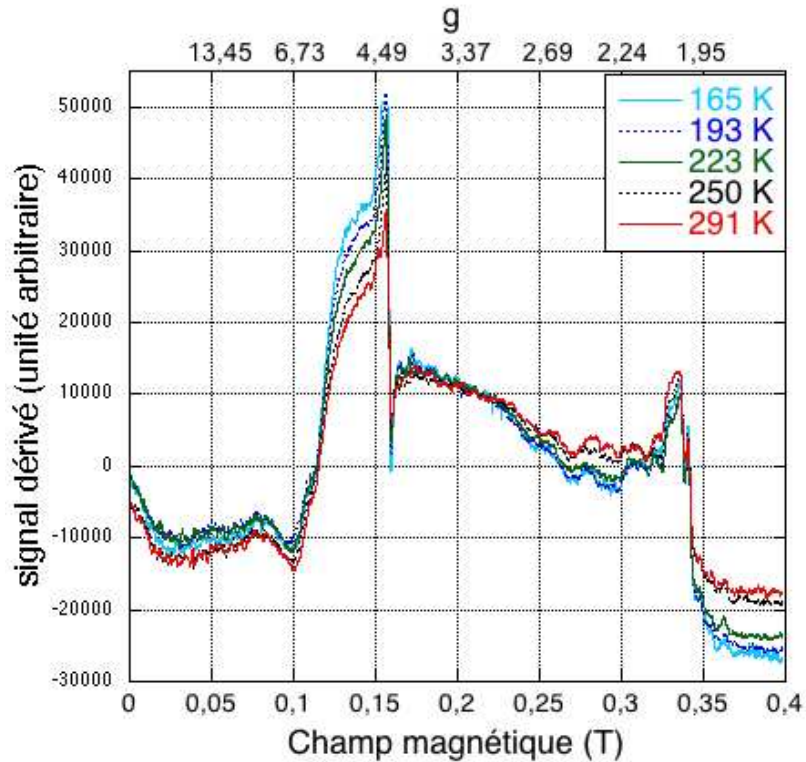


Figure II-8 Evolution à basse température du spectre de RPE d'un verre silicaté de même composition que le verre SCN. $P_{\text{micro-ondes}}$: 63 mW ; A_{modu} : 10 G ; t_{acq} : 82 ms ; t_{filtr} : 164 ms ; gain : $1 \cdot 10^5$

II.7. Analyse thermomécanique

Afin de déterminer les coefficients de dilatation (macroscopique) des matériaux α_{mac} et de les comparer aux coefficients de dilatation locale évalués à partir des paramètres d'absorption optique, des mesures de dilatométrie ont été réalisées sur la plus large gamme de température possible. En particulier, il a paru intéressant de descendre en dessous de la température ambiante (les mesures d'absorption optique ayant été, elles, réalisées jusqu'à 10 K). Les mesures ont été effectuées au laboratoire Verres et Céramiques de Rennes, avec Johann Troles.

Les échantillons doivent avoir deux faces parallèles planes de quelques millimètres de côté et doivent être exempts de bulles. Ils font entre 0,5 et 1 cm de hauteur. Ils peuvent être obtenus par coulée dans un moule cylindrique.

Le four du dilatomètre peut recevoir de l'azote liquide (77 K à P_{amb}), ce qui permet de descendre de manière fiable à -100°C (soit 170 K environ). Le réchauffement naturel du four (lorsqu'on arrête d'y verser de l'azote liquide) s'effectue à une vitesse évaluée à $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les mesures sont prises au cours de cette remontée « naturelle » (c'est-à-dire avec un chauffage quasiment nul) en température. Lorsque le four atteint la température ambiante environ, le système de chauffage assure la remontée jusqu'à la température désirée (entre 400 et 600°C). La vitesse est laissée à 7°C par minute, afin d'avoir une mesure cohérente avec celle effectuée à basse température.

Des artefacts sont susceptibles de se produire entre 0°C et 250°C environ, à cause d'un problème de condensation (eau issue du four qui se réchauffe ?) entre la sonde et l'échantillon. Ces artefacts se manifestent, de manière non reproductible, par une chute de la dilatation (qui devient même négative).

La vitesse de chauffage de l'échantillon peut avoir a priori une influence sur la mesure de la dilatation de l'échantillon (celle-ci n'étant pas instantanée). Les mesures ont donc été refaites, à partir de la température ambiante, à une vitesse plus faible de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ qui a été évaluée comme optimale pour la pression exercée par la sonde sur l'échantillon (soit 0,1 N). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux des mesures effectuées à $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et sont plus précis.

	SN		SC		SBN3		SBN7		B20	
	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT
Basse T	10 ± 1	169-223	8 ± 1	177-273	4 ± 1	192-302	8 ± 1	188-309	8 ± 1	193-273
Haute T	$13,7 \pm 0,5$	297-653	$9 \pm 0,5$	295-873	$4,6 \pm 0,5$	326-742	$8 \pm 0,5$	303-600	$9,6 \pm 0,5$	299-599
	12*	293-673	10 [#]	573-673	~6*	293-673			9 ^{\$}	373-473
									$9,3 \pm 0,2^{\text{L}}$	423-523

Tableau II-6 Coefficient de dilatation macroscopique α_{mac} des verres à basse et haute température. * Akimov (1991a) # Shelby (1985) \$ Shelby (1983) ^L Kuppinger et Shelby (1985).

	SN	SC	SBN3	SBN7	B20
ici	733	> 873	> 773	653	~ 623
bibliographie	723 ^{\$} ; 748*	1023 [#]	~ 783*	< 723*	723 [%] ; 733 ^L

Tableau II-7 Température de transition vitreuse (en K). * Akimov (1981a) # Shelby (1985) \$ Avramov (2005) % Polyakova (2000) ^L Kuppinger et Shelby (1985).

Les mesures de dilatométrie peuvent permettre de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des verres. Cependant, pour la mesure de α_{mac} il n'était pas utile de monter au-delà de la température maximale atteinte en absorption optique. De plus, une réaction entre la silice de la sonde et certains échantillons contenant du bore et du sodium n'était pas exclue à haute température. La T_g n'a donc été déterminée que dans l'échantillon SN (460°C, en bon accord avec la littérature) et l'échantillon SBN7 (environ 380°C ; Akimov 1981a permet de déduire qu'elle est inférieure à 450°C). Dans l'échantillon B20, il n'y avait pas de point d'inflexion. La T_g serait vers 350°C, soit plus bas que les données disponibles. Dans SBN3, la T_g semble supérieure ou égale à 773 K, ce qui est compatible avec la biblio. La T_g du verre SC est supérieure à 600°C (ce qui est conforme à la valeur attendue d'après Shelby 1985).

II.8. Autres moyens d'étude mis en œuvre

Les autres techniques mises en œuvre ponctuellement dans le cadre de cette étude ne seront pas décrites en détail ici.

La diffraction des rayons X (DRX) et les microscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB et MET) ont permis de vérifier l'absence de phases cristallines dans les échantillons étudiés, à différentes échelles. Ces techniques ont été mises en œuvre à l'IMPMC (pour la DRX et le MET) et au Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (pour le MEB, avec Stephan Borensztajn).

Les conditions d'enregistrement des diffractogrammes de rayons X ont été choisies pour que les pics de diffraction de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ dilué à 0,04 % mol dans une poudre de verre blanc puissent être détectés. Les résultats ont montré que les diffractogrammes des verres SN, SCN, SCK, SBN2 et SBN3 enregistrés dans les mêmes conditions ne montrent pas de tels pics. $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ a donc été, au moins très majoritairement, dissous dans le verre.

Les études par MEB ont porté sur les verres SN et SBN3. Elles ont permis d'affirmer que les échantillons ne comportaient pas de cristaux d'une taille supérieure à 50 ou 100 nm. Afin de détecter d'éventuels cristaux d'une taille inférieure, des investigations ont été menées par MET sur les verres SN, SBN6 et SBN7. Aucune cristallisation du verre ni aucune trace de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ infondu n'ont été observées.

La spectrométrie de diffusion Raman (à l'IMPMC) a permis de vérifier, sur l'exemple d'un verre de trisilicate de sodium, que l'introduction de chrome ne modifiait pas la structure globale du verre. Deux échantillons ont été étudiés, l'un non dopé et l'autre refondu avec du chrome (Cr^{III} et un peu de Cr^{VI}). Les spectres sont identiques pour le verre « blanc » et le verre dopé au chrome, mises à part les bandes associées aux groupements chromates (notamment vers 850 cm^{-1}). Ce résultat est conforme à la bibliographie (Brawer et White 1975 ; Brawer et White 1977b) et indique que le réseau silicaté du verre n'est que peu ou pas modifié par la présence de chrome.

Chapitre III. Etude des degrés d'oxydation du chrome dans les verres

L'essentiel de ce chapitre est consacré à la présentation d'un article qui porte sur la détermination par la spectroscopie XANES des états d'oxydation du chrome dans les verres. Le contexte et le principe de l'étude sont décrits et ses principaux résultats sont mis en évidence, ainsi que ses perspectives. Quelques résultats complémentaires de XANES sont également proposés, tandis que des résultats supplémentaires sur les spectres d'absorption optique du Cr^{VI} figurent en annexe (VI)

III.1. Contexte et principe de l'étude

Le chrome est un agent colorant d'emploi courant dans les verres : bouteilles de vin (Bordeaux, Champagne, Alsace) et d'eau gazeuse, arts de la table (verres pour vin d'Alsace)... L'utilisation exclusive du degré d'oxydation III confère une couleur verte à ces verres. Le degré VI, dont la présence confère une couleur plus jaune au verre (Figure III-1), est désormais banni pour des raisons de sécurité sanitaire lors de la fabrication du verre et pour respecter les normes en vigueur sur les produits d'emballage (une directive européenne de 1994 limitant ainsi la teneur totale en plomb, cadmium, mercure et chrome hexavalent à 100 ppm en poids dans tout emballage). Les autres degrés d'oxydation ne sont généralement pas obtenus : dans les conditions usuelles d'atmosphère de synthèse, le chrome n'est jamais réduit en Cr^{II} , dans les compositions de type industriel il ne s'oxyde pas en Cr^{IV} , tandis que le Cr^{V} n'est pas présent en quantité significative (Gödeke et al. 2001).

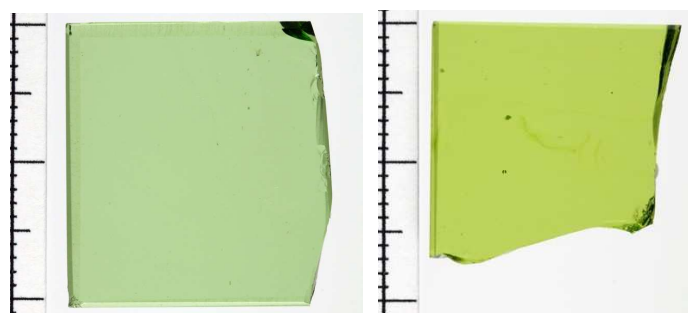


Figure III-1 Echantillons du verre SBN3 (Cr^{III} seulement) à gauche et du verre SBN3ox ($[\text{Cr}^{\text{VI}}]$ et $[\text{Cr total}]=5\%$) à droite.

Il est donc important de mesurer la quantité de Cr^{III} et de Cr^{VI} dans les verres. Un tel dosage est couramment pratiqué par spectrométrie d'absorption optique (Bamford 1977) et a également été envisagé par des méthodes de dosage chimique (Nath et al. 1965 ; Guadagnino et

al. 2001). Mais dans ces deux cas, la présence d'autres éléments de transition dans le verre rend la mise en œuvre de ces techniques délicate. En effet, dans le cas de dosages chimiques (mesure de $[\text{Cr}^{\text{VI}}]$ et $[\text{Cr total}]$), des réactions d'oxydo-réduction se produisent entre les différents couples présents lors de la mise en solution, modifiant ainsi le rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ obtenu ensuite par le titrage. En absorption optique UV-visible-NIR, des recouvrements de bandes se produisent avec les autres éléments de transition. De plus, le dosage du Cr par spectrométrie d'absorption optique (grâce à la loi de « Beer-Lambert ») impose de connaître le coefficient d'extinction molaire dans un verre de composition donnée. Celui du Cr^{III} n'est bien connu que dans quelques compositions très usitées (verre sodo-calcique, par exemple) tandis que très peu de données sont disponibles pour celui du Cr^{VI} (Bamford 1977).

La RPE peut permettre une mesure de la quantité de Cr^{III} dans les verres (Schreiber et Haskin 1976), mais son emploi est impossible en présence de tout autre élément paramagnétique (Fe^{III} par exemple). L'XPS est réservée aux études de surface (Brow 1987).

La spectroscopie d'absorption X peut s'avérer une méthode de choix pour quantifier le degré d'oxydation des éléments de transition (Calas et Petiau 1983). La région du seuil d'absorption (XANES) est en effet fortement modifiée en fonction du degré d'oxydation. Plus particulièrement, la région du préseuil est en général sensible tant au degré d'oxydation qu'à la géométrie du site (Fe^{II} et Fe^{III} par exemple, avec les coordinences 4, 5 et 6).

Dans les verres, l'étude du seuil en relation avec le degré d'oxydation n'a été proposée que pour le Cr^{II} (Berry et O'Neill 2004 ; Berry et al. 2006). Le dosage de chromates n'a quant à lui été réalisé que dans des composés cristallisés (Peterson et Gordon E. Brown 1997 ; Zachara et al. 2004 ; Chaurand 2006). Dans les verres, seules quelques rares études qualitatives par XANES ont montré la présence de Cr^{VI} (Choi et al. 2000 ; Hirma et al. 2006).

Le premier intérêt d'une méthode fondée sur l'absorption X est sa sélectivité chimique, puisque l'on se place au seuil d'un élément donné (seuil K du Cr^{III} ici). Le deuxième intérêt peut être une moindre sensibilité à la composition globale du verre, par opposition à la spectroscopie optique.

Les résultats obtenus par la méthode d'analyse des prépics de XANES peuvent être ici aisément comparés aux résultats obtenus par spectroscopie d'absorption optique, puisqu'on est en présence d'un seul élément de transition (le Cr). Les verres étudiés ont été synthétisés sous atmosphère ambiante. La variété de leur composition et l'emploi d'agents affinants permettent d'obtenir une large gamme d'états d'oxydation (rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$). Différentes concentrations totales en Cr ont été proposées dans ces verres.

III.2. Résultats préliminaires à l'article

Le Cr^{VI} est aisément détecté par absorption X (XANES) au seuil K. En effet, l'absence de centre de symétrie dans le site tétraédrique du Cr^{VI} permet une forte absorption au niveau de la région du préseuil. L'intensité normalisée du « prépic » est proche de 1, soit environ 20 fois plus que pour les « prépics » de Cr^{III} (Villain et al. 2007). Le seuil se caractérise par l'absence de « ligne blanche ». La présence de ce « prépic » a été beaucoup utilisée pour doser le Cr^{VI} dans divers systèmes d'intérêt environnemental (Manceau et Charlet 1992 ; Bajt et al. 1993 ; Peterson et Gordon E. Brown 1997 ; Arcon et al. 1998 ; Huggins et al. 1999 ; Shaffer et al. 2001 ; Parsons et al. 2002 ; Pantelouris et al. 2004 ; Sawalha et al. 2005 ; Chaurand 2006), avec différentes méthodes.

Les informations sur le degré d'oxydation du chrome obtenues à partir des prépics de XANES sont de plusieurs ordres, puisque tant l'intensité que l'aire et la position des structures du préseuil dépendent du degré d'oxydation. Il a été montré dans des composés cristallisés que l'intensité du préseuil n'était pas proportionnelle au pourcentage de Cr^{VI} (Peterson et Gordon

E. Brown 1997). Afin d'obtenir les informations les plus robustes sur celui-ci, un diagramme représentant l'aire du prépic en fonction de son centroïde (défini comme la moyenne des positions des pics modélisés, pondérées par leur aire) a été construit (Figure III-2). Une analyse similaire a été utilisée pour déterminer le degré d'oxydation du Fe (Farges et al. 2004), du V (Chaurand 2006) et très récemment du chrome (Farges 2009). Dans le cas du chrome, il met en évidence l'intérêt de choisir des références de Cr^{III} de nature vitreuse. En effet, leur position dans le diagramme est sensiblement différente de celle occupée par l'alun potassique de chrome cristallisé. La construction de modèles d'évolution de l'aire et du centroïde avec le pourcentage de Cr^{VI} renforce cette observation. Ces modèles sont construits en utilisant le bichromate de potassium cristallisé comme référence de Cr^{VI} . La référence de Cr^{III} est l'alun cristallisé, le verre SN ou le verre SBN3. Les ordonnées sont obtenues par combinaison linéaire des aires des références de chaque degré d'oxydation. Les abscisses (centroïdes) sont les barycentres des positions des prépics de chaque référence, pondérées par leurs aires.

Les courbes obtenues sont sensiblement différentes suivant la référence de Cr^{III} choisie, notamment à faible teneur en Cr^{VI} . Elles conduisent à des estimations très différentes des pourcentages de chaque degré d'oxydation. Les meilleurs résultats sont obtenus si l'on utilise une référence vitreuse de même nature que le verre étudié (verre silicaté ou verre borosilicaté).

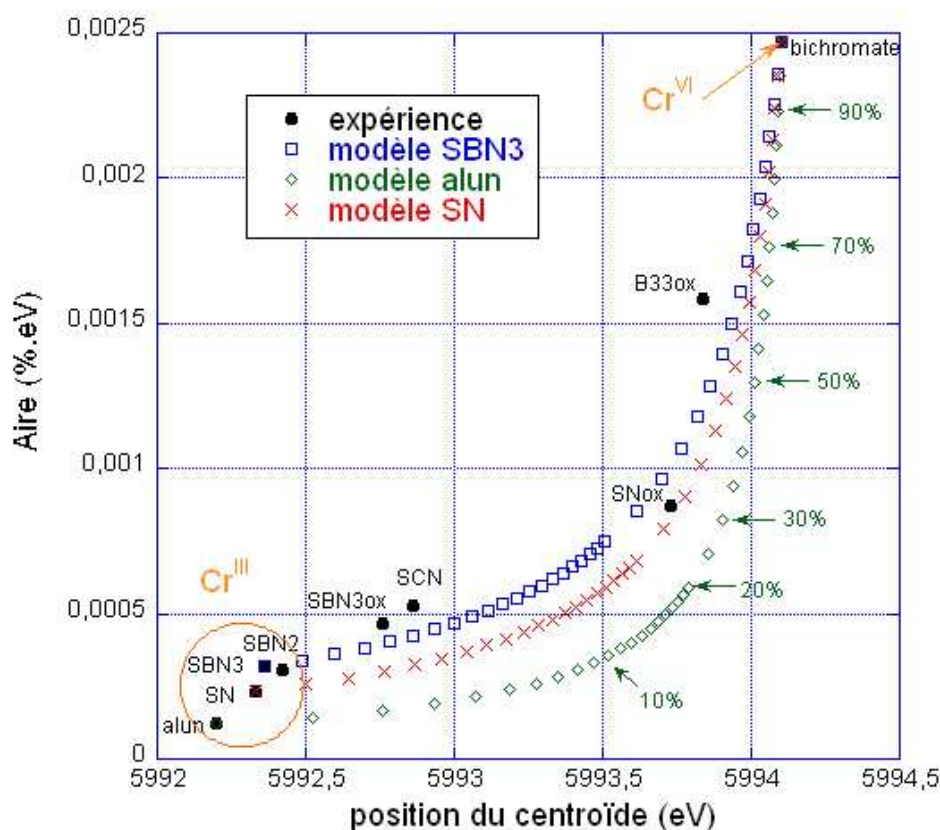


Figure III-2 Diagramme représentant l'aire du prépic en fonction de la position de son centroïde, pour différents verres et deux références cristallines (alun potassique de chrome et bichromate de potassium). Trois modèles d'évolution de ces paramètres en fonction du pourcentage de Cr^{VI} par rapport au Cr^{total} (indiqué sur la figure). La région correspondant à des références de Cr^{III} et la référence de Cr^{VI} sont indiquées en orange.

Comme le chrome ne se présente que sous une seule coordinence pour chaque degré d'oxydation (respectivement 6 et 4 pour le Cr^{III} et le Cr^{VI}), chaque degré d'oxydation n'est représenté que par une seule zone dans le diagramme (contrairement au $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ et au $\text{V}^{\text{IV/V}}$). Il

est donc loisible de se contenter d'un seul paramètre (aire ou position du centroïde) pour déterminer le degré d'oxydation du chrome dans les verres. La position du centroïde peut être affectée par une éventuelle dérive de la calibration de la ligne au cours des mesures. L'aire dépend de la résolution, qui est intrinsèque à la ligne et ne dérive pas au cours des mesures. L'aire a donc été choisie dans cette étude pour déterminer la proportion de Cr^{VI} dans les verres.

III.3. Article : détermination par XANES des états d'oxydation du chrome dans les verres

Un article paru dans le Journal of American Ceramic Society est reproduit ici (Villain et al. 2007). Le verre désigné par SN2ox dans cet article est le verre SNox de cette thèse, le verre appelé SCN est le verre SCNox, les verres SBN et SBNox sont respectivement les verres SBN3 et SBN3ox et le verre dénommé BN est le verre B33ox.



XANES Determination of Chromium Oxidation States in Glasses: Comparison With Optical Absorption Spectroscopy

Olivier Villain, Georges Calas,^{*,†} Laurence Galois, and Laurent Cormier^{*}

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7590, Université Denis Diderot, Institut de Physique du Globe de Paris, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France

Jean-Louis Hazemann

Institut Néel, CNRS, Université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France

The oxidation state of chromium in glasses melted in an air atmosphere with and without refining agents was investigated by Cr K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) and optical absorption spectroscopy. A good agreement in the relative proportion of Cr(III) and Cr(VI) is obtained between both methods. We show that the chemical dependence of the absorption coefficient of Cr(III) is less important in XANES than in optical absorption spectroscopy. The comparison of optical absorption and XANES spectra of glasses melted under different conditions provides an indirect assessment of the molar extinction coefficient of Cr(VI) in glasses.

I. Introduction

CHROMIUM is largely used in glasses for a broad range of applications. The redox state of Cr confers specific light transmission properties to glasses, which are used, e.g., in packaging technology. Cr(III) gives a green coloration in silicate glasses, whereas Cr(VI) imparts a yellow color¹ and confers interesting thermochromic properties.² Cr(III) is also an efficient nucleating agent in oxide glasses³ and the redox state controls Cr solubility in glasses and melts.⁴ Glass melting conditions are then adjusted to control Cr redox state, through an adequate choice of melting atmosphere or refining agents.⁵ The enforcement of the Packaging Directive 62/94⁶ has required the development of reliable reference methods for the quantification of chromium, owing to the environmental impact of chromate species. Wet chemistry analysis has been recommended as a means for the determination of the concentration of Cr(VI) and total chromium (Cr_{total}).⁷ A disadvantage of chemical methods is that they do not provide structural information. In addition, during chemical dissolution of the glass, the Cr(VI)/Cr_{total} ratio may be modified by the presence of other redox couples. Various spectroscopic methods have been alternatively used for assessing Cr-oxidation state. Optical absorption spectroscopy is widely used for assessing the concentration of Cr(III),¹ but may be limited by overlap with the absorption bands from other transition elements. EPR has also been used to determine the Cr(III) concentration in glasses,⁸ but the Cr(III) signal may be hidden by the presence of other paramagnetic species. XPS has been used to measure the redox state of chromium at the glass surface.⁹ Finally, the X-ray absorption near-edge structure (XANES) has been extensively used in the evaluation of the oxidation state of transition elements,¹⁰ such as in Cr-bearing natural and synthetic environ-

mental materials.^{11,12} However, only a few studies report XANES-based Cr redox measurements in partially oxidized glasses.⁴ Borosilicate glasses of known Cr(VI)/Cr_{total} ratio were used as references for XANES measurements of various compounds.¹³ A qualitative detection of the presence of Cr(VI) by XANES was also performed in a soda-lime-silicate glass.¹⁴

This study discusses the application of XANES spectroscopy to determine the oxidation state of Cr in glasses. Glasses of various compositions have been investigated, covering a wide range of Cr(III) and Cr(VI) ratios, and different Cr_{total} concentrations. The Cr(VI)/Cr_{total} ratios are in agreement with those obtained by optical absorption spectroscopy. XANES appears to be an efficient method to measure Cr redox state in glasses. It presents the advantage of a higher stability of the spectroscopic properties of each oxidation state, in contrast to the chemical dependence of the molar extinction coefficients used in optical absorption spectroscopy.

II. Experimental Procedure

The glasses were prepared by melting reagent-grade oxides and sodium carbonate in a platinum crucible for 1 h 15 min at 1500°C (1100°C for borate glass) in an air furnace (Table I). Refining agents like As₂O₃ and SO₃⁵ were used for SN, SCN, and borosilicate glasses to limit or even avoid Cr(III) oxidation in Cr(VI). Glasses were cast and annealed at 625°C for 1 h. Glass samples were checked for homogeneity and amorphous state by XRD. Their composition was obtained by ICP-AES and flame AAS (Table I) and the chemical homogeneity was verified by electron microprobe analysis. Room-temperature UV-visible-NIR transmission spectra were recorded using a double-beam Cary 5G spectrometer (Varian, Les Ulis, France) on polished glass slices. After correction for reflection, the absorption spectra were normalized to sample thickness. Measured density and average molecular weights of the glasses were used to calculate Cr(III) and/or Cr(VI) concentration.

Fluorescence XANES spectra were recorded at room temperature on the FAME beamline (BM30B) of the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). Cr K-edge fluorescence detection used a liquid nitrogen-cooled pseudo channel-cut Si(220) double-crystal monochromator and a 30 element Ge detector. At the focus, the beam dimensions were 300 μm horizontal by 200 μm vertical. The energy resolution was 0.3 eV.¹⁵ Calibration was made with respect to the first inflection point in a Cr metal foil (5989.0 eV). KCr(SO₄)₂·12H₂O and K₂Cr₂O₇ (potassium bichromate), mixed with cellulose and mounted on a Kapton tape, were used as crystalline references for Cr(III) and Cr(VI), respectively. XANES spectra were normalized using a second-degree polynomial function from 5900 to 5950 eV. Normalization was achieved by extrapolating into the edge region a fit to the data in the postedge region from 6150

I. Tanaka—contributing editor

Manuscript No. 22858. Received February 28, 2007; approved June 5, 2007.

^{*}Member, American Ceramic Society.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: georges.calas@impmc.jussieu.fr

Table I. Molar Compositions, Molar Extinction Coefficients, XANES Pre-Edge Peaks Area, and Cr(VI)/Cr_{total} Ratio of Glasses Determined by XANES and Optical Absorption

Samples	Composition (mol%)						$\epsilon_{\text{Cr(III)}} (\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1})$	Pre-edge area (%eV)	Cr(VI)/Cr _{total} (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃			XANES	Optical absorption
SN	73.7	1.0	0	24.9	0	0.04	17.7 ± 0.5	0.023	0	0
SN2ox	79.1	0	0	19.9	0	0.57	17.7 [†]	0.087	27 ± 3	30 ± 6
SCN	73.2	1.0	0	14.3	10.8	0.04	18 [‡]	0.053	13 ± 2	15 ± 3
SBN	64.5	1.0	24.7	9.3	0	0.04	30.2 ± 0.8	0.032	0	0
SBNox	66.0	1.1	24.1	8.4	0	0.04	30.2 [§]	0.047	5 ± 1	7 ± 2
SBN2	66.5	1.1	19.6	12.4	0	0.04	21.7 ± 0.6	0.031	0	0
BN	0	0	66.7	32.0	0	0.36	18 [¶]	0.159	60 ± 5	57 ± 8

Molar compositions are determined by ICP-AES and by flame AAS for Cr₂O₃. The relative uncertainty is 1% for SiO₂ and B₂O₃, 2% for Na₂O and CaO, and 10% for Al₂O₃ and Cr₂O₃. Impurities include 0.3% K₂O and 0.02% Fe₂O₃. The peak area is 0.012 for the Cr(III) crystalline reference and 0.247 for potassium bichromate (Cr(VI) reference).

[†]From SN.

[‡]From Bamford.¹

[§]From SBN.

[¶]From Tischer.¹⁸ XANES, X-ray absorption near-edge structure.

to 6400 eV. The preedge features were extracted by subtracting an arctan function to fit the background.¹⁶

III. Results and Discussion

A comparison between the optical absorption spectra of SBN and SBNox glasses, melted under reducing and oxidizing conditions, respectively, shows the presence of the Cr(VI) band around 28000 cm⁻¹, in the oxidized glass (Fig. 1). The tail of this band is superimposed to the Cr(III) absorption bands and precludes accurate measurements in glasses, in which Cr(VI) is the major Cr oxidation state. The relative intensity of the Cr(VI) absorption band increases from SBNox to SCN, SN2ox, and BN glasses. By contrast, SN, SBN, and SBN2 glasses contain only Cr(III) (Fig. 1). The Cr(III) molar extinction coefficient ϵ has been calculated from the absorption maximum of the crystal-field transition band and Cr_{total} concentration in these three glasses (Table I). The differences observed between ϵ values may

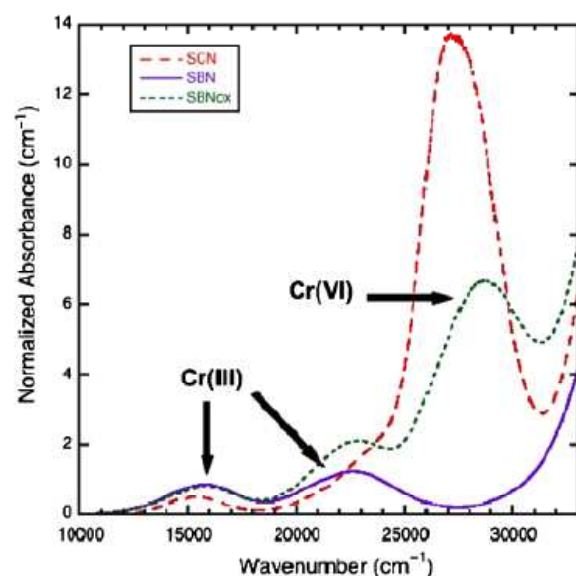


Fig. 1. Linear absorbance spectra of Cr(III) and Cr(VI) in SCN, SBN, and SBNox glasses. The position of the absorption bands characteristic of the two Cr oxidation states is indicated. The SN and SBN2 glass spectra are similar to SBN. The spectra of SN2ox and BN glasses show a higher intensity for the Cr(VI) band than SBNox.

arise from variations in Cr(III)-site geometry or in the covalence of the Cr–O bond, a parameter that varies by about 10% with glass composition.¹⁷ These variations preclude the use of a unique ϵ standard value for quantification of the Cr-redox state in glasses. However, ϵ has a similar value in SN and other sodium silicate glasses,^{18–20} in which it ranges between 17 and 20 L · (mol · cm)⁻¹.

The background subtracted, normalized Cr–K edge XANES spectra are dependent on the Cr-oxidation state (Fig. 2). A major characteristic of the XANES spectrum of Cr(VI) is a sharp preedge feature approximately 15 eV lower in energy than the main absorption edge. The intensity of the Cr(VI) feature increases from SBN to SN2ox and BN glasses, which is consistent with optical absorption spectroscopy. In SBNox, the area of the preedge feature is 1.5 times higher than in SBN (Table I). This Cr(VI) component is prevailing in oxidized glasses, SN2ox and BN, hiding the coexisting Cr(III) preedge feature. However, Cr is not fully oxidized in the investigated glasses, as shown by the comparison with the Cr(VI) reference (inset of Fig. 2). The Cr(VI) preedge feature is not observed in the most reduced glasses such as SBN, indicating the absence of Cr(VI) in these samples. The Cr(III) preedge feature of SN glass has a normal-

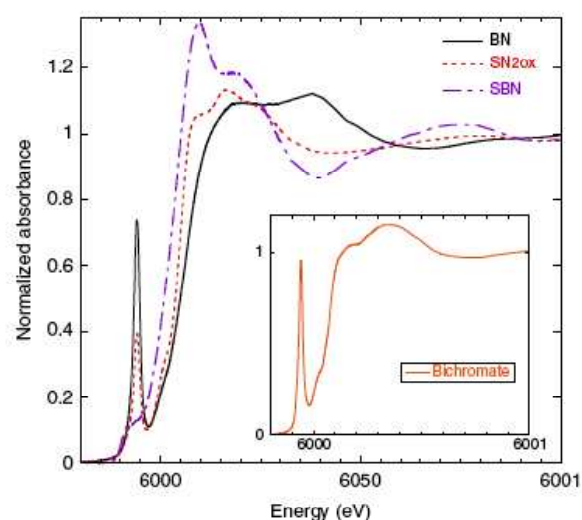


Fig. 2. X-ray absorption near-edge structure spectra for glasses (bichromate reference inset). Spectra are normalized to unity in the post-edge region.

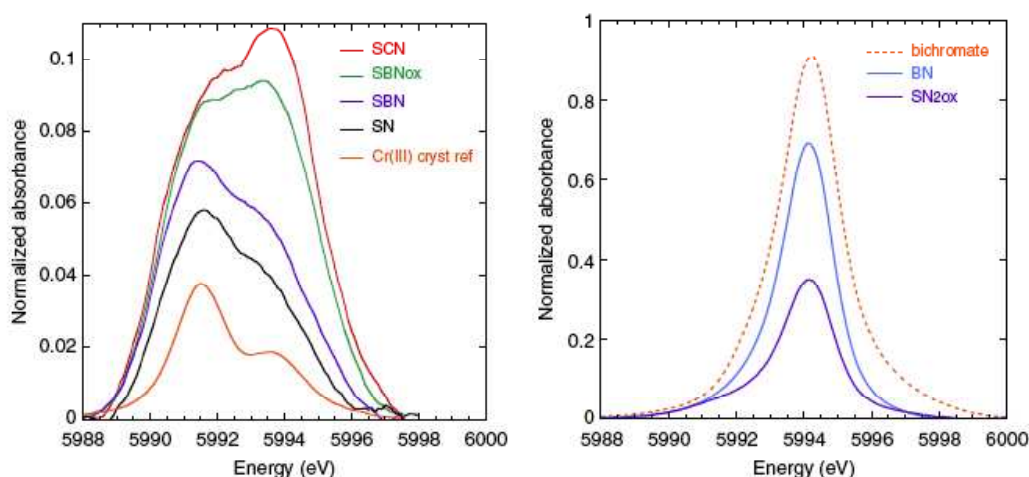


Fig. 3. (left) Extracted X-ray absorption near-edge structure pre-edge features of glasses with a very low or no Cr(VI) content, and Cr(III) crystalline reference. SBN2 is identical to SBN. (right) Extracted pre-edge features of glasses with a high Cr(VI) content. Note the difference in the relative intensity.

ized intensity of about 0.06 (Fig. 3). It presents two components corresponding to the Cr(III) 3d levels split by an octahedral crystal field. In the Cr(III) crystalline reference, the preedge presents the same shape, with the low-energy component being the most intense. However, the preedge intensity is two times higher for glasses than for the Cr(III) reference (Fig. 3), due to a stronger d–p mixing or site distortion. SBN and SBN2 glasses present a similar preedge feature, with a higher intensity than in SN glass (Fig. 3). The specific shape and relative intensity of the Cr(III) preedge imply the use of glasses as Cr(III) references for the calculation of the redox state of Cr. In moderately oxidized glasses, SBNox and SCN, the feature at about 5994 eV is the most intense, which corresponds to the position of the Cr(VI) preedge.

The Cr(VI)/Cr_{total} ratio has been determined using a linear combination of the preedge of the Cr(VI) reference and Cr(III) glass. Owing to the chemical dependence of the preedge spectra, SBN and SN preedge features have been taken as references for SBNox and silicate glasses (i.e., SN2ox, SCN), respectively. The Cr(VI)/Cr_{total} ratio determined by XANES is reported in Table I. For SCN glass, the Cr(VI)/Cr_{total} ratio obtained by XANES with SN as the Cr(III) reference is similar to the value obtained by optical absorption with $\epsilon_{\text{Cr(III)}}$ equal to $18 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ (after Bamford¹). In sodium silicate glasses, using the $\epsilon_{\text{Cr(III)}}$ value determined in the reduced SN glass, the Cr(VI)/Cr_{total} ratio is $30\% \pm 7\%$ in the SN2ox glass using optical absorption spectroscopy, a value consistent with XANES data. The values are in good agreement with XPS measurements on sodium silicate glasses of similar composition.⁹ Higher values were obtained by chemical analyses and optical absorption, probably due to the different redox state of the melt.²¹

In borosilicate glasses, the redox values obtained for SBNox from XANES and optical absorption are consistent, using SBN as a Cr(III) reference for both methods (Table I). The choice of the Cr(III) reference is crucial at a low Cr(VI)/Cr_{total} ratio, especially when using optical absorption spectroscopy. Relative to $\epsilon_{\text{Cr(III)}}$ in SN, $\epsilon_{\text{Cr(III)}}$ is higher by a factor of 1.7 and 1.2 in SBN and SBN2, respectively. By comparison, the area of XANES preedge peaks is similar in SBN and SBN2 and larger than in SN by a factor of 1.4. Consequently, XANES results are less dependent on the choice of the Cr(III) reference than optical absorption results.

In borate glasses, the Cr(VI)/Cr_{total} ratio measured by XANES is $60\% \pm 5\%$ in BN glass, irrespective of the Cr(III) reference, due to the major contribution of the Cr(VI) feature (Table I). This redox ratio is in good agreement with optical absorption, using $\epsilon_{\text{Cr(III)}}$ equal to $18 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ (18).

The comparison of XANES and optical redox values (Fig. 4) indicates a good agreement between both methods. Using the Cr(VI)/Cr_{total} ratio and Cr_{total} concentration, it is possible to calculate the Cr(VI) weight concentration in glasses, with values as low as 30 ppm for SBNox. XANES may be used for redox determinations in Cr-doped glasses, although it is not possible to derive a calibration curve from physical mixtures of crystalline references.^{11,12,22} Indeed, the Cr(III) preedge feature is different in crystalline compounds and glasses (Table I), due to the different Cr local environment.

The accuracy of redox values obtained by spectroscopic methods requires reference Cr(III) glasses of a similar composition. However, without such *ad hoc* references, the uncertainty is lower when using XANES than for optical absorption spectroscopy, because the area variations of Cr(III) XANES preedge feature among glasses are smaller than $\epsilon_{\text{Cr(III)}}$ variations derived from optical absorption spectroscopy. Moreover, at high Cr(VI) contents, the Cr(III) reference is less important.

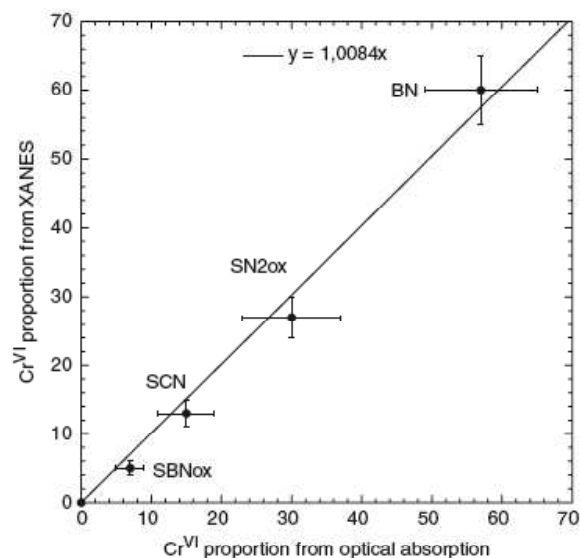


Fig. 4. Comparison of the Cr(VI)/Cr_{total} ratio determined by X-ray absorption near-edge structure and optical absorption methods. The origin point corresponds to Cr(III) bearing SN, SBN, and SBN2 glasses.

Using redox values derived from XANES spectroscopy allows the determination of ϵ for Cr(VI) ($\epsilon_{\text{Cr(VI)}}$) in partially oxidized glasses, for the 28000cm^{-1} band. A value of $4200 \pm 800\text{ L}\cdot(\text{cm}\cdot\text{mol})^{-1}$ is obtained for SBN2 glass, in good agreement with the values published for silicate glasses: 4246 and $4218\text{ L}\cdot(\text{cm}\cdot\text{mol})^{-1}$.^{5,19} However, there is a significant dispersion of the values, ranging between 5208^{23} and $7550\text{ L}\cdot(\text{cm}\cdot\text{mol})^{-1}$.¹ The differences may be explained by the difficulty in preparing glass samples containing only Cr(VI). High $\epsilon_{\text{Cr(VI)}}$ values imply the use of diluted samples or thin preparations, which increases the analytical uncertainty. $\epsilon_{\text{Cr(VI)}}$ is also dependent on the glass composition, such as in sodium borate glasses, in which it corresponds to a change in the local Cr(VI) environment.²⁴

IV. Conclusion

The analysis of XANES pre-edge feature is an accurate, non-destructive method for the determination of the Cr(VI)/Cr_{total} ratio. This method is in good agreement with optical absorption spectroscopy. Provided appropriate references are used, XANES can detect the presence of Cr(VI) at concentrations as low as a few tens of ppm, and potentially provides the possibility of analyzing glasses with coexisting redox couples.

Acknowledgments

The authors thank O. Proux for help with the XANES experiments, Marie-Hélène Chopinet for help with sample synthesis, the CAMPARIS service for microprobe analysis, and the SARM of CRPG at Nancy for chemical analysis. This is IGP contribution No. 2241.

References

- ¹C. R. Bamford, *Glass Science and Technology 2, Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, 1977.
- ²G. Calas, O. Majerus, L. Galois, and L. Cormier, "Determination of the Thermal Expansion of Cr³⁺ Sites in Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 121918 (2006).
- ³G. N. Greaves, W. Bras, M. Oversluizen, and S. M. Clark, "A SAXS/WAXS Study of Crystallisation in Cordierite Glass," *Faraday Discuss.*, **122**, 299–314 (2003).
- ⁴P. Hrma, J. D. Vienna, B. K. Wilson, T. J. Plaisted, and S. M. Heald, "Chromium Phase Behavior in a Multi-Component Borosilicate Glass Melt," *J. Non-Crystalline Solids*, **352**, 2114–22 (2006).
- ⁵C. Ståhlhandske, "The Impact of Refining Agents on Glass Colour," *Glastechnisk Tidskrift*, **55**, 65–71 (2000).
- ⁶European Directive 62/94 on Packaging and Packaging Waste, OJ No L365, 10–23, 31.12.94.
- ⁷E. Guadagnino, P. Sundberg, and O. Corumluoglu, "A Collaborative Study on the Determination of Hexavalent Chromium in Container Glasses," *Glass Technol.*, **42**, 148–52 (2001).
- ⁸H. D. Schreiber, "Redox States of Ti, Zr, Hf, Cr, and Eu in Basaltic Magmas: An Experimental Study," *Proc. Lunar Sci. Conf. 8th*, 1785–807 (1977).
- ⁹R. K. Brow, "Oxidation States of Chromium Dissolved in Glass Determined by X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 129–31 (1987).
- ¹⁰G. Calas and J. Petiau, "Coordination of Iron in Oxide Glasses Through High-Resolution K-Edge Spectra: Information from the Pre-Edge," *Solid State Commun.*, **48**, 625–9 (1983).
- ¹¹M. L. Peterson and G. E. Jr. Brown, "Differential Redox and Sorption of Cr(III)/VI on Natural Silicate and Oxide Minerals: EXAFS and XANES Results," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3399–412 (1997).
- ¹²J. M. Zachara, C. C. Ainsworth, G. E. Jr. Brown, J. G. Catalano, J. P. McKinley, O. Qafoku, S. C. Smith, J. E. Szecsdody, S. J. Traina, and J. A. Warner, "Chromium Speciation and Mobility in a High Level Nuclear Waste Vadose Zone Plume," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 13–30 (2004).
- ¹³S. Bajt, S. B. Clark, S. R. Sutton, M. L. Rivers, and J. V. Smith, "Synchrotron X-Ray Microprobe Determination of Chromate Content Using X-Ray Absorption Near-Edge Structure," *Anal. Chem.*, **65**, 1800–4 (1993).
- ¹⁴Y. G. Choi, K. H. Kim, Y. S. Han, and J. Heo, "Oxidation State and Local Coordination of Chromium Dopant in Soda-Lime-Silicate and Calcium-Aluminate Glasses," *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 370–6 (2000).
- ¹⁵O. Proux, V. Nassif, A. Prat, O. Ulrich, E. Lahera, X. Biquard, J.-J. Menthonnex, and J.-L. Hazemann, "Feedback System of a Liquid-Nitrogen-Cooled Double-Crystal Monochromator: Design and Performances," *J. Synchrotron Rad.*, **13**, 59–68 (2006).
- ¹⁶L. Galois, G. Calas, and M. A. Arrio, "High-Resolution XANES Spectra of Iron in Minerals and Glasses: Structural Information from the Pre-Edge Region," *Chem. Geol.*, **174**, 307–19 (2001).
- ¹⁷G. Calas, O. Majerus, L. Galois, and L. Cormier, "Crystal Field Spectroscopy of Cr³⁺ in Glasses: Compositional Dependence and Thermal Site Expansion," *Chem. Geol.*, **229**, 218–26 (2006).
- ¹⁸R. E. Tischer, "Effect of Compression and Compositional Changes on the Nature of Chromium Sites in Simple Glasses," *J. Chem. Phys.*, **48**, 4291–9 (1968).
- ¹⁹P. Nath, A. Paul, and R. W. Douglas, "Physical and Chemical Estimation of Trivalent and Hexavalent Chromium in Glasses," *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part B*, **6**, 203–6 (1965).
- ²⁰N. Iwamoto and Y. Makino, "State of the Chromium Ion in Soda Silicate Glasses Under Various Oxygen Pressures," *J. Non-Crystalline Solids*, **41**, 257–66 (1980).
- ²¹P. Nath and R. W. Douglas, "Cr³⁺–Cr⁶⁺ Equilibrium in Binary Alkali Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 197–202 (1965).
- ²²J. Rose, A. Bénard, J. Susini, D. Borschneck, J.-L. Hazemann, P. Cheylan, A. Vichot, and J.-Y. Bottero, "First Insights of Cr Speciation in Leached Portland Cement Using X-Ray Spectromicroscopy," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4864–70 (2003).
- ²³D. Gödecke, M. Müller, and C. Rüsel, "High-Temperature UV-VIS-NIR Spectroscopy," *Glass Technol.*, **74**, 177–82 (2001).
- ²⁴A. Paul and R. W. Douglas, "Ultra-Violet Absorption of Chromium (VI) in Binary Alkali Borate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 151–9 (1967). □

III.4. Principaux résultats, bilan et perspectives

La double étude rédox des échantillons par XANES et spectroscopie d'absorption optique a donné des résultats cohérents pour la détermination du rapport Cr^{III}/Cr^{VI} et a ainsi permis de valider les résultats originaux obtenus par la première méthode tout en étoffant les données disponibles pour l'utilisation de la seconde.

En ce qui concerne le XANES, il s'est avéré judicieux de réaliser une mesure de la proportion de Cr^{III} et de Cr^{VI} par étude de la région du préseuil. Les références de Cr^{III} (alun potassique de Cr et verres réduits) présentent deux prépics. Leur intensité est plus importante dans le cas des verres, ce qui montre la nécessité d'employer des références vitreuses plutôt qu'une référence cristallisée dans la suite de l'étude, notamment pour les verres faiblement oxydés (donc ayant des prépics peu intenses). Le bichromate de potassium a été utilisé comme référence pour le Cr^{VI} (il est en effet difficile d'obtenir un verre qui ne contient que du Cr^{VI}). Il présente un seul prépic, dont l'intensité est un ordre de grandeur plus importante que celle des prépics de Cr^{III}. La détermination de la proportion Cr^{III}/Cr^{VI} dans les verres analysés a été réalisée par combinaison linéaire des aires des prépics de référence. La détermination de la concentration absolue en Cr^{III} et Cr^{VI} nécessite de déterminer par une autre méthode la

concentration totale en Cr, puisque les spectres d'absorption X sont normalisés au début de leur dépouillement.

La spectroscopie d'absorption optique permet, elle, de déterminer directement la quantité de Cr^{III} dans un verre, si le coefficient d'extinction molaire est connu. Théoriquement, la même méthode devrait permettre d'obtenir la quantité de Cr^{VI} . Mais les coefficients d'extinction molaires de celui-ci sont très mal connus : Nath et al. (1965), Bamford (1977), Stålhandske (2000) et Gödeke et al. (2001) sont les seules références à notre connaissance et ne paraissent pas cohérents. La détermination de $\epsilon(\text{CrVI})$ est certainement rendue difficile par sa valeur élevée, qui rend nécessaire l'emploi d'échantillons très dilués ou très amincis (d'après la loi de « Beer-Lambert »), augmentant ainsi les incertitudes. De plus, le coefficient d'extinction peut varier en fonction de la composition, comme par exemple pour les borates alcalins, systèmes dans lesquels il reflète les variations d'environnement du Cr^{VI} (Paul et Douglas 1967 ; Paul et Douglas 1968). Les résultats obtenus ici par absorption X sur un verre borosilicaté oxydé ont permis de déterminer le coefficient d'extinction molaire du Cr^{VI} dans ce système. Il est en accord avec la majorité des valeurs disponibles dans la littérature.

Alors que les verres boratés et silicatés (calco-)sodiques présentent des coefficients d'extinction molaire similaires en absorption optique pour le Cr^{III} (du moins pour ceux étudiés ici, Chapitre IV et V.1), l'étude des verres borosilicatés a révélé de fortes disparités en fonction de la composition (V.2). Les intensités des bandes d'absorption dans le visible sont plus intenses que celles des verres silicatés. Dans la perspective d'un dosage du Cr^{III} par absorption optique, il s'avère ainsi nécessaire de déterminer préalablement le coefficient d'extinction molaire dans un verre de composition globale très proche de celle du verre étudié. Les aires des prépics de XANES varient quant à elles de manière moins importante suivant la composition des verres étudiés. Cette méthode paraît donc plus robuste que l'absorption optique.

Il a été montré ici que la méthode de dosage par analyse des prépics de XANES était très sensible à de très faibles quantités de Cr^{VI} , aussi bien en proportion qu'en valeur absolue. Ainsi, une quantité de 30 ppm de Cr^{VI} a été déterminée dans un verre, ce qui est en dessous de la très faible limite imposée par la Commission européenne.

L'analyse du préseuil de XANES paraît donc tout à fait adaptée au dosage rédox du Cr dans les verres. Cette méthode autorise l'étude d'échantillons aussi bien très faiblement que fortement oxydés. Elle est non destructive. Elle est chimiquement sélective et permet donc de déterminer le rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ dans un verre, même en présence d'autres éléments de transition (qui entraînent des recouvrements de bande en absorption optique par exemple).

D'un point de vue structural, la variation d'un facteur 1,7 des coefficients d'absorption molaire pose la question des variations d'environnement du Cr^{III} (Chapitre IV et Chapitre V) et est à mettre en relation avec l'évolution des autres paramètres spectroscopiques (champ cristallin, largeur de bandes, structures additionnelles). Bien que moins forte (facteur 1,4), une variation des aires de prépics est d'ailleurs également mesurée en absorption X.

Des perspectives sont ouvertes par l'existence de lignes de rayons X microfocalisés, ce qui permet par exemple d'envisager l'étude de fibres optiques dopées (et non plus seulement des préformes de fibres) ou d'objets archéologiques (Reiche et al. 2009). Dans un autre domaine, la cinétique des réactions rédox en milieu verre fondu a commencé à être étudiée pour le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, in situ (Magnien et al. 2004 ; Magnien et al. 2006). Dans le cas du Cr, des résultats d'analyse rédox à haute température (par XANES ou spectroscopie optique) pourraient être couplés à ceux obtenus par méthode électrochimique (Tilquin et al. 1998 ; Abdelouhab 2005).

Chapitre IV. Le site du Cr^{3+} dans les verres silicatés : vers une sonde structurale ?

Les verres silicatés sont les plus anciens verres élaborés par l'homme, et sont encore de loin ceux fabriqués en plus grande quantité. C'est également dans les verres silicatés que le Cr est utilisé comme dopant, essentiellement pour ses propriétés de coloration. Enfin, les verres silicatés forment la catégorie à laquelle appartiennent les verres géologiques.

Bien que les verres au chrome soient d'une utilisation courante et constituent un sujet de recherche ancien, la structure locale autour de cet élément reste mal connue. En particulier, le site du chrome est mal décrit, principalement en raison de l'absence de détermination fiable de la distance Cr-O. Une étude par EXAFS d'un verre silicaté sodo-calcique (Choi et al. 2000) propose une distance Cr-O de 1,96 Å. Mais aucun spectre n'est présenté, de sorte qu'une présence éventuelle de seconds voisins n'est pas décelable. De plus, l'échantillon est légèrement oxydé, comme le montrent les spectres d'absorption optique (Figure I-8) et XANES. Dans des alumino-silicates de sodium (Hollis et al. 1997), les distances indiquées pour les premiers voisins (de l'ordre de 1,6 Å) sont trop faibles pour être réalistes et, si la présence de seconds voisins a été détectée, leur nature n'a pas été élucidée. La présence de seconds voisins Cr autour du Cr indiquerait une répartition non homogène de ces cations. Les données issues de la spectroscopie d'absorption optique sont en revanche relativement nombreuses, du moins pour certains paramètres (intensité du champ cristallin principalement). Mais les différentes sources ne fournissent pas de résultats compatibles (I.3). De plus, d'autres paramètres tels que les largeurs et intensités de bandes n'ont été que rarement mesurés ou exploités. Or, ces paramètres permettent de décrire le désordre affectant le site du chrome (distribution et distorsion).

Il apparaît donc nécessaire de mieux caractériser le site du chrome dans les verres. Un verre de trisilicate de sodium constituera dans un premier temps un premier système simple afin de définir le site du chrome (voisins, symétrie, distance) et d'établir ses principales caractéristiques spectroscopiques (champ cristallin, paramètre de Racah, largeur de bande et intensité). Cette composition offre la possibilité d'une comparaison avec des données de la littérature. Le choix d'un taux de chrome faible (0,04 % en Cr_2O_3) permet de se placer loin de la limite de solubilité. Ce taux est comparable aux concentrations typiques utilisées dans les applications technologiques et dans bon nombre de publications. La spectroscopie d'absorption optique sera couplée à la spectroscopie d'absorption X. L'EXAFS permettra notamment de déterminer la distance Cr-O et éventuellement d'étudier la présence et la nature des seconds voisins.

Si le chrome est un agent colorant des verres bien connu, il constitue également un agent nucléant employé par exemple pour l'obtention de vitro-céramiques (I.3.1). Par ailleurs, sa solubilité dans les verres est particulièrement faible par rapport à celle d'autres métaux de

transition (le fer peut ainsi être incorporé à hauteur de plusieurs dizaines de pourcents). En particulier, lorsque le chrome est sous forme de Cr^{3+} uniquement, la solubilité est seulement de l'ordre du pourcent²¹. Pour comprendre ce comportement particulier du chrome dans les verres, il est intéressant de se pencher sur l'évolution de la structure locale autour du chrome quand sa teneur augmente et s'approche de la limite de solubilité.

Dans cette perspective, la spectroscopie d'absorption X (en particulier le domaine de l'EXAFS) apparaît un outil de choix dans la mesure où elle peut permettre de détecter la présence de seconds voisins qui formerait un prélude à la nucléation de phases cristallines au chrome. Il a été également montré que la région XANES des spectres d'absorption X était sensible à la nature des seconds voisins autour de l'absorbeur, notamment dans le cas du Cr (Juhin 2008). En ce qui concerne la première couche de voisins (oxygène), l'EXAFS permet de détecter une augmentation de la distribution de site à concentration croissante de chrome, à travers la quantification du désordre radial. Une autre technique susceptible de mettre en évidence la présence d'agrégats de Cr^{3+} est la RPE. En effet, l'éventuel rapprochement des atomes de chrome impliquerait l'apparition d'interactions magnétiques (Landry et al. 1967). Les rares données disponibles dans les verres silicatés ne permettent pas de conclure à ce sujet (Iwamoto et Makino 1980 ; Casalboni et al. 1996). En ce qui concerne la première couche de voisins du chrome, une augmentation de la largeur des bandes d'absorption optique lorsque la concentration du chrome augmente pourrait correspondre à une distorsion du site moyen ou à un élargissement de la distribution de site. Enfin, un déplacement de la bande de champ cristallin serait la marque d'une modification de la distribution de site ou du site moyen du chrome (qui serait le cas échéant à mettre en relation avec les distances Cr-O déterminées par EXAFS).

Enfin, il est important de déterminer une éventuelle sensibilité à la concentration en chrome des différents paramètres spectroscopiques et structuraux d'un verre de composition (simple) donnée, avant de déterminer leur évolution avec la composition du verre. Il sera alors possible de tenir compte des effets éventuellement dus à la concentration en chrome afin de dégager les effets dus à la composition globale (nature des cations modificateurs par exemple) et d'établir des comparaisons avec les données bibliographiques (au sein desquelles la concentration en chrome, si elle est indiquée, varie de plusieurs ordres de grandeur).

La seconde partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude de verres de trisilicate de sodium à concentration croissante en chrome, par spectroscopies d'absorption optique, X et par RPE. Ces trois techniques permettront d'envisager l'évolution de la structure locale autour du chrome en fonction de sa concentration.

Au-delà de la définition du site du Cr dans le cas d'un verre simple à concentration variable en chrome, il est intéressant d'établir l'influence de la composition sur les propriétés spectroscopiques et l'environnement du chrome dans les verres. En effet, le rôle de la composition globale du verre, notamment à travers la basicité du milieu et sa dépolymérisation, ne se limite pas à déterminer l'équilibre entre les différents degrés d'oxydation des éléments de transition. Ainsi, dans le cas d'éléments tels que le nickel et le fer par exemple, on observe souvent un changement de coordinence associé à un changement de composition (Lefrère 2002). Le chrome offre la possibilité d'être obtenu sous un seul degré d'oxydation (le degré III), auquel n'est associée qu'une seule coordinence. Il est donc possible de suivre l'évolution d'un environnement donné (octaédrique en l'occurrence) avec la composition du verre. Des indices existent de l'influence de la nature de l'alcalin sur l'un des paramètres d'absorption optique, le champ cristallin (Tischer 1968 ; Rodriguez-Mendoza et al. 1999 ; Rodriguez-Mendoza et al. 2004). Aucune information d'ordre structural ne vient toutefois compléter cette

²¹ Elle dépend fortement de la composition globale du verre (Abdelouhab 2005) et tombe à quelques centaines de ppm tout au plus dans les verres de silice sans cation modificateur.

observation. De plus, les données disponibles sur la valeur du champ cristallin sont contradictoires. L'écart entre les valeurs du champ cristallin fournies par différentes sources pour une composition donnée est de l'ordre de grandeur de la variation du champ cristallin suivant la composition du verre. Les études portant sur des verres de composition plus complexe (Andrews et al. 1981 ; Rasheed et al. 1991a) n'ont pas fourni de comparaison directe avec les systèmes simples. Ainsi, l'influence des différents cations (sodium, calcium) sur les propriétés spectroscopiques du Cr^{3+} dans un verre ternaire aussi commun que le verre sodocalcique semble n'avoir jamais été recherchée. Plus généralement, les données sur des verres de silicate d'alcalino-terreux dopés au Cr sont quasi inexistantes, empêchant toute étude comparative avec les silicates d'alcalin et les verres ternaires.

L'absence de données structurales directes est un handicap pour la compréhension de l'origine des variations des propriétés spectroscopiques que laissent escompter les données bibliographiques. Le couplage entre les spectroscopies EXAFS et optique peut pourtant s'avérer fructueux, ainsi que le montre l'exemple de Nd^{3+} . Ainsi, l'évolution de son site avec la nature des alcalins et des alcalino-terreux dans un verre complexe a été mise en évidence (Quintas et al. 2008) et un modèle d'insertion de cet élément a pu être proposé à partir du modèle de valence de liaison (Brese et O'Keeffe 1991).

La troisième partie sera consacrée à l'étude des modifications des paramètres spectroscopiques et donc du site du chrome avec la composition globale du verre (nature des cations modificateurs). Les verres plus complexes (verres ternaires et verres d'alcalins mixtes) pourront être comparés de manière cohérente avec les verres plus simples étudiés conjointement. L'évolution des propriétés spectroscopiques sera mise en perspective avec les informations directes sur la structure locale autour du chrome qu'offrira l'EXAFS. Ces résultats seront analysés dans la perspective de la constitution d'une sonde locale de la structure des verres silicatés.

IV.1. Etude du site du chrome dans un verre de trisilicate de sodium

La structure locale autour du Cr a été étudiée par spectroscopie d'absorption optique et X dans le cas d'un verre silicaté sodique faiblement dopé (à 73 % de SiO_2 , 26 % de Na_2O et 0,04 % de Cr_2O_3). Ce verre (noté SN) ne comporte du chrome que sous le degré III (Cr^{3+}).

IV.1.1. Résultats de spectroscopie d'absorption optique

Description générale

Le spectre d'absorption optique (Figure IV-1) est composé de deux bandes larges situées dans le domaine du visible, à l'instar du spectre optique du Cr^{3+} en solution (Figure IV-1 ; Holmes et McClure 1957) ou de celui dans les cristaux (Burns 1993 par exemple²²). Ces deux bandes autour de $15\,350\text{ cm}^{-1}$ (soit du côté rouge du spectre) et de $22\,150\text{ cm}^{-1}$ (soit du côté bleu) définissent une fenêtre de transmission qui explique la couleur verte du verre²³.

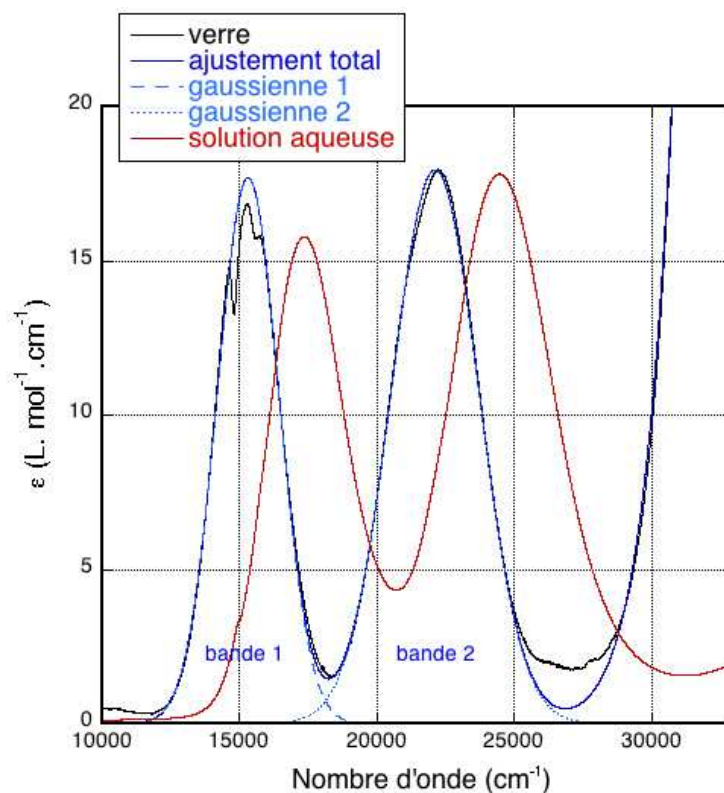


Figure IV-1 Spectre d'absorption optique du verre SN et son ajustement par deux fonctions gaussiennes (en haut). Spectre du Cr^{3+} en solution aqueuse (Annexe V). Voir l'Annexe III pour l'extraction du spectre.

La présence et la position des deux bandes s'interprètent en première approximation par le diagramme de Tanabe-Sugano correspondant à un ion d^3 dans un site de symétrie

²²Ou en particulier : alun de potassium et de chrome (Holmes et McClure, 1957) ; rubis : (Poole 1964, Taran et al. 1994) ; spinelle (Poole 1964, Wood 1968, Taran 1994) ; émeraude, pyrope, ouvarovite, grossulaire, diopside (Taran 1994).

²³ Ecole de printemps « Les nouveaux matériaux et la couleur », mars 2007 (Roussillon).

octaédrique (Figure IV-2 et Annexe V). Elles correspondent aux transitions $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ et $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$. Une troisième bande, correspondant à la transition $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$, est attendue dans l'UV. Mais si elle a été observée dans les verres de phosphates (Tischer 1968 ; Andrews et al. 1981) et de fluorures (Adam et al. 1990 ; Balda et al. 1991), elle n'a jamais été observée dans un verre silicaté, sauf par Tischer (1968) qui la mentionne cependant à $35\,300\text{ cm}^{-1}$. Dans la plupart des cas en effet, elle est masquée par des phénomènes de diffusion ou de transfert de charge, auxquels s'ajoute l'absorption dans le proche UV en cas de présence de Cr^{VI} (Chapitre III).

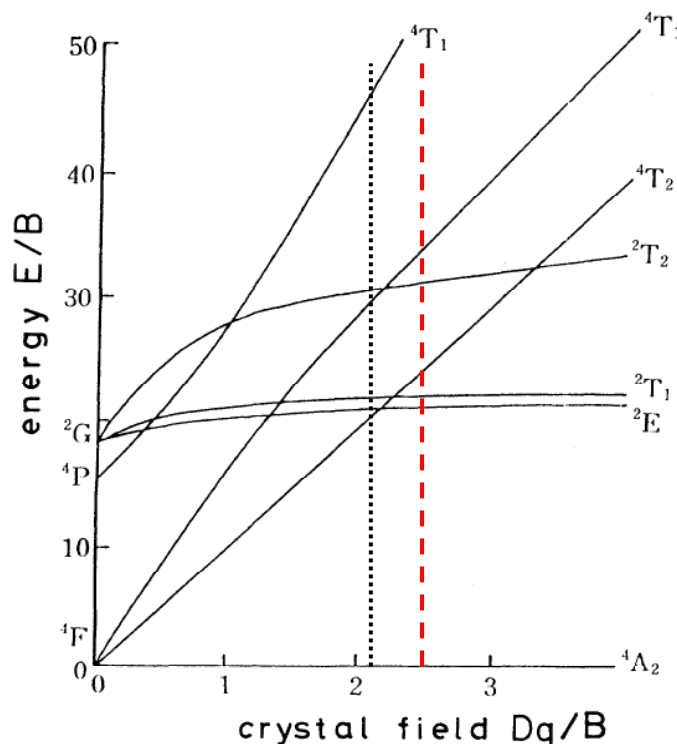


Figure IV-2 Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration d^3 en symétrie octaédrique (Yamaga et al. 1991). Le trait noir en pointillé représente le cas rencontré dans le verre SN et le trait rouge en tiret celui rencontré en solution aqueuse.

Chacune des deux bandes a une forme gaussienne, ainsi que le montre l'excellente qualité de l'ajustement par une fonction de ce type (Figure IV-1). Dans la littérature, deux fonctions gaussiennes sont parfois utilisées pour ajuster la première bande (bande « 1 »), lorsqu'il s'agit d'extraire les structures additionnelles dans d'autres verres (Lempicki et al. 1980). Mais ce choix n'est pas physiquement justifié ici.

Les différents paramètres issus de l'ajustement du spectre par les deux fonctions gaussiennes sont rassemblés dans le Tableau IV-1.

$P_1 = \Delta_0 = 10 D_q$	L_1	I_1	f_{osc}	P_2	L_2	I_2	B
15350 ± 50	2670 ± 50	$17,7 \pm 0,5$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	22140 ± 60	3590 ± 50	$18,6 \pm 0,5$	710 ± 10

Tableau IV-1 Paramètres d'ajustement du spectre d'absorption optique du verre SN et paramètres spectroscopiques. P, L et I désignent respectivement la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité. 1 et 2 désignent les bandes 1 et 2 (d'énergie croissante). Δ_0 et B désignent respectivement le champ cristallin et le paramètre de Racah. L'unité de P, L et B est le cm^{-1} . L'unité de I est le $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La force d'oscillateur f_{osc} est une grandeur sans dimension.

Des structures additionnelles sont clairement visibles en haut de la première bande (bande « 1 », à $15\,350\text{ cm}^{-1}$) et sont aussi présentes sur la seconde (bande « 2 », centrée sur $22\,140\text{ cm}^{-1}$). Elles sont dues aux « transitions interdites » vers les termes spectroscopiques ^2E , $^2\text{T}_1$ et $^2\text{T}_2$ de dégénérescence de spin différente de celle du terme fondamental $^4\text{A}_{2g}$ (respectivement 2 et 4).

Intensité du champ cristallin et paramètre de Racah B

L'intensité du champ cristallin Δ_o ($15\,350\text{ cm}^{-1}$) est de l'ordre de grandeur de celle habituellement indiquée dans des verres silicatés ($14\,900$ à $15\,680\text{ cm}^{-1}$), en particulier ceux de composition similaire ($15\,265$ à $15\,645\text{ cm}^{-1}$ pour les trisilicates de sodium, Tableau IV-2). Les valeurs les plus proches du verre SN correspondent à des verres également faiblement concentrés en chrome (Calas et al. 2006a, Brawer White 1977).

	$\Delta_o\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$L\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$I\text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}\text{)}$	% mol Cr_2O_3
SN	$15\,350 \pm 50$	710 ± 10	$2\,670 \pm 50$	$17,7 \pm 0,5$	0,04
S-2*	15 645	665*	3 200	13	2
Brawer [§]	$15\,450 \pm 200$	703	2 700	non indiqué	0,01 ou 0,25
NS3 [¶]	$15\,265 \pm 80$	741	non indiqué	non indiqué	(1) [¶]

Tableau IV-2 Comparaison des caractéristiques spectroscopiques du verre SN avec la littérature. Δ_o , B, L et I désignent respectivement le champ cristallin, le paramètre de Racah, la largeur à mi-hauteur et l'intensité. * Tischer (1968) ; le paramètre de Racah a été calculé à partir des positions des pics indiquées dans la référence. § Brawer et White (1977). ¶ Calas et al. (2006a) ; le pourcentage molaire de Cr_2O_3 est en réalité de 0,04%.

L'incertitude sur la valeur de Δ_o (tout comme sa valeur moyenne) a été évaluée ici à partir des différents ajustements effectués en faisant varier légèrement le faible fond dû à la réflexion et à la diffusion et l'ajustement de la gaussienne par rapport aux ailes et au maximum de la bande. Elle est rarement indiquée dans la littérature. Brawer et White (1977) ont proposé une valeur élevée (200 cm^{-1} contre 50 cm^{-1} ici) qui peut être justifiée par la forte présence de Cr^{VI} dans les échantillons considérés (environ 25 % du Cr total). Dans certaines autres publications, l'incertitude est probablement élevée à cause de la présence de diffusion (Annexe III).

Le paramètre de Racah B, calculé à partir de la formule donnée en annexe V, vaut $710 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Il est inférieur à celui de l'ion libre en phase gazeuse, ce qui est la marque de la covalence partielle de la liaison Cr-O. Le rapport néphélauxétique, calculé en prenant une valeur B_0 de 918 cm^{-1} pour l'ion libre (Rodriguez-Mendoza et al. 2004), est de $77 \pm 1\%$. La valeur de B obtenue ici permet de départager les valeurs de la littérature (Tableau IV-2). Elle est similaire à celle Brawer et White (1977) tandis que la valeur de Calas et al (2006a) paraît surestimée. La valeur inférieure calculée à partir des données de Tischer (1968) est peut-être expliquée par la forte concentration en chrome (IV.2).

Les résultats obtenus ici dans un verre de trisilicate de sodium faiblement concentré en chrome permettent donc de préciser la valeur du champ cristallin et du paramètre de Racah B par rapport à la bibliographie et d'évaluer leur incertitude. La différence entre les valeurs de champ cristallin déterminées pour des verres de composition similaire par différentes sources a déjà été discutée (I.3.3.2). L'effet de la concentration en chrome (2 % chez Tischer contre 0,04 % ici) sur la valeur de Δ_o et de B sera étudié plus loin (IV.2.1).

Largeur des bandes

La largeur des bandes d'absorption s'explique en premier lieu par l'existence de niveaux vibrationnels (Henderson et Imbusch 1989). Elle peut être exprimée, dans le cadre d'un modèle de coordonnée de configuration et de l'approximation harmonique, en fonction de la température, de la pulsation du mode de vibration local et du facteur de Huang-Rhys (VI.2.1). Dans le cas des verres, la largeur de bande est aussi due à la distribution de site du Cr (« élargissement inhomogène ») et éventuellement à la distorsion de ce site. La largeur à mi-hauteur de la bande de champ cristallin ($2\,670 \pm 50\text{ cm}^{-1}$) est très proche de celle indiquée par Brawer et White (1977) pour un verre de composition similaire ($2\,700\text{ cm}^{-1}$). Tischer (1968) indique une valeur plus élevée ($3\,200\text{ cm}^{-1}$), mais la concentration en chrome est nettement plus élevée (IV.2.1).

En solution aqueuse, la largeur de bande associée au Cr^{3+} est plus importante que dans les verres ($3\,300\text{ cm}^{-1}$ d'après la Figure IV-1), sans doute à cause d'un désordre thermique plus important que dans un solide (vibrations plutôt qu'échange des ligands aqua formant un complexe avec le Cr^{3+} ²⁴). La largeur de bande dans le verre est un peu supérieure à celle rencontrée dans les cristaux dont le site du chrome est centrosymétrique tels que le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($2\,560\text{ cm}^{-1}$ d'après Taran et al. 1994). Elle est légèrement inférieure à la largeur de bande attendue pour le spectre en lumière non polarisée²⁵ de cristaux tels que le rubis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ et l'émeraude $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$, dont le site du chrome est non centrosymétrique. La distorsion moyenne du site du chrome dans le verre est donc moins importante que dans ces cristaux. Le léger élargissement observé dans le spectre du verre par rapport à celui du pyrope ou de l'ouvarovite paraît être davantage la marque d'une distribution de site plutôt que d'une distorsion importante car l'ajustement des bandes du verre est toujours gaussien. Aucune levée de dégénérescence n'est donc observée par rapport à la symétrie octaédrique régulière. diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$

Une distorsion se manifesterait par contre par un dédoublement de la bande à plus haute énergie ou de la bande de champ cristallin. Ce dédoublement correspond à une levée de dégénérescence par rapport à la symétrie octaédrique parfaite. L'absence de ce dédoublement dans le verre est en faveur d'une faible distorsion (sinon une absence de distorsion) du site du chrome. Elle peut aussi être expliquée par un élargissement inhomogène des bandes. Autrement dit, l'occupation d'une gamme continue de sites par le Cr^{3+} se traduit par la superposition d'autant de spectres correspondant à chaque site, masquant ainsi l'effet de la distorsion des sites (Andrews et al. 1981).

Une distribution de Δ_o a été mise en évidence dans les verres silicatés à partir de mesures de luminescence, en particulier la dépendance de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Brawer et White 1977a). Cette observation et son interprétation ont été confirmées par Rasheed et al. (1991a), qui ont étudié l'élargissement inhomogène (« désordre de site à site ») des bandes d'émission (« R-line » et bande large). L'étude des spectres d'émission et de la décroissance multi-exponentielle de la luminescence (Yamaga et al. 1991) a permis de quantifier la partie inhomogène de l'élargissement dans des verres alumino-silicatés. La partie homogène de l'élargissement est due au couplage électron-phonon. Si l'on considère que la largeur totale vaut $\Gamma_{\text{abs}} = \sqrt{\Gamma^2 + \gamma^2}$, alors le carré du rapport entre la largeur γ de la distribution de site et la largeur intrinsèque Γ vaut environ 0,1 dans un verre silicaté

²⁴ Le taux d'échange des H_2O autour de Cr^{3+} est de seulement $2,4 \cdot 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ (Lindqvist-Reis et al. 1998).

²⁵ La matrice cristalline étant de symétrie non cubique, des effets de polarisation sont observés. De tels effets ne pourraient être observés dans un verre, car le spectre d'absorption est moyenné sur l'ensemble des sites. Il faudrait par conséquent pouvoir comparer la largeur de bande du verre à celle du spectre de poudre de cristaux non centrosymétriques.

(Henderson et al. 1992). L'élargissement inhomogène sera étudié plus loin à partir des spectres optiques à basse et haute température (VI.2.1).

Dans le verre SN, la bande à plus haute énergie (bande 2) est plus large d'un facteur 1,3 que la bande de champ cristallin (bande 1). Cette différence de largeur est expliquée en premier lieu par le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure IV-2). Ainsi, le niveau $^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ auquel correspond la bande à haute énergie dépend davantage du paramètre Δ_0 (pente d'environ 1,2) que le niveau $^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ auquel correspond la bande de champ cristallin (pente de 1,0). Le rapport de 1,3 entre les largeurs de la bande 1 et de la bande 2 dans le verre SN est par ailleurs conforme à ce qui a été observé dans les verres par Tischer (1968) et au rapport que l'on peut déduire des spectres de Rodriguez-Mendoza et al. (2004). En solution, le rapport de la largeur des bandes est également de 1,3 (Figure IV-1). Ce rapport est par contre plus élevé dans les cristaux centrosymétriques (1,4 pour l'ouvarovite et 1,6 pour le pyrope d'après Taran et al. 1994).

L'ensemble des résultats sur la forme et la largeur des bandes dans le verre indiquent que le site du chrome est peu distordu et peu distribué.

Intensité des bandes et force d'oscillateur

Coefficient d'extinction molaire

L'intensité des bandes d'absorption correspond à la hauteur de la bande gaussienne normalisée par l'épaisseur de l'échantillon et la concentration en chrome. Elle est exprimée usuellement sous la forme du coefficient d'extinction molaire ϵ (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'intensité a été peu discutée dans les verres (tout comme la largeur de bande). Il y a donc peu de données disponibles à ce sujet, à l'exception notable des premières études, qui cherchaient à déterminer les proportions de Cr^{III} et Cr^{VI} à partir des valeurs de ϵ . Mais dans maintes études plus récentes, aucune valeur n'est indiquée et il s'avère souvent impossible de les calculer, puisque les spectres d'absorption optique sont figurés en unités arbitraires ou bien que seule la concentration nominale (et non mesurée) en Cr est indiquée (quand elle n'est pas totalement absente). Il est d'autre part extrêmement difficile de prédire quantitativement les valeurs des intensités, même dans le cas des cristaux dans lesquels le site du chrome est connu et bien défini (Annexe V). La valeur de l'intensité mesurée dans le verre SN ($17,7 \pm 0,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) sera donc essentiellement discutée de manière qualitative, à la lumière de comparaisons avec les cristaux et les solutions.

Dans un verre de trisilicate de sodium, Tischer (1968) propose une valeur faible pour le coefficient d'extinction molaire ϵ ($13 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), qui pourrait s'expliquer par une concentration réelle en Cr inférieure à la valeur nominale (la seule disponible). Cette valeur nominale (2 % en Cr_2O_3) semble d'ailleurs supérieure à la limite de solubilité du chrome dans un verre de cette composition (Abdelouhab 2005). Par ailleurs, dans cette référence, l'intensité de la seconde bande (à plus haute énergie) est nettement supérieure à celle de la première (19,6 contre $13 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le spectre n'étant pas montré, il n'est pas possible de s'assurer de l'absence de Cr^{VI} ou d'une contribution de diffusion qui expliquerait l'intensité supérieure de la deuxième bande par rapport à la première et la faible intensité de cette dernière. La valeur de $18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Nath et Douglas 1965) utilisée dans un verre de composition un peu plus sodique (30 % de Na_2O), est par ailleurs en bon accord avec les résultats obtenus ici.

La valeur du coefficient d'extinction molaire de la bande de champ cristallin du verre SN est près de deux fois supérieure à celle rencontrée dans les cristaux dont le site du chrome possède un centre d'inversion, tels que l'alun potassique de chrome $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$ (Holmes et McClure 1957), le pyrope, l'ouvarovite et le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (Taran et al. 1994). L'étude de la cristallisation de vitro-céramiques offre d'ailleurs une illustration frappante de la diminution (d'un facteur deux) de l'intensité des bandes du Cr^{III} lorsqu'on passe d'un verre à un cristal (Reisfeld et al. 1986). L'intensité dans le verre SN est également un peu

supérieure à celle rencontrée pour le Cr^{3+} en solution aqueuse, qui est de l'ordre de $15 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (Figure IV-1 ou Holmes et McClure). L'intensité dans les cristaux non centrosymétriques tels que le rubis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ et l'émeraude $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ (Taran et al. 1994) est par contre nettement supérieure (25 à $60 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, suivant la polarisation). La valeur de l'intensité rencontrée dans le verre SN confirme la faible distorsion du site du chrome. L'existence de couplages magnétiques dans le verre pourrait expliquer que la valeur de ϵ soit supérieure à celle des cristaux à site centrosymétrique.

Force d'oscillateur

La connaissance de la hauteur et de la largeur de bande permet de calculer la force d'oscillateur (grandeur sans dimension). Celle-ci, pour une bande de forme gaussienne de hauteur ϵ (coefficient d'extinction molaire, en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et de demi-largeur à mi-hauteur δ (en cm^{-1}), est donnée par (Rossman 1988) : $f = 9,20.10^{-9}.\epsilon.\delta$

On obtient $f = 2,2.10^{-4}$ pour le verre étudié ici. Cette valeur est un peu supérieure à la valeur d'environ $1,6.10^{-4}$ déterminée par Tischer (1968) et Brawer et White (1977) dans des verres de composition similaire. Dans le premier cas, la différence est due à la faible valeur de ϵ qui a été discutée dans les paragraphes précédents, tandis que dans le deuxième cas la forte hypothèse émise sur la proportion de Cr^{VI} pourrait expliquer la faible valeur de f . La valeur faible de la force d'oscillateur dans les verres, au sein des oxydes, est en faveur d'un site du Cr^{3+} faiblement distordu (Brawer et White 1977a).

D'un point de vue quantitatif, il a été dit que l'intensité intégrée (qui est proportionnelle à la force d'oscillateur) était proportionnelle à $1/R_{\text{Cr-O}}^4$ (Tischer et Drickamer 1962). Néanmoins, aucune justification n'a pu être trouvée à cette assertion, qui n'est donc pas retenue dans la suite.

La notion de force d'oscillateur ne permet pas de distinguer les informations apportées par la largeur (distorsion, distribution) et l'intensité (distorsion et dans une moindre mesure couplages magnétiques). Elle ne sera donc pas utilisée dans la suite de cette thèse.

Structures additionnelles aux bandes principales d'absorption

Première approche

Le calcul du rapport Δ_o/B (soit 21,6) permet de se positionner exactement sur le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure IV-2). Dans les verres, à cause du champ cristallin faible, les états $^4\text{T}_2$, ^2E et $^2\text{T}_1$ d'une part, $^4\text{T}_1$ et $^2\text{T}_2$ d'autre part sont rencontrés à la même énergie. Cette caractéristique spectroscopique originale du Cr^{3+} dans les verres se manifeste par la présence de creux d'interférence marqués au sommet de chaque bande principale d'absorption (Figure IV-3). Ces creux d'interférence sont le résultat du couplage entre les niveaux (Annexe V). Dans la plupart des cristaux en revanche, le champ cristallin est plus élevé et le « croisement » entre les niveaux énergétiques du diagramme de Tanabe-Sugano ne se produit pas (les termes spectroscopiques ^2E , $^2\text{T}_1$ et $^2\text{T}_2$ correspondent à des énergies à peu près constantes par rapport au champ cristallin, ce qui n'est pas le cas des termes $^4\text{T}_2$ et $^4\text{T}_1$). Parmi les cristaux de champ cristallin faible (Tableau IV-6), pour lesquels les termes sont le plus susceptible de se « croiser », des structures additionnelles sont clairement visibles sur le spectre en lumière polarisée de l'émeraude $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ mais ne semblent pas figurer sur le spectre isotrope de l'ouvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Taran et al. 1994). La faible symétrie du site du chrome dans le premier cristal ne permet pas de comparer directement les phénomènes qui y sont à l'origine des structures additionnelles avec ceux rencontrés dans le verre. En revanche, le site du Cr dans l'ouvarovite est peu distordu (donc plus proche de celui du verre). La faible intensité des structures additionnelles peut alors s'expliquer par la valeur plus élevée du champ cristallin (environ $15\,970 \text{ cm}^{-1}$) par rapport au verre silicaté. D'ailleurs, les structures

additionnelles sont également très peu intenses dans les verres boratés (V.1.3), dont le champ cristallin est également élevé (autour de $16\,000\text{ cm}^{-1}$).

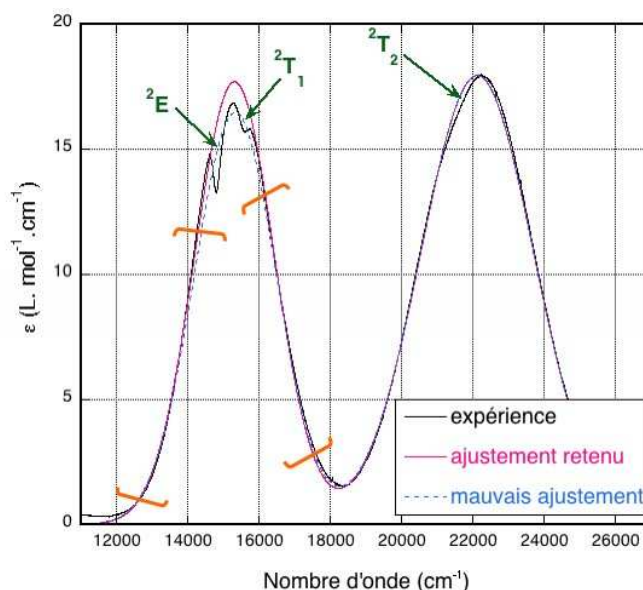


Figure IV-3 Spectre optique du verre SN montrant les « creux d'interférence » dus aux trois niveaux étroits (flèches vertes) et les zones (ailes) de la bande de champ cristallin où l'ajustement gaussien est effectué (entre crochets orange).

Les structures additionnelles sont donc particulièrement intenses dans les verres silicatés dopés au chrome trivalent, par rapport aux cristaux ou à d'autres verres. Ces structures additionnelles sont appelées « creux d'interférence » ou « dips d'interférence » ou encore « antirésonances de Fano » suivant les auteurs (Annexe V). Elles peuvent prendre un aspect différent suivant la façon dont elles sont extraites. Par conséquent, la valeur des paramètres d'un modèle d'ajustement de ces structures additionnelles dépendra sensiblement de leur extraction. L'objectif n'est pas ici de trancher parmi les différents modèles d'ajustement proposés par la littérature, mais de comparer l'intensité, la position et la forme des dips dans les différents verres considérés. Un modèle a donc été choisi afin d'obtenir des paramètres quantitatifs sur ces sujets.

Ajustement des structures additionnelles liées au niveau ^2E et au niveau $^2T_1$

Dans un premier temps, les structures additionnelles sont « extraites » par ajustement de leur fond constitué par les bandes principales d'absorption (correspondant aux transitions $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$). L'ajustement de chacune des bandes principales est réalisé par une fonction gaussienne, ainsi qu'il a déjà été indiqué plus haut, et comme cela est pratiqué le plus souvent dans la littérature. L'ajustement de chaque bande par deux fonctions gaussiennes (Lempicki et al. 1980 ; Rodriguez-Mendoza et al. 1999) n'apparaît pas justifié ici. A cause de la présence des structures additionnelles, la hauteur de la bande principale n'est pas connue. La hauteur, mais aussi la largeur et la position exactes de la gaussienne sont déterminées en tenant compte d'un paramètre statistique (χ^2) calculé sur les « ailes » de la bande (entre les crochets orange sur la Figure IV-3). Dans cette région des ailes de la bande, celle-ci n'est pas modifiée par la présence des structures additionnelles et correspond donc uniquement à la transition principale $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$. Un meilleur ajustement est obtenu lorsque l'amplitude de la fonction gaussienne est supérieure à l'intensité maximale de la bande. Une fois le meilleur ajustement gaussien réalisé, la fonction $R(\omega)$ représentant les dips est calculée comme le rapport de la bande expérimentale obtenue sur le fond représenté par la fonction gaussienne (Figure IV-4).

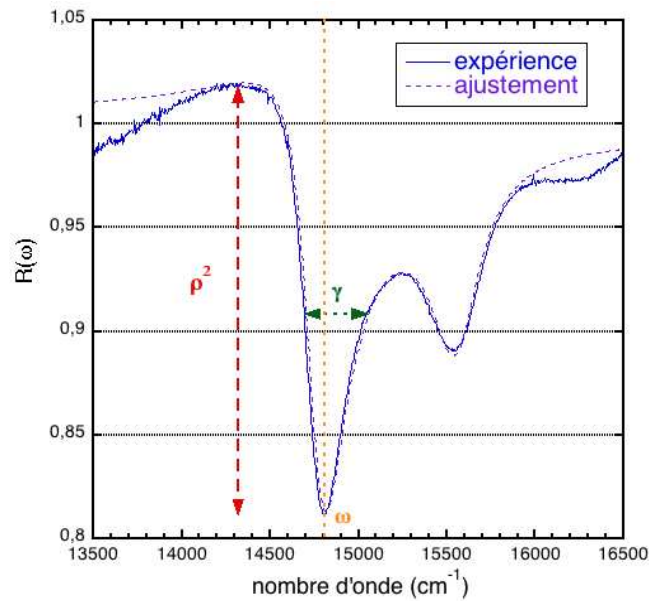


Figure IV-4 Rapport $R(\omega)$ entre le profil expérimental d'absorption et l'ajustement par une fonction gaussienne du fond que constitue la bande principale due à la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. La signification des paramètres ρ , γ et ω du modèle de Lempicki (1980) est également représentée.

Pour extraire des informations supplémentaires de la fonction résiduelle ainsi obtenue, il est nécessaire d'utiliser une fonction telle que celle proposée par Lempicki et al. (1980) par exemple (Figure IV-4, Tableau IV-3). Ce modèle interprète les dips comme des antirésonances de Fano résultant de l'interaction (par couplage spin-orbite) entre les niveaux étroits et les niveaux larges (Annexe V). Le rapport $R(\omega)$, du profil d'absorption effectivement observé sur le fond modélisé, s'écrit alors comme :

$$R(\omega) = 1 + \rho^2 \frac{q^2 + 2q\varepsilon - 1}{1 + \varepsilon^2}$$

$$\text{où } \varepsilon = \frac{\omega - \omega_r}{\gamma}, \quad q = \frac{\langle \Phi | z | \Psi_0 \rangle}{(\pi\gamma)^{1/2} \rho \langle \Psi_E^d | z | \Psi_0 \rangle}, \quad \gamma = \pi \left| \langle \Psi_E^a | H | \varphi \rangle \right|^2 \text{ et } \rho = \langle \Psi_E^a | \Psi_E^d \rangle$$

φ est la fonction d'onde du niveau étroit en l'absence d'interaction (spin-orbite) H avec le continuum. Φ représente une modification de φ par le continuum et ψ_0 représente l'état fondamental. z est l'opérateur optique (dipolaire électrique ou magnétique). Ψ_E^a et Ψ_E^d proviennent respectivement de l'autoionisation de φ et de la transition directe depuis l'état fondamental.

	ρ_1^2	q_1	γ_1	ω_1	ρ_2^2	q_2	γ_2	ω_2
SN	$0,180 \pm 0,005$	$-0,36 \pm 0,05$	140 ± 20	14760 ± 10	$0,084 \pm 0,005$	$0,07 \pm 0,05$	170 ± 20	15550 ± 10
SN*	0,088	-0,372	117	14840	0,037	0,19	121	15647
S33N [#]	0,1635	-0,22	130	14749	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
SCN [§]	0,28	-0,2	150	14800	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
phosphate [¶]	0,21	0	130	14793	0,075	0,63	133	15660

Tableau IV-3 Paramètres d'ajustement des structures additionnelles à la bande principale 1 selon le modèle de Lempicki (1980). Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres (ρ^2 et q) sont sans unité. * $74\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{O-}1\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Casalboni et al. 1996) [#] $66,6\text{SiO}_2\text{-}33,3\text{Na}_2\text{O-}0,1\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Rodriguez-Mendoza et al. 1999) [§] $74\text{SiO}_2\text{-}13\text{Na}_2\text{O-}13\text{CaO-}0,1\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Lempicki et al. 1980). [¶] $74\text{P}_2\text{O}_5\text{-}26\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Lempicki et al. 1980). n. i. : non indiqué.

Structure liée au niveau ^2E

Le paramètre ρ^2 est inférieur à l'unité, à cause de l'existence de plusieurs continua couplés différemment avec le niveau étroit. En symétrie octaédrique, toutes les composantes de spin-orbite de $^4\text{T}_2$ ne se couplent pas avec les composantes de ^2E et $^2\text{T}_1$. La valeur de ρ^2 rencontrée dans les verres est supérieure à celle déterminée dans des cristaux, tels que KMgF_3 et MgF_2 (Sturge et al. 1970), dans lesquels l'ion $d^3 \text{V}^{2+}$ se trouve en site centrosymétrique. Cette valeur supérieure est probablement à mettre en relation avec une légère distorsion par rapport à la symétrie octaédrique (Lempicki et al. 1980). De même, l'intensité supérieure dans des cristaux de germanate au Cr^{3+} (Voda et al. 1994) par rapport aux cristaux de Sturge et al. a été attribuée à la baisse de symétrie du site du chrome (distorsion). Les valeurs un peu plus faibles de ρ^2 rencontrées dans certains verres de fluorures (fluorozirconates, par opposition aux autres fluorures) correspondraient alors à des systèmes plus ordonnés (Illarramendi et al. 1992) que les verres silicatés.

Le facteur q représentant la forme du « dip », il dépend (en valeur absolue, mais pas en signe) de la façon d'extraire le fond. Le signe négatif de q reflète la position relative de la position ω_r de la résonance correspondant au niveau étroit et du maximum du fond d'absorption (c'est-à-dire la valeur du champ cristallin). Un facteur q négatif correspond ainsi à une résonance située à une énergie inférieure à celle de la transition « autorisée » (Illarramendi et al. 1993 ; Illarramendi et al. 2002).

La position ω_1 de la résonance est située à plus haute énergie que la position de l'émission étroite (« R-line ») qui correspond au niveau ^2E . Ce « blue-shift » est d'environ 150 à 200 cm^{-1} dans les verres silicatés. Il est la conséquence directe de l'élargissement inhomogène dans les verres (Lempicki et al. 1980), la position de ^2E étant elle quasi-indépendante du champ cristallin (à paramètre B constant). Une anomalie apparente a été décelée entre le signe (positif) de cette différence $\Delta\omega = \omega_r - \omega_{\text{R-line}}$ et le signe (négatif) de q . Elle a pu être expliquée (Illarramendi et al. 2002) grâce à un modèle où le couplage entre niveaux ^2E et $^4\text{T}_2$ dépend du site (distribution de champ cristallin).

Le paramètre γ (qui représente la largeur des « anti-résonances ») a une valeur très supérieure à celle rencontrée dans les cristaux (25 cm^{-1} dans les cristaux au V^{2+} étudiés par Sturge et al. 1970), ce qui serait la marque d'un élargissement inhomogène des transitions, conséquence de l'existence de plusieurs environnements dans les verres (Illarramendi et al. 1992 ; Rodriguez-Mendoza et al. 1999). Ce paramètre γ pourrait inclure la contribution de couplages autres que le spin-orbite, telles les interactions électron-phonon (Illarramendi et al. 2002).

Les valeurs des quatre paramètres du modèle de Lempicki trouvées dans le cas du verre SN (Tableau IV-3) sont en bon accord avec celles déterminées par Rodriguez-Mendoza et al. (1999) pour un autre verre silicaté sodique (à plus fort pourcentage d'alcalin mais à pourcentage de Cr comparable). Les valeurs indiquées par Casalboni et al. (1996) sont toutefois nettement différentes (ρ^2 est deux fois plus faible, la position de l'interférence est décalée de 80 cm^{-1} vers les hautes énergies). L'explication de ce désaccord tient certainement à la présence très importante de Cr^{VI} et de diffusion dans le spectre de cette référence bibliographique. De plus, la température d'enregistrement (20 K ou bien 300 K) des spectres qui ont servi à la détermination des paramètres de couplage n'est pas indiquée. Cependant, la valeur de ρ^2 est plus forte à basse température (VI.2.1 et Rodriguez-Mendoza et al. 1999) et elle ne peut donc expliquer le désaccord avec les résultats obtenus ici. La faible valeur de ρ^2 pourrait en revanche être due à une forte concentration en Cr (1 % de Cr_2O_3 dans la référence). L'effet de la concentration en chrome sera envisagé plus loin (IV.2.1).

Structure liée au niveau $^2T_1$

L'amplitude apparente du « dip » lié au couplage entre la seconde transition interdite ($^4A_2 \rightarrow ^2T_1$) et la bande principale d'absorption est plus faible (environ 0,07 contre 0,21) que pour celui lié à la première transition interdite ($^4A_2 \rightarrow ^2E$). Si l'on adopte le modèle de Lempicki (Tableau IV-3), la valeur du paramètre ρ^2 est alors de 0,084 (contre 0,18). La profondeur relative des deux dips est donc conforme aux résultats de Casalboni et al. (1996) pour un verre silicaté sodique (0,037 contre 0,088) et à ceux de Lempicki et al. (1980) pour un verre phosphaté (0,075 contre 0,21). Il s'agit à notre connaissance des seules références disponibles au sujet du « dip » lié à la transition $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$.

Le facteur q correspondant à cette seconde transition interdite est faible en valeur positif mais positif. Le maximum du fond d'absorption gaussien (correspondant à la transition « autorisée ») est donc situé à plus basse énergie que l'énergie ω_2 de la résonance correspondant à cette seconde transition interdite. La valeur du champ cristallin est donc comprise entre les énergies des niveaux ^2E et $^2T_1$ dans le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure IV-2).

Il est habituellement jugé (Lempicki et al. 1980) que l'incertitude sur les paramètres correspondant à cette deuxième transition interdite est plus forte à cause de phénomènes tels que la diffusion du rayonnement (faible ici), la présence de Cr^{VI} (ce qui n'est pas le cas ici) et le recouvrement avec la bande principale à plus haute énergie (due au niveau $^4T_1$). Ces contributions au spectre obtenu par spectroscopie optique sont en effet plus importantes à haute énergie. De plus, le « dip » correspondant à cette transition $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ est nettement plus faible que celui correspondant au niveau ^2E . C'est pourquoi peu de valeurs des paramètres d'ajustement sont disponibles dans la littérature au sujet de cette seconde transition interdite (Tableau IV-3). Les valeurs trouvées dans la littérature pour un verre silicaté sodique (Casalboni et al. 1996) sont en accord avec les tendances dégagées ici : couplage plus faible que pour le niveau ^2E (rapport 2 entre les facteurs ρ^2 de ^2E et $^2T_1$), interférence de forme inversée (q plus faible mais positif). Quantitativement, les valeurs indiquées pour les différents paramètres sont toutefois différentes de celles déterminées ici, à l'instar de ce qui a été commenté plus haut au sujet de la première transition. Lempicki et al. (1980) n'ont déterminé les valeurs prises par les paramètres du modèle pour les deux « dips » que dans un verre d'alumino-phosphate. Leur comparaison permet de dégager les mêmes tendances sur ρ^2 et q . Quantitativement, les paramètres diffèrent de ceux des verres silicatés, puisque la position relative des niveaux étroits et larges est modifiée (champ cristallin plus faible).

L'approche qui a été retenue ici dissocie les deux transitions interdites (le signal total étant supposé être la somme des signaux partiels correspondant au couplage de chaque niveau de dégénérescence de spin 2 avec le niveau de spin 4). Toutefois, il a été montré que l'on ne pouvait pas traiter rigoureusement le couplage entre trois niveaux (un continuum et deux niveaux étroits) comme la somme de deux niveaux étroits couplés à un continuum (Bussière et al. 2003). De plus, il a été souligné que l'approche de Lempicki n'est valable que pour des systèmes où les différents paramètres seraient indépendants de l'énergie, ce qui en principe n'est jamais le cas. Compte tenu toutefois de l'incertitude sur la forme des « dips » liée à l'ajustement de la gaussienne, au départ, aux ailes de la bande principale d'absorption, une approche simple inspirée de Lempicki et al. (1980) a été préférée ici.

Structure liée au niveau $^2T_2$

Le couplage entre le niveau étroit $^2T_{2g}$ et le niveau large $^4T_{1g}$ n'est jamais étudié dans la littérature. Il se manifeste pourtant par une interférence dans la bande principale à haute énergie (bande 2), dont l'amplitude a pu être estimée à 0,03. Il s'agit donc du moins intense des trois « dips » du spectre d'absorption qui correspondent au couplage entre les niveaux étroits et les

niveaux larges (voir le diagramme de Tanabe-Sugano, Figure IV-2). Pour cette raison, son étude n'a pas été menée plus loin.

Conclusion sur les résultats de la spectroscopie d'absorption optique

Les résultats obtenus sur un verre silicaté modèle (trisilicate de sodium), faiblement dopé au chrome (0,04 % de Cr_2O_3), ont permis de préciser les valeurs des paramètres spectroscopiques, par rapport à la littérature. Le Cr^{3+} s'insère dans un site octaédrique peu distordu. Le champ cristallin vaut $15\,350 \pm 50\text{ cm}^{-1}$, le paramètre de Racah vaut $710 \pm 10\text{ cm}^{-1}$, la largeur à mi-hauteur de la bande de champ cristallin vaut $2\,670 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ et son intensité vaut $17,7 \pm 0,5\text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. L'amplitude normalisée maximale des structures additionnelles est de 0,18.

IV.1.2. Résultats de la spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS)

Le spectre d'absorption au seuil K du Cr dans le verre SN a été étudié dans sa partie XANES et sa partie EXAFS. La partie XANES donne des informations sur l'environnement du chrome par comparaison aux résultats disponibles sur les cristaux et à ceux obtenus (IV.1.1) par absorption optique (champ cristallin). La partie EXAFS permet de décrire quantitativement le site du chrome dans le verre (distance des premiers voisins, étude des seconds voisins).

Spectre XANES

Description du spectre XANES

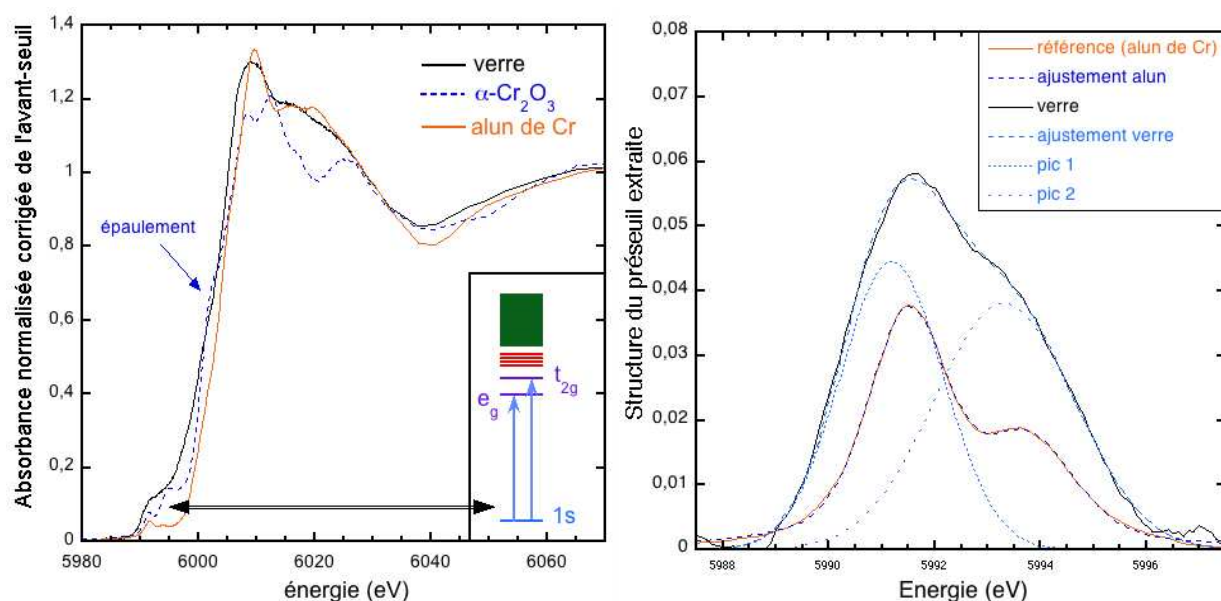


Figure IV-5 (à gauche) Spectres XANES d'un verre silicaté sodique (verre SN) et de deux références cristallisées ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et alun potassique de chrome $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$), normalisés par rapport à la région au-delà du seuil. Encart : modèle Z+1 (voir texte). **(à droite)** Structures extraites du préseuil (traits pleins) et leur ajustement (traits pointillés).

Les spectres XANES de deux références cristallisées peuvent être comparés au verre SN (Figure IV-5 à gauche). Le spectre de l'alun potassique de Cr $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$ montre des structures de préseuil de très faible intensité et un seuil principal fin (« raie blanche » à 6 010 eV), en accord avec la littérature (Huggins et al. 1999). Cette description correspond à un Cr^{3+} en site octaédrique non (ou peu) distordu. Le spectre de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est beaucoup plus

structuré. Il ne montre pas de raie blanche et se caractérise en revanche par un épaulement vers 6 002 eV, comme dans la littérature (Farges 2009).

En dehors des détails de la structure du préseuil (paragraphe suivant), le spectre du verre est beaucoup plus semblable à celui de l'alun de Cr qu'à celui de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (références cristallisées). Le Cr dans les verres apparaît donc sans ambiguïté comme situé dans un environnement local très similaire (site octaédrique peu distordu) à celui de l'alun (alors que le site du Cr dans $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est très distordu). Ces résultats sont en accord avec l'interprétation des spectres d'absorption optique. Les détails du spectre XANES après le seuil sont dus à des effets de diffusion multiple dans le voisinage de l'ion absorbeur, qui ne peuvent être interprétés facilement. Une observation simple montre cependant des caractéristiques originales du seuil du spectre XANES dans le verre par rapport à la référence alun. La raie blanche est notamment plus large dans le verre et est située à plus basse énergie (6 009 eV). La structure à 6 020 eV disparaît tandis que la structure à 6 016 eV est moins intense et plus large. Ces caractéristiques sont probablement liées au désordre plus important du site du chrome.

Les structures du préseuil (« prépics ») sont également modifiées dans le verre, par rapport à la référence cristallisée. En particulier, elles ne reposent pas sur la partie horizontale du préseuil mais sont au contraire situées déjà sur le début de la montée. Le spectre de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est similaire sur ce point, contrairement aux cristaux dilués tels que l'alun de chrome, le rubis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ (Gaudry, 2004) et le grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ (Juhin 2008)²⁶, mais aussi à l'ouvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Cette particularité n'a pas encore été expliquée.

Par ailleurs, les prépics sont plus intenses dans le verre que dans la référence cristallisée alun de chrome. La variation de l'intensité des prépics est liée à la symétrie locale du site du cation absorbeur Cr^{3+} . Ainsi, la structure cristalline de l'alun potassique de Cr indique que le Cr est situé à un site présentant un centre d'inversion (site octaédrique considéré comme régulier). Aucune contribution électrique dipolaire au préseuil ne peut donc être envisagée. L'existence de prépics d'intensité non nulle peut alors s'expliquer par des effets quadripolaires électriques. Dans les verres, l'intensité supérieure (Figure IV-5 à gauche et à droite) peut être liée à une symétrie inférieure du site du Cr^{3+} (site non centrosymétrique), qui permet un mélange d'orbitales *d* et *p* et donc l'existence d'une contribution dipolaire non nulle dans le préseuil.

Analyse des structures du préseuil

Les structures du préseuil (Figure IV-5, à droite) ont été extraites (Chapitre III, Villain et al. 2007). L'alun de Cr présente deux pics bien séparés de faible intensité. Celui à plus haute énergie est environ deux fois moins intense que celui à basse énergie. Ils peuvent être ajustés par deux fonctions de type pseudo-Voigt (Tableau IV-4). La contribution gaussienne (41 ± 5 % de la fonction pseudo-Voigt) représente l'élargissement expérimental de l'enveloppe lorentzienne (59 %) due à la durée de vie du trou profond (Farges et al. 2004). L'écart entre les pics (2,28 eV) est compris entre les deux valeurs qui peuvent être déterminées à partir des données de (Huggins et al. 1999) (2 et 2,5 eV). Le rapport entre les largeurs des deux pics est inversé. Le rapport entre les hauteurs (2,4) est inférieur à celui déterminé par cet auteur (3,2). La différence sur ces deux points n'a pu être expliquée. Plus récemment, un autre ajustement a été proposé pour le préseuil de l'alun de Cr (Farges 2009), avec des fonctions pseudo-Voigt (à 45 % gaussiennes). Il fait intervenir deux contributions pour le premier pic (le plus intense, à plus basse énergie) et attribue le second pic (à plus haute énergie) à une oxydation en surface de l'échantillon durant l'acquisition des données. Néanmoins, aucune explication physique de la déconvolution du premier pic n'est proposée.

L'écart entre les deux structures du préseuil de l'alun peut être relié, de manière qualitative, à l'intensité du champ cristallin par un « modèle Z+1 » (encart Figure IV-5 à

²⁶ Ou encore le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ (Juhin et al. 2007), le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ (Juhin et al. 2008), l'émeraude $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18} : \text{Cr}^{3+}$ (Gaudry et al. 2007).

gauche) (Shulman et al. 1976 ; Calas et Petiau 1983). Ce modèle très simple fait l'approximation que l'état final d'un atome ionisé de numéro atomique Z avec un trou profond $1s$ correspond à celui d'un noyau de numéro atomique $Z+1$. Ainsi, les structures du préseuil du Cr^{3+} (ion d^3) correspondent au schéma énergétique prédit pour les spectres d'absorption optique du Mn^{3+} (ion d^4). Le diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^4 en symétrie octaédrique (Burns 1993) est appliqué en prenant les valeurs de Δ_0 et de B mesurées par absorption optique dans l'alun de Cr. Ce diagramme prédit alors une transition du terme fondamental $^5\text{E}_g$ vers le terme excité $^5\text{T}_{2g}$, d'énergie Δ_0 . Le préseuil présente justement deux pics, séparés par un intervalle énergétique proche de l'intensité du champ cristallin (respectivement 18 390 et 17 600 cm^{-1}). Cet écart est proche de la valeur du champ cristallin déterminée par spectroscopie d'absorption optique. La différence entre les deux (l'écart entre les prépics est supérieur de 4,5 % à Δ_0) montre les limites de cette approche simple. En effet, les calculs des énergies des orbitales $3d$ effectués en tenant compte du trou, montrent que celles-ci sont décalées par rapport aux énergies dans l'élément $Z+1$. De plus, l'interprétation des deux prépics en termes de t_{2g} et e_g suppose que l'on a une connaissance précise de la structure considérée (avec peu de distorsion du site, ce qui est bien le cas ici). Cette interprétation représente aussi une « vision monoélectronique » des transitions, autrement dit elle revient à négliger les effets multiélectroniques dus à la présence de trois électrons d et non d'un seul. Malgré ces réserves, le modèle donne une interprétation qualitativement correcte de l'existence des deux prépics du Cr^{3+} .

Système	Absorption optique Δ_0 (cm^{-1})	Préseuil de XANES					
		Ecart entre pics		1 ^{er} pic		2 ^{ème} pic	
		cm^{-1}	eV	L (eV)	I	L (eV)	I
alun de Cr	~ 17 600	18 390	2,28	1,83	0,036	2,07	0,015
verre SN	15 350	17 020	2,11	2,28	0,045	3,11	0,038

Tableau IV-4 Paramètres ajustés et calculés à partir de l'analyse des données d'absorption optique et de préseuil d'absorption X. L'écart entre pics représente la différence entre les positions des deux prépics. L et I désignent respectivement la largeur à mi-hauteur et l'intensité. L'incertitude est estimée à environ 0,05 eV pour l'écart entre les prépics et leur largeur.

Le modèle $Z+1$ est également applicable aux prépics du verre (Tableau IV-4). L'écart entre les pics est inférieur à celui rencontré dans l'alun, en accord avec un champ cristallin inférieur (15 350 cm^{-1} contre 17 600 cm^{-1}). La largeur des prépics est supérieure (de 25 %), à cause du désordre structural (distribution et distorsion de site). L'intensité intégrée est deux fois plus grande que dans l'alun, ce qui peut également être le signe d'une petite distorsion du site. De plus, l'ajustement converge vers des fonctions purement gaussiennes, sans contribution lorentzienne. Cela peut s'expliquer par un recouvrement de bandes issu de multiples géométries de site. Autrement dit, le caractère gaussien serait une conséquence du désordre structural (Berry et al. 2003a).

Spectre EXAFS

Description du spectre et détermination de la distance Cr-O

Le signal EXAFS (Figure IV-6) a été enregistré jusqu'à 15 $\text{\AA}^{-1}$ (soit jusqu'à 6 850 eV). Il est d'amplitude croissante jusqu'à 6,5 $\text{\AA}^{-1}$ environ, puis décroissante (dans une représentation en $k^3 \cdot \chi(k)$). Il comporte essentiellement une oscillation (de période 1,9 $\text{\AA}^{-1}$ environ). En plus de cette oscillation principale, des contributions secondaires sont distinguables. Elles expliquent la variation de la demi-période apparente du signal (entre 3,8 et 4,9 $\text{\AA}^{-1}$ et entre 6 et 6,9 $\text{\AA}^{-1}$) et le maximum d'amplitude du signal à 6,5 $\text{\AA}^{-1}$.

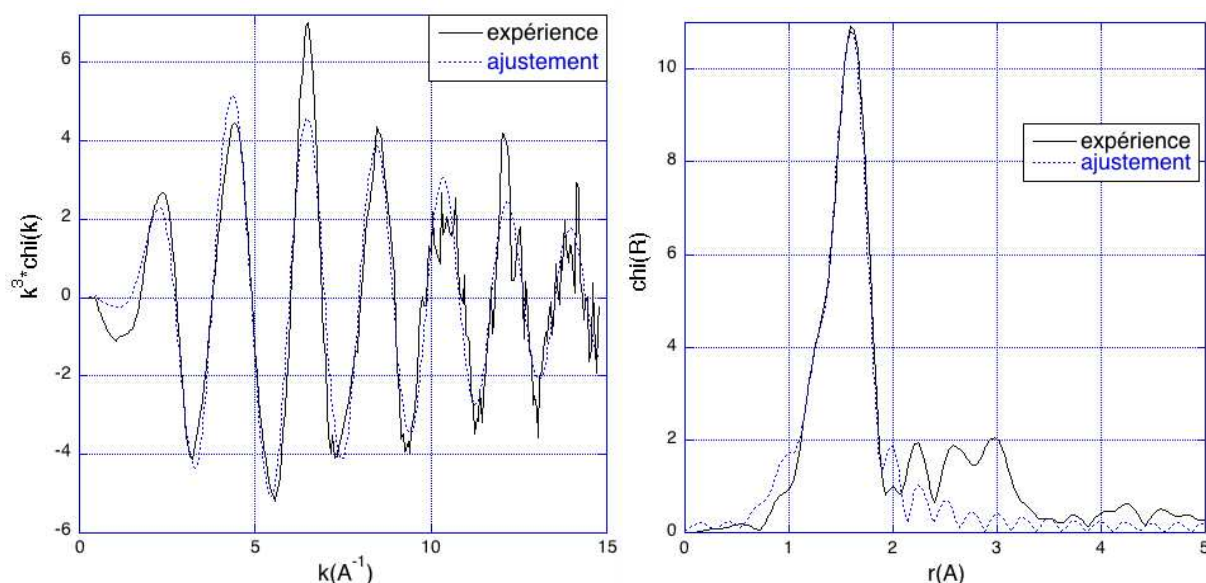


Figure IV-6 Signal EXAFS (à gauche) et sa TF (à droite) pour le verre silicaté sodique SN et son ajustement.

La transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS (entre 2,7 et 14,3 $\text{\AA}^{-1}$) est composée principalement d'un pic à 1,6 $\text{\AA}$ (distance apparente). Des pics secondaires se dégagent entre 2,2 et 3,2 $\text{\AA}$.

Système	N	R ($\text{\AA}$)	σ^2 ($\text{\AA}^2$)	ΔE_0 (eV)	R_{bkg} ($\text{\AA}$)	Δk ($\text{\AA}^{-1}$)	R_{stat}
SN	6	1,99	0,0043	0,3	1,09	2,7-14,3	0,113

Tableau IV-5 Paramètres issus de l'ajustement des spectres EXAFS pour le verre de silicate de sodium (SN). L'incertitude sur la distance R est de 0,01 $\text{\AA}$.

L'ajustement de la première couche (Figure IV-6, Tableau IV-5) a été mené sur le signal EXAFS total (un ajustement sur la TF entre 1 et 2,2 $\text{\AA}$ donne des valeurs de paramètres identiques, à l'incertitude près). La symétrie octaédrique du site du chrome dans le verre ayant déjà été démontrée par spectroscopie d'absorption optique et XANES, le nombre de voisins a été fixé à 6 dans les ajustements des spectres EXAFS. Le chemin Cr-O de l'alun de chrome (situé à 1,98 $\text{\AA}$) a été choisi comme point de départ des ajustements. En effet, l'alun de chrome présente la structure locale autour du Cr a priori la plus proche de celle présumée dans les verres (site octaédrique symétrique).

La première couche est peu distordue puisque les meilleurs ajustements sont obtenus avec une seule couche d'oxygènes (une seule distance). La distance Cr-O a été ajustée à 1,99 $\text{\AA}$ et est bien typique d'un site octaédrique. Cette distance est supérieure à celle déterminée précédemment dans un verre sodo-calcique (1,96 $\text{\AA}$ d'après Choi et al. 2000) ou un verre d'alumino-silicate (environ 1,6 $\text{\AA}$, Hollis et al. 1997). Dans le premier cas (voire le second, où aucune information sur le rédox n'est vérifiable), la présence de Cr^{VI} peut expliquer une telle différence de résultats puisque le Cr^{VI} est en site tétraédrique, donc avec une distance Cr-O plus courte. La distance déterminée dans le verre SN est légèrement supérieure à celle déterminée dans les cristaux, soit 1,95 à 1,99 $\text{\AA}$ (IV.1.3).

Facteur de Debye-Waller et cumulant d'ordre trois

Le désordre radial (à la fois d'origine thermique et structurale) est mesuré par le paramètre de Debye-Waller (soit 0,0043 $\text{\AA}^2$). Il est supérieur à celui mesuré dans la référence

cristallisée d'alun potassique de chrome ($0,0018 \text{ \AA}^2$, annexe VII). Dans d'autres systèmes cristallins, un désordre radial supérieur a été déterminé : $0,003 \text{ \AA}^2$ dans des pyropes chromifères $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (Juhin et al. 2008), $0,0026$ et $0,0031 \text{ \AA}^2$ pour des spinelles chromifères $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (Juhin et al. 2007), $0,062$ pour la knorringite $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ avec seulement 4,8 voisins O (Juhin 2008) et $0,0036 \text{ \AA}^2$ pour 7,2 voisins dans un grossulaire chromifère $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (Juhin 2008). Le nombre de voisins et le paramètre de Debye-Waller étant des paramètres d'ajustement corrélés, un faible nombre de voisins (inférieur à 6) entraîne un facteur de Debye-Waller faible tandis qu'un nombre élevé donne une valeur élevée de σ^2 . La faible valeur de σ^2 obtenue dans l'alun de chrome (avec un nombre de voisins fixé à 6) s'explique par un site octaédrique régulier, en accord avec les données de diffraction (Annexe VII). La valeur mesurée dans le verre est intermédiaire entre celle obtenue dans les références cristallisées régulières et distordues. Le désordre radial dans le verre est donc supérieur à celui de l'alun, mais est comparable à celui déterminé dans les autres cristaux. Ce désordre radial peut venir *a priori* tant d'une distorsion (variation des distances au sein d'un site) que d'une distribution de site (variation des distances, entre les différents sites).

En milieu désordonné, un développement en cumulants peut s'avérer intéressant dans certains cas (Bunker 1983). Un essai d'ajustement de la première couche avec un paramètre d'anharmonicité (dit « cumulant d'ordre trois ») n'a pas amélioré la qualité de l'ajustement ni n'a modifié les valeurs des autres paramètres de manière significative. La valeur obtenue sans contrainte pour ce cumulant d'ordre trois est de $0,000012 \text{ \AA}^3$. Il est toutefois possible de fixer le rapport entre le cumulant d'ordre deux qu'est le facteur de Debye-Waller et le cumulant d'ordre trois. Il faut pour cela connaître le facteur d'expansion thermique de la liaison Cr-O, ce qui est possible par spectroscopie d'absorption optique (VI.2.2). En effet, l'existence d'une expansion thermique non nulle est le reflet de l'anharmonicité du puits de potentiel auquel correspond la liaison considérée. La relation suivante a été proposée (Stern et al. 1991) entre le facteur de Debye-Waller σ , le cumulant d'ordre trois $\sigma^{(3)}$, le coefficient d'expansion thermique (de la liaison Cr-O) α et la température absolue T : $\alpha \cdot r \cdot T = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma^{(3)}}{\sigma^2}$

Il s'agit en réalité du cas particulier (limite haute température) d'une formule quantique, ainsi que l'a montré (Frenkel et Rehr 1993).

Avec une valeur de 10^{-5} K^{-1} pour α à 293 K (VI.2.2), on obtient un rapport de $0,012 \text{ \AA}$ environ. En fixant lors de l'ajustement le rapport entre les cumulants du deuxième et du troisième ordre à $0,012 \text{ \AA}$, on obtient pour ce dernier une valeur de $0,000052 \text{ \AA}^3$ (le facteur de Debye-Waller gardant la même valeur de $0,0043 \text{ \AA}^2$ que précédemment). Là encore, la qualité de l'ajustement n'est pas améliorée.

On conclut donc que s'il est possible d'introduire un cumulant d'ordre trois dans l'ajustement, en accord avec une expansion thermique non nulle, ce paramètre supplémentaire n'améliore pas la qualité de l'ajustement et ne modifie pas la valeur déterminée pour les paramètres principaux (distance, nombre de voisins, facteur de Debye-Waller). L'approximation harmonique reste bonne à température ambiante.

Analyse des seconds voisins du chrome

Au-delà du premier pic, entre 2 et 3,5 Å (position apparente), des structures apparaissent dans la transformée de Fourier (TF). Elles correspondent à des oscillations supplémentaires (notamment à 4,4 Å⁻¹, 6,5 Å⁻¹ et 8,5 Å⁻¹) dans le signal EXAFS par rapport à la fréquence principale, celle des premiers voisins.

Ces structures de la TF sont légèrement sensibles aux paramètres d'extraction (R_{bkg}) et de TF (bornes et pente de la fonction de fenêtre). Mais leur amplitude est largement supérieure au niveau de bruit. Dans un verre de composition simple tel que le verre SN, le nombre de possibilités structurales pour expliquer la présence de ces pics est limité : rétrodiffusion par des atomes de Si ou de Cr (le Na étant un élément léger), diffusion multiple sur les O du site du Cr. Plus précisément, on sait que les distances Cr-Cr les plus courtes dans les minéraux sont 2,65 et 2,89 Å (octaèdres partageant une face ou une arête dans $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$; la distance la plus longue est 2,95 Å dans le spinelle MgCr_2O_4), que les distances Cr-Si les plus courtes sont autour de 3,2 Å (rencontrées dans le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, Juhin et al. 2008) et qu'un chemin passant par deux O voisins appartenant à la sphère de coordination du Cr aurait une (demi-)longueur de 3,4 Å (avec une distance Cr-O de 1,99 Å). Aucun essai avec ces diverses possibilités ne s'est avéré concluant. L'ajustement a été réalisé sur tout le signal EXAFS, en fixant ou pas les paramètres de la première couche de voisins O aux valeurs qui avaient été obtenues lors de l'ajustement de celle-ci. A chaque fois, l'ajustement déviait en effet vers des paramètres aberrants : nombre de voisins négatif ou $|\Delta E_0| > 10$ eV ou encore $\sigma^2 > 0,02$ Å².

Aucune contribution dominante n'ayant pu être dégagée, il semble donc que ces massifs de pics d'intensité faible mais non négligeable situés au-delà du pic principal soient dus à plusieurs contributions. Il ne paraît pas possible d'ajuster de manière convaincante un grand nombre de contributions à ces structures. En effet, le nombre de paramètres ajustables est limité par l'intervalle en k et en R du spectre. De plus, le risque de tomber lors de l'ajustement dans un minimum local dans l'espace des paramètres augmente avec le nombre de ceux-ci. Enfin, l'intensité des structures est relativement faible (par comparaison au verre SBN7 par exemple, V.2.4).

La seule mention de seconds voisins mis en évidence par EXAFS autour du chrome dans les verres est rencontrée pour des alumino-silicates (Hollis et al. 1997). Toutefois, l'originalité des résultats présentés par ailleurs (distance Cr-O de 1,6 Å) rend la qualité des échantillons, des spectres ou de leur ajustement très sujette à caution.

IV.1.3. Discussion générale

La confrontation des données issues de l'absorption optique et de l'absorption X va permettre de renforcer et compléter les interprétations issues des résultats des deux techniques.

Champ cristallin, paramètre de Racah et distance Cr-O

En ce qui concerne les premiers voisins, la distance R (Cr-O) déterminée par EXAFS est supérieure ou égale à celle rencontrée en solution et dans la plupart des cristaux dopés au chrome (Tableau IV-6). Par ailleurs, l'intensité du champ cristallin Δ_0 du Cr^{3+} dans les verres est inférieure à celle rencontrée en solution et dans ces cristaux (18 070 cm⁻¹ par exemple pour le rubis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, 18 550 cm⁻¹ pour le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$). Une telle différence ne s'explique cependant pas quantitativement par une loi générale (issue d'un modèle de charges ponctuelles) qui stipulerait une variation de Δ_0 en $1/R^5$. En effet, l'augmentation relative du champ cristallin de plus de 10 % qui existe entre les verres silicatés et le rubis ou le spinelle correspondrait à une diminution relative de 2 % de la distance Cr-O, soit 0,04 Å. Cette valeur est à peu près compatible avec l'exemple du rubis, mais pas avec celui du spinelle.

Solution aqueuse		Δ_o (cm ⁻¹)	R _{Cr-O} (Å)	B (cm ⁻¹)
Cr ³⁺ en solution aqueuse	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	17450	1,966*	700
Cristaux		Δ_o (cm ⁻¹)	R _{Cr-O} (Å)	B (cm ⁻¹)
dilué (rubis)	α -Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	18070	1,96	640
pôle pur (eskolaïte)	α -Cr ₂ O ₃	16700	1,98	470
dilué (spinelles)	MgAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	18550	1,98	670 ou 610
pôle pur (magnésiochromite)	MgCr ₂ O ₄	17180	1,995	630
dilué (pyrope)	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ :Cr ³⁺	17990	1,96	610
pôle pur (knorringite)	Mg ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	17260	1,954	710
dilué (grossulaire)	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ :Cr ³⁺	16620	1,99	650
pôle pur (ouvarovite)	Ca ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	15970	1,994	700
émeraude	Be ₃ Si ₆ Al ₂ O ₁₈ :Cr ³⁺	16130 ou 16720	1,975	782,5 ou 706
alexandrite (2 sites)	BeAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	17660	1,99	
		20410	1,97	

Tableau IV-6 Tableau donnant la variation du champ cristallin, de la distance Cr-O et du paramètre de Racah B en solution aqueuse et dans différentes structures cristallines. Valeurs recueillies par Juhin (2008). Dans certains cas (émeraude), plusieurs valeurs très différentes sont trouvées dans la littérature. * (Lindqvist-Reis et al. 1998)

Il a d'ailleurs été montré dans les cristaux que la variation du champ cristallin ne pouvait s'expliquer uniquement par la variation de la distance Cr-O (Juhin 2008). Autrement dit, on ne peut appliquer sans réserve la formule simplifiée $\Delta_o \propto \frac{1}{R^5}$, ni même probablement

la formule complète $\Delta_o = \frac{5Ze^2}{3R^5} \langle r^4 \rangle$ pour comparer des systèmes cristallins différents. Il est notamment nécessaire de prendre en compte les effets de covalence de la liaison Cr-O (dus aux seconds voisins du Cr, c'est-à-dire aux autres voisins de l'oxygène).

Il paraît donc plus pertinent de comparer les verres silicatés seulement aux cristaux silicatés : pyrope (dilué et concentré), grossulaire, ouvarovite, émeraude. Parmi ceux-ci, les grenats (pyrope, grossulaire, ouvarovite) sont « dépolymérisés » (tétraèdres silicatés isolés) alors que dans l'émeraude les tétraèdres silicatés sont reliés par sommet (comme dans les verres).

Le champ cristallin augmente quand la distance Cr-O diminue (Figure IV-7 à gauche). La droite tracée sur la Figure IV-7 correspond à une relation de proportionnalité entre Δ_o et $1/R^5$. La tendance qu'elle indique est donc vérifiée au premier ordre sur cet exemple. Le verre s'inscrit du côté des grandes distances et des champs faibles. Un tel résultat avait été prédit par le raisonnement de Rasheed et al. (1991a) qui, à partir d'hypothèses sur la localisation du Cr³⁺ dans la structure vitreuse (au sein des parties du réseau « endommagées » par les cations modificateurs), sur la grande distance Cr-ligands et sur la variation en $1/R^5$ du champ cristallin expliquait les faibles valeurs du champ cristallin.

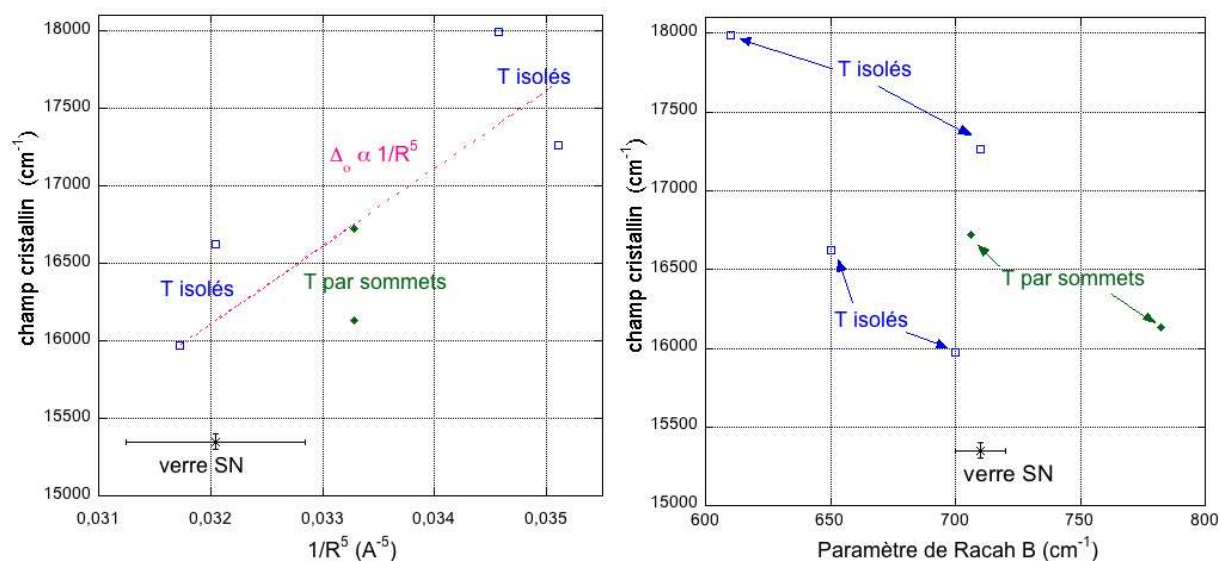


Figure IV-7 Représentation du champ cristallin en fonction de $1/R^5$, avec R la distance Cr-O (à gauche). Représentation du champ cristallin en fonction du paramètre de Racah (à droite). T désigne les tétraèdres silicatés, isolés ou reliés par les sommets.

Pour les cristaux considérés, le champ cristallin diminue quand B augmente (Figure IV-7 à droite). Le verre silicaté sodique se place du côté des paramètres de Racah élevés (donc des liaisons plus ioniques). Toutefois, il s'inscrit sensiblement en dehors de l'évolution définie par les cristaux, puisqu'il est caractérisé par un champ cristallin particulièrement faible.

Désordre

L'ensemble des résultats d'absorption optique, de XANES et d'EXAFS est en faveur d'un léger désordre consécutif à une distorsion et une distribution du site limitées. La distorsion est faible d'après l'intensité des bandes d'absorption optique. Elle explique que les « prépics » de XANES soient de moins faible intensité que ceux des cristaux de site du chrome centrosymétrique. La distribution de site se manifeste à travers la largeur de bande en absorption optique et le facteur de Debye-Waller, mais aussi l'élargissement des prépics. Le désordre qui résulte dans ce verre de la distorsion et de la distribution de site reste relativement faible, d'après la comparaison de la largeur de bande et du facteur de Debye-Waller avec ceux de cristaux.

IV.1.4. Conclusion sur le site du Cr^{3+} dans le verre SN

Le site du Cr^{3+} a été étudié par spectroscopie d'absorption optique et X sur l'exemple d'un verre silicaté sodique faiblement concentré (0,04 % de Cr_2O_3). Le Cr^{3+} s'insère dans un site octaédrique peu distordu. La distance Cr-O de 1,99 Å est supérieure à celle rencontrée dans la majorité des cristaux. La distribution de distances, mais aussi la distribution angulaire, correspondent à une distribution de sites qui se traduit aussi par une distribution de valeurs du champ cristallin. Cette distribution reste faible. Aucun second voisin du Cr n'a pu être identifié.

Au-delà de ce verre modèle faiblement concentré et avant de considérer les modifications spectroscopiques lors du changement de la composition globale du verre (IV.3), l'étude va porter sur l'évolution de la structure locale autour du chrome lors de l'augmentation de sa concentration.

IV.2. Evolution de la structure locale autour du Cr^{3+} avec sa concentration dans le verre de trisilicate de sodium

Le verre $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$, qui a fait l'objet de la première partie de ce chapitre, a été étudié à des concentrations plus importantes en Cr (de 0,15 % à 1,2 % de Cr_2O_3 , contre 0,04 % pour le verre SN). La solubilité du Cr est relativement importante dans cette composition. Elle serait en effet de l'ordre de 1,5 % atomique pour le Cr total, soit environ 2 % molaire de Cr_2O_3 (Abdelouhab 2005). Même en tenant compte de l'oxydation sous forme de Cr^{VI} dans cette référence (environ 30 % du chrome y serait sous cette forme), la solubilité du chrome sous forme de Cr^{III} est importante. Les verres au chrome ont été obtenus à partir d'un même verre « blanc » de départ, auquel ont été incorporées les quantités de Cr correspondant aux concentrations désirées (sous atmosphère standard, avec du graphite pour maintenir le chrome sous la forme « réduite » Cr^{3+}). La concentration en chrome et l'homogénéité ont été vérifiées par microsonde électronique. La concentration mesurée pour le verre le plus fortement concentré est nettement inférieure à la concentration nominale (1,2 au lieu de 2 % de Cr_2O_3), en lien avec la faible solubilité du chrome dans les verres.

Les cinq verres de concentration croissante en chrome de la série ont été étudiés par spectroscopie d'absorption optique. Un meilleur rapport signal sur bruit a été obtenu pour les verres les plus concentrés, puisque l'absorption est proportionnelle à la concentration en élément colorant (d'après la loi de « Beer-Lambert », Annexe IV). Le phénomène d'absorption y est donc dominant par rapport aux autres phénomènes visibles dans le spectre optique (Annexe III). Quatre systèmes (SN, SN05, SN1 et SN2) ont été étudiés par spectroscopie d'absorption X. Les spectres ont été enregistrés au cours de deux campagnes différentes sur la même ligne de lumière et la qualité des spectres enregistrés sur le premier système (SN, voir IV.1.2) s'est avérée bien supérieure à celle obtenue pour les trois autres (II.5.5). Enfin, trois systèmes (SN, SN05 et SN2) ont été étudiés par RPE.

IV.2.1. Résultats de spectroscopie d'absorption optique

Bandes principales d'absorption

Les deux bandes principales d'absorption sont ajustées par des fonctions gaussiennes (Figure IV-8). Le spectre des échantillons les plus concentrés est moins bien ajusté par les gaussiennes que celui du verre SN, au niveau du creux entre les bandes vers $18\,000\text{ cm}^{-1}$ et de la bande 2. Toute contribution de bandes d'absorption liées à un autre degré d'oxydation tel que le Cr^{II} ou le Cr^{IV} peut être exclue à cause de l'absence d'absorption significative en dessous de $11\,000\text{ cm}^{-1}$ (Figures I-7 et I-8). L'intensité du champ cristallin du Cr^{III} dans Cr_2O_3 étant de $16\,700\text{ cm}^{-1}$, la présence de cristaux de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ non dissous dans le verre ne se manifesterait pas par une absorption autour de $18\,000\text{ cm}^{-1}$. La présence d'un fond plus important à haute énergie (probablement un phénomène de diffusion, voir annexe IV) peut par contre expliquer en partie cet effet, mais la forme non exactement gaussienne de la bande laisse aussi supposer une légère distorsion par rapport au site du chrome rencontré dans le verre SN.

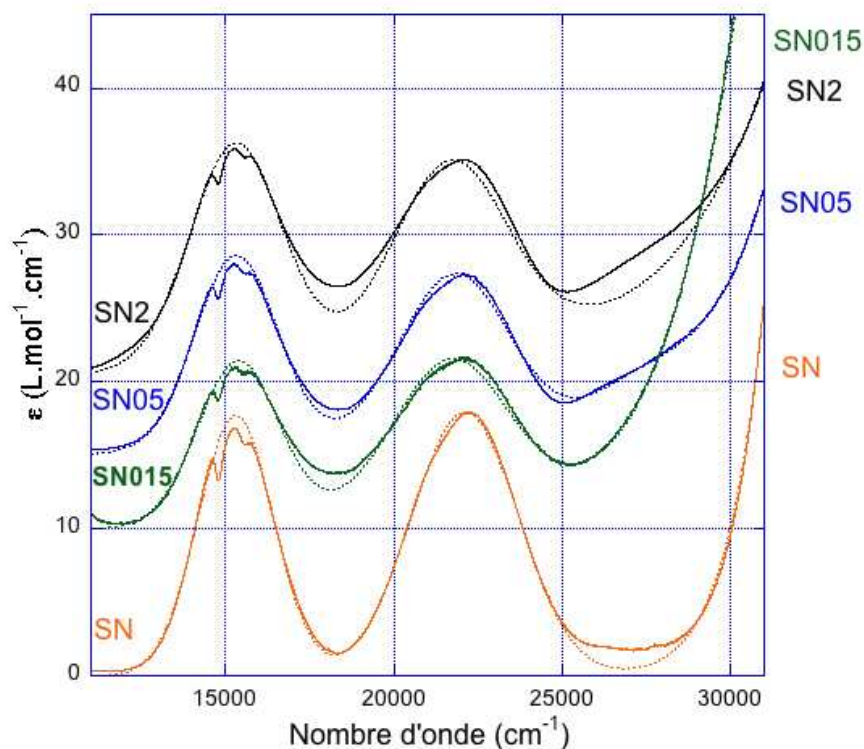


Figure IV-8 Spectres d'absorption optique des verres silicatés à 26 % de Na_2O . Le pourcentage nominal de Cr_2O_3 est de 2 %, 0,5 %, 0,15 % et 0,04 % (de haut en bas). Les spectres sont représentés en coefficient d'extinction molaire et décalés en ordonnée. Les spectres expérimentaux sont en trait plein, leurs ajustements sont en pointillé.

L'intensité du champ cristallin (Δ_0) ne varie pas avec la concentration en Cr, compte tenu de l'incertitude expérimentale (Tableau IV-7). Le paramètre de Racah B décroît de 10 % quand la concentration en Cr passe de 0,04 % à 1,2 %, indiquant une augmentation de la covalence moyenne des liaisons Cr-O.

	% mol Cr_2O_3	Δ_0 (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	Δ_0/B
SN	0,039	$15\,350 \pm 50$	$2\,670 \pm 50$	710 ± 10	21,6
SN015	0,140	$15\,350 \pm 70$	$2\,850 \pm 90$	650 ± 70	23,6
SN05	0,457	$15\,310 \pm 50$	$2\,940 \pm 70$	670 ± 30	22,9
SN1	0,791	$15\,330 \pm 60$	n. d.	n. d.	n. d.
SN2	1,2	$15\,350 \pm 50$	$3\,200 \pm 100$	640 ± 40	24,0
S-2*	2	15 645	3 200	665*	23,5
Brawer ^s	0,25 ou 0,01	$15\,450 \pm 200$	2 700	703	22,0

Tableau IV-7 Paramètres spectroscopiques pour les différents verres de silicate de sodium en relation avec leur teneur en chrome, ainsi que les données bibliographiques disponibles. * valeur calculée à partir des positions des pics indiquées dans la référence. * Tischer (1968) ; le paramètre de Racah a été calculé à partir des positions des pics indiquées dans la référence. ^s Brawer et White (1977). ^u Calas et al. (2006a) ; le pourcentage molaire de Cr_2O_3 est en réalité de 0,04 %. n. d. : non déterminé.

La largeur de bande augmente sensiblement (de 20 % entre les concentrations extrêmes), ce qui indique une augmentation du désordre. Celle-ci a pour origine une augmentation de la distorsion et de la distribution. L'augmentation de la distorsion explique la

modification de la forme de la bande 2 mais elle reste limitée puisque les intensités relatives des deux bandes ne sont pas modifiées et que le rapport entre les largeurs des deux bandes principales reste constant et égal à 1,3. De plus, aucune augmentation significative de l'intensité absolue des bandes n'a été mise en évidence.

Peu de données bibliographiques sont disponibles pour des verres silicatés sodiques de composition et concentration en chrome similaires. Aucune étude ne concerne plusieurs verres de concentration en chrome variable. Dans un verre à forte teneur en chrome, Tischer (1968) indique, comme souvent, une valeur de champ cristallin nettement supérieure ($15\,645\text{ cm}^{-1}$) à celle qui est rencontrée dans les verres SN. L'absence de spectre ne permet pas de détecter la présence d'un fond important de diffusion ou de Cr^{VI} qui expliquerait cette valeur élevée. La présence de Cr^{VI} (estimé à hauteur de 25 % du Cr total) explique la forte incertitude sur le résultat de Brawer et White (1977). Compte tenu de cette incertitude, ce résultat est assez proche de celui déterminé ici. Les valeurs des largeurs de bande et du paramètre de Racah B dans les deux publications sont compatibles avec les valeurs trouvées ici et semblent donc confirmer une augmentation de la largeur ainsi qu'une diminution de B à forte teneur en chrome.

Structures additionnelles

Les structures additionnelles diminuent d'intensité (relative) au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en chrome (Figure IV-8, Tableau IV-8). Ainsi, le paramètre ρ_1^2 diminue-t-il d'un tiers entre le verre le moins concentré (SN) et le verre le plus concentré (SN2). ρ_2^2 diminue même d'un facteur deux. En revanche, les autres paramètres décrivant les dips (forme, largeur, position) ne varient pas de manière significative.

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
SN	0,18	-0,36	140	14760 ; 20,8	0,084	0,07	170	15550 ; 21,9	21,6
SN05	0,14	-0,29	140	14740 ; 22,0	0,05	0,1	160	15530 ; 23,2	22,9
SN2	0,11	-0,32	120	14740 ; 23,0	0,038	0,05	120	15540 ; 24,3	24,0
SN*	0,088	-0,372	117	14840 ; 17,4	0,037	0,19	121	15647 ; 18,3	18,3
S33N [#]	0,1635	-0,22	130	14749	n. i.	n. i.	n. i.	n. i.	n. i.

Tableau IV-8 Paramètres d'ajustement, selon le modèle de Lempicki et al. (1980), des structures additionnelles à la bande principale 1 des verres de silicate de sodium à teneur variable en Cr_2O_3 . Les paramètres énergétiques sont en cm^{-1} . Les autres (ρ^2 et q) sont sans unité. * $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{O-}1\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Casalboni et al. 1996) [#] $66,6\text{SiO}_2\text{-}33,3\text{Na}_2\text{O-}0,1\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Rodriguez-Mendoza et al. 1999). n. i. : non indiqué.

L'évolution dégagée ici de manière systématique pour les verres à concentration en chrome croissante peut être mise en relation avec les données éparses de la littérature. Ainsi, une amplitude ρ^2 importante de 0,1635 est indiquée pour un verre à 33 % de Na_2O et seulement 0,1 % de Cr_2O_3 (Rodriguez-Mendoza et al. 1999) alors qu'une valeur très faible de 0,088 a au contraire été déterminée dans un verre à 25 % de Na_2O à 1 % de Cr_2O_3 (Casalboni et al. 1996). La diminution, clairement mise en évidence ici, de l'intensité des « dips » quand la concentration en chrome augmente, est donc compatible avec les données de la littérature.

La variation du rapport Δ_0/B , donc de la position du système considéré dans le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure IV-2), n'est pas suffisante pour expliquer les variations d'intensité des « dips ». En effet, la position relative des niveaux ^2E (ou $^2\text{T}_1$) et $^4\text{T}_2$ dans le diagramme n'est pas modifiée, à cause de la-quasi invariance des valeurs de ω_1 (ou ω_2) et de Δ_0 . Les niveaux sont donc toujours aussi proches de la région du « croisement ».

La diminution de l'intensité des dips d'interférence va de pair avec une augmentation de la largeur des bandes principales. Cet effet laisse supposer que les dips sont plus intenses dans les systèmes les moins désordonnés. Néanmoins, il a déjà été signalé que les dips sont moins intenses dans les cristaux (IV.1.1), qui sont pourtant moins désordonnés. La relation entre l'intensité des dips et la largeur des bandes principales sera illustrée plus largement par la suite (IV.3.1).

Conclusion sur les résultats de la spectroscopie d'absorption optique

Les résultats présentés ici concernant l'évolution des paramètres spectroscopiques (Δ_o , B, largeur de bande, dips) en fonction de la concentration en chrome sont originaux. Lors de l'augmentation de la concentration du chrome dans un verre de trisilicate de sodium, l'intensité du champ cristallin est invariante. En revanche, le paramètre de Racah diminue, la largeur de bande augmente et les structures additionnelles sont moins intenses. La modification des seconds voisins autour du chrome pourrait expliquer l'augmentation de la covalence des liaisons. L'absorption X peut fournir une information sur ces seconds voisins. La RPE est susceptible quant à elle de mettre en évidence l'apparition d'interactions magnétiques qui expliqueraient la variation de l'intensité ϵ des bandes.

IV.2.2. Absorption X

La spectroscopie d'absorption X doit fournir des informations sur l'environnement structural de l'atome absorbeur (distance Cr-O et désordre de la première couche, modification de l'agencement ou de la nature des seconds voisins).

XANES

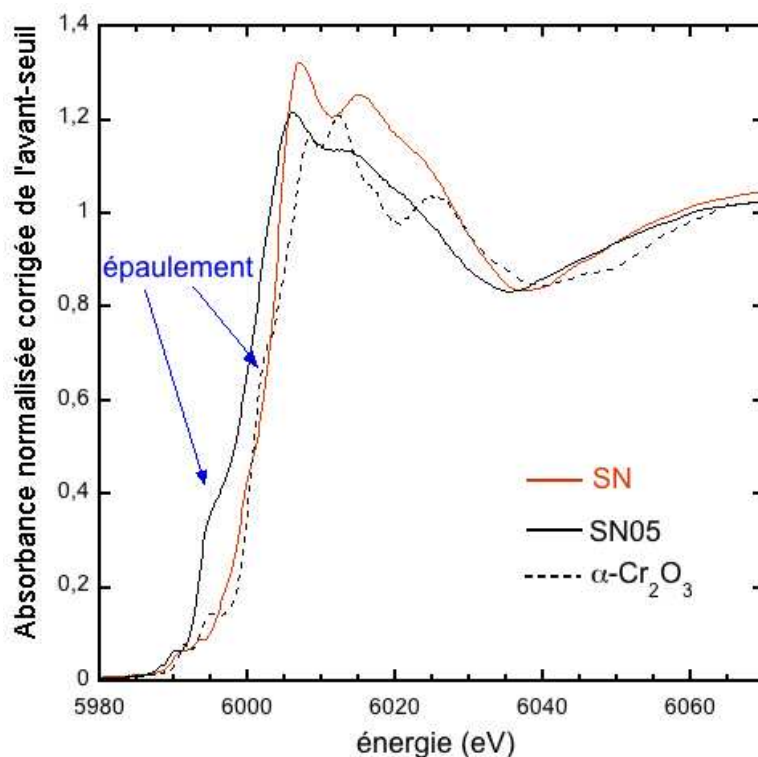


Figure IV-9 Evolution des spectres XANES (normalisés) avec la concentration en Cr dans un verre de trisilicate de sodium (SN et SN05). Référence cristallisée ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$).

Si les spectres XANES (Figure IV-9) sont toujours caractéristiques d'un Cr^{3+} en environnement octaédrique, une évolution nette est perceptible entre 0,04 et 0,5 % de Cr_2O_3 (verres SN et SN05). Une contribution supplémentaire apparaît en effet vers 5 995 eV (soit 5 eV au-dessus du premier prépic). Elle est conservée pour une concentration supérieure à 0,5 %. Une réduction partielle du chrome sous forme de Cr^{2+} au cours de la synthèse ou une dissolution incomplète de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seraient susceptibles de se manifester par des contributions dans cette partie du spectre XANES (Berry et O'Neill 2004 pour le Cr^{2+}). Toutefois, les spectres d'absorption optique (Figure IV-8) ne montrent pas de contribution significative de Cr^{2+} (pas d'absorption dans l'infra-rouge, alors que c'est le cas pour Cr^{2+} d'après la Figure I-7). Ces spectres montrent également que présence de Cr^{3+} sous forme de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ non dissous au cours de la synthèse ne peut être que résiduelle (le champ cristallin de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est beaucoup plus élevé que celui des verres). De plus, aucune combinaison linéaire des spectres XANES du verre SN et de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ne permet de reproduire le spectre du verre SN05.

L'épaulement dans la montée du seuil principal (vers 5 995 eV) ressemble à celui qui est observé dans un cristal tel que $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (flèches bleues de la Figure IV-9). Ce cristal présente des seconds voisins Cr à 2,65 Å et 2,89 Å. Dans les cristaux (grenats) dilués tels que le pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$) ou le grossulaire ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$), une structure à une position similaire paraît liée à la nature des seconds voisins (Ca et Mg). Aucune modification de cette structure n'est enregistrée dans le spectre lorsque la concentration en chrome augmente (du grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ à l'ouvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Dans ces cristaux, cette structure n'est donc pas liée à des seconds voisins Cr. Ceux-ci sont d'ailleurs très éloignés de l'atome absorbeur (5,2 Å). L'épaulement apparaissant à haute concentration dans le verre peut correspondre à une covalence étendue Cr-Cr, autrement dit à des transitions du niveau 1s vers les niveaux 4p du Cr absorbeur. Ces orbitales p sont couplées avec les orbitales p des oxygènes voisins, elle-mêmes couplées avec les orbitales d des autres Cr voisins de ceux-ci (le cas extrême est un système tel que $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, dans lequel les orbitales d du Cr forment une bande).

Par ailleurs, à mesure que la concentration en chrome augmente dans le verre silicaté sodique, l'intensité de la raie blanche diminue. Cette diminution pourrait être liée à une baisse de symétrie du site du Cr, permettant un mélange d'orbitales (Farges 2009). Il a été vérifié que le déplacement apparent de la raie blanche (diminution de l'énergie de 1 eV environ entre les verres SN et SN2) n'est pas dû à une décalibration progressive de la ligne. Il reflète donc une modification du seuil, en lien avec l'apparition de l'épaulement et la diminution de l'intensité du pic à 6 015 eV. Celui-ci se décale, comme la raie blanche, de 1 eV vers les basses énergies.

EXAFS

Les spectres EXAFS des verres silicatés sodiques à forte teneur en chrome (Figure IV-10) sont similaires à celui du verre de référence (SN). La plus faible intensité des oscillations se traduit par un pic de premiers voisins moins intense et est la manifestation d'un désordre plus important. La description du signal EXAFS et de sa TF est identique à celle qui a été menée précédemment pour le verre SN (IV.1.2).

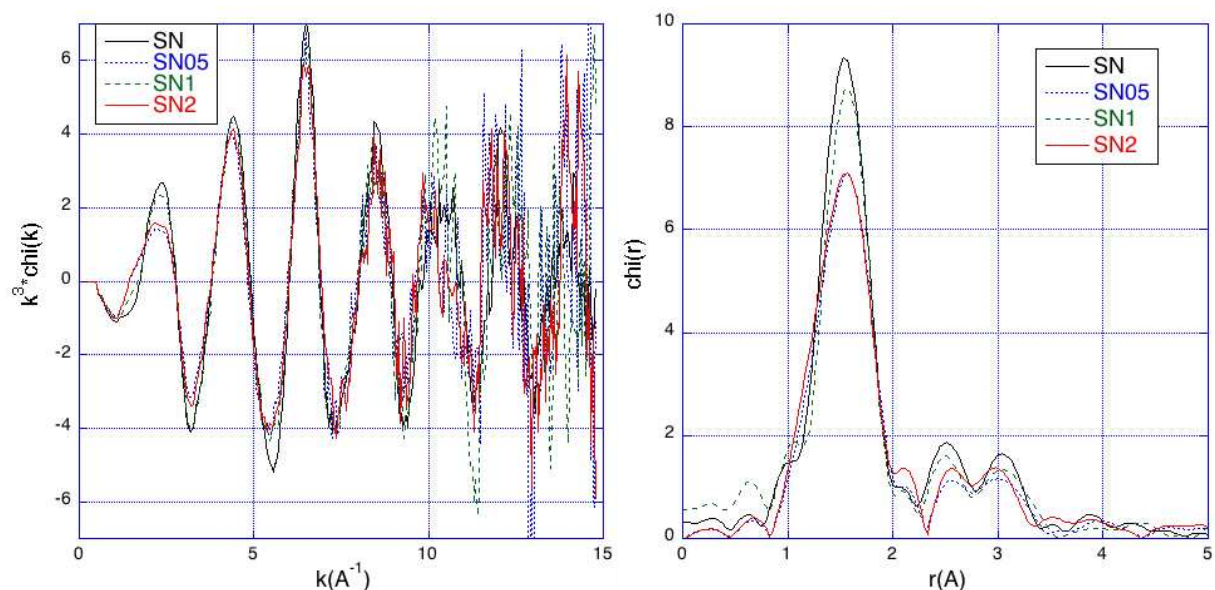


Figure IV-10 Comparaison du signal EXAFS (à gauche) des verres silicatés sodiques à concentration croissante en Cr (0,04, 0,5, 1 et 2% de Cr_2O_3). Comparaison de la TF entre 2,7 et $10,5 \text{ \AA}^{-1}$ (à droite).

La qualité médiocre du signal EXAFS pour ces verres par rapport au verre SN (mauvais rapport signal sur bruit ; décrochement vers $10,5 \text{ \AA}^{-1}$) a conduit à limiter l'intervalle en k utilisé pour la TF à $2,7\text{-}10,5 \text{ \AA}^{-1}$. Un signal parasite à $1 \text{ \AA}$ apparaît d'ailleurs dans la TF si on élargit l'intervalle en k au-delà de $10,5 \text{ \AA}^{-1}$. L'ajustement de la première couche (Tableau IV-9) a été mené sur le signal EXAFS total (un ajustement sur la TF entre 1 et $2,2 \text{ \AA}$ donne des valeurs de paramètres identiques, à l'incertitude près).

Systèmes	% mol Cr_2O_3	R (Å)	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$\Delta E_0 (\text{eV})$	Rbkg(Å)	$\Delta k (\text{\AA}^{-1})$	R_{stat}
SN	0,039	1,99	0,0043	0,3	1,09	2,7-14,3	0,113
			0,0049	0,7		2,7-10,5	0,087
SN05	0,457	2,00	0,0076	-1,9	1,1	2,7-10,5	0,164
SN1	0,791	2,00	0,0060	1,8	1,0	2,7-10,5	0,118
SN2	1,2	1,99	0,0076	0,6	1,1	2,7-10,5	0,154

Tableau IV-9 Paramètres issus de l'ajustement des spectres EXAFS pour les verres de silicate de Na. Le nombre de voisins a été fixé à 6. L'incertitude sur la distance R est de $0,01 \text{ \AA}$.

La distance Cr-O moyenne n'est pas affectée lors de l'augmentation de la concentration en Cr. Le désordre radial mesuré par le paramètre de Debye-Waller (d'origine thermique et structurale) augmente entre les deux concentrations extrêmes de la série, ce qui pourrait être en lien avec une augmentation de la distorsion ou un élargissement de la distribution de site. Toutefois, l'évolution ne semble pas monotone si l'on considère également les deux compositions intermédiaires. En particulier, le verre SN05 présente une valeur de σ^2 particulièrement élevée, mais entachée d'une incertitude plus importante (les paramètres statistiques étant moins bons). La précision sur les valeurs de σ^2 est de toute façon affectée par le faible intervalle dans l'espace des k , ainsi que le montre l'exemple du verre SN pour lequel une plus grande étendue en k est accessible. Les données obtenues sur le facteur de Debye-Waller permettent d'envisager un changement structural à partir d'une concentration de 0,5 % en Cr_2O_3 , qui se traduit par une augmentation du désordre.

A l'instar du verre étudié préalablement (SN), l'ajout d'un cumulant d'ordre trois n'améliore pas la qualité de l'ajustement et ne modifie pas la valeur déterminée pour les paramètres principaux (distance, facteur de Debye-Waller). L'approximation harmonique reste bonne à température ambiante.

Tout comme dans le cas du verre à faible concentration en Cr (IV.1.2), aucun second voisin, en particulier de Cr, n'a pu être identifié par des ajustements incluant les pics vers 2-3,5 Å (position apparente). La faible étendue du signal EXAFS dans l'espace des k donnait d'ailleurs moins de poids que dans le cas du verre SN à ces contributions probablement issues d'éléments plus lourds que l'oxygène. Les mêmes conclusions partielles sur la nature possible des seconds voisins sont donc retenues dans tous les verres SN.

IV.2.3. RPE

Les verres silicatés sodiques SN (0,039 % en Cr_2O_3), SN05 (0,457 %) et SN2 (1,2 %) ont été étudiés par RPE (Figure IV-11). Les spectres des deux derniers verres montrent des signaux qui augmentent avec la concentration en Cr. Celui à bas champ (vers 0,13 T, soit vers $g = 5,2$) augmente entre 0,04 et 0,46 % de Cr_2O_3 , tandis que celui vers 0,32 T (soit $g = 2$ environ) augmente pour chaque concentration en chrome. L'interprétation sera menée de manière qualitative.

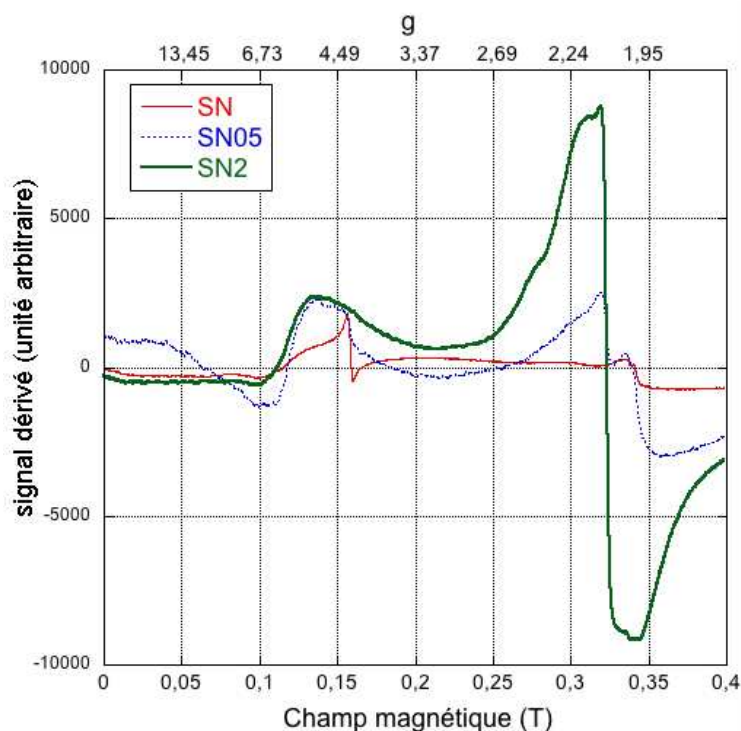


Figure IV-11 Spectres de RPE montrant l'effet de la concentration en Cr dans un verre silicaté sodique. $P_{\text{micro-ondes}}$: 63mW ; A_{modu} : 5G ; t_{acq} : 82ms ; t_{filtr} : 164ms ; gain : $5 \cdot 10^3$. Le signal à 0,16 T dans le verre SN est dû à la présence de Fe^{III} .

En suivant les interprétations proposées par la bibliographie des verres silicatés, le massif vers $g = 5,2$ est attribué au signal d'ions Cr^{3+} isolés (Schreiber et Haskin 1976 ; Iwamoto et Makino 1980), tandis que le signal vers $g = 2$ est la manifestation d'interactions magnétiques entre des atomes de Cr. Plus précisément, Schreiber et Haskin (1976) indiquent que ce signal apparaît à une concentration élevée en chrome (non précisée) et l'attribuent à des paires Cr-Cr couplées par interaction d'échange. Ces interprétations suivent celles qui avaient

été proposées dans des verres de phosphates (Landry et al. 1967 ; Fournier et Landry 1971). Schreiber et Haskin (1976) montrent dans des verres de silicate de calcium et de magnésium que l'intensité du signal vers $g = 5,2$ est proportionnelle à la teneur massique en Cr^{3+} dans l'échantillon. Ils en concluent que cette intensité constitue une mesure de la quantité des ions Cr^{3+} isolés dans l'échantillon et que, malgré la forte intensité du signal vers $g=2$ dans les verres aux concentrations totales en Cr les plus élevées (jusqu'à 0,5 % mol Cr_2O_3 environ), la concentration en paires Cr-Cr reste négligeable. Une seule étude (Casalboni et al. 1996) concerne des verres binaires silicatés à des concentrations élevées comparables à celles étudiées ici (1 et 3 % nominal en Cr_2O_3). La forme des spectres est globalement en accord avec les résultats obtenus dans les verres SN, mais aucune interprétation n'est proposée.

Les résultats obtenus ici à basse température sur un verre silicaté sodo-calcique (Figure II-8) vont dans le sens d'une attribution du signal vers $g = 5,2$ à des Cr^{3+} isolés. En effet, l'intensité du signal augmente lorsque la température décroît de 290 à 165 K (phénomène de paramagnétisme). Bien que des mesures à basse température n'aient pu être effectuées sur les verres silicatés sodiques, l'attribution du signal vers $g = 5,2$ à des atomes de chrome isolés est adoptée dans tous les verres.

D'après l'attribution des deux types de signaux qui a été retenue ci-dessus, le signal à $g = 5,2$ doit augmenter quand la quantité d'atomes isolés augmente, tandis que le signal à $g = 2$ augmente quand les atomes de Cr se rapprochent. Ainsi, entre 0,04 et 0,5 % de Cr_2O_3 , il y a à la fois augmentation de la concentration de Cr^{3+} isolé et apparition du signal lié aux interactions entre les Cr, tandis qu'entre 0,5 et 1,2 %, ce sont essentiellement les interactions magnétiques qui deviennent plus intenses (Figure IV-11). La concentration de Cr^{3+} isolé paraît donc peu augmenter à partir de 0,5 mol de Cr_2O_3 environ, dans cette composition de verre.

IV.2.4. Discussion croisée des différents résultats

Le site moyen du Cr^{3+} vu par l'EXAFS et la spectroscopie d'absorption optique ne varie pas sensiblement lorsque la concentration du chrome augmente dans les verres silicatés sodiques. Ainsi, ni le champ cristallin ni la distance Cr-O ne varient au-delà de leur marge d'incertitude quand la concentration en chrome augmente. Ce résultat est conforme aux quelques informations disponibles dans ce domaine pour des structures cristallines. Ainsi, dans les spinelles, le spectre EXAFS est identique pour deux échantillons à 0,7 et 1,03 % mas Cr_2O_3 (Juhin et al. 2007). Il a été montré aussi que les paramètres spectroscopiques en absorption optique sont identiques pour des spinelles dopés entre 0,55 et 1,03 % mas de Cr_2O_3 (non publié). L'augmentation de la largeur de bande en absorption optique est corrélée à l'augmentation du désordre radial déterminée par EXAFS. L'augmentation de la concentration en chrome s'accompagne donc probablement d'une augmentation de la distorsion et de la distribution de site.

Les résultats de XANES et de RPE (ainsi que le facteur de Debye-Waller mesuré en EXAFS) semblent indiquer l'apparition d'un changement structural vers 0,5 % de Cr_2O_3 . Or, un pic de seconds voisins très marqué est attendu en EXAFS en cas de présence de clusters ou même de paires Cr-Cr. Ainsi, dans un groupement tétranucléaire d'octaèdres centrés sur le Cr^{3+} au sein d'une structure de type argile à colonnes (Bornholdt et al. 1991), le pic secondaire à 2,97 Å représente la moitié de la hauteur du pic principal à 1,97 Å (pour un nombre de coordination moyen de 1,5). De même, l'adsorption de chrome III par la silice (Fendorf et al. 1994) se traduit par la formation d'une phase de type oxohydroxyde de chrome. Les seconds voisins chrome (au nombre de 2 environ) sont visibles au travers d'un pic (à 2,99 Å) de hauteur 1/3 du pic principal. « L'oligomérisation » (passage du monomère de Cr^{3+} entouré de HO^- et H_2O au dimère puis au trimère etc) a été étudiée en solution basique (Rao et al. 2002) et amène à la même observation d'une hauteur importante des pics Cr-Cr, même pour des paires ou des triplets d'octaèdres de Cr. L'adsorption de Cr en surface d'oxydes de manganèse (Manceau et

Charlet 1992) offre d'autres exemples aboutissant à la même conclusion. Les spectres EXAFS obtenus ici dans les verres ne permettent pas de mettre en évidence de clusters ni de paires Cr-Cr, peut-être en raison du désordre (thermique et structural).

A partir de la concentration molaire volumique en Cr, il est possible de déterminer la distance moyenne qui séparerait les différents ions Cr^{3+} s'ils étaient répartis aléatoirement dans la matrice vitreuse. Ainsi, pour une concentration de 0,5 % de Cr_2O_3 , soit $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, on aboutit à une distance Cr-Cr moyenne de 16 Å. Pour une concentration de 2 %, on obtient une distance Cr-Cr de 10 Å. Or, le « rayon de coupure » au-delà duquel on n'observe plus d'interactions magnétiques entre les Cr^{3+} par RPE a été estimé à 6 Å dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Grant et Strandberg 1964). L'observation de telles interactions magnétiques dans les verres silicatés n'est donc pas compatible avec une répartition aléatoire et conduit à envisager une répartition non homogène des atomes de chrome dans le verre.

IV.2.5. Conclusion sur l'évolution du site du chrome avec sa concentration

La structure locale autour du Cr^{3+} a été étudiée dans des verres de trisilicate de sodium à concentration croissante en Cr. Il s'agit de la première étude systématique de ce type. Le site du chrome varie peu dans la large gamme de concentration considérée (soit entre 0,04 et 1,2 % de Cr_2O_3). Il reste octaédrique et assez peu distordu. Néanmoins, lorsque sa concentration dans le verre augmente, le chrome occupe une plus large distribution de sites et les liaisons Cr-O deviennent plus covalentes.

L'observation d'interactions magnétiques (par RPE) conduit à envisager une répartition non homogène des atomes de chrome dans le verre, notamment quand sa concentration devient forte. La présence de ces interactions implique un rapprochement des cations Cr^{3+} . La spectroscopie XANES fournit également des indices en ce sens. Ce rapprochement paraît en relation avec l'existence d'une faible limite de solubilité du chrome (en particulier au degré III) dans les verres, mais d'après les résultats obtenus par EXAFS il ne va pas jusqu'au « clustering ». Cet exemple de ségrégation de cation paraît compatible avec le modèle du réseau aléatoire modifié proposé par Greaves (1985), qui prévoit le regroupement préférentiel des cations non formateurs de réseau dans des canaux ou des poches très dépolymérisés. Le chrome se trouverait alors préférentiellement inséré dans ces domaines cationiques. Cette hypothèse sera développée dans la partie suivante (IV.4).

Dans la perspective d'une comparaison des propriétés spectroscopiques et donc du site du chrome dans différents verres silicatés de composition différente (variation de la nature des cations modificateurs par exemple), il apparaît important de tenir compte de sa concentration si l'on considère l'ensemble des paramètres. Toutefois, les principaux paramètres qui définissent le site du chrome ou qui caractérisent ses propriétés spectroscopiques (c'est-à-dire la distance Cr-O et le champ cristallin) sont invariants avec sa concentration, du moins dans la limite de l'incertitude.

IV.3. Le Cr^{3+} comme sonde locale de la structure des verres silicatés ?

Trois séries de verres silicatés ont été synthétisées (II.1.1). Afin d'étudier l'influence des différents cations modificateurs utilisés dans les verres silicatés, des compositions simples ont été adoptées. Tous les systèmes ont été étudiés par spectroscopie d'absorption optique. Les verres SL, SC et SCN ont été également étudiés par spectroscopie d'absorption X, ainsi que par RPE pour les deux derniers.

Une série de verres binaires (trisilicates d'alcalins) a permis d'étudier l'effet de la concentration et de la nature des alcalins (Li, Na, K et Cs). Le verre ternaire SLCs a permis d'étudier l'effet de mélange d'alcalins (Li et Cs) sur le site du Cr^{3+} (en prenant l'alcalin le plus léger et le plus lourd pour avoir un effet maximal). Une deuxième série de verres binaires a été consacrée aux alcalino-terreux. De même, un verre mixte a été synthétisé dans le but d'observer un éventuel effet d'alcalino-terreux mixte. Dans cette série, la teneur en alcalino-terreux (au moins 45 %) est nettement supérieure à celle des alcalins de la première série. En effet, les verres ne sont vitrifiables dans les conditions usuelles que pour une faible plage de composition, autour d'un eutectique dans le diagramme binaire (II.3). Une troisième série de verres représente des mélanges d'alcalins et d'alcalino-terreux. Parmi ceux-ci, le verre sodocalcique SCN a une composition assez proche de celle du verre industriel standard (verre à vitre ou verre creux).

La concentration en chrome n'est pas constante entre les différents échantillons étudiés ici. Comme il a été montré que les principaux paramètres spectroscopiques (champ cristallin en absorption optique et distance Cr-O en absorption X) étaient peu sensibles à sa valeur (IV.2), il est considéré que la concentration en chrome n'influe pas sur les résultats présentés ici et que sa variation n'empêche pas la comparaison des systèmes. Le choix d'une concentration de l'ordre de 0,5 % en Cr_2O_3 permet d'améliorer le rapport signal sur bruit en absorption optique par rapport à une concentration de seulement 0,05 %, comme cela a déjà été signalé.

IV.3.1. Résultats de spectroscopie d'absorption optique

Série des silicates d'alcalins : effet de la nature de l'alcalin

Les spectres d'absorption optique des silicates d'alcalins (Figure IV-12) montrent un déplacement des bandes principales d'absorption vers les basses énergies lorsque le lithium est remplacé par le sodium puis le potassium. Ce déplacement est accompagné d'une faible modification de la largeur de bande et d'un creusement des structures additionnelles.

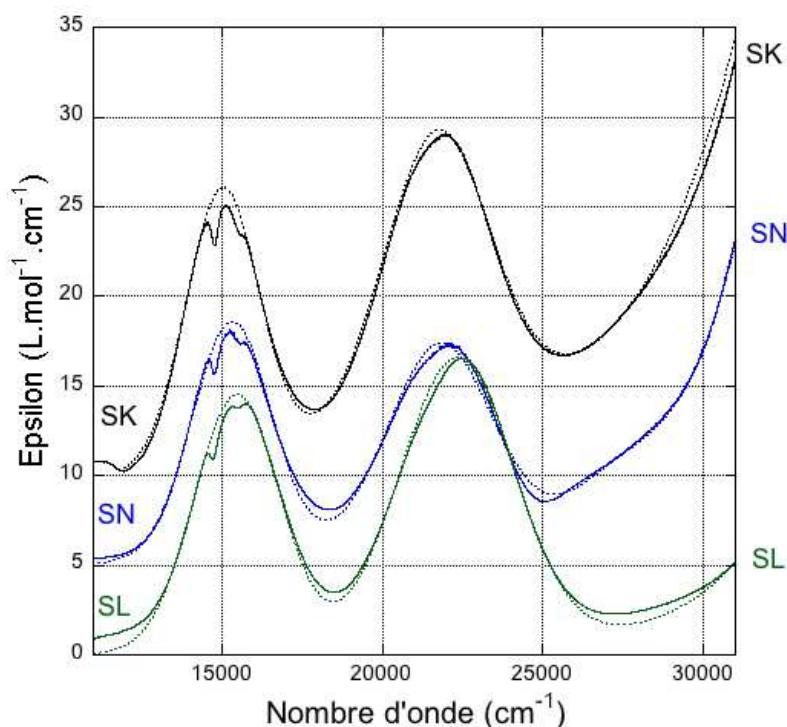


Figure IV-12 Spectres d'absorption optique (en coefficient d'extinction molaire) de verres de silicates d'alcalins. Les spectres expérimentaux sont en trait plein, leurs ajustements sont en pointillé. Un décalage constant de $5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est appliqué en ordonnée entre les spectres. Tous les verres sont à la même concentration nominale en Cr (0,5 % en Cr_2O_3) et en alcalin X (26 % en X_2O). Le verre SN est désigné ailleurs par SN05.

Les résultats de l'exploitation des spectres d'absorption optique (Tableau IV-10) montrent une variation conséquente des paramètres spectroscopiques suivant l'alcalin considéré. Ainsi l'intensité du champ cristallin diminue-t-elle d'environ 640 cm^{-1} entre le silicate de lithium (SL) et le silicate de césium (SCs), le paramètre de Racah B diminue-t-il de 60 cm^{-1} (soit près de 10 %) et la largeur de bande diminue-t-elle de 10 %. La variation de l'intensité de la première bande est en revanche à peine supérieure à l'incertitude (de 14 à $16 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les silicates de sodium (SN) et de potassium (SK) viennent compléter cette série décroissante de champ cristallin, de largeur de bande et de paramètre de Racah. Le rapport des largeurs est un peu plus grand (1,4 au lieu de 1,3) pour les verres SK et SLCs. Le silicate de potassium est aussi le verre présentant la bande de champ cristallin de plus faible largeur. L'élargissement des bandes dans les verres de structure locale la plus désordonnée se manifeste donc d'abord sur la première bande (de champ cristallin).

	% mol Cr_2O_3	$\Delta_0 (\text{cm}^{-1})$	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	$\epsilon (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	fdc ($\text{C}.\text{\AA}^{-2}$)
SL	0,516	15520 ± 50	$3\,110 \pm 50$	710 ± 10	14 ± 1	0,26
SN05	0,457	15310 ± 50	$2\,940 \pm 70$	670 ± 30	13 ± 2	0,18
SK	0,49	15070 ± 50	$2\,760 \pm 50$	690 ± 20	15 ± 3	0,12
SCs	$0,5 \pm 0,15^*$	14880 ± 70	$2\,800 \pm 200$	650 ± 30	16 ± 3	0,10
SLCs	0,234	15180 ± 50	$3\,160 \pm 50$	650 ± 30	n. d.	0,18
SN [#]	2	15680	3 800	650	13	0,18
SK [#]	2	15530	2 800	650	10	0,12
SRb [#]	2	15450	3 800	600	12	0,11
SCs [#]	2	15510	4 000	480	10	0,10

	% mol Cr_2O_3	Δ_0 (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	fdc (C.Å^{-2})
SL ^{\$}	0,1	15450	2 770	734	n. i.	0,26
SN ^{\$}	0,1	15250	2 670	710	n. i.	0,18
SK ^{\$}	0,1	15000	2 430	704	n. i.	0,12

Tableau IV-10 Paramètres spectroscopiques des verres de silicates alcalins. Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau. * Plusieurs échantillons, de concentration variable en Cr. n. d. : non déterminé ; [#] Tischer (1968) ; ^{\$} Rodriguez-Mendoza et al. (2004) ; n. i. : non indiqué.

La diminution du champ cristallin et du paramètre de Racah B le long de la série des alcalins est en accord, du moins qualitativement, avec les résultats antérieurs concernant des verres moins dépolymérisés (Tischer 1968) ou au contraire plus dépolymérisés (Rodriguez-Mendoza et al. 1999 et 2004). Cependant, toutes les valeurs de Δ_0 de Tischer sont décalées vers les hautes énergies tandis que leur variation est près de deux fois plus faible et non monotone (Figure I-13). La variation de B^{27} est en revanche beaucoup plus importante que celle mise en évidence ici (160 cm^{-1} , soit 25 %) et ses valeurs absolues sont nettement plus faibles. La différence pourrait venir, notamment, de phénomènes de séparation de phase signalés dans ces compositions comportant seulement 15 % d'alcalin. Dans des verres très dépolymérisés, les résultats les plus récents sont très proches de ceux présentés ici pour Δ_0 et B (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). Le faible décalage de B vers les hautes énergies est attribué à la faible concentration en chrome (on retrouve d'ailleurs exactement la même valeur que dans le verre SN, IV.1.1) plutôt qu'à la plus forte proportion d'alcalin (puisque les verres S33N et SN05 présentent la même valeur de B).

L'évolution des largeurs est en bon accord avec celle dégagée par Tischer (1968), qui indique toutefois un minimum de largeur beaucoup plus marqué pour le silicate de potassium. Les largeurs des verres au Na et Cs sont en effet 1,3 à 1,4 fois plus grandes qu'ici, sans doute à cause de la forte concentration en chrome (IV.2.1). Pour des verres faiblement concentrés en Cr et plus dépolymérisés (Rodriguez-Mendoza et al. 2004), la diminution des largeurs (plus faibles qu'ici) est confirmée lorsque l'on passe du lithium au sodium et au potassium. Par ailleurs, les résultats antérieurs permettent de calculer le rapport des largeurs des deux bandes principales (Tischer 1968 ; Rodriguez-Mendoza et al. 2004) et confirment qu'il est le plus grand pour le verre SK. La bande de champ cristallin est donc la plus sensible au désordre. En ce qui concerne l'intensité des bandes, aucune tendance claire ne se dégage des valeurs précédentes de coefficient d'extinction molaire (Tischer 1968) ou de force d'oscillateur (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). D'après Nath et Douglas (1965) cependant, ϵ augmenterait de 16,3 à 18,6 et 19,1 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les trois premiers alcalins. Une telle tendance n'est pas visible ici.

Les résultats présentés ici, qui mettent clairement en évidence les évolutions du champ cristallin, du paramètre de Racah et de la largeur de bande en fonction de la nature de l'alcalin modificateur de réseau, précisent et complètent la bibliographie disponible. Ils permettent notamment d'envisager d'étudier l'effet d'alcalin mixte sur la structure locale autour du chrome dans les verres.

Verre d'alcalins mixte

Le verre d'alcalins mixte (SLCs) présente un champ cristallin intermédiaire entre celui des deux compositions extrêmes (SL et SCs). Plus précisément, Δ_0 ($15\,180 \text{ cm}^{-1}$) est très proche de la moyenne de ces extrêmes ($15\,200 \text{ cm}^{-1}$). La largeur de bande est légèrement

²⁷ B n'est pas donné, mais peut être calculé à partir des positions des bandes principales.

supérieure à celle qui est observée dans les silicates binaires correspondants (SL et surtout SCs), indiquant probablement une plus large distribution de site. Une modélisation simple montre que la largeur de la somme de deux gaussiennes de paramètres ceux obtenus pour SL et SCs donne une bande (non exactement gaussienne) de largeur à mi-hauteur 3 040 cm⁻¹ environ²⁸. La largeur expérimentale étant légèrement supérieure (3 040 cm⁻¹), elle correspond à une distribution relativement large (par rapport aux verres binaires) autour d'un site moyen plutôt qu'à deux distributions superposées correspondant à deux environnements du chrome de type « lithium » et de type « césium ». D'ailleurs, une seule fonction gaussienne suffit à ajuster la bande de champ cristallin. Les résultats sur les propriétés spectroscopiques du chrome dans ce verre mixte indiquent donc un mélange des cations modificateurs de réseau.

Structures additionnelles

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
SL	0,12	-0,28	140	14720 ; 20,7	0,037	0,33	160	15570 ; 21,9	21,9
SN05	0,14	-0,29	140	14740 ; 22,0	0,05	0,1	160	15530 ; 23,2	22,9
SK	0,17	-0,16	140	14750 ; 21,4	0,07	0,3	190	15550 ; 22,5	21,8
SCs	0,15	-0,13	170	14720 ; 22,6	0,047	0,25	150	15470 ; 23,8	22,9
SLCs	0,13	-0,26	130	14680 ; 22,6	0,047	0,2	170	15500 ; 23,8	23,4

Tableau IV-11 Paramètres d'ajustement (selon le modèle de Lempicki, 1980) des structures additionnelles à la bande principale 1 des verres de silicate d'alcalin. Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm⁻¹. Les autres (ρ^2 et q) sont sans unité.

Au sein de la série des silicates d'alcalin, le verre SK comporte les dips les plus intenses (Figure IV-12, Tableau IV-11), alors qu'il s'agissait du silicate de sodium dans la série de Rodriguez-Mendoza et al. (1999). Dans cette dernière série (qui ne comportait pas de verre au Cs), l'intensité était en effet similaire dans les verres de Li et de K. Dans tous les verres, l'intensité supérieure des « dips » par rapport à celle obtenue ici peut être expliquée par la plus faible concentration en Cr (IV.2.1) et non par le taux d'alcalin supérieur (Tableau IV-13). Les résultats obtenus ici montrent que les dips les plus intenses sont obtenus en parallèle avec un facteur q faible (en valeur absolue) et une faible intensité du champ cristallin. Cette évolution concomitante de q et de Δ_0 est conforme à ce qui avait déjà été relevé (Rodriguez-Mendoza et al. 1999). Les paramètres liés au niveau $^2T_1$ n'avaient jamais été étudiés dans une série. L'évolution de ρ_2^2 est similaire à celle de ρ_1^2 . Les évolutions des trois autres paramètres sont moins claires. Pour le verre mixte (SLCs), les paramètres sont compris entre ceux des deux verres binaires correspondants (SL et SCs). La faible valeur de γ_1 laisse penser que les dips observés ne sont pas le résultat de la somme de deux contributions correspondant à deux environnements de type « lithium » et « césium ».

La position du système considéré dans le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure IV-2), c'est-à-dire la valeur du rapport Δ_0/B , peut être envisagée afin d'expliquer les variations d'intensité des « dips » (facteur ρ^2). C'est en effet avec les verres SK et SCs que l'on obtient les « dips » de plus grande intensité. C'est également dans ces verres que le niveau ^2E est le plus proche du niveau $^4T_2$ (après normalisation par le paramètre de Racah). Autrement dit, dans le diagramme de Tanabe-Sugano, le niveau étroit se trouve plus proche de la région du « croisement » avec le niveau large. La proximité de ces niveaux pourrait favoriser leur couplage, et donc expliquer l'augmentation du facteur ρ_1^2 . Par contre, la position relative des niveaux $^2T_1$ et $^4T_2$ dans les différents verres ne permet pas d'expliquer la variation du facteur

²⁸ Et non bien sûr une bande dont la largeur serait la moyenne (2 950 cm⁻¹) des largeurs dans les deux verres binaires.

ρ_2^2 , qui est parallèle à celle de ρ_1^2 . D'autres explications des variations d'intensité des dips sont donc à rechercher.

Un couplage moins fort entre les niveaux étroits et le niveau large peut être interprété comme la manifestation d'une distorsion plus importante de l'octaèdre autour du Cr. Cette distorsion défavoriserait le couplage électron-phonon qui serait à l'origine de ces dips (Calas et al. 2006a). L'hypothèse d'une distorsion plus importante peut être justifiée par la largeur très supérieure de la bande principale quand le dip est moins intense. Toutefois, cette interprétation vient en contradiction de celle qui avait permis d'expliquer l'intensité supérieure des dips dans les verres par rapport aux cristaux (Illarramendi et al. 1993 ; Voda et al. 1994) : le désordre (et notamment la distorsion) permettrait un mélange plus important des composantes de spin-orbite du niveau $^4\text{T}_2$ et des composantes du niveau ^2E . Il a été montré (dans le cas des complexes et cristaux au Ni^{2+}) qu'une relation quantitative entre l'intensité des « dips » et l'écart entre les positions énergétiques des niveaux concernés ou la largeur du niveau large ne pouvait être avancée qu'avec prudence (Gonzalez et al. 2007). Dans le cas des verres au Cr^{3+} , une hypothèse au sujet de la faible intensité des dips quand la largeur de la bande principale augmente est liée à la distribution de site. En effet, la position des dips varie beaucoup moins que le champ cristallin (Figure IV-2) et le résultat d'une augmentation de la distribution de ce dernier (seulement) est une somme de dips moins intense (et sans doute plus large).

Série des silicates d'alcalins : effet de la teneur en alcalin

	% mol Cr_2O_3	Δ_0 (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
SN05	0,457	$15\,310 \pm 50$	$2\,940 \pm 70$	670 ± 30	n. d.
S33N	0,455	$15\,330 \pm 50$	$3\,110 \pm 90$	670 ± 30	18 ± 1
S33N*	0,1	15 250	2 670	710	n. i.
S33N [#]	0,1	14 973	n. i.	n. i.	n. i.
S30N ^{\$}	0,04	15385 ^{\$}	n. i.	n. i.	18,6
S-2 [%]	2	15610	3200	665	13
S-1 [%]	2	15645	4000	669	17,5

Tableau IV-12 Paramètres spectroscopiques des verres de silicate de sodium. * Rodriguez-Mendoza et al. (2004) ; [#] Rodriguez-Mendoza et al. (1999) ; ^{\$} Nath et Douglas (1965), la position du maximum d'absorption est indiquée à la place du champ cristallin ; [%] S-2 de composition $72\text{SiO}_2\text{-}26\text{Na}_2\text{O-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$, S-1 de composition $59,5\text{SiO}_2\text{-}38,5\text{Na}_2\text{O-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$, les valeurs de B ont été calculées à partir des données de Tischer (1968). n. i. : non indiqué. n. d. : non déterminé.

Si les paramètres spectroscopiques varient sensiblement avec la nature de l'alcalin, ils varient peu avec sa concentration (Tableau IV-12). Les deux verres comparés sont les verres SN05 et S33N, contenant respectivement 26 et 33 % de Na_2O . Afin de s'affranchir des variations de certains paramètres spectroscopiques avec la concentration en chrome (IV.2.1), les deux verres ont été choisis à la même concentration (0,5 % de Cr_2O_3).

L'intensité du champ cristallin ne varie pas significativement au cours de la dépolymérisation, de même que le paramètre de Racah B. En revanche, la largeur de bande augmente de 7 %. Selon les données de luminescence disponibles dans des verres silicatés aluminocalco-lithiques, le désordre augmente lorsque le taux d'alcalin augmente (Henderson et al. 1992). Un effet similaire pourrait expliquer l'augmentation de la largeur de bande observée ici. Les résultats obtenus ici reflètent une augmentation de la distribution de site (et donc de Δ_0). Cette distribution reste centrée sur la même valeur du champ cristallin et la covalence des liaisons reste constante.

Une seule autre série de silicates de sodium existe dans la littérature (Tischer 1968). Elle a été établie pour des verres plus dépolymérisés et plus concentrés en chrome. Les évolutions des paramètres qui y sont dégagées sont similaires à celles obtenues ici. La valeur absolue supérieure de Δ_0 a déjà été discutée (IV.1.1). B est identique aux valeurs déterminées ici. L'augmentation très forte (de 25 %) de la largeur entre 26 et 39 % de Na_2O peut être liée à la fois à l'augmentation deux fois plus importante de la teneur en sodium (par rapport aux verres SN05 et SN33) et à la forte concentration du chrome. L'intensité de la bande d'absorption augmente avec la teneur en sodium selon Tischer (1968), mais Nath et Douglas (1965) indiquent au contraire une valeur constante de ε pour une large gamme de composition de verres faiblement concentrés en chrome (25 à 45 % de Na_2O , environ 0,04 % de Cr_2O_3). L'absence de détermination fiable de ε dans SN05 ne permet pas de conclure ici.

En ce qui concerne le verre SN33 en particulier, la valeur de Δ_0 est un peu supérieure à celle indiquée par Rodriguez-Mendoza et al. (2004), qui corrigeait une valeur antérieure nettement plus faible (Rodriguez-Mendoza et al. 1999). La largeur inférieure et la valeur de B supérieure de ces auteurs peuvent être expliquées par la faible teneur en chrome.

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
SN05	0,14	-0,29	140	14740 ; 22,0	0,05	0,1	160	15530 ; 23,2	22,9
S33N	0,13	-0,21	140	14730 ; 22,0	0,048	0,31	170	15550 ; 23,2	22,9

Tableau IV-13 Paramètres d'ajustement (selon le modèle de Lempicki, 1980) des structures additionnelles à la bande principale 1 des verres de silicate de sodium. Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres (ρ^2 et q) sont sans unité.

Les structures additionnelles sont très similaires dans les deux verres silicatés à taux de sodium différent (Tableau IV-13). Elles sont légèrement moins intenses dans le verre le plus dépolymérisé, en parallèle une nouvelle fois avec une largeur un peu plus importante de la bande principale.

Série des silicates d'alcalino-terreux

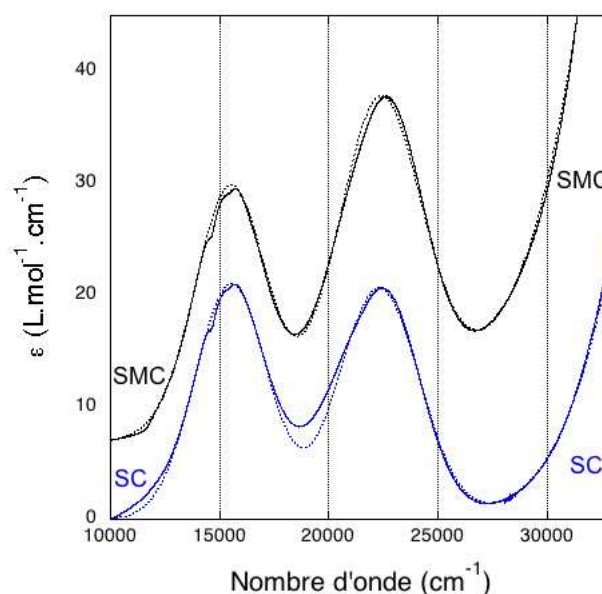


Figure IV-13 Spectres d'absorption optique (en coefficient d'extinction molaire) de verres de silicate d'alcalino-terreux. Un décalage (de $5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est appliqué en ordonnée entre les spectres.

La fourchette de variation des paramètres spectroscopiques est plus réduite dans les silicates d'alcalino-terreux (Figure IV-13 et Tableau IV-14) que dans les silicates d'alcalins, en particulier pour le champ cristallin (300 cm⁻¹) et le coefficient d'extinction molaire. De plus, l'évolution du champ cristallin n'est pas monotone dans la série des alcalino-terreux puisque le verre SC présente une valeur de Δ_0 supérieure à celles de SM et de SBa. Le paramètre de Racah varie d'environ 140 cm⁻¹, soit environ deux fois plus que dans la série des alcalins. La covalence des liaisons Cr-O est donc fortement modifiée. A notre connaissance, une seule référence bibliographique (Quérel 1998) est disponible au sujet des verres de silicate d'alcalino-terreux (à 0,4 % de Cr₂O₃). Ses résultats sont en plein accord avec ceux obtenus ici pour le champ cristallin. En revanche, la valeur annoncée pour le paramètre de Racah dans le verre M₅₀S₅₀ (854 cm⁻¹) est singulièrement élevée. Le spectre complet n'est pas visible, mais cette valeur paraît très sujette à caution dans la mesure où pour les autres verres les valeurs de B ne sont pas indiquées ou sont contradictoires²⁹. Aucune source bibliographique ne sera donc retenue pour le paramètre de Racah.

	% mol Cr ₂ O ₃	Δ_0 (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	fdc moy (C.Å ⁻²)
SM	0,116	15300 ± 70	3 700 ± 100	750 ± 20	22 ± 2	0,46
M ₅₀ S ₅₀ *	0,4	15250	n. i.	854	n. i.	0,46
SC	0,462	15530 ± 50	3 930 ± 70	700 ± 10	21 ± 1	0,36
C ₄₀ S ₆₀ *	0,4	15450	n. i.	n. i.	n. i.	0,36
SBa	0,542	15230 ± 100	4 100 ± 100	610 ± 40	n. d.	0,26
SMC	0,372	15470 ± 50	3 700 ± 100	720 ± 10	22 ± 1	0,41
C ₂₅ M ₂₅ S ₅₀ *	0,4	15480	n. i.	n. i.	n. i.	0,41
SMC [#]		15500	n. i.	771	n. i.	0,41

Tableau IV-14 Paramètres spectroscopiques des verres de silicates d'alcalino-terreux. Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau. * M₅₀S₅₀ : 50MgO-50SiO₂ ; C₄₀S₆₀ : 40CaO-60SiO₂ ; C₂₅M₂₅S₅₀ : 25CaO-25MgO-50SiO₂ (Quérel 1998) ; [#] Calas et al. (2006a). n. i. : non indiqué. n. d. : non déterminé.

La largeur de bande augmente de manière monotone quand on passe de SM à SC et à SBa (9 % d'augmentation entre les deux extrêmes). Cette largeur est très supérieure à celle qui est rencontrée dans les silicates d'alcalins (plus de 30 % de différence, par exemple, entre les verres SN et SC). L'ajustement de la bande de champ cristallin par une seule gaussienne est moins bon pour les verres SC et SBa (par opposition aux silicates d'alcalins) mais demeure très bon dans le cas de SM et même excellent pour SMC. La présence d'un autre degré d'oxydation (Cr²⁺ probablement) ou d'un phénomène de diffusion dans le verre SC expliquerait la queue d'absorption dans l'infra-rouge et l'ajustement non parfaitement gaussien, mais elle ne peut être que très minoritaire. Le rapport entre les largeurs des deux bandes principales est de seulement 1,1 à 1,2 dans les silicates d'alcalino-terreux contre 1,3 à 1,4 pour les verres de silicates d'alcalins. L'élargissement dû à un désordre plus important est davantage visible sur la première bande que sur la seconde, comme cela avait été observé dans les silicates d'alcalins (voir au-dessus). L'intensité est identique dans tous les verres où elle a pu être déterminée (une valeur anormalement élevée dans SBa demande à être confirmée). Sa valeur un peu plus forte que dans les silicates d'alcalins (environ 21 contre 15 L.mol⁻¹.cm⁻¹) peut refléter une distorsion un peu supérieure du site du chrome. En revanche, la distorsion varie peu au sein des silicates d'alcalino-terreux, alors que la distribution s'élargit pour Ca et Ba.

²⁹ 637 cm⁻¹ et 727 cm⁻¹ pour des verres binaires à 14 et 16 % de Na₂O.

Le verre mixte SMC présente un champ cristallin et un paramètre de Racah intermédiaires entre celui du verre SC et celui du verre SM. La largeur de bande est comparable à celle de SM. La distribution de site n'est par conséquent pas élargie par la présence de plusieurs cations modificateurs. L'intensité est identique dans les trois verres. La distorsion du site est donc similaire.

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
SC	0,063	-0,25	160	14600 ; 20,9	0,02	0,4	170	15480 ; 22,1	22,2
SBa	0,035	-0,13	150	14580 ; 23,9	0,008	/	140	15350 ; 25,2	25,0

Tableau IV-15 Paramètres d'ajustement, selon le modèle de Lempicki (1980) ; des structures additionnelles à la bande principale 1 des verres de silicate d'alcalino-terreux. Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres (ρ^2 et q) sont sans unité. / non déterminé.

Les structures additionnelles des silicates d'alcalino-terreux (Tableau IV-15) sont beaucoup moins intenses que dans les verres d'alcalins (Tableau IV-11). Le fort élargissement concomitant de la bande principale, mis en évidence pour les silicates d'alcalins, est donc confirmé. Les mêmes hypothèses sont proposées pour expliquer ces évolutions (voir plus haut). Toutefois, le premier argument (position relative des niveaux correspondant aux états ^2E et $^4T_2$) ne permet pas d'expliquer la faible intensité des dips dans les verres d'alcalino-terreux par rapport aux verres d'alcalins.

Conclusion sur la sensibilité du Cr^{3+} à la composition des verres binaires

Du point de vue de l'absorption optique, le Cr^{3+} est donc avant tout sensible à la nature de l'alcalin dans les verres silicatés binaires. Ainsi, lorsque l'on augmente la taille de l'alcalin, le champ cristallin, le paramètre de Racah et la largeur de bande diminuent. Une augmentation de la teneur en alcalin ne se traduit en revanche que par une augmentation du désordre (largeur de bande et intensité). Le Cr^{3+} est par ailleurs sensible à la nature de l'alcalino-terreux à travers la valeur du champ cristallin et du paramètre de Racah (et aussi de la largeur de bande).

Verres ternaires (mélange d'alcalins et d'alcalino-terreux)

Les paramètres spectroscopiques des verres à deux cations modificateurs (un alcalin et un alcalino-terreux) sont mis en regard (Tableaux 16 à 19) des verres à un seul cation modificateur déjà présentés (Tableaux 10, 11, 14 et 15). Les verres les plus significatifs sont présentés ci-dessous : le verre sodo-calcique SCN (d'intérêt industriel et bibliographique), le verre SCL (d'intérêt bibliographique) et le verre SCLK (exemple de verre mixte). Des résultats similaires sur trois autres verres sont présentés dans l'annexe VI (SCK, SKBa et SLM).

Verre SCN

Dans le cas du verre SCN, le spectre d'absorption optique (Figure IV-14 à gauche) est beaucoup plus proche de celui du verre SN que de celui du verre SC. Il n'est d'ailleurs pas possible de reproduire le spectre du verre ternaire par simple combinaison linéaire (pondérée par les concentrations en cations) des spectres des verres binaires (Figure IV-14 à droite). En particulier, la position et la largeur de la bande à plus basse énergie (bande 1) ne sont pas reproduites. D'un point de vue quantitatif, un ajustement excellent du spectre du verre SCN est possible par une gaussienne, comme dans le cas du verre SN (ce qui n'est pas le cas pour le verre SC). Les paramètres spectroscopiques (champ cristallin, largeur de bande, intensité, paramètre de Racah) du verre SCN sont semblables à ceux du verre SN (à l'incertitude près) et nettement différents de ceux du verre SC (Tableau IV-16).

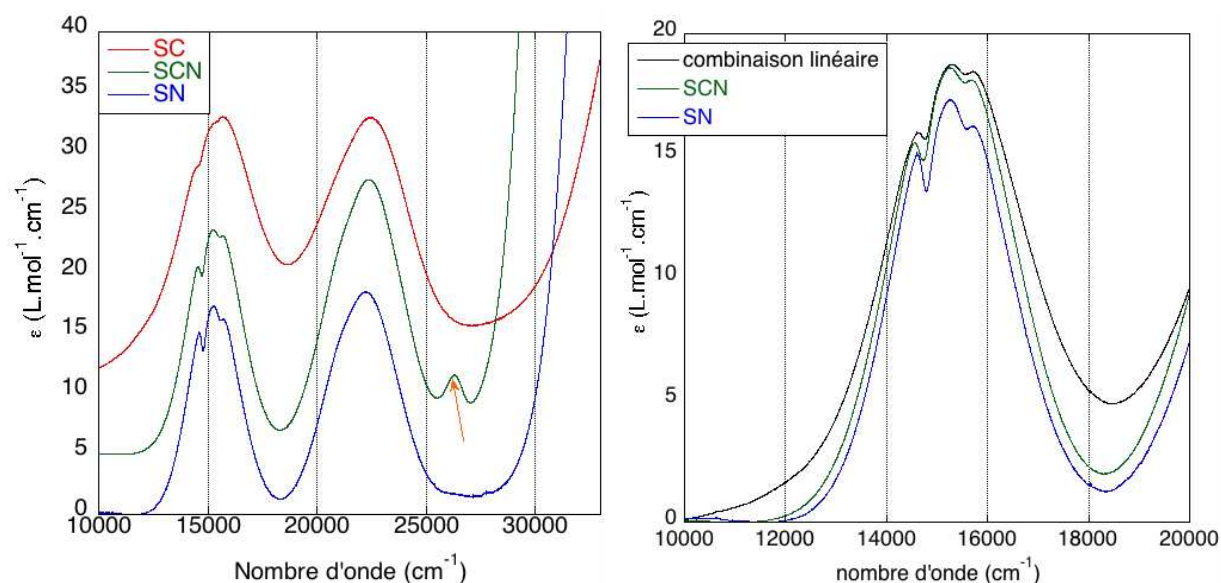


Figure IV-14 (à gauche) Spectres d'absorption optique (en coefficient d'extinction molaire) des verres SC, SCN et SN. Un décalage constant (de $5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est appliqué en ordonnée pour les verres SC et SCN. La flèche indique la présence de Fe^{III} ou de Cr^{VI} (moins de 1 % du Cr total). (à droite) Spectre du verre SCN et combinaison linéaire à partir des spectres des verres SC et SN.

Les valeurs des paramètres spectroscopiques du verre SCN permettent de préciser celles pas très cohérentes obtenues par diverses sources. La variation du taux des modificateurs ne permet pas d'expliquer les différences de champ cristallin observées (Andrews et al. 1981 ; Rasheed et al. 1991a ; Quérel 1997). Le verre sodo-calcique de Quérel (1998) est un peu plus proche des verres binaires sodiques (autour de 15 % de Na_2O ; $15\,225 \text{ cm}^{-1}$) que du verre binaire calcique (40 % de CaO ; $15\,450 \text{ cm}^{-1}$) de la même référence. Mais le rapprochement est beaucoup plus évident pour les verres SCN et SN. Au point de vue de l'intensité, la valeur déterminée ici est comprise entre celle indiquée par Bamford (1977) ($18 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, après conversion) et celle obtenue par Andrews (1981).

	% mol Cr_2O_3	$\Delta_0 (\text{cm}^{-1})$	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	$\epsilon (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	fdc moy (C.Å^{-2})
SN	0,039	15350 ± 50	$2\,670 \pm 50$	710 ± 10	$17,7 \pm 0,5$	0,18
SCN	0,040*	15320 ± 50	$2\,780 \pm 50$	730 ± 10	19 ± 1	0,24
SC	0,462	15530 ± 50	$3\,930 \pm 70$	700 ± 10	21 ± 1	0,36
SCN*	n. i.	15200	n. i.	750	n. i.	0,24
SLS7b/7 [#]	0,03	15552	2 609	758,5	n. i.	0,24
$\text{N}_{20}\text{C}_{20}\text{S}_{60}$ ^{\$}	0,4	15310	n. i.	n. i.	n. i.	0,24

Tableau IV-16 Paramètres spectroscopiques du verre SCN et comparaison aux verres SN et SC. Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau. * concentration nominale. * verre $14\text{Na}_2\text{O}-13\text{CaO}-73\text{SiO}_2$ (Andrews et al. 1981) ; [#] SLS7b/7 de composition $70\text{SiO}_2-21\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}$ (Rasheed et al. 1991a) ; ^{\$} $\text{N}_{20}\text{C}_{20}\text{S}_{60}$ de composition $20\text{Na}_2\text{O}-20\text{CaO}-60\text{SiO}_2$ (Quérel 1998). n. i. : non indiqué.

Les structures additionnelles (Figure IV-14 à gauche) deviennent moins intenses quand on remplace le sodium par du calcium. Le spectre du verre sodo-calcique s'apparente là encore davantage au verre sodique qu'au verre calcique. Les dips sont ainsi mal reproduits par un spectre modèle issu d'une combinaison des spectres des verres SN et SC. Quantitativement

(Tableau IV-17), les paramètres ρ^2 , q , ω_1 et γ du verre SCN sont plutôt plus proches de ceux du verre SN que du verre SC.

	ρ^2_1	q_1	γ_1	ω_1 ; ω_1/B	ρ^2_2	q_2	γ_2	ω_2 ; ω_1/B	Δ_0/B
SN	0,18	-0,36	140	14760 ; 20,8	0,084	0,07	170	15550 ; 21,9	21,6
SCN	0,14	-0,45	130	14680 ; 20,1	0,045	0,28	140	15550 ; 21,3	21,0
SC	0,063	-0,25	160	14600 ; 20,9	0,02	0,4	170	15480 ; 22,1	22,2
SCN [§]	0,28	-0,2	150	14800	n. i.	n. i.	n. i.	n. i.	n. i.

Tableau IV-17 Paramètres d'ajustement (selon le modèle de Lempicki 1980) des structures additionnelles à la bande principale 1 du verre SCN et comparaison aux verres SN et SC et à la bibliographie. Les paramètres énergétiques sont en cm^{-1} . Les autres (ρ^2 et q) sont sans unité. [§] 74SiO_2 - $13\text{Na}_2\text{O}$ - 13CaO - $0,1\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Lempicki et al. 1980). n. i. : non indiqué.

Une seule référence de dips dans un verre sodo-calcique est disponible dans la littérature (Lempicki et al. 1980). L'accord est médiocre au sujet de la position ω de la première structure et surtout de ses facteurs d'amplitude et de forme (ρ^2 et q). Mais aucune information n'est fournie sur la façon d'extraire les dips ni sur l'ajustement du second dip. En tout état de cause, l'amplitude est singulièrement élevée parmi tous les verres étudiés dans la littérature ou cette thèse.

Verre SCL

	% mol Cr_2O_3	Δ_0 (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	fdc moy ($\text{C.}\text{\AA}^{-2}$)
SL	0,516	15 520±50	3110±50	710±10	14,3±0,7	0,26
SCL	0,0286	15 610±50	2990±70	710±10	22±1	0,29
SC	0,462	15 530±50	3930±70	700±10	21±1	0,36
SCL*	n.i.	15 480	n.i.	749	n.i.	0,28
ED-2 [#]	0,05	15 904	n.i.	739,7	n.i.	0,28
G8035 [#]	0,03	15 723	n.i.	741,5	n.i.	0,29

Tableau IV-18 Paramètres spectroscopiques du verre SCL et des verres binaires correspondants. Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau. * de composition $27,5\text{Li}_2\text{O}$ - 10CaO - 59SiO_2 (Andrews et al. 1981) ; [#] ED-2 de composition $27,3\text{Li}_2\text{O}$ - 10CaO - $2,5\text{Al}_2\text{O}_3$ - 60SiO_2 ; G8035 de composition $15,7\text{Li}_2\text{O}$ - $10,7\text{CaO}$ - $4,9\text{Al}_2\text{O}_3$ - $68,6\text{SiO}_2$ (Rasheed et al. 1991a).

Le verre SCL présente des paramètres spectroscopiques (largeur de bande, paramètre de Racah, intensité des structures additionnelles) presque identiques à ceux du verre binaire SL correspondant (Tableau IV-18). En revanche, ces paramètres sont bien différents dans le cas du verre SC. Le champ cristallin est un peu supérieur à celui déterminé à la fois dans les verres SL et SC. La faible largeur de bande dans le verre SCL (inférieure de 4 % à celle du verre SL) est expliquée par la faible concentration en Cr, environ 20 fois inférieure à celle des verres SL et SC (une différence de 4 % de la largeur de bande étant observée, pour les mêmes concentrations, dans un verre sodique, IV.2.1). La différence de largeur avec le verre SC est beaucoup plus grande (31 %) et correspond donc principalement à une différence de désordre. L'intensité est proche de celle déterminée dans le verre SC. Mais certaines mesures préliminaires sur les verres sodiques semblent montrer que ϵ est supérieur lorsque la concentration en Cr est faible. La valeur attendue à haute concentration pour le verre SCL serait donc plus faible et par conséquent plus proche de celle de SL.

Le verre SCL présente un champ cristallin supérieur de 290 cm^{-1} à celui du verre SCN. Le champ cristallin du Cr^{3+} est donc sensible à la nature de l'alcalin dans les verres ternaires, comme dans les verres binaires (Δ_0 est supérieur de 170 cm^{-1} dans le verre SL par rapport au verre SN). Cette sensibilité est en très bon accord avec les résultats d'Andrews et al. (1981) dans des verres ternaires avec un plus fort taux d'alcalin (différence de 280 cm^{-1}), même si les valeurs absolues de Δ_0 sont décalées. Les valeurs de Δ_0 de Rasheed et al. (1991a) sont encore davantage décalées vers les hautes énergies. Elles indiquent également une sensibilité à la nature de l'alcalin (environ 250 cm^{-1} entre les verres au Li et au Na) et même une sensibilité à la teneur en alcalin (lithium) dans le verre ternaire.

Verre SCLK

Le verre SCLK est un verre silicaté mixte à trois cations dont deux alcalins. Son champ cristallin (Tableau IV-19) est beaucoup plus proche de la moyenne de SL et de SK (soit $15\,300 \text{ cm}^{-1}$) que de celui de SC ou même de la moyenne des trois (soit $15\,370 \text{ cm}^{-1}$). De même, la largeur de bande du verre SCLK est beaucoup plus proche de la moyenne des deux largeurs rencontrée dans les silicates d'alcalins correspondants ($2\,940 \text{ cm}^{-1}$) que de celle dans le verre SC. Plus précisément, la largeur pour SCLK est un peu supérieure à celle d'une bande (non exactement gaussienne) qui correspondrait à la somme de deux environnements de type « lithium » et « potassium » (soit $2\,970 \text{ cm}^{-1}$). Elle correspond donc à une distribution relativement large (par rapport aux verres de silicate d'alcalin) autour d'un site moyen de type « alcalin ». Les résultats sur les propriétés spectroscopiques du chrome dans ce verre mixte indiquent donc un mélange des alcalins dans l'environnement du chrome.

	% mol Cr_2O_3	$\Delta_0 (\text{cm}^{-1})$	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	$\epsilon (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	fdc moy (C.Å^{-2})
SL	0,516	15520 ± 50	3110 ± 50	710 ± 10	$14,3 \pm 0,7$	0,26
SK	0,49	15070 ± 50	2760 ± 50	690 ± 20	15 ± 3	0,12
SCLK	0,204	15310 ± 50	3100 ± 100	690 ± 20	34 ± 2	0,23
SC	0,462	15530 ± 50	3930 ± 70	690 ± 10	21 ± 1	0,36

Tableau IV-19 Paramètres spectroscopiques du verre SCLK et des verres binaires correspondants (SL, SK et SC). Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau.

Les paramètres de Racah sont presque identiques pour les quatre verres, en tenant compte de l'incertitude. De même que pour les verres SLCs et SBa, la valeur élevée de ϵ qui a été obtenue de manière préliminaire demande à être confirmée, par exemple dans des verres obtenus dans des conditions de synthèse différentes. S'il était reproduit, un tel résultat pourrait indiquer que le site du Cr^{3+} est davantage disordonné dans les verres à alcalins mixtes.

Conclusion sur les résultats de spectroscopie d'absorption optique

L'analyse des spectres d'absorption optique des verres silicatés binaires montre une sensibilité du chrome à la nature des cations alcalins et alcalino-terreux et non à la teneur de ces cations. Grâce aux données présentées ici, il est possible de conclure que les paramètres spectroscopiques d'un verre silicaté ternaire (comportant un alcalin et un alcalino-terreux) sont voisins de ceux du verre de silicate d'alcalin correspondant. Du point de vue de l'absorption optique, le Cr^{3+} ne semble donc sensible à la présence de l'alcalino-terreux qu'en l'absence d'alcalin. En ce qui concerne les verres mixtes, les propriétés spectroscopiques du Cr^{3+} impliquent un mélange des alcalins à proximité de cet élément.

IV.3.2. Absorption X

La spectroscopie d'absorption X doit fournir des informations structurales complémentaires des informations spectroscopiques obtenues par absorption optique. Les résultats portent sur les verres qui ont été jugés les plus représentatifs. L'étude du verre SL (menée par rapport au verre SN05) permet de mettre en évidence un éventuel effet de la nature de l'alcalin. Le verre SC constitue un silicate d'alcalino-terreux modèle par rapport aux silicates d'alcalins. Enfin, le verre ternaire SCN est comparé aux verres binaires correspondants (SN et SC).

XANES

Le spectre XANES (Figure IV-15) de tous les verres considérés correspond à un environnement octaédrique. La faible intensité des structures du préseuil (prépics) indique qu'il est peu distordu. Aucun des spectres ne ressemble à celui du verre silicaté sodique à 0,5 % en Cr (SN05). En particulier, l'épaule dans la montée du seuil est absente. Le rapprochement des atomes de Cr que laissait entrevoir l'évolution des spectres XANES des verres silicatés sodiques (à concentration supérieure ou égale à 0,5 % en Cr_2O_3) n'est donc pas observé dans le cas des autres verres silicatés, même ceux de concentration comparable en chrome (SL et SC).

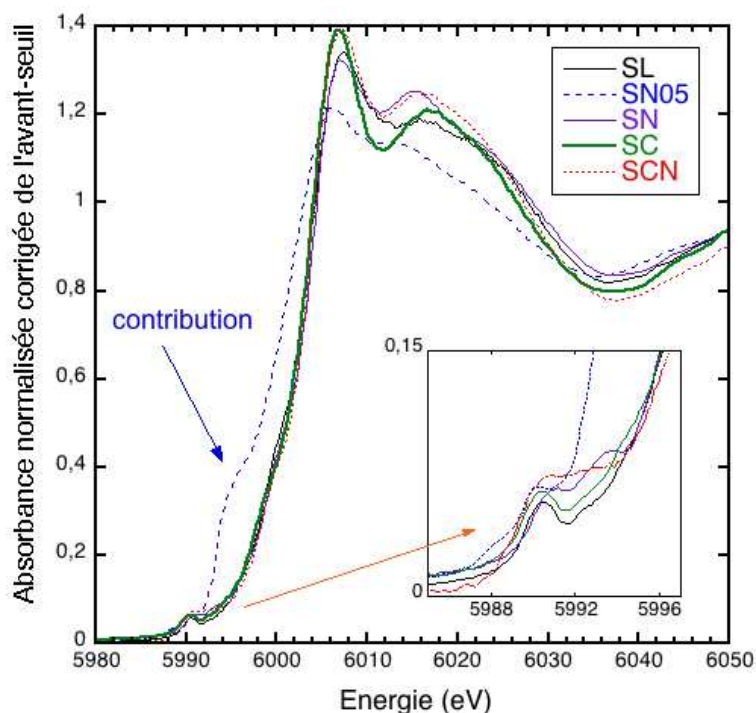


Figure IV-15 Spectre XANES des verres SL, SN05, SN, SC et SCN. Zoom sur la région des prépics (encart).

Le spectre du verre sodo-calcique (SCN) est beaucoup plus proche de celui du verre sodique (SN) que de celui du verre calcique (position et amplitude des structures entre 6 005 et 6 020 eV). L'effet de la composition, qui peut se traduire sur les seconds voisins du chrome et donc sur le spectre XANES (Juhin 2008), est toutefois tempéré par un éventuel effet de concentration en chrome (les verres SCN et SN étant à 0,04 % alors que le verre SC est à 0,5 %). Le spectre du verre SL se caractérise par une structure vers 6 015 eV beaucoup plus faible que dans les autres verres.

EXAFS

La description du signal EXAFS et de sa TF (Figure IV-16) est quasiment identique à celle qui a été menée précédemment pour le verre SN (IV.1.2). La forme exacte des structures du verre calcique (SC) au-delà de 2 Å est assez sensible aux paramètres définissant la TF.

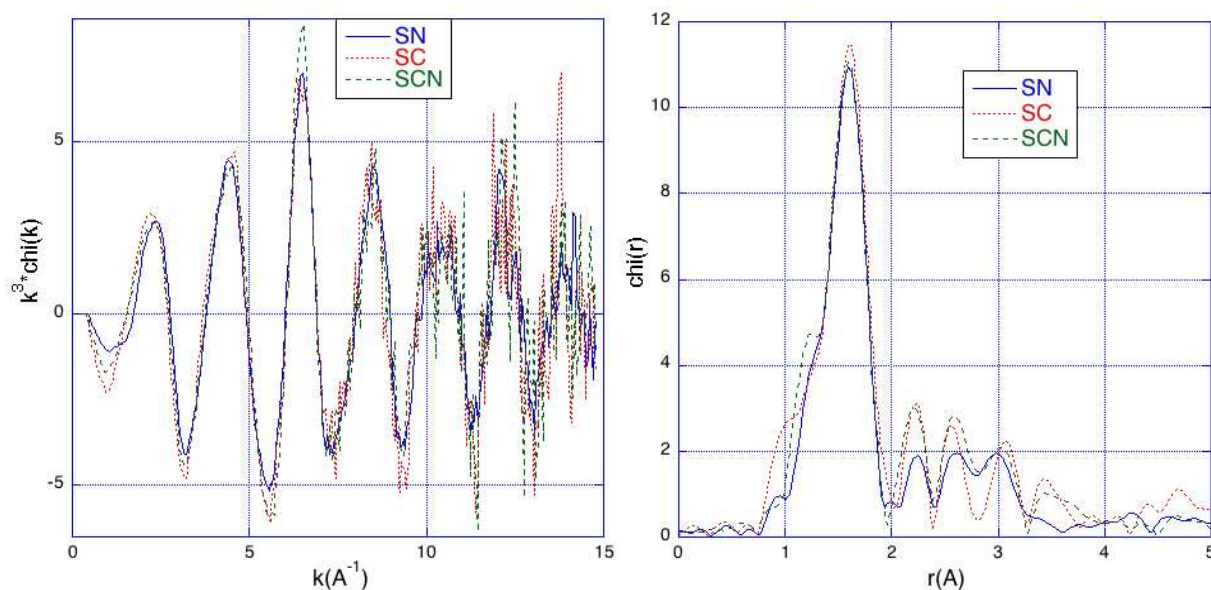


Figure IV-16 Spectre EXAFS (à gauche) des verres de silicate de sodium, calcium et sodium/calcium (respectivement SN, SC et SCN). TF (à droite) des mêmes spectres (entre 2,7 et 14 $\text{\AA}^{-1}$).

L'ajustement de la première couche (Figure IV-16) a été mené sur le signal EXAFS total (un ajustement sur la TF entre 1,0 et 2,2 Å donne des valeurs des paramètres identiques, à l'incertitude près).

	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	R _{bkg} (Å)	Δk (Å ⁻¹)	R _{stat}
SL	2,00	0,0046	1,7	1,2	2,7-14	0,425
SN	1,99	0,0043	0,3	1,09	2,7-14,3	0,113
SN05	2,00	0,0076	-1,9	1,1	2,7-10,5	0,164
SC	1,99	0,0040	0,1	1,1	2,7-14	0,191
SCN	1,99	0,0047	0,7	1,1	2,7-14	0,233

Tableau IV-20 Tableau donnant les paramètres issus de l'ajustement des spectres EXAFS pour les verres SL, SN, SC et SCN. Le nombre de voisins a été fixé à 6. L'incertitude sur la distance R est de 0,01 Å.

La distance des premiers voisins d'oxygène correspond sans ambiguïté à un site octaédrique, comme cela a déjà été démontré par spectroscopie d'absorption optique et XANES ainsi que dans les verres silicatés sodiques (IV.1). Le nombre de voisins a donc été fixé à 6 dans les ajustements des spectres EXAFS. Cette première couche est peu distordue puisque les meilleurs ajustements sont obtenus avec une seule couche d'oxygènes (une seule distance). La distance Cr-O est constante pour ces quatre systèmes (1,99 à 2 Å). Elle semble donc constante dans tous les verres silicatés et supérieure à celle déterminée dans la littérature pour un verre calco-sodique et un verre d'alumino-silicate (IV.1.2). Le facteur de Debye-Waller est plus important pour le verre ternaire (SCN) que pour les verres binaires correspondants. Il est d'autre part au moins aussi important dans le verre SC que dans le verre

SN, bien que le premier soit dix fois plus concentré en chrome. Il n'est pas possible ici d'évaluer l'effet de la concentration en chrome à la lumière de ce qui a été obtenu précédemment sur les verres silicatés (IV.2.2), car l'intervalle en k est différent. Les résultats sur le facteur de Debye-Waller ne seront donc pas davantage discutés. L'approximation harmonique reste bonne à température ambiante pour tous les verres silicatés étudiés ici, puisqu'à l'instar des verres silicatés sodiques, l'ajout d'un cumulant d'ordre trois n'améliore pas la qualité de l'ajustement et ne modifie pas la valeur déterminée pour les paramètres principaux (distance, nombre de voisins, facteur de Debye-Waller).

Plusieurs tentatives ont été menées pour extraire des informations des données correspondant aux structures à $R > 2\text{\AA}$. Aucun second voisin (en particulier de Cr) n'a pu être identifié par des ajustements incluant les pics vers 2-3,5 Å (position apparente) dans les verres SL et SC. Les mêmes conclusions partielles sur la nature possible des seconds voisins sont donc retenues dans tous les verres silicatés. Néanmoins, dans le verre sodo-calcique (SCN), du silicium paraît contribuer à la rétrodiffusion (avec un chemin à 3,25 Å environ et en fixant arbitrairement ΔE_0 à 5 eV pour cette couche). Il est difficile de comprendre pourquoi il serait plus visible dans le verre SCN que dans les autres verres silicatés.

IV.3.3. RPE

La RPE est susceptible de mettre en évidence des interactions magnétiques entre les atomes de chrome s'ils sont suffisamment proches. L'étude concerne le verre SL, en relation avec le verre SN05 et avec les spectres XANES. En effet, les résultats précédents ont montré l'apparition conjointe d'un épaulement dans le spectre XANES du verre SN05 et d'interactions magnétiques (spectre de RPE). Or, l'épaulement est absent dans le spectre XANES de SL.

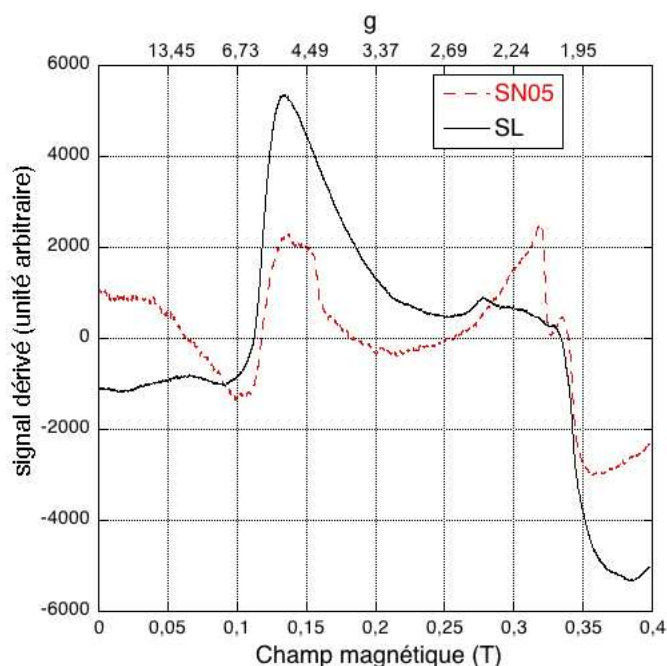


Figure IV-17 Spectres de RPE des verres SN05 et SL. $P_{\text{micro-ondes}} : 63\text{mW}$; $A_{\text{modu}} : 5\text{G}$; $t_{\text{acq}} : 82\text{ms}$; $t_{\text{filtr}} : 164\text{ms}$; gain : 3.10^5

Le verre SL montre un signal très intense vers $g=5,25$ (Figure IV-17). Un tel signal est observé dans les verres silicatés sodiques mais avec une plus faible intensité, même à concentration égale ou supérieure en chrome (Figure IV-11). Il correspond aux Cr^{3+} isolés et est extrêmement sensible à la géométrie précise du site. Par ailleurs, aucun signal important

n'est observé vers $g=2$. Le Cr^{III} se trouve donc essentiellement sous la forme d'atomes isolés dans le verre SL alors que dans le verre SN05 des interactions magnétiques (vers $g=2$) indiquaient le rapprochement des atomes de chrome. Ces résultats paraissent concordants avec l'absence de l'épaule en XANES dans le verre SL. Les deux observations peuvent être reliées, très qualitativement, à un moindre rapprochement des atomes de chrome dans le verre SL que dans le verre SN05.

IV.3.4. Discussion générale

Les résultats obtenus par les différentes spectroscopies vont être confrontés. Différents concepts et modèles liés à la composition et la structure globales ou locales du verre seront ensuite appliqués, afin d'expliquer la sensibilité des propriétés spectroscopiques (et donc la modification du site du Cr^{3+}) à la composition.

Confrontation des résultats d'absorption optique et X

Au point de vue du nombre de voisins, il a déjà été indiqué que les résultats d'absorption optique et de XANES sont cohérents. Le signal EXAFS a été ajusté en fixant le nombre de voisins à six.

La validité du modèle de charges ponctuelles et de sa restriction à une variation en $1/R^5$ de l'intensité du champ cristallin a été discutée une première fois dans une partie précédente (IV.1.3). Ici, la variation constatée de 210 cm^{-1} (soit à peine 1,5 %) entre les valeurs de champ cristallin des verres SL et SN devrait correspondre, si on l'attribue uniquement à une variation de la distance dans un modèle de charges ponctuelles, à une variation de $R_{\text{Cr-O}}$ de 0,3 %, soit $0,006 \text{ \AA}$. Cette variation est inférieure à l'incertitude de l'EXAFS ($0,01 \text{ \AA}$) et ne peut donc être mise en évidence par cette technique. Le constat est similaire entre les verres SN et SC. La spectroscopie EXAFS ne peut donc permettre de vérifier la relation entre le champ cristallin et la distance $R_{\text{Cr-O}}$.

Il est également intéressant de comparer les informations sur le désordre données par l'absorption optique (largeur de bande) et l'EXAFS (facteur de Debye-Waller). Les évolutions de ces deux paramètres ne sont pas parallèles. Ainsi, le verre SC présente le même désordre radial que les verres SL et SN alors que sa largeur de bande en absorption optique est près de 50 % supérieure. A contrario, le désordre radial du verre SCN est supérieur à celui des verres binaires, alors que sa largeur de bande est comparable à celle des verres SL et SN, et donc très inférieure à celle du verre SC. Il s'agit d'un faux paradoxe. En effet, le désordre qui contribue à la largeur de bande en absorption optique (élargissement inhomogène, voir aussi VI.2.1) comporte à la fois une composante radiale et une composante angulaire. Seule la première est quantifiée par le facteur de Debye-Waller. Par conséquent, c'est l'augmentation de la seule composante angulaire du désordre qui expliquerait l'élargissement de près de 50 % du spectre optique du verre SC par rapport au verre SN. Ces considérations sont valables quelle que soit l'origine du désordre de la structure locale (distribution de site ou distorsion). La plus forte intensité des bandes d'absorption optique (coefficient d'extinction molaire) du verre SC peut correspondre à une distorsion plus forte que dans les verres SN ou SCN. Le désordre angulaire étant plus important d'après la largeur de bande, la distribution de sites est plus large que dans le verre sodique et parmi cette gamme de sites, beaucoup sont distordus angulairement.

Une autre origine de la variation du champ cristallin et de la largeur de bande peut être la variation des charges portées par les oxygènes voisins du chrome. Elle constitue par exemple un des paramètres du modèle de charges ponctuelles. La variation des charges des oxygènes est vue de manière globale et moyennée sur l'ensemble du verre par le paramètre de basicité optique. Elle est considérée de manière locale si l'on étudie la force de champ des cations modificateurs de réseau. Ces aspects seront développés dans les paragraphes suivants.

Evolution des paramètres spectroscopiques en fonction de la basicité optique du verre

La basicité est une caractéristique physico-chimique du verre (I.2.1) qui traduit notamment la dépolymérisation de sa structure. Ce concept permet notamment d'interpréter l'évolution de ses propriétés physiques ou d'oxydo-réduction (I.2). Dans le cas du chrome et des verres silicatés, une plus grande basicité autorise une dissolution plus importante de Cr_2O_3 accompagnée d'une oxydation plus forte de Cr^{III} en Cr^{VI} (Abdelouhab 2005). Dans les paragraphes suivants, la pertinence du concept de basicité optique pour interpréter l'évolution des paramètres spectroscopiques du Cr^{III} est discutée.

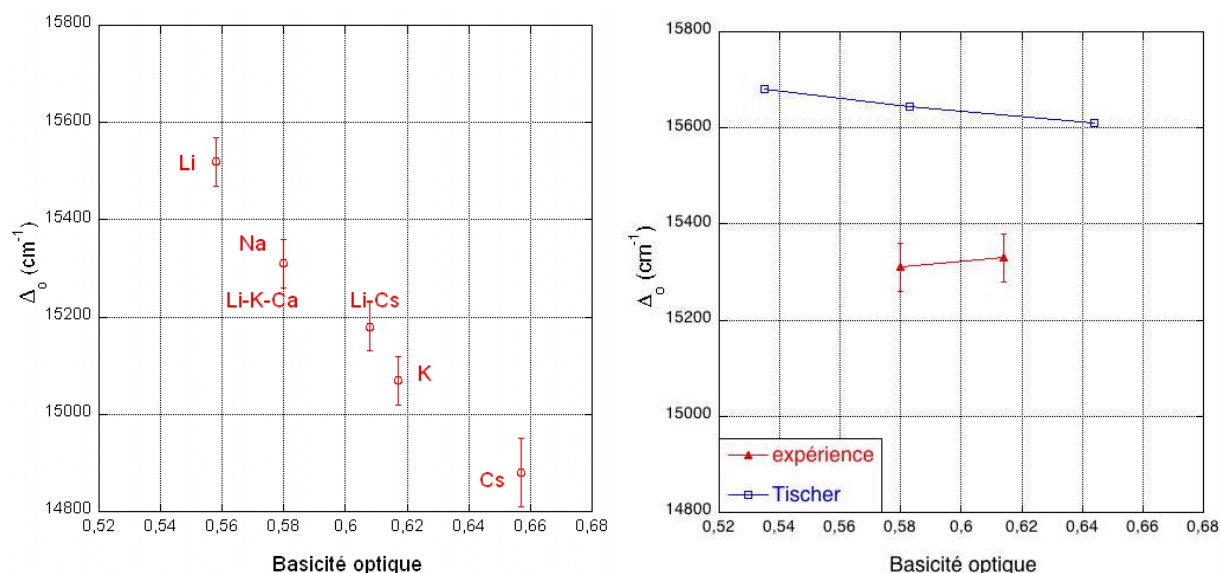


Figure IV-18 Evolution de l'intensité du champ cristallin Δ_0 avec la basicité optique (calculée selon Duffy) des verres de trisilicate d'alcalin. A gauche, effet de la nature de l'alcalin. A droite, effet de la teneur en sodium et comparaison avec Tischer (1968).

La représentation du champ cristallin Δ_0 en fonction de la basicité optique des verres silicatés (Figure IV-18) montre l'absence de relation univoque entre ces deux paramètres. Ainsi, le champ cristallin diminue quand la basicité augmente par modification de la nature de l'alcalin, à concentration constante en alcalin dans le verre. Mais, pour un cation alcalin donné (le sodium en l'occurrence), le champ cristallin varie très peu avec sa concentration : il diminue légèrement d'après Tischer (1968) et est constant au sein de la barre d'incertitude déterminée ici. Le hiatus entre les données de la littérature et celles présentées ici a déjà été discuté (IV.3.1) et n'empêche pas de comparer les évolutions, à défaut de comparer les valeurs absolues. Les résultats montrent donc que le champ cristallin est gouverné par la basicité de l'oxyde modificateur et non par la basicité moyenne du verre (qui dépend aussi de la concentration de l'oxyde modificateur).

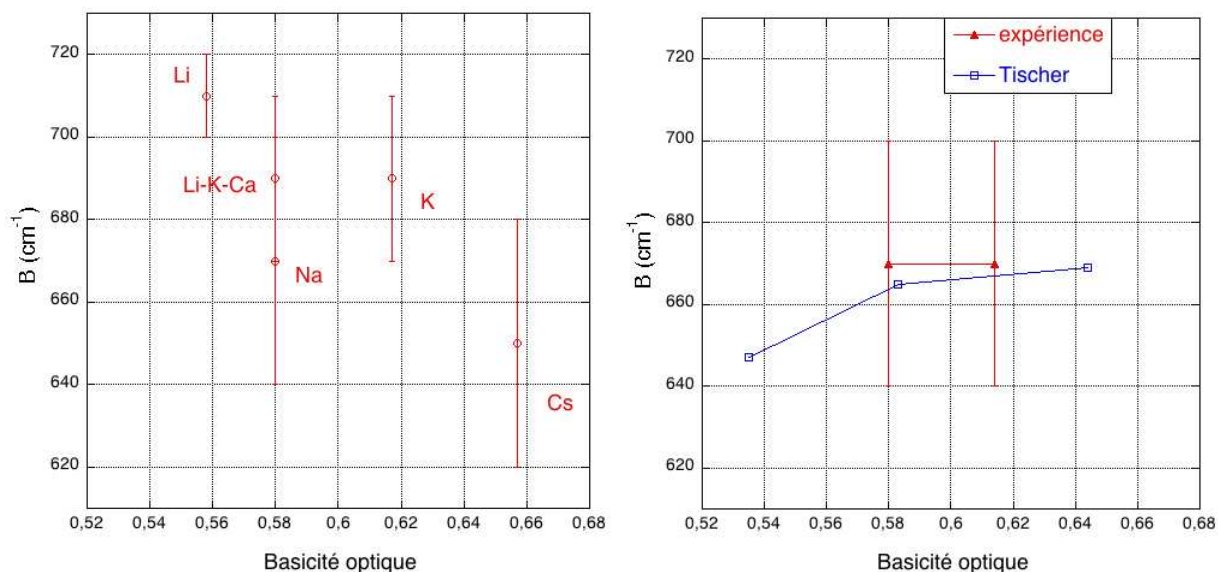


Figure IV-19 Evolution du paramètre de Racah B avec la basicité optique (calculée selon Duffy) des verres de silicates d'alcalins (à concentration constante en chrome). Effet de la nature de l'alcalin (à gauche). Effet de la teneur en sodium (à droite) et comparaison avec Tischer (1968).

L'évolution du paramètre de Racah en fonction de la basicité optique est plus difficile à mettre en évidence. En effet, l'incertitude dans certaines compositions est trop forte par rapport aux variations (Figure IV-19 à gauche). La tendance générale est cependant une diminution du paramètre de Racah quand la basicité optique augmente par modification de l'alcalin. Au contraire, B ne varie pas si la basicité augmente par augmentation de la teneur en alcalin (du moins dans la gamme considérée de composition, Figure IV-19 à droite). Cette différence de comportement est donc très semblable à celle qui a été décrite plus haut pour le champ cristallin.

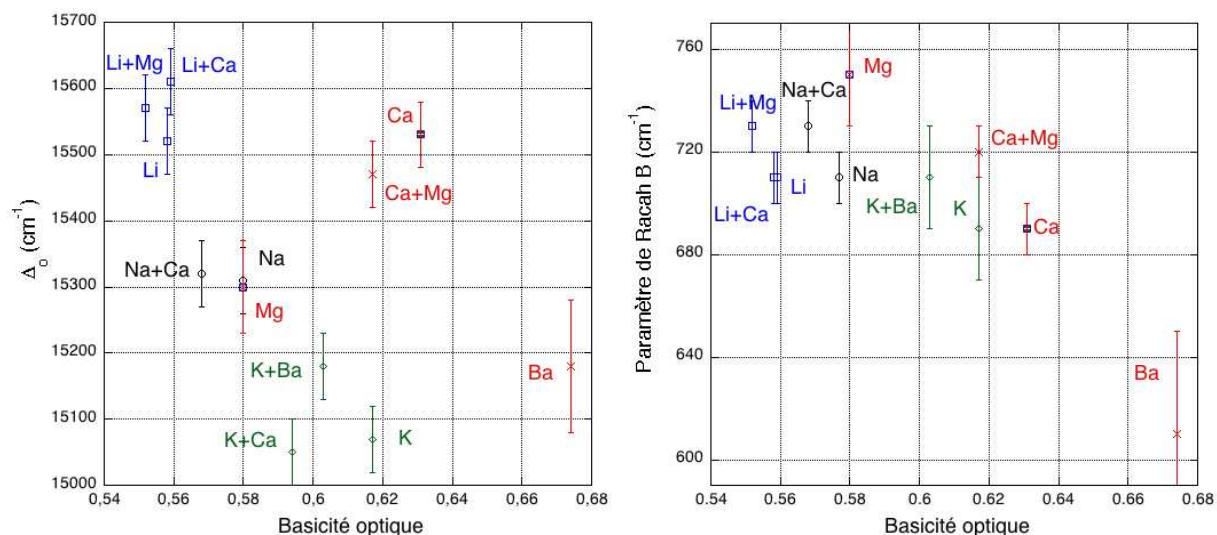


Figure IV-20 Evolution du champ cristallin (à gauche) et du paramètre de Racah (à droite) avec la basicité optique dans les verres binaires (d'alcalino-terreux) et les verres ternaires. Certains verres binaires d'alcalins sont rappelés.

La diminution du champ cristallin quand la basicité optique augmente (par changement de la nature du cation modificateur) n'est valable pour les silicates d'alcalino-terreux que si

l'on excepte le verre SM (Figure IV-20 à gauche). De plus, les valeurs de la basicité optique des verres d'alcalino-terreux sont nettement plus élevées que celles des silicates d'alcalins de champ cristallin comparable (Li, K et Cs). Cependant, si l'on considère que Δ_o est quasiment invariant lorsque l'on diminue la basicité en diminuant la concentration du cation modificateur (ce qui a été démontré ci-dessus pour le sodium), les valeurs de Δ_o s'insèrent bien dans la tendance précédemment définie par les alcalins. En effet, la basicité théorique d'un silicate de calcium à 26 % serait ainsi de seulement 0,561, celle d'un silicate de baryum serait de seulement 0,580. On retrouve ainsi des valeurs de la basicité optique similaires à celles des verres SL et SN, pour des valeurs de Δ_o comparables. Seul le silicate de magnésium s'inscrit en-dehors de cette logique (sa basicité serait très faible : 0,527). Les résultats sur les silicates d'alcalino-terreux peuvent donc être globalement interprétés si l'on considère que le champ cristallin est gouverné par la basicité de l'oxyde modificateur et non par la basicité moyenne du verre (qui dépend aussi de la concentration de l'oxyde modificateur).

Si l'on considère les verres silicatés ternaires (silicates d'alcalin et d'alcalino-terreux), la tendance à la diminution de Δ_o quand la basicité augmente par modification des cations est confirmée (Figure IV-20 à gauche). Plus précisément, on constate de plus que le champ cristallin des verres ternaires est beaucoup plus proche de celui du silicate d'alcalin que de celui du silicate d'alcalino-terreux correspondant. Dans le cas du verre SCL, cet effet pourrait être attribué à la valeur de la basicité optique moyenne du verre puisque celle-ci est quasiment identique à celle du verre SL, les oxydes de lithium et calcium ayant la même basicité. Mais la basicité du verre SLM est inférieure à celle du verre SL, celle du verre SCN est inférieure à celle du verre SN et celle du verre SCK est inférieure à celle du verre SK. Pourtant, ces trois verres ternaires ont un champ cristallin similaire à celui mesuré dans le silicate d'alcalin correspondant. Une nouvelle fois, la valeur de la basicité optique moyenne du verre ne permet donc pas d'expliquer la valeur de Δ_o . Dans le cas des verres ternaires, le champ cristallin dépend de la basicité de l'oxyde d'alcalin plutôt que de celle de l'oxyde d'alcalino-terreux.

Dans les verres binaires, le paramètre de Racah B diminue lorsque la basicité augmente par changement de la nature des alcalino-terreux (Figure IV-20 à droite), à l'instar de ce qui a été observé pour les alcalins (Figure IV-19 à gauche). Des conclusions similaires à celles sur l'évolution du champ cristallin peuvent être tirées dans le cas des verres ternaires. Elles sont toutefois limitées par la faible variation de B au regard de l'incertitude et par la différence de concentration en chrome (les verres ternaires étant à 0,04 % alors que les silicates d'alcalino-terreux sont à 0,5 %). On a en effet montré précédemment (IV.2.1) que B diminue quand la concentration en Cr augmente. En ce qui concerne les verres ternaires, l'exemple le plus probant est celui du verre SKBa, qui adopte une valeur de B similaire à celle du verre SK alors que la basicité optique est nettement différente (K et Ba étant les cations présentant la plus grande différence de basicité optique).

En ce qui concerne la largeur de bande et l'intensité, aucune tendance ne peut être dégagée à partir de la basicité optique. A concentration équivalente en Cr, la largeur de bande et l'intensité dépendent en premier lieu de la colonne du modificateur (elles sont faibles pour les alcalins et grandes pour les alcalino-terreux) et en second lieu de sa nature. Pour un modificateur donné (le sodium), la largeur augmente quand la basicité augmente. La dépolymérisation du réseau engendre donc une plus grande distribution de site.

Conclusion sur la notion de basicité optique appliquée au chrome

Si la basicité optique moyenne du verre offre un moyen commode de représenter les variations de divers paramètres spectroscopiques en fonction de sa composition, elle ne permet pas d'expliquer toutes ces variations. C'est le paramètre de basicité optique propre à l'oxyde d'alcalin ou d'alcalino-terreux, donc la nature du cation modificateur, qui est déterminant pour

la valeur du champ cristallin (et du paramètre de Racah). Pour un cation donné, la dépolymérisation de la structure vitreuse n'a donc pas d'influence sur Δ_o ou B. En revanche, elle augmente la largeur de bande de manière significative. Elle autorise donc une plus large distribution de site.

L'absence de relation univoque entre l'intensité du champ cristallin du Cr^{3+} et la basicité optique moyenne calculée dans les différentes compositions de verre, pourrait trouver son origine dans la nature différente du cation sonde. En effet, la basicité optique est établie à partir des propriétés d'absorption optique de verres dotés de cations sondes tels que Pb^{2+} et Bi^{3+} (Annexe I). La basicité optique vue par ces cations sondes est simplement présumée représentative de l'ensemble du verre. Or, cette valeur supposée moyenne ne correspond pas forcément à la valeur locale vue par une autre sonde structurale telle que le Cr^{3+} .

Autres modèles globaux

Plus généralement, la dépolymérisation moyenne du verre, que reflète la basicité optique moyenne mais qui peut être aussi représentée par le rapport du nombre d'oxygènes non pontants sur le nombre de cations en site tétraédrique (ONP/T), est mise en échec pour expliquer la variation des propriétés spectroscopiques du chrome. Ce constat rejoint des interprétations précédentes (Calas et al. 2006a).

Dans le même ordre d'idées, la variation de la densité volumique d'atomes d'oxygène a été invoquée pour expliquer la variation du champ cristallin (Tischer 1968). Elle décroît en effet lorsque la basicité moyenne du verre augmente. Les auteurs attribuaient de plus la variation de Δ_o principalement à la variation de la distance Cr-O. Ainsi, dans le cas des verres à forte teneur en alcalin ou avec des alcalins lourds, la diminution de la densité d'oxygène entraînerait un allongement des distances Cr-O et donc une diminution de Δ_o . Ce modèle ne permet cependant pas d'expliquer la différence d'amplitude de la variation de Δ_o suivant que la variation de la densité d'oxygène est due au changement de la nature de l'alcalin ou au changement du nombre d'alcalins. Dans ce dernier cas, un problème de séparation de phase des silicates de sodium n'était pas exclu pour expliquer la faible variation de Δ_o . Mais aucune séparation de phase n'a été observée ici. Plus récemment (Rasheed et al. 1991a), l'effet de la taille du cation modificateur a été utilisé, très qualitativement, pour expliquer la variation de Δ_o avec la composition du verre. Ainsi, les gros cations modificateurs sont supposés engendrer une grande distance Cr-O, à cause du « gonflement » de la structure globale du verre. L'incertitude sur les résultats de l'EXAFS ne permet pas d'exclure l'existence de variations de la distance Cr-O suffisantes pour expliquer les variations de Δ_o observées ici. Mais ce modèle n'explique pas l'invariance du champ cristallin lors de l'augmentation de la teneur d'un alcalin donné, puisque cette augmentation est censée également engendrer un « gonflement » de la structure.

Tischer (1968) évoquait par ailleurs l'influence des effets de polarisation des cations modificateurs sur la charge effective des oxygènes non-pontants entourant le chrome. D'après le modèle de charges ponctuelles, cet effet de polarisation entraînerait en effet des variations du champ cristallin. Une éventuelle influence du pouvoir polarisant a également été évoquée par Rasheed et al. (1991). Les effets de polarisation par les cations modificateurs seront étudiés à l'aide de la notion de force de champ. Puisque l'utilisation de concepts portant sur la structure moyenne du verre ne permet pas d'expliquer la variation des propriétés spectroscopiques du chrome, un concept plus local tel que ce concept de force de champ paraît pertinent.

Force de champ

La force de champ Z/r^2 (avec r la distance cation-oxygène) permet d'expliquer les rôles des différents cations dans le verre (I.1.3). Elle peut également permettre d'interpréter

l'influence des cations modificateurs sur l'insertion d'autres éléments dans les verres. Ainsi, ce concept a été utilisé pour expliquer l'évolution du site de terres rares dans des aluminoborosilicates (Quintas et al. 2008). La force de champ moyenne est égale à la force de champ du cation modificateur s'il est unique et, dans le cas général, à la moyenne (pondérée par le nombre de cations) des forces de champ des différents cations. Les valeurs calculées sont indiquées dans les tableaux précédents (Tableaux IV-10, 14, 16, 18 et 19).

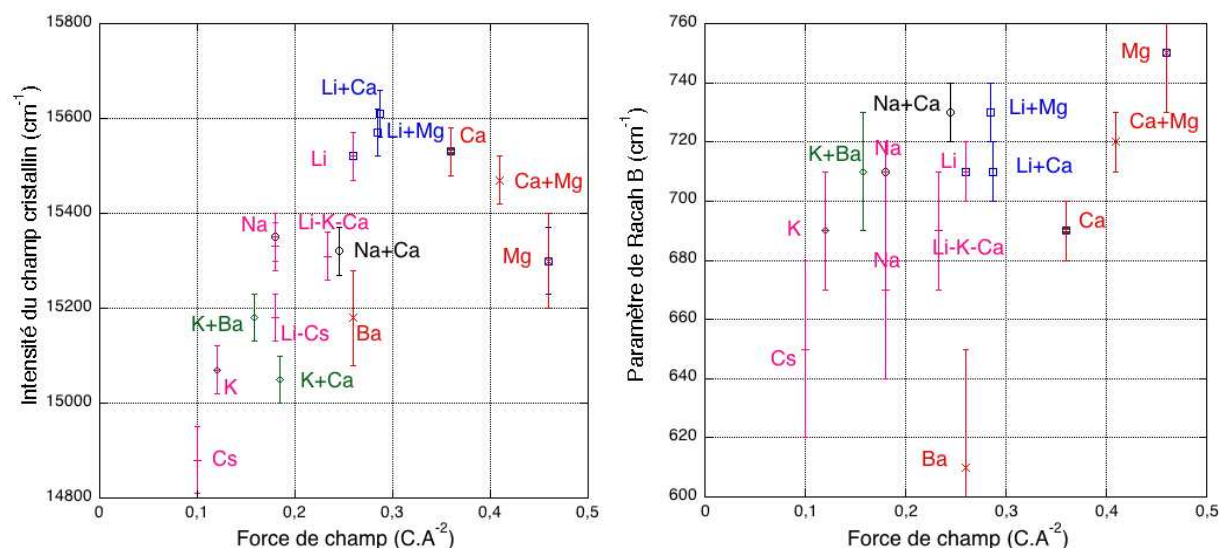


Figure IV-21 Représentation de l'évolution du champ cristallin (à gauche) et du paramètre de Racah B (à droite) en fonction de la force de champ moyenne des cations modificateurs dans les verres silicatés. Celle-ci a été calculée à partir de la force de champ des différents cations modificateurs (Brown et al. 1995).

Dans les verres silicatés, le champ cristallin du Cr^{3+} augmente avec la force de champ des cations modificateurs (Figure IV-21 à gauche), notamment pour les silicates d'alcalins (le verre SM se situe par contre une nouvelle fois à part). On remarque que les verres ternaires, qui ont un champ cristallin proche de celui des silicates d'alcalins correspondants, ont également une force de champ proche. Par ailleurs, deux systèmes comportant le même cation modificateur mais à des concentrations différentes (SN05 et S33N) présentent la même force de champ et sont représentés à la même abscisse. Comme ils ont un champ cristallin proche, ils sont représentés quasiment par le même point (ce qui n'était pas le cas avec la basicité optique du verre).

L'évolution du paramètre de Racah B est plus difficile à dégager, car sa variation est à peine supérieure à la barre d'erreur (Figure IV-21 à droite). Toutefois, si l'on exclut les valeurs les plus sujettes à caution (c'est-à-dire celles entachées de la plus forte incertitude), la tendance est une augmentation de B avec la force de champ moyenne des cations modificateurs. En effet, une force de champ élevée du cation modificateur implique que le nuage électronique de l'oxygène est davantage attiré par celui-ci. Pour compenser, les électrons 3d du chrome sont davantage attirés vers l'oxygène et la liaison est davantage ionique.

Le concept de force de champ met donc en avant l'influence primordiale de la nature du cation modificateur sur la valeur des paramètres Δ_0 et B du Cr^{3+} dans les verres silicatés. La nature du cation joue ainsi un rôle plus important que la valeur de la basicité (dépolymérisation) moyenne du verre. Au-delà de ce modèle simple de force de champ, des calculs ont montré dans des structures cristallines (rubis, émeraude, spinelles...) l'influence sur la valeur du champ cristallin du champ électrostatique créé par les ions situés au-delà de la première sphère de coordination (Garcia-Lastra et al. 2005).

Si le concept de force de champ souligne l'effet primordial de la nature du cation sur les paramètres spectroscopiques du Cr^{3+} dans les verres binaires, il n'explique qu'en partie les valeurs qu'ils prennent dans les verres ternaires (comportant un alcalin et un alcalino-terreux). En effet, la force de champ moyenne du verre ternaire est comprise entre celle du verre d'alcalin et celle du verre d'alcalino-terreux (tout en étant sensiblement plus proche de la première), alors que la valeur Δ_o est similaire à celle rencontrée dans le verre d'alcalin. Le Cr^{3+} paraît donc sensible à la force de champ des alcalins (et, en leur absence, des alcalino-terreux) plutôt qu'à la force de champ moyenne du verre. Dans le cas d'un verre ternaire, le Cr^{3+} est donc probablement plus proche voisin des alcalins que des alcalino-terreux. La répartition des cations dans l'environnement du Cr^{3+} va être étudiée à partir du modèle de liaison de valence.

Modèle de valence de liaison

Le modèle de valence de liaison a été développé dans les cristaux (Brese et O'Keeffe 1991) et a été utilisé dans le cadre de l'analyse de la structure générale des verres (Rossano et al. 2002, par exemple, l'emploient en complément de simulations numériques). Il a aussi été employé pour tenter de bâtir un modèle pour l'insertion d'éléments dans les verres, tels que des terres rares (Quintas et al. 2008) ou des éléments de transition (Galoisy et al. 2000). Un tel modèle permet en effet d'envisager l'arrangement des cations dans l'environnement de l'élément inséré dans le verre.

La relation empirique proposée par Brese et O'Keeffe fait intervenir une longueur R_0 tabulée pour chaque ion ($R_0=1,724 \text{ \AA}$ pour le Cr^{3+}) et la distance R entre l'ion et les oxygènes qui l'entourent (déterminée ici par EXAFS). Elle permet de calculer la valence de liaison de la manière suivante :

$$s = \exp\left(\frac{R_0 - R}{0,37}\right)$$

Pour un ion donné engagé dans des liaisons avec des atomes d'oxygène, la somme des valences de chaque liaison doit être proche de la charge ionique (soit 3 pour le Cr^{3+}). Inversement, la somme des valences de liaison de chaque oxygène doit avoisiner 2.

L'une des hypothèses principales sur lesquelles repose ce modèle simple est la connaissance des distances entre les différents cations du système et leurs voisins oxygènes. Or, dans les verres, on met plutôt en évidence des distributions de distance pour les cations modificateurs. Il s'agit d'une limite forte à ce modèle simple.

Si l'on suppose connue la charge et que les distances ont été mesurées, le modèle donne la coordinence du cation considéré. On obtient ainsi 6,2 ou 6,3 pour le Cr^{3+} , à partir des distances Cr-O mesurées par EXAFS, ce qui correspond bien à un site octaédrique compte tenu de l'incertitude. La valence de la liaison Cr-O calculée est de 0,49. Les oxygènes entourant le chrome sont donc non pontants.

Les résultats (Tableau IV-21) ont été calculés en utilisant une valence de la liaison Si-ONP de 1,1, à partir des résultats disponibles sur la longueur de la distance Si-ONP.

Dans le cas du verre SN, la charge des oxygènes non-pontants est bien compensée par 2 voisins Na^+ (somme des valences de 2,01 pour l'ONP).

Dans le cas du verre SC, la compensation est moins bien assurée par un cation Ca^{2+} (1,94 au lieu de 2). La distance Ca-ONP est probablement inférieure à celle qui a été utilisée dans le modèle, ce qui correspondrait à une valence de liaison supérieure et éviterait cet « underbonding ». Une telle modification pourrait se répercuter sur la polarisation de l'ONP et engendrer une modification de la géométrie du site du Cr (symétrie et distance des ONP). Une telle distorsion expliquerait alors la largeur nettement supérieure des bandes d'absorption optique dans le cas du verre SC.

	M	N	$d_{\text{M-O}}$	$s(\text{M-O})$	$d_{\text{Cr-O}}$ $\pm 0,01$	$s(\text{Cr-O})$ $\pm 0,01$	N de Cr^{3+} $\pm 0,2$	Voisins de l'ONP*	Valence de liaison totale**
SN	Na^+	6	2,38	0,21	1,99	0,49	6,2	2 Na^+	2,01
SC	Ca^{2+}	6	2,36	0,35	1,99	0,49	6,2	1 Ca^{2+}	1,94
SCN	Na^+	6	2,38	0,21	1,99	0,49	6,2	2 Na^+	2,01
	Ca^{2+}	6	2,36	0,35				1 Ca^{2+}	1,94
								1 Ca^{2+} + 1 Na^+	2,15
SL	Li^+	4	1,95	0,27	2,00	0,47	6,3	2 Li^+	2,11
								1 Li^+	1,84

Tableau IV-21 Application du modèle de valence de liaison à l'environnement des oxygènes entourant le Cr. Distances $d_{\text{M-O}}$ et valences N supposées d'après Brown et al. (1995). Distance $d_{\text{Cr-O}}$ d'après les résultats d'EXAFS. * en dehors de Si et Cr. ** Calculée en prenant une valence de liaison Si-ONP de 1,1. Exemple pour un O entouré de Si^{4+} , Cr^{3+} et 2 Na^+ : $1,1+0,49+2*0,21=2,01$.

Dans le cas du verre SCN, diverses hypothèses peuvent être émises sur l'environnement des oxygènes non pontants. Il peut être constitué (en-dehors du Si et du Cr) de 2 Na^+ (ce qui correspond à une somme des valences de liaison de 2,01 pour l'oxygène), 1 Ca^{2+} (soit 1,94) ou 1 Na^+ et 1 Ca^{2+} (2,15). Un environnement de 2 Na^+ semble donc plus probable, car il évite respectivement un « underbonding » ou un « overbonding ». Cet environnement préférentiel constitué de Na^+ plutôt que d'un mélange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ou a fortiori de Ca^{2+} est en très bon accord avec les observations effectuées par spectroscopie d'absorption optique.

	M	N	$d_{\text{M-O}}$	$s(\text{M-O})$	$s(\text{Cr-O})$	N de Cr^{3+}	Voisins de l'ONP*	Valence de liaison totale**
SK	K^+	8	2,87	0,14	0,48	6,3	3 K^+	2,00
SCK	K^+	8	2,87	0,14	0,48	6,3	3 K^+	2,00
	Ca^{2+}	6	2,36	0,35			1 K^+ + 1 Ca^{2+}	2,07
SKBa	K^+	8	2,87	0,14	0,48	6,2	3 K^+	2,00
	Ba^{2+}	8	2,78	0,27			1 K^+ + 1 Ba^{2+}	1,99
SBa	Ba^{2+}	8	2,78	0,27	0,48	6,2	2 Ba^{2+}	2,12
							1 Ba^{2+}	1,85
SCL	Li^+	4	1,99	0,27	0,48	6,3	2 Li^+	2,12
	Ca^{2+}	6	2,36	0,35			1 Ca^{2+}	1,94
SM	Mg^{2+}	4-6	1,93 à 2,08	0,53 à 0,35	0,48	6,3	1 Mg^+	2,12 à 1,94
SLM	Li^+	4	1,99	0,27	0,48	6,3	2 Li^+	2,12
	Mg^{2+}	4-6	1,93 à 2,08	0,53 à 0,35			1 Li^+ + 1 Mg^+	2,38 à 2,20
							1 Mg^+	2,12 à 1,94
SCs	Cs^+	8	3,10	0,16	0,48	6,2	3 Cs^+	2,06
SLCs	Li^+	4	1,99	0,27	0,48	6,2	1 Li^+ + 1 Cs^+	2,01
	Cs^+	8	3,10	0,16				
SCLK	Li^+	4	1,99	0,27	0,48	6,2	1 Li^+ + 1 K^+	1,99
	K^+	8	2,87	0,14			3 Li^+	2,00
	Ca^{2+}	6	2,36	0,35				

Tableau IV-22 Application du modèle de valence de liaison à l'environnement des oxygènes entourant le Cr. Distances $d_{\text{M-O}}$ et valences N supposées d'après Brown et al. (1995). Distances $d_{\text{Cr-O}}$ supposées d'après les résultats sur les autres verres. * en dehors de Si et Cr. ** Calculée en prenant une valence de liaison Si-ONP de 1,1. Les valeurs en italique sont supposées.

La distance Cr-O n'a pas été mesurée dans les autres verres silicatés. Néanmoins, d'après les données disponibles sur les autres verres, il paraît raisonnable d'estimer la valence associée à cette liaison à $0,48 \pm 0,02$. Les résultats que cette hypothèse offre sont résumés dans le Tableau IV-22.

Dans le cas du verre SCK, le modèle simple mis en place ci-dessus permet d'évaluer la somme des liaisons de valence à 2,00 si l'oxygène non pontant est entouré de 3 ions K^+ et 2,07 si deux de ces K^+ sont remplacés par un Ca^{2+} . Là encore, la valeur la plus proche de la somme attendue (2,00) permet d'interpréter les observations d'absorption optique (sensibilité à l'alcalin plutôt qu'à l'alcalino-terreux).

Le modèle ne permet en revanche pas de trancher entre deux environnements pour le verre SKBa (somme de 2,0 pour 3 K^+ ou 1 K^+ et 1 Ba^{2+}) ou le verre SCL (aucun environnement ne permettant cette fois d'obtenir une somme proche de 2). La valeur de 1,99 pour la somme des valences d'un ONP proche à la fois d'un Ba^{2+} et d'un K^+ pourrait toutefois être remise en question à la lumière des résultats sur le verre SBa (« underbonding » et « overbonding » dans le cas respectivement d'un seul Ba^{2+} ou de deux Ba^{2+}). Dans ce dernier cas, la difficulté à compenser la charge des ONP voisins du chrome entraînerait une distorsion du site de celui-ci et expliquerait la largeur de bande particulièrement importante. Dans le cas du verre SCL, l'écart avec la valeur de 2 pourrait venir du lithium. En effet, dans le cas du verre SL (Tableau IV-21), aucun environnement ne correspond à une somme de 2. Cela peut signifier que les atomes de lithium sont plus éloignés des ONP, ce qui donnerait une somme de valence de liaison inférieure à la valeur calculée et par conséquent plus proche de 2 (dans le cas de deux Li proches de l'ONP).

L'incertitude sur l'environnement du magnésium (coordination de 4 à 6, distance Mg-O de 1,93 à 2,08, valence de liaison de 0,53 à 0,35) rend assez délicate l'application du modèle proposé aux verres SM et SLM. Toutefois, un environnement mixte Li/Mg paraît devoir être définitivement rejeté.

Pour les verres à alcalins mixtes (SLCs et SCLK), un environnement dans lequel les alcalins sont mélangés est le plus probable.

Le modèle de valence de liaison, qui utilise les résultats d'EXAFS, offre donc une interprétation des résultats de l'absorption optique, notamment la sensibilité aux alcalins et la variation de la largeur de bande. Ce modèle tend aussi à montrer que, si un ONP était entouré de deux atomes de Cr (formation de « paires Cr-Cr » ou de clusters de chrome), il ne serait voisin d'aucun alcalin ou alcalino-terreux. En effet, sa charge serait totalement compensée par les deux Cr^{3+} et le Si (avec même un « overbonding » puisque la valence de liaison totale serait de 2,08) sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un alcalin ou un alcalino-terreux. Cet environnement serait alors identique dans tous les verres et n'expliquerait pas la sensibilité des propriétés d'absorption optique qui a été mise en évidence.

IV.4. Conclusion sur la structure locale autour du Cr^{3+} dans les verres silicatés

On savait que la présence, la quantité et la nature des modificateurs étaient cruciales pour la solubilité du Cr dans les verres (dans le cas extrême, c'est-à-dire les verres de silice, le chrome est extrêmement peu soluble) et pour son degré d'oxydation (Abdelouhab 2005). Les résultats obtenus ici montrent que la nature des cations modificateurs est également décisive pour les propriétés spectroscopiques du Cr^{3+} dans les verres silicatés.

En ce qui concerne les verres de silicate d'alcalin (verres binaires), les résultats obtenus ici ont permis de dégager des évolutions des paramètres spectroscopiques (intensité du champ cristallin notamment) qui étaient masquées parmi des données bibliographiques contradictoires.

Ils ont également permis d'élargir la gamme des compositions et d'exploiter tout l'éventail des paramètres spectroscopiques accessibles par absorption optique. Pour tous ces paramètres, le Cr^{3+} montre une grande sensibilité à la nature de l'alcalin. Dans le cas des silicates d'alcalins mixtes, les résultats montrent par ailleurs que les alcalins sont mélangés dans l'environnement du chrome. L'étude des silicates d'alcalino-terreux, en comblant une lacune bibliographique, a offert les éléments manquants pour l'interprétation des silicates ternaires (comportant un alcalin et un alcalino-terreux). La spectroscopie d'absorption optique a alors montré que le Cr^{3+} est sensible à la nature de l'alcalino-terreux, mais seulement en l'absence d'alcalin.

Pour chacun de ces systèmes (verres binaires d'alcalins et d'alcalino-terreux, verres ternaires), la première définition du site du Cr^{3+} a été proposée par EXAFS. La distance Cr-O ne varie pas avec la nature des cations modificateurs. La RPE a par ailleurs mis en évidence un effet de la composition sur le rapprochement des atomes de Cr à forte concentration, plus précoce dans un verre sodique que lithique.

La conjugaison de l'ensemble des résultats a permis une interprétation de l'évolution de la structure locale autour du chrome avec la composition du verre. En particulier, les résultats d'absorption X ont permis d'utiliser le modèle de valence de liaison, en lien avec les résultats d'absorption optique. Ce modèle offre un moyen d'expliquer la présence dominante du Cr^{3+} isolé par rapport au Cr^{3+} engagé dans des paires ou des clusters et la préférence du Cr^{3+} pour un environnement constitué d'alcalins plutôt que d'alcalino-terreux. Les modèles globaux sur la structure moyenne (basicité optique notamment) du verre n'ont par contre pas permis d'expliquer l'évolution de la structure locale autour du Cr^{3+} vue à travers ses propriétés spectroscopiques.

La sensibilité du chrome aux cations modificateurs de réseau peut être comprise dans le cadre du modèle de structure des verres dit du réseau aléatoire modifié (Greaves 1985). En effet, ce modèle stipule l'existence de domaines enrichis en cations. Le Cr^{3+} , s'il se trouve dans de tels domaines, est alors sensible à son voisinage immédiat (cations modificateurs) plutôt qu'à la structure moyenne du verre. Une telle approche permet donc d'expliquer la sensibilité du chrome à la nature des cations (alcalins ou alcalino-terreux) et sa faible sensibilité à leur concentration. L'association préférentielle du chrome avec les alcalins permet de penser que les cations modificateurs, au moins dans le voisinage du chrome, ne sont eux-mêmes pas répartis aléatoirement au sein des domaines ou canaux sus-définis. Les résultats de RMN (Lee et Stebbins 2003) dans les verres silicatés sodo-calciques (non dopés) montrent au contraire que le sodium et le calcium sont très bien mélangés. Le chrome arrange donc son environnement cationique afin que les charges soient compensées.

Si la diffusion des alcalins est suffisamment efficace au sein du verre, il est possible d'envisager d'autres hypothèses de localisation du chrome dans les verres silicatés, tout en restant dans le cadre du modèle du réseau aléatoire modifié. Le chrome pourrait se trouver au sein des domaines les plus polymérisés, à condition que des alcalins puissent y pénétrer afin de compenser la charge des oxygènes qui l'entourent. Cependant, une telle localisation dans les domaines polymérisés imposerait probablement des contraintes sur l'environnement du chrome, qui se traduiraient par une assez forte distorsion de son site moyen. Celle-ci n'est pas observée. Une troisième et dernière hypothèse serait que le chrome se situe à la limite des domaines les plus polymérisés et des domaines riches en cations. Mais dans ce cas, l'asymétrie de son environnement serait là aussi susceptible de se traduire par une disymétrie du site. Pour la même raison que précédemment, cette hypothèse paraît elle aussi moins probable que celle d'une localisation au sein des domaines cationiques.

Où qu'il se situe, le chrome arrange son environnement cationique afin que les charges soient compensées. Ce comportement est assez original, puisque d'autres éléments de transition tels le fer (Lefrère 2002) et le nickel (Galoisy et al. 2005) s'adaptent au contraire à la structure du verre en changeant de coordinence suivant la composition.

Au point de vue de la classification habituelle des cations dans les verres (I.1.3), le Cr^{3+} n'est pas un formateur de réseau. Il ne joue pas non plus le rôle d'élément modificateur, puisqu'il est très peu soluble dans la silice pure., autrement dit le système $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ n'est pas vitrifiable.

Le chrome, une sonde locale de la structure des verres silicatés ?

Après avoir mis en évidence la sensibilité du Cr^{3+} à la composition des verres silicatés, la question se pose de l'envisager comme une sonde de leur structure. Cette possibilité avait d'ailleurs déjà été entrevue (Rasheed et al. 1991a). Le grand nombre de systèmes étudiés ici et les informations structurales qui ont été obtenues permettent de reconsidérer plus largement et précisément cette question.

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, le chrome n'est pas réparti aléatoirement dans la structure des verres. Il offre une grande sensibilité de ses propriétés spectroscopiques à la nature des cations modificateurs du verre, qui pourrait s'expliquer par une localisation dans les domaines cationiques de la structure vitreuse. Le chrome, même à très faible concentration (inférieure à 0,05% en Cr_2O_3), ne sonde donc pas la structure moyenne du verre (à forte concentration, cette répartition non aléatoire autorise des rapprochements entre les atomes de chrome). Il est au contraire sensible à la structure locale. Parmi les différents paramètres spectroscopiques ou caractéristiques structurales qui ont été envisagés, l'intensité du champ cristallin Δ_o et la distance Cr-O sont les moins sensibles à la concentration en chrome. Comme la distance ne varie pas avec la composition, le champ cristallin est le paramètre le plus sensible à la nature des cations modificateurs du verre. A concentration constante en Cr, la largeur de bande permet de différencier les silicates d'alcalino-terreux des silicates d'alcalins ou silicates mixtes. Le paramètre de Racah et les « dips » évoluent, en plus, en fonction de l'alcalin.

Mais l'exemple des verres ternaires montre que le chrome ne constitue pas non plus une sonde des domaines cationiques des verres silicatés. En effet, il arrange son environnement (préférence pour les alcalins plutôt que les alcalino-terreux), qui n'est donc pas représentatif de la structure moyenne du verre ou même de celle des domaines cationiques.

Quelques perspectives de ce chapitre

Si le chrome (sous forme de Cr^{3+}) ne peut constituer une sonde locale de la structure des verres silicatés, la question se pose de sa sensibilité à la structure de verres formés à partir d'éléments différents. La structure des verres boratés est ainsi complètement différente de celle des verres silicatés, puisque les alcalins y jouent un rôle différent et ne sont pas répartis de la même manière (absence probable de domaines cationiques). Le comportement du chrome dans des verres à plusieurs formateurs de réseau (tels que les borosilicates) constitue une autre problématique intéressante. La structure de ces verres est en effet assez complexe (et très variable avec la composition) et la question se pose de la sensibilité du chrome aux différents formateurs de réseau (et non plus seulement aux modificateurs). Autrement dit, le chrome peut-il constituer une sonde du réseau ? Cette problématique sera considérée dans le chapitre suivant.

Sur un autre plan, l'étude de l'évolution des propriétés spectroscopiques avec la température offre des perspectives supplémentaires pour la compréhension de la structure locale du chrome dans les verres silicatés. L'évolution de la largeur de bande, par exemple, permet de déterminer la proportion de désordre inhomogène. La variation du champ cristallin avec la température fait le lien entre la structure locale et deux propriétés du verre visibles macroscopiquement, la couleur et la dilatation thermique. Cette étude sera menée dans le dernier chapitre.

Chapitre V. Evolution de la structure locale autour du Cr^{3+} dans les verres à plusieurs formateurs de réseau. Exemple des borosilicates.

Il a été démontré que le chrome (III) était sensible à la nature des cations modificateurs dans les verres silicatés mais qu'il ne pouvait pas constituer une sonde locale représentative de la structure de ces verres. La question se pose de sa sensibilité à la nature des cations formateurs de réseau à la structure des verres qu'ils permettent de constituer. Le cas des verres à plusieurs formateurs de réseau constitue une problématique particulièrement intéressante. En effet dans ces verres, au-delà de la compréhension des modifications du réseau induites par le changement du formateur, un enjeu supplémentaire y est d'appréhender le mélange des formateurs.

Le choix s'est porté sur les verres borosilicatés, qui offrent la possibilité d'une comparaison directe avec les verres silicatés précédemment étudiés et un intérêt technologique majeur. De plus, certaines compositions (à faible taux d'alcalin) sont caractérisées par l'apparition d'un phénomène de non miscibilité. Malgré des études directes par RMN et indirectes par les propriétés optiques de terres rares notamment, la structure de ces verres demeure mal comprise.

Avant de se pencher sur les verres borosilicatés, l'analyse de verres boratés au Cr permettra d'étudier le comportement de cet élément dans une matrice constituée par le bore, l'autre formateur de réseau des borosilicates (en-dehors du silicium). La structure des verres boratés de sodium est fort différente de celle des verres silicatés, en lien avec l'existence d'une « anomalie du bore » dans leurs propriétés.

V.1. Insertion du Cr^{3+} dans les verres boratés sodiques

V.1.1. Problématique

Bien que ne présentant pas directement d'applications industrielles à cause de leur faible durabilité chimique, les verres boratés sont étudiés en tant que système modèle de verres d'oxydes, notamment dans la perspective de la compréhension des verres borosilicatés (qui présentent eux des applications importantes, V.2).

Structure et propriétés des verres de borate alcalin

A la différence des verres silicatés dont les propriétés varient de manière monotone avec la teneur en oxyde alcalin M_2O , les borates montrent des propriétés qui présentent des extrema en fonction de la teneur en M_2O . Ainsi, un maximum de température de transition vitreuse est mesuré vers 30 % de M_2O , un maximum de densité se produit vers 35 %, un maximum de viscosité a lieu vers 25 % et un minimum d'expansion thermique apparaît à 20 %. L'ensemble de ces anomalies a été regroupé sous le terme générique « d'anomalie du bore » et a été mis en relation avec la structure de ces verres.

Ainsi, deux unités de base bien distinctes forment le réseau : le triangle BO_3 (avec éventuellement des oxygènes non pontant) et le tétraèdre BO_4 . On décrira donc la structure des systèmes boratés alcalins par la proportion de B en coordinence 4 ($^{[4]}\text{B}$), notée usuellement N_4 et la quantité d'oxygènes non pontants (ONP) sur les unités triangulaires.

Lorsque l'on introduit des oxydes d'alcalins dans B_2O_3 , des unités BO_4 apparaissent. Une loi stoechiométrique donne alors la proportion de $^{[4]}\text{B}$ en fonction de la proportion d'oxyde d'alcalin (notée x). Cette loi s'écrit $N_4 = x/(1-x)$ et suppose qu'aucun ONP n'est formé. En réalité (Figure V-1), à partir de $x = 0,3$ environ, des ONP apparaissent sur les triangles BO_3 (appelés alors unités métaborates), et la valeur de N_4 mesurée (par RMN du ^{11}B) est inférieure à celle prédite par la loi ($R=x/(1-x)$).

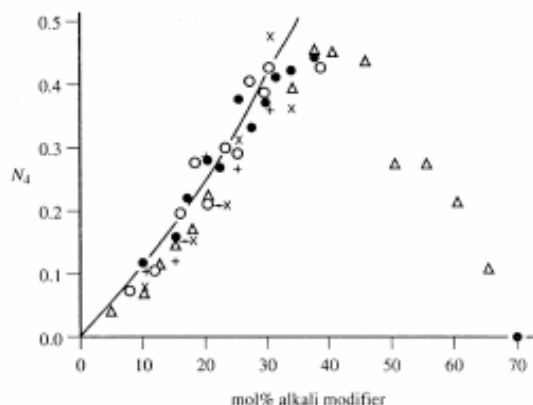


Fig. 14. The fraction N_4 of boron atoms in BO_4 configurations in alkali borate glasses plotted against the molar percentage of alkali oxide: ●, Na_2O ; ○, K_2O ; △, Li_2O ; +, Rb_2O ; ×, Cs_2O .

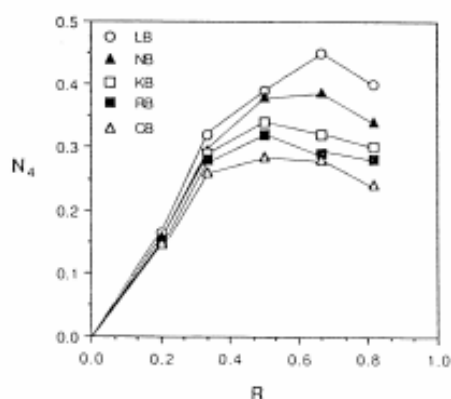


Fig. 15. N_4 as a function of R for alkali borate glasses. LB, lithium borate; NB, sodium borate, etc.; $R = \text{mol\% alkali oxide/mol\% boron oxide}$.

Figure V-1 (A gauche) Fraction N_4 des atomes de bore en configuration BO_4 dans les verres boratés, en fonction du pourcentage molaire d'oxyde d'alcalin. (à droite) N_4 en fonction de R . D'après (Bray 1999).

Un équilibre est alors en jeu entre la formation d'unités BO_4 et celle d'unités BO_3 avec ONP, que l'on peut traduire ainsi :



On constate l'existence d'unités superstructurales dans les verres boratés. Ainsi, le pic Raman fin et intense à 808 cm^{-1} est caractéristique des anneaux boroxols. Mais les unités BO_4 contribuent aussi aux unités superstructurales, du moins jusqu'à $x = 0,3$. On observe une réticulation tridimensionnelle du réseau qui explique l'augmentation considérable de la viscosité (6 ordres de grandeur entre $x = 0$ et $x = 0,25$). L'augmentation de N_4 permet aussi d'expliquer l'augmentation de T_g . Au-delà de $x = 0,3$, des unités BO_4 et métaborates isolées font leur apparition, dans un réseau qui se dépolymérise. A $x = 0,5$, les anneaux ont disparu et des unités portant 2 ou 3 ONP apparaissent.

Ces résultats structuraux sont issus de données de RMN du ^{11}B . La structure des borates n'a encore fait l'objet que de quelques simulations numériques. Récemment (Ferlat et al. 2008), des simulations ab initio dans B_2O_3 amorphe paraissent avoir définitivement établi la proportion d'anneaux boroxols à une teneur élevée (environ 75 %), apportant probablement un point final à une controverse sur leur proportion. Les modèles présentés ici représentent donc la vision actuelle sur les borates mais sont susceptibles d'être partiellement remis en question par de nouveaux résultats expérimentaux ou issus de simulations numériques.

Structure locale et incorporation d'éléments sondes

La structure locale des borates a aussi été étudiée par l'intermédiaire d'ions sondes. Ainsi, l'utilisation du plomb et du thallium a permis de mettre en évidence la différence entre la basicité optique moyenne (vue par Pb^{2+}) et le mélange de sites de haute et de basse basicité dans lesquels s'insère Tl^+ . Plus généralement, deux types de sites de haute et de basse basicité ont été également mis en évidence pour les cations majoritaires des verres boratés (sodium ou baryum par exemple) (Duffy et Harris 1997).

L'environnement des terres rares a également été étudié dans les verres boratés. Ainsi, les propriétés spectroscopiques du néodyme (Nd^{3+}) montrent une grande sensibilité aux changements structuraux engendrés par la modification de la proportion de sodium dans un verre binaire (Gatterer et al. 1994). Ces modifications structurales se traduisent par une augmentation de la covalence de la liaison Nd-O lorsque le taux de sodium augmente (création d'unités BO_4). L'évolution de la largeur des bandes est expliquée par une réduction du désordre (variété des sites du Nd^{3+}) au-delà de 25 % de Na_2O , en compétition avec une augmentation de l'intensité du champ cristallin. La réduction du désordre est liée à la plus grande disponibilité des oxygènes non pontants : elle s'effectue quand leur nombre devient comparable à celui des Nd^{3+} . Au sujet de l'euprium, des études spectroscopiques (Lavin et al. 2003) ont montré dans un verre de diborate de calcium son association préférentielle avec des oxygènes pontants et non pontants appartenant à des unités BO_3 . Celles-ci constituent en effet des triangles plus flexibles que les tétraèdres BO_4 , ce qui permet à l' Eu^{3+} de stabiliser son environnement et d'atteindre la neutralité de charge avec une coordinence de 8.

En ce qui concerne l'incorporation des éléments de transition dans les borates, quelques grandes tendances ont été très tôt relevées (Bamford 1962). L'intensité du champ cristallin est ainsi plus élevée dans les borates que dans les silicates, ce qui s'expliquerait par une polarisation plus grande des ligands oxygènes. Les éléments de transition sont plus oxydés dans les verres boratés que les verres silicatés, à atmosphère de synthèse équivalente. Les positions et intensités des bandes d'absorption optique sont très peu modifiées quand le taux de Na_2O varie en dessous de 17 %. Au-delà, la position est décalée vers les basses énergies et l'intensité augmente. Cet effet s'explique en partie par une augmentation de la proportion des ions dans les états de valence plus élevée, mais aussi par une diminution du champ cristallin qui serait liée à une augmentation de la distance (moyenne) B-O et à une diminution du moment dipolaire induit par la polarisation des oxygènes.

Plus récemment, un comportement particulier de certains éléments de transition (à un degré d'oxydation donné) a été relevé dans les verres boratés, notamment à basse teneur en alcalin (de l'ordre de 10 %). Ainsi, la répartition du nickel, du cobalt et du zinc se fait-elle de manière inhomogène (Galoisy et al. 2001). Des domaines nanométriques très ordonnés à trois dimensions ont par exemple été mis en évidence pour le nickel (Galoisy et al. 2003). A plus forte teneur en alcalin (vers 27-30 % en M_2O), un changement de coordinence est observé pour le nickel (II) : passage de la coordinence octaédrique à la coordinence tétraédrique.

La bibliographie est assez pauvre en ce qui concerne le dopage de verres boratés par du chrome. Elle concerne tant le chrome (VI) que le chrome (III). Les deux degrés d'oxydation sont d'ailleurs le plus souvent coexistants. Au point de vue du Cr^{VI} , une concentration seuil en alcalin et/ou alcalino-terreux a été relevée (Paul et Douglas 1967 ; Paul et Douglas 1968), au-dessous de laquelle le Cr^{VI} serait en groupement « borochromate » et au-delà de laquelle il serait en groupe chromate $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (comme dans les verres silicatés). Cette concentration seuil, déterminée par l'évolution du rapport de l'intensité des deux bandes d'absorption dans l'UV, diminue quand le verre devient plus basique.

A notre connaissance, seuls trois articles présentent des résultats au sujet de la structure locale autour du Cr^{III} dans les verres boratés. L'étude la plus complète a été réalisée par Paul et Upreti (1975) par RPE et absorption optique sur une série de verres boratés sodiques, à différentes concentrations en sodium et chrome (0,02 à 2 % Cr_2O_3). Les résultats ne dépendent pas de la concentration en chrome. Selon les auteurs, la RPE indique pour le Cr^{III} un site octaédrique légèrement distordu pour un taux de Na_2O supérieur ou égal à 17 % et un site parfaitement régulier en-dessous, alors que les spectres optiques sont interprétés dans tous les cas comme correspondant à un site octaédrique légèrement distordu. Le résultat le plus marquant est la très forte diminution du champ cristallin à concentration croissante en sodium. Ainsi, Δ_0 diminue de 760 cm^{-1} pour un taux de Na_2O augmentant de 11 à 33 %. Mais cette évolution n'est guère compatible avec les deux valeurs indiquées précédemment par Tischer (1968) dans des verres boratés fortement sodiques (les spectres ne sont pas publiés mais l'auteur signale que le chrome est partiellement oxydé sous forme de Cr^{VI}). De plus, Paul et Upreti ne semblent tenir aucun compte dans leur analyse de l'oxydation partielle du chrome dans les échantillons, pourtant manifeste sur les spectres d'absorption optique et de RPE, ni de la présence de cristaux dans certains échantillons (à moins de 17 % de Na_2O). Malgré l'oxydation de plus en plus importante des verres boratés à taux de sodium croissant, Bamford (1962) indiquait déjà une diminution forte du champ cristallin (de $16\,700\text{ cm}^{-1}$ pour 15 % Na_2O à $16\,100\text{ cm}^{-1}$ pour 31 %), qu'il croyait pouvoir relier à l'augmentation de la distance B-O. Cette diminution semble qualitativement en accord avec Paul et Upreti. Mais, en-dehors du problème récurrent de l'oxydation partielle du chrome, les valeurs de Δ_0 de Bamford issues d'un relevé de la position apparente de la bande de champ cristallin diffèrent d'autant plus de celles qui seraient issues d'un ajustement qu'un fond de diffusion important est visible sur les spectres.

La maigre bibliographie disponible sur les verres boratés au chrome indique donc deux évolutions différentes des propriétés spectroscopiques du chrome avec la teneur en alcalin, suivant son degré d'oxydation. L'existence d'une concentration seuil pour le chrome VI paraît en relation directe avec les modifications générales de la structure et des propriétés des verres boratés (ce qui a été appelé « l'anomalie du bore »). Ces modifications se traduisent également par des concentrations seuils pour l'évolution de la structure locale d'autres éléments de transition mais aussi d'autres cations tels que les compensateurs de charge et les terres rares. La variation du champ cristallin du chrome (III) mise en évidence par Paul et Upreti est tout à fait différente : elle est monotone. Ce comportement est également très différent de celui qui a été mis en évidence dans les verres silicatés (IV.3.1). Si elle se confirmait, l'évolution forte de Δ_0

avec la teneur en alcalin des verres boratés binaires pourrait être expliquée par d'autres informations sur la structure locale autour du chrome.

V.1.2. Systèmes étudiés

Six systèmes de verres boratés sodiques ont été synthétisés, avec une proportion nominale de Na_2O allant de 10 à 40 %. Il s'est avéré difficile d'incorporer le Cr dans les verres à faible teneur en Na_2O , ce qui explique que les concentrations en Cr soient beaucoup plus faibles dans ceux-ci (Tableau V-1). Dans la mesure du possible, des teneurs supérieures ont été préférées dans les autres verres, afin d'améliorer le rapport signal (absorption) sur bruit. L'étude par spectroscopie d'absorption optique d'échantillons ne contenant que du chrome sous forme de Cr^{III} (sans présence de Cr^{VI}) a permis de préciser les résultats originaux mais sujets à caution qui existent dans la littérature. L'interprétation est couplée avec celle des résultats issus de la spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) effectuée sur trois verres. L'éventail des compositions (10 à 40 % de Na_2O) permet de couvrir les principales modifications structurales des borates.

V.1.3. Résultats de spectroscopie d'absorption optique

Première description

Les spectres optiques des verres boratés sont constitués de deux bandes principales situées dans le domaine du visible, comme pour les verres silicatés (IV.1.1). Elles définissent également une fenêtre de transmission dans le vert. Toutefois, leur décalage vers les hautes énergies modifie la coloration : le vert est plus profond. D'un point de vue structural, le chrome (III) dans les verres boratés est donc également situé en site octaédrique.

Les deux bandes principales sont plus larges que dans les verres de silicate d'alcalin. Une structure additionnelle est discernable sur le côté basse énergie de la bande de champ cristallin. Elle est beaucoup moins intense que dans les verres silicatés.

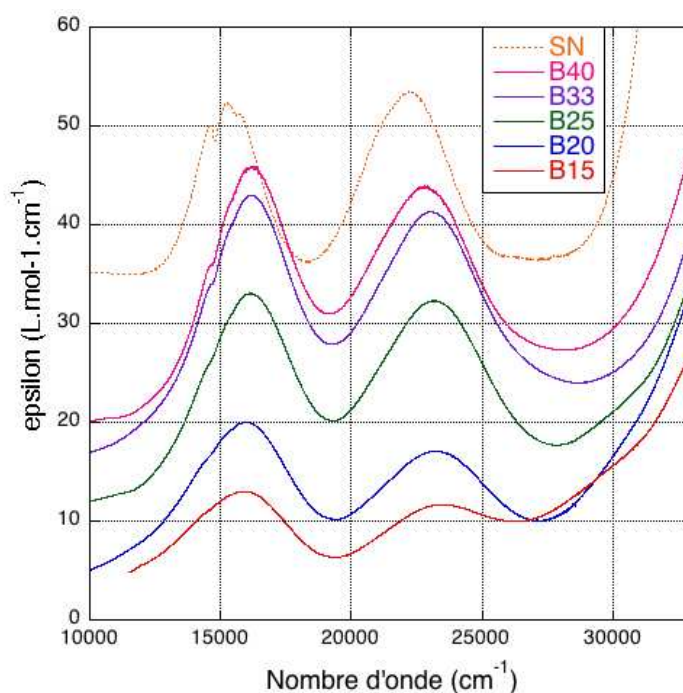


Figure V-2 Spectres d'absorption optique des verres boratés sodiques. Un décalage constant de 5 $\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est appliqué en ordonné. Le spectre du verre silicaté sodique de référence est reporté en pointillés, à fin de comparaison.

Evolution du champ cristallin et du paramètre de Racah

L'ajustement est très bien réalisé par deux fonctions gaussiennes, comme dans les verres silicatés. La variation des paramètres spectroscopiques avec la concentration en sodium n'est pas uniforme (Tableau V-1).

	% mol Cr_2O_3	Δ_0 (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
B10	0,07	$15\,700 \pm 200$	$4\,000 \pm 200$	770 ± 30	n. d.
B15	0,23	$15\,500 \pm 100$	$4\,300 \pm 200$	840 ± 40	13 ± 1
B20	0,32	$15\,770 \pm 70$	$4\,200 \pm 200$	760 ± 10	15 ± 2
B25	0,46	$15\,950 \pm 50$	$3\,900 \pm 100$	720 ± 10	23 ± 4
B33	0,425	$16\,060 \pm 50$	$3\,900 \pm 100$	700 ± 10	28 ± 2
B40	0,50	$16\,080 \pm 50$	$3\,650 \pm 70$	670 ± 30	26 ± 4
B34*	2 (nominal)	16 200	3 160	n. i.	18
B50*	2 (nominal)	16 040	3 160	n. i.	16
SN05	0,457	$15\,310 \pm 50$	$2\,940 \pm 70$	670 ± 30	n. d.

Tableau V-1 Paramètres spectroscopiques des verres boratés alcalins. n. d. : non déterminé ; n. i. : non indiqué ; * Tischer (1968).

Le champ cristallin dans tous les verres boratés sodiques étudiés est supérieur à celui qui est rencontré dans les verres silicatés, en accord avec les résultats précédents (Bamford 1962 ; Tischer 1968 ; Andrews et al. 1981). Ainsi, à concentration égale en oxyde de sodium et même teneur en chrome, le champ cristallin augmente de 640 cm^{-1} (à 25 % de Na_2O) et même 730 cm^{-1} (à 33 % de Na_2O).

Le champ cristallin augmente de $15\,700$ à $16\,080\text{ cm}^{-1}$ entre le verre à 10 % et le verre à 40 % de Na_2O , en passant probablement par un minimum à $15\,500\text{ cm}^{-1}$, soit une amplitude maximale de variation de 580 cm^{-1} sur toutes les compositions. L'ampleur de la variation est donc comparable à celle qui est observée dans les verres silicatés (IV.3.1), mais si dans ce cas elle correspond à un changement de la nature du cation modificateur, elle est ici reliée à la seule variation de sa concentration.

A notre connaissance, seuls deux ou trois articles présentent des résultats au sujet de la spectroscopie du Cr^{III} dans les verres boratés. L'évolution du champ cristallin avec la concentration en cation modificateur mise en évidence ici est en totale contradiction avec celle proposée par certains auteurs (Paul et Upreti 1975). D'après ceux-ci en effet, Δ_0 diminue de $16\,260\text{ cm}^{-1}$ à $15\,500\text{ cm}^{-1}$ pour un taux de Na_2O augmentant de 11 à 33 % (Figure V-3). En revanche, l'évolution dégagée ici n'est pas contredite par des résultats plus anciens (Tischer 1968), qui indiquaient des valeurs élevées de Δ_0 dans des verres à forte concentration de sodium. Le hiatus entre ces différentes valeurs est probablement expliqué par une forte oxydation du chrome dans les échantillons, patente sur les spectres d'absorption optique présenté par Paul et Upreti et mentionnée par Tischer. Bamford (1962) avait indiqué qu'elle était plus importante à forte concentration en sodium. Il est donc probable que l'évolution des propriétés spectroscopiques interprétée par Paul et Upreti comme consécutive à une diminution de Δ_0 est bien plutôt la marque de l'oxydation croissante du chrome. Par ailleurs, Paul et Upreti signalent que certains des échantillons à 2 % de Cr_2O_3 (et à faible teneur en sodium) comportent des cristaux. Cette observation est corroborée par la faible solubilité du chrome constatée ici dans les verres B10 et B15. Or la présence de cristaux entraîne probablement un phénomène de diffusion qui augmente l'incertitude sur les paramètres extraits des spectres d'absorption.

Les valeurs de champ cristallin obtenues ici permettent donc de tracer une évolution avec la composition radicalement différente de celle qui avait été obtenu précédemment par

certain auteurs (Paul et Upreti 1975) ou de rééchelonner et surtout compléter les résultats d'autres auteurs (Tischer 1968).

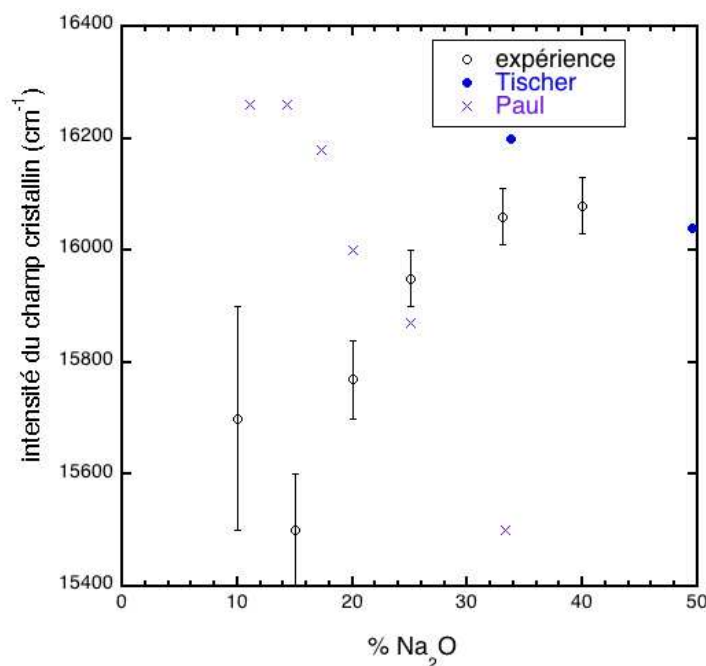


Figure V-3 Evolution du champ cristallin avec la teneur en Na_2O dans les verres boratés binaires et comparaison aux données bibliographiques (Tischer 1968 ; Paul et Upreti 1975). Les valeurs de Bamford (1962), qui correspondent simplement à la position apparente de la bande de champ cristallin, n'ont pas été retenues.

Le paramètre de Racah B diminue de 14 % entre le verre B10 et le verre B40, en passant par un maximum pour le verre B15. Cette forte amplitude de variation de B indique une forte variation de la covalence des liaisons Cr-O en fonction des modifications de la structure des verres boratés. Ainsi, la covalence augmente fortement à partir du verre B15, au fur et à mesure de l'introduction de sodium dans le verre. La littérature ne fournit, à notre connaissance, aucune référence de valeurs du paramètre de Racah.

Largeur de bande et intensité

La largeur de bande diminue de 4 000 à 3 650 cm^{-1} sur la gamme considérée de concentration en sodium, en passant par un maximum à 4 300 cm^{-1} dans les verres à 15 et 20 % de Na_2O . Cette largeur est supérieure à celle rencontrée dans les verres silicatés, sauf les verres binaires d'alcalino-terreux. La différence a été attribuée à un désordre inhomogène différent dans les verres boratés (Andrews et al. 1981). Le rapport des largeurs des deux bandes principales d'absorption est le plus proche de 1 dans les systèmes les plus désordonnés (B15 et B20). Dans les systèmes les moins désordonnés (B33 et B40), il monte à 1,3. Cette observation est conforme aux évolutions déjà dégagées dans les silicates. Le désordre se manifeste principalement par un élargissement de la bande à basse énergie. En revanche, la largeur de la bande à haute énergie ne varie quasiment pas.

L'intensité (coefficient d'extinction molaire ϵ) augmente de manière monotone entre les verres à 15 et 33 % de Na_2O (la diminution pour le verre B40 n'est pas significative, étant donné l'intervalle d'incertitude). L'augmentation de ϵ tend à indiquer une augmentation continue de la distorsion du site au fur et à mesure de l'introduction du sodium. Or, dans le même temps la largeur ne varie pas de manière monotone. En particulier, sa diminution à partir de 15 ou 20 % de Na_2O , suppose une diminution du désordre conjointe à l'augmentation de ϵ et

implique donc une forte réduction de la distribution de site. L'augmentation de ε peut aussi correspondre à une modification de couplages magnétiques. Les valeurs de ε sont nettement supérieures à celles déterminées par Tischer (1968), dont les résultats paraissent entachés d'une forte incertitude liée à la présence de Cr^{VI} et à la concentration nominale élevée et non vérifiée en chrome.

Structures additionnelles aux bandes principales

Les structures additionnelles obtenues par soustraction du fond gaussien sont moins intenses dans les verres boratés que dans les verres silicatés (Figure IV-1 et Figure V-4).

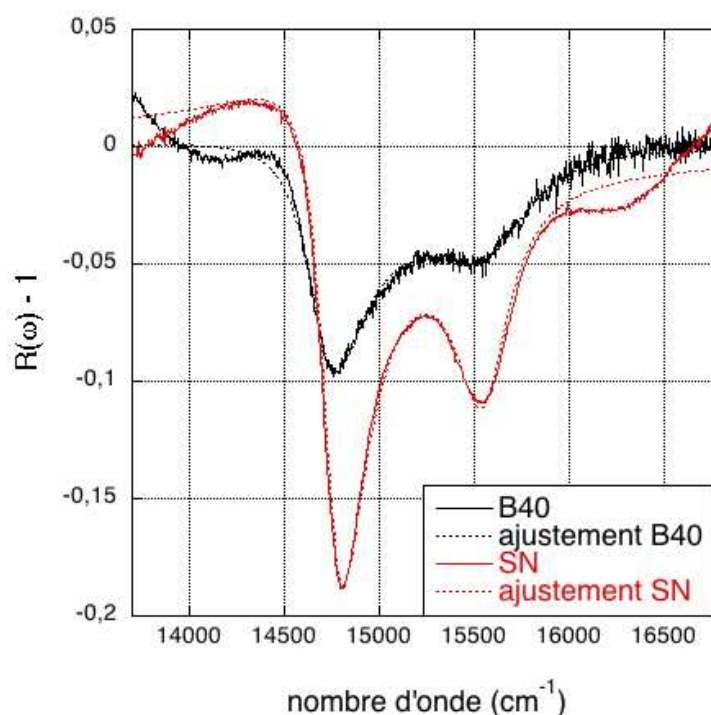


Figure V-4 Structures additionnelles au spectre d'absorption optique du verre boraté B40 : profil de la fonction $R(\omega)$ et son ajustement. Le verre silicaté SN est reproduit à fin de comparaison.

Leur extraction montre que ces structures additionnelles sont bien constituées de deux « dips », comme dans les verres silicatés (IV.2.1). Elles sont moins intenses et plus larges, ce que laissait voir la figure comparative de Lempicki et al. (1980). Des paramètres physiques (Tableau V-2) sont obtenus à partir de leur ajustement par une fonction du type proposé par Lempicki et al. (ces auteurs avaient préféré quantifier les dips seulement dans les verres où ils étaient les plus intenses). En raison de la moindre qualité des spectres optiques et de la difficulté d'extraire les structures additionnelles, aucun ajustement n'est proposé pour les verres aux plus faibles teneurs en sodium.

Les structures additionnelles (« dips ») dans les verres boratés sodiques sont caractérisées par leur très faible intensité au regard de celles des verres silicatés sodiques (à concentration en chrome égale). La diminution du facteur ρ^2 dans les verres boratés (d'un facteur 2 à 4 suivant la teneur en sodium) affecte en premier lieu la structure associée au niveau ^2E (structure à plus basse énergie). Le facteur γ augmente d'un facteur 2 environ pour les deux dips. Cette forte augmentation correspond à un élargissement (étalement) des creux d'interférence. La position en énergie du premier dip (ω_1) augmente avec la proportion de sodium, jusqu'à rejoindre la valeur obtenue dans les verres silicatés.

	ρ^2_1	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ^2_2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
B20	0,029	-0,17	280	14670 ; 19,1	0,018	0,50	420	15530 ; 20,2	20,5
B25	0,059	-0,15	280	14680 ; 20,4	0,034	0,27	420	15530 ; 21,6	22,2
B33	0,072	-0,3	210	14720 ; 21,0	0,034	0,27	330	15600 ; 22,3	22,9
B40	0,086	-0,26	180	14720 ; 22,0	0,037	0,2	310	15590 ; 23,3	24
SN05	0,14	-0,29	140	14740 ; 22,0	0,05	0,1	160	15530 ; 23,2	22,9
SN33	0,13	-0,21	140	14730 ; 22,0	0,048	0,31	170	15550 ; 23,2	22,9

Tableau V-2 Paramètres d'ajustement des structures additionnelles à la bande de champ cristallin des verres de borate de sodium, selon le modèle de Lempicki (1980). Les verres silicatés sont rappelés pour référence. Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres paramètres (ρ^2 et q) sont sans unité.

Les résultats obtenus sur les dips dans les verres boratés permettent donc de confirmer l'interprétation des spectres obtenus dans les verres silicatés et d'élargir les évolutions qui avaient déjà été constatées à d'autres systèmes vitreux. Ainsi, la faible intensité des dips s'explique tant par leur position relative par rapport à la bande de champ cristallin que par la largeur de la bande principale d'absorption. D'une part, la seule valeur absolue du champ cristallin n'explique pas la faible intensité des dips dans les verres boratés. En effet, si Δ_0 est plus grand, B l'est également donc Δ_0/B est du même ordre. En revanche, la position relative (normalisée à B) des niveaux est un élément d'explication de cette faible intensité. En effet, l'écart entre les niveaux ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{T}_2$ (soit entre ω_1/B et Δ_0/B) est plus grand que dans les verres silicatés sodiques. D'autre part, la faible intensité des structures additionnelles est à nouveau liée à une forte largeur de la bande principale. L'augmentation de l'intensité avec la proportion de sodium a d'ailleurs comme corollaire la diminution de la largeur de bande (Tableau V-1).

L'intensité des dips associés au niveau ${}^2\text{E}$ dans les verres boratés sodiques est aussi faible que dans les verres de silicate d'alcalino-terreux (Tableau IV-15). Par contre, la baisse d'intensité par rapport aux verres de silicate d'alcalin affecte beaucoup moins le niveau ${}^2\text{T}_2$, alors que les deux niveaux étaient touchés de manière similaire dans les silicates d'alcalino-terreux. De plus, un élargissement important est constaté dans les verres boratés (paramètre γ), alors qu'il était faible ou nul dans les silicates d'alcalino-terreux.

La comparaison du spectre du verre de borate de lithium de Lempicki et al. (1980) avec les spectres des borates de sodium présentés ici permet de penser qu'il existe dans les verres boratés un effet du cation modificateur sur l'intensité des structures additionnelles (tout comme dans les verres silicatés). En effet, pour une même teneur en élément modificateur, la position relative voire l'intensité du dip est modifiée. Ainsi, d'après la position du dip par rapport au sommet de la bande principale, le champ cristallin est supérieur dans le borate de lithium (33 % de Li_2O) par rapport au verre B33. L'écart entre les positions ω_1/B et Δ_0/B dans le diagramme de Tanabe-Sugano serait alors très important, ce qui expliquerait la faible intensité du dip par rapport au verre boraté sodique. Toutefois, une autre publication des mêmes auteurs (Andrews et al. 1981) indique au contraire une valeur de Δ_0 très faible ($15\,530\text{ cm}^{-1}$) et qui augmenterait par substitution par du sodium ou potassium. L'écart entre les positions relatives Δ_0/B serait donc au contraire inférieur à celui de B33. Mais la valeur indiquée de Δ_0 n'est pas compatible avec le spectre précédent (Lempicki et al. 1980). En tout état de cause, il est actuellement difficile de conclure sur la sensibilité des dips à la nature de l'alcalin dans les verres boratés.

Conclusion sur les propriétés d'absorption optique des verres de borate de sodium

Les résultats mis en évidence dans cette partie montrent une grande sensibilité des paramètres spectroscopiques du Cr^{3+} à la composition des verres boratés binaires sodiques.

L'absorption X va donner davantage d'informations sur l'origine structurale de ces modifications.

V.1.4. Absorption X

Les verres B20, B25 et B33 ont été étudiés par absorption X. Aucune référence n'existant, à notre connaissance, en absorption X sur le chrome dans les verres borosilicatés, les informations obtenues ici sont tout à fait originales.

XANES

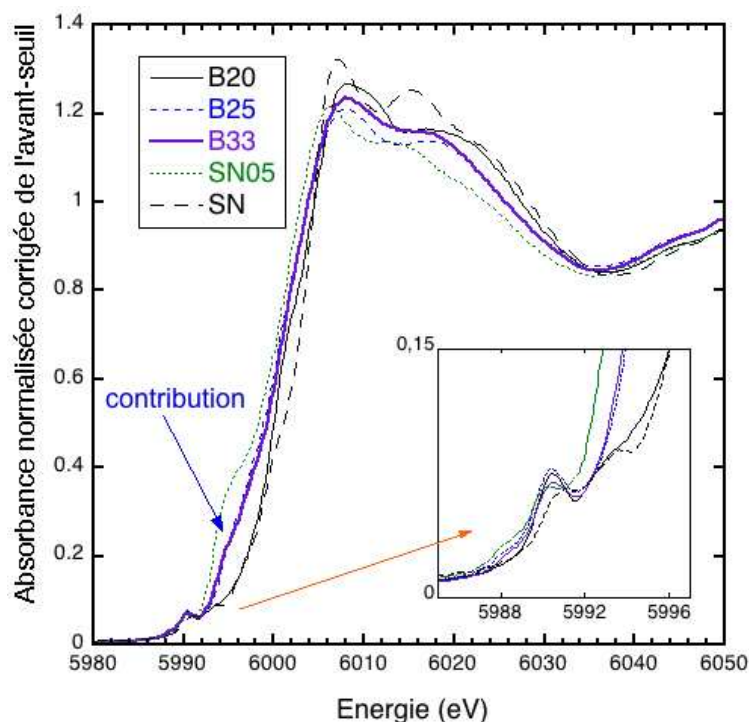


Figure V-5 Spectres XANES (normalisés) des verres boratés et comparaison à des verres silicatés et à $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Le spectre XANES de tous les verres boratés considérés (Figure V-5) correspond à un environnement octaédrique peu distordu, comme dans les verres silicatés. Le détail des structures du seuil distingue néanmoins ces spectres de ceux obtenus sur les verres silicatés (Figure IV-15). En particulier, une contribution originale vers 5995 eV est présente dans les verres B25 et B33 (par opposition au verre B20). Cette contribution est nettement moins intense que dans les verres silicatés sodiques à forte teneur en chrome (verre SN05 par exemple).

EXAFS

L'enveloppe du spectre EXAFS (Figure V-6 à gauche) des verres boratés se distingue de celle du verre silicaté de référence (verre SN) par une décroissance monotone de son amplitude entre 4 et 15 $\text{\AA}^{-1}$. Cette enveloppe est typique de la diffusion par un élément léger tel que l'oxygène. De manière générale, le signal EXAFS est constitué essentiellement d'une seule oscillation. Par conséquent, la transformée de Fourier (TF) des spectres EXAFS des verres boratés montre essentiellement un premier pic correspondant à la première couche d'oxygène autour du chrome (Figure V-6 à droite). Les pics secondaires sont très faibles, y compris par rapport à ceux du verre silicaté sodique faiblement concentré en chrome (verre SN).

L'amplitude un peu plus forte du signal EXAFS du verre B33 par rapport au verre B25 se traduit par un premier pic un peu plus intense et correspond à un désordre plus faible (d'après l'équation de l'EXAFS, II.5.2).

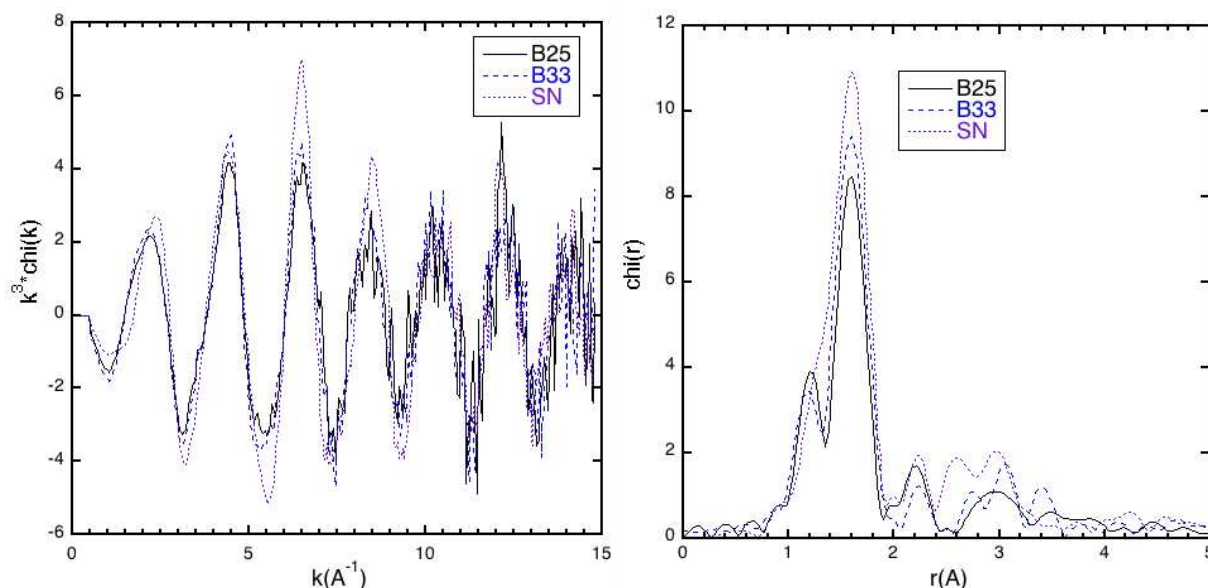


Figure V-6 Spectres EXAFS (à gauche) des verres à 25 et 33% de Na_2O . Comparaison avec un verre de silicate de sodium (SN). TF des spectres EXAFS (à droite) des verres B25 et B33 (entre 2,7 et 14 $\text{\AA}^{-1}$) et SN (entre 2,7 et 14,3 $\text{\AA}^{-1}$).

L'ajustement de la première couche (Tableau V-3) a été mené sur le signal EXAFS total (un ajustement sur la TF entre 1 et 2,2 $\text{\AA}$ donne des valeurs des paramètres identiques, à l'incertitude près).

	N	R ($\text{\AA}$)	σ^2 ($\text{\AA}^2$)	ΔE_0 (eV)	R_{bkg} ($\text{\AA}$)	Δk ($\text{\AA}^{-1}$)	R_{stat}
B20	6	1,98	0,0048	1,2	1,1	2,7-13	0,289
B25	6	1,99	0,0078	-1,6	1,1	2,7-14	0,334
B33	6	1,99	0,0060	-0,8	1,1	2,7-14	0,203

Tableau V-3 Paramètres issus de l'ajustement des spectres EXAFS de verres boratés sodiques. Le nombre de voisins oxygènes a été fixé à 6. L'incertitude sur la distance R est de 0,01 $\text{\AA}$.

La distance des premiers voisins d'oxygène correspond sans ambiguïté à un site octaédrique, par comparaison à des cristaux notamment. La symétrie octaédrique a déjà été démontrée par spectroscopie d'absorption optique et XANES. Le nombre de voisins a donc été fixé à 6 dans les ajustements des spectres EXAFS. Cette première couche est peu distordue puisque les meilleurs ajustements sont obtenus avec une seule couche d'oxygènes (une seule distance). La distance Cr-O est constante pour ces trois systèmes (1,98 à 1,99 $\text{\AA}$), à l'incertitude de l'EXAFS près. Elle est donc identique à celle déterminée dans les verres silicatés (IV.1.2). Le facteur de Debye-Waller est de l'ordre de grandeur de celui mesuré dans les verres silicatés sodiques (0). Il est maximal pour le verre à 25 % d'oxyde de sodium. Le verre à 20 % en présente la valeur la plus faible. Pour tous les verres boratés, tout comme pour les verres silicatés, l'ajout d'un cumulant d'ordre trois (déterminé à 0,000072 $\text{\AA}^3$ pour le verre B33) n'améliore pas de manière significative la qualité de l'ajustement et ne modifie pas la valeur déterminée pour les paramètres principaux (distance, nombre de voisins, facteur de Debye-

Waller). L'approximation harmonique reste bonne à température ambiante dans les verres boratés.

Plusieurs tentatives ont été menées pour extraire des informations des données correspondant aux structures à $R > 2 \text{ \AA}$. Tout comme dans les silicates (IV.1.2 par exemple), aucun second voisin (en particulier de Cr) n'a pu être identifié par des ajustements incluant les pics vers 2-3,5 $\text{\AA}$ (position apparente).

Aucune référence n'existe, à notre connaissance, en EXAFS (ou XANES) sur le chrome dans les verres boratés. Les informations structurales obtenues ici sont donc tout à fait originales.

V.1.5. RPE

Dans les verres silicatés (IV.2.3), la RPE a permis de mettre en évidence des interactions magnétiques dans des verres silicatés sodiques présentant un épaulement du seuil XANES. La présence d'un épaulement moins intense dans les spectres XANES des verres boratés sodiques de même concentration en chrome conduit à rechercher l'existence d'interactions magnétiques par RPE.

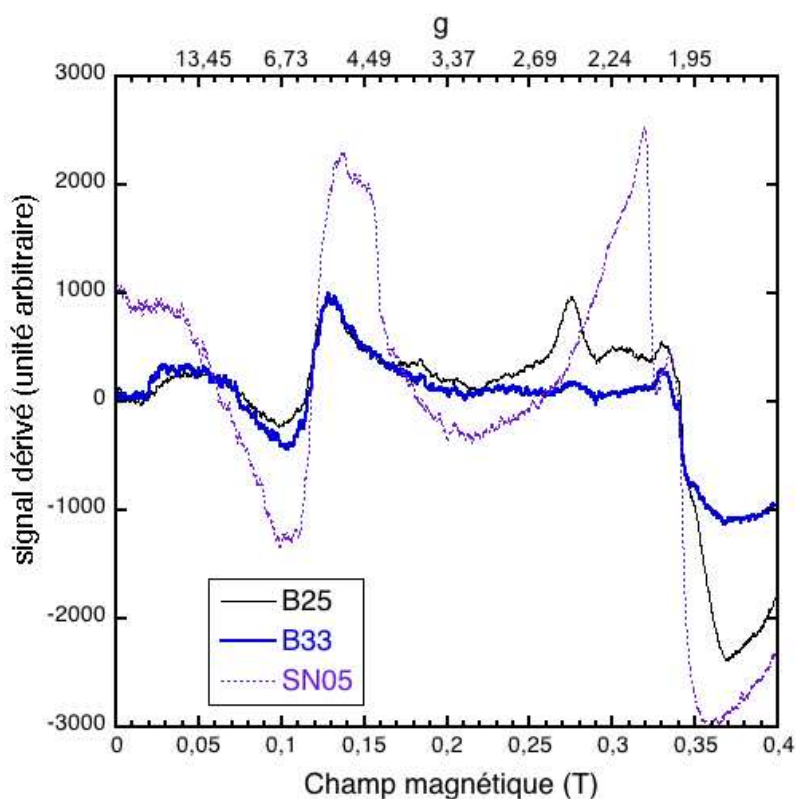


Figure V-7 Spectres de RPE de verres boratés sodiques. Les verres silicatés sodiques sont reportés pour comparaison (Figure IV-11). $P_{\text{micro-ondes}}$: 63mW ; A_{modu} : 5G ; t_{acq} : 82ms ; t_{filtr} : 164ms ; gain : $5 \cdot 10^3$

Les spectres de RPE (Figure V-7) des deux verres boratés étudiés (B25 et B33) présentent un massif vers 0,13 T (soit vers $g = 5,2$). Ce massif correspond au Cr^{3+} isolé. Il est moins intense que dans le verre silicaté à concentration en chrome et taux de sodium égaux (SN05). Cette différence d'intensité peut être liée à une différence de concentration en Cr^{3+} isolé mais aussi à une différence de symétrie du site du chrome, à laquelle la RPE est extrêmement sensible.

Dans le cas du verre B25, un massif plus étroit est également présent vers 0,274 T (soit $g = 2,5$ environ). Il est absent dans tous les autres verres étudiés. Une contamination ne peut être absolument exclue. Un signal à une position inhabituelle a bien été signalé dans des verres silicatés peu concentrés en chrome et attribué à des paires chrome-chrome faiblement couplées, mais il était étroit et plutôt situé à $g = 2,3$ (Iwamoto et Makino 1980).

La quasi absence de pic à $g = 2$ souligne la faible intensité des éventuelles interactions magnétiques dans les verres boratés sodiques (à la différence du verre silicaté sodique de même concentration en Cr). De plus, aucune modification des spectres de RPE avec la concentration en Cr n'a été décelée par Paul et Upreti (1975).

V.1.6. Interprétation croisée des résultats

Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption optique peuvent être interprétés de manière plus complète à l'aune des résultats des spectroscopies d'absorption X et vice-versa.

L'intensité du champ cristallin augmente de 700 cm^{-1} entre les verres silicatés et boratés (à teneur égale en sodium), soit plus de 4 %. Si l'on attribue cette variation à une diminution de la distance Cr-O, dans le cadre du modèle de charge ponctuelle, celle-ci devrait être de près de 1 %, soit $0,02 \text{ \AA}$. Une telle diminution n'est pas observée en EXAFS. La différence de champ cristallin entre les verres silicatés et boratés est donc liée à la nature différente des formateurs de réseau, à travers leur influence sur la charge effective des oxygènes (Tischer 1968) et la structure qu'ils imposent au réseau vitreux. Au sein des verres boratés, si la variation de 300 cm^{-1} du champ cristallin lorsque la proportion de sodium est modifiée était due seulement à une variation de la distance Cr-O, celle-ci serait trop faible pour être observée par EXAFS.

Au point de vue du désordre, l'information apportée par l'EXAFS contredit, du moins à première vue, l'interprétation qui pourrait être donnée de l'absorption optique. En effet, le désordre radial (facteur de Debye-Waller) est minimal pour la composition B20, alors que la largeur de bande est maximale. Une observation similaire avait d'ailleurs été menée sur le verre silicaté calcique, par rapport au verre sodique (IV.3.1). La conjugaison des informations sur le désordre indique en fait que celui-ci trouve son origine dans une distorsion de plus en plus importante du site à mesure que la proportion de sodium croît. L'augmentation du coefficient d'extinction molaire est un indice supplémentaire en faveur de cette interprétation. Ainsi, aux plus faibles concentrations de sodium, les sites du chrome sont très distribués (d'après les valeurs de la largeur de bande) mais peu distordus (faible valeur de ϵ). Dans un premier temps, la réduction de la distribution de site se traduit par une diminution de la largeur de bande et du désordre radial. Dans un second temps (à partir de 25 % de Na_2O), le désordre radial augmente à nouveau, sans doute à cause d'une distorsion croissante.

L'existence d'une inversion de tendance des paramètres structuraux et spectroscopiques en fonction de la composition est générale (Figure V-8). Elle se situe entre 15 et 25 % de Na_2O suivant le paramètre considéré et rappelle « l'anomalie du bore » (V.1.1)

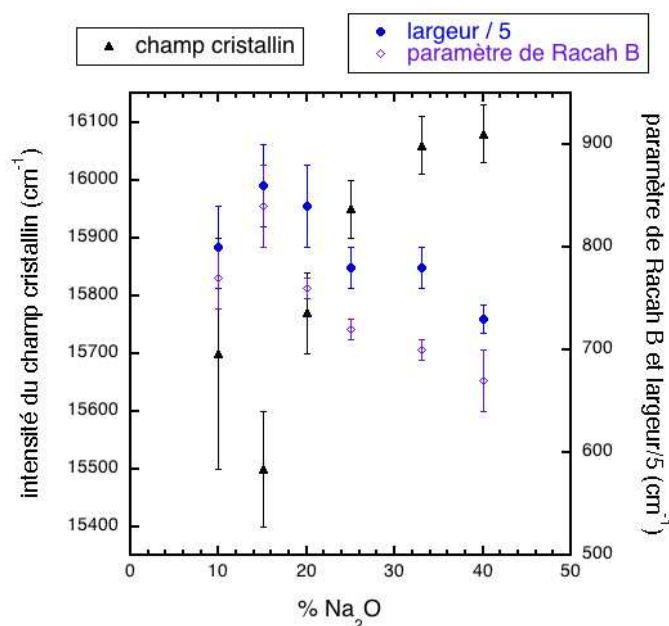


Figure V-8 Evolution des paramètres spectroscopiques (champ cristallin, largeur de bande, paramètre de Racah B) en fonction de la proportion de Na_2O dans le verre boraté.

Ces modifications pourraient être traduites en termes de basicité optique (Annexe I), qui augmente avec la teneur en oxyde de sodium (compensateur/modificateur). Par exemple, on observe que le champ cristallin augmente avec la basicité, contrairement à ce qui a été observé dans les verres silicatés (invariance de Δ_0 quand la basicité augmente pour un modificateur donné, diminution de Δ_0 quand elle augmente par changement de modificateur). Toutefois, la discussion en termes de basicité optique est limitée par le fait que celle-ci n'est qu'une valeur moyenne. D'ailleurs, des sites de haute et de basse basicité ont été mis en évidence dans les verres boratés. Cette distinction est en particulier pertinente pour des cations tels que le sodium, le baryum ou le thallium (Duffy 1995 ; Duffy et Harris 1997). Elle semble expliquée par des effets de neutralisation de charge afin que le métal respecte le principe d'électronéutralité de Pauling, ce qui se traduit par des modifications du nuage électronique du donneur (charge effective, extension de la densité électronique).

On préférera donc discuter les modifications structurales en termes d'oxygènes non pontants (ONP). Un modèle simple issu de l'ajustement de résultats de RMN peut être utilisé afin d'évaluer grossièrement leur proportion et de la comparer à la teneur de l'élément introduit dans le verre (Gatterer et al. 1994). Ainsi, à 10 % de Na_2O , la quantité d'ONP est d'environ 0,0014 par groupement formulaire (pour 2,8 O) ; elle n'est encore que de 0,0043 à 15 % de Na_2O mais monte à 0,013 à 20 % de Na_2O (Tableau V-4) et 0,15 à 33 %. Le nombre d'atomes de Cr dans les verres étudiés ici est donc comparable au nombre d'ONP pour les verres à faible teneur en sodium, où la solubilité du chrome est la plus faible. Le nombre d'ONP ne devient nettement supérieur au nombre d'atomes de Cr qu'à partir de 20 à 25 % de Na_2O .

	B10	B15	B20	B25	B33	B40
n_{ONP}	0,0014	0,0043	0,0127	0,035	0,152	0,453
n_{Cr}	0,0014	0,0046	0,0064	0,0092	0,0085	0,01

Tableau V-4 Nombre d'atomes d'oxygène non pontants (calculé à partir de (Gatterer et al. 1994)) et d'atomes de chrome dans les verres boratés. Le modèle donne 0,15 ONP pour 33 % de Na_2O , soit une fraction de 0,065 par rapport à tous les oxygènes, en accord avec les données de diffraction de neutrons (Majerus et al. 2003).

Le désordre important de la structure locale autour du chrome dans les verres boratés à faible teneur en alcalin reflète d'une part le désordre global de la structure du verre (passage d'un caractère bi-dimensionnel du réseau à un caractère tridimensionnel via les nouvelles unités BO_4) et d'autre part la faible quantité d'ONP disponibles. Des contraintes pèsent donc sur l'environnement du chrome. Les liaisons Cr-O sont assez fortement ioniques. La faible présence des ONP limite aussi fortement la solubilité du chrome dans les verres boratés faiblement alcalins. Lorsque le nombre d'ONP croît, le chrome peut organiser son environnement, qui devient moins désordonné, tandis que la covalence de la liaison Cr-O augmente. Une interprétation assez similaire a été menée de l'évolution de la structure locale autour du néodyme (Gatterer et al. 1994). Celui-ci, au fur et à mesure de l'introduction de sodium dans le verre, peut organiser son environnement grâce à l'augmentation du nombre d'ONP. Il subit également un effet néphélauxétique (augmentation de la covalence de la liaison Nd-O).

Cette interprétation explique l'évolution de l'environnement structural du chrome dans les verres boratés de plus en plus sodiques et la différence rencontrée par rapport aux verres silicatés. En effet, pour ceux-ci l'introduction d'oxyde d'alcalin dans SiO_2 crée immédiatement des ONP (alors que dans les borates elle sert d'abord à la conversion $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$) qui sont disponibles pour solubiliser le chrome. Celui-ci peut donc organiser son environnement local, quelle que soit la proportion d'oxyde alcalin (du moins dans la gamme considérée).

V.1.7. Bilan et perspectives sur le site du Cr dans les verres boratés

Les résultats obtenus ici sur l'environnement local et les propriétés spectroscopiques du chrome (III) dans les verres boratés sodiques, constituent un ensemble original. En effet, les données bibliographiques sur le sujet sont rares et contradictoires.

Contrairement à d'autres éléments de transition, le chrome ne change pas de coordinence au fur et à mesure de l'introduction d'alcalin dans les verres boratés. L'intensité du champ cristallin est supérieure à celle rencontrée dans les verres silicatés et la distance Cr-O est identique. Un résultat particulièrement original est la forte augmentation de Δ_o entre 15 % et 40 % de Na_2O , en contradiction avec Paul et Upreti (1975). Δ_o semble présenter un minimum à 15 %. Un extremum de variation en fonction de la teneur en alcalin est d'ailleurs rencontré pour la plupart des propriétés et paramètres structuraux envisagés. Cet extremum, observé aussi pour les variations des propriétés macroscopiques du verre (« anomalie du bore ») reflète les modifications majeures de la structure des verres boratés, notamment la création des unités BO_4 puis des ONP. Ces modifications majeures déterminent par exemple, au niveau local, le désordre du site du chrome et la covalence des liaisons Cr-O.

L'ensemble de ces résultats conduit à envisager le chrome (au degré III) comme une sonde de la structure locale des verres boratés, contrairement au cas des verres silicatés (IV.4). Cette sonde est sensible à la modification de la structure globale du verre boraté au fur et à mesure de l'introduction d'alcalins. L'information est donc différente de celle qui est obtenue dans le cas des verres silicatés, en lien avec la structure globale très différente du verre.

Par rapport aux autres éléments de transition susceptibles de servir de sonde, le chrome sous le degré III présente la caractéristique de ne présenter qu'une seule coordinence. Les variations des paramètres spectroscopiques sont donc liées à la seule modification de la première couche octaédrique et des seconds voisins. Par rapport aux terres rares qui ont constitué des sondes structurales des verres boratés (Gatterer et al. 1994), la concentration du chrome est plus faible (1 % pour Nd_2O_3) et cet élément serait donc moins susceptible de modifier la structure globale du verre. D'autres sondes ont été testées dans les borates. En particulier, les cations Tl^+ et Pb^{2+} ont été utilisés afin de déterminer la basicité optique de ces verres. L'existence de deux types de sites pour ces cations (mais aussi Na^+ , Ba^{2+} et Tl^+) se

traduit par un effet seuil par rapport à la basicité optique, comme pour le Cr^{VI} . Cet effet seuil se démarque de la présence systématique d'un extremum dans les propriétés du Cr^{III} .

Plusieurs perspectives se dégagent de ce travail. Ainsi, une sensibilité des paramètres spectroscopiques à la nature du cation modificateur (et compensateur) pourrait être envisagée. Elle a été mise en évidence dans les verres silicatés. Mais l'existence des poches ou canaux enrichis en cations, qui est à l'origine de cette sensibilité dans les verres silicatés, paraît peu probable dans les verres boratés (Greaves et Sen 2007), sauf peut-être ceux à forte teneur en alcalin dans lesquels les alcalins sont associés préférentiellement aux ONP d'unités BO_3 (Greaves et al. 1997). En revanche, un changement de la nature du cation compensateur/modificateur se traduit dans les verres boratés par une modification du nombre N_4 d'unités BO_4 et de la taille moyenne des unités superstructurales. Ces changements structuraux sont donc susceptibles de se refléter dans les paramètres spectroscopiques de la sonde chrome. Les quelques valeurs de Δ_o disponibles dans la littérature pour des borates de lithium ou de potassium (Andrews et al. 1981 ; Rasheed et al. 1991b) sont trop éparses pour permettre de dégager des tendances d'évolution en fonction de la nature de l'alcalin.

L'étude des verres borosilicatés (V.2) constitue par ailleurs un aboutissement (et au départ une justification) de ce travail sur les verres boratés. Ces verres sont en effet constitués de deux formateurs, le silicium et le bore. Une des questions structurales majeures concerne le mélange de ces deux formateurs, suivant la composition du verre borosilicaté. Or, le chrome a montré une sensibilité à la nature du formateur de réseau, notamment à travers la valeur du champ cristallin (plus intense dans les verres boratés que dans les verres silicatés).

Enfin, plusieurs questions amènent l'étude des propriétés spectroscopiques du chrome à température variable dans les verres boratés. D'une part, le comportement de cette sonde structurale à basse et haute température n'a jamais été étudié jusqu'à présent dans ces verres. Il est en particulier intéressant de déterminer si les différences de structure locale révélées par les propriétés spectroscopiques à température ambiante se traduisent par une différence de coefficient de dilatation local (Chapitre VI). D'autre part, une étude au-delà du T_g serait à mettre en relation avec les modifications structurales importantes qui ont été récemment mises en évidence dans cette gamme de température par diffraction de neutrons (Majerus 2003). Par rapport aux verres silicatés, les verres boratés offrent d'ailleurs l'avantage d'une température de transition vitreuse relativement basse qui facilite les études du liquide surfondu (par spectroscopie optique par exemple).

V.2. Structure locale du Cr^{3+} dans les borosilicates de sodium

V.2.1. Problématique

Propriétés et structure des verres borosilicatés

Les verres borosilicatés sont étudiés depuis longtemps à cause de leurs nombreuses applications technologiques (Smith 1997 ; Du et Stebbins 2003b) telles que des composants optiques, des matériaux pour la soudure, des fibres (pour le textile et l'isolation), des récipients chimiquement et thermiquement résistants (les célèbres verres Pyrex, pour la cuisine et le laboratoire de chimie), mais aussi le stockage des déchets radioactifs.

Une propriété originale des verres borosilicatés est l'apparition d'une séparation de phase verre-verre dans une large gamme de composition caractérisée par un faible taux d'alcalin (Figure V-9 à gauche). Elle permet l'obtention de verre poreux à la suite d'une dissolution acide de la partie riche en bore. Ces verres sont utilisés pour fabriquer des membranes séparatives et servir de support d'enzymes ou de catalyseurs. Le procédé Vycor donne un verre constitué de silice pratiquement pure (96 %). Plus généralement, la séparation de phase et le degré de mélange entre le silicium et les diverses formes structurales du bore sont des paramètres critiques pour le contrôle des propriétés physiques des verres borosilicatés, telles que la durabilité chimique, la résistance à haute température et le taux de nucléation.

Le modèle dit de Bray de la structure des verres borosilicatés a été proposé à partir des résultats de RMN du ^{11}B (Dell et al. 1983). Il décrit la structure d'un verre borosilicaté à partir de deux paramètres, le rapport R des teneurs en sodium et bore ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) et le rapport K des teneurs en formateurs de réseau ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$). Ce modèle prédit notamment une absence de mélange entre le bore tricoordiné ($^{[3]}\text{B}$, ou bore trigonal) et le silicium pour les faibles valeurs de R, expliquant ainsi la séparation de phase pour certaines compositions à faible teneur en sodium. Des mesures plus récentes de RMN du ^{11}B (MAS³⁰ ou 3QMAS³¹ ; DAS³²) ainsi que de RMN de ^{17}O ont toutefois remis en question ce modèle, en fournissant la preuve d'un mélange du silicium avec le bore tétracoordiné ($^{[4]}\text{B}$) et, dans une moindre mesure, le $^{[3]}\text{B}$ hors anneaux (Du et Stebbins 2003a ; Du et Stebbins 2003c).

En parallèle avec les études utilisant les éléments majeurs (Si, B, O) du verre en tant que sondes structurales, des études ont introduit des éléments mineurs afin de constituer d'autres sondes locales.

Les terres rares dans les verres borosilicatés

Des études des propriétés optiques de terres rares (europium et néodyme notamment) ont été menées dans les verres de borosilicate de sodium. Pour les valeurs de R faibles (<0,5), l'environnement des terres rares est supposé boraté. L'évolution des paramètres optiques de l'europium dans cette gamme de valeurs de R est ainsi parallèle à celle des verres boratés (Gatterer et al. 1997) et permet de suivre les changements structuraux qui se produisent lors des modifications de composition. Dans les verres silicatés, au contraire, l'environnement de la terre rare n'est pas modifié, à cause de la grande disponibilité des oxygènes non pontants (systématiquement en excès par rapport au nombre d'ions Eu^{3+}). A plus forte valeur de R (0,5), deux distributions de site ont été mises en évidence pour Eu^{3+} , l'une correspondant à un environnement « boraté » et l'autre correspondant à un environnement « silicaté » (Pucker et al. 1996). En ce qui concerne le néodyme (Gatterer et al. 1998), l'évolution des paramètres

³⁰ Magic Angle Spinning

³¹ Triple Quantum Magic Angle Spinning

³² Dynamic Angle Spinning

optiques est également parallèle à celle observée dans les verres boratés, du moins à faibles valeurs de R . Les ions Nd^{3+} sont alors situés à proximité des atomes de bore. A partir de $R=0,5+K/16$, une nouvelle évolution se dégage, parallèle à celle rencontrée dans les verres silicatés. Le Nd^{3+} est alors situé à proximité des atomes de silicium. Une estimation est possible de la proportion d'ions Nd^{3+} situés dans un environnement silicaté. Il apparaît alors que cette proportion est non nulle pour des valeurs de R inférieures à $0,5+K/16$, malgré l'affinité du néodyme pour le bore. Ce résultat permet de penser que les limites du modèle de Bray doivent être assouplies, en accord avec les résultats plus récents de RMN.

Le chrome dans les verres borosilicatés

Les informations sur le chrome dans les verres borosilicatés sont extrêmement rares. Elles concernent sa solubilité, en relation avec certaines applications, et quelques propriétés spectroscopiques.

Du point de vue des applications technologiques, la compréhension du comportement structural du chrome dans les verres borosilicatés est importante pour la vitrification des déchets nucléaires. En effet, la présence de chrome dans ces déchets pourrait en effet avoir une influence critique sur le volume de verre de stockage nécessaire et son comportement à long terme. Quelques études ont donc porté sur la solubilité du chrome dans des verres borosilicatés de composition complexe destinés au stockage des déchets nucléaires (Hrma et al. 2006). Elle dépend, tout comme la nature des phases qui cristallisent, de la température de fusion ou de recuit et du degré d'oxydation du chrome (III/VI). La solubilité a également été étudiée dans des verres borosilicatés de composition simple (Abdelouhab 2005). Ainsi, à forte teneur en silicium (70 à 80 % de SiO_2) la solubilité est plus faible que dans les verres silicatés sodiques (à peine 0,7 % de Cr_2O_3), probablement à cause de la faible teneur en modificateur (10 à 15 % de Na_2O).

Les études spectroscopiques (Andrews et al. 1981 ; Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a) ne concernent que des compositions isolées et ne permettent pas de dégager des tendances en fonction des évolutions structurales des verres borosilicatés.

Les résultats obtenus précédemment sur les verres silicatés (Chapitre IV) et sur les verres boratés (V.1) ont montré la sensibilité du Cr^{3+} aux cations modificateurs dans les premiers et ont permis de l'envisager comme une sonde structurale des seconds. Ces problématiques peuvent maintenant être envisagées dans le cas des verres borosilicatés. Les études présentées ici concernent les propriétés spectroscopiques du chrome dans une large gamme de compositions de verres borosilicatés alcalins. La spectroscopie d'absorption X permet de compléter les informations structurales afin de préciser le site du chrome et son environnement local.

V.2.2. Système

Le diagramme ternaire (Figure V-9 à gauche) des borosilicates de sodium comporte une large gamme de compositions non vitrifiables, à haute teneur en sodium. Dans la région vitrifiable, une « zone de non miscibilité » est présente à faible teneur en sodium (dans laquelle le procédé Vycor peut être mis en place). A cause des particularités structurales dans cette gamme de compositions (à l'origine des propriétés originales de ces verres borosilicatés), les verres au chrome étudiés ici sont choisis à faible teneur en sodium (les valeurs de $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ sont indiquées dans le Tableau V-5).

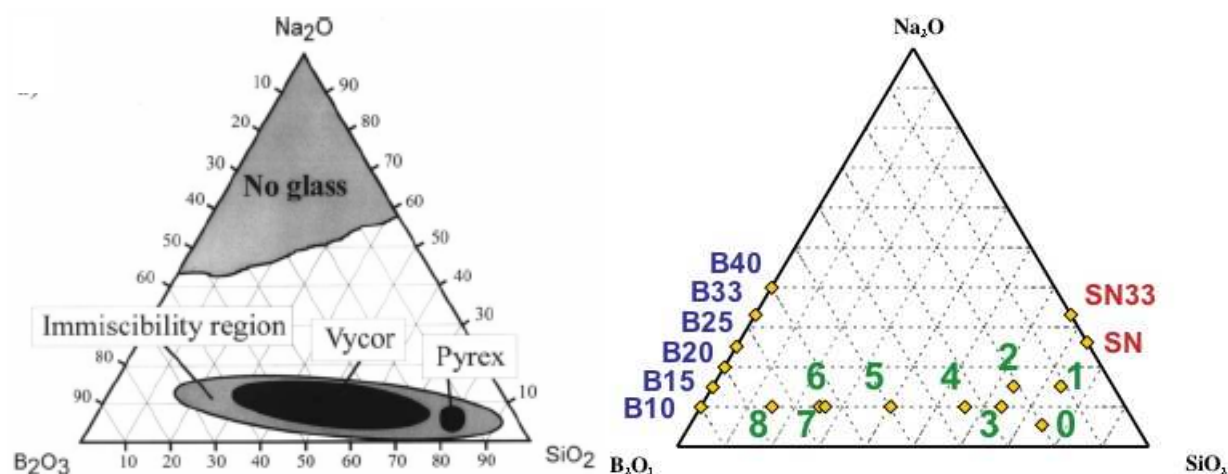


Figure V-9 (à gauche) Diagramme de phase comportant la limite approximative du domaine d'immiscibilité et les compositions correspondant à deux importantes applications technologiques (Bartl et al. 2001). (à droite) Diagramme ternaire de composition (% nominal) des verres borosilicatés sodiques et des verres boratés et silicatés sodiques. Les verres borosilicatés sont en vert, les verres silicatés sont en rouge et les verres boratés sont en bleu (à gauche).

Deux séries de verres borosilicatés ont été synthétisées (Figure V-9 à droite). Dans la première série (verres SBN1, SBN2 et SBN3), le silicium est le formateur de réseau majoritaire et le chrome est à faible concentration (0,04 % de Cr_2O_3). Dans la deuxième série (verres SBN4, SBN5, SBN6 et SBN8), la proportion de bore est augmentée jusqu'à devenir largement majoritaire par rapport au silicium et le chrome est à plus forte concentration (autour de 0,3%). Enfin, le verre SBN0 est à très faible teneur en sodium (ce qui le rapproche d'un verre Pyrex, par exemple) et le verre SBN7 se situe à la même position que le verre SBN6 dans le diagramme ternaire mais avec une très faible concentration de chrome (0,04 %).

Les verres SBN4, SBN5, SBN6, SBN8 (et aussi SBN0) ne sont pas recuits, afin de s'affranchir de toute séparation de phase éventuellement engendrée par le traitement thermique dans ces compositions proches de, ou dans, la zone de non miscibilité.

	$R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	$K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	$X = [\text{B}] / ([\text{B}] + [\text{Si}])$
SN	/	/	0
SBN0	0,15	4,4	0,31
SBN1	1,4	6,8	0,23
SBN2	0,63	3,4	0,37
SBN3	0,38	2,6	0,43
SBN4	0,21	1,3	0,60
SBN5	0,15	0,65	0,75
SBN6	0,125	0,34	0,85
SBN7	0,15	0,34	0,86
SBN8	0,098	0,16	0,93
boratés	variable	0	1

Tableau V-5 Paramètres R et K utilisés pour définir les différents domaines du modèle structural de Bray pour les verres borosilicatés (Dell et al. 1983). Proportion de B parmi les formateurs de réseau.

V.2.3. Résultats de spectroscopie d'absorption optique

Description générale

Les spectres optiques des verres borosilicatés (Figure V-10) montrent une évolution monotone quand la proportion de bore parmi les formateurs de réseau augmente de 0 (verre SN), ou plutôt 0,23 (verre SBN1), à 0,43 (verre SBN3). Ainsi, la bande de champ cristallin se déplace vers les hautes énergies tandis que les structures additionnelles (« dips ») s'atténuent. Les deux bandes principales s'élargissent et leur intensité augmente. Le rapport des intensités des deux bandes est modifié. La bande à plus haute énergie (environ $23\,000\text{ cm}^{-1}$) devient nettement plus intense que la bande de champ cristallin (environ $15\,500\text{ cm}^{-1}$). Pour les autres verres borosilicatés (SBN4 à SBN8), le rapport des intensités des deux bandes principales s'inverse. La bande de champ cristallin est large et très intense.

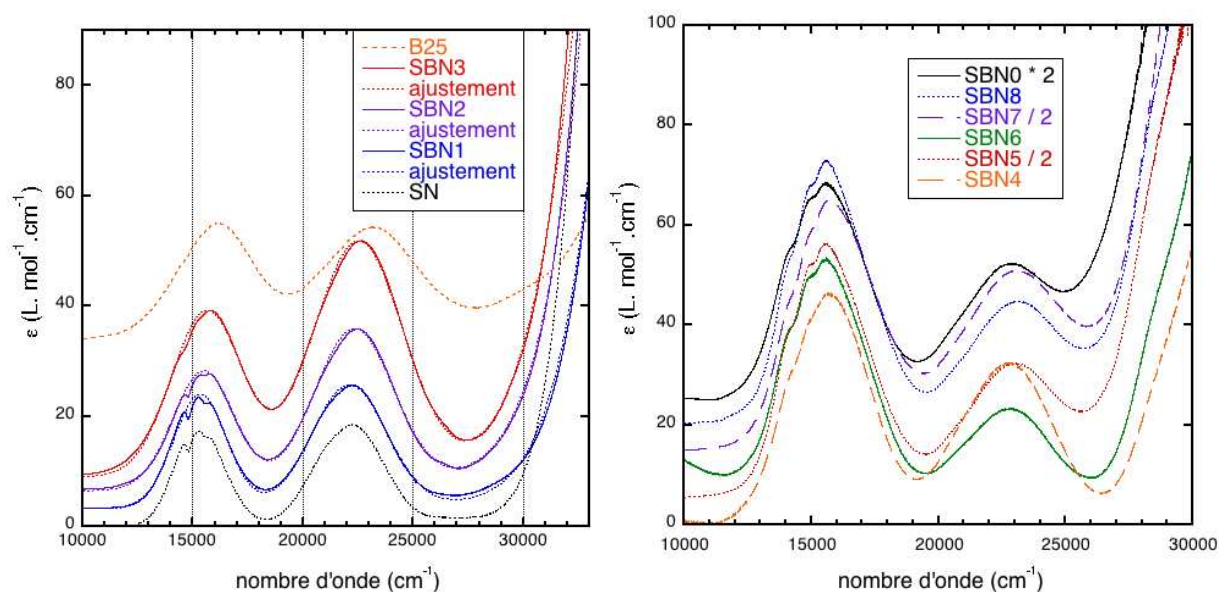


Figure V-10 Spectres d'absorption optique des verres borosilicatés. (à gauche) Verres SBN1, SBN2 et SBN3. Les spectres sont décalés en ordonnée de $3\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Les verres silicaté (SN) et boraté (B25) sont indiqués pour référence. (à droite) Verres SBN4, SBN5, SBN6, SBN7, SBN8 et SBN0. L'intensité des spectres SBN5 et SBN7 est divisée par 2, celle de SBN0 est multipliée par 2.

L'évolution du spectre d'absorption optique explique la variation de la couleur des verres (Figure V-11). Le verre SBN7 est ainsi d'un vert bleuté.

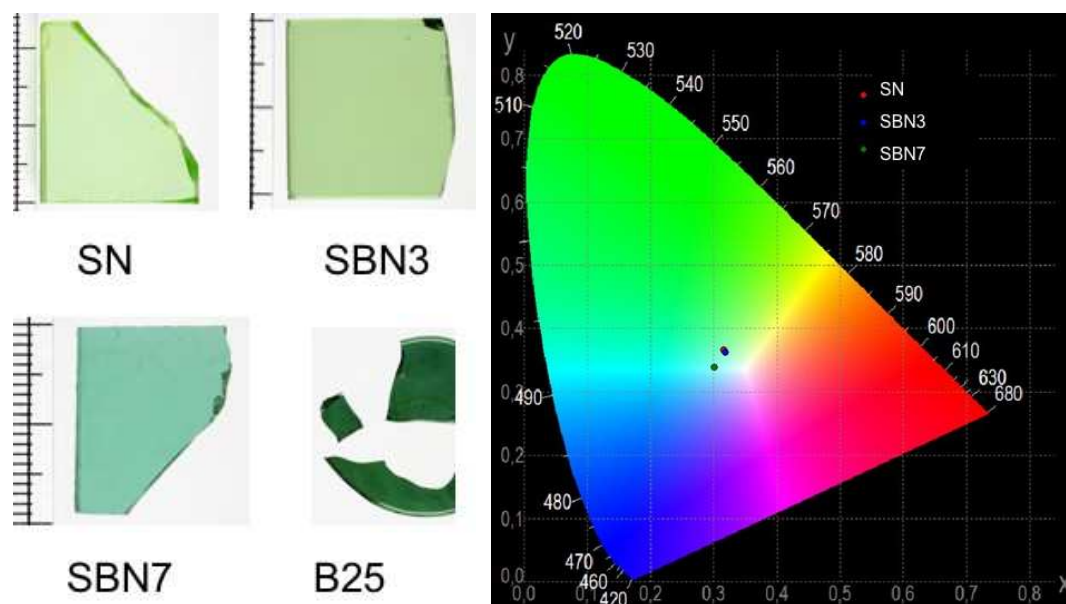


Figure V-11 Variation de couleur des verres SN, SBN3, SBN7 et B25 (à gauche) et coordonnées correspondantes dans le diagramme de chromaticité (à droite). Le verre B25 est 10 fois plus concentré. Diagramme : espace CIE 1931 ; illuminant D65 (lumière du jour en extérieur).

Verres de rapport $X < 0,5$

Un excellent ajustement est obtenu par des fonctions gaussiennes et permet d'obtenir les paramètres spectroscopiques du Cr^{3+} dans les verres borosilicatés SBN1, SBN2 et SBN3 (Tableau V-6). Dans le verre SBN3, l'intensité du champ cristallin Δ_o augmente de 280 cm^{-1} par rapport au verre SN, soit près de 2 %. La largeur de la bande de champ cristallin augmente de $1\,070 \text{ cm}^{-1}$, soit 40 %. Son intensité augmente de $12,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, soit 70 %. Le rapport des intensités des bandes diminue de 25 %. En revanche, le paramètre de Racah B n'est pas modifié.

L'étendue de la variation des paramètres spectroscopiques au fur et à mesure de l'introduction du bore (de 0 à 43 % des formateurs de réseau) dans les verres borosilicatés est donc tout aussi importante que celle rencontrée lors de la modification de la composition des verres silicatés (nature des cations). Puisque le cation modificateur (ou compensateur) est le même (le sodium), ces modifications des paramètres spectroscopiques et donc de l'environnement local du chrome sont liées à la nature des formateurs de réseau. Les valeurs de Δ_o et de la largeur de bande dans les verres borosilicatés tendent ainsi à se rapprocher de celles rencontrées dans les verres boratés (Tableau V-1 et Tableau V-6). En revanche, la modification (diminution) importante du rapport d'intensité des deux bandes principales est originale.

L'ensemble des résultats pour ces verres borosilicatés à teneur minoritaire en bore indique une augmentation de la distorsion du site du chrome, qui se traduit tant par une augmentation de la largeur que de l'intensité absolue des deux bandes principales. Leur intensité relative est également modifiée. Néanmoins, la forme des bandes reste gaussienne, indiquant que la distribution de site augmente également et constitue encore une contribution importante au désordre.

	$X = [\text{B}]/([\text{B}]+[\text{Si}])$	% mol Cr_2O_3	$\Delta_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Largeur $\text{(cm}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\epsilon \text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}$	ϵ/ϵ_2
SN	0	0,039	15350 ± 50	2670 ± 50	710 ± 10	$17,7 \pm 0,5$	0,94
SBN1	0,23	0,038	15330 ± 50	2830 ± 50	700 ± 10	$20,4 \pm 0,6$	0,93
SBN2	0,37	0,042	15480 ± 50	3250 ± 50	710 ± 10	$21,7 \pm 0,6$	0,75
SBN0	0,31	0,486	<i>15610 ± 70</i>	<i>3780 ± 80</i>	730 ± 20	22 ± 1	1,7
SBN3	0,43	0,040	15630 ± 70	3740 ± 50	710 ± 10	$30,2 \pm 0,8$	0,71
SBN4	0,60	0,181	15700 ± 70	3600 ± 50	710 ± 10	47 ± 3	1,43
SBN5	0,75	0,328	<i>15760 ± 70</i>	<i>3800 ± 80</i>	750 ± 20	100 ± 5	2,0
SBN6	0,85	0,224	<i>15560 ± 70</i>	3630 ± 50	750 ± 20	43 ± 3	2,9
SBN7	0,86	0,055	<i>15950 ± 70</i>	<i>4100 ± 80</i>	720 ± 20	100 ± 10	1,4
SBN8	0,93	0,378	<i>15720 ± 70</i>	<i>3660 ± 80</i>	770 ± 20	53 ± 5	2,4
B15	1	0,23	15500 ± 100	4300 ± 200	840 ± 40	13 ± 1	2
B20	1	0,32	15770 ± 70	4200 ± 200	760 ± 10	15 ± 2	1,3
B25	1	0,46	15950 ± 50	3900 ± 100	720 ± 10	23 ± 4	0,9
SKB	0,39	0,092	15130 ± 70	2780 ± 50	740 ± 30	22 ± 2	1,3
SK	0	0,49	15070 ± 50	2760 ± 50	690 ± 20	15 ± 3	0,90
NBS* (SBN2)			15240		748		
1 [#] (SBN2)			15430		695 ?		
KBS* (SKB)			14993		706		

Tableau V-6 Paramètres spectroscopiques des verres borosilicatés alcalins (position Δ_0 , largeur et intensité ϵ de la bande de champ cristallin, paramètre de Racah B, rapport des intensités des deux bandes). La proportion de bore X parmi les formateurs de réseau et la concentration en chrome sont également reportées. Les valeurs de Δ_0 en italique correspondent au barycentre d'un ajustement de la bande de champ cristallin par deux gaussiennes. Les largeurs en italique sont des largeurs apparentes. Les verres silicatés SN et SK et les verres boratés B20 et B25 sont reportés à titre de références. Les données sont issues de Calas et al. (2006a) pour * et de Calas et al. (2006b) pour [#]. Les dénominations des verres utilisées dans cette thèse sont reportées en italique entre parenthèses.

Il n'est pas possible de proposer ici une déconvolution des spectres optiques des borosilicates en une contribution de type « silicate » et une contribution de type « borate », comme cela avait été proposé pour les spectres optiques du néodyme (Gatterer 1997). Pourtant, l'invariance du spectre du chrome dans les silicates de sodium (comme pour Nd^{3+}) permet d'envisager de quantifier sa proportion et d'en déduire la proportion d'une éventuelle contribution « boratée », même si aucun spectre caractéristique d'un environnement « boraté » ne peut être défini. Dans le cas du néodyme, la quantification repose sur l'existence d'une région (à basse énergie) où les spectres des verres silicatés et boratés ne se recouvrent pas. L'absorption non nulle dans cette région du verre borosilicaté dopé au Nd^{3+} est alors attribuée à la seule contribution d'un environnement « silicaté ». Mais dans le cas de Cr^{3+} , si la position de la bande de champ cristallin se déplace (vers les hautes énergies) quand on passe d'un verre silicaté sodique à un verre boraté sodique, la largeur de bande augmente également. Il n'existe par conséquent aucune région du spectre d'un verre borosilicaté (même à basse énergie) qui puisse être attribuée à l'unique contribution d'un environnement « silicaté ». Il n'est donc pas possible de distinguer deux environnements du Cr^{3+} dans ces verres borosilicatés. Cette conclusion est en accord avec la forme gaussienne (unique) de la bande de champ cristallin.

Les seules données bibliographiques disponibles concernent le verre SBN2. Les valeurs du champ cristallin et du paramètre de Racah B déterminées ici sont éloignées de celles

indiquées dans l'une des références (Calas et al. 2006a), mais sont compatibles avec celles de la seconde (Calas et al. 2006b). Les résultats obtenus ici permettent donc de préciser les quelques données disponibles dans la littérature et d'élargir la gamme des compositions étudiées de borosilicates de sodium au Cr^{3+} .

Verres de rapport $X > 0,5$

Dans le verre SBN4 (dans lequel le bore est devenu le formateur de réseau majoritaire), les paramètres évoluent selon les tendances dégagées pour les verres où le silicium est majoritaire : augmentation du champ cristallin et de l'intensité de la bande correspondante, constance du paramètre de Racah et donc de la covalence de la liaison Cr-O. Toutefois, le rapport des intensités des bandes est inversé (la bande de champ cristallin devient la plus intense). Cette caractéristique est valable pour tous les verres avec $X > 0,5$. Elle n'est pas due à un mode de préparation différent des échantillons ou à une teneur différente en chrome, puisque les verres SBN3 et SBN7 ont été élaborés selon un protocole similaire et avec une concentration en chrome identique. Une telle modification indique donc un changement de la distorsion moyenne du site du chrome lorsque le bore devient le formateur de réseau majoritaire.

Au-delà de 60 % de bore parmi les formateurs de réseau (ainsi que pour le verre SBN6), il n'est plus possible de réaliser un ajustement gaussien de la bande de champ cristallin. Elle est ajustée par une somme de deux fonctions gaussiennes et Δ_0 est calculé comme le barycentre de leur position (pondéré par leur intensité et leur largeur). La largeur est déterminée comme la largeur apparente de la bande, à mi-hauteur (Tableau V-6). La bande à plus haute énergie reste en revanche gaussienne et son intensité augmente beaucoup moins que celle de plus basse énergie.

Aucune contribution éventuelle de Cr^{II} dans cette région du spectre ne peut expliquer la forte intensité de la bande de champ cristallin. En effet, aucune absorption significative n'est relevée dans le proche infrarouge. De plus, les spectres d'absorption X (XANES) ne montrent pas de contribution significative de ce degré d'oxydation (Figure V-15). La modification de la forme de la bande de champ cristallin peut traduire une levée de dégénérescence due à la distorsion du site, mais aussi le dédoublement de la distribution. L'existence d'une distribution centrée sur une valeur basse du champ cristallin, conjointement avec une distribution centrée sur une valeur élevée peut être interprétée comme la coexistence d'un environnement de type « silicaté » et d'un environnement de type « boraté ». Il a été montré précédemment que le chrome dans un verre silicaté sodique présente un champ cristallin proche de $15\,300\text{ cm}^{-1}$. Il est possible d'imposer une telle valeur à la position de l'une des deux gaussiennes. En revanche, il est délicat d'attribuer une position à la seconde, à cause de la forte variation du champ cristallin en fonction du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ dans les verres boratés. La solution retenue est donc de fixer seulement la position de l'une des bandes à $15\,300\text{ cm}^{-1}$. Mais ce n'est pas cette solution qui donne le meilleur ajustement d'un point de vue statistique (même si Δ_0 calculé comme le barycentre des deux gaussiennes ainsi obtenues varie peu par rapport à un ajustement dans lequel les positions des deux bandes sont laissées libres). Par ailleurs, l'hypothèse de la coexistence d'un environnement « silicaté » et d'un environnement « boraté » n'explique pas la faible intensité de la bande à haute énergie, qui constitue donc un argument en faveur de l'hypothèse d'une augmentation de la distorsion du site du chrome.

Dans le verre SBN5, le champ cristallin et le désordre augmentent à nouveau. Les évolutions les plus spectaculaires concernent le paramètre de Racah (qui augmente de manière tout à fait significative) et l'intensité de la bande de champ cristallin (qui double par rapport au verre SBN4). De plus, la différence d'intensité entre les deux bandes est encore accentuée. Le site continue donc à se distordre alors que les liaisons deviennent davantage ioniques.

Dans les verres les plus fortement boratés (SBN6 et SBN8), le champ cristallin, la largeur de bande et l'intensité de la bande de champ cristallin diminuent et reviennent à des valeurs proches de celles du verre SBN4 (Tableau V-6, Figure V-12). Toutefois, le rapport des intensités et le paramètre de Racah continuent à croître. Des valeurs aussi importantes du paramètre de Racah ne sont rencontrées que dans les verres boratés, en particulier ceux faiblement alcalins (B10, B15 et B20). La valeur de Δ_o est également du même ordre. D'après ces paramètres spectroscopiques, le site moyen du chrome dans les verres borosilicatés fortement boratés est proche de celui rencontré dans les verres boratés faiblement alcalins. Toutefois, la largeur est moins élevée alors que l'intensité est beaucoup plus forte que dans ces verres boratés. La distribution est donc plus faible alors que la distorsion est plus importante. L'apparition de modes de vibration locale différents ou de couplages magnétiques pourrait aussi expliquer la forte intensité rencontrée dans les verres borosilicatés.

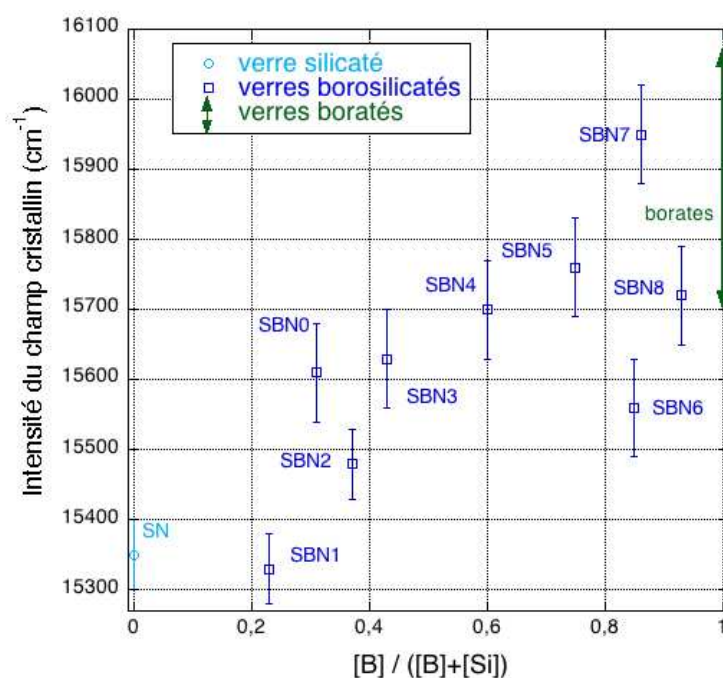


Figure V-12 Evolution du champ cristallin en fonction de la nature des formateurs de réseau (B et Si) dans les verres borosilicatés. Un verre silicaté est indiqué pour référence. Pour les verres boratés, la flèche représente la gamme de variation du champ cristallin en fonction du rapport Na/B.

Le verre SBN0 a une très faible teneur en sodium. Ses caractéristiques spectroscopiques le rapprochent des verres les plus proches dans le diagramme ternaire : mêmes valeurs du champ cristallin et de la largeur de bande que dans SBN3, même intensité que dans le verre SBN2. En revanche, la nécessité d'un ajustement de la bande de champ cristallin par deux gaussiennes, la valeur relativement élevée du paramètre de Racah et la faible intensité de la bande à haute énergie par rapport à la bande de champ cristallin sont des caractéristiques originales rencontrées seulement dans les verres où le bore est majoritaire parmi les formateurs de réseau. Les mesures de concentration par microsonde électronique (sur un autre échantillon du verre SBN0) laissent penser que la répartition du chrome est inhomogène à l'échelle micrométrique, voire même que des cristaux submicroniques infondus de Cr_2O_3 seraient présents. Cependant, la microscopie optique en lumière polarisée ne met en évidence aucun cristal dans l'échantillon utilisé en spectrométrie d'absorption optique. En l'absence d'autres analyses structurales, ces résultats seront considérés comme préliminaires et pas davantage discutés dans ce manuscrit.

Comparaison des verres SBN6 et SBN7

Le verre SBN7 présente la même composition que le verre SBN6, avec un taux de Cr cinq fois plus faible. Les paramètres spectroscopiques sont nettement modifiés. Le champ cristallin est très élevé dans le verre SBN7 (supérieur de 2,5 %) et le désordre est plus important (largeur de bande supérieure de plus de 10 % et intensité au moins deux fois plus forte). De plus, l'intensité relative de la bande de champ cristallin, par rapport à la seconde bande principale est moins élevée. Enfin, les structures additionnelles sont moins intenses.

En-dehors du taux de chrome, la présence d'aluminium dans le verre SBN7 est la seule différence de composition. A notre connaissance, son impact structural dans cette composition de verre borosilicaté et à cette faible teneur n'a pas été déterminé mais il peut très probablement être négligé lors de l'étude des propriétés spectroscopiques du chrome. Mis à part la différence de concentration en chrome et aluminium, la seule différence entre les échantillons des verres SBN6 et SBN7 consistait dans le recuit. En effet, le verre SBN7 avait été recuit (à 500°C pendant 1h), contrairement au verre SBN6. Afin de mettre en évidence un éventuel changement structural lors de ce recuit, un échantillon du verre SBN6 a été également recuit (d'abord en-dessous de T_g , à 370°C pendant 4 heures, puis à 500°C pendant 6 heures). Le spectre optique est resté rigoureusement identique. La différence entre les caractéristiques spectroscopiques des verres SBN6 et SBN7 ne traduit donc pas une modification structurale engendrée par le recuit. Dans le spectre optique du verre SBN7, la contribution de la diffusion (due à une altération lente de la surface de l'échantillon) a été nettement diminuée par le polissage, mais reste non nulle (contrairement au spectre de SBN6, exempt de toute diffusion). Aucun cristal n'est pourtant visible par microscopie optique ou par MET.

La forte différence des propriétés spectroscopiques entre le verre SBN7 et le verre SBN5 est donc attribuée à la différence de concentration. Le premier verre est en effet cinq fois moins concentré que le second. Dans ces compositions proches de la zone de non miscibilité, le chrome pourrait modifier son environnement pour le rendre plus « silicaté ». Ainsi, à faible concentration de chrome, celui-ci se trouverait dans un environnement « boraté » (donc de fort champ cristallin, $15\,950\text{ cm}^{-1}$). Au fur et à mesure de l'augmentation de sa concentration, il engendrerait une « séparation de phase » entre une des zones plus riches en bore et d'autres zones plus riches en silicium. C'est à ces dernières que le chrome s'associerait préférentiellement, ce qui se traduirait par un champ cristallin relativement faible ($15\,560\text{ cm}^{-1}$). Un tel raisonnement s'appuie sur les résultats obtenus sur des borosilicates dopés au néodyme (Bartl et al. 2001). Dans ces compositions situées dans le domaine de non miscibilité, un fort effet de concentration en Nd^{3+} a été observé sur les propriétés optiques, alors qu'en-dehors du domaine de non miscibilité, aucun effet de concentration n'est observé. Il a été estimé que pour des concentrations supérieures à 0,1 %, le néodyme déclenche la séparation de phase submicroscopique qui se produit lors de la trempe d'un verre de composition située dans le domaine de non miscibilité.

L'observation au MET d'un échantillon du verre SBN7 n'a montré aucune présence de phase cristallisée, même à l'échelle nanométrique. Cette observation est conforme aux résultats de l'EXAFS (V.2.4), qui montrent que bien qu'il soit entouré de seconds voisins de chrome, le chrome n'est pas inséré dans une phase cristallisée nanométrique.

L'observation du verre SBN6 montre une morphologie très particulière, alternance de zones claires et sombres, de quelques dizaines de nanomètres d'extension (Figure V-13). D'autres zones, plus rares, ont plutôt un aspect fibreux. Toutes ces zones sont amorphes. Une forte présence de bulles semble peu probable, puisque la densité du verre SBN6 est proche de celle du verre SBN7. Des variations de composition sont plutôt attendues, mais aucune n'a cependant pu être mise en évidence par MET.

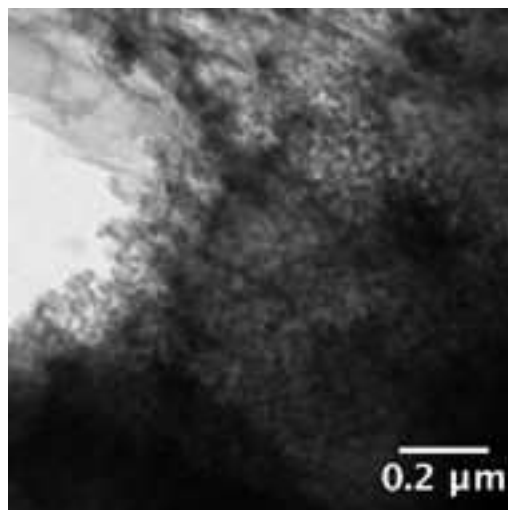


Figure V-13 Image de MET du verre SBN6.

La présence de chrome à teneur plus élevée semble donc induire une modification de la structure globale du verre de cette composition.

Structures additionnelles

Les structures additionnelles ont été ajustées selon le modèle de Lempicki (1980). Les paramètres du modèle sont comparés à ceux obtenus dans les verres silicatés et boratés (Tableau V-7).

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
SN	0,18	-0,36	140	14760 ; 20,8	0,084	0,07	170	15550 ; 21,9	21,6
SBN3	0,063	-0,15	260	14650 ; 20,6	0,025	0,42	340	15 530 ; 21,9	22,0
SBN4	0,05	-0,12	240	14460 ; 20,4	0,029	0,11	240	15 210 ; 21,4	22,1
SBN5	0,12	-0,24	280	14340 ; 19,1	0,06	0,25	200	15200 ; 20,3	21,0
SBN6	0,11	-0,24	270	14350 ; 19,1	0,06	0,25	210	15200 ; 20,3	20,7
SBN8	0,11	-0,27	250	14340 ; 18,6	0,07	0,27	250	15210 ; 19,8	20,4
B20	0,029	-0,17	280	14670 ; 19,1	0,018	0,50	420	15530 ; 20,2	20,5
B25	0,059	-0,15	280	14680 ; 20,4	0,034	0,27	420	15530 ; 21,6	22,2

Tableau V-7 Paramètres d'ajustement, selon le modèle de Lempicki et al. (1980), des structures additionnelles à la bande de champ cristallin des verres de borosilicate de sodium. Le verre silicaté SN est rappelé. 1 et 2 désignent les structures additionnelles liées au niveau ^2E et au niveau $^2\text{T}_1$. Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres sont sans unité.

La diminution de l'intensité des « dips » (paramètre ρ) dans le verre SBN3 par rapport au verre silicaté de référence (SN) correspond à une grande largeur de bande. Le lien entre l'intensité du couplage entre le niveau étroit et le niveau large, et la largeur de la bande associée à ce dernier, a déjà été mis en évidence dans les verres silicatés (IV.3.1) et boratés (V.1.3). Les dips sont plus larges (facteur γ) que dans le verre silicaté. Le lien entre une faible intensité des dips et leur élargissement avait également été déjà mis en évidence. Les valeurs du facteur de forme q et de la largeur γ sont proches de celles rencontrées dans les verres boratés. Les positions des niveaux étroits ^2E et $^2\text{T}_1$ sont situées à plus basse énergie que dans les verres silicatés, en particulier par rapport à la position de la bande principale (intensité du champ

cristallin). Cet éloignement des niveaux étroits par rapport au niveau large peut contribuer à la diminution de l'intensité des structures additionnelles.

L'intensité des structures additionnelles dans le verre SBN2 est, comme la valeur des autres paramètres spectroscopiques, intermédiaire entre celle rencontrée dans le verre silicaté sodique de référence et celle rencontrée dans le verre SBN3. Les structures additionnelles, tout comme les autres propriétés spectroscopiques, sont donc peu à peu modifiées lors du remplacement partiel du silicium par du bore (quand celui-ci reste minoritaire). Les valeurs sont intermédiaires entre celles rencontrées dans le verre silicaté de référence et celles des verres boratés.

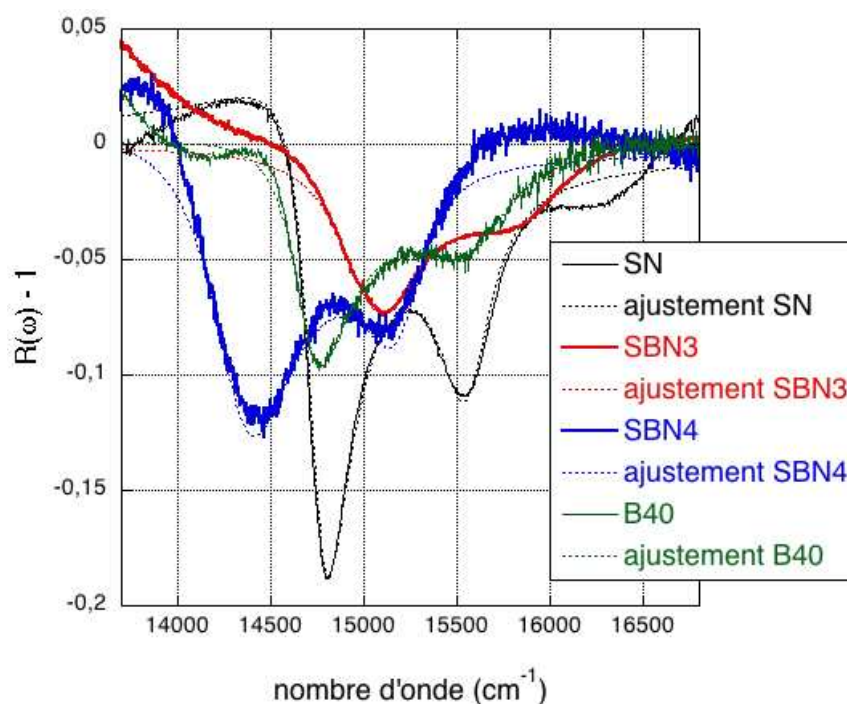


Figure V-14 Ajustement du rapport entre le profil expérimental d'absorption et le fond correspondant à la bande principale, pour les verres borosilicatés SBN3 et SBN5.

Les structures additionnelles des verres borosilicatés à fort taux de bore sont tout à fait originales (Figure V-14). Elles sont situées à des positions d'énergie particulièrement faible, par rapport à tous les verres étudiés précédemment et par rapport au champ cristallin. Elles sont deux fois plus intenses que dans le verre SBN3 et les verres boratés et sont donc comparables aux intensités dans les silicates d'alcalin à forte concentration en chrome (IV.2.1 et IV.3.1). Cette assez forte intensité des dips est associée à une forte largeur de bande, contrairement à ce qui est observé dans tous les autres verres. Les autres paramètres (forme q , largeur γ) semblent en revanche plus proches de ceux rencontrés dans les verres boratés. Les verres borosilicatés à fort de taux de bore présentent donc des structures additionnelles tout à fait originales, tout comme leurs autres propriétés spectroscopiques (Δ_0 et ε notamment).

Quelle que soit la composition du verre borosilicaté, le spectre d'absorption optique ne comporte que deux dips. De plus, ceux-ci ne sont pas plus larges que dans les verres boratés. Cette caractéristique est une nouvelle indication que le spectre ne correspond pas à la somme de deux spectres d'absorption, qui correspondraient à deux environnements (« silicaté » et « boraté »).

Effet du cation modificateur

Le verre de borosilicate de potassium (SKB) permet d'étudier l'effet de la nature du cation modificateur/compensateur. Il comporte en effet la même composition en formateurs de réseau (B et Si) que le verre SBN2. Le champ cristallin est nettement plus faible que dans le borosilicate de sodium, en accord avec la bibliographie (Calas et al. 2006a) malgré le décalage sur la valeur absolue de Δ_o . La différence (370 cm^{-1}) est un peu plus forte que dans les verres silicatés (280 cm^{-1} entre les verres SN05 et SK). La largeur de bande est plus faible que pour le borosilicate de sodium. Un effet inverse était observé dans les silicates d'alcalin. L'effet du changement de cation modificateur / compensateur dans les verres boratés n'étant pas connu, il ne paraît pas possible pour l'instant d'interpréter plus avant l'effet du cation dans les borosilicates alcalins.

Conclusion sur les propriétés spectroscopiques du chrome dans les verres borosilicatés

L'introduction de bore en tant que formateur de réseau, à côté du silicium, se traduit par une augmentation du champ cristallin et de la largeur de bande, qui tendent ainsi peu à peu vers les valeurs rencontrées dans les verres boratés. La diminution de l'intensité des structures additionnelles va dans le même sens. L'augmentation de l'intensité des bandes principales et la modification de leur intensité relative impliquent une distorsion du site qui explique donc en partie l'augmentation du désordre. Au-delà de 60% de bore parmi les formateurs de réseau, l'évolution de la plupart des paramètres spectroscopiques (Δ_o , largeur de bande, ϵ) n'est plus monotone (Figure V-12). La diminution de la covalence des liaisons engendre une augmentation du paramètre de Racah B, qui tend vers les valeurs élevées rencontrées dans les verres boratés faiblement alcalins.

Les valeurs absolues et relatives de l'intensité dans tous les verres borosilicatés sont très originales. Une distorsion plus importante du site que dans les verres silicatés et boratés peut expliquer de telles valeurs, de même qu'une modification des couplages vibroniques et magnétiques à la suite d'une modification de l'environnement du chrome.

L'absorption X offre la possibilité de compléter par des informations structurales les variations des propriétés spectroscopiques mises en évidence dans les différents verres borosilicatés.

V.2.4. Absorption X

Les spectres d'absorption X (XANES et EXAFS) ont été enregistrés sur quatre verres borosilicatés (SBN2, SBN3, SBN5 et SBN7) couvrant une large gamme de rapport $X = [\text{B}]/([\text{Si}]+[\text{B}])$. Aucune référence n'existant, à notre connaissance, en absorption X sur le chrome dans les verres borosilicatés, les informations obtenues ici sont tout à fait originales.

XANES

Les spectres XANES des verres borosilicatés où le silicium est majoritaire (Figure V-15 à gauche) sont nettement plus proches du spectre du verre silicaté SN que d'un spectre typique de verre boraté (B20).

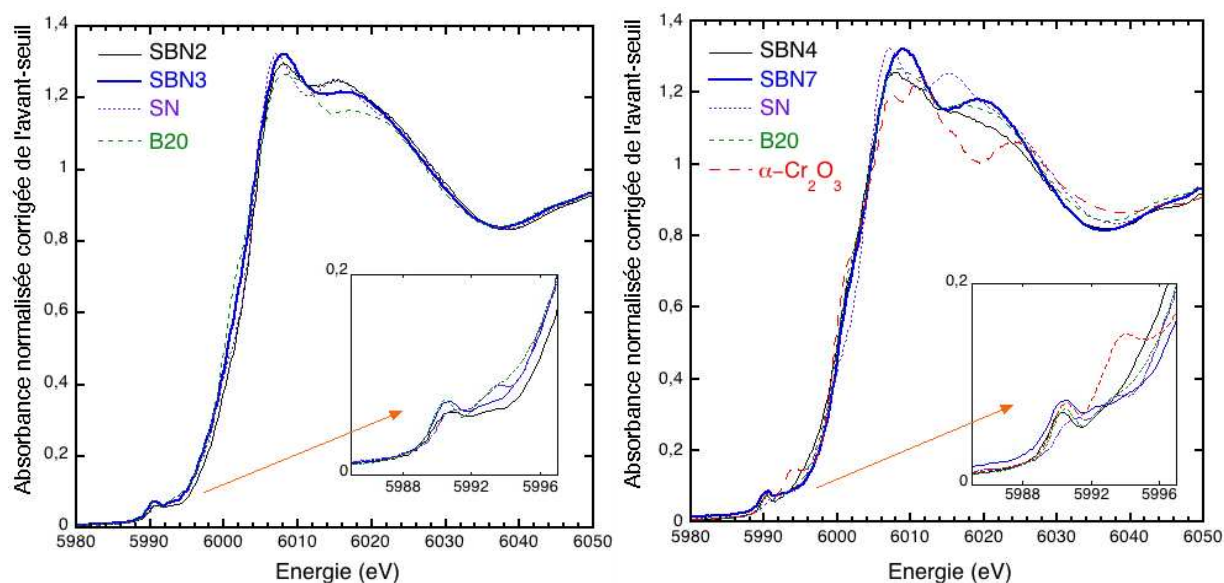


Figure V-15 Spectres XANES des verres borosilicatés SBN2 et SBN3 (à gauche). Spectres des verres borosilicatés SBN4 et SBN7 (à droite). Les spectres du verre silicaté SN, du verre boraté B20 et de la référence cristallisée $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sont également reproduits. Les spectres sont normalisés par rapport à la région au-delà du seuil.

En revanche, le verre SBN4 montre une « raie blanche » moins intense et nettement plus large, qui semble plus proche d'un verre boraté. La composante à basse énergie du prépic est beaucoup plus intense que celle à haute énergie, comme dans le verre B20 et à la différence des verres silicatés. Le spectre SBN7 présente est original, avec une raie blanche intense mais plus large que dans les silicates ou les borosilicates SBN2 et SBN3. Le deuxième pic (vers 6 020 eV) rappelle celui des verres boratés tout en étant plus intense.

EXAFS

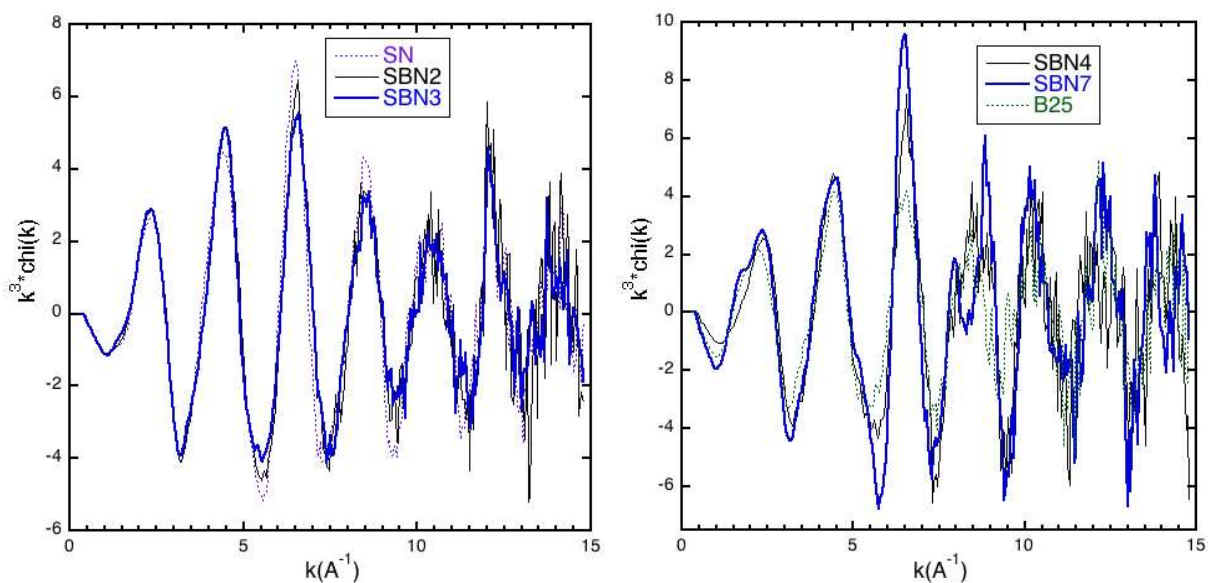


Figure V-16 Spectres EXAFS (à gauche) des verres borosilicatés SBN2 et SBN3. Comparaison avec un verre de silicate de sodium (SN). Spectres EXAFS (à droite) des verres SBN4 et SBN7. Comparaison avec le verre boraté B25.

Le spectre EXAFS (Figure V-16) dans les verres borosilicatés à forte proportion de silicium (SBN2 et SBN3) est similaire à celui du verre silicaté de référence, à même taux de chrome (SN). Les oscillations sont toutefois un peu moins intenses que dans le verre silicaté, ce qui donne un premier pic un peu moins intense dans la TF (Figure V-17). Cet effet est maximal pour le verre SBN3, qui est donc le plus désordonné. L'amplitude des oscillations réaugmente dans le verre SBN4 et surtout le verre SBN7, ce qui se traduit par une augmentation du pic correspondant de la TF, indiquant un désordre faible de la couche des premiers voisins dans le verre SBN7.

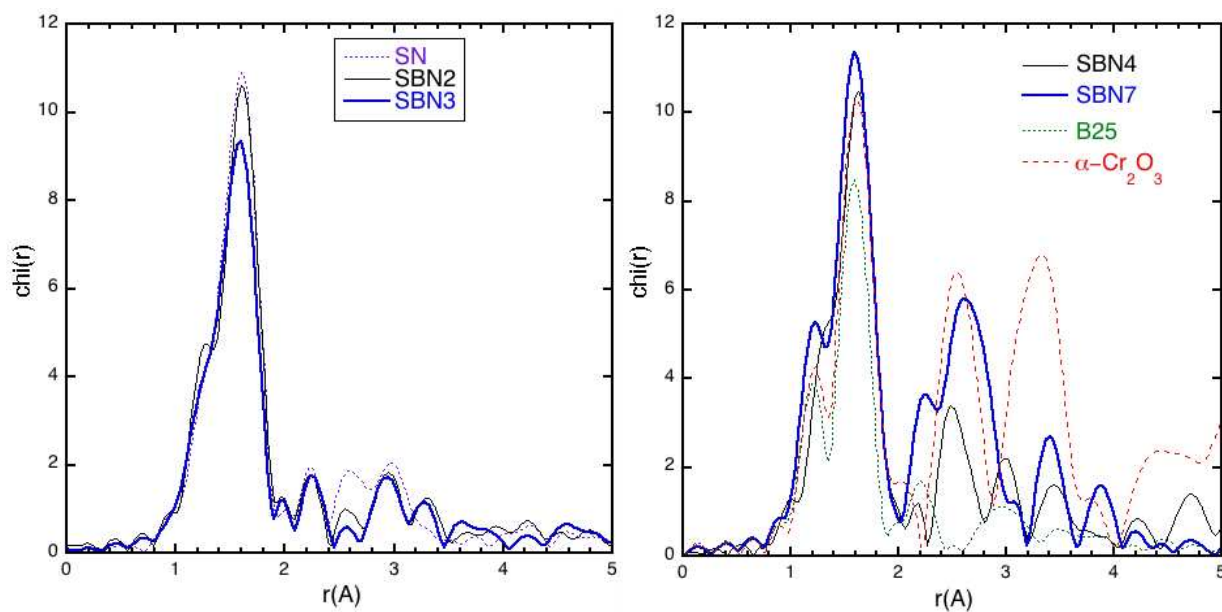


Figure V-17 TF des spectres EXAFS de la Figure I-11. A gauche, verres SBN2 et SBN3 (entre 2,7 et 14,2 $\text{\AA}^{-1}$). Comparaison avec le verre SN (entre 2,7 et 14,3 $\text{\AA}^{-1}$). A droite, verres SBN4 et SBN7 (de 2,7 à 14,5 et 14,2 $\text{\AA}^{-1}$). Comparaison avec le verre B25 et $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (entre 2,7 et 14,3 $\text{\AA}^{-1}$).

Dans les deux verres borosilicatés faiblement boratés, les pics de la TF au-delà de 2 $\text{\AA}$ sont particulièrement faibles. En particulier, aucune contribution n'est visible vers 2,6 $\text{\AA}$, contrairement aux verres silicatés sodiques. Cette observation rapproche donc ces verres borosilicatés des verres boratés. Dans les verres borosilicatés plus fortement boratés, des pics intenses apparaissent au contraire au-delà de 2 $\text{\AA}$. L'origine de ces pics est visible dans le spectre EXAFS du verre SBN7, à travers la modification de l'oscillation à 8,5 $\text{\AA}^{-1}$ notamment. La TF est toutefois bien distincte de celle de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (en particulier au-delà de 3 $\text{\AA}$), de même que le spectre XANES (Figure V-15) montrant que le chrome ne se situe pas dans un environnement cristallisé.

Aucun ajustement par une double couche d'oxygènes n'a été possible. Elle aurait pu correspondre à un site distordu ou aux deux contributions d'un environnement « boraté » et d'un environnement « silicaté ». Néanmoins, les verres boratés et silicatés présentant une distance Cr-O similaire (IV.1.2 et V.1.4), la faible différence entre les deux environnements rendrait leur différenciation délicate, en cas de coexistence dans les verres borosilicatés.

La distance Cr-O est constante pour ces quatre systèmes (1,98 à 1,99 $\text{\AA}$), à l'incertitude de l'EXAFS près (Tableau V-8). Elle est donc identique à celle déterminée dans les verres silicatés et boratés (IV.1.2 et V.1.4). Elle correspond sans ambiguïté à un site octaédrique, par comparaison à des cristaux notamment. La symétrie octaédrique ayant aussi déjà été démontrée par spectroscopie d'absorption optique et XANES, le nombre de voisins a été fixé à 6 dans les ajustements des spectres EXAFS. Si la distance Cr-O dans les verres borosilicatés (1,98 à

1,99 Å) semble légèrement inférieure à celle des verres silicatés (1,99 à 2,00 Å), sa fluctuation est dans la marge d'incertitude. Aussi on ne cherchera-t-on pas à la relier à l'augmentation du champ cristallin constatée entre verres silicatés et verres borosilicatés.

		N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	R_{bkg}	Δk (Å ⁻¹)	R_{stat}
SN		6	1,99	0,0043	0,3	1,09	2,7-14,3	0,113
SBN2		6	1,98	0,0047	1,8	1,0	2,7-14,2	0,169
SBN3		6	1,98	0,0058	1,1	1,0	2,7-14,2	0,123
SBN4	O	6	1,99	0,0051	1,4	1,0	2,7-14,5	0,281
	Cr	n. d.	2,93	n.d.	-5			
SBN7	O	6	1,98	0,0043	1,3	1,1	2,7-14,2	0,134
	Cr	3,1	2,98	0,0049	-0,5			
B20		6	1,98	0,0048	1,2	1,1	2,7-13	0,289
B25		6	1,99	0,0078	-1,6	1,1	2,7-14	0,334

Tableau V-8 Paramètres issus de l'ajustement des spectres EXAFS de quatre verres borosilicatés sodiques, d'un verre silicaté sodique et de deux verres boratés sodiques. Le nombre de voisins a été fixé à 6. L'incertitude sur la distance R est de 0,01 Å. n. d. : non déterminé.

Le facteur de Debye-Waller est de l'ordre de grandeur de celui mesuré dans les verres silicatés et boratés sodiques (IV.1.2 et V.1.4). Il est maximal pour le verre SBN3 (en relation avec la faible intensité du pic correspondant aux premiers voisins). L'évolution du désordre radial dans les compositions où il a été déterminé est donc parallèle à celle de la largeur de bande en absorption optique. Ces paramètres de désordre sont donc maximaux pour le verre SBN3, ce qui indique une large distribution de site. Dans le verre SBN4, l'augmentation supplémentaire de l'intensité alors que la largeur de bande et le facteur de Debye-Waller diminuent par rapport au verre SBN3, marque une distorsion (angulaire) du site ou une modification de son environnement se traduisant par une modification des couplages vibroniques ou magnétiques.

L'ajout d'un cumulant d'ordre trois (déterminé à 0,000061 Å³ pour le verre SBN4) n'améliore pas davantage la qualité de l'ajustement dans les verres borosilicatés que dans les verres silicatés et boratés. Il ne modifie pas non plus la valeur déterminée pour les paramètres principaux (distance, nombre de voisins, facteur de Debye-Waller). L'approximation harmonique reste bonne à température ambiante.

Dans les verres borosilicatés SBN2 et SBN3, il n'a pas été possible d'obtenir d'ajustement satisfaisant des pics au-delà de la première sphère de coordination par une seconde couche incluant du silicium, du bore ou du chrome, ni par des chemins de diffusion multiple. Dans le verre SBN4, une contribution du chrome est probable, vers 2,93 Å, mais il n'est pas possible de chiffrer le nombre de voisins correspondant. De plus, le facteur ΔE_0 est important (environ -5 eV). Dans cette composition, la faible valeur de la concentration mesurée en chrome par rapport à la concentration nominale peut laisser penser que la limite de solubilité est située entre ces deux valeurs, donc très basse. La présence de seconds voisins chrome serait alors caractéristique d'une teneur en chrome proche de la limite de solubilité, dans une composition où celle-ci serait basse. Dans le verre SBN7, l'ajustement de la seconde couche a mis en évidence la présence d'environ 3 seconds voisins Cr à une distance moyenne de 2,98 Å. Cette couche est à peine plus désordonnée que la première couche des oxygènes. L'environnement du chrome dans ce verre est donc très ordonné, au moins jusqu'à 3 Å. Cette structure locale est originale, parmi tous les verres étudiés par EXAFS au cours de cette thèse. Elle paraît liée aux propriétés spectroscopiques particulières du chrome mises en évidence dans cette composition de verre borosilicaté. Le fort rapprochement des atomes de chrome, même à

faible concentration, semble annoncer les modifications de la structure du verre visibles par MET dans un verre plus concentré en chrome (ce verre n'a malheureusement pas pu être encore étudié par EXAFS).

V.2.5. RPE

Les quatre verres borosilicatés étudiés par absorption X ont également été étudiés par RPE (Figure V-18). La présence d'interactions magnétiques, susceptibles d'être rencontrées en cas de rapprochement des atomes de chrome (verres SBN4 et SBN7) peut être mise en évidence par RPE.

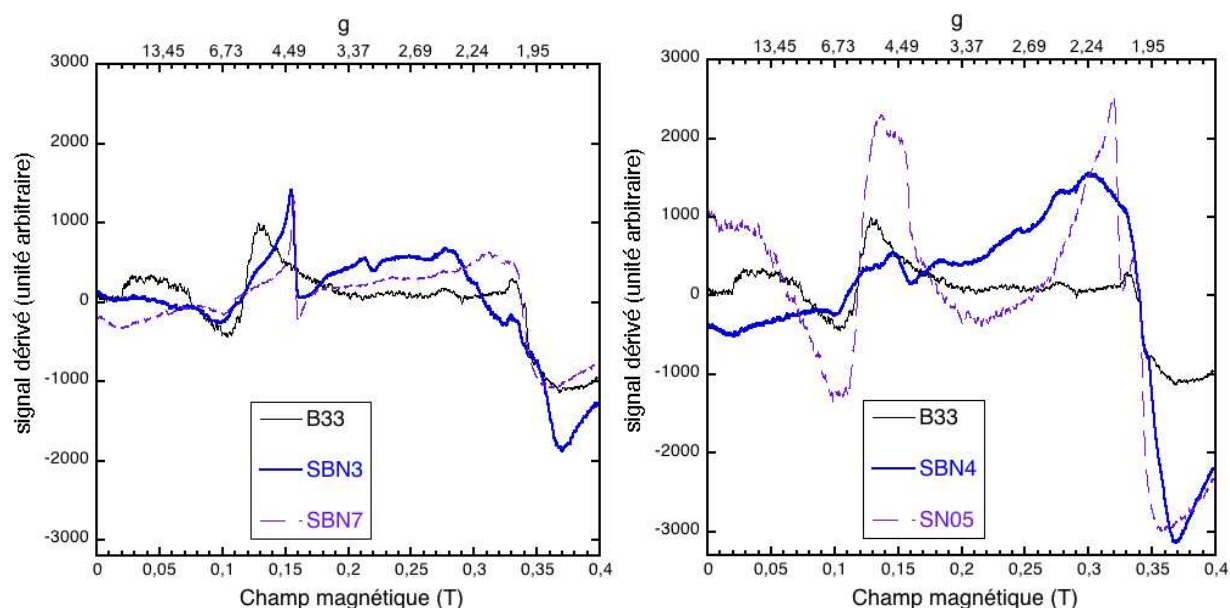


Figure V-18 Spectres de RPE des verres borosilicatés SBN3, SBN7 (à gauche) et SBN4. Un verre silicaté (SN05) et un verre boraté (B33) sodiques sont reportés pour comparaison. $P_{\text{micro-ondes}}$: 63mW ; A_{modu} : 5G ; t_{acq} : 82ms ; t_{filtr} : 164ms ; gain : $5 \cdot 10^3$

Les spectres des verres SBN3, SBN7 et du verre SBN2 (*non représenté*) ressemblent à celui du verre SN (Figure IV-11). En particulier, l'absence de signal vers $g = 2$ montre la faiblesse ou l'absence d'interactions magnétiques entre les Cr^{III} , en lien avec la faible concentration en chrome des verres SBN2 et SBN3 (0,04 % Cr_2O_3). La concentration en chrome étant également faible dans le verre SBN7, un signal dû à d'éventuelles interactions magnétiques (attendues à cause de la présence de seconds voisins de chrome révélée par l'EXAFS) ne peut être intense. Bien que la proportion de bore soit forte dans ce verre, le signal vers $g = 5,2$ ne ressemble pas à celui déterminé en environnement boraté (verre B33).

Le spectre du verre SBN4 montre un signal faible vers $g = 5,2$, surtout par comparaison aux verres silicatés et boratés de concentration en chrome équivalente (Figure IV-11 et Figure V-7). Ce signal n'est pas plus intense que celui du verre SBN3, alors que le verre est quatre fois et demi plus concentré. La diminution du nombre de Cr^{3+} isolés et surtout un léger changement de symétrie de leur site peuvent expliquer cette faible intensité. Le fort signal à $g = 2$ met en évidence l'apparition de fortes interactions magnétiques, comme dans le verre SN05. Cette interprétation est compatible avec les indices apportés par l'EXAFS de la présence de seconds voisins de chrome.

V.2.6. Interprétation des résultats en relation avec les modèles structuraux

Les propriétés spectroscopiques du Cr^{3+} montrent de grandes variations dans les verres borosilicatés. Ces propriétés spectroscopiques peuvent être discutées en fonction des propriétés structurales connues. Celles-ci sont fournies, en fonction de la composition, par des modèles souvent issus de résultats de RMN. La plupart des compositions de verres borosilicatés se situent dans le domaine à $R < 0,5$ (Tableau V-5). D'après le « modèle de Bray » (dans sa dernière version de 1983, Dell et al.), dans ce domaine de composition et quelle que soit la proportion d'atomes de silicium, tous les atomes de sodium servent à convertir des $^{[3]}\text{B}$ en $^{[4]}\text{B}$ dont ils compensent la charge. Les atomes de bore tétra- et tri-coordonnés pourraient former des groupements « diborates » (constitués de deux $^{[4]}\text{B}$ et deux $^{[3]}\text{B}$). Dans ce cas-là, les régions silicatées et « diboratées » du verre ne se mélangeraient pas. Cette hypothèse a été remise en cause par Du et Stebbins (2003a, b et c) qui ont au contraire mis en évidence un mélange important du $^{[4]}\text{B}$ et du Si.

Le verre SBN2 se situe dans le domaine de R compris entre 0,5 et $0,5 + K/16$ (soit $R = 0,71$). D'après le modèle de Bray, le sodium supplémentaire ajouté permettrait la formation de groupements « reedmergnerite » (formés d'un bore tétraédrique entouré de quatre tétrèdres silicatés) à partir des groupements « diborate » et des tétraèdres silicatés.

Enfin, le verre SBN1 appartient au domaine de R compris entre $0,5 + K/16$ (soit 0,925) et $0,5 + K/4$ (soit 2,2) dans lequel tous les atomes de sodium supplémentaires serviraient à la formation d'oxygènes non pontants sur les tétraèdres silicatés des groupements « reedmergnerite ». La présence d'ONP liés aux atomes de silicium, comme dans un verre de silicate d'alcalin, explique que l'environnement du Cr^{3+} dans le verre SBN1 soit très proche de celui dans le verre silicaté SN.

Le modèle de Bray indique donc des modifications structurales entre les compositions SBN1, SBN2 d'une part et tous les autres verres d'autre part. Ces modifications de la structure du verre peuvent se refléter dans l'environnement du chrome et expliquer les variations de ses propriétés spectroscopiques (Δ_o , B , largeur et intensité des bandes). Mais ce modèle ne permet pas d'expliquer la variation des paramètres spectroscopiques du chrome observée entre les verres SBN3 à 7.

Les données plus récentes de Du et Stebbins (2003a, b et c) ont affiné les observations précédentes et élargi la gamme des compositions vers les faibles valeurs de R . Les informations structurales ainsi obtenues sont particulièrement adaptées aux verres SBN2, SBN3 et SBN4 et peuvent, dans une certaine mesure, être étendues aux verres SBN0, SBN5, SBN6 et SBN7. Les mesures de RMN montrent en particulier une association préférentielle du $^{[4]}\text{B}$ avec le Si. Le $^{[3]}\text{B}$ situé en dehors des anneaux est distribué aléatoirement, tandis que le $^{[3]}\text{B}$ en anneau s'agrége dans des régions riches en bore. Lorsque l'on passe de SBN2 à SBN3 et SBN4, la fraction de $^{[4]}\text{B}$ (parmi le B total) diminue alors que celle du $^{[3]}\text{B}$ hors anneaux augmente. Le nombre de liaisons Si-O-Si diminue tandis que le nombre de liaisons Si-O-B (qui prouve le mélange des formateurs de réseau) reste à peu près constant.

Dans ces trois verres (SBN2, 3 et 4), un environnement unique du chrome est mis en évidence par les résultats d'absorption optique (ajustement gaussien), à l'instar du verre SBN1 et du verre silicaté SN. Le chrome se situe donc vraisemblablement dans un environnement silicaté dans lequel des atomes de $^{[4]}\text{B}$ viennent s'insérer au fur et à mesure de l'introduction du bore dans la composition. Cette modification progressive de la structure dans les régions où le chrome s'insère aboutit à une augmentation progressive du champ cristallin et du désordre (largeur de bande en absorption optique, facteur de Debye-Waller). L'augmentation du coefficient d'extinction molaire ϵ donne une indication sur l'origine de ce désordre : en plus de la distribution de site, la distorsion du site augmente. Cette distorsion peut être la marque d'un environnement plus contraint. En effet, l'existence de domaines percolants riches en cations

modificateurs dans les verres silicatés (selon le modèle de Greaves) autorisait le Cr^{3+} à organiser son environnement. La réduction puis la disparition de ces domaines au fur et à mesure de l'introduction du bore augmente les contraintes structurales dans l'environnement du chrome, dont le site devient peu à peu plus distordu.

La sensibilité à la nature du cation alcalin montre sa proximité avec le chrome dans la structure vitreuse, au moins pour la composition de SBN2/SKB. La RMN a montré (Du et Stebbins 2003a) que le sodium, qui compense la charge des $^{[4]}\text{B}$, est par conséquent proche du Si (et aussi des $^{[3]}\text{B}$ hors anneau). Il est donc proche du chrome, suivant le modèle d'insertion qui vient d'être établi. Cette proximité de l'alcalin peut expliquer la sensibilité des paramètres spectroscopiques à sa nature. Cette sensibilité est donc de nature différente de celle rencontrée dans les verres silicatés (insertion du chrome dans les domaines enrichis en cations).

Le verre SBN4 se situe dans la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire des borosilicates de sodium. Dans ce type de compositions, la RMN a montré une diminution des liaisons Si-O-B, mettant ainsi en évidence des hétérogénéités à l'échelle nanométrique. Dans le cas du chrome, l'absorption optique montre une seule distribution de sites et l'évolution des paramètres tels que le champ cristallin et l'intensité prolonge celle mise en évidence à plus faible teneur en bore. L'invariance de la covalence de la liaison Cr-O va dans le même sens. En revanche, la diminution du désordre (largeur de bande et facteur de Debye-Waller), ou du moins de sa composante liée à la distribution (puisque ϵ augmente encore), marque une rupture par rapport aux verres SBN1, SBN2 et SBN3. L'inversion des rapports d'intensité (ou d'aire) entre les deux bandes principales d'absorption marque par ailleurs une modification de la distorsion du site. L'EXAFS montre de plus la présence de seconds voisins, vraisemblablement du chrome. Enfin, le spectre XANES ne ressemble pas à celui d'un verre silicaté, contrairement aux spectres de SBN2 et SBN3. Le verre SBN4 montre donc des changements structuraux importants (tant au niveau de la structure globale que de la structure locale autour du chrome) par rapport aux verres à plus forte teneur en silicium.

Dans les verres à plus forte teneur en bore (donc un rapport $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ plus faible), la proportion de $^{[3]}\text{B}$ hors anneaux est plus forte, au détriment de $^{[4]}\text{B}$ (la fraction d'atomes de $^{[3]}\text{B}$ inséré dans des anneaux restant constante).

La brusque diminution de la covalence de la liaison Cr-O dans le verre SBN5 indique une modification de l'environnement (seconds voisins) du chrome. La valeur élevée du paramètre de Racah rejoint celles qui ont été observées dans les verres boratés faiblement alcalins (V.1.3), donc à faible fraction de $^{[4]}\text{B}$. La valeur du champ cristallin est concordante. Il n'est toutefois pas possible de conclure à l'existence de « nano-phases » de type « boraté faiblement alcalin » dans lesquelles le chrome s'insérerait exclusivement, puisque la valeur élevée de l'intensité de la bande de champ cristallin (intensité absolue ϵ mais aussi intensité relative par rapport à la bande principale à haute énergie) n'a jamais été rencontrée dans les verres boratés. La largeur de bande est également plutôt plus faible que dans les verres boratés faiblement alcalins. Enfin, la solubilité du chrome reste importante, ce qui n'était pas le cas dans ces verres boratés. La valeur très élevée de ϵ semble indiquer l'existence de fortes contraintes structurales sur l'environnement du chrome, qui deviendrait très distordu.

L'impossibilité d'ajuster la bande de champ cristallin par une seule fonction gaussienne peut correspondre à l'existence de deux « phases » dans le verre. Deux environnements différents coexisteraient alors pour le chrome. L'hypothèse de l'existence de deux « phases » est justifiée par la composition du verre SBN5. Toutefois, cette composition se situe en bord du domaine d'immiscibilité, du moins tel qu'il est proposé par Du et Stebbins (2003a) et la proportion de la phase « plus boratée » serait très supérieure à celle de la phase « plus silicatée ». La contribution d'une bande « champ cristallin élevé » devrait donc être nettement

supérieure à celle d'une bande « champ cristallin faible ». Or, les ajustements donnent un résultat inverse. Enfin, la composition du verre SBN4 est en plein cœur du domaine d'immiscibilité. Or, l'environnement du chrome n'y est pas dédoublé (voir ci-dessus).

Dans les verres à forte teneur en bore (SBN6 et SBN8, et même SBN7 par rapport à SBN6), le champ cristallin, la largeur de bande et l'intensité varient fortement et de manière non monotone alors que le paramètre de Racah reste très élevé. La covalence demeure donc aussi faible que celle qui est rencontrée dans les verres boratés faiblement alcalins. La forte variation, non monotone, de la plupart des paramètres spectroscopiques dans les verres à forte teneur en bore est le reflet d'une forte fluctuation de la géométrie du site du chrome (au niveau des premiers et sans doute aussi des seconds voisins) lors des modifications structurales engendrées par les changements de la composition du verre ternaire. Malheureusement, ces modifications structurales n'ont, du moins à notre connaissance, pas encore été étudiées systématiquement pour les verres borosilicatés fortement boratés. La limite de la zone d'immiscibilité n'est d'ailleurs pas bien définie pour ces compositions. Elle dépend notamment de l'isotherme considérée (Bartl et al. 2001).

V.2.7. Conclusion et perspectives : le Cr, une sonde locale de la structure d'un verre à plusieurs formateurs de réseau ?

Si dans les verres silicatés le chrome n'est pas très sensible aux modifications de la structure globale du verre (dépolymérisation), dans les verres boratés il peut constituer une sonde des changements structuraux (formation de $^{[4]}\text{B}$, dépolymérisation). La question est plus complexe dans les verres borosilicatés. En effet le chrome y est sensible, via ses propriétés d'absorption optique, aux modifications structurales qui accompagnent le changement des proportions de bore, sodium et silicium. Une telle sensibilité a conduit à considérer le Nd^{3+} comme une sonde structurale pertinente des verres borosilicatés (Gatterer et al. 1998). Par rapport à Nd^{3+} , Cr^{3+} offre d'ailleurs l'avantage de ne pas marquer de préférence systématique pour l'environnement boraté, ce qui pourrait donc en faire une sonde structurale réellement représentative du verre.

Il est toutefois délicat et prématuré d'affirmer que le Cr^{3+} constitue bel et bien une sonde locale de la structure des verres borosilicatés. Les résultats obtenus sur les verres SBN6 et SBN7 montrant que les propriétés spectroscopiques, du moins dans cette composition, sont sensibles à la concentration en chrome, une étude en fonction de celle-ci s'avère nécessaire. Surtout, cette sensibilité à la concentration en chrome paraît refléter de profondes modifications structurales du verre, engendrées par la présence de cet élément (du moins à 0,5 % Cr_2O_3). La variation des propriétés spectroscopiques de Nd^{3+} dans une autre composition située dans le domaine de non miscibilité des verres borosilicatés avait d'ailleurs été interprétée comme la conséquence d'une séparation de phase engendrée par cette « sonde » (Bartl et al. 2001). De notre point de vue, l'effet probable du chrome sur la structure des verres borosilicatés empêche de le considérer comme une sonde locale, du moins dans une gamme de composition proche de celle du verre SBN5.

Des études structurales complémentaires (par RMN notamment) permettraient une interprétation plus complète des résultats obtenus ici (notamment en ce qui concerne les verres fortement boratés) et une extension à des problématiques structurales plus larges, en lien avec les propriétés physiques du verre. Au cœur de ces problématiques se trouve toujours la question du mélange Si/B. Le remplacement du sodium par d'autres cations (abordé ici avec le potassium), ou le mélange de ces cations, peut constituer un moyen d'étudier plus avant l'effet de la nature de l'alcalin sur la structure du verre. Des résultats de RMN laissent ainsi penser que le mélange Si/B est moins important dans les borosilicates de lithium que dans les borosilicates de sodium et de potassium (Du et Stebbins 2003b). Par ailleurs, l'étude systématique de l'influence de la concentration en chrome est probablement cruciale, en

particulier dans le domaine de non miscibilité. Ces compositions sont en effet le plus susceptibles de montrer l'influence d'une « sonde » sur la structure du verre. Cette étude pourrait être couplée avec des études par EXAFS des seconds voisins (la présence de chrome dans l'environnement du chrome dans le verre SBN7 constitue un résultat préliminaire dans cette voie).

La détermination de la structure locale du Cr^{3+} concerne d'autres formateurs de réseau. Ainsi dans les verres aluminosilicatés, à cause du rôle structural particulier de l'aluminium, les problématiques structurales sont tout à fait différentes de celles rencontrées dans les borosilicates. Des résultats très préliminaires (verre SACN) montrent que le remplacement de 11 % de SiO_2 (sur 74) par Al_2O_3 se traduit par une élévation de Δ_o de plus de 100 cm^{-1} et une augmentation de 15 % de la largeur de bande par rapport au verre SCN. D'autres verres aluminosilicatés (Calas et al. 2006a) montrent de même des valeurs élevées du champ cristallin par rapport aux verres silicatés. L'étude de la structure locale autour du chrome dans les verres d'alumino-silicates, après celle des verres borosilicatés, pourrait amener in fine à une meilleure compréhension des propriétés de Cr^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés utilisés par exemple pour la vitrification de déchets nucléaires.

Chapitre VI. Evolution de la structure locale du Cr^{3+} avec la température. Relation avec les propriétés macroscopiques.

VI.1. Contexte et objet de l'étude

VI.1.1. Evolution du matériau vitreux avec la température

La dilatation thermique (ou expansion thermique), est une propriété couramment mesurée sur un matériau, notamment en raison de son importance lors de son usage. Elle est en particulier critique pour les matériaux soumis à de fortes variations de température (matériaux de construction par exemple) ou les matériaux soudés. Dans le domaine des verres, certaines compositions de verres borosilicatés sont devenues très célèbres sous leur nom de Pyrex®. Outre leur grande inertie chimique, elles présentent en effet l'avantage d'offrir un coefficient de dilatation très faible (environ $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre environ $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour verre sodocalcique conventionnel, Vogel, 1992). On peut ainsi les utiliser pour fabriquer de la vaisselle de cuisine ou de la verrerie de laboratoire. Les vitro-céramiques peuvent aussi présenter un coefficient de dilatation très faible, typiquement d'un ordre de grandeur plus faible que celui du verre initial (Shelby 1997). C'est la raison de leur emploi dans les plaques de cuisson des aliments par exemple. Il est à noter que la silice présente certainement l'un des coefficients de dilatation les plus faibles pour un matériau à température ambiante ($5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ d'après Paul, 1990).

En raison de son intérêt pratique, la dilatation est généralement mesurée dans une gamme de température supérieure à la température ambiante (ce que nous appellerons « à haute température »). Pour les verres, la mesure se fait jusqu'à la température de transition vitreuse. Dans cette gamme de température, le coefficient de dilatation thermique est pratiquement constant (Figure VI-1). A haute température, un changement de courbure est observé. La dilatation, qui était jusque là d'origine vibrationnelle, acquiert désormais une composante configurationnelle, qui correspond à l'exploration de configurations d'énergie plus élevée, associées en général à de plus grandes distances interatomiques (Richet 2000). Le coefficient de dilatation atteint ensuite un maximum, avant de chuter³³. La température de transition vitreuse peut être déterminée sur une courbe d'expansion thermique, à l'intersection des tangentes à la courbe à basse et haute température (Le Bourhis 2008).

³³ Ce maximum est un artefact expérimental et correspond à l'enfoncement de la pointe de mesure du dilatomètre dans l'échantillon ramolli.

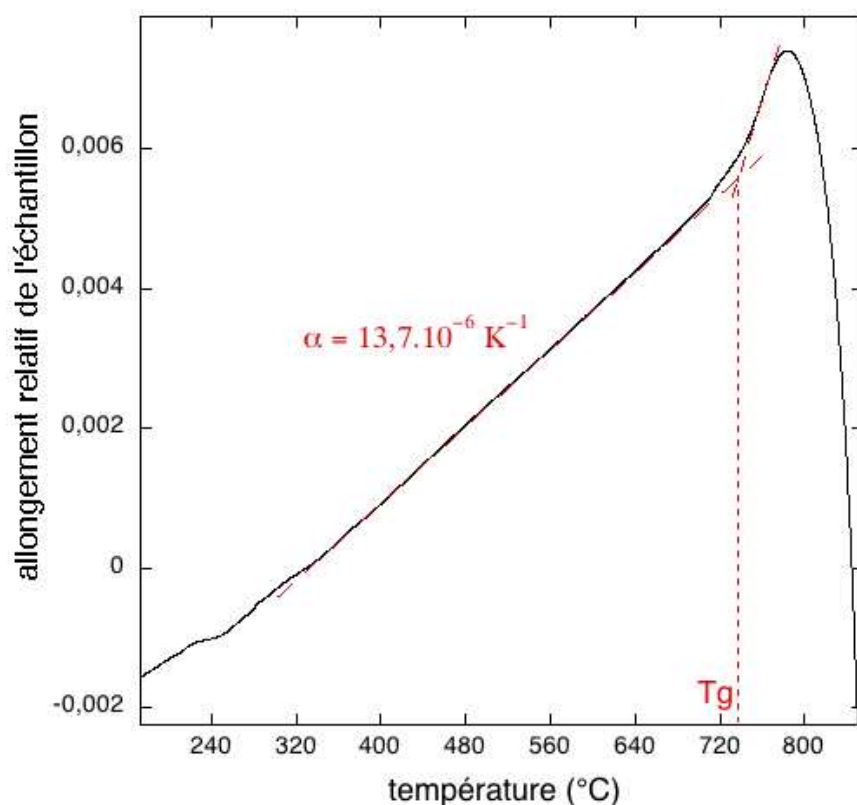


Figure VI-1 Courbe de dilatométrie du verre SN.

Un aspect moins connu de la dilatation des verres (et des autres matériaux) est sa variation en fonction de la température. Celle-ci peut pourtant s'avérer spectaculaire, notamment à basse température, puisqu'on peut alors atteindre un coefficient de dilatation négatif (cas de la silice par exemple, en-dessous de 150 K). Des dispositifs originaux y donnent accès : interférométrie entre 123 K et 573 K (Berthold et Jacobs 1976) et surtout variation de la capacité d'un condensateur entre les armatures duquel on a placé l'échantillon (White 1964). Cette technique permet de descendre à 1 K (White 1975). L'existence d'un domaine de dilatation négative serait typique des composés (vitreux ou cristallins) dont l'unité structurale de base est le tétraèdre (Krause et Kurkjian 1968). L'ajout d'un modificateur dans la silice modifierait ou masquerait les modes de vibration responsables de la dilatation négative dans la silice (White et al. 1977). Le phénomène de dilatation négative est restée toutefois mal compris et on a montré qu'il se produisait également dans B_2O_3 , en dessous de 3,3 K (White et al. 1984).

Le coefficient de dilatation thermique varie également beaucoup en fonction de la composition. Sa faible valeur dans les verres entièrement polymérisés tels que la silice s'expliquerait par la possibilité de courber les liaisons (« bending ») dans les interstices vides de la structure (Shelby 1997). Dans cette image très simple, l'ajout de cations modificateurs remplirait en quelque sorte ces espaces interstitiels et empêcherait la courbure des liaisons. De plus, l'ajout des modificateurs entraîne l'apparition et l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants et donc de liaisons de force différente (les liaisons covalentes Si-O étant plus fortes que les liaisons ioniques avec les modificateurs). L'asymétrie du potentiel correspondant à ces liaisons est augmentée et le coefficient de dilatation croît.

VI.1.2. Evolution des propriétés spectroscopiques de Cr^{3+} avec la température

L'étude à basse température de spectres d'absorption optique de composés au chrome (III) a d'abord été menée dans des cristaux. Les premiers résultats ont démontré l'augmentation de l'intensité du champ cristallin à basse température (Holmes et McClure 1957). Dans des verres silicatés, Brawer et White (1977) ont observé qualitativement le décalage des bandes du spectre d'absorption vers les hautes énergies à basse température (100 K), ainsi que le creusement du dip lié au niveau ^2E . Les auteurs considéraient que la variation avec la température était similaire dans tous les verres silicatés étudiés (verres de trisilicate d'alcalin, sodo-calciques et alumino-silicatés). Plus récemment et à basse température également, les modifications spectroscopiques du chrome ont été étudiées de manière quantitative dans les verres de disilicate d'alcalin. L'évolution des « dips » (creusement, déformation) a été quantifiée dans ces compositions (Rodriguez-Mendoza et al. 1999), de même que celle des autres paramètres spectroscopiques (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). Ainsi, le champ cristallin augmente à basse température, tandis que la largeur de bande et le paramètre de Racah diminuent. La diminution de l'intensité du champ cristallin a été interprétée comme la conséquence d'une augmentation de la distance Cr-O liée à la dilatation thermique.

Les études à haute température ont concerné tout d'abord l'équilibre d'oxydo-réduction $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ dans les sodo-calciques (Gödeke et al. 2001 ; Kido et al. 2005). Un décalage de la bande de champ cristallin vers les basses énergies a aussi été observé, en parallèle avec un élargissement important et une augmentation de l'intensité de la bande de champ cristallin. Des études sur un verre silicaté sodique et des verres borosilicatés ont également mis en évidence une diminution du champ cristallin, une augmentation de la largeur de bande, avec une diminution de l'intensité des bandes principales et des « dips » (Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a). Une augmentation du paramètre de Racah serait également observée. La linéarité (dans cette gamme de température) de la variation du champ cristallin en fonction de la température a été mise à profit pour calculer un coefficient de dilatation thermique local moyen, caractéristique du site du Cr^{3+} . Celui-ci varie moins que celui déterminé par la même méthode dans les cristaux (Taran et al. 1994). La référence à des valeurs tabulées du coefficient de dilatation macroscopique indique, très qualitativement, que celui-ci est plus faible que le coefficient local.

Aucune étude ne concerne à la fois le domaine des « basses températures » (soit de 10 K à la température ambiante) et le domaine des « hautes températures » (supérieures à la température ambiante). Aucune étude ne permet non plus de comparer l'expansion thermique locale avec le coefficient d'expansion thermique macroscopique mesuré sur les mêmes échantillons. De plus, les études à haute température de verres borosilicatés ont été réalisées sur des échantillons dans lesquels le chrome est partiellement oxydé. Or, la présence d'une bande liée au Cr^{VI} dans le proche UV est très pénalisante pour les résultats concernant la bande du spectre visible du Cr^{III} située à plus haute énergie (bande 2) et donc la détermination du paramètre de Racah B.

Etant donné l'ordre de grandeur du coefficient d'expansion thermique de la liaison Cr-O (1.10^{-5} K^{-1}), la variation de distance attendue lors de la variation de température est trop faible pour être mise en évidence par des techniques d'EXAFS classiques. Pour une variation de température de 500 K, elle est en effet de l'ordre de 5.10^{-3} , soit 0,5 %. Pour une distance Cr-O de 2 Å, la variation attendue est donc de l'ordre de 0,01 Å, soit la marge d'incertitude de l'EXAFS. D'après les résultats précédents (Chapitre IV et V.1), la spectroscopie d'absorption optique est en revanche très sensible aux variations de la structure locale autour du Cr^{III} . Elle

constitue donc un outil de choix pour l'étude de la modification du site du chrome, dans un verre donné, en fonction de la température.

VI.1.3. Systèmes choisis

L'étude de l'évolution de la structure locale autour du chrome avec la température sera réalisée sur plusieurs systèmes modèles. Le choix d'un verre silicaté déjà étudié dans la bibliographie (verre SN) permettra de comparer les résultats à ceux obtenus précédemment (Calas et al. 2006a), mais aussi de les compléter (quantification d'un plus grand nombre de paramètres, extension à basse température).

L'étude du verre silicaté calcique (SC) est justifiée par l'influence de la nature du cation modificateur sur les propriétés spectroscopiques du chrome dans les verres silicatés (IV.3). En particulier, le verre SC présente des structures additionnelles beaucoup moins intenses que dans les silicates d'alcalin. L'étude de ces structures additionnelles à basse température sera ainsi très originale. Le choix d'une forte concentration en chrome permettra d'étudier ces structures également à haute température, même si elles sont atténuées par rapport au spectre à température ambiante.

Un verre silicaté ternaire (verre SCL) sera étudié pour la première fois à basse température afin de compléter les informations obtenues à température ambiante sur l'effet de la nature du cation modificateur sur les propriétés spectroscopiques.

Dans le contexte de l'étude du chrome dans des verres à plusieurs formateurs de réseau (Chapitre V), un verre boraté (B20) et un verre borosilicaté (SBN3) seront étudiés. Les résultats concernant ce dernier verre pourront être comparés à ceux concernant un verre borosilicaté moins sodique et des verres borosilicatés potassiques (Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a). Le verre borosilicaté SBN2 permettra de compléter du côté des basses températures les données existant dans la littérature à haute température. Le verre boraté B20 constitue quant à lui un système original par rapport à la bibliographie, dans la mesure où les verres boratés n'ont toujours été étudiés jusqu'à présent qu'à température ambiante. Or, les propriétés spectroscopiques du Cr^{3+} dans les verres boratés sont très particulières (valeur élevée de Δ_0 et de la largeur, dips peu intenses). L'étude en température permettra notamment d'évaluer l'importance de la distribution de site (élargissement inhomogène). L'étude des verres boratés sera complétée à basse température par celle du verre B25.

Ces différents verres ont des propriétés intrinsèques (non liées au dopage au chrome) très différentes. La valeur du coefficient de dilatation à température ambiante varie ainsi d'un coefficient 2 à 3 entre le verre borosilicaté et le verre silicaté sodiques (SBN3 et SN). A basse température (< 100 K environ), le comportement de ces verres est également très variable, notamment entre les verres silicatés (White et al. 1977) et boratés (Pinango et al. 1983)

Les verres ne comportent que du chrome au degré d'oxydation III, sans autre élément de transition. Ils sont étudiés par spectroscopie d'absorption optique sur une gamme de température particulièrement large (de 10 à 873 K). La température de transition vitreuse est d'ailleurs dépassée pour le verre boraté et le verre borosilicaté (mais les échantillons restent solides). La température maximale limitée à 600°C (873 K) permet de s'affranchir du rayonnement du corps noir, dont la contribution au spectre de transmission est considérée comme négligeable (Pérez 1997b), et de limiter l'apparition de phénomènes de diffusion.

VI.2. Résultats

VI.2.1. De 10 K à 873 K : évolution des spectres d'absorption optique

Présentation des spectres

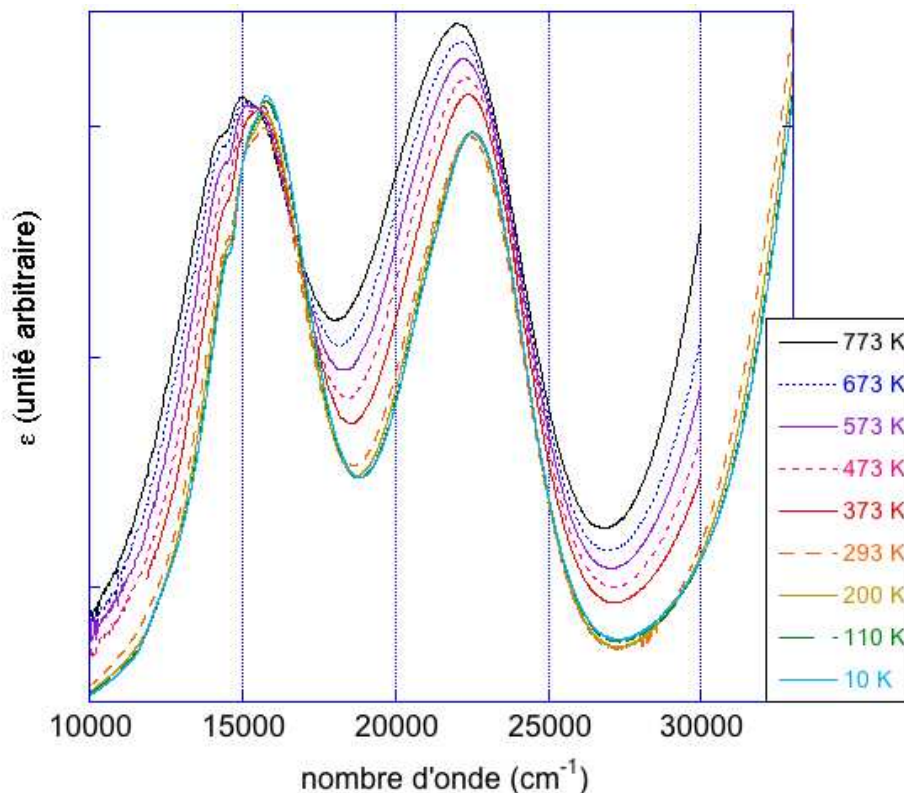


Figure VI-2 Spectres d'absorption optique de 10 à 773 K du verre SC.

Les spectres du verre de silicate de calcium SC (Figure VI-2) montrent un déplacement des deux bandes principales vers les basses énergies, à température croissante. En parallèle, un élargissement de chaque bande est observé. L'intensité des bandes varie peu. Les structures additionnelles deviennent moins intenses et sont décalées vers le sommet de la bande de champ cristallin. Le front d'absorption dans l'UV est décalé vers les basses énergies (de sorte que l'on coupe le spectre dès 30 000 cm^{-1}). Un point de croisement de toutes les courbes est visible vers 16 900 cm^{-1} . Il ressemble au point isobestique qui se produit lorsque deux espèces sont en équilibre (en chimie des solutions par exemple). La signification de ce point n'est pas encore comprise ici. Il correspond au recouvrement des deux bandes principales. Le côté à faible énergie de la bande située vers 22 000 cm^{-1} se décale vers le rouge tant par le déplacement de sa position que par son élargissement. Le côté haute énergie de la bande située vers 15 500 cm^{-1} est en revanche moins déplacé, parce que si la position de la bande est décalée vers le rouge, sa largeur augmente en même temps. Dans ces grandes lignes, l'évolution est similaire pour les quatre verres étudiés à la fois à basse et haute température (Figure VI-2, 4 et 5).

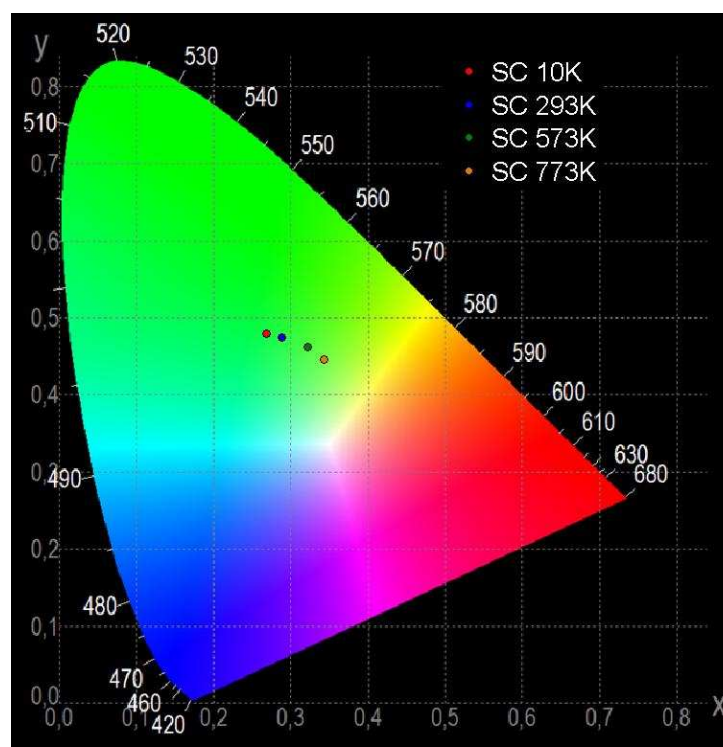


Figure VI-3 Diagramme de chromaticité du verre SC à différentes températures. Espace CIE³⁴ 1931. Illuminant D65 (lumière du jour en extérieur).

D'un point de vue macroscopique, la modification avec la température du spectre d'absorption optique des verres dopés au Cr^{3+} se traduit par un effet de thermochromisme (Figure VI-3). La couleur verte des verres devient ainsi plus jaune à haute température (déplacement de la longueur d'onde dominante).

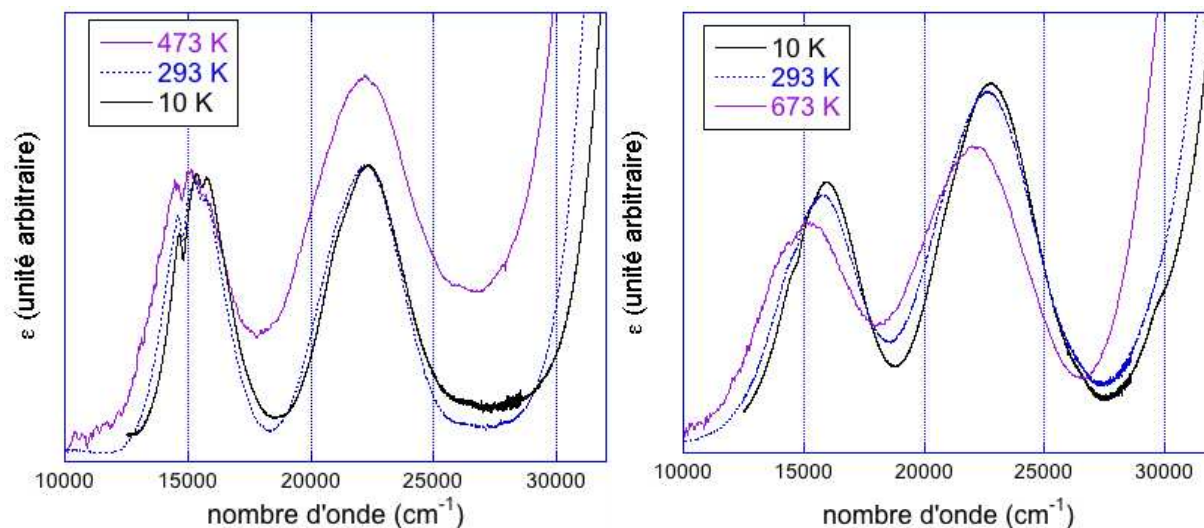


Figure VI-4 Spectres d'absorption optique de 10 à 473 K du verre SN (à gauche). Spectres d'absorption optique de 10 à 673 K du verre SBN3 (à droite).

La qualité des spectres à haute température des verres SN et SBN3 (verres faiblement concentrés en chrome) est moins bonne (Figure VI-4), surtout à basse énergie à cause des raies

³⁴ Commission Internationale de l'Eclairage

spectrales de la lampe (en dessous $17\,000\text{ cm}^{-1}$ environ). Le fond (attribué au déplacement vers le visible du front d'absorption UV et à l'apparition ou l'augmentation de phénomènes de diffusion) devient important à haute température (notamment à partir de 573 K pour SN et 723 K pour SBN3).

Les études portant sur le verre SN (Figure VI-4 à droite) ont dû être limitées à 673 K. L'échantillon a commencé à réagir au contact de la platine (brunissement). Bien que la zone traversée par le faisceau soit restée verte et apparemment inaltérée, les expériences n'ont pas été poursuivies à plus haute température. Les verres binaires, tel ce verre silicaté sodique, sont connus pour être instables. La cinétique d'altération est accélérée à haute température. La forte augmentation du fond fait penser à la formation d'une couche d'eau en surface de l'échantillon, qui ne serait plus visible au retour à l'ambiante. Néanmoins, la température nettement supérieure à 100°C contredit cette hypothèse. Le fond pourrait alors être attribué à des phénomènes de réflexion diffuse en surface de l'échantillon amolli (quand la température est supérieure à T_g , soit environ 733 K, 0).

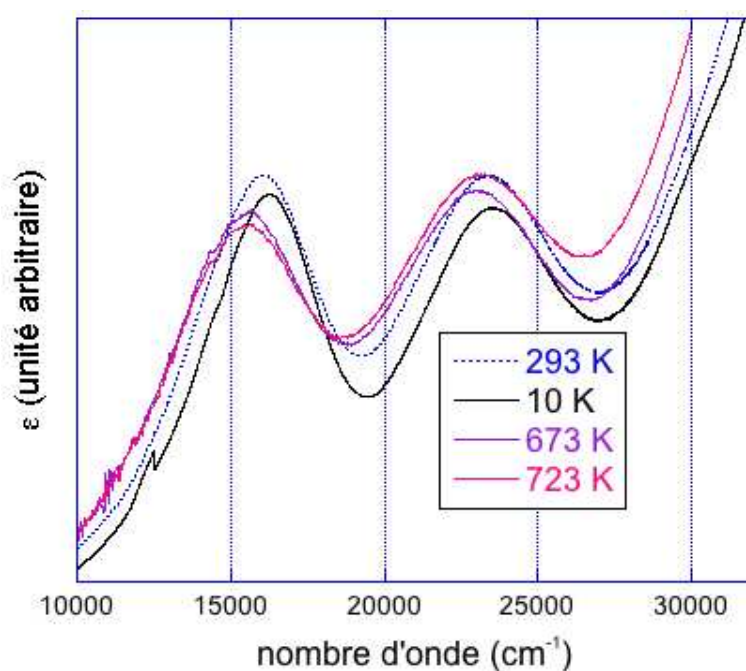


Figure VI-5 Spectres d'absorption optique de 10 à 723 K du verre B20.

Sur le verre B20 (Figure VI-5), les mesures ont été arrêtées à 823 K à cause d'une réaction entre la surface de l'échantillon, les pinces de maintien en cuivre et la platine. La zone traversée par le faisceau n'a cependant pas été altérée. Dès 723 K, le fond de type diffusif a commencé à augmenter fortement.

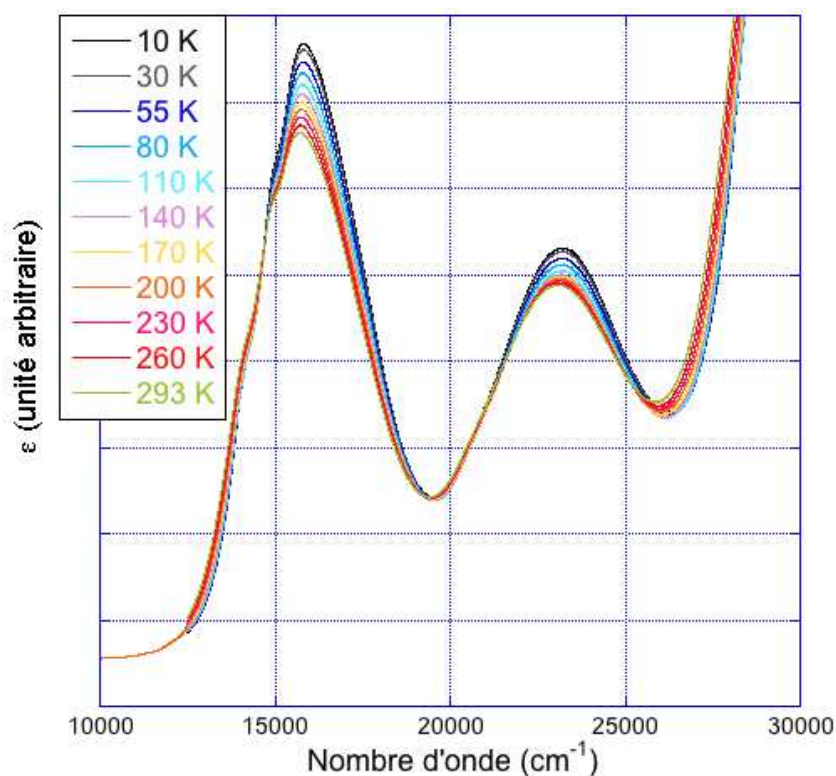


Figure VI-6 Spectres d'absorption optique de 10 à 293 K du verre SBN7. L'ensemble des spectres sont reproductibles à partir de 10 000 cm^{-1} (un artefact a été ôté entre 11 500 cm^{-1} et 12 500 cm^{-1} , sauf sur le spectre enregistré à 200 K).

Les spectres des verres enregistrés à basse température seulement suivent les évolutions décrites pour les quatre verres précédents : augmentation de l'intensité du champ cristallin lorsque la température diminue, diminution de la largeur de bande, creusement des « dips », déplacement du front UV vers les hautes énergies (Figure VI-6).

Réversibilité des propriétés d'absorption optique

Les spectres à température ambiante ont été enregistrés avant chaque cycle (à basse ou à haute température). Au retour à la température ambiante, le spectre est identique. Cette réversibilité a été également démontrée en enregistrant des spectres d'absorption optique avant et après un recuit de plusieurs heures de l'échantillon (verre SBN5 par exemple, V.2.3). Les modifications structurales de l'environnement du chrome dues aux variations de température sont donc réversibles.

Les paramètres spectroscopiques (étudiés dans les paragraphes suivants) sont issus de l'ajustement des spectres par des fonctions gaussiennes. L'incertitude est supérieure à haute température, à cause de l'augmentation du fond (probablement dû à de la réflexion) dans les spectres enregistrés.

Position des bandes principales

Le déplacement des bandes vers les basses énergies quand la température augmente (Figure VI-7) est dû à la diminution du champ cristallin. Un modèle simple a en effet montré dans des cristaux (aluu potassique de chrome $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$) que le peuplement progressif des niveaux vibrationnels de l'état fondamental à température croissante ne suffit pas à expliquer le déplacement de ces bandes (Holmes et McClure 1957).

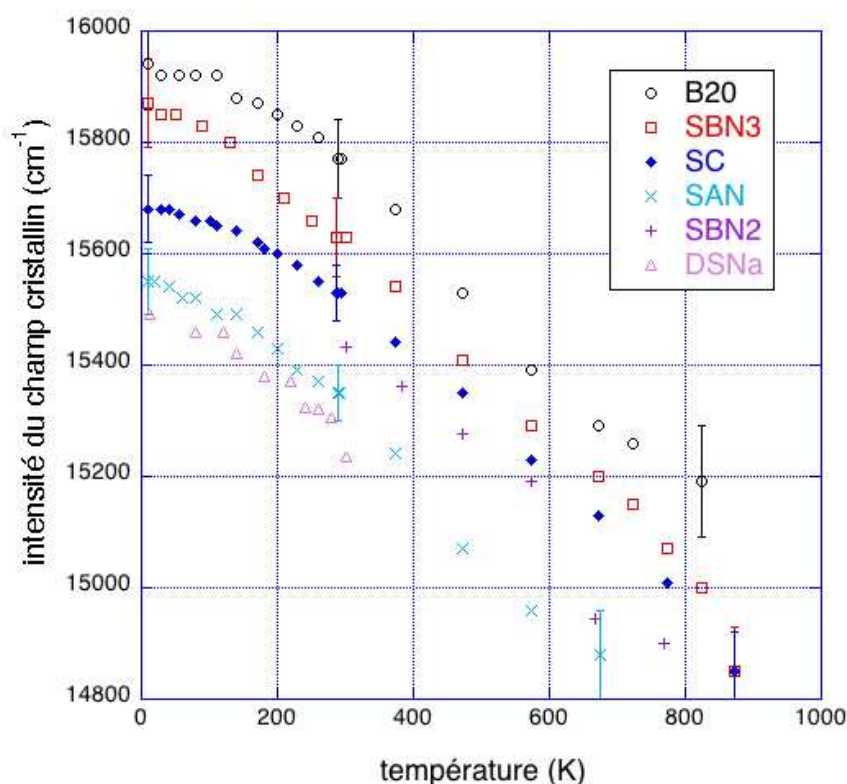


Figure VI-7 Evolution de l'intensité du champ cristallin avec la température pour les verres SN, SC, SBN3 et B20. L'évaluation de l'incertitude a été indiquée à température ambiante et aux températures extrêmes. SBN2 d'après Calas et al. (2006b) et DSNa d'après Rodriguez-Mendoza et al. (2004).

L'intensité du champ cristallin diminue de près de 700 cm^{-1} pour le verre SN et le verre B20, plus de $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ pour le verre SC et près de $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ pour SBN3 sur l'intervalle de température considéré (Figure VI-7 et Tableau VI-1). La variation est monotone mais non linéaire. En effet, si l'évolution est proche de la linéarité à haute température (soit entre la température ambiante environ et la température maximale), la pente diminue à plus basse température (entre 100 K et la température ambiante). Cette observation est similaire à ce qui a été observé précédemment dans des verres de disilicate d'alcalin (Rodriguez-Mendoza et al. 2004), ainsi que dans des cristaux tels que l'ouvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ et le rubis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (Taran et al. 1994). La même observation peut également être faite pour le spinelle présenté en annexe (VII). Aux plus basses températures, le champ cristallin ne varie quasiment plus. L'étendue de cette région (voire son existence) dépend du verre considéré. Elle s'étend ainsi jusqu'à 100 K environ pour les verres B20 et SBN3 mais seulement jusqu'à 30 à 50 K pour les verres SN, SC, SBN2, B25 et SCL.

	SN	SCL	SC	SCN*	SBN2	SBN3	B20	B25	SBN7
à 10 K	15 550	15 780	15 680	n. d.	15 640	15 870	15 900	16 120	16150
à T_{amb}	15 350	15 610	15 530	15 210	15 480	15 630	15 770	15 950	15 950
à T_{max}	14 880		14 850	14 900		14 850	15 190		
T_{max}	673 K	T_{amb}	873 K	873 K	T_{amb}	873 K	823K	T_{amb}	T_{amb}

Tableau VI-1 Evolution de l'intensité du champ cristallin (en cm^{-1}) avec la température. Valeur T_{max} de la température maximale à laquelle ce paramètre a été déterminé dans les différents verres. * Gödeke et al. (2001). n. d. : non disponible.

L'origine de la variation de Δ_0 est attribuée à la variation de la distance Cr-O. Celle-ci augmente avec la température, entraînant une évolution inverse du champ cristallin. Cet aspect sera développé plus loin (VI.2.2).

La position de la bande à plus haute énergie suit une évolution similaire à celle de la bande de champ cristallin, c'est-à-dire qu'elle se décale vers les basses énergies à température croissante mais qu'elle est peu modifiée à très basse température.

Largeur de bande

Evolution

La largeur de la bande de champ cristallin est croissante avec la température (Figure VI-8). L'évolution est quasi linéaire au-dessus de la température ambiante. Mais la largeur de bande ne varie quasiment pas à basse température, soit en dessous de 100 K environ pour les verres SN, SCL et SBN3. Des résultats antérieurs sur des verres de disilicate d'alcalin (soit 66 % de SiO_2), bien que ne comportant que deux points de mesure en dessous de 100 K, laissaient augurer une telle évolution (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). La limite se situe en dessous de 50 K pour le verre SC et le verre B25.

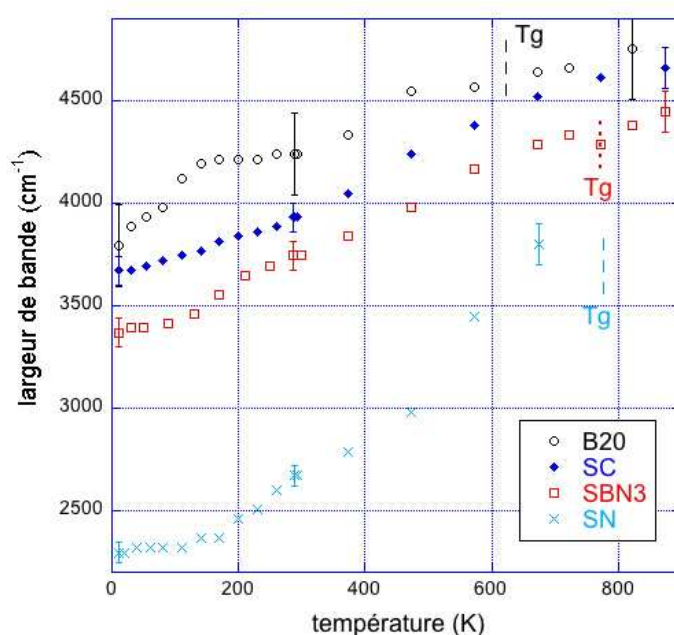


Figure VI-8 Evolution de la largeur de la bande de champ cristallin avec la température pour les verres B20, SC, SBN3 et SN. L'évaluation de l'incertitude a été indiquée à température ambiante et aux températures extrêmes.

En revanche, aucun plateau n'est visible à très basse température pour le verre SBN2 et le verre B20. Pour ce dernier au contraire, la variation la plus faible est observée autour de 200 K. La largeur du verre B25 présente un plateau autour de 250 K. Les verres boratés étudiés à basse température présentent donc un palier de la largeur vers 200 ou 250 K, contrairement à tous les autres verres.

	SN	SCL	SC	SBN2	SBN3	B20	B25	SBN7
à 10 K	2 300	2 710	3 670	2 940	3 370	3 800	3 700	3 730
à T_{amb}	2 670	2 990	3 930	3 250	3 740	4 200	3 900	4 100
à T_{max}	3 800		4 620		4 450	4 800		
T_{max}	673 K	T_{amb}	773 K	T_{amb}	873 K	823 K	T_{amb}	T_{amb}

Tableau VI-2 Evolution de la largeur de bande avec la température. Valeur T_{max} de la température maximale à laquelle ce paramètre a été déterminé dans les différents verres.

L'amplitude de l'augmentation de la largeur de bande entre 10 K et la température ambiante dépend de la nature du verre (Tableau VI-2). Si elle est de près de 400 cm^{-1} pour les verres SN, SBN3, B20 et SBN7, elle n'est que d'environ 300 cm^{-1} pour les verres SCL, SC et SBN2 et même seulement 200 cm^{-1} pour le verre B25. Dans tous les cas, cette amplitude est supérieure à celle qui avait été déterminée précédemment dans un verre de disilicate de sodium (environ 120 cm^{-1} d'après Rodriguez-Mendoza et al., 2004).

L'amplitude de l'augmentation de la largeur de bande à haute température dépend également fortement de la nature du verre. Elle est ainsi de plus de $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ pour le verre SN (entre 273 et 673 K), alors qu'elle n'est que de 600 cm^{-1} pour le verre SC et même de seulement 400 cm^{-1} pour le verre B20.

Dans les cristaux (Taran et al. 1994), l'augmentation la plus importante de la largeur de bande est observée pour les composés dans lesquels le site du chrome présente un centre de symétrie, c'est-à-dire dans lesquels il est le plus régulier (spinelite $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ et ouvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Cette augmentation de la largeur de bande est de l'ordre de $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ entre la température ambiante et 800 K, soit de l'ordre de celle qui est observée dans les verres étudiés ici (en particulier le verre SN). Le manque de données bibliographiques en dessous de 100 K ne permet pas d'observer un éventuel plateau à basse température dans les cristaux. Toutefois, des mesures effectuées sur un spinelle au chrome semblent indiquer un tel plateau, en dessous de 75 K (Annexe VI). Qualitativement, l'évolution de la largeur de bande dans les verres est donc comparable à celle dans les cristaux dont le site du chrome est peu distordu.

La largeur de la bande principale située à plus haute énergie (autour de $22\,000 \text{ cm}^{-1}$ pour le verre SN) suit une évolution similaire à celle de la bande de champ cristallin. Elle augmente de $3\,100 \text{ cm}^{-1}$ à 10 K à $3\,590 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K et à $4\,650 \text{ cm}^{-1}$ à 673 K.

Influence du désordre dynamique

La largeur de bande à très basse température (à 10 K) correspond à la partie d'origine non thermique du désordre du site du chrome, tandis que l'augmentation de la largeur avec la température est expliquée par la contribution croissante des vibrations locales du site du chrome.

L'interprétation quantitative de l'augmentation de la largeur de bande avec la température est possible, au premier ordre, à partir d'un modèle à une seule coordonnée de configuration dans l'approximation harmonique (Figure VI-9).

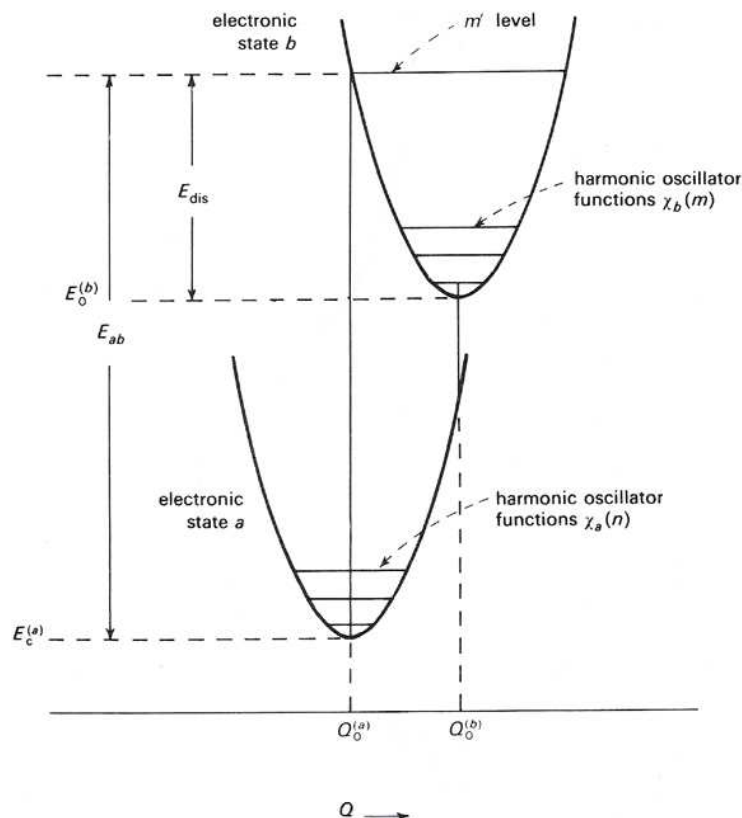


Figure VI-9 Diagramme de coordonnée de configuration (représentation de l'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de configuration) dans l'approximation harmonique pour deux états électroniques a et b. Les fréquences de vibration correspondant à chaque état électronique sont supposées identiques. m et n représentent le nombre de quanta de vibration (phonons) au-dessus de l'énergie de point zéro. Dans l'approximation de Condon, le pic d'absorption en énergie est représenté par la longueur E_{ab} du trait vertical entre le bas de la parabole représentant l'état fondamental a et son intersection avec la parabole représentant l'état excité b. D'après Henderson et Imbusch (1989).

La largeur de bande σ en fonction de la température est alors donnée par (Henderson et Imbusch 1989) :

$$\sigma(T) = \sigma(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

avec $\sigma(0)$ la largeur à $T = 0$ K et ω la pulsation du mode d'oscillation locale supposé unique.

Ce modèle est appliqué au verre SN (Figure VI-10, Tableau VI-2). L'énergie $\hbar\omega$ de la vibration associée est d'environ 390 cm^{-1} , avec une ordonnée à l'origine $\sigma(0)$ de 2330 cm^{-1} , en très bon accord avec la valeur de la largeur à 10 K (2300 cm^{-1}).

On peut montrer que la largeur de bande à $T = 0$ K vaut pour une forme gaussienne :

$$\sigma(0) \cong 2\hbar\omega\sqrt{2S}$$

avec S le facteur de Huang-Rhys.

Avec les valeurs $\sigma(0)$ et de ω qui ont été déterminées expérimentalement, on obtient alors une valeur de S de 4,5. La valeur de $S\hbar\omega = E_{dis}$ (Figure VI-9) est usuellement estimée à 2000 cm^{-1} dans les verres (Henderson et al. 1992), d'après les données des spectres d'émission (décalage entre les maximums des bandes principales d'absorption et d'émission). Il est alors possible d'évaluer le facteur S à 5, en accord avec la valeur déterminée ici. Le facteur de Huang-Rhys est donc très supérieur à 1, ce qui correspond au cas d'une forte différence de

couplage électron-phonon entre l'état fondamental $^4A_2$ et l'état excité considéré ($^4T_2$ en l'occurrence). Cette forte différence de couplage explique la forme gaussienne des bandes et leur largeur importante (indépendamment de l'élargissement inhomogène rencontré dans les verres).

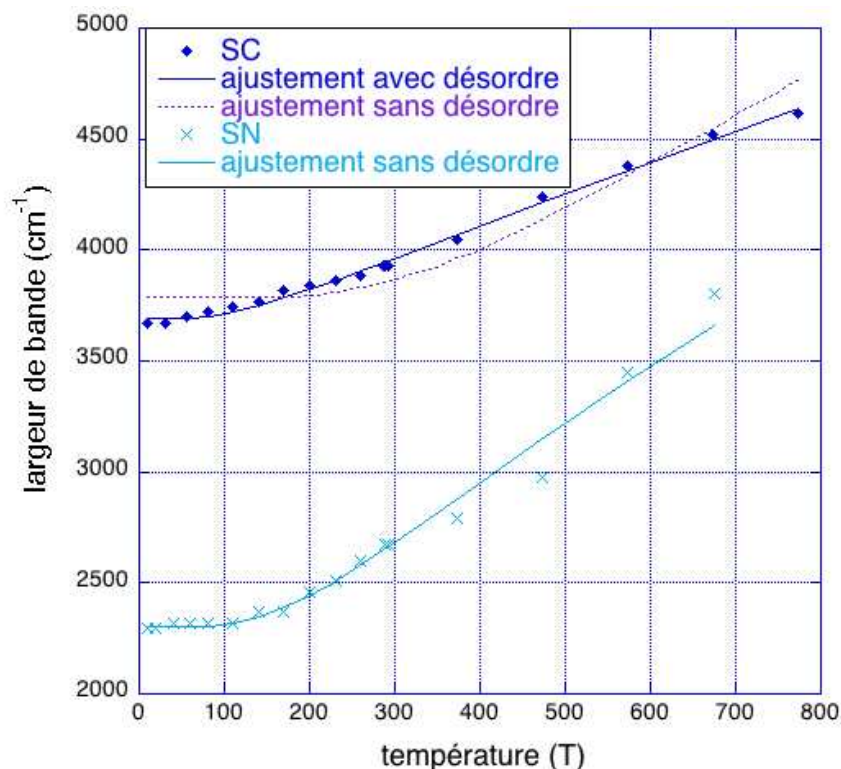


Figure VI-10 Largeur la bande de champ cristallin du verre SC et son ajustement pour les verres SC et SN. Pour « l'ajustement avec désordre », le paramètre δ est non nul.

La valeur de l'énergie de vibration obtenue par ce modèle est comparable à la valeur de 456 cm^{-1} obtenue précédemment pour un verre de disilicate de sodium (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). La différence peut venir de la différence de méthode utilisée et de composition du verre (verre moins sodique ici). De plus, la gamme de température explorée ici est plus large puisqu'elle comprend des températures supérieures à 300 K.

Dans des composés cristallisés, quelques estimations sont également disponibles ou calculables. Ainsi, dans le rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$), il est possible d'ajuster le spectre à 77 K avec une fréquence d'environ 250 cm^{-1} (Henderson et Imbusch 1989). Dans $\text{ZrO}_2\text{-33\%Y}_2\text{O}_3$ dopé au Cr^{3+} , le spectre d'absorption et ses structures additionnelles ont été ajustés à l'aide d'une fréquence de 345 à 370 cm^{-1} pour le niveau fondamental et les deux niveaux étroits (Bussière et al. 2003). Ces dernières valeurs sont proches de celles qui ont été obtenues ici.

L'application aux données de la bibliographie (Taran et al. 1994) du modèle d'évolution thermique de la largeur développé ci-dessus donne une fréquence d'environ 480 cm^{-1} pour le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Cr}^{3+}$, de 420 cm^{-1} pour l'ouvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et de 460 cm^{-1} pour le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$. Ces résultats sont proches de l'ordre de grandeur de 450 cm^{-1} obtenu par ailleurs par les auteurs à partir de « l'intensité intégrée » dans les grenats (pyrope et ouvarovite). Cette fréquence correspondrait à un couplage vibrationnel par un mode impair. La fréquence obtenue à partir de la largeur est donc plus proche de celle obtenue sur les mêmes cristaux à partir de l'intensité intégrée, que des valeurs obtenues par d'autres techniques sur d'autres cristaux.

Influence du désordre structural (désordre statique)

Dans les verres, l'introduction d'un paramètre supplémentaire δ (la largeur inhomogène) permet de traduire la contribution de la distribution de site (Henderson et al. 1992 ; Rodriguez-Mendoza et al. 2004). La largeur totale s'écrit alors :

$$\Sigma = \sqrt{\sigma(T)^2 + \delta^2}$$

avec $\sigma(T)$ défini précédemment.

	SN	SC	SBN3	DSNa*
$\sigma(0)$ (cm ⁻¹)	2 330	1 470	3 430	2216
δ (cm ⁻¹)	0	3390	540	1016
ω (cm ⁻¹)	390	230	640	456

Tableau VI-3 Paramètres du modèle d'ajustement de la largeur de bande en fonction de la température. * 66,6SiO₂-33,3Na₂O-0,1Cr₂O₃ (Rodriguez-Mendoza et al. 2004).

Dans le verre SC, un meilleur ajustement est obtenu en introduisant ce paramètre qui est même plus important que la largeur σ (Tableau VI-3). Dans le verre SBN3, l'ajustement est également amélioré en autorisant une valeur non nulle de δ . Dans le verre SN en revanche, l'ajustement converge vers une valeur nulle de δ . Aucun ajustement n'a été possible avec le verre B20.

Les références disponibles dans les verres silicatés indiquent un rapport $(\delta/\sigma)^2$ de 0,21 pour un verre de disilicate de sodium (Rodriguez-Mendoza et al. 2004) et un rapport de seulement 0,08 et 0,12 pour des verres silicatés calco-lithiques (Henderson et al. 1992). Il est de 0 ici pour le verre de trisilicate de sodium (SN). La différence avec le verre de composition la plus proche peut être attribuée au taux supérieur de sodium dans la référence. En effet, il a été montré ici que la largeur de bande (à température ambiante) était supérieure dans un verre à 33 % de Na₂O à celle d'un verre à 26 % (IV.3.1). La même observation peut être faite ici à basse température (Σ vaut 2 330 cm⁻¹ pour SN et 2 440 cm⁻¹ pour DSNa). Néanmoins, l'absence totale de distribution de site est peu probable dans le verre SN.

L'absence de contribution δ à la largeur de bande dans le verre SN indique que le désordre (distribution de site notamment) y est moins important que dans les autres verres. L'amplitude de l'élargissement de bande avec la température rapproche ce verre silicaté des cristaux dans lesquels le site du chrome est centro-symétrique, peu distordu.

Dans le verre SBN3, la valeur obtenue pour δ permet de déterminer la variation δ/Δ_0 du champ cristallin, qui est donc de 3 %. L'interprétation de la variation du champ cristallin en terme de distance permet ensuite une évaluation grossière de la distribution de la distance Cr-O (Illarramendi et al. 2002). Celle-ci est d'environ 0,7 %. Toutefois, le même raisonnement conduit à une variation δ/Δ_0 de 22 % dans le verre SC et donc à une variation de R_{Cr-O} de 4 %. Cette valeur paraît très exagérée et n'est pas conforme aux résultats de l'EXAFS (facteur de Debye Waller, IV.3.2).

Bilan de l'étude des largeurs de bande

L'application d'un modèle d'évolution thermique à la largeur de bande implique l'existence de modes de vibration locaux dont les fréquences ont pu être calculées. Des études par spectroscopie Raman et Infra-Rouge pourraient permettre de détecter de tels modes, s'ils sont actifs et suffisamment intenses (étant donné la faible concentration du chrome dans le verre). De premières études en Raman n'ont pas montré de modes attribuables à CrO₆. Peut-être sont-ils masqués par des processus vibrationnels des éléments formateurs de réseau.

Le modèle suppose qu'une seule fréquence de vibration entre en jeu. Cette hypothèse est forte. Des essais préliminaires d'ajustement ont été menés, avec deux contributions à deux fréquences différentes. Dans le cas du verre SN, l'ajustement converge vers la même fréquence pour les deux contributions. Dans le cas des verres SC, SBN3 et B20 les ajustements convergent vers des valeurs peu crédibles des fréquences de vibration (supérieures à $1\,000\text{ cm}^{-1}$ ou inférieures à 100 cm^{-1}). En l'état actuel, les ajustements à une seule contribution ont été conservés.

L'élargissement des bandes des verres SC, SBN3 et B20 par rapport au verre SN avait déjà été mis en évidence (IV.3.1 et Chapitre V). L'analyse de l'évolution avec la température de la largeur de bande permet de différencier plus avant la nature de l'élargissement. Ainsi, un élargissement inhomogène, lié à la distribution de site, a été mis en évidence dans les verres SC et SBN3. L'impossibilité de parvenir à un ajustement de la largeur du verre B20 par ce modèle implique probablement une nature différente du désordre (distorsion et distribution de site) et une multiplicité des fréquences de vibration mises en jeu.

Intensité des bandes

Evolution du coefficient ε

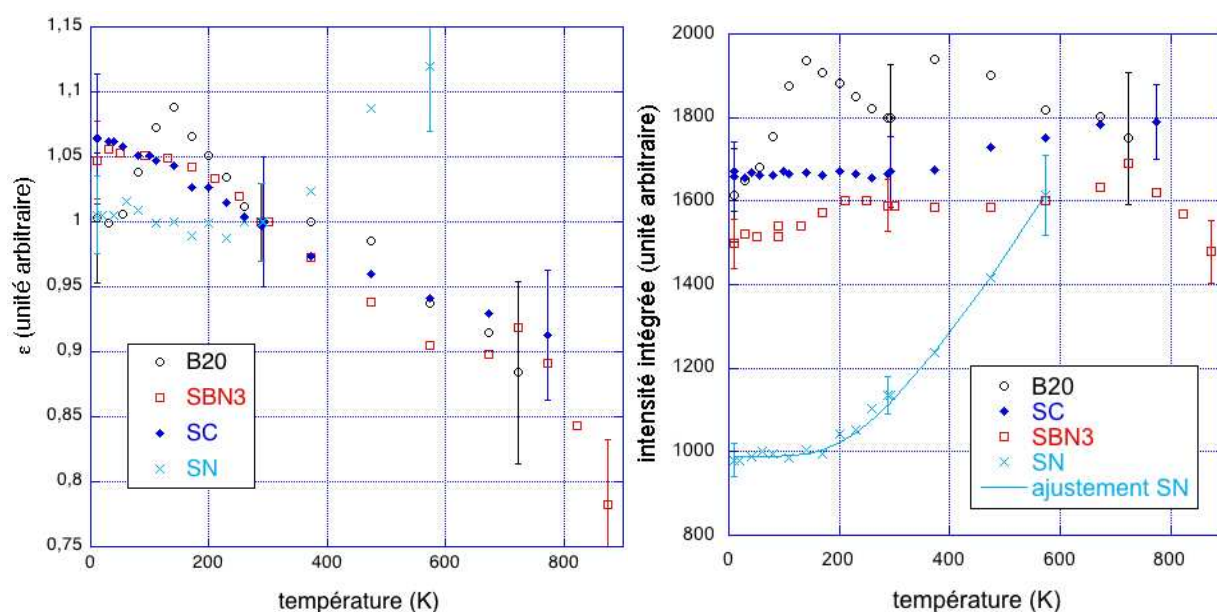


Figure VI-11. (à gauche) Intensité (coefficient d'extinction molaire ε) de la bande de champ cristallin en fonction de la température. (à droite) Intensité intégrée (produit de la largeur par ε). L'évaluation de l'incertitude a été indiquée à température ambiante et aux températures extrêmes.

Pour le calcul du coefficient d'extinction molaire, on ne tient pas compte de la dilatation de l'échantillon, qui est de l'ordre de 10^{-5} K^{-1} . En effet, elle n'augmente l'épaisseur de l'échantillon que de 1 % pour un intervalle de température de 1 000 K. Le volume augmente donc de 3 % et la concentration diminue par conséquent de 3 %. Le coefficient d'extinction molaire ε obtenu par la loi de « Beer-Lambert » (Annexe IV), sans tenir compte de l'effet de la dilatation, est donc sous-estimé de 2 %. Or, l'incertitude sur la valeur de ε est par ailleurs d'environ 5 % à basse température et 10 % à haute température. L'effet de la dilatation est donc négligeable.

L'intensité (coefficient ε) des bandes ne varie pas de manière significative à basse température dans les différents verres (Figure VI-11 à gauche). A haute température, elle est

plus délicate à déterminer à cause de l'augmentation du fond (probablement d'origine diffusive).

Les verres présentent des comportements différents à haute température. Le coefficient ε ne varie pas significativement pour le verre SC mais il a tendance à diminuer pour le verre B20 et le verre SBN3, tandis qu'il augmente dans le verre SN.

Contrairement aux cristaux tels que le spinelle ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$), le pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$) et l'ouvarovite ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), l'intensité n'augmente pas beaucoup dans les verres, à haute température. Ce comportement pourrait être dû à une plus grande distorsion du site du chrome dans les verres.

Evolution et interprétation de l'intensité intégrée

Afin de comparer les résultats à ceux de la bibliographie, l'étude va porter sur « l'intensité intégrée », soit le produit de l'intensité par la largeur de la bande (Figure VI-11 à droite). Cette grandeur, normalisée ici à 1 à 300 K pour tous les verres, est proportionnelle à la force d'oscillateur calculée dans les deux chapitres précédents.

L'intensité intégrée augmente de 7 % pour le verre SBN3, entre 10 K et 300 K. Elle augmente de 16 % pour le verre SN, ce qui est supérieur à l'augmentation de 10 % relevée ailleurs pour un verre de disilicate de sodium (Rodriguez-Mendoza et al. 2004). La différence peut être liée à la différence de teneur en sodium (33 % en Na_2O contre 26 % ici). La faible augmentation de 10 % montrait que la contribution de la distorsion statique est prédominante par rapport à la contribution dynamique (qui dépend de la température). Cette dernière est donc un peu plus importante dans le verre SN et encore plus faible dans le verre SBN3. Dans le verre boraté B20, l'intensité intégrée augmente de 12 %, mais en suivant une évolution non monotone entre 10 K et 300 K. Ce comportement particulier est dû à la variation similaire du coefficient ε et à l'existence du plateau autour de 200 K pour la largeur de bande. Enfin, l'intensité intégrée dans le verre SC est constante à basse température. Elle est donc d'origine quasi exclusivement statique dans ce verre.

Les cristaux à site du chrome centrosymétrique tels que le spinelle ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$), le pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$) et l'ouvarovite ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) présentent une forte augmentation de l'intensité intégrée avec la température (Taran et al. 1994). Elle augmente ainsi d'un facteur 1,7 à 2 entre 300 et 800 K. Mais elle n'augmente que de 20 % entre 77 et 300 K dans ces cristaux, ainsi que dans l'alun de chrome (Holmes et McClure 1957). En particulier, la variation paraît faible en dessous de 200 K environ. Le verre SN présente une évolution similaire, contrairement aux trois autres verres. Son intensité intégrée augmente d'un facteur 1,4 entre 300 et 600 K, ce qui est du même ordre que pour les cristaux.

Dans les cristaux à site centrosymétrique, un modèle d'augmentation de l'intensité intégrée avec la température T a été proposé (Taran et al. 1994). Il suppose que le centre d'inversion est supprimé de manière dynamique par un mode local de vibration impair de fréquence ω . L'intensité intégrée I est alors proportionnelle à³⁵ :

$$I \propto \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2}$$

C'est ce modèle qui indique une fréquence de vibration de 450 cm^{-1} dans les grenats cristallisés (pyrope et ouvarovite).

³⁵ Une erreur sur la formule dans l'article a été corrigée, après vérification auprès du premier auteur. Il ne faut donc pas lire

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT} - 1\right)} + \frac{1}{2}$$

Dans le cas de sites du chrome non-centrosymétriques, l'évolution en température de l'intensité est beaucoup plus délicate à comprendre. En effet, l'intensité s'explique à la fois par l'absence du centre d'inversion et la modification des règles de sélection qui en résulte et par la présence de couplages vibroniques. L'intensité, dans les composés cristallisés à site non-centrosymétrique, varie généralement moins avec la température (cas de l'émeraude $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ et du rubis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) que dans les composés cristallisés à site centrosymétrique.

Le modèle est appliqué au verre SN (ajustement sur la Figure VI-11 à droite). Il donne une fréquence de vibration de 570 cm^{-1} . Cette fréquence est supérieure à celle déterminée à partir de la largeur seule (390 cm^{-1}). La différence est symptomatique des limites des deux modèles simples qui ont été mis en place ici. Ces modèles supposent notamment qu'une seule fréquence de vibration entre en jeu. Or, la distribution de site qui existe dans les verres (Chapitre IV) implique une distribution des modes et des fréquences de vibration des polyèdres centrés sur le chrome. Par ailleurs, l'incertitude sur les valeurs de l'intensité intégrée est supérieure à celle sur les valeurs de la largeur de bande et l'erreur sur la fréquence issue du modèle correspondant est donc supérieure. La fréquence est donc plus probablement proche de 400 cm^{-1} que de 500 cm^{-1} .

Le modèle, appliqué au verre SC dont l'intensité intégrée augmente faiblement avec la température, donne une fréquence de vibration jugée aberrante (supérieure à $1\,500\text{ cm}^{-1}$). Le modèle n'est donc pas adéquat dans ce type de verre, en raison de la contribution très dominante de la distorsion statique du site du chrome, en accord avec les résultats précédents (évolution de la largeur avec la température). Le modèle est également de toute évidence inadéquat pour les verres SBN3 et B20, dans lesquels l'intensité intégrée n'augmente pas. Là aussi, la contribution du désordre statique est certainement très dominante.

Un autre modèle d'évolution de l'intensité intégrée avec la température a été proposé, dans l'alun de chrome (Holmes et McClure 1957). Il tient compte des modes de vibration de l'état fondamental et de l'état excité (en prenant toutefois une seule fréquence de vibration). Les vibrations sont seules supposées induire une distorsion non centrosymétrique du site du chrome (pas de distorsion statique). Seules les vibrations de l'état fondamental sont supposées induire la dépendance en température de l'intensité intégrée. Selon ce modèle, l'intensité intégrée I vaut (avec I_0 la valeur à 0 K) :

$$I = I_0(1 + \exp(-\theta/T))$$

Ce modèle a été appliqué au verre SN. La fréquence de vibration obtenue vaut 360 cm^{-1} . Elle est donc proche de celle obtenue à partir de l'évolution des largeurs. Mais ce modèle d'intensité intégrée est moins fiable que celui utilisé par Taran. et al. puisqu'il ne permet de reproduire l'évolution de l'intensité intégrée que jusqu'à 473 K seulement et avec un écart aux valeurs expérimentales supérieur à celui obtenu avec l'autre modèle.

Paramètre de Racah B

Dans les verres SN et SBN3, le paramètre de Racah ne varie pas au-delà de la marge d'incertitude en dessous de 300 K (Figure VI-12, Tableau VI-4). Il ne varie pas non plus significativement à haute température, puisque l'incertitude sur B est supérieure à cause de l'augmentation de l'incertitude sur les positions des bandes (notamment celle vers $22\,000\text{ cm}^{-1}$) due à l'augmentation du fond.

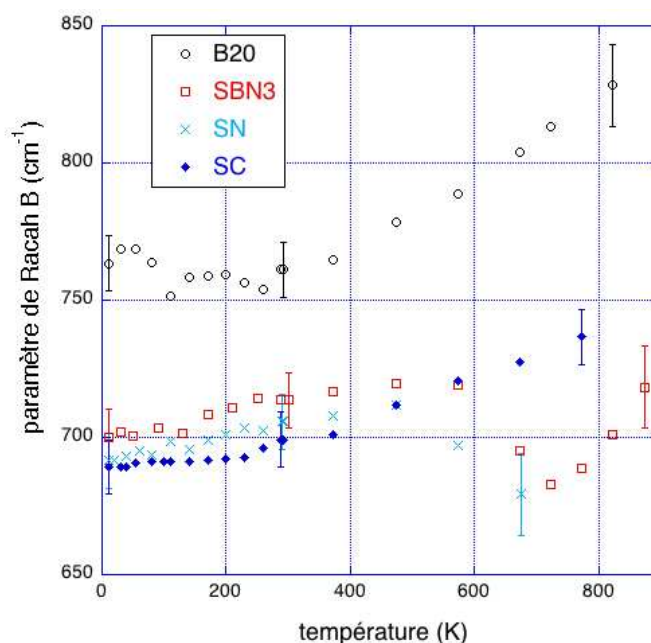


Figure VI-12 Evolution du paramètre de Racah B avec la température pour les verres SN, SC, SBN3 et B20. L'évaluation de l'incertitude a été indiquée à température ambiante et aux températures extrêmes.

Les valeurs du paramètre de Racah sont en revanche significatives, à toutes les températures, dans les verres les plus concentrés SC et B20. L'évolution qui se dégage est une augmentation de B avec la température, à partir de 250 K environ. Entre 300 K et 773 K, B augmente de 7 % pour le verre SC, soit une augmentation du rapport néphélauxétique de 75 à 81 %. Entre 300 et 823 K, B augmente de 8 % pour le verre B20, soit une augmentation du rapport néphélauxétique de 83 à 89 %. A plus basse température, les variations sont très faibles.

Les variations de B à basse température sont également non significatives pour le verre SBN2. Une augmentation régulière mais de l'ordre de l'incertitude est observée dans les autres verres étudiés seulement à basse température (SCL et B25).

	SN	SCL	SC	SBN2	SBN3	B20	B25	SBN7
à 10 K	690	690	690	710	700	760	710	720
à T_{amb}	710	710	690	710	710	760	720	720
à T_{max}	680		740		720	820		
T_{max}	673 K	T_{amb}	773 K	T_{amb}	873 K	823 K	T_{amb}	T_{amb}

Tableau VI-4 Evolution du paramètre de Racah B avec la température. Valeur T_{max} de la température maximale à laquelle ce paramètre a été déterminé dans les différents verres.

Dans un verre de borosilicate de potassium, une augmentation de 2 % du facteur d'ionicté (ou rapport néphélauxétique) β a été relevée, entre 300 et 700 K (Calas et al. 2006b ; Calas et al. 2006a). Cette augmentation est donc inférieure aux variations significatives qui ont été mises en évidence ici (verres SC et B20).

L'augmentation de B, au moins à partir de 300 K, a déjà été expliquée dans les cristaux tels que le pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12} : Cr^{3+}$, l'ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ et le rubis $\alpha-Al_2O_3 : Cr^{3+}$ (Taran et al. 1994) par une diminution de la délocalisation des électrons *d*. Celle-ci serait consécutive à l'allongement de la distance chrome-ligand (Cr-O) mise en évidence à haute température par la diminution de l'intensité du champ cristallin (voir ci-dessus et VI.2.2).

L'augmentation de B dans les verres SC et B20, qui est du même ordre de grandeur que dans les cristaux (soit environ 8 % entre 300 K et 800 K), a probablement la même origine. La faible variation mise ainsi en évidence dans les verres SN et SBN3, par rapport aux verres SC et B20, peut tenir à la composition différente des verres et à sa faible concentration totale dans ces deux verres (le rapport signal d'absorption du Cr^{3+} sur bruit est donc mauvais).

Evolution des structures additionnelles

Description

Les structures additionnelles (« dips ») des verres SN (Figure VI-13), SC et SBN3 (Figure VI-14) sont plus accentuées à basse température. Une observation similaire avait déjà été effectuée dans les verres de silicate d'alcalin (Rodriguez-Mendoza et al. 1999).

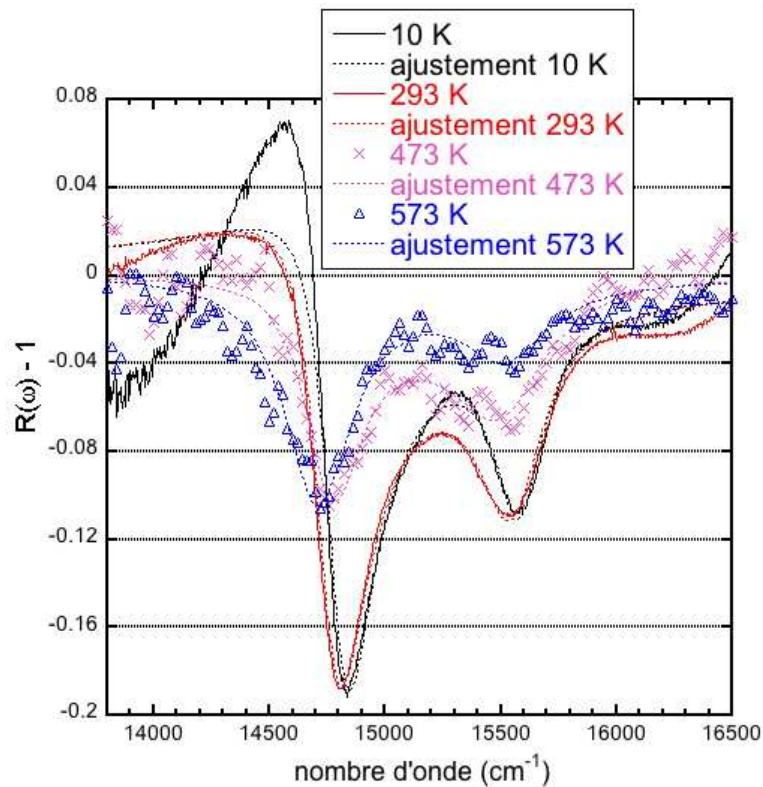


Figure VI-13 Structures additionnelles au spectre d'absorption optique du verre SN : profil de la fonction $R(\omega)$.

Par ailleurs, la position des structures additionnelles est décalée vers les basses énergies quand la température augmente.

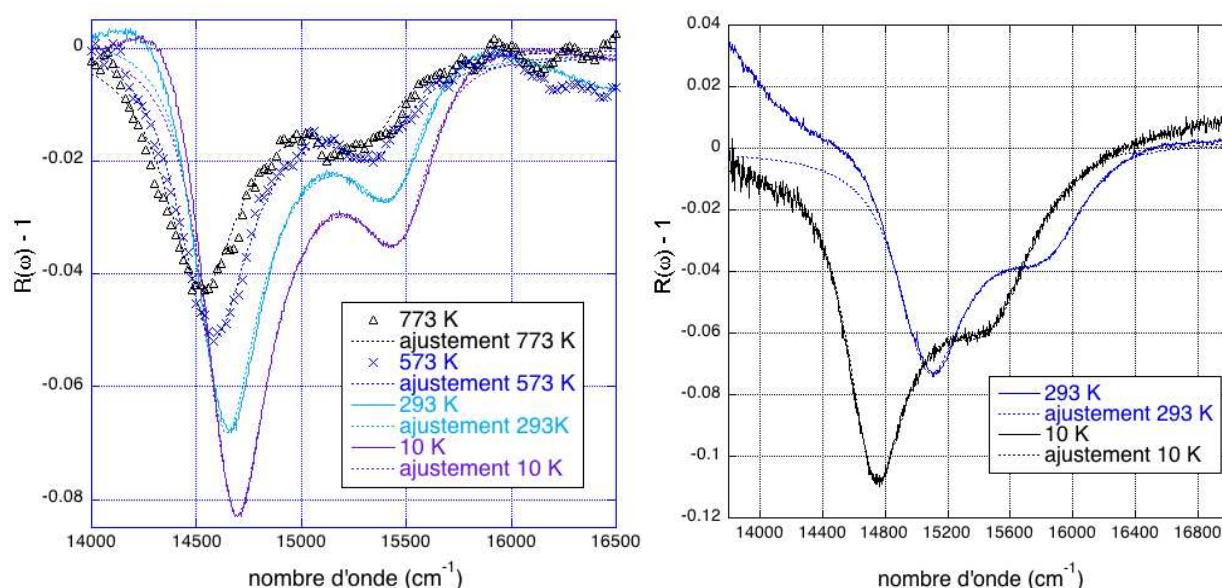


Figure VI-14 Structures additionnelles au spectre d'absorption optique du verre SC (à gauche) et du verre SBN3 (à droite) : profil de la fonction $R(\omega)$.

Paramètres quantitatifs

Les structures additionnelles ont été ajustées dans l'ensemble des verres étudiés en température à l'aide de la formule issue du modèle d'antirésonance de Fano (IV.1.1 et Annexe V).

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
10 K	0,185	-0,35	130	14 800 ; 21,4	0,085	0,03	130	15 580 ; 22,6	22,5
293 K	0,18	-0,36	140	14 760 ; 20,8	0,084	0,07	170	15 550 ; 21,9	21,6
473 K	0,09	-0,16	150	14 750 ; 20,8	0,06	0,15	270	15 520 ; 21,9	21,2
573 K	0,10	-0,05	180	14 700 ; 21,0	0,03	0,02	230	15 520 ; 22,2	21,4
12 K[#]	0,2040	-0,323	141	14 767 ; n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
300 K[#]	0,1635	-0,22	130	14 749 ; n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

Tableau VI-5 Paramètres d'ajustement des structures additionnelles à la bande de champ cristallin du verre SN, selon le modèle de Lempicki (1980). Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres paramètres (ρ^2 et q) sont sans unité. [#] 66,6SiO₂-33,3Na₂O-0,1Cr₂O₃ (Rodriguez-Mendoza et al. 1999). n. i. : non indiqué.

Dans le verre SN (Tableau VI-5), le paramètre ρ^2 diminue surtout entre la température ambiante et les hautes températures. L'évolution la plus spectaculaire à 10 K concerne plutôt la forme du « dip » à plus basse énergie. Une interférence positive apparaît vers $14\,600\text{ cm}^{-1}$, mal retranscrite par le modèle. Lorsque la température augmente, les deux dips sont décalées vers les basses énergies (le facteur ω_1 diminue de 100 cm^{-1}) et subissent un élargissement (facteur γ). Les résultats obtenus précédemment sur des verres silicatés plus alcalins ne concernaient que le dip le plus intense et montraient une évolution opposée de γ et surtout de ρ^2 . En revanche, l'évolution de ω_1 était similaire.

T (K)	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
10 K	0,089	-0,15	230	14 710 ; 21,0	0,045	0,33	400	15 560 ; 22,2	22,7
293 K	0,063	-0,15	260	14 650 ; 20,6	0,025	0,42	340	15 530 ; 21,9	22,0
573 K	0,06	-0,15	200	14 520 ; 20,2	0,015	0,3	230	15 300 ; 21,2	21,2
673 K	0,05	-0,15	230	14 530 ; 20,8	0,008	0,3	230	15 500 ; 22,1	21,7

Tableau VI-6 Paramètres d'ajustement des structures additionnelles à la bande de champ cristallin du verre SBN3, selon le modèle de Lempicki (1980). Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres paramètres (ρ^2 et q) sont sans unité.

Dans le verre SBN3 (Tableau VI-6), l'évolution la plus spectaculaire concerne les paramètres d'amplitude ρ_i^2 . Ils décroissent, de manière monotone, entre 10 K et 673 K. L'évolution des paramètres γ_i est moins claire, tandis que la forme q n'est pas modifiée. Enfin, les pics sont décalés vers les basses énergies (de près de 200 cm^{-1} pour ω_1).

	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
10 K	0,078	-0,16	190	14 670 ; 21,3	0,025	0,31	200	15 510 ; 22,5	22,7
293 K	0,065	-0,19	180	14 610 ; 20,9	0,019	0,30	180	15 470 ; 22,1	22,2
573 K	0,050	-0,14	210	14 550 ; 20,2	0,013	0,15	200	15 370 ; 21,3	21,2
773 K	0,040	-0,11	220	14 500 ; 19,6	0,012	0,28	230	15 350 ; 20,7	20,3

Tableau VI-7 Paramètres d'ajustement des structures additionnelles à la bande de champ cristallin du verre SC, selon le modèle de Lempicki (1980). Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres paramètres (ρ^2 et q) sont sans unité.

Dans le verre SC (Tableau VI-7), les évolutions sont les plus nettes. Quand la température passe de 10 à 773 K, les paramètres d'amplitude ρ_i^2 sont doublés, les dips sont élargis, les positions ω_i sont décalées de 200 cm^{-1} vers les basses énergies. La forme est également modifiée : à haute température, elle est plus proche d'une antirésonance au sens strict (c'est-à-dire quand $q = 0$).

T	ρ_1^2	q_1	γ_1	$\omega_1 ; \omega_1/B$	ρ_2^2	q_2	γ_2	$\omega_2 ; \omega_2/B$	Δ_0/B
B20									
10 K	0,05	-0,2	300	14 700 ; 19,3	0,04	0,2	500	15 530 ; 20,4	20,9
293 K	0,029	-0,17	280	14 670 ; 19,1	0,018	0,50	420	15 530 ; 20,2	20,5
573 K	0,05	-0,14	220	14 550 ; 18,4	0,014	0,17	200	15 330 ; 19,4	19,5
673 K	0,04	-0,15	220	14 550 ; 18,2	0,02	0,15	200	15 260 ; 19,1	19,1
B25									
10 K	0,074	-0,15	300	14 710	0,044	0,23	300	15 530 ;	
293 K	0,059	-0,15	280	14 680 ; 20,4	0,034	0,27	450	15 530 ; 21,6	22,2

Tableau VI-8 Paramètres d'ajustement des structures additionnelles à la bande de champ cristallin des verres boratés B20 et B25, selon le modèle de Lempicki (1980). Les paramètres énergétiques γ et ω sont en cm^{-1} . Les autres paramètres (ρ^2 et q) sont sans unité.

Dans les verres boratés (Tableau VI-8), l'évolution des paramètres q_1 et ω_i est similaire à celle qui a été décrite pour le verre SC. En revanche, l'évolution de ρ_i^2 n'est pas monotone et les largeurs γ_i décroissent. L'incertitude sur les paramètres du modèle est plus importante dans les verres boratés. La méthode utilisée (ajustement du fond par une gaussienne, extraction des dips puis ajustement par une fonction de type Lempicki) paraît donc moins adaptée à ces

verres. Ils sont caractérisés par un champ cristallin et une largeur de bande très élevés, à l'origine de dips très peu intenses et donc plus sensibles au procédé d'extraction. Néanmoins, l'augmentation de ρ_1^2 entre 293 et 573 K est qualitativement fiable.

De manière générale, la diminution de l'intensité ρ^2 des dips à haute température est expliquée par l'élargissement de la bande principale (bande de champ cristallin). L'évolution contraire des deux paramètres avec la température est ainsi cohérente avec leur évolution en fonction de la composition qui avait été mise en évidence dans les deux chapitres précédents.

La diminution du champ cristallin quand la température augmente, et donc la variation de la position relative des niveaux ^2E et $^2T_1$ par rapport au niveau $^4T_2$ dans le diagramme de Tanabe-Sugano, expliquent également les évolutions de ρ^2 observées. Ainsi, si la position ω_1/B reste éloignée de Δ_o/B dans les verres SBN3 et SC, elle s'en approche, à haute température, dans le verre B20. Dans le même temps, le paramètre ρ_1^2 augmente, indiquant que le couplage est favorisé entre ces niveaux plus proches. De même dans le verre SN, le paramètre ρ_1^2 ne diminue pas entre 473 K et 573 K et les positions relatives de ω_1/B reste éloignée de Δ_o/B restent inchangées.

Ce raisonnement est applicable au dip à plus haute énergie. L'éloignement de ω_2/B par rapport à Δ_o/B contribue ainsi à la diminution de ρ_2^2 à haute température dans le verre SN. Inversement, dans le verre B20, le rapprochement de ω_2/B et Δ_o/B explique la plus faible diminution de ρ_2^2 entre 293 et 593 K qu'entre 10 K et 293 K. Quand la température augmente à 673 K, les deux niveaux deviennent égaux et le paramètre ρ_2^2 réaugmente.

La position ω_1 des dips, visible d'ailleurs par le creux apparent sur la bande principale, est décalée vers les basses énergies à température croissante. La position des dips n'est donc pas indépendante du champ cristallin, contrairement à ce qui a été décrit et interprété à partir du diagramme de Tanabe-Sugano (Lempicki et al. 1980 ; Calas et al. 2006a). En effet, celui-ci prédit que les niveaux ^2E et $^2T_1$ sont indépendants de la valeur du champ cristallin, contrairement au niveau $^4T_2$ (IV.1.1). Cependant, la position E_R du niveau ^2E , qui est habituellement obtenue à partir des spectres d'émission (« R-line » fine), dépend de la composition du verre (Illarramendi et al. 2002). La différence entre ω_1 et E_R , qui correspond donc au déplacement des niveaux étroits dû au couplage avec le quasi-continuum (analogue au « Lamb shift »), est variable avec la composition. Ici, la position du niveau ^2E n'est pas connue. Les plus faibles valeurs de ω_1 sont obtenues à haute température et, pour une température donnée, pour les verres de champ cristallin le plus élevé (verres SBN3, SC, B20 et B25 par opposition à SN). La valeur de ω_1 (et le déplacement par rapport au niveau ^2E) n'est donc pas directement liée à la valeur du champ cristallin, puisque celui-ci est au contraire faible à haute température.

VI.2.2. Dilatation thermique locale et dilatation macroscopique

Expansion thermique locale

Détermination du coefficient de dilatation thermique local

Le décalage de la bande de champ cristallin vers les basses énergies (VI.2.1), lorsque la température augmente, est attribué principalement à la variation de la distance Cr-O. En effet, dans le modèle de charges ponctuelles, il est possible de calculer la valeur du champ cristallin en fonction de la distance R (Cr-O), de la charge Ze des ligands et de la valeur moyenne de la puissance quatre de la distance r des orbitales 3d par rapport au noyau (Burns 1993). En symétrie octaédrique, Δ_o vaut ainsi : $\Delta_o = \frac{5Ze^2}{3R^5} \langle r^4 \rangle$

Dans ce modèle, à cause de la puissance 5, la variation de la distance Cr-O explique en premier lieu la variation du champ cristallin avec la température.

Un coefficient de dilatation local (linéique) peut alors être déterminé à partir de la variation en température du champ cristallin : $\alpha_{loc} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \cong \frac{1}{5\Delta_o} \frac{\partial \Delta_o}{\partial T}$

Un tel coefficient a été précédemment calculé dans des cristaux (Taran et al. 1994) et des verres (Calas et al. 2006a et b). De manière similaire, un coefficient de compressibilité local a été proposé à partir des données de spectroscopie d'absorption optique à haute pression dans des verres (Tischer 1968) et des cristaux (Langer et al. 1997).

Le calcul du coefficient de dilatation à partir du champ cristallin suppose que la variation des autres paramètres (charge effective et distance r) soit négligeable. En toute rigueur, une variation de $\langle r^4 \rangle$ est attendue. En effet, l'augmentation du paramètre de Racah B à haute température, du moins dans les verres B20 et SC indique une diminution de la covalence de la liaison Cr-O et donc un rapprochement des électrons d qui sont moins délocalisés. La linéarité observée de la variation du champ cristallin à haute température justifie cependant de négliger cet effet devant la variation de la distance Cr-O.

Le coefficient local linéique d'expansion thermique a été calculé sur plusieurs intervalles de température dans les différents verres étudiés ici (Tableau VI-9).

		SN	SCL	SC	SBN2	SBN3	B20	B25
Haute T	α_{loc}	17 ± 1		$15,0 \pm 0,5$	$15,5^*$	16 ± 1	14 ± 1	
	ΔT (K)	293-673		293-873	300-726*	293-873	293-823	
Basse T	α_{loc}	13 ± 1	9 ± 1	9 ± 1	8 ± 1	13 ± 1	9 ± 1	9 ± 1
	ΔT (K)	110-293	110-293	110-293	110-293	90-293	110-293	110-293

Tableau VI-9 Coefficient de diltation local à haute et basse température, dans les verres. * Calas et al. (2006b).

Expansion thermique locale à haute température

Le coefficient de dilatation varie peu en fonction de la composition, à haute température. Il est compris entre $14.10^{-6} K^{-1}$ pour le verre B20 et $17.10^{-6} K^{-1}$ pour le verre SN. Comme à basse température, les valeurs les plus importantes sont donc obtenues pour els verres SN et SBN3. La valeur de $16 \pm 1.10^{-6} K^{-1}$ obtenue dans le verre borosilicaté SBN3 est similaire à celle obtenue dans le verre SBN2 par Calas et al. 2006b ($14,5 \pm 2.10^{-6} K^{-1}$). Les valeurs de α_{loc} de SN et SBN3 sont également compatibles avec les valeurs obtenues pour SN et SBN2 par Calas et al. 2006a (entre 16 et $20.10^{-6} K^{-1}$).

Dans les cristaux, un plus large éventail de coefficients de dilatation locaux est observé (Taran et al. 1994). Les valeurs les plus proches des verres sont obtenues dans les cristaux silicatés, tels le pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12} : Cr^{3+}$ ($15.10^{-6} K^{-1}$), l'ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ ($18.10^{-6} K^{-1}$) et le diopside $CaMgSi_2O_6 : Cr^{3+}$ ($15.10^{-6} K^{-1}$). L'expansion thermique du site du Cr^{3+} est donc similaire dans les verres et les cristaux silicatés. Une telle similarité est prévue par l'approche polyédrique du modèle de Hazen et Finger (1982), selon laquelle les polyèdres du même type (octaèdres centrés sur le chrome en l'occurrence) se comportent de manière similaire vis-à-vis de l'expansion thermique ou de la compression. Toutefois, cette approche empirique ne peut être étendue à l'ensemble des oxydes, puisque les valeurs du coefficient d'expansion thermique sont inférieures dans d'autres oxydes tels que le spinelle $MgAl_2O_4 : Cr^{3+}$ ($12.10^{-6} K^{-1}$) et le rubis $\alpha-Al_2O_3 : Cr^{3+}$ ($11.10^{-6} K^{-1}$). De plus, la valeur quantitative de α_{loc} prédite par le modèle est trop faible. En effet, une relation empirique relierait α_{loc} à un facteur d'ionicté (qui vaut 0,5, par

définition, dans les silicates et les autres oxydes), à la valence des cations et des anions (soit 3 pour Cr^{3+} et 2 pour O^{2-}) et à la coordinence (qui vaut 6 pour un octaèdre). La valeur prédite de α_{loc} est alors de 8.10^{-6} K^{-1} , quelle que soit la composition de la matrice au sein de laquelle se trouve l'octaèdre centré sur le Cr^{3+} . Ce modèle, obtenu à partir de données de diffraction à haute température sur des pôles purs de cristaux, est manifestement trop simple pour rendre compte de la dilatation des octaèdres de chrome dans toutes les matrices, en particulier les verres.

Les valeurs de l'ordre de grandeur du coefficient d'expansion thermique de la liaison Cr-O trouvées dans les verres confirment que la variation de distance lors de la variation de température est trop faible pour être mise en évidence par EXAFS.

Evolution à basse température

Le coefficient de dilatation local diminue à basse température, comme attendu à partir de l'allure du champ cristallin en fonction de la température (Figure VI-7). La variation des autres paramètres du modèle de charges ponctuelles (Z_e et $\langle r^4 \rangle$) pourrait aussi expliquer la non linéarité du champ cristallin. Toutefois, aucune variation significative du paramètre de Racah n'a été mise en évidence à basse température (Figure VI-12). La quasi absence de variation de Δ_o reste donc attribuée à une quasi absence de variation de la distance Cr-O. Le coefficient d'expansion thermique est identique dans les verres SCL, SC, SBN2 et dans les verres boratés. En revanche, il est plus élevé dans les verres SN et SBN3.

Dilatation macroscopique

Les quatre verres présentent des valeurs du coefficient de dilatation α très différentes (Tableau VI-10), en accord avec la littérature. Le coefficient varie de $4,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le verre borosilicaté SBN3 à $13,7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le verre B20, à température supérieure à 300 K. A basse température (typiquement entre 200 et 300 K), les coefficients de dilatation qui ont été mesurés sont plus faibles pour tous les verres et l'écart entre les verres est conservé ($4,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour SBN3 à $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour SN). La bibliographie ne correspond pas à cette gamme de température. L'essentiel des données concerne en effet principalement la gamme des hautes températures (typiquement de 300 à 600 K) et, dans une moindre mesure, les températures en-dessous de 100 K, pour lesquelles un coefficient de dilatation thermique négatif est susceptible d'apparaître. Dans les verres étudiés ici, le coefficient de dilatation deviendrait négatif au-dessous de 10 à 15 K pour les verres boratés B20 et B25 (Pinango et al. 1983). A température supérieure à 10 K, le coefficient est également positif pour le verre SN (White et al. 1977). Pour les autres verres, le coefficient de dilatation à basse température n'est pas connu.

	SN		SC		SBN3		B20	
	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT	α_{mac}	ΔT
Basse T	10 ± 1	169-223	8 ± 1	177-273	4 ± 1	192-302	8 ± 1	193-273
Haute T	$13,7 \pm 0,5$	297-653	$9 \pm 0,5$	295-873	$4,6 \pm 0,5$	326-742	$9,6 \pm 0,5$	299-599
	12^*	293-673	$10^\#$	573-673	$\sim 6^*$	293-673	$9^\\$	373-473
							$9,3 \pm 0,2^\text{£}$	423-523

Tableau VI-10 Coefficient de dilatation macroscopique des verres à basse et haute température. * Akimov (1991a) # Shelby (1985) \$ Shelby (1983) £ Kuppinger et Shelby (1985). Les valeurs sont en K^{-1} et sont multipliées par 10^6 .

Les verres étudiés ici couvrent une large gamme de coefficients d'expansion thermique linéiques macroscopiques, en lien avec la structure très différente de ces verres (silicates de sodium et de calcium, borate et borosilicate de sodium).

Les mesures de dilatation thermique permettent aussi de déterminer la température de transition vitreuse (T_g).

	SN	SC	SBN3	B20
ici	733	> 873	> 773	~ 623
bibliographie	723 ^{\$} ; 748*	1023 [#]	~ 783*	723 [%] ; 733 [£]

Tableau VI-11 Température de transition vitreuse (en K). * Akimov (1981a) [#] Shelby (1985) ^{\$} Avramov (2005) [%] Polyakova (2000) [£] Kuppinger et Shelby (1985).

Elles sont en accord avec la bibliographie (Tableau VI-11 et voir II.7).

Comparaison des évolutions locales et macroscopiques

Les coefficients d'expansion thermique déterminés précédemment permettent de comparer l'expansion thermique locale et macroscopique (Tableau VI-12).

		SN		SC		SBN3		B20	
		α_{loc}	α_{mac}	α_{loc}	α_{mac}	α_{loc}	α_{mac}	α_{loc}	α_{mac}
Haute T	α	17 ± 1	13,7±0,5	15,0±0,5	9,0± 0,5	16 ± 1	4,6 ±0,5	14 ± 1	9,6 ±0,5
	T	293-673	297-653	293-873	295-873	293-873	326-742	293-823	299-599
Basse T	α	13 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	4 ± 1	10 ± 1	8 ± 1
	T	170-260	169-223	170-260	177-273	210-293	192-302	170-293	193-273

Tableau VI-12 Coefficients de dilataion local et macroscopique, à basse et haute température, dans les quatre verres étudiés. Les valeurs sont en K⁻¹ et sont multipliées par 10⁶.

Comparaison des coefficients de dilatation à haute température

L'expansion thermique du site du chrome ne reflète pas l'expansion thermique de l'ensemble du matériau. En effet, le coefficient de dilatation local est systématiquement supérieur au coefficient macroscopique. Cette forte expansion thermique tient à la nature plus ionique des liaisons Cr-O, par rapport aux liaisons covalentes rigides du réseau vitreux. En particulier, le coefficient d'expansion thermique de la liaison Si-O dans la silice n'est que de $2,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. L'expansion thermique du verre se fait aussi par modification des distributions angulaires entre les différents polyèdres qui le constituent.

Par ailleurs, ce coefficient local varie peu par rapport à la composition du verre, contrairement au coefficient macroscopique. Le fait que l'environnement des premiers voisins du chrome soit très proche dans tous les verres (d'après les deux chapitres précédents) explique cette faible variation. Néanmoins, les seconds voisins (cations formateurs et compensateurs) sont différents d'un verre à l'autre. La localisation du chrome dans les domaines cationiques des verres silicatés (IV.3), si elle est étendue aux verres borosilicatés, expliquerait la faible sensibilité de α_{loc} à cette modification de la structure du verre. Si l'on exclut le verre boraté, la légère variation de la valeur de α_{loc} dans les verres peut être reliée à la valeur du paramètre de Racah B. En effet, les liaisons les plus ioniques (SN et SBN3 d'après la valeur de B) sont également celles qui ont la plus grande expansion thermique (par opposition au verre SC). Le coefficient d'expansion thermique local serait donc sensible à la nature des seconds voisins du chrome, via l'ionicté de la liaison Cr-O. En l'absence de mesures plus fines, cette interprétation ne peut cependant pas être confirmée.

Au sein des borosilicates, la comparaison avec les autres compositions étudiées dans la bibliographie (Calas et al. 2006b) montre que les valeurs de α_{loc} sont toutes identiques, malgré la modification de la proportion de bore et d'alcalin et de la nature de l'alcalin (Tableau VI-13).

	SBN3		SBN2		SKB	
	α_{loc}	α_{mac}	α_{loc}	α_{mac}	α_{loc}	α_{mac}
$\alpha \cdot 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	16 ± 1	$4,6 \pm 0,5$	$14,5 \pm 1^s$	7^*	$15,5 \pm 2^s$	$11^\#$
T (K)	293-873	326-742	293-873	293-673	300-726	293-673

Tableau VI-13 Coefficients de dilatation local et macroscopique, à haute température, dans les verres borosilicatés. ^s Calas (2006b) ^{*}Akimov (1991a) [#]Akimov (1991b)

Comparaison des coefficients de dilatation à basse température

La faible variation du champ cristallin à basse température dans les verres est parallèle à la diminution du coefficient de dilatation macroscopique, d'après les données de la bibliographie. Dans certains verres étudiés ici (cas des verres boratés) le coefficient macroscopique devient même négatif, mais il est probable que ce soit à une température inférieure ou égale à 10 K (Pinango et al. 1983), donc hors du domaine étudié par absorption optique. Dans les verres silicatés et borosilicatés sodiques, le coefficient d'expansion thermique macroscopique devient très faible, inférieur à 1.10^{-7} K^{-1} à température inférieure à 30 K (White et al. 1977). On peut suggérer que la très faible variation du champ cristallin à température inférieure à 50 ou 100 K reflète localement cette forte diminution de α_{mac} .

Passage de la transition vitreuse

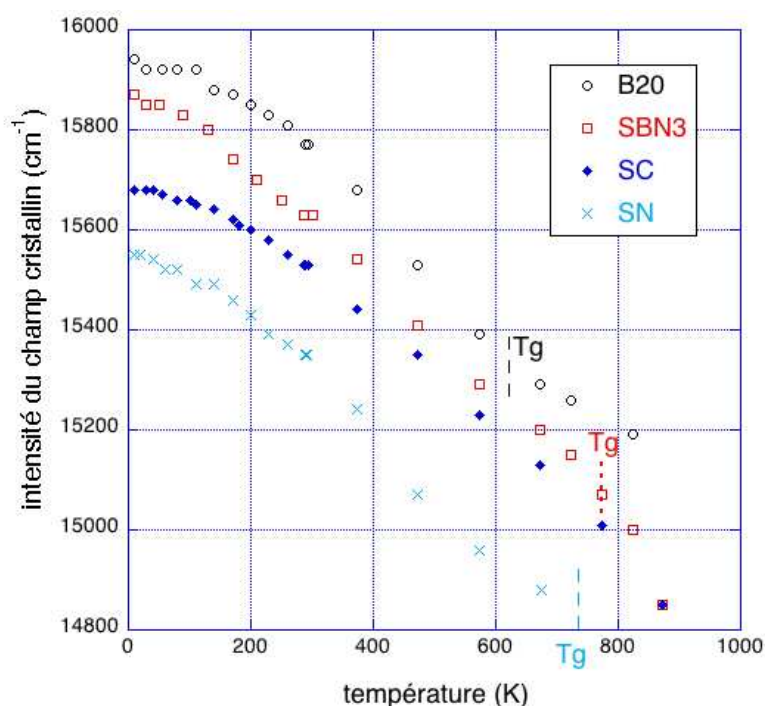


Figure VI-15 Evolution du champ cristallin en fonction de la température dans les verres B20, SBN3, SC et SN. La température de transition vitreuse T_g est indiquée.

Dans certains verres (B20 et SBN3), des mesures de spectroscopie d'absorption optique ont été effectuées à température supérieure à la température de transition vitreuse (Tableau VI-11). Elles n'ont pas montré de rupture des propriétés spectroscopiques du Cr^{3+} lors du passage du solide vitreux au liquide (très visqueux !) surfondu (Figure VI-15). Un léger changement de courbure est perçu pour l'évolution de l'intensité du champ cristallin du verre B20 au-delà de T_g . Mais l'importance de l'incertitude ne permet pas de confirmer l'existence de cette évolution.

VI.3. Conclusion et perspectives sur l'évolution du site du chrome avec la température

Les résultats présentés ici constituent la première étude complète de l'évolution des spectres d'absorption optique à la fois à basse et haute température dans les verres. L'étendue de la gamme de température considérée permet une interprétation plus complète des propriétés spectroscopiques. Ainsi, l'élargissement et l'augmentation de l'intensité des bandes à température croissante ont été reliés dans les verres silicatés et borosilicatés à une fréquence de vibration de l'octaèdre centré sur le chrome. De plus, une estimation de la largeur de bande causée par le désordre inhomogène a pu être proposée. Le désordre inhomogène est ainsi dominant dans le verre de silicate de calcium, alors qu'il est négligeable (d'après cette méthode) dans le verre silicaté sodique. Le verre borosilicaté sodique est intermédiaire. Dans les verres où elle est significative, la variation du paramètre de Racah indique une diminution de la covalence à haute température. En ce qui concerne les structures additionnelles, le lien entre la profondeur des dips et la largeur de la bande principale, établi dans les chapitres précédents à partir de verres de composition différente, est confirmé par l'évolution en température de chaque verre. Les dips sont élargis à haute température, de moindre amplitude et décalés vers les basses énergies.

Les chapitres IV et V avaient montré la dépendance des paramètres spectroscopiques vis-à-vis de la composition du verre (nature des formateurs de réseau et des modificateurs). Leur évolution avec la température dépend elle aussi du verre considéré. L'amplitude des tendances décrites ci-dessus est donc variable suivant la nature du verre. L'élargissement est ainsi le plus important dans le verre SN, tandis que le verre boraté a un comportement toujours très distinct de celui des verres silicatés et borosilicatés. Il n'est ainsi pas possible de lui appliquer les modèles d'évolution et d'élargissement en température de la bande de champ cristallin. L'évolution des dips à haute température est contraire à celle déterminée dans les autres verres (diminution de la profondeur, élargissement). Dans tous les cas toutefois, l'amplitude des variations des différents paramètres est beaucoup plus faible à basse température (typiquement en dessous de 100 K). Le site du chrome est donc peu modifié dans cette gamme de température.

En admettant la dépendance en $1/R_{Cr-O}^5$ de l'intensité du champ cristallin, un coefficient de dilatation local a pu être défini. Si la précision atteinte sur ce paramètre par la spectroscopie d'absorption optique est inférieure à celle obtenue pour le coefficient macroscopique par un dilatomètre, la spectroscopie optique est beaucoup plus sensible que l'EXAFS pour déterminer la variation de ce paramètre local.

Le coefficient local a été comparé aux mesures de la dilatation macroscopique, effectuées pour la première fois sur les mêmes verres. Pour la première fois également, la dilatation thermique à température inférieure à 300 K a été calculée. Ces résultats montrent que la dilatation du site du chrome dépend beaucoup moins de la composition du verre (et donc de sa structure) que le coefficient de dilatation macroscopique. Le coefficient de dilatation local caractérisant avant tout l'évolution de l'environnement immédiat du chrome, sa faible variation va dans le sens d'une première couche de voisins (couche de coordination) très similaire d'un verre à l'autre. Cette observation est conforme aux résultats des chapitres précédents, concernant notamment les paramètres structuraux obtenus par EXAFS (faible variation des distances Cr-O et, dans une moindre mesure, du facteur de Debye-Waller). Par ailleurs, les résultats à température inférieure à 300 K indiquent que le coefficient de dilatation thermique local diminue à basse température, tout comme le coefficient macroscopique.

Ce chapitre permet aussi d'envisager le comportement, vis-à-vis des changements de température, du chrome en tant que sonde structurale. La structure locale autour du chrome est modifiée de telle sorte que les propriétés spectroscopiques du chrome sont très sensibles aux variations de température, à partir de 50 ou 100 K. Toutefois, le chrome ne donne pas une image moyenne des modifications structurales, mais seulement ponctuelle. Le coefficient de dilatation illustre bien cette différence, puisque les valeurs du coefficient local sont à la fois plus élevées que les valeurs du coefficient global et beaucoup moins sensibles à la composition du verre. A l'issue de ce chapitre, il est donc possible de conclure que le chrome ne peut constituer une sonde des modifications structurales par la température.

Plusieurs perspectives se dégagent de cette étude de différents systèmes vitreux entre 10 et 800 K. D'une part, elles concernent l'extension des mesures de dilatation macroscopique à basse température, à cause du manque de données bibliographiques sur les compositions étudiées ici (verres borosilicatés et verres siliciés calciques notamment). Il est en effet probable que le signe de la dilatation macroscopique diffère suivant la composition, alors que la dilatation locale semble assez similaire (sauf pour les verres SN et SBN3). La très faible variation de l'intensité du champ cristallin à basse température pourrait être reliée à la probable faible valeur du coefficient d'expansion thermique (quel que soit son signe). D'autre part, l'extension des mesures d'absorption optique à température supérieure à 600°C amènerait à étudier systématiquement le passage de la transition vitreuse vu par l'élément chrome. Dans les borates par exemple, le passage de la transition vitreuse s'accompagne de modifications structurales importantes, telles que la conversion du bore trigonal en bore tétragonal (Cormier et al. 2006). Les propriétés spectroscopiques du chrome ont justement montré une sensibilité à la modification des espèces du bore, induite en l'occurrence par la modification de la quantité d'alcalin (V.1.3). Par ailleurs, la connaissance de l'intensité du champ cristallin à très haute température offrirait un nouveau point de vue pour interpréter les phénomènes de cristallisation dans les verres. En effet, l'intensité du champ cristallin dans le liquide surfondu et les phases cristallisées détermine son Energie de Stabilisation par le Champ Cristallin (qui vaut $6/5$ de Δ_0). Sa valeur plus importante dans les phases cristallisées favoriserait l'incorporation du chrome dans des nanophases de type spinelle au chrome, durant la phase de nucléation. Bien que ce raisonnement ait déjà été esquissé (Calas et al. 2006b), jusqu'à présent la détermination du coefficient de dilatation local n'a concerné que des verres modèles de composition plus simple que celle des alumino-silicates utilisés pour la nucléation et la croissance de phases cristallines.

Si le chrome induit un effet de thermochromisme dans les verres, il est très probable qu'il puisse induire également un effet barochrome. L'ordre de grandeur de la compressibilité locale du site du chrome dans les verres est de $5.10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (Tischer et Drickamer 1962 ; Tischer 1968). Il laisse donc espérer à 3 GPa une compression similaire de la distance Cr-O à celle qui est observée par un refroidissement de 500 K. L'étude de la compressibilité locale du chrome dans les verres permettrait également de vérifier la validité des hypothèses amenant au calcul du coefficient de compressibilité local à partir des résultats de la spectroscopie d'absorption optique, grâce à des résultats obtenus indépendamment par EXAFS. En effet, la gamme de pression usuellement accessible permet d'envisager des variations de la distance Cr-O supérieures à celles qui sont produites par les variations de température. Ces variations seraient donc cette fois détectables par EXAFS classique, permettant une détermination indépendante d'un coefficient local et une vérification des hypothèses qui amènent à sa détermination par spectroscopie d'absorption optique.

Sur le plan des applications, le thermochromisme des verres au chrome a des conséquences importantes pour la fabrication industrielle du verre. En particulier, les phénomènes d'absorption dans le visible sont importants pour modéliser les transferts thermiques dans les moules de verre creux (verre à bouteille). Les résultats obtenus ici

montrent que le spectre d'absorption du Cr^{3+} (colorant important de l'industrie du verre creux) dépend étroitement de sa température, même à une température de 600°C comparable à celle utilisée dans les moules. Afin, de modéliser également les transferts thermiques lors de la fusion du verre dans les fours, des études de spectroscopie d'absorption optique à température encore supérieure (jusqu'à 1500°C par exemple) pourraient s'avérer nécessaires.

Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans cette thèse ont permis de mieux caractériser la structure locale autour du chrome (III) dans des verres d'oxydes et de déterminer son évolution en fonction de la structure, de la composition et de la température des verres. Les principales techniques utilisées ont été la spectrométrie d'absorption optique (de 10 à 873 K) et la spectrométrie d'absorption X. Ces techniques ont également permis de quantifier les deux degrés d'oxydation principaux (III et VI) du chrome dans les verres.

La faible variation du site du chrome (III), au premier ordre, en fonction de la composition et de la structure générales du verre, constitue l'un des résultats majeurs de cette thèse. La similitude est flagrante si l'on considère la description de la première couche de voisins telle qu'elle est vue par EXAFS : le site est toujours octaédrique, les voisins (atomes d'oxygène) sont toujours situés à $1,99 \pm 0,1$ Å de l'atome de chrome, le désordre radial assez faible indique un site peu distordu et une faible distribution de site. Cette vision d'une couche de coordinence peu variable suivant les systèmes de verre considérés est corroborée par les résultats de spectroscopie d'absorption optique à température variable. En effet, le coefficient de dilatation local qui peut être défini (et qui mesure la dilatation de la liaison Cr-O) est quasiment invariant, alors même que le coefficient de dilatation macroscopique varie du simple au triple suivant la composition du verre. Tous ces résultats montrent que la géométrie de la couche de coordinence est relativement peu affectée par les variations structurales du verre.

Le Cr^{III} , contrairement à d'autres éléments de transition tels que le Ni^{II} , le Co^{II} et le $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, ne possède qu'une coordinence (6) dans tous les verres. Cette particularité permet de regarder en détail ses propriétés spectroscopiques telles que l'intensité du champ cristallin, la largeur et l'intensité des bandes d'absorption optique, la valeur du paramètre de Racah B. La mise en évidence de la forte variation de toutes ces propriétés en fonction de la composition et donc de la structure du verre constitue un second résultat majeur de cette thèse. Dans certains cas, cette variation avait déjà été indiquée, mais les résultats issus de différentes sources bibliographiques n'étaient pas cohérents et il était par conséquent difficile de dégager des tendances. D'un point de vue macroscopique, cette modification de propriétés spectroscopiques se traduit par un changement de nuance de la couleur verte.

L'ampleur et l'origine des variations spectroscopiques dépendent des systèmes considérés. Dans les verres silicatés, le Cr^{III} est très sensible à la nature des cations modificateurs de réseau. En particulier, l'intensité du champ cristallin Δ_o diminue quand on passe du lithium au césium. Dans les silicates d'alcalino-terreux, la largeur de bande est supérieure à celle rencontrée dans les silicates d'alcalins, indiquant une plus large distribution de site (et peut-être un site moyen plus distordu). Ce résultat est confirmé par la valeur du paramètre de désordre inhomogène obtenu à partir de l'évolution de la largeur de bande avec la température. La sensibilité du chrome à la nature des cations modificateurs peut être comprise

dans le cadre du modèle du réseau aléatoire modifié, qui stipule l'existence de domaines (ou canaux) enrichis en cations à côté de domaines plus riches en formateurs de réseau. La sensibilité du Cr^{III} à la nature des modificateurs semble indiquer qu'il se trouve dans ces domaines cationiques. En revanche, il est peu sensible à la teneur de ces cations, qui modifie surtout la structure globale du verre (dépolymérisation), donc en quelque sorte l'extension des domaines. L'association préférentielle du chrome avec les alcalins (par opposition aux alcalino-terreux) dans les verres ternaires est un autre résultat important. En effet, les résultats connus de RMN dans les verres non dopés au chrome indiquent que ces cations sont bien mélangés. Il apparaît par conséquent que dans les verres silicatés le chrome organise son environnement, au-delà de la première couche de voisins, de sorte à n'être entouré que d'alcalins. L'étude de verres silicatés à concentration variable en chrome ne montre aucune variation significative de Δ_0 . En revanche, la distribution de site s'élargit au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en chrome. La diminution de la covalence des liaisons Cr-O implique une modification de l'environnement au-delà des oxygènes voisins. La RPE indique que les atomes de chrome se rapprochent à haute concentration (supérieure à 0,5 % de Cr_2O_3). Ces résultats confirment la répartition non homogène des atomes de chrome au sein du verre silicaté. L'ensemble des résultats obtenus dans les verres silicatés indique donc que le chrome ne sonde pas la structure moyenne de ces verres puisqu'il n'y est pas réparti aléatoirement. Il apporte seulement des informations sur les sous-réseaux cationiques, mais ne constitue pas non plus une sonde de ces domaines à cause de sa préférence pour les alcalins.

Le Cr^{III} dans les verres boratés est caractérisé par un champ cristallin plus intense et par une distribution de site plus large que dans les verres silicatés. De plus, ces deux caractéristiques spectroscopiques (ainsi que le paramètre de Racah B) sont très sensibles à la proportion de sodium dans le verre. Leur évolution non monotone en fonction de celle-ci constitue un nouvel exemple de « l'anomalie du bore » observée au niveau des propriétés macroscopiques. A cet égard, le Cr^{III} peut constituer une sonde ponctuelle des modifications structurales des verres boratés (création des unités BO_4 , puis des oxygènes non-pontants).

Les verres borosilicatés constituent un système de verres aux problématiques structurales très riches, qui expliquent la diversité des résultats obtenus au point de vue des propriétés spectroscopiques du Cr^{III} . Les verres choisis dans cette étude sont caractérisés par leur faible teneur en sodium, qui permet de se placer pour certaines compositions dans le domaine présumé de non miscibilité. Dans ces compositions, un impact de la présence de chrome sur la structure du verre est suspecté, du moins à une concentration de 0,2 % de Cr_2O_3 . De manière plus générale, le remplacement du silicium par le bore se traduit par des contraintes sur l'environnement du chrome (distorsion du site) lorsque le bore est majoritaire. Lorsque le silicium est majoritaire au contraire, les caractéristiques spectroscopiques du Cr^{III} sont plus proches de celles rencontrées dans les verres silicatés, avec néanmoins un élargissement de la distribution de site. Dans ces verres, le Cr^{III} est probablement situé à proximité de silicium et de $^{[4]}\text{B}$. De manière plus générale, le Cr^{III} ne peut pas constituer une sonde ponctuelle de la structure de l'ensemble des verres borosilicatés.

Les résultats obtenus dans cette thèse ne concernent pas seulement les problématiques spécifiques au chrome dans les verres. En particulier, l'étude des structures additionnelles (« dips d'interférence ») dans les spectres d'absorption optique concerne plusieurs éléments de transition dans les solides ou en solution. Les verres au Cr^{III} constituent un domaine de choix pour leur étude, puisque ces structures y sont particulièrement intenses. Un résultat important est la mise en évidence du lien entre l'intensité des dips et le désordre. En effet, les dips les moins intenses sont obtenus en parallèle avec une grande largeur de la bande principale. Ce résultat est général, puisque l'élargissement peut être dû au remplacement des alcalins par des alcalino-terreux dans les verres silicatés, au remplacement du silicium par du bore comme

formateur de réseau (cas des borates et des borosilicates) ou à une élévation de la température de mesure. Cette observation est également tout à fait nouvelle, puisque jusqu'à présent il était au contraire considéré, par comparaison des verres avec les cristaux, que le désordre augmentait avec l'intensité des dips.

La structure locale autour du chrome au degré d'oxydation III a constitué l'objet principal de cette thèse. L'obtention de chrome sous un seul degré d'oxydation n'est pas triviale dans les verres. Dans le cas général en effet, un équilibre est obtenu entre différents degrés d'oxydation (III et VI le plus souvent). Il est alors nécessaire de quantifier chacun de ces degrés d'oxydation. C'est également un enjeu environnemental dans les verres technologiques. Il est démontré ici que la spectroscopie d'absorption X (en particulier la région du préseuil des spectres XANES) offre une nouvelle possibilité pour réaliser la détermination du rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$. Cette technique offre l'avantage, par rapport à la spectroscopie d'absorption optique par exemple, d'être chimiquement sélective. Elle autorise donc la détermination du rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ dans les verres comportant plusieurs couples d'oxydo-réduction.

Plusieurs perspectives se dégagent de ce travail. L'étude de l'évolution des propriétés spectroscopiques et de la structure locale avec la concentration en chrome pourrait être complétée par des mesures de luminescence qui seraient susceptibles de révéler un phénomène de « quenching » (chute du temps de vie) à haute concentration, en cas de « clustering » du chrome. De telles études pourraient également être menées dans les verres borosilicatés, en particulier ceux sujets à des phénomènes de non miscibilité, afin d'observer également un éventuel phénomène de « clustering » du chrome. Des mesures de susceptibilité magnétique pourraient mettre en évidence l'apparition d'interactions magnétiques qui expliqueraient l'allure des spectres de RPE. De plus, l'enregistrement de nouvelles données d'EXAFS, d'excellente qualité, sur des échantillons de concentration encore plus proche de la limite de solubilité, permettrait de détecter des changements dans l'environnement du chrome, en particulier au-delà de la sphère de coordinence.

Dans les verres silicatés, des études systématiques de l'effet d'alcalin mixte (menées en faisant varier le rapport Li/Cs par exemple) permettraient de valider les résultats préliminaires qui indiquent un mélange des alcalins dans l'environnement du chrome, accompagné d'une distorsion de son site.

Les problématiques liées aux différents degrés d'oxydation du chrome dépassent largement le problème spécifique de la détermination du rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ effectuée dans cette thèse. En particulier, l'obtention et la quantification du Cr^{IV} dans des verres de silice ou des verres d'aluminates ainsi que la détermination de son rôle structural sont des enjeux majeurs pour le contrôle des propriétés de luminescence dans ces verres à des fins technologiques. Les premiers résultats par spectroscopie d'absorption optique et XANES obtenus ici semblent en effet montrer que le site du Cr^{IV} varie suivant la matrice vitreuse. La spectroscopie XANES pourrait permettre de quantifier le rapport $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$, tout comme cela a déjà été fait pour les rapports $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ et $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$.

Enfin, une autre perspective de cette thèse est l'étude des propriétés d'absorption optique du Cr^{III} à plus haute température (au-delà de 900 K). Sur un plan fondamental, elle pourrait fournir davantage de données permettant de comparer le site du chrome dans le liquide (d'abord surfondu) par rapport au verre. Sur le plan technologique, elle apporterait les données expérimentales indispensables à la modélisation des transferts thermiques dans les fours destinés à la fabrication de verre au Cr^{III} . La rationalisation des échanges thermiques dans les fours constitue en effet plus que jamais un enjeu décisif dans le cadre du contrôle des dépenses énergétiques.

Annexes

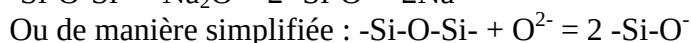
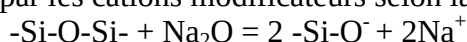
Annexe I : Propriétés physico-chimiques des verres

I Propriétés acido-basiques des verres

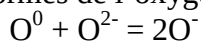
Introduction de la notion d'oxoacidobasicité dans les verres

Les verres peuvent être regardés comme issus d'un acide faible (SiO_2) et de bases fortes (CaO , Na_2O , etc). C'est pourquoi on y emploie le terme de basicité (ou « oxoacidobasicité ») plutôt que d'acidité. Les variations de la basicité des verres en fonction de leur composition apparaissent comme un outil qui contribue à l'interprétation des changements structuraux (coordination) et des propriétés (durabilité chimique, réfractivité, transparence dans l'UV). La basicité explique également le comportement de la matrice vitreuse à l'égard des éléments de transition qui y sont insérés (changements de coordinence et de degré d'oxydation).

L'acidité d'une solution est définie comme l'activité de H_3O^+ . Un acide est une espèce capable de céder un proton d'après Brönstedt ou Arrhénius, une base étant capable d'accepter un proton selon Brönstedt ou de céder un hydroxyle HO^- d'après Arrhénius. Suivant le même schéma, il est tentant d'exprimer la basicité des verres comme l'activité en O^{2-} . La notion d'oxoacidobasicité, introduite par Lux (1939), consiste à considérer l'échange de la particule O^{2-} entre le réseau anionique formé par des liaisons silicium-oxygène et le réseau cationique formé par les cations modificateurs selon la relation suivante :



Le transfert de l'ion O^{2-} est donc à l'origine d'une autosolvolyse du milieu. Cette réaction est analogue à celle de l'eau ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$), où l'hydroxyle correspond à l'oxyde modificateur (oxobase) et l'hydronium au réseau formateur (oxoacide). Plus la concentration de l'oxobase est importante, plus l'activité en ions oxydes solvatés est susceptible de s'accroître. La réaction peut être généralisée et décrite par l'équilibre entre les trois formes de l'oxygène (Fincham et Richardson 1954 ; Toop et Samis 1962) :



où O^0 représente les oxygènes pontants (liés à deux Si), O^- les oxygènes non pontants (liés à un seul Si) et O^{2-} les ions oxydes libres.

A partir de cette équation, il est possible de calculer la proportion de chacune des trois espèces dans une composition simple telle que $x\text{M}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ (Toop et Samis 1962).

Par analogie avec les solutions aqueuses où l'activité des ions H_3O^+ permet l'édification d'une échelle d'acidité ($\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$), l'activité des ions O^{2-} a été introduite comme indicatrice de la basicité dans les milieux oxydes fondus (Lux 1939 ; Stegmaier et Dietzel 1940b ; Stegmaier et Dietzel 1940a ; Perander et Karlsson 1986). Elle permet d'établir une échelle de basicité $\text{pa}(\text{O}^{2-}) = -\log a(\text{O}^{2-})$. Cependant, contrairement aux solutions aqueuses où

un état standard a pu être défini pour l'ion H_3O^+ (car l'eau est le solvant universel), aucun état standard n'a pu être défini dans les milieux verres fondus car la composition du solvant change d'un verre à un autre. De plus, le comportement des O^{2-} dans le verre fondu est en réalité bien différent de celui des H^+ (ou H_3O^+) en solution. La basicité de l'ion oxyde dépend de la force de la liaison ionique qu'il forme avec un cation modificateur de réseau. Elle croît lorsque l'on descend dans la colonne des alcalins ou des alcalino-terreux du tableau périodique et elle décroît lorsque, dans une même ligne du tableau périodique, on passe des alcalins aux alcalino-terreux. La disponibilité électronique et la polarisabilité de l'ion oxyde seront en effet d'autant plus faibles que la charge du cation sera élevée et sa taille petite, ce que l'on quantifie en introduisant le « champ de surface » Z/r^2 (avec Z la charge du cation et r son rayon ionique). On constate aussi que, quand on augmente la concentration en oxyde basique (CaO , Na_2O , etc) dans le milieu, la charge négative moyenne portée par les O^{2-} augmente. Ceci amène alors à considérer la basicité des verres sous l'angle de la théorie de Lewis, qui remplace la notion de transfert protonique (ou d'hydroxyle) par celle d'échange d'une paire électronique. Un acide est alors défini comme une espèce capable d'accepter une paire d'électrons pour former une liaison covalente avec la base. Cette dernière est définie comme une espèce capable de donner une paire d'électrons pour former une liaison covalente avec l'acide. En effet, si l'on considère un cation métallique introduit dans le réseau, la basicité correspond au partage plus ou moins grand de la densité électronique des O^{2-} avec le cation.

Prédiction de la basicité des verres : notion de basicité optique

La notion de basicité optique proposée par Duffy et Ingram (1976) concilie les approches de Lux et de Lewis. La méthode est fondée sur la mesure de l'état de polarisation moyen de l'ion O^{2-} grâce à des mesures spectroscopiques. En effet, dans des verres dotés d'un cation sonde (Pb^{2+} ou Bi^{3+} notamment), la bande UV (absorption qui correspond à la transition $s \rightarrow p$ de l'ion sonde) se déplace en fonction de la disponibilité électronique de l'oxygène, c'est-à-dire de la basicité du milieu (effet « néphélauxétique », voir aussi Annexe V). Les ions métalliques agissent comme des acides de Lewis, tandis que les oxygènes pontants ou non pontants qui les entourent se comportent en bases de Lewis. Lorsque le pouvoir électronique donneur de l'oxygène augmente, il y a expansion des orbitales moléculaires du traceur et la fréquence de la raie UV correspondante diminue. A partir de ces mesures, une échelle de basicité optique a été développée (Duffy et Ingram 1976). Un grand nombre d'études a été réalisé dans le but de montrer une corrélation entre la basicité optique et la composition chimique des verres. Il apparaît que la capacité de l'oxygène à donner des électrons dépend de la proportion des charges négatives que neutralise chaque élément électropositif et de la capacité de chaque élément électropositif à attirer les électrons.

Duffy et Ingram ont proposé une formule pour calculer la basicité optique d'un verre à partir de sa composition :

$$\Lambda = \sum_i X_i \Lambda_i$$
 avec X_i la fraction équivalente de l'oxyde i et Λ_i la basicité optique de l'oxyde i .

La fraction équivalente est la proportion d'oxygènes fournis par l'oxyde i par rapport à tous les oxygènes, pour une composition donnée.

Par exemple, pour la composition $\text{M}_2\text{O}_x\text{SiO}_2(1-x)$, $X_{\text{M}} = \frac{x}{2-x}$ et $X_{\text{Si}} = 2 \cdot \frac{(1-x)}{2-x}$

A la place de la basicité optique de l'oxyde i , on peut utiliser son « pouvoir modérateur », noté γ_i , qui est calculé à partir de l'électronégativité de Pauling χ_i de l'élément oxydé selon la relation suivante : $\gamma_i = 1,36 \times (\chi - 0,36)$

La basicité de l'oxyde et son pouvoir modérateur sont reliés simplement par : $\Lambda_i = \frac{1}{\gamma_i}$

Les valeurs de la basicité optique proposées par Duffy sont indiquées dans le Tableau 1-1 pour les principaux oxydes présents dans les verres utilisés dans cette thèse.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	MgO	CaO	BaO
χ_i	0,48	0,42	0,6	1	1,15	1,4	1,37	1,6667	0,78	1	1,15
γ_i	2,1	2,36	1,65	1	0,87	0,73	0,73	0,6	1,28	1	0,87

Tableau 1-1 Valeur de la basicité optique χ_i et du pouvoir modérateur γ_i (Duffy et Ingram 2002).

Ce modèle s'applique correctement aux verres de silicates et de phosphates. Pour certains verres boratés, des sites à haute et basse basicité optique ont été mis en évidence pour les cations (sodium, baryum) et la basicité optique théorique n'est donc qu'une valeur moyenne (Duffy et Harris 1997). De plus, la contribution des métaux de transition multivalents n'est pas prise en compte par le modèle. Néanmoins, leur concentration est faible dans les verres étudiés dans cette thèse.

D'autres modèles permettent de calculer la basicité dans les verres (Sun 1948). Le modèle de la basicité optique de Duffy, le plus usité, a été retenu ici. Le relatif succès du concept de basicité optique tient certainement en partie à cette possibilité de la calculer *a priori* pour un système considéré, sans autre donnée que la composition. La basicité optique permet aussi de comparer sur une même échelle la basicité de systèmes différents (silicates de lithium et de potassium, par exemple), et non plus seulement d'observer l'effet de la concentration (en lithium par exemple) dans un système donné (Duffy et Ingram 2002).

Méthodes de mesures expérimentales dans les oxydes fondus

La nécessité de vérifier les prédictions théoriques des propriétés oxobasiques des oxydes fondus et l'importance que revêt la maîtrise de celles-ci dans le monde industriel, ont amené de nombreux auteurs à développer des techniques de mesures expérimentales d'oxoacidobasicité. Ces différentes techniques visent à déterminer l'activité des oxydes constituants par rapport à un solvant de référence. Parmi ces méthodes de mesures, on distingue la mesure de la solubilité de gaz (CO₂, SO₂, H₂O), l'utilisation de métaux indicateurs, la méthode de la transpiration (mesure de la pression partielle de Na au-dessus de creusets en graphite) et la mesure de forces électromotrices générées par des piles de concentration³⁶.

Un cation métallique introduit dans un verre fondu (une « fonte d'oxydes ») se conduit comme un acide de Lewis et interagit par conséquent avec les ions oxydes pour former des oxocomplexes. La méthode des indicateurs redox se base sur la détermination spectroscopique des constantes d'équilibre entre les oxocomplexes de coordinences différentes que peuvent présenter certains cations de métaux de transition. Les cations les plus courants sont Ni^{II}, Co^{II} et Cr^{VI}/Cr^{III} (Tilquin et al. 1998). Les deux premiers cations peuvent exister sous les formes tétracoordonnée et hexacoordonnée et une augmentation de la basicité optique entraîne l'apparition de la symétrie tétraédrique au dépend de la symétrie octaédrique. Le chrome existe quant à lui sous la forme CrO₄²⁻ et Cr^{III} (Schreiber et al. 1994) et au phénomène acido-basique du passage d'une espèce à l'autre se superpose une réaction redox. Le rapport des concentrations de la forme oxydée à la forme réduite est ainsi caractéristique de la basicité du milieu pour une pression partielle en oxygène fixée (Tilquin et al. 1997). Les mesures spectroscopiques sont réalisées sur des échantillons obtenus par trempe, ce qui suppose une

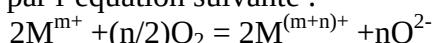
³⁶ Pour la méthode des piles de concentration appliquée aux verres fondus sodiques, le lecteur pourra se reporter à la thèse d'Abdelouhab (2005).

invariance de la composition de la fonte en cours de refroidissement. Ce n'est pas le cas pour l'antimoine, dont les proportions relatives de Sb^{V} et Sb^{III} sont modifiées, même pour des vitesses de refroidissement élevées (Tilquin et al. 1997 ; Decelle 2004). De même, une modification de température d'une fonte sodocalcique influence les proportions relatives de Fe^{III} / Fe^{II} si la concentration en fer est inférieure à un pourcentage molaire de 0,35 (Russel et al. 1988). Pour le chrome, une réduction redox peut avoir lieu si le changement de température est suffisamment lent (Gödeke et al. 2001).

II Propriétés d'oxydo-réduction

L'addition d'éléments multivalents ($\text{M}^{(\text{m}+\text{n})+}$ / $\text{M}^{\text{m}+}$) dans les milieux verres fondus est courante, car ils régissent de nombreuses propriétés physico-chimiques du bain fondu (viscosité, qualité de l'affinage) et du matériau final (couleur, viscoélasticité, tenue au vieillissement) (Bamford 1977 ; Paul 1990). Ces propriétés dépendent du degré d'oxydation des éléments multivalent qui ont été insérés. Or, celui-ci dépend des propriétés redox du milieu verre fondu. En revanche, du moins dans le cas du chrome, le degré d'oxydation semble peu affecté lors de la trempe (Gödeke et al. 2001), et pas du tout lors des recuits³⁷. La compréhension et le contrôle des propriétés redox des verres fondus constituent donc un enjeu majeur de la production industrielle du verre (Chopin et al. 2002).

Lorsqu'une fonte est en équilibre avec une atmosphère gazeuse contenant de l'oxygène, les propriétés redox du système sont imposées par le couple de l'oxygène. Par conséquent, les potentiels de tous les couples redox présents sont alignés sur celui de l'oxygène. L'équilibre entre le couple d'un soluté multivalent dissous ($\text{M}^{(\text{m}+\text{n})+}/\text{M}^{\text{m}+}$) et celui de référence O_2/O^{2-} se traduit par l'équation suivante :



C'est la pression partielle en oxygène en équilibre avec la fonte qui impose le rapport des concentrations entre les espèces oxydées et réduites de tous les couples multivalents dissous. Connaissant $P(\text{O}_2)$, il est possible de connaître le rapport entre les deux espèces d'un couple redox dans un verre donné (donc pour une activité de O^{2-} donnée) en fonction de la température.

Les conditions d'équilibre permettent donc une caractérisation aisée des propriétés redox des fontes d'oxydes. Toutefois, dans les cas les plus fréquents (élaboration industrielle des verres notamment), ces conditions sont rarement atteintes en raison des importantes masses de matière mises en œuvre (les fours industriels ont souvent plus d'un mètre de profondeur), de la viscosité élevée des verres ainsi que du faible coefficient de diffusion de l'oxygène et de l'absence d'agitation de la masse de fonte. La pression en oxygène dans la fonte est donc différente de l'atmosphère gazeuse extérieure. On définit alors une pression interne en oxygène ($P(\text{O}_2^{\text{int}})$), qui correspond à la pression en oxygène à l'intérieur de la fonte. Cette pression est une mesure du pouvoir redox du milieu fondu puisque l'activité $a(\text{O}^{2-})$ en ions oxydes y est constante.

Le niveau redox d'une fonte peut donc être caractérisé de deux façons différentes : par la mesure du rapport redox d'un couple multivalent dissous, que ce soit par des techniques d'analyse chimique et spectroscopique sur des échantillons trempés (Nath et Douglas 1965 ; Nath et al. 1965), ou par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques à haute température (Tilquin et al. 1998) ; par la mesure de la pression interne en oxygène dans la fonte.

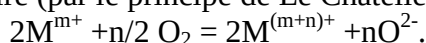
Nölle (1998) a insisté sur la différence entre l'équilibre à deux phases entre le verre fondu et la phase gazeuse de l'atmosphère du four au-dessus (qui s'établit lentement par

³⁷ Notamment d'après les observations effectuées au cours de cette thèse.

transfert de O_2) et l'équilibre interne au volume de verre fondu (qui s'ajuste instantanément en fonction de la température). Ainsi, deux couples (ou davantage) peuvent s'équilibrer au cours du changement de température (la trempe par exemple) alors que dans le cas d'un seul élément polyvalent, l'équilibre redox est figé puisque le transfert de l'oxygène n'a pas le temps de se faire). Dans le cas des équilibres du chrome, si le refroidissement ou la montée en température est suffisamment lent, il peut y avoir respectivement dismutation de Cr^V en Cr^{III} et Cr^{VI} ou médiamutation (rétrodismutation) (Gödeke et al. 2001). Dans le cas des couples Mn^{II}/Mn^{III} et Cr^{VI}/Cr^{III} , il a été montré que l'équilibre redox dans le verre est conservé jusqu'à 600°C environ, mais qu'au-delà se produit une oxydation du Cr et une réduction du Mn (Kido et al. 2005). En dessous 600°C, la réaction redox est figée. Dans le cas des couples Fe^{III}/Fe^{II} et Cr^{VI}/Cr^{III} , ceci explique que la teneur en Cr^{VI} soit nulle après refroidissement, si le verre est suffisamment oxydé et contient suffisamment de fer (en fait, la réaction est même complète avant que la température descende à celle de transition vitreuse). La possibilité de réduire ainsi le Cr^{VI} est évidemment d'un grand intérêt pour les applications industrielles (Chopin et al. 2002), en particulier la production de bouteilles de vin (Figure I-5)

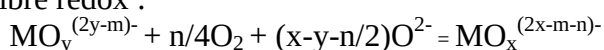
III Relation entre les propriétés acidobasiques et oxydoréductrices

Un lien étroit existe entre l'état redox et la basicité du verre. Ainsi, les degrés d'oxydation supérieurs de tous les éléments de transition (sauf pour Cu^{II}/Cu^I) sont favorisés par une augmentation de la basicité (Schreiber et al. 1994 ; Duffy et Ingram 2002). Or, l'écriture d'un simple équilibre redox entre un soluté multivalent et le couple O_2/O^{2-} prédit exactement le contraire (par le principe de Le Châtelier) :



En fait, il faut prendre en compte le caractère oxoacide des cations métalliques qui interagissent avec les ions oxydes. Ceci conduit à la formation d'oxocomplexes anioniques qui présentent des stabilités, des charges, des symétries et des nombres de coordination différents selon l'état d'oxydation du soluté.

L'ion oxyde O^{2-} joue un double rôle dans les verres d'oxydes fondus. En effet, c'est à la fois la base la plus forte présente dans le milieu et l'espèce réduite du couple de l'oxygène. Une variation de l'activité de l'oxyde se manifeste donc à la fois par une variation de la basicité et du pouvoir oxydant du verre fondu. Ce couplage peut se représenter en réécrivant l'équation de l'équilibre redox :



Dans cet équilibre, l'influence de la modification de la composition du solvant (variation de l'activité $a(O_2)$) sur le rapport redox (rapport des concentrations relatives des oxocomplexes des formes oxydées et réduites du soluté) dépend du signe du terme $(x-y-n/2)$ dans l'équilibre. n représente la différence entre les degrés d'oxydation du soluté M ($n=3$ pour le Cr) et $(x-y)$ l'écart entre les coordinences des oxocomplexes dans les formes réduite et oxydée ($x=4$ pour le Cr^{VI} et $y=0$ pour le Cr^{III}). Selon le signe du terme $(x-y-n/2)$, trois situations sont envisageables :

- $(x-y-n/2) < 0$: dans cette hypothèse, une augmentation de $a(O^{2-})$ conduit à une diminution du rapport redox ;
- $(x-y-n/2) = 0$: cette éventualité implique l'indépendance du rapport redox avec la basicité du solvant ;
- $(x-y-n/2) > 0$: cette dernière situation correspond à un accroissement du rapport redox avec l'augmentation de la teneur en ions oxydes (cas du couple Cr^{VI}/Cr^{III}).

Tilquin et al. (1997) ont mis en évidence de manière expérimentale le couplage des propriétés acidobasiques et oxydoréductrices par des mesures électrochimiques *in situ*. Ils ont déterminé le rapport redox des couples Cr^{VI}/Cr^{III} , Sb^V/Sb^{III} et Cu^{II}/Cu^I dans le système $Na_2O-xSiO_2$. Ces auteurs ont montré que les logarithmes de ces rapports varient linéairement avec les

logarithmes des activités en Na_2O de ces verres dont la pente des droites fournit le terme $(x-y-n/2)$. A partir de ces données expérimentales, ils ont pu déterminer la différence de coordinence de ces cations lorsqu'ils sont à l'état réduit ou oxydé par les atomes d'oxygène. La différence est de 2,88 pour le couple $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$. Or cette différence est de 4 si on attribue la coordinence de 4 au Cr^{VI} et une valeur de 0 pour le Cr^{III} . Les auteurs en concluent qu'il faudrait tenir compte de la complexation des espèces réduites, du moins dans les liquides. Le caractère fractionnaire de la différence entre les coordinences indique que les ions multivalents ne forment pas des complexes discrets. En particulier, la sphère de coordination pourrait inclure des oxygènes non pontants (ONP). Enfin, et contrairement au cas des solutions aqueuses, il n'y aurait pas de distinction nette en milieu verre fondu entre les espèces appartenant à la sphère de coordination et celles appartenant au solvant.

La tendance d'un milieu basique à favoriser les degrés d'oxydation les plus élevés (comme dans le cas du couple $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$) apparaît comme une conséquence de la plus forte propension de ces degrés à former des complexes covalents avec un caractère de formateur de réseau (Schreiber et al. 1994).

Une autre écriture de l'équilibre d'oxydoréduction (dans le cas du Cr ici) mettant en jeu le caractère acido-basique du milieu et la structure du réseau peut être proposée (Schreiber et al. 1994) :



L'équilibre inclut ainsi les espèces polymérisées (SiO_2 et $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) et les anions silicatés (SiO_3^{2-} et SiO_4^{4-}) qui représentent le réseau dépolymérisé. L'augmentation de la basicité, qui correspond à une augmentation de l'activité de l'ion oxyde, correspond alors à une plus grande dépolymérisation du milieu. Celle-ci est concomitante de l'oxydation du Cr^{III} en chromate. L'écriture de l'équation montre alors la relation étroite entre la composition du milieu verre fondu (et donc sa structure), la solvation des ions du couple redox et la position de l'équilibre redox.

Annexe II Analyse de composition par microsonde électronique

Les analyses par microsonde électronique ont été effectuées au service commun CAMPARIS du campus Jussieu, avec Michel Fialin et Frédéric Couffignal. Les instruments sont des sondes CAMECA SX50 et SX100.

Principe

La microsonde électronique, encore appelée microsonde de Castaing ou microanalyseur X, utilise comme ses noms l'indiquent le rayonnement de fluorescence émis par les éléments excités par un faisceau d'électrons incident, de taille micrométrique. En effet, des électrons arrivant sur une cible subissent des interactions avec celle-ci, qui aboutissent à un rayonnement dans le domaine X de deux natures. Le premier processus est consécutif à l'ionisation de l'élément considéré par éjection d'un électron de cœur. Elle est suivie d'une désexcitation par émission d'un photon X (ou d'un électron Auger). Ce phénomène, caractérisé par un rendement de fluorescence, va permettre le dosage chimique de l'élément. Le second processus est le rayonnement dû au freinage (Bremsstrahlung) des électrons par les atomes de la cible (Pérez 1997a). Il se traduit par un fond parasite particulièrement important à basse énergie.

Un monochromateur permet la dispersion du rayonnement en longueur d'onde. L'intensité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'échantillon, mais il n'est pas possible d'accéder directement à cette concentration, à cause de facteurs tels que l'absorption par l'échantillon lui-même du rayonnement émis ou les paramètres instrumentaux. Un programme d'analyse est utilisé afin de calculer cette concentration à partir des valeurs de coefficient d'absorption tabulées pour chaque élément et grâce à des corrections des fonds de matrice. Afin de tenir compte des paramètres expérimentaux, des cibles de référence sont d'abord utilisées pour chaque élément à analyser.

Cette technique ne convient pas pour l'analyse des éléments légers (H, He, Li, B). De plus, les échantillons sont « métallisés » afin de les rendre conducteurs. Cette opération se faisant couramment par dépôt de C, la concentration de cet élément ne peut pas être déterminée dans les conditions habituelles.

Le faisceau a un diamètre au point de focalisation de l'ordre de 5 microns. La surface de l'échantillon est vue à l'aide d'une caméra montée sur un microscope optique. La mise au point est ainsi effectuée, pour chaque point de mesure, à la surface de l'échantillon.

Les conditions du faisceau d'électrons (tension d'accélération, intensité, temps de mesure) sont optimisées pour chaque élément analysé. En effet, les éléments légers (B, Na) risquent de migrer (voire de s'évaporer ?) si le faisceau est trop intense. Le faisceau peut donc être défocalisé lors de leur analyse. Dans certains cas, le faisceau est même déplacé au cours de la mesure, afin de limiter le temps d'exposition en un point donné.

Préparation des échantillons

La microsonde électronique ne peut donner des résultats fiables que sur des échantillons à la surface polie. On peut introduire plusieurs échantillons en même temps dans la chambre à vide. Ces échantillons peuvent se présenter sous forme de plaquettes à fixer sur un porte-échantillon. Toutefois, le débattement du faisceau (mise au point) étant faible, il est nécessaire que la surface de tous les échantillons, après fixation sur le porte-échantillon, affleure au même niveau. Le plus commode est alors d'inclure les échantillons dans un plot de résine. Le polissage de celui-ci fait affleurer tous les échantillons à la même hauteur. Une difficulté peut se présenter si les échantillons ont un comportement très différent au polissage (au point de vue de la vitesse et du temps nécessaires de l'hygroscopie entraînant une fracturation de la surface).

Mesure

Plusieurs points de mesure sont ciblés pour chaque échantillon, d'une part pour améliorer la statistique de mesure et d'autre part pour étudier l'homogénéité de la répartition élémentaire.

Il est nécessaire d'effectuer la mise au point sur chaque point de mesure. Le mode « traversée » est d'usage déconseillé. Il consiste à définir deux bornes « géographiques » à la surface de l'échantillon et à programmer la mesure d'un nombre prédéfini de points entre les deux. Mais ce mode est dangereux si la surface de l'échantillon n'est pas parfaitement plane et polie. Une autre solution consiste à enregistrer les 3 coordonnées spatiales de chaque point à l'avance, et à lancer ensuite la mesure effective sur les points ainsi définis. Malheureusement, il n'est pas toujours possible de distinguer de manière certaine la surface en résine de la surface de l'échantillon. Il est donc plus prudent de faire suivre immédiatement chaque mise au point d'une mesure, afin de vérifier la validité du choix.

Exploitation des résultats

L'analyse des résultats (Villain 2005) peut s'avérer longue et délicate. Les résultats sont obtenus sous forme de pourcentages massiques d'oxydes. La conversion en pourcentages molaires est effectuée dans la mesure du possible. En effet, elle n'est réalisable que si la somme des pourcentages massiques est bien égale à (ou très proche de) 100. Or, diverses raisons peuvent s'y opposer :

- Tous les éléments présents dans l'échantillon ne sont pas mesurables. C'est le cas des éléments trop légers.

- Certaines mesures sont erronées. C'est le cas des éléments (B, alcalins) trop légers et susceptibles de migrer sous le faisceau. Dans les échantillons de silicate de baryum, le Si est surestimé et le Ba est correct ou sous-estimé. Les matrices de calcul ne sont pas adaptées à ce couple d'éléments.

Dans ces cas-là, il faut renoncer à calculer des pourcentages molaires et il apparaît plus pertinent de comparer les pourcentages massiques mesurés aux pourcentages massiques nominaux. Ou alors, si la concentration massique d'un seul élément est jugée défailante, il faut la déduire des concentrations massiques des autres éléments jugées fiables.

L'analyse des résultats consiste à comparer les valeurs mesurées par la microsonde électronique aux valeurs nominales (correspondant aux réactifs introduits lors de la synthèse). Les différences constatées, si elles ne sont pas dues à la mesure, traduisent une modification de la composition au cours de la synthèse (évaporation des alcalins). L'analyse des résultats permet aussi de vérifier l'homogénéité du verre, en particulier au point de vue du Cr.

Annexe III : la préparation des échantillons pour la spectrométrie d'absorption optique

Tous les échantillons de verre sont destinés à être étudiés par spectrométrie d'absorption optique (notamment). Ils doivent pour cela se présenter sous forme d'une plaquette aux faces parallèles et polies (pour la microsonde électronique, la DRX ou l'absorption X, une seule face polie est nécessaire).

Mise en forme de l'échantillon

Un gain de temps appréciable est obtenu si le verre a été coulé entre deux plaques métalliques, puisqu'il présente alors déjà la forme adéquate (à condition néanmoins qu'il ne se disloque pas ou n'éclate pas en morceaux lors des manipulations ultérieures). Dans le cas des gros échantillons préparés à SGR (dimensions de l'ordre de 5 à 10 cm), une découpe à la scie peut s'avérer nécessaire. Elle se fait à l'aide d'une scie circulaire métallique sous jet d'eau ou, de manière plus précise (et moins gourmande de matériau), avec une scie à fil refroidi dans l'eau ou l'éthanol. Puis il faut amincir et rectifier l'échantillon, c'est-à-dire obtenir des faces parallèles. Ceci s'effectue en collant l'échantillon sur une plaque de verre et en le rapprochant peu à peu de la roue verticale en rotation (sous jet d'eau) d'une rectifieuse. On peut ainsi descendre à une épaisseur inférieure à 100 microns, voire même à 50 microns. La « colle » employée est du baume du Canada, substance d'origine végétale solide à température ambiante et qui fond par chauffage ou se dissout dans les solvants organiques. L'échantillon peut donc être collé et décollé de la plaque de verre grâce à une simple plaque chauffante. Après ce stade de mise en forme, l'échantillon présente des faces parallèles mais non planes (stries de la rectifieuse, irrégularités lors de la coulée entre les plaques métalliques). Il faut donc le polir.

Opérations de polissage

Le pré-polissage est réalisé à l'aide d'une redresseuse : on plaque (manuellement) l'échantillon sur un disque horizontal en rotation, recouvert de carbure de silicium. Un jet d'eau permet traditionnellement de refroidir l'ensemble et d'évacuer la poudre de verre. Des disques de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin).

Le polissage consiste à plaquer l'échantillon sur un disque en rotation horizontale, cette fois recouvert d'un « drap », imbibé de diamant. De la pâte diamant est déposée sur le drap, puis étalée grâce à un mélange d'une suspension de diamant (DP-Suspension M de Struers) et d'un lubrifiant. La pâte et la suspension contiennent des diamants de taille contrôlée. On polit avec des cristaux de plus en plus fins (6, 3 et 1 μm). Le lubrifiant est habituellement de l'eau.

Pour les verres hygroscopiques (notamment les verres boratés à faible teneur en Na_2O), une autre méthode de polissage a dû être appliquée. La première solution est de manipuler ces échantillons de la même façon que les autres, à condition de remplacer les suspensions diamantées par leurs équivalents anhydres (DP-Suspension A) et l'eau par un lubrifiant également anhydre (à base d'éthanol). Les étapes de découpe et de rectification se déroulent encore obligatoirement sous l'eau, mais elles sont suivies du dressage et du polissage, opérations désormais en milieu anhydre qui décaperont la couche altérée. Malheureusement, il apparaît vite que le baume du Canada, qui maintient les échantillons à polir sur la plaque de verre, est soluble dans le lubrifiant anhydre !

Une autre solution a consisté à inclure les éclats de verre dans une résine moulée (Mécaprex KMR). Le cylindre de résine, dont une face laisse apparaître les échantillons, est aisément manipulable. Il est alors possible de le polir afin d'étudier les verres par microsonde électronique. L'étude par spectrométrie optique nécessite quant à elle d'amincir la résine

jusqu'à obtenir un cylindre plat (pas moins d'1 mm d'épaisseur, afin de conserver une certaine tenue mécanique) qui laisse apparaître les deux faces des morceaux de verre qui y ont été inclus. On peut alors polir les deux faces des échantillons. Cette solution n'est pourtant pas tout à fait satisfaisante, dans la mesure notamment où les échantillons ne peuvent être amincis suffisamment pour éviter une saturation (dans l'UV) du spectromètre optique, et où des fissures plus ou moins profondes sont générées à la surface du verre (peut-être dues à des contraintes de la matrice, lors des actions mécaniques effectuées).

Les meilleurs résultats ont finalement été obtenus sur des échantillons d'épaisseur millimétrique coulés entre deux plaques métalliques et directement polis à 6 μm en milieu anhydre. Même si les grosses rayures ne peuvent être enlevées, le résultat est le plus souvent satisfaisant. Le plus souvent, les échantillons ne sont pas très stables et doivent être « rafraîchis » (polis de nouveau) avant chaque mesure. C'est le cas de tous les verres boratés (sauf le verre B25) après quelques semaines de conservation (même dans un dessiccateur).

Annexe IV : traitement d'un spectre d'absorption optique

I Traitement d'un spectre

Etendue d'un spectre d'absorption optique

Les spectres d'absorption optique sont habituellement représentés en fonction du nombre d'onde ($\nu = 1/\lambda$, avec λ la longueur d'onde), grandeur proportionnelle à l'énergie ($E=h\nu$ d'après la relation de Planck). L'unité d'usage du nombre d'onde est le cm^{-1} . Numériquement, on a l'équivalence : $1 \text{ eV} \leftrightarrow 8\,065 \text{ cm}^{-1}$ (ce qui correspond à $1\,240 \text{ nm}$). Les limites du domaine visible ($400 - 800 \text{ nm}$) sont donc de $12\,500 - 25\,000 \text{ cm}^{-1}$ (environ $1,5 - 3 \text{ eV}$). Les spectres d'absorption optique s'étendent généralement sur les domaines spectraux voisins (proche infrarouge et proche ultra-violet).

Traitement d'un spectre d'absorption optique

Le spectre brut (Figure 3-1) enregistré sur le spectrophotomètre n'est pas directement un spectre d'absorption. Il faut le corriger des défauts éventuels liés à l'acquisition, puis en retrancher les autres phénomènes physiques qui se produisent lors de l'interaction rayonnement-matière (réflexion, diffusion). Enfin, il est possible d'en extraire le coefficient d'extinction molaire. Le traitement des spectres décrit dans cette annexe prend pour exemple le verre SN.

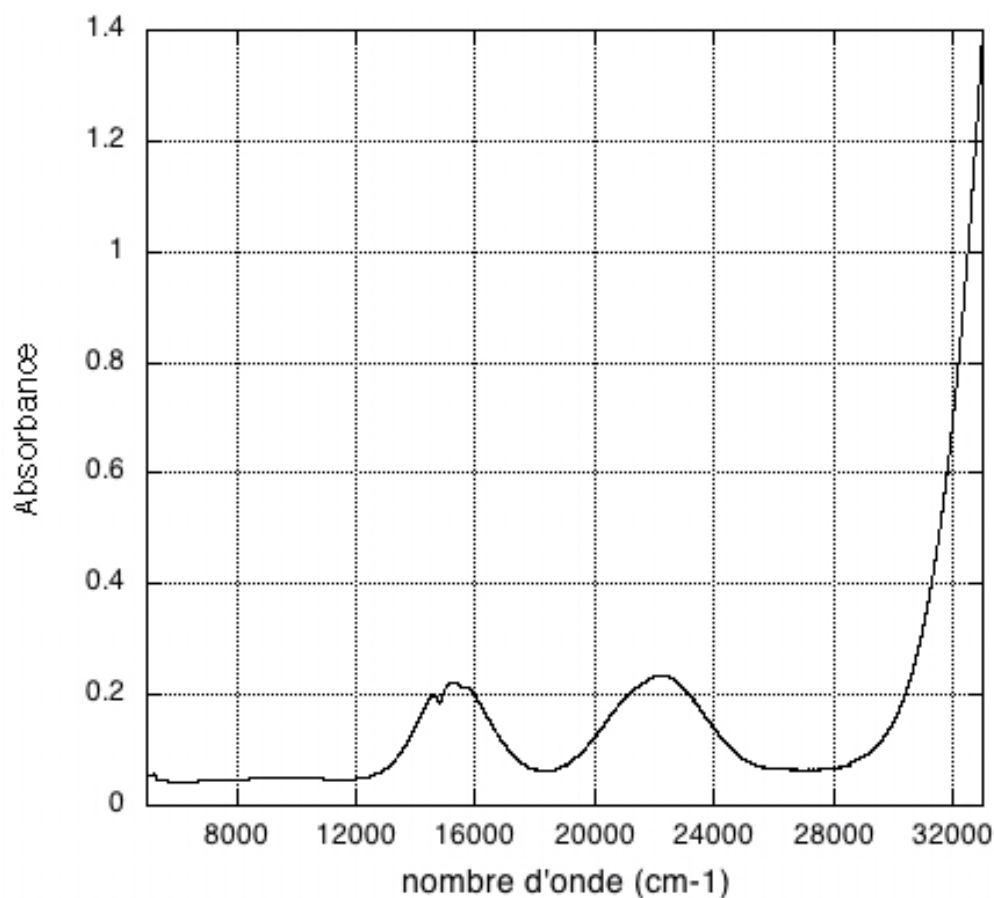


Figure 3-1 Spectre optique brut du verre silicaté SN.

Correction des décrochements

Il s'agit tout d'abord de corriger les défauts éventuels lors de l'acquisition du spectre optique. Deux décrochements sont susceptibles d'être observés dans les spectres. Le premier (en partant de l'IR) survient au changement de détecteur (du photomultiplicateur à la cellule PbS) et de réseau à $12\,504\text{ cm}^{-1}$, l'autre au changement de la source à $28\,572\text{ cm}^{-1}$ (de la lampe à filament de tungstène de type quartz-iode à la lampe à deutérium). Le faisceau étant focalisé sur l'échantillon, la source et le détecteur étant conjugués, on peut se demander en quoi la variation de la surface du détecteur ou de la source peut affecter le spectre, et ce d'autant plus qu'une ligne de base a été mesurée auparavant. En réalité, ce décrochement reflète le parallélisme imparfait de l'échantillon, qui se traduit par un faisceau élargi au niveau du détecteur.

En partant du principe que le nombre de photons émis par la source est constant (après correction par la ligne de base) autour de chaque point considéré (12504 et 28572 cm^{-1}), on va utiliser l'absorption la plus basse comme référence. Autrement dit, on va considérer que la « véritable » valeur de l'absorption au point considéré est la plus basse, et que c'est le dispositif de mesure qui a ensuite artificiellement augmenté l'absorbance.

Dans l'exemple ici : à $12\,504\text{ cm}^{-1}$ (environ 800 nm), on a une absorption de $0,052291$. A $12\,508$, on a $0,053770$. On soustrait donc $0,001479$ à toutes les valeurs d'absorption pour des énergies supérieures ou égales à $12\,508\text{ cm}^{-1}$. On opère de manière semblable à $28\,572\text{ cm}^{-1}$ (environ 350 nm)

Soustraction de la réflexion

L'absorbance est obtenue ensuite en retirant la réflexion sur les faces des échantillons. Le facteur de réflexion R en énergie (c'est-à-dire en intensité) est donné par la formule de Fresnel en incidence normale : $R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$ avec n_1 et n_2 les indices (réels) des milieux considérés (Pérez). Cette formule correspond donc à un domaine de radiation où le milieu considéré absorbe peu, ce qui est vrai en première approximation ici.

Dans le cas d'une interface air/verre, on a l'expression suivante : $R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$

n est une valeur mesurée (voir plus bas) ou tabulée pour les différents types de verres.

Dans notre exemple, n vaut $1,48$ et R vaut donc 4% .

Le faisceau subissant des réflexions multiples sur les faces, l'intensité transmise s'exprime par : $I_T = I_0 \frac{(1-R)^2 T}{1 - T^2 R^2}$ avec T le coefficient de transmission (lié à l'absorbance) lors de la traversée du verre.

Une bonne approximation consiste à ne considérer que les deux premières réflexions. On a alors $I_T = I_0 (1-R)^2 T$

D'où l'absorbance : $A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I_T} \right) + 2 \log(1-R)$

Le second terme de cette expression correspond à la réflexion. Il est négatif, et permet donc de ramener le spectre vers le 0.

Exemple : avec $R=0,04$ ce terme vaut $-0,03546$. Ici, on obtient une absorbance qui démarre bien (côté IR) à 0.

Néanmoins, assez souvent, l'absorbance n'est pas nulle à basse fréquence. Les causes peuvent en être multiples : mauvaise connaissance de l'indice n réel de l'échantillon, diffusion (voir ci-dessous). De plus, la formule simplifiée de Fresnel qui a été employée sur toute

l'étendue du spectre, n'est correcte que dans les zones où l'absorption est négligeable, ce qui n'est bien sûr pas le cas partout. Il faudrait alors corriger la réflexion avec un indice N complexe.

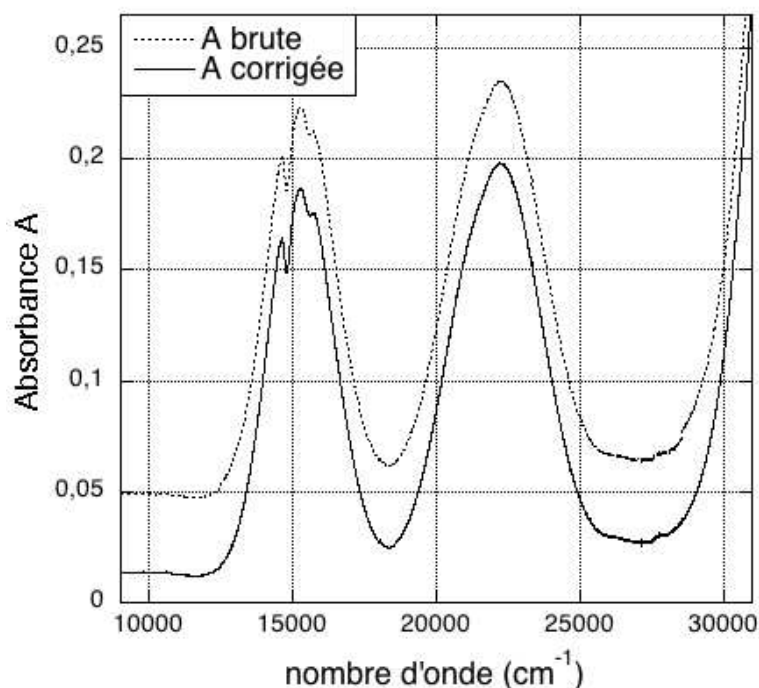


Figure 3-2. Spectre du verre SN corrigé de la réflexion et des décrochements.

On est donc passé du spectre optique brut au spectre d'absorption (Figure 3-2). La dernière étape est alors le calcul du coefficient d'extinction ϵ en normalisant l'absorbance par l'épaisseur de l'échantillon et la concentration en Cr.

Calcul du coefficient d'extinction molaire

La loi dite de Beer-Lambert (voir plus bas) permet de calculer le coefficient d'extinction molaire, qui est intrinsèque de l'élément colorant dans un milieu donné, indépendamment de sa concentration et de l'épaisseur du milieu traversée par la lumière. L'épaisseur et la concentration en chrome de l'échantillon qui a servi à mesurer le spectre optique doivent donc être déterminées.

Les concentrations en Cr sont connues en pourcentage massique (ou molaire) de Cr_2O_3 . Afin d'exprimer le résultat dans la même unité que celle en usage pour les solutions, il faut convertir ce pourcentage en quantité de matière de Cr par unité de volume (soit en mol.L^{-1}). Pour cela, il est nécessaire de connaître la densité du matériau. Elle est mesurée par la méthode d'Archimède (voir plus bas). On obtient alors enfin une courbe du coefficient d'extinction molaire en fonction du nombre d'onde (Figure 3-3), pour un verre de cette composition (Villain et al. 2007).

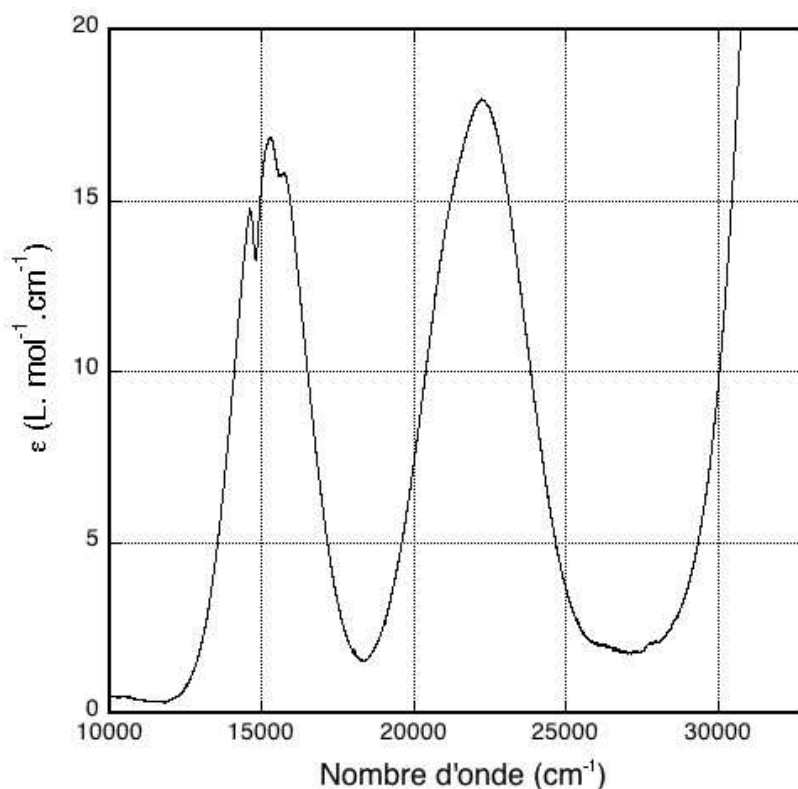


Figure 3-3. Spectre du verre SN corrigé de la réflexion et des décrochements.

On notera que la détermination du coefficient d'extinction molaire n'est possible que si le chrome n'est que sous un seul degré d'oxydation dans l'échantillon. Dans le cas contraire, il faut que la proportion de chaque degré d'oxydation soit connue par une autre méthode telle que l'absorption X par exemple (Villain et al. 2007) et que les bandes des degrés d'oxydation considérés ne se recouvrent pas (ce qui est quasiment le cas pour le Cr^{III} et le Cr^{VI}).

Problème de la diffusion

Dans certains cas, après la correction de la réflexion, il s'avère que le spectre ne démarre pas à 0 en absorbance à $10\,000\text{ cm}^{-1}$ (domaine en énergie où le Cr n'absorbe pas). De manière plus spectaculaire, l'absorbance ne redescend pas à 0 après la deuxième bande d'absorption du Cr^{3+} (soit vers $28\,000\text{ cm}^{-1}$). La variation de l'indice optique (donc de la réflexion) avec la longueur d'onde ne permet pas de l'expliquer. Dans ces cas-là, on est en présence d'un phénomène de diffusion par des inhomogénéités du verre. S'il s'agit de cristaux infondus (qui dans certains cas se voient par observation au microscope), il faut refondre le verre. S'il s'agit de bulles en revanche, il n'est pas toujours aisé de corriger le problème. Elle peut être aussi la manifestation de fluctuations de densité et de concentration.

L'existence de diffusion est assez pénalisante pour l'exploitation des spectres du Cr^{3+} . Elle augmente en effet beaucoup l'incertitude sur les intensités, les largeurs et la position de la deuxième bande (de plus haute énergie). Il est très difficile de la modéliser correctement. En effet, des théories existent, telle la théorie de Rayleigh (effet Tyndall, qui se manifeste par une diffusion en $1/\lambda^4$) ou celle de Mie, en fonction de la taille des éléments diffusants par rapport à la longueur d'onde du rayonnement diffusé. Mais la dimension caractéristique et la distribution des inhomogénéités ne sont pas connues. De plus, des rayures en surface (non effacées par le polissage à 1 micron) peuvent contribuer à cette diffusion.

II Grandeurs nécessaires au traitement du spectre

Mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction a été mesuré sur un réfractomètre prismatique RG-2 de Mikon (fabriqué par Klio-Techniker à Moscou) éclairé en lumière orange (de longueur d'onde non indiquée). Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-1 ci-dessous.

verre	SL	SN	SLCs	SC	SCN	SCLK	SCL	SLM	SKBa	SCK
n	1,52	1,48	1,53	1,61	1,52	1,51	1,53	1,51	1,53	1,51
verre	SBN0	SBN1	SBN2	SBN3	SBN4	SBN5	SBN6	SBN7	SKB	SKB2
n	1,47	1,51	1,51	1,49	1,48	1,48	1,48	1,48	1,52	1,51
verre	B20	B25		CA						
n	1,46	1,45		1,66						

Tableau 3-1 Indice de réfraction n mesuré sur des verres de différentes compositions. L'incertitude est de 0,01.

On remarquera que l'approximation couramment utilisée de l'indice d'un verre (1,5) est bonne, au premier ordre, pour la plupart des verres étudiés. On se rappellera par ailleurs que l'indice d'un verre est fonction de la longueur d'onde (formule de Cauchy).

Mesure de la densité

Le principe est la méthode dite d'Archimède (Archimède, 3^{ème} siècle av. J.-C. ?). La masse $m_{\text{dans air}}$ apparente de l'échantillon est mesurée dans l'air (dont la poussée d'Archimède est négligée) et sa masse $m_{\text{dans solvant}}$ dans un solvant (dont la densité est connue en fonction de la température).

La densité est alors donnée par la formule suivante :

$$\rho_{\text{matériau}} = \frac{m_{\text{dans air}}}{m_{\text{dans air}} - m_{\text{dans solvant}}} \cdot \rho_{\text{solvant}}$$

Les échantillons doivent être exempts de bulles pour donner une mesure correcte de la densité. La mesure de la densité de plusieurs échantillons d'un même verre permet de détecter d'éventuelles inhomogénéités.

Le toluène est préféré à l'eau parce qu'il mouille mieux l'échantillon. Une formule est utilisée pour évaluer sa densité à une température donnée T (en°C) donnée :

$$\rho_{\text{solvant}} = 0,8845 - 0,0009159 \times T + 0,000000368 \times T^2$$

silicatés	SL	SN	S33N	SK	SCs	SLCs	SC	SCN	SBa
densité	2,300	2,440	2,460	2,400	3,250	2,990	2,840	2,500	4,090
silicatés	SCLK	SCL	SLM	SKBa	SCK				
densité	2,380	2,480	2,380	2,810	2,490				
borosilicatés	SBN1	SBN2	SBN3	SBN0	SBN4	SBN5	SBN6	SBN7	SBN8
densité	2,480	2,430	2,270	2,070	2,150	2,120	2,090	2,120	2,010
boratés	B10	B15	B20	B25	B33	B40			
densité	2,020	2,100	2,170	2,270	2,360	2,380			

Tableau 3-2 Masse volumique (« densité ») mesurée pour des verres de différentes compositions, en g.cm⁻³ (incertitude : 0,010g.cm⁻³).

On parle généralement et abusivement de « densité » (grandeur sans dimension) pour désigner la masse volumique (en kg.m^{-3} ou dans les unités dérivées). La densité est normalement la masse volumique du composé considéré divisée par la masse volumique du composé de référence (l'eau pour les solides ou les liquides).

III La loi de « Beer-Lambert »

« Il faut rendre à César ce qui appartient à César, et à Dieu ce qui est à Dieu. »

La loi dite de Beer-Lambert, qu'il vaudrait mieux en réalité appeler loi de Bouguer-Beer (Johnston 2001), donne une formulation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur l traversée par le faisceau et de la concentration c en élément colorant de l'échantillon. Elle vaut, (pour une longueur d'onde λ donnée) : $A = \varepsilon_{\lambda} cl$

Si Bouguer a montré (au XVIII^{ème} siècle) que l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur et si Beer a montré (en 1852) qu'elle était proportionnelle à la concentration, Lambert a indiqué (vers 1760) que la quantité de lumière reçue était proportionnelle au cosinus de l'angle d'incidence avec la surface illuminée.

Annexe V. Éléments d'interprétation du spectre d'absorption optique d'un ion d^3

I Position des bandes

Les propriétés électroniques (et donc optiques) des composés de coordination sont dues pour une large part à la présence d'électrons dans les couches d qui sont sensibles à l'environnement du cation métallique. En effet, les orbitales t_{2g} et e_g ont des énergies différentes mais proches et le passage d'un électron d'une orbitale t_{2g} à une orbitale e_g (par exemple) requiert une énergie dans le domaine du visible. Ainsi, un composé de coordination, lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse dont l'énergie balaie le spectre du visible, absorbe certaines énergies, ce qui lui confère une certaine couleur. D'autre part, en vertu de la règle de Hund et du fait que les orbitales t_{2g} et e_g sont dégénérées, la présence d'électrons « célibataires » (c'est-à-dire non appariés) est fréquente, conduisant à des propriétés magnétiques (RPE, II.6).

La couleur des complexes (ou plus largement des composés de coordination, comme ceux formés par les éléments de transition dans les verres) résulte de transitions entre orbitales d. En effet, la différence d'énergie entre orbitales t_{2g} et e_g égale à Δ_o (en symétrie octaédrique) varie entre 10 000 à 20 000 cm^{-1} environ, soit une gamme d'énergie correspondant au spectre visible du rayonnement électromagnétique (12 500 à 25 000 cm^{-1}). Une transition électronique correspond au passage d'un électron du niveau fondamental vers un niveau excité. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond rigoureusement à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Les transitions suivent des règles de sélection : l'une liée au moment orbital et l'autre liée au moment de spin. Une transition autorisée a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l \pm 1$ et si $\Delta S = 0$. En d'autres termes, l'absorption du photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais en aucun cas le spin de cet électron. Les transitions $d \rightarrow d$ sont interdites selon la première règle (règle de Laporte) car $\Delta l \pm 0$, mais sont néanmoins observées grâce à des mécanismes de relaxation liés essentiellement à des couplages électrons-noyaux-réseau (rôle des vibrations). Par contre, une transition $d \rightarrow d$ avec est interdite selon les deux règles (« doublement interdite »). Là encore, elle peut être observée grâce à des mécanismes de relaxation beaucoup moins efficaces liés aux couplages entre moments de spin et moments orbitaux des électrons (« couplages spin-orbite »). Par conséquent, ces transitions sont beaucoup moins intenses que les transitions $d \rightarrow d$ permises de spin.

Dans le cas du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ formé par le Cr^{III} en solution (Holmes et McClure 1957), la configuration de plus basse énergie est t_{2g}^3 . Le spectre correspondant (Figure 4-1) est formé de deux bandes d'intensité semblable à 17 400 et 24 600 cm^{-1} , dont l'origine est à chercher dans des transitions $t_{2g} \rightarrow e_g$. Une façon de réaliser cette transition est de promouvoir l'électron de l'orbitale d_{xy} à l'orbitale d_{z^2} . Dans ce cas, la densité électronique est relocalisée au cours de la transition d'un plan xy vers une direction z déjà riche en électrons (les orbitales d_{xz} et d_{yz} étant occupées). Mais il existe une autre façon de réaliser cette transition en faisant passer l'électron de l'orbitale d_{xz} vers l'orbitale d_{z^2} . Dans ce cas, la densité électronique sera simplement relocalisée selon un axe z déjà riche en électron avant la transition. On conçoit aisément que dans le premier cas la répulsion électronique va augmenter davantage au cours de la transition que dans le second cas. Par conséquent, les deux transitions envisagées apparaissent à des énergies différentes. Les autres possibilités de transitions $t_{2g} \rightarrow e_g$ seront similaires à l'un ou l'autre cas, si bien que le complexe possède deux bandes dans son

spectre d'absorption. Une troisième bande, correspondant à la promotion de deux électrons des orbitales t_{2g} vers les orbitales e_g , est attendue mais n'est généralement pas observée (voir plus loin).

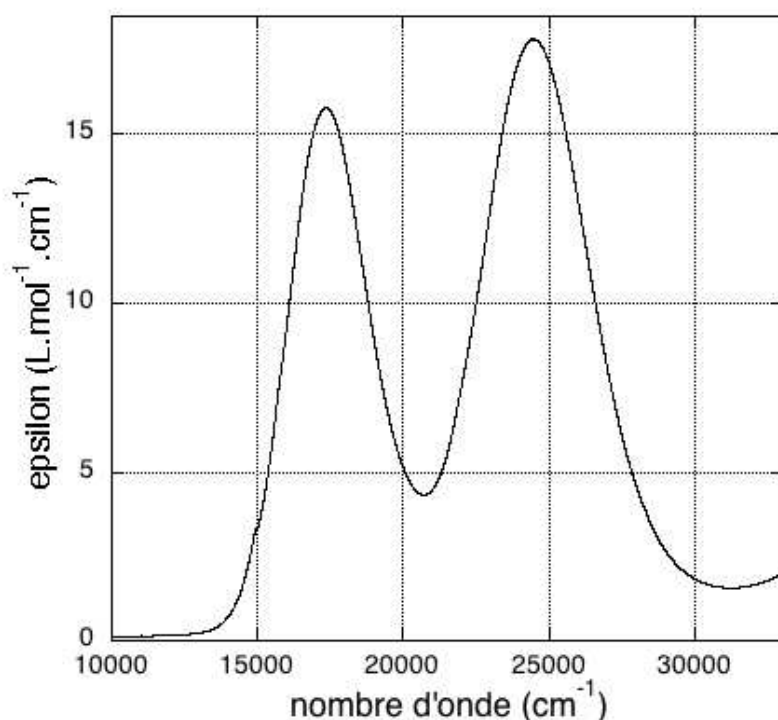


Figure 4-1 Spectre d'absorption optique du Cr^{3+} en solution aqueuse (alun potassique de chrome $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$ mis en solution).

C'est la transition la plus basse en énergie qui déterminera le champ cristallin Δ_o . Pour comprendre l'origine de la deuxième transition pour le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, il faut étudier plus en détail la structure électronique des ions de transition et tenir compte de la répulsion électron-électron (RE). Une configuration donnée $(t_{2g})^a(e_g)^b$ donne naissance, à cause de la répulsion « électron-électron », à plusieurs niveaux d'énergie différents, représentés par un terme spectroscopique. Les transitions entre termes spectroscopiques ont des énergies couvrant le domaine du visible. Les spectres optiques des composés de coordination ne s'interprètent donc pas comme un saut électronique $t_{2g} \rightarrow e_g$, mais comme une transition entre termes spectroscopiques. Il faut comparer la RE et le champ cristallin. Deux cas limites peuvent alors être distingués : la situation de « champ faible » ($\Delta_o < \text{RE}$) et la situation de « champ fort » ($\Delta_o > \text{RE}$). La réalité étant très souvent intermédiaire entre un champ faible et un champ fort (comme dans le cas du Cr^{III} dans les verres), une corrélation est établie de l'approche « champ faible » vers l'approche « champ fort ». Cette corrélation aboutit à la construction d'un diagramme de Tanabe-Sugano (Figure 4-2) où l'énergie des termes est portée selon $E/B = f(\Delta_o/B)$, B étant le paramètre de Racah. Le terme fondamental est ainsi confondu avec l'axe des abscisses. Toutes les transitions partent de ce terme.

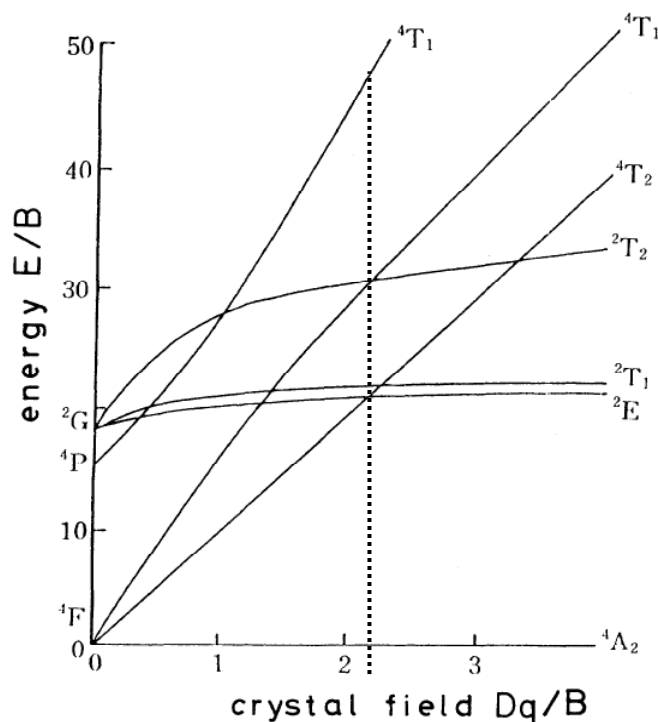


Figure 4-2 Diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration d^3 en symétrie octaédrique. D'après Yamaga et al. (1991). Le trait en pointillé représente le cas moyen rencontré dans les verres.

L'interprétation qualitative d'un spectre se fait en identifiant les termes excités atteints lors de chacune des transitions en considérant le diagramme de Tanabe-Sugano décrivant la configuration étudiée. On obtient ici, pour un ion d^3 en symétrie octaédrique :

- le terme fondamental est ${}^4A_{2g}$, terme issu de la configuration de plus basse énergie $(t_{2g})^3$.
- la configuration excitée de plus basse énergie est $(t_{2g})^2(e_g)^1$. La RE va créer deux termes spectroscopiques ${}^4T_{2g}$ et ${}^4T_{1g}$ de même multiplicité de spin que le terme fondamental. On obtient deux transitions dans le domaine du visible : ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ et ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$.
- une troisième transition devrait être observée a priori, entre l'état fondamental ${}^4A_{2g}$ et le terme excité ${}^4T_{1g}$ le plus haut en énergie. Cette transition, située dans l'UV, est le plus souvent masquée par des phénomènes de diffusion ou de transfert de charge. Elle est observée dans certaines compositions de verres (voir plus loin).

La transition du terme fondamental ${}^4A_{2g}$ vers les deux termes excités ${}^2E_g$ et ${}^2T_{1g}$ de même énergie est une transition qui modifie le spin du système. Ce type de transition est interdit selon les règles de sélection, donc est a priori non observable. Or, l'examen attentif du spectre montre qu'il existe un épaulement dans le pied de la bande correspondant à la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, situé en dessous de $16\,000\text{ cm}^{-1}$. Cet épaulement correspond à la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{2g}$, peu intense et masquée (pour ce spectre en solution aqueuse) par la transition permise de spin. Le couplage spin-orbite est à l'origine de son observation.

L'interprétation quantitative du spectre permet de déterminer Δ_O et B . Pour cela, une résolution graphique est possible. En effet, on remarque sur le diagramme de Tanabe-Sugano que la pente du premier terme excité ${}^4T_{2g}$ est égale à dix. Par conséquent, on a pour ce terme $E_1/B = 1 \cdot \Delta_O/B$, soit $E_1 = \Delta_O$. La première transition nous donne directement la valeur de Δ_O , soit $17\,400\text{ cm}^{-1}$ en solution aqueuse. Pour estimer B , on calcule le rapport $(E_2/B)/(E_1/B) = E_2/E_1$,

soit $24600/17400=1,4$ en solution aqueuse (avec E_2 l'énergie de la seconde transition). Cette astuce permet ensuite d'éliminer l'inconnue B sur un des axes. On cherche alors graphiquement le rapport correspondant $E_2/E_1=1,4$ sur l'axe des ordonnées, et il suffit de lire ensuite sur l'axe des abscisses la valeur de Δ_O/B , soit dans ce cas 25. On trouve donc $B = 700 \text{ cm}^{-1}$.

La définition du paramètre de Racah B se fait à partir d'intégrales de répulsion. Il peut être calculé par la formule suivante :

$$B = \frac{1}{3} \frac{(2E_1 - E_2)(E_2 - E_1)}{(9E_1 - 5E_2)}$$

Cette formule ne tient pas compte du couplage spin-orbite.

Série spectrochimique

Pour un même ion entouré de ligands différents (ce qui est le cas si l'on compare des verres silicatés ou fluorés, par exemple), les spectres des complexes correspondants ont des allures comparables (au point de vue du nombre de bandes et de leur intensité), mais la position en énergie des bandes varie. Des études systématiques sur de nombreux complexes ont permis d'établir la « série spectrochimique » suivante : $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HO}^- < \text{H}_2\text{O}$

Cette série est valable pour n'importe quel ion 3d, la charge de l'ion étant constante. De la gauche vers la droite de la série, se trouvent des espèces créant des champs de ligand de plus en plus fort. La série permet donc de connaître la force relative du champ de ligands créé par une espèce liée à un ion métallique.

Série néphélauxétique

De manière analogue, la variation de B selon la nature du ligand est illustrée par la « série néphélauxétique » : $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{F}^- < B_0$ (ion libre)

Le rapport « néphélauxétique » (qui signifie en grec « nuage en expansion ») est défini comme le rapport de B sur B_0 , avec B_0 la valeur de B pour l'ion libre en phase gazeuse (soit pour le Cr^{3+} 918 cm^{-1} d'après Burns 1993 ou 1030 cm^{-1} d'après Calas et al. 2006b). La réduction de B par rapport à B_0 traduit la nature covalente des liaisons « métal-ligand ». En effet, si B diminue dans un complexe, cela signifie que les électrons participant à la liaison sont moins sujets à la RE, par conséquent qu'ils occupent des zones de l'espace plus grandes. Cette expansion du nuage électronique dans un complexe est le résultat de la formation d'orbitales moléculaires. Par conséquent, les ligands situés à gauche de la série (B petit) sont des espèces dont le nuage électronique est facilement déformable et se prête bien à la formation d'une liaison covalente. Par contre, à droite de la série, les ligands ont des nuages électroniques peu déformables et la liaison formée avec le métal est davantage ionique.

II Intensité des bandes

Le calcul de l'intensité des spectres d'absorption optique est un problème qui ne se restreint pas au cas des verres (il s'étend aux solutions ou aux cristaux). En effet, l'intensité associée à une transition dipolaire électrique $d \rightarrow d$ est nulle (orbitales de même parité). De fait, ces transitions sont beaucoup moins intenses que les transitions liées au transfert de charge par exemple. Mais elles sont néanmoins bel et bien observées, aux énergies correspondant aux niveaux 3d. Et elles sont suffisamment intenses pour colorer les solutions, les cristaux ou les verres !

Plusieurs pistes peuvent permettre d'expliquer leur existence. Il a été montré (Rossano 1998) dans le cas du complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ que, si la contribution des effets quadripolaires électriques était tout à fait négligeable, la contribution des effets dipolaires magnétiques ne l'est pas (elle explique jusqu'à la moitié de l'intensité). Un facteur 2 subsiste cependant entre l'intensité ainsi prédite et celle observée réellement. Il ne peut s'expliquer que par des

transitions dipolaires électriques, selon deux modalités : le mélange d'orbitales et le couplage vibronique.

En ce qui concerne le mélange d'orbitales, il a lieu entre les orbitales d et p du métal, qui n'ont pas la même parité. Il faut tenir compte de la présence éventuelle d'un centre de symétrie dans le système. S'il est absent, le champ cristallin couple les orbitales paires (d) aux impaires (p) et la probabilité de transition dipolaire est non nulle. C'est le cas d'un ion en site tétraédrique par exemple : l'intensité de l'absorption est environ 100 fois supérieure à celle observée pour un ion en site octaédrique, ainsi qu'on l'observe notamment pour le chrome au degré d'oxydation VI (site tétraédrique) par rapport au chrome au degré III (site octaédrique). En présence d'un centre de symétrie, le potentiel et les orbitales restent invariants sous l'effet d'une inversion. La probabilité de transition reste nulle.

Le couplage vibronique se produit entre les niveaux d'énergie électroniques et les vibrations du réseau. Le Hamiltonien vibronique va avoir une action différente sur les états non dégénérés et dégénérés (Bersuker 1996). Dans le premier cas, le potentiel va mélanger les différents états électroniques (fonctions paires 3d avec des fonctions impaires de type p par exemple), de façon adiabatique, ce qui va permettre d'obtenir une probabilité de transition non nulle pour des transitions gouvernées par l'opérateur dipolaire électrique. Physiquement, cela correspond à un déplacement des atomes tel que le centre de symétrie disparaît. Dans le second cas, il y aura mélange non-adiabatique entre les différents états via le potentiel vibronique. La dégénérescence est alors levée et on a affaire à une instabilité de Jahn-Teller (effet statique si l'agitation thermique est inférieure à la barrière de potentiel entre les configurations, effet dynamique si l'agitation thermique permet de passer d'une configuration à l'autre, le système présentant alors une configuration moyenne non distordue).

En l'état actuel, l'intensité des spectres n'est calculée que dans quelques cas particuliers (Watanabe et al. 2009).

III Interprétation des structures additionnelles

Les structures additionnelles sur les deux bandes principales, qui ont des formes et des intensités très variables suivant les verres considérés (Figure 4-3) forment un sujet quasiment à part au sein de la littérature sur les spectres d'absorption optique, objet de plusieurs controverses. Ce caractère parfois presque polémique du sujet justifie, à titre exceptionnel, sa présentation de manière quasi chronologique.

L'intérêt qui a été porté aux structures additionnelles dans les verres provient certainement de leur intensité inhabituellement élevée (tout au moins pour certaines compositions), par rapport aux cristaux. En effet, le champ cristallin relativement faible dans les verres silicatés (ou les fluorures) implique un « croisement » des termes spectroscopiques ^2E , $^4T_2$ et $^2T_1$ dans le diagramme de Tanabe-Sugano, alors que dans les cristaux le champ cristallin est plus élevé et les transitions dues aux niveaux ^2E et $^2T_1$ se produisent dans une région du spectre où il n'y a pas de forte absorption. Elles se manifestent donc par des pics faibles et fins.

Concernant la première bande (la seule vraiment étudiée, car les structures y sont plus intenses), les premières études dans les verres silicatés ont envisagé la présence de trois transitions, repérables par les trois maxima apparents et justifiées par le croisement des niveaux spectroscopiques ^2E , $^4T_2$ et $^2T_1$ dans le diagramme de Tanabe-Sugano. Toutefois, l'attribution (Bates 1962) des maxima à 14600, 15250 et 15600 cm^{-1} aux transitions $^4A_2 \rightarrow ^2E$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ et $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ (dans cet ordre) a été rapidement contestée au profit d'une attribution dans l'ordre $^4A_2 \rightarrow ^2E$, $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ et $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (Tischer 1968). Toutefois, l'invariance en pression de la position de la première « bande » à 14600 cm^{-1} et la diminution de son intensité confirment son attribution à la transition $^4A_2 \rightarrow ^2E$.

Le recours à des calculs quantiques et à une comparaison renouvelée avec des spectres de Cr^{3+} en solution aqueuse d'acide sulfurique (Brawer et White 1977a) a conduit à renforcer cette attribution de la seconde transition, tout en nuancant l'attribution de la troisième « bande » à 15600 cm^{-1} . Elle serait due à une interaction entre les états $^4\text{T}_2$ et $^2\text{T}_1$ par couplage spin-orbite et à une interaction de ces états avec les vibrations de réseau. Les spectres de luminescence ont quant à eux renforcé l'attribution de la 1^{ère} « bande » à la transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$.

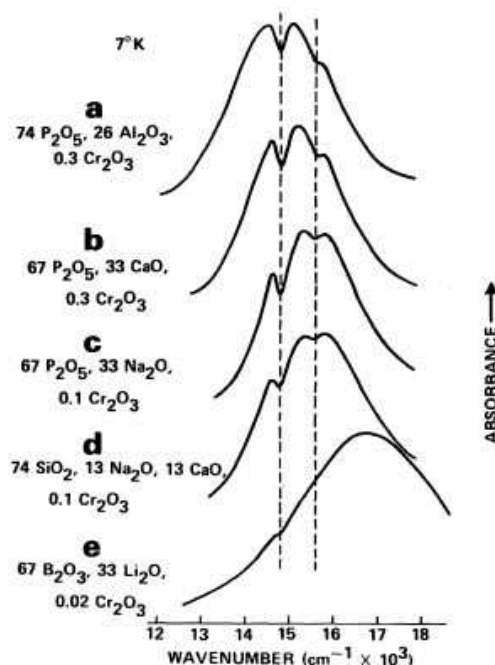


Figure 4-3 Spectres d'absorption de verres dopés au Cr^{3+} à la température de l'hélium liquide (les spectres à température ambiante sont similaires). Les compositions des verres sont en pourcentage molaire. (Lempicki et al. 1980)

Une interprétation tout à fait nouvelle a fait appel aux « antirésonances de Fano ». Ce concept issu de la physique atomique avait été développé pour les « bandes de Beutler » dans les spectres de gaz rares (transitions intra-atomiques étroites sur un large fond continu d'ionisation). Il permet de calculer le coefficient d'absorption si un continuum varie lentement au voisinage d'une résonance isolée. Ce concept a été étendu à plusieurs cas rencontrés en physique du solide (y compris dans les spectres IR de verres non dopés (Gervais et al. 1988)), notamment aux spectres d'absorption de métaux de transition insérés dans les solides. La justification de cette extension a été proposée (Sturge et al. 1970) pour des cristaux de fluorures dopés au V^{2+} (ion d^3 , comme le Cr^{3+}). Il s'agit alors d'une interférence entre des transitions étroites à l'intérieur de la configuration t_2^3 (transition sans phonon, ou avec un phonon d'énergie bien définie) et des transitions larges au cours desquelles plusieurs phonons sont émis (correspondant à la configuration t_2^2e). Toutefois, il apparaît déjà que la signification physique des différents paramètres du modèle n'est pas évidente au premier abord et que, surtout, l'incertitude sur leur valeur est très élevée à cause de l'incertitude sur le fond.

Ce concept a néanmoins été repris dans le cas des verres (Lempicki et al. 1980), afin de rendre compte à la fois de la forme globale de la bande large d'absorption et de la forme et la largeur des trois structures qui s'y ajouteraient. Il s'agissait aussi de mettre un terme à la controverse précédente sur les attributions de bandes. Pour ce faire, Lempicki compare la première bande principale des spectres de verres de phosphates, silicates et borates, pour lesquels le champ cristallin varie beaucoup (Figure 4-3). Il observe que, au fur et à mesure du

déplacement de cette bande principale, c'est la position des centres des structures (les « vallées ») qui reste fixe en énergie, et non les 3 pics distingués précédemment. Du déplacement de la bande principale avec le champ cristallin, il conclut que cette bande large représente l'état $^4T_2$ alors que les structures additionnelles (les deux « creux », ou « dips ») sont associées aux états ^2E et $^2T_1$. Ces encoches (« notch ») viendraient en réduction de l'absorption de la bande principale.

D'après le formalisme de Fano (et non exactement celui de Sturge), Lempicki propose donc d'écrire le rapport du profil d'absorption effectivement observé sur le fond modélisé comme :

$$R(\omega) = 1 + \rho^2 \frac{q^2 + 2q\varepsilon - 1}{1 + \varepsilon^2}$$

$$\text{où } \varepsilon = \frac{\omega - \omega_r}{\gamma}, \quad q = \frac{\langle \Phi | Z | \Psi_0 \rangle}{(\pi\gamma)^{1/2} \rho \langle \Psi_E^d | Z | \Psi_0 \rangle}, \quad \gamma = \pi \left| \langle \Psi_E^a | H | \phi \rangle \right|^2 \text{ et } \rho = \langle \Psi_E^a | \Psi_E^d \rangle$$

ϕ est la fonction d'onde du niveau étroit en l'absence d'interaction (spin-orbite) H avec le continuum. Φ représente une modification de ϕ par le continuum et ψ_0 représente l'état fondamental. Z est l'opérateur optique (dipolaire électrique ou magnétique). Ψ_E^a Ψ_E^d proviennent respectivement de l'autoionisation de ϕ et de la transition directe depuis l'état fondamental.

Le paramètre ρ^2 est inférieur à l'unité car, en symétrie octaédrique, tous les états du continuum $^4T_2$ ne se mélangent pas avec les composantes ^2E et $^2T_1$. Toutefois, ρ^2 est plus grand que dans les cristaux, ce qui correspondrait à un mélange plus important permis par un écart à la symétrie O_h . Cette conclusion sera reprise par la suite (Rodriguez-Mendoza et al. 1999).

La signification des paramètres q et γ n'est pas indiquée et leur valeur n'est pas commentée. γ est parfois qualifiée de largeur spectrale de l'état ϕ autoionisé (Illarramendi et al. 1993). Si l'on se reporte à Sturge, γ^{-1} peut être interprété comme le temps de vie du niveau étroit par rapport à la décroissance du continuum. Si l'on regarde son expression mathématique issue du modèle, γ est proportionnelle au carré de l'interaction entre les fonctions du niveau étroit et du continuum. q , compris entre $-\infty$ et $+\infty$, donne la forme de l'antirésonance. $q^2\gamma$ est une mesure de l'intensité des transitions vers le niveau étroit modifié, par rapport au continuum.

En s'inspirant de Sturge, Lempicki a calculé le paramètre q par transformation de Hilbert du fond d'absorption, en bon accord avec la valeur de q issue de l'ajustement. Le calcul de γ requiert l'utilisation du paramètre de couplage spin-orbite à un électron, qui n'est pas connu dans les verres.

Lempicki relève un déplacement (« Lamb shift ») de la position du niveau ^2E dans la bande d'absorption par rapport à sa position vue en émission. Le décalage, de l'ordre de la centaine de cm^{-1} , est dû au couplage avec le continuum et à l'élargissement inhomogène dans les verres.

Plusieurs limitations au modèle utilisé par Lempicki sont indiquées. D'une part, l'obtention de la fonction $R(\omega)$ dépend de manière critique du choix de la forme du fond d'absorption. Lempicki estime que ce choix était moins ambigu dans le cas des solides cristallisés, pour lesquels l'effet de l'antirésonance est faible. D'autre part, l'ajustement proposé dans la région du niveau $^2T_1$ est jugé moins fiable à cause de la présence de diffusion, de la contribution de la bande à plus énergie ($^4T_1$) et de la présence de Cr^{VI} .

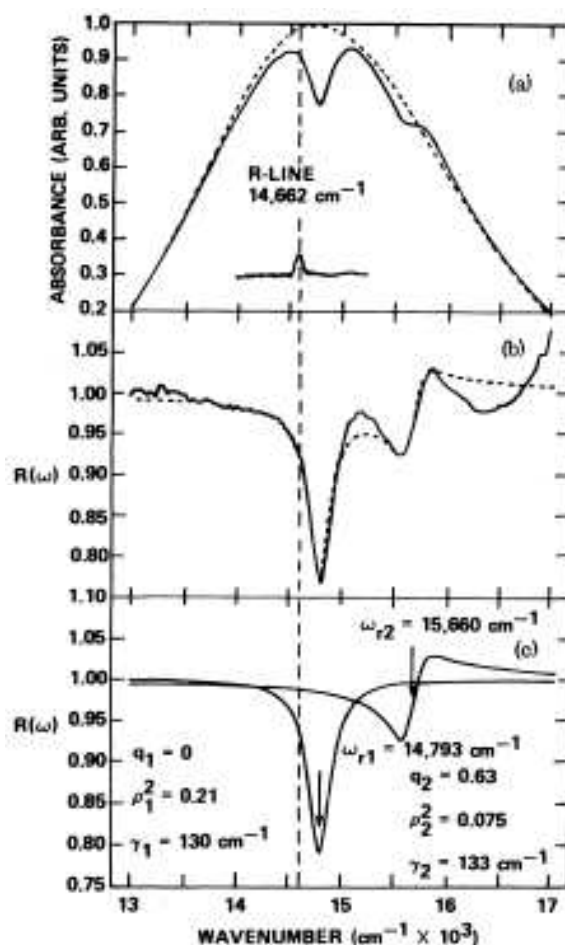


Figure 4-4 a) Courbe continue, reproduisant la courbe a) de la Figure I-14 ; courbe en tirets, ajustement par deux Gaussiennes. Le spectre d'émission montrant la ligne R en bas. b) Courbe continue, rapport $R(\omega)$ obtenu à partir de a) ; courbe pointillée, ajustement par l'équation (antirésonances de Fano) de $R(\omega)$, c) courbes d'antirésonance pour les deux états étroits ${}^2E$ et ${}^2T_1$. La somme de ces résultats est montrée par la courbe en pointillés en b). (Lempicki et al. 1980)

Une fonction gaussienne double a été ajustée sur les ailes du fond d'absorption (Figure 4-4). Mais l'absence d'une quelconque indication des paramètres choisis et d'une représentation complète de la bande empêche toute reproduction du choix, pourtant crucial, qui a été opéré. Il ne paraît d'ailleurs pas certain que le fond doive passer au-dessus du profil d'absorption réellement observé, autrement dit que les structures additionnelles viennent forcément en « réduction » de l'absorption de la bande principale. Sur l'exemple présenté, cela revient à prendre un q nul. Mais il a été choisi autrement pour d'autres verres dont seules les valeurs des paramètres sont présentées. Ceci correspond à des structures qui viennent tantôt réduire, tantôt augmenter l'absorption due à la bande principale (Sturge et al. 1970). Seul le cas $q=0$ correspond, *stricto sensu*, à une « antirésonance ». Dans ce cas-là, le paramètre ρ^2 du modèle correspond directement à l'amplitude des dips, prise comme la différence entre leur intensité maximale et leur intensité minimale.

On regrettera aussi que l'évolution (faible) des paramètres du modèle en fonction des systèmes très différents considérés ne soit pas du tout commentée.

Cette interprétation a suscité un regain d'intérêt pour ces structures additionnelles dans les verres. Ainsi, elle a permis de renouveler l'interprétation dans les verres de fluorures (Adam et al. 1990). Egalement dans les fluorures mais de manière quantitative, Illarramendi et al.

(1993) ont repris exactement le formalisme proposé par Lempicki, pour des spectres d'excitation de luminescence résolus en temps et des spectres d'absorption. Pour les spectres d'excitation, la position ω_r de la résonance et la fraction ρ^2 d'états de la bande du continuum participant à l'interférence diminuent quand l'émission concerne les sites de faible champ cristallin. Les antirésonances de Fano sont donc sensibles à l'élargissement inhomogène des bandes, dû à la large distribution de sites rencontrée dans les verres. Pour les spectres d'absorption, il a été montré que l'utilisation de deux gaussiennes au lieu d'une seule améliorait un peu l'ajustement par rapport au spectre expérimental (mais les critères de choix et les valeurs de leurs paramètres ne sont pas fournis). Une relation a aussi été établie entre le paramètre q , la position et la largeur de la gaussienne. Ainsi, les systèmes avec un champ cristallin relativement élevé présentent des valeurs de q négatives, alors que les systèmes avec un champ cristallin plus faible montrent des valeurs de q positives. Enfin, les plus faibles valeurs de ρ^2 correspondent à des systèmes vitreux plus ordonnés (fluorozirconates, par opposition aux autres fluorures) (Illarramendi et al. 1992).

Dans un verre silicaté sodique, Casalboni et al. (1996) ont repris la formule des antirésonances de Fano, mais sans commenter les valeurs des paramètres obtenus. Dans les trisilicates d'alcalins, Rodriguez-Mendoza et al. (1999) ont regardé l'évolution vers les basses températures des « antirésonances de Fano », qu'ils ont traitées dans le formalisme exact de Sturge. Ils ont modélisé le fond (qualifié de « quasicontinuum » plutôt que de continuum) par une double Gaussienne, mais sans en préciser les paramètres. A basse température, les structures additionnelles sont plus marquées (ρ^2 plus grand), avec une forme moins « antirésonantes » ($|q|$ plus forte). ρ^2 augmente donc avec le champ cristallin quand la température diminue, en accord avec Illarramendi et al. (1993). A l'instar des autres verres, γ est de l'ordre de 150cm^{-1} , soit un à deux ordres de grandeur supérieur à sa valeur dans les cristaux (Sturge et al. 1970), ce qui serait la marque de l'élargissement inhomogène des transitions dans les verres (Illarramendi et al. 1993 ; Rodriguez-Mendoza et al. 1999).

Une nouvelle évolution majeure dans l'interprétation des structures additionnelles a été apportée par les travaux de Reber puis Neuhauser (Reber et Zink 1992 ; Neuhauser et al. 2000) sur les systèmes à deux niveaux couplés (correspondant à un seul « dip »), étendus ensuite (Bussière et al. 2003) aux systèmes à trois niveaux couplés (correspondant à deux « dips », comme dans le cas du Cr^{3+}). Les résultats ont été appliqués aux complexes en solution.

Les auteurs réécrivent le hamiltonien du système pour aboutir (si l'on corrige quelques erreurs de frappe) à la « section efficace d'absorption » σ qui est exprimée en fonction de α et β , deux fonctions de Green complexes correspondant respectivement à « l'état interdit » et à « l'état autorisé » (Neuhauser et al. 2000). La partie réelle de β change de signe au centre de la bande autorisée. A cause de ce changement, le spectre comporte un creux encadré par deux pics, ce que ne prévoit pas le formalisme des antirésonances de Fano, quelle que soit la valeur de q . β peut être approximé avec succès par une fonction lorentzienne pour retrouver les caractéristiques essentielles du « dip ».

On peut exprimer σ dans un formalisme ressemblant à celui de Fano. Néanmoins, la grande différence réside dans le fait que, cette fois, ϵ , q et le fond dépendent de l'énergie ω (le fond dépendait de l'énergie chez Sturge, mais pas chez Lempicki). Neuhauser souligne le biais qu'engendre l'utilisation du formalisme de Fano, dans le choix du fond d'absorption (Figure 4-5). En effet, on attend alors et obtient artificiellement une forme du type « négatif-positif » (ou bas-haut, c'est-à-dire destructif-constructif) ou « positif-négatif », et non une forme « positive-négative-positive » (creux au milieu de deux pics).

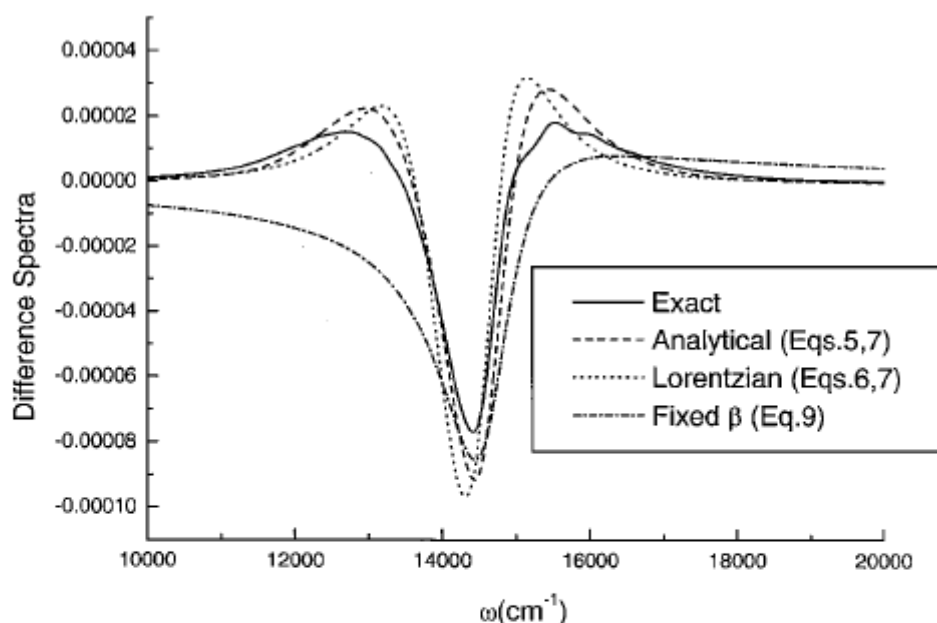


Figure 4-5 Spectre de différence (entre les spectres avec et sans couplage) pour des calculs numériques exacts à partir du hamiltonien et des calculs analytiques avec une fonction β exacte ou approchée par une lorentzienne. En tirets pointés, le spectre de type Fano obtenu en fixant β à sa valeur. Tous les spectres sont normalisés par π . (Neuhauser et al. 2000)

Dans le cas de systèmes à trois niveaux couplés (^2E , $^4T_2$ et $^2T_1$), l'expression analytique de σ montre qu'il ne s'agit pas de la somme de deux fonctions σ_1 et σ_2 qui correspondraient à deux systèmes à deux niveaux (^2E et $^4T_2$, ^2E et $^2T_1$). Là encore, le formalisme de Fano utilisé traditionnellement (Lempicki et al. 1980 ; Illarramendi et al. 1993) est invalidé.

L'origine mathématique de la présence d'un creux au milieu de deux pics a été évoquée plus haut. Sa signification physique est une interférence entre les paquets d'onde qui se propagent uniquement sur le niveau autorisé et ceux qui se propagent tantôt sur le niveau autorisé, tantôt sur le niveau interdit. La fonction d'autocorrélation évolue différemment dans le temps quand l'état autorisé est couplé à l'état interdit. Ce couplage se traduit par une baisse de la population du premier au profit du second, avant un rétrotransfert de population (à des échelles de temps de 10 fs). Dans le domaine des fréquences, la décroissance plus rapide initiale de la fonction d'autocorrélation se traduit par un élargissement de la bande d'absorption, tandis que le rétrotransfert postérieur (maximum local de population) entraîne le creusement du « dip » (Reber et Zink 1992 ; Bussière et al. 2003).

Illarramendi et al. (2002) se sont penchés sur le caractère anormalement positif du « lamb shift » dans les spectres d'absorption des verres. En effet, celui-ci est du même signe que q , qui est généralement négatif dans les verres. Tenir compte de la dépendance en énergie des paramètres du modèle de Fano, comme le conseille Neuhauser, ne corrige pas cette apparente contradiction. La solution est à trouver du côté de la dépendance avec le champ cristallin (donc le site) du couplage entre les fonctions d'onde de l'état discret et du continuum. En étudiant la variation avec la longueur d'onde d'émission des profils d'antirésonance dans les spectres d'excitation, Illarramendi a aussi montré que le champ cristallin et le couplage entre les niveaux ^2E et $^4T_2$ dépendent du site (Illarramendi et al. 2003).

L'étude des structures additionnelles a ainsi suscité beaucoup de controverses sur les modèles et leur pertinence et quelques espoirs au point de vue de la compréhension de l'insertion du Cr^{III} dans les verres. Toutefois, la difficulté de l'extraction du fond (et le flou

entretenu à ce sujet) engendre malheureusement une incertitude intrinsèque sur ces résultats et rend difficile leur comparaison. Par ailleurs, il semble désormais plus judicieux de baptiser simplement « creux d'interférence » (« interference dips ») ou même « dip » ce qu'il avait été convenu un temps d'appeler les « antirésonances de Fano ».

Annexe VI. Résultats complémentaires de spectroscopie d'absorption optique

I Verre silicatés ternaires

La série des verres silicatés ternaires comporte de nombreux systèmes. Les systèmes les plus représentatifs sont présentés dans le IV.3.1.

Verre SCK

	% mol Cr ₂ O ₃	Δ_0 (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	fdc moy (C.Å ⁻²)
SK	0,49	15070 ± 50	2760 ± 50	690 ± 20	15 ± 3	0,12
SCK	0,036	15050 ± 60	2860 ± 70	*	17 ± 1	0,18
SC	0,462	15530 ± 50	3930 ± 70	700 ± 10	21 ± 1	0,36

Talbeau 6-1. Paramètres spectroscopiques du verre silicaté potassique et calcique et des verres binaires correspondants (silicates de potassium et de calcium). Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau. * La présence de Cr^{VI} dans l'échantillon a empêché la détermination de B.

Le constat est similaire à celui établi pour le verre SCN : pour le verre de silicate de potassium et calcium SCK est très proche du silicate d'alcalin (SK) et non du silicate de calcium SC (Tableau 6-1).

Verre SKBa

	% mol Cr ₂ O ₃	Δ_0 (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	fdc moy (C.Å ⁻²)
SK	0,49	15070 ± 50	2760 ± 50	690 ± 20	15 ± 3	0,12
SKBa	0,053	15180 ± 50	2730 ± 50	710 ± 20	18 ± 2	0,16
SBa	0,452	15180 ± 100	4100 ± 100	610 ± 40	30 ± 5	0,26

Tableau 6-2. Paramètres spectroscopiques du verre silicaté ternaire (potassium/baryum) et des verres binaires correspondants (silicates de potassium et de baryum). Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau.

Le verre de silicate de potassium et de baryum (SKBa) montre un champ cristallin identique à celui du silicate de baryum (SBa) mais présente un paramètre de Racah et une largeur de bande identiques (Tableau 6-2) à ceux du silicate de potassium (SK).

Verre SLM

Le verre de silicate de lithium et de magnésium (SLM) présente des paramètres spectroscopiques (Δ_0 , largeur, voir Tableau 6-3) plus proches de ceux du silicate de lithium (SL) que de ceux du silicate de magnésium (SM). La différence de 12 % de la largeur de bande (inférieure dans le cas du verre SLM) reflète principalement la différence de concentration en Cr. Mais la largeur pour SM (verre à même teneur en Cr que SL) est supérieure de 33 % à celle de SLM. La distribution et la distorsion du site du Cr dans le cas du verre ternaire SLM sont donc beaucoup plus proches de celles du verre binaire SL que de celles du verre binaire SM.

L'intensité est proche de celle déterminée dans le silicate de magnésium. Mais l'exemple des verres sodiques (IV.2.1) semble montrer que ϵ est supérieur lorsque la concentration en Cr est faible. La valeur attendue à haute concentration pour le verre SLM serait donc plus faible et plus proche de SL.

	% mol Cr_2O_3	Δ_0 (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	B (cm^{-1})	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	fdc moy (C.Å^{-2})
SL	0,516	15520 ± 50	3110 ± 50	710 ± 10	$14,3 \pm 0,7$	0,26
SLM	0,038	15570 ± 50	2780 ± 50	730 ± 10	21 ± 1	0,29
SM	0,116	15300 ± 70	3700 ± 100	750 ± 20	22 ± 2	0,46

Tableau 6-3 Paramètres spectroscopiques du verre silicaté mixte (lithium/magnésium) et des verres binaires correspondants (silicates de lithium et de magnésium). Force de champ moyenne (fdc) des cations modificateurs de réseau.

Les résultats obtenus sur ces trois verres ternaires vont donc dans le même sens : les propriétés spectroscopiques du chrome dans les verres silicatés ternaires sont très proches de celles rencontrées dans les silicates d'alcalins et non dans les silicates d'alcalino-terreux.

II Résultats de spectroscopie optique à basse et haute température

Cette partie est complémentaire au Chapitre VI.

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés sur un spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Ils donnent accès à la position et la largeur de la bande de champ cristallin (Figure 6-1).

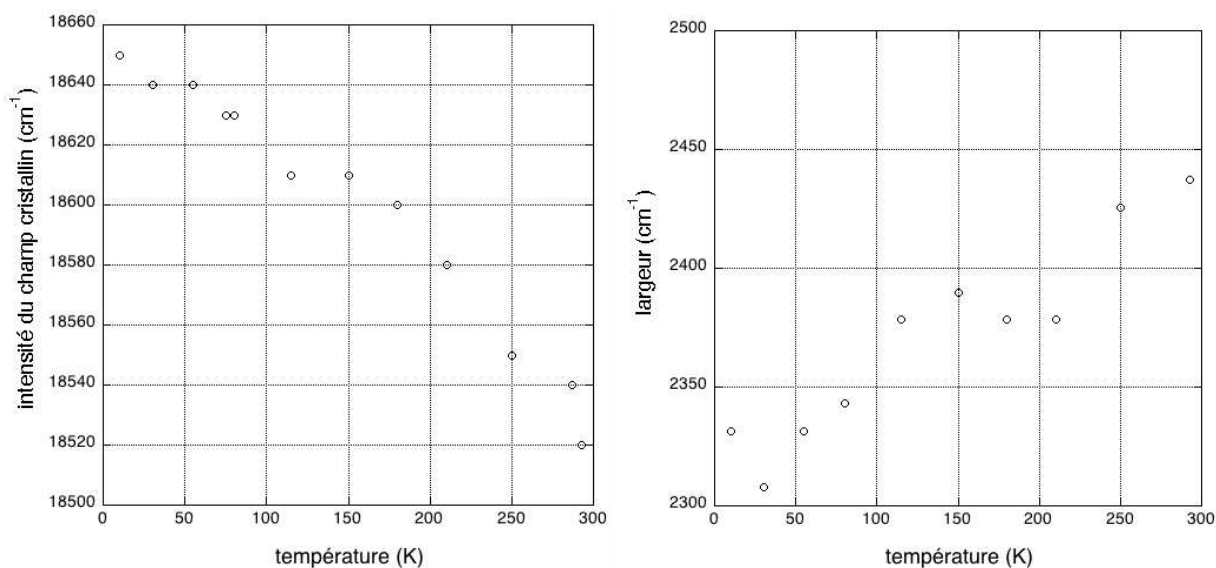


Figure 6-1 Evolution du champ cristallin et de la largeur de bande dans le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

III Spectre d'absorption optique du Cr^{VI} dans un verre silicaté sodique

Cette partie est complémentaire du chapitre III.

Le Cr^{VI} donne lieu généralement à une bande très intense dans le spectre d'absorption optique, vers $27\,250\text{ cm}^{-1}$. En réalité, une deuxième bande existe à plus haute énergie, vers $37\,750\text{ cm}^{-1}$. Mais dans les verres silicatés elle est le plus souvent masquée par la diffusion, la présence de fer ou le front d'absorption dû aux bandes du « réseau ». Le spectre présenté ici a

été obtenu dans un verre synthétisé à partir de silice très pure et exempt de défauts optiques (Figure 6-2). Il constitue, à notre connaissance, la première mise en évidence de la bande à haute énergie du Cr^{VI} dans un verre silicaté. Les positions des bandes sont proches de celles rencontrées pour le groupement $[\text{CrO}_4]^{2-}$ dans les verres boratés, par opposition à celles du groupement « borochromate » $[\text{CrO}_3\text{-O-B}(\text{O}_{1/2})_2]^-$ (Paul et Douglas 1967 ; Paul et Douglas 1968).

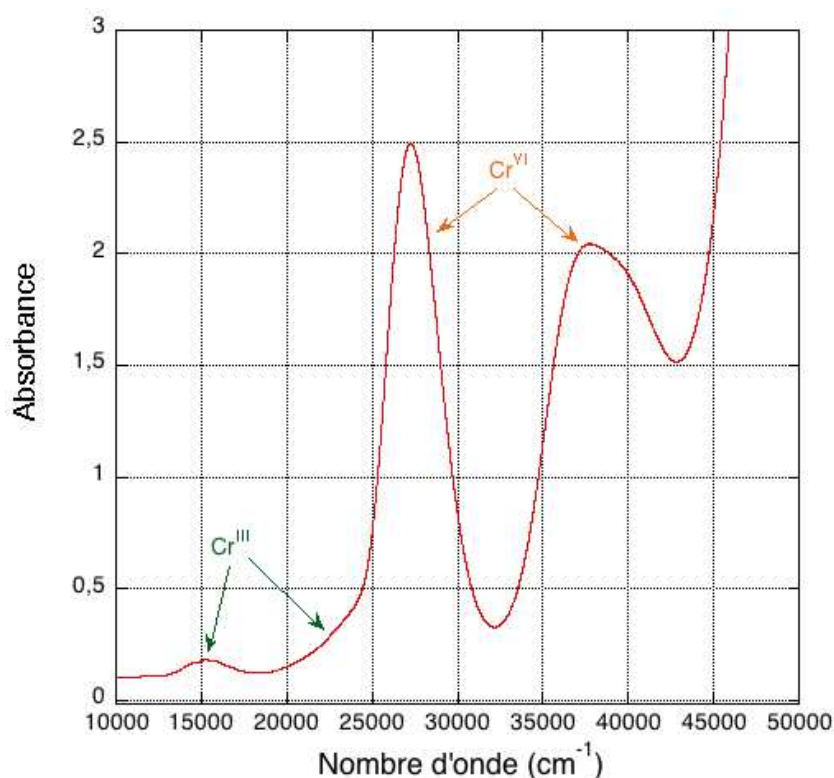
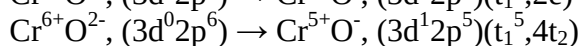
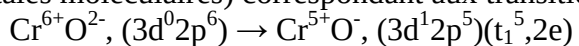


Figure 6-2 Spectre d'absorption optique d'un verre silicaté sodique (75SiO₂-25Na₂O) à très forte proportion relative de Cr^{VI} .

Le site du Cr^{VI} est interprété, notamment par comparaison aux spectres obtenus en solution aqueuse, comme celui d'un groupement chromate $[\text{CrO}_4]^{2-}$. L'existence des deux bandes s'explique dans le cadre de la théorie du transfert de charge par un transfert d'électron du ligand vers les orbitales d vides du métal (ion d^0). Grâce au rayonnement UV, le centre $\text{Cr}^{6+}\text{O}^{2-}$ se transforme en centre Cr^{5+}O^- , au sein du groupement $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (Koepke et al. 2002). La configuration électronique qui résulte du transfert est $3d^1 2p^5$, avec 2p les orbitales des ligands (de symétrie $t_1\pi$). Le champ cristallin en lève la dégénérescence (état de symétrie $2e$ dégénéré 2 fois, état de symétrie $4t_2$ dégénéré 3 fois), ce qui explique la présence de deux bandes de transfert de charge (ou de deux transitions à un électron dans le diagramme d'orbitales moléculaires) correspondant aux transitions suivantes :



L'intensité très forte de la bande d'absorption dans le proche UV (de l'ordre de $4\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, voir Villain et al. 2007 par exemple) est à mettre en relation avec l'absence de centre de symétrie dans le site du Cr^{VI} , contrairement à celui du Cr^{III} (intensité de l'ordre de $20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). La bande se déplace vers les basses énergies à haute température, tandis que son intensité diminue (Gödeke et al. 2001).

Annexe VII. Référence cristallisée de l'EXAFS

L'alun potassique de chrome ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$) a été choisi comme référence cristallisée pour l'ajustement des spectres EXAFS (notamment la détermination du facteur S_0^2). Le spectre a été enregistré sur une pastille de poudre. La poudre avait été auparavant diluée dans de la cellulose (20mg d'alun potassique de chrome pour 107mg de cellulose – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$).

Le phénomène d'autoabsorption affecte les valeurs de l'amplitude des chemins de diffusion et des facteurs de Debye-Waller déterminées par EXAFS. Afin de déterminer au mieux le facteur de réduction S_0^2 dans la référence, des algorithmes (les trois disponibles dans IFEFFIT) de correction de l'auto-absorption ont été employés et comparés. Les algorithmes de Booth et de Troger corrigent le spectre de la même façon. L'algorithme Atoms augmente davantage l'amplitude des oscillations.

Le spectre a été extrait avec un R_{bkg} de 1,1 Å. L'ajustement a été effectué sur l'intervalle de vecteur d'onde le plus large possible (c'est-à-dire de 2,6 à 14 Å⁻¹). Une fenêtre de Kaiser-Bessel a été utilisée (avec $dk=1$ Å⁻¹). Le facteur statistique R obtenu vaut 0,096.

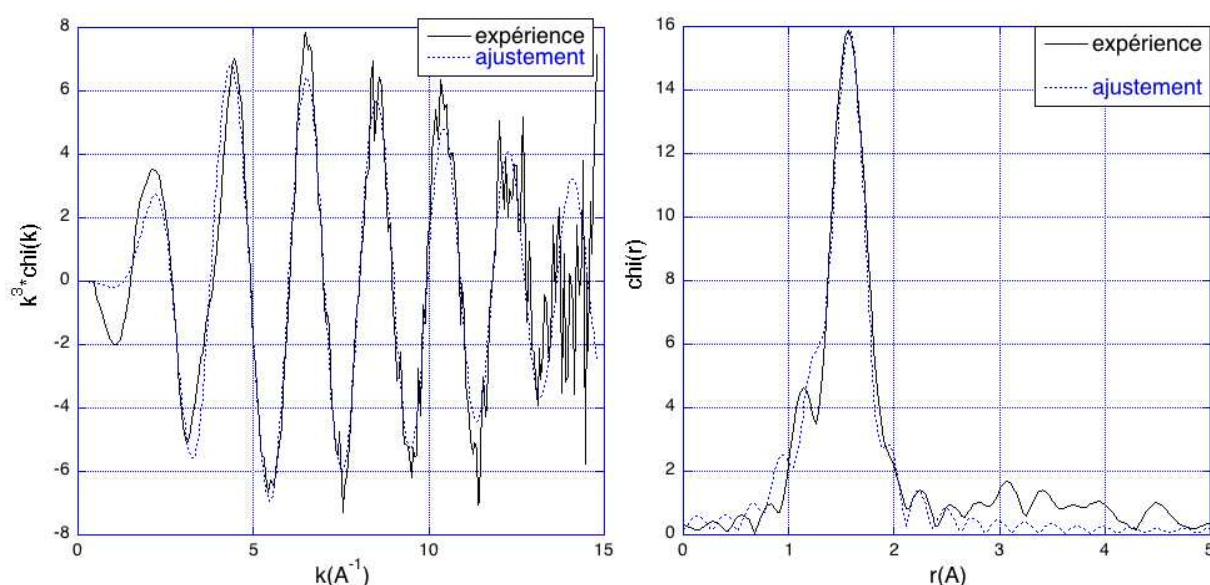


Figure 7-1 Spectre EXAFS de l'alun potassique de Cr et son ajustement (à gauche). TF du signal et son ajustement (à droite).

Les paramètres d'ajustement du spectre (Figure 7-1) sont résumés dans le Tableau 7-1.

$N * S_0^2$	$R_{\text{Cr-O}}(\text{\AA})$	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$\Delta E_0(\text{eV})$
$6 * (0,73 \pm 0,05)$	$1,97 \pm 0,01$	$0,0018 \pm 0,003$	$-1,4 \pm 0,5$

Tableau 7-1. Paramètres de l'ajustement de la référence cristallisée alun potassique de Cr.

Les données de diffraction indiquent que le Cr est entouré de 6 voisins oxygènes (qui appartiennent à des molécules d'eau de la structure cristalline). On en déduit pour l'ensemble des spectres étudiés par la suite une valeur du facteur de réduction S_0^2 de 0,73 (0,74 avec l'algorithme d'Atoms, 0,64 sans correction de l'auto-absorption). L'incertitude sur S_0^2 est d'environ 0,05.

Le facteur de Debye-Waller correspond à un environnement très symétrique (octaèdre très peu distordu), en accord avec les données de diffraction. La distance Cr-O ($1,97 \pm 0,01$ Å)

est compatible avec celle déterminée par DRX, soit 1,977 Å (Lipson et Beevers 1935), 1,978 Å (Wyckoff 1960) et 1,956 Å (Nyburg et al. 2000). Elle aussi compatible avec celle déterminée par diffraction de neutrons, soit $1,94 \pm 0,03$ Å (Bacon et Gardner 1958). Aucun pic n'est visible au-delà de celui correspondant aux premiers voisins. En effet, les atomes d'O seconds voisins sont à 4,2 Å, les atomes de S (élément assez léger) sont à 5,0 Å (au centre de groupements SO_4), les atomes de K sont à 6,1 Å et les autres atomes de Cr sont à 8,6 Å.

Le spectre d'une autre référence a été enregistré dans les mêmes conditions. Il s'agit d'une ouvarovite, un minéral naturel au chrome de composition $(\text{Ca}_{2,97}\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{0,01})_{3,00}(\text{Cr}_{1,23}\text{Al}_{0,75}\text{Ti}_{0,03}\text{V}_{0,01})_{2,02}\text{Si}_{2,98}\text{O}_{12}$ ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en formule approchée) Le S_0^2 obtenu est de 0,76.

La valeur tabulée de 0,695 (Ecole d'EXAFS de Montpellier, 2006) est plus proche de la valeur obtenue avec la référence alun (avec correction de l'auto-absorption par les algorithmes de Booth ou de Troger), qui a été retenue pour le dépouillement des autres spectres EXAFS.

Bibliographie

- (2006). Initiation à l'absorption des rayons X. Montpellier.
- Abdelouhab, S. (2005). Détermination de grandeurs physico-chimiques dans les verres fondus - relation avec le comportement en corrosion du chrome et d'alliages chromine-formeurs. Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. Paris, Henri Poincaré, Nancy I.
- Abdelouhab, S., C. Rapin, et al. (2007). "Electrochemical Study of Chromium Corrosion in Na[₂O--xSiO[₂] Melts." Journal of The Electrochemical Society **154**(9): C500-C507.
- Adam, J. L., P. I. Gall, et al. (1990). "Fano antiresonances in the absorption spectra of heavy metal fluoride glasses doped with Cr³⁺." Physics and Chemistry of Glasses **31**(6): 209-211.
- Andrews, L. J., A. Lempicki, et al. (1981). "Spectroscopy and photokinetics of chromium (III) in glass." J. Chem. Phys. **74**(10): 5526-5538.
- Arcon, I., B. Mirtic, et al. (1998). "Determination of Valence States of Chromium in Calcium Chromates by Using X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy." J. Am. Ceram. Soc. **81**(1): 222-224.
- Atkins, P. W. and D. F. Shriver (2001). Chimie inorganique, De Boeck Université.
- Bacon, G. E. and W. E. Gardner (1958). "The Structure of Chromium Potassium Alum." Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **246**(1244): 78-90.
- Bajt, S., S. B. Clark, et al. (1993). "Synchrotron X-ray Microprobe Determination of Chromate Content Using X-ray Absorption Near-Edge Structure." Anal. Chem. **65**: 1800-1804.
- Balda, R., J. Fernandez, et al. (1991). "Luminescence thermal quenching of Cr³⁺ in zirconium-barium-based fluoride glasses investigated by time-resolved laser spectroscopy." Physical Review B **44**(10): 4759.
- Bamford, C. R. (1962). "The application of the ligand field theory to coloured glasses." Phys. Chem. Glasses **3**(6): 189-202.
- Bamford, C. R. (1977). Glass Science and Technology, 2 Colour generation and control in glass, Elsevier.
- Barbieri, L., C. Leonelli, et al. (1994). "Solubility, reactivity and nucleation effect of Cr₂O₃ in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glassy system." Journal of Materials Science **29**: 6273-6280.
- Bartl, M. H., K. Gatterer, et al. (2001). "Investigation of phase separation in Nd³⁺ doped ternary sodium borosilicate glasses by optical spectroscopy." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **57**(10): 1991-1999.
- Batchelor, C., W. J. Chung, et al. (2003). "Enhanced room-temperature emission in Cr⁴⁺ ions containing alumino-silicate glasses." Applied Physics Letters **82**(23): 4035-4037.

- Bates, T. (1962). Modern Aspects of the Vitreous State. J. D. MacKenzie. Washington, D.C., Butterworth Inc. **2**: 195-254.
- Berry, A. J. and H. S. C. O'Neill (2004). "A XANES determination of the oxydation state of chromium in silicate glasses." Am. Min. **89**: 790-798.
- Berry, A. J., H. S. C. O'Neill, et al. (2003a). "XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass." Am. Min. **88**(7): 967-977.
- Berry, A. J., H. S. C. O'Neill, et al. (2006). "The effect of composition on Cr²⁺/Cr³⁺ in silicate melts." Am. Min. **91**: 1901-1908.
- Berry, A. J., J. M. G. Shelley, et al. (2003b). "A furnace design for XANES spectroscopy of silicate melts under controlled oxygen fugacities and temperatures to 1773 K." J. Synchrotron Rad. **10**: 332-336.
- Bersuker, I. B. (1996). Electronic structure and properties of transition metal compounds. Introduction to the Theory, Wiley-Interscience.
- Berthold, J. W. and S. F. Jacobs (1976). "Ultraprecise thermal expansion measurements of seven low expansion materials." Appl. Opt. **15**(10): 2344.
- Booth, C. H. and F. Bridges (2005). "Improved Self-Absorption Correction for Fluorescence Measurements of Extended X-Ray Absorption Fine-Structure." Physica Scripta(T115): 202-204.
- Bornholdt, K., J. M. Corker, et al. (1991). "EXAFS Studies of the Formation of Chromia Pillared Clay Catalysts." Inorganic Chemistry **30**(1): 2-4.
- Brawer, S. A. and W. B. White (1975). "Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates." The Journal of Chemical Physics **63**(6): 2421-2432.
- Brawer, S. A. and W. B. White (1977a). "Optical properties of trivalent chromium in silicate glasses: A study of energy levels in the crossing region." The Journal of Chemical Physics **67**(5): 2043-2055.
- Brawer, S. A. and W. B. White (1977b). "Raman spectroscopic study of hexavalent chromium in some silicate and borate glasses." Mat. Res. Bull. **12**: 281-288.
- Bray, P. J. (1999). "NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates." Inorganica Chimica Acta **289**(1-2): 158-173.
- Brese, N. E. and M. O'Keeffe (1991). "Bond-valence parameters for solids." Acta Crystallographica Section B **47**(2): 192-197.
- Brow, R. K. (1987). "Oxidation States of Chromium Dissolved in Glass Determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy." J. Am. Ceram. Soc. **70**(6): 129-131.
- Brown, G. E., F. Farges, et al. (1995). X-ray scattering and x-ray spectroscopy studies of silicate melts. Reviews in Mineralogy. P. F. M. J.F. Stebbins, D.B. Dingwell. **Structure, dynamics and properties of silicate melts**.
- Bunker, G. (1983). "Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **207**(3): 437-444.
- Bunuel, M. A., R. Alcala, et al. (1998). "Spectroscopic study of Cr³⁺ ions in fluorochloro- and fluorobromozirconate glasses." The Journal of Chemical Physics **109**(6): 2294-2305.
- Burns, R. G. (1975). "Crystal field effects in chromium and its partitioning in the mantle." Geochim. cosmochim. Acta **39**: 857-864.
- Burns, R. G. (1993). Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge, Cambridge University Press.
- Burns, V. M. and R. G. Burns (1975). "Mineralogy of chromium." Geochimica et Cosmochimica Acta **39**(6-7): 903-910.
- Bussière, G., C. Reber, et al. (2003). "Molecular Properties Obtained by Analysis of Electronic Spectra Containing Interference Dips. Comparisons of Analytical Equations and Exact

- Models Based on Coupled Potential Energy Surfaces." J. Chem. Phys. A **107**: 1258-1267.
- Calas, G., O. Majerus, et al. (2006a). "Crystal field spectroscopy of Cr³⁺ in glasses: Compositional dependence and thermal site expansion." Chemical Geology **229**: 218-226.
- Calas, G., O. Majerus, et al. (2006b). "Determination of the thermal expansion of Cr³⁺ sites in glasses." Applied Physics Letters **88**(12): 1918.
- Calas, G. and J. Petiau (1983). "Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: information from the pre-edge." Solid State Communications **48**(7): 625-629.
- Capobianco, J. A., N. Raspa, et al. (1990). "Optical spectroscopy of chromium(III) in glasses and glass-ceramics of the magnesium aluminium silicate system." Chemical Physics Letters **170**(5,6): 467-472.
- Carton, A., C. Rapin, et al. (2006). "Corrosion of Chromium in Glass Melts." Journal of The Electrochemical Society **153**(3): B121-B127.
- Casalboni, M., V. Cifardone, et al. (1996). "An optical study of silicate glass containing Cr³⁺ and Cr⁶⁺ ions." J. Phys.: Condens. Matter **8**: 9059-9069.
- Chaurand, P. (2006). Apport de la cristallographie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'aciérie). Géosciences de l'Environnement. Aix-Marseille, Aix-Marseille III (Paul Cézanne). **thèse de doctorat**.
- Chen, J.-C., L. Yen-Sheng, et al. (2007). "400-nm-Bandwidth Emission From a Cr-Doped Glass Fiber." Photonics Technology Letters, IEEE **19**(8): 595-597.
- Choi, Y. G., K. H. Kim, et al. (2000). "Oxidation state and local coordination of chromium dopant in soda-lime-silicate and calcium-aluminate glasses." Chemical Physics Letters **329**: 370-376.
- Chopin, M.-H., D. Lizarazu, et al. (2002). "L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre
- Importance of oxidoreduction phenomena in glass." Comptes Rendus Chimie **5**(12): 939-949.
- Cormier, L., O. Majerus, et al. (2006). "Temperature-Induced Structural Modifications Between Alkali Borate Glasses and Melts." Journal of the American Ceramic Society **89**(1): 13-19.
- Decelle, D. (2004). Comportement redox de fontes d'oxydes non équilibrées avec leur atmosphère gazeuse. Louvain, Université de Louvain.
- Dell, W. J., P. J. Bray, et al. (1983). "11B NMR studies and structural modeling of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses of high soda content." Journal of Non-Crystalline Solids **58**: 1-16.
- Donati, D. A., A. I. R. Ruiz, et al. (2003). "UV-visible absorption characteristics of TEOS-derived and Cr-doped silica sol-gels aged in different pH solutions and heat treated up to 600 degrees C." Journal of Sol-Gel Science and Technology **28**(1): 31-35.
- Du, L.-S. and J. F. Stebbins (2003a). "Nature of Silicon-Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses: A High-Resolution 11B and 17O NMR Study." J. Phys. Chem. B **107**: 10063-10076.
- Du, L.-S. and J. F. Stebbins (2003b). "Site Preference and Si/B Mixing in Mixed-Alkali Borosilicate Glasses: A High-Resolution 11B and 17O NMR Study." Chem. Mater. **15**: 3913-3921.
- Du, L.-S. and J. F. Stebbins (2003c). "Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **315**: 239-255.
- Duffy, J. A. (1995). "Use of ultraviolet excitation spectra of Ti³⁺ for probing oxidic networks: alkali-metal borate glasses." J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**: 3485-3488.

- Duffy, J. A. and B. Harris (1997). "Basicity Variation in Network Oxides: Distribution of Metal Ion Sites in Borate Glass Systems." J. Phys. Chem. B **101**: 4188-4192.
- Duffy, J. A. and M. D. Ingram (1976). "An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept." Journal of Non-Crystalline Solids **21**(3): 373-410.
- Duffy, J. A. and M. D. Ingram (2002). "Solvent properties of glass melts: resemblance to aqueous solutions." C. R. Chimie **5**: 797-804.
- Dupree, R., D. Holland, et al. (1986). "The structure of binary alkali silicate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **81**(1-2): 185-200.
- Dussardier, B., V. Felice, et al. (2002a). "Cr⁴⁺-doped silica-based optical fibers fluorescence from 0.8μm to 1.7μm." Proc. Advanced Solid State Lasers, in Trends in Optics and Photonics Series **68**: 104-108.
- Dussardier, B., Y. Guyot, et al. (2002b). "Fluorescence de 0,8 à 1,7μm de fibres optiques en silice dopées par l'ion Cr⁴⁺." J. Phys. IV France **12**: Pr5-243-Pr5-245.
- Dvoyrin, V. V., V. M. Mashinsky, et al. (2003). "Effective room-temperature luminescence in annealed chromium-doped silicate optical fibers." Journal of the Optical Society of America B **20**(2): 280-283.
- Eckersley, M. C., P. H. Gaskell, et al. (1988). "Structural ordering in a calcium silicate glass." Nature **335**(6190): 525-527.
- Elliott, S. R. (1991). "Medium-range structural order in covalent amorphous solids." Nature **354**(6353): 445-452.
- Farges, F. (2009). "Chromium speciation in oxide-type compounds: application to minerals, gems, aqueous solutions and silicate glasses." Physics and Chemistry of Minerals.
- Farges, F., Y. Lefrère, et al. (2004). "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." Journal of Non-Crystalline Solids **344**: 176-188.
- Felice, V., B. Dussardier, et al. (2000). "Cr⁴⁺-doped silica optical fibres: absorption and fluorescence properties." Eur. Phys. J. AP **11**: 107-110.
- Felice, V., B. Dussardier, et al. (2001). "Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxydation states and crystal field." Optical Materials **16**: 269-277.
- Fendorf, S. E., G. M. Lamb, et al. (1994). "Mechanisms of Chromium(III) Sorption on Silica. 1. Cr(III) Surface Structure Derived by Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy." Environ. Sci. Technol. **28**: 284-289.
- Feng, X. and S. Tanabe (2002). "Spectroscopy and crystal-field analysis for Cr(IV) in aluminosilicate glasses." Optical Materials **20**(1): 63-72.
- Ferlat, G., T. Charpentier, et al. (2008). "Boroxol Rings in Liquid and Vitreous B₂O₃ from First Principles." Physical Review Letters **101**(6): 065504.
- Fincham, C. J. B. and F. D. Richardson (1954). "The Behaviour of Sulphur in Silicate and Aluminate Melts." Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **223**(1152): 40-62.
- Fournier, J. T. and R. J. Landry (1971). "ESR of Exchange Coupled Cr³⁺ Ions in Phosphates Glass." The Journal of Chemical Physics **55**(5): 2522-2526.
- Freestone, I. and M. Bimson (2003). "The possible use of chromium as a glass colorant." The Journal of Glass Studies **45**: 183-185.
- Frenkel, A. I. and J. J. Rehr (1993). "Thermal expansion and x-ray-absorption fine-structure cumulants." Physical Review B **48**(1): 585.
- Frischat, G. H., J. F. Poggemann, et al. (2004). "Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy." Journal of Non-Crystalline Solids **345-346**: 197-202.
- Fritsch, E. (1985). Etude de l'incorporation de quelques éléments de transition dans les verres de silice. Paris, Paris VII. **docteur-ingénieur**: 138.

- Galeener, F. L. and J. C. Mikkelsen (1981). "Vibrational dynamics in O18-substituted vitreous SiO₂." Physical Review B **23**(10): 5527.
- Galoisy, L. (2004). "X-ray absorption spectroscopy in geosciences: Information from the EXAFS region." EMU Notes in Mineralogy **6**(13): 553-587.
- Galoisy, L., G. Calas, et al. (2003). "Chemical stability of Ni-enriched nanodomains in alkali borate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **321**: 197-203.
- Galoisy, L., G. Calas, et al. (2005). "Overview of the environment of Ni in oxide glasses in relation to the glass colouration." Physics and Chemistry of Glasses **46**: 394-399.
- Galoisy, L., L. Cormier, et al. (2001). "Environment of Ni, Co and Zn in low alkali borate glasses: information from EXAFS and XANES spectra." Journal of Non-Crystalline Solids **293-295**: 105-111.
- Galoisy, L., L. Cormier, et al. (2000). "Cationic ordering in oxide glasses: the example of transition elements." Mineral Mag **64**(3): 409-424.
- Garcia-Lastra, J. M., M. T. Barriuso, et al. (2005). "Origin of the different color of ruby and emerald." Phys. Rev. B **72**(113104).
- Gaskell, P. H. (1995). "Structure, glass formation and properties." Journal of Non-Crystalline Solids **192-193**: 9-22.
- Gaskell, P. H. and D. J. Wallis (1996). "Medium-Range Order in Silica, the Canonical Network Glass." Physical Review Letters **76**(1): 66.
- Gatterer, K. (1997). "Hypersensitivity of neodymium ions in sodium borate, sodium silicate, and borosilicate glasses." Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts: 384-391.
- Gatterer, K., G. Pucker, et al. (1997). "Structural information in the optical spectra of Eu³⁺ doped glasses from the ternary system Na₂O-B₂O₃-SiO₂." Phys. Chem. Glasses **38**(6): 293-9.
- Gatterer, K., G. Pucker, et al. (1994). "Hypersensitivity and nephelauxetic effect of Nd(III) in sodium borate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **176**: 237-246.
- Gatterer, K., G. Pucker, et al. (1998). "Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na₂O-B₂O₃-SiO₂." Journal of Non-Crystalline Solids **231**: 189-199.
- Gervais, F., A. Blin, et al. (1988). "Fano effect in glasses." Solid State Communications **65**(7): 653-655.
- Gödeke, D., M. Müller, et al. (2001). "High-temperature UV-VIS-NIR spectroscopy." Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte **74**(6): 177-182.
- Gonzalez, E., A. Rodrigue-Witchel, et al. (2007). "Absorption spectroscopy of octahedral nickel(II) complexes: A case study of interactions between multiple electronic excited states." Coordination Chemistry Reviews **251**(3-4): 351-363.
- Grant, W. J. C. and M. W. P. Strandberg (1964). "Line Shapes of Paramagnetic Resonances of Chromium in Ruby." Physical Review **135**(3A): A727.
- Greaves, G. N. (1985). "EXAFS and the structure of glass." Journal of Non-Crystalline Solids **71**(1-3): 203-217.
- Greaves, G. N., W. Bras, et al. (2003). "A SAXS/WAXS study of crystallisation in cordierite glass." Faraday Discuss. **122**: 299-314.
- Greaves, G. N., A. Fontaine, et al. (1981). "Local structure of silicate glasses." Nature **293**(5834): 611-616.
- Greaves, G. N. and K. L. Ngai (1995). "Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses." Physical Review B **52**(9): 6358.
- Greaves, G. N. and S. Sen (2007). "Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids." Advances in Physics **56**(1): 1-166.

- Greaves, G. N., W. Smith, et al. (1997). "Local structure, microstructure and glass properties." Journal of Non-Crystalline Solids **222**: 13-24.
- Guadagnino, E., P. Sundberg, et al. (2001). "A collaborative study on the determination of hexavalent chromium in container glasses." Glass Technol. **42**(6): 148-52.
- Hazen, R. M. and L. W. Finger (1982). Comparative Crystal Chemistry, Wiley.
- Henderson, B. and G. F. Imbusch (1989). Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford, Oxford University Press.
- Henderson, B., M. Yamaga, et al. (1992). "Disorder and nonradiative decay of Cr³⁺-doped glasses." Phys. Rev. B **46**(2): 652-661.
- Henderson, G. S. (2005). "The structure of silicate melts: a glass perspective." The Canadian Mineralogist **43**: 1921-1958.
- Herren, M., H. Nishiuchi, et al. (1994). "Cr⁵⁺ luminescence from chromium-doped SiO₂ glass." J. Chem. Phys. **101**(5): 4461-4462.
- Hollis, D. B., D. Turner, et al. (1997). "EXAFS studies of the effect of glass composition on the coordination of trivalent chromium in glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂." Nuclear Instruments and Methods in physics Research B **133**: 62-67.
- Holmes, O. G. and D. S. McClure (1957). "Optical Spectra of Hydrated Ions of the Transition Metals." The Journal of Chemical Physics **26**(6): 1686-1694.
- Hömmrich, U., H. Eilers, et al. (1994). "Near infrared emission at 1.35 [μ]m in Cr doped glass." Journal of Luminescence **60-61**: 119-122.
- Hrma, P., P. Izak, et al. (2002). "Partial molar liquidus temperatures of multivalent elements in multicomponent borosilicate glass." Phys. Chem. Glasses **43**(2): 119-127.
- Hrma, P., J. D. Vienna, et al. (2006). "Chromium phase behavior in a multi-component borosilicate glass melt." Journal of Non-Crystalline Solids **352**: 2114-2122.
- Huggins, F. E., M. Najih, et al. (1999). "Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy." Fuel **78**: 233-242.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter, et al. (1993). Chimie inorganique, De Boeck Université.
- Illarramendi, A., J. Fernandez, et al. (1992). "Fano antiresonance of Cr³⁺ absorption spectra in fluoride glasses." Journal of Luminescence **53**(1-6): 461-464.
- Illarramendi, M. A., R. Balda, et al. (1993). "Antiresonances in the excitation and absorption spectra of Cr³⁺-doped fluoride glasses." Phys. Rev. B **47**(14): 8411-8417.
- Illarramendi, M. A., J. Fernandez, et al. (2002). "Study of the 'Lamb shift' in antiresonances of Cr³⁺-doped glasses." J. Phys.: Condens. Matter **14**: 555-563.
- Illarramendi, M. A., J. Fernandez, et al. (2003). "Disorder effect on antiresonances in the excitation spectra of Cr³⁺-doped fluoride glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **326&327**: 184-188.
- Iwamoto, N. and Y. Makino (1980). "State of the chromium ion in soda silicate glasses under various oxygen pressures." Journal of Non-Crystalline Solids **41**(2): 257-266.
- Johnston, S. F. (2001). A History of Light and Colour Measurement Science in the Shadows. Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing.
- Juhin, A. (2008). Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique. Sciences des matériaux. Paris, Paris 6. **thèse de doctorat**.
- Juhin, A., G. Calas, et al. (2007). "Structural relaxation around substitutional Cr^[sup 3+] in MgAl_[sub 2]O_[sub 4]." Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **76**(5): 054105-6.
- Juhin, A., G. Calas, et al. (2008). "Structural relaxation around substitutional Cr³⁺ in pyrope garnet." American Mineralogist **93**(5-6): 800-805.
- Karner, J. M., J. J. Papike, et al. (2007). "Valence state partitioning of Cr between pyroxene-melt: Effects of pyroxene and melt composition and direct determination of Cr valence

- states by XANES. Application to Martian basalt QUE 94201 composition." American Mineralogist **92**(11-12): 2002-2005.
- Keppler, H. (1992). "Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses." Am. Min. **77**: 62-75.
- Kido, L., M. Müller, et al. (2005). "High temperature spectroscopy of manganese and chromium doped glasses with the basic composition $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$." Journal of Non-Crystalline Solids **351**: 523-529.
- Knutson, R., H. Liu, et al. (1989). "Spectroscopy of disordered low-field sites in Cr^{3+} : Mullite glass ceramic." Phys. Rev. B **40**(7): 4264-4270.
- Koepke, C., K. Wisniewski, et al. (2002). "Excited state spectroscopy of chromium ions in various valence states in glasses." Journal of Alloys and Compounds **341**(1-2): 19-27.
- Krause, J. T. and C. R. Kurkjian (1968). "Vibrational Anomalies in Inorganic Glass Formers." Journal of the American Ceramic Society **51**(4): 226-227.
- Landry, R. J., J. T. Fournier, et al. (1967). "Electron Spin Resonance and Optical Absorption Studies of Cr^{3+} in a Phosphate Glass." The Journal of Chemical Physics **46**(4): 1285-1290.
- Langer, K., M. N. Taran, et al. (1997). "Compression moduli of Cr^{3+} -centered octahedra in a variety of oxygen-based rock-forming minerals." Phys Chem Minerals **24**: 109-114.
- Lavin, V., U. R. Rodriguez-Mendoza, et al. (2003). "Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **319**: 200-216.
- Le Bourhis, E. (2008). Glass; Mechanics and Technology. Weinheim, WILEY-CH.
- Lee, S. K. and J. F. Stebbins (2003). "Nature of Cation Mixing and Ordering in Na-Ca Silicate Glasses and Melts." The Journal of Physical Chemistry B **107**(14): 3141-3148.
- Lefrère, Y. (2002). Propriétés d'absorption optique du Fe^{2+} et du Fe^{3+} dans des verres industriels : mesure, modélisation et implications structurales. Sciences des Matériaux. Paris, Paris 7 (Denis Diderot). **thèse de doctorat**: 178.
- Lempicki, A., L. Andrews, et al. (1980). "Spectroscopy of Cr^{3+} in Glasses: Fano Antiresonances and Vibronic "Lamb Shift"." Phys. Rev. Lett. **44**(18): 1234-1237.
- Levin, E. M., C. R. Robbins, et al. (1964). Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society.
- Lindqvist-Reis, P., A. Munoz-Paez, et al. (1998). "The Structure of the Hydrated Gallium(III), Indium(III), and Chromium(III) Ions in Aqueous Solution. A Large Angle X-ray Scattering and EXAFS Study." Inorganic Chemistry **37**(26): 6675-6683.
- Lipson, H. and C. A. Beevers (1935). "The Crystal Structure of the Alums." Proceedings of the Royal Society of London. Series A **148**(865): 664-680.
- Lux, H. (1939). "Säuren und Basen im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration." Elektrochem. **45**: 303-309.
- Maass, P., A. Bunde, et al. (1992). "Ion transport anomalies in glasses." Physical Review Letters **68**(20): 3064.
- Magnien, V., D. R. Neuville, et al. (2004). "Kinetics of iron oxidation in silicate melts: a preliminary XANES study." Chemical Geology **213**(1-3): 253-263.
- Magnien, V., D. R. Neuville, et al. (2006). "Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids: A high-Temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study." Journal of Nuclear Materials **352**: 190-195.
- Majerus, O. (2003). Etudes structurales de verres d'oxyde en conditions de haute température ou de haute pression. Science des Matériaux. Paris, Paris 6. **thèse de doctorat**: 253.
- Majerus, O., L. Cormier, et al. (2003). "Temperature-induced boron coordination change in alkali borate glasses and melts." Physical Review B **67**(2): 024210.

- Manceau, A. and L. Charlet (1992). "X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide-Water Interface
I. Molecular Mechanism of Cr(III) Oxidation on Mn Oxides." Journal of Colloid and Interface Science **148**(2): 425-442.
- Meyer, A., J. Horbach, et al. (2004). "Channel Formation and Intermediate Range Order in Sodium Silicate Melts and Glasses." Physical Review Letters **93**(2): 027801.
- Mottana, A. (2004). "X-ray absorption spectroscopy in mineralogy: Theory and experiment in the XANES region." EMU Notes in Mineralogy **6**(12): 465-552.
- Munin, E., A. B. Villaverde, et al. (1997). "Optical absorption, absorption saturation and a useful figure of merit for chromium doped glasses." J. Phys. Chem Solids **58**(1): 51-57.
- Murata, T., M. Torisaka, et al. (1997). "Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **220**(2-3): 139-146.
- Murata, T., M. Torisaka, et al. (1998). "Point Defects and Chromium(IV) Formation Mechanism in Gallia- and Alumina-Based Oxide Glasses." Journal of the American Ceramic Society **81**(8): 2135-2139.
- Murck, B. W. and I. H. Campbell (1986). "The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts." Geochimica et Cosmochimica Acta **50**(9): 1871-1887.
- Nath, P. and R. W. Douglas (1965). "Cr³⁺-Cr⁶⁺ equilibrium in binary alkali silicate glasses." Physics and Chemistry of Glasses **6**(6): 197-202.
- Nath, P., A. Paul, et al. (1965). "Physical and chemical estimation of trivalent and hexavalent chromium in glasses." Physics and Chemistry of Glasses **6**(6): 203-206.
- Neuhauser, D., T.-J. Park, et al. (2000). "Analytical Derivation of interference Dips in Molecular Absorption Spectra: Molecular Properties and Relationships to Fano's Antiresonances." Phys. Rev. Let. **85**(25): 5304-5307.
- Newville, M. (2001). "IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting." Journal of Synchrotron Radiation **8**(2): 322-324.
- Nölle, G. (1998). "Redox chemistry of iron-manganese and iron-chromium interactions in soda-lime-silica glass melts." Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte **71**(1): 1-5.
- Nyburg, S. C., J. W. Steed, et al. (2000). "Structure of the alums. I. On the sulfate group disorder in the [alpha]-alums." Acta Crystallographica Section B **56**(2): 204-209.
- Orton, J. W., D. Phil, et al. (1968). Electron paramagnetic resonance, Gordon and Breach Science Publishers Inc.
- Oversluizen, M., W. Bras, et al. (1995). "SAXS/WAXS studies of the devitrification of Cr-doped cordierite glass using synchrotron radiation." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **97**: 184-189.
- Pantelouris, A., H. Modrow, et al. (2004). "The influence of coordination geometry and valency on the K-edge absorption near edge spectra of selected chromium compounds." Chemical Physics **300**: 13-22.
- Parsons, J. G., M. Hejazi, et al. (2002). "An XAS study of the binding of copper(II), zinc(II), chromium(III) and chromium (VI) to hops biomass." Microchemical Journal **71**: 211-219.
- Paul, A. (1974). "Optical absorption of chromium (II) in glasses." Phys. Chem. Glasses **15**(4): 91-94.
- Paul, A. (1990). Chemistry of glasses. London, New York, Chapman and Hall.
- Paul, A. and R. W. Douglas (1967). "Ultra-violet absorption of chromium (VI) in binary alkali borate glasses." Phys. Chem. Glasses **8**(4): 151-159.
- Paul, A. and R. W. Douglas (1968). "Ultraviolet absorption of chromium (VI) in some binary and ternary alkali and alkaline earth oxide glasses." Phys. Chem. Glasses **9**(1): 27-31.

- Paul, A. and G. C. Upreti (1975). "EPR and optical absorption of Cr³⁺ in binary Na₂O-B₂O₃ glasses." Journal of Materials Science **10**: 1149-1153.
- Perander, M. and K. H. Karlsson (1986). "Acidity and ionic structure of molten alkali silicates." Journal of Non-Crystalline Solids **80**(1-3): 387-392.
- Pérez, J.-P. (1997a). Electromagnétisme: Fondements et applications - Exercices et problèmes résolus, Dunod Masson Sciences.
- Pérez, J.-P. (1997b). Thermodynamique. Fondements et applications, Paris, Masson.
- Peterson, M. L. and J. Gordon E. Brown (1997). "Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(16): 3399-3412.
- Pfalzer, P., J. P. Urbach, et al. (1999). "Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra." Physical Review B **60**(13): 9335.
- Pilbrow, J. R. (1990). Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, Oxford, Oxford Science Publications.
- Pinango, E. S., S. Vieira, et al. (1983). "Low temperature thermal expansion of soda-borate glasses." Solid State Communications **48**(2): 143-145.
- Proux, O., X. Biquard, et al. (2005). "FAME: A New Beamline for X-Ray Absorption Investigations of Very-Diluted Systems of Environmental, Material and Biological Interests." Physica Scripta **T115**: 970-973.
- Proux, O., V. Nassif, et al. (2006). "Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances." J. Synchrotron Rad. **13**: 59-68.
- Pucker, G., K. Gatterer, et al. (1996). "Optical investigation of Eu³⁺ in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions." Phys. Rev. B **53**(10): 6225-6234.
- Quérel, G. (1997). Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température. Géosciences, Rennes, Rennes I. **thèse de doctorat**: 233.
- Quérel, G. (1998). Applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température. Géosciences, Rennes, Rennes I: 233.
- Quintas, A., O. Majerus, et al. (2008). "Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass." Journal of Non-Crystalline Solids **354**(2-9): 98-104.
- Rao, L., Z. Zhang, et al. (2002). "Oligomerization of chromium(III) and its impact on the oxidation of chromium(III) by hydrogen peroxide in alkaline solutions." J. Chem. Soc. Dalton Trans.(2): 267-274.
- Rasheed, F., K. P. O'Donnell, et al. (1991a). "Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺-doped glasses: I. Silicate glasses." J. Phys.: Condens. Matter **3**: 1915-1930.
- Rasheed, F., K. P. O'Donnell, et al. (1991b). "Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺-doped glasses: II. glasses with high and low ligand fields." J. Phys.: Condens. Matter **3**: 3825-3840.
- Ravel, B. and M. Newville (2005). "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT." Journal of Synchrotron Radiation **12**(4): 537-541.
- Reber, C. and J. I. Zink (1992). "Interference dips in molecular absorption spectra calculated for coupled electronic state potential surfaces." J. Chem. Phys. **96**(4): 2681-2690.
- Reiche, I., S. Röhrs, et al. (2009). "Development of a nondestructive method for underglaze painted tiles—demonstrated by the analysis of Persian objects from the nineteenth century." Analytical and Bioanalytical Chemistry **393**(3): 1025-1041.
- Reisfeld, R., A. Kisilev, et al. (1986). "Spectroscopy and EPR of chromium(III) in mullite transparent glass-ceramics." Chemical Physics Letters **129**(5): 446-449.
- Reisfeld, R., A. Kisilev, et al. (1987). "Transparent glass-ceramics doped by chromium(III)." Journal of Non-Crystalline Solids **91**: 333-350.

- Rezvani, M., B. Eftekhari-Yekta, et al. (2005). "Effect of Cr₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ nucleants on the crystallization behaviour of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO(R₂O) glass-ceramics." Ceramics International **31**(1): 75-80.
- Richet, P. (2000). Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Belin.
- Richet, P. (2007). "Une brève histoire du verre." Verre **13**(3).
- Rodriguez-Mendoza, U. R., V. Lavin, et al. (2004). "Optical properties and site distribution of Cr³⁺ ions in alkali-disilicate glasses." Journal of Luminescence **106**: 77-90.
- Rodriguez-Mendoza, U. R., V. D. Rodriguez, et al. (1999). "Fano antiresonances of Cr³⁺ in alkaline disilicate glasses." Spectrochimica Acta Part A **55**: 1319-1322.
- Rossano, S. (1998). Environnement du fer ferreux dans les verres silicatés. Développements théoriques et approches spectroscopiques. Sciences des Matériaux. Paris, Paris 7. **thèse de doctorat**: 177.
- Rossman, G. R. (1988). "Optical spectroscopy." Reviews in Mineralogy and Geochemistry **18**(1): 207-254.
- Russel, C., R. kohl, et al. (1988). "Interaction between oxygen activity of Fe₂O₃ doped soda-lime-glass melts and physically dissolved oxygen." Glastechnische Berichte **61**: 209-213.
- Sawalha, M. F., J. L. Gardea-Torresdey, et al. (2005). "Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES." Microchemical Journal **81**: 122-132.
- Schreiber, H. D. (1977a). "On the nature of synthetic blue diopside crystals: the stabilization of tetravalent chromium." Am. Min. **62**: 522-527.
- Schreiber, H. D. (1977b). "Redox states of Ti, Zr, Hf, Cr, and Eu in basaltic magmas: An experimental study." Proc. Lunar Sci. Conf. 8th **2**: 1785-1807.
- Schreiber, H. D. and S. M. Andrews (1980). "Chromium in Synthetic Basalts: Understanding the Roles of Cr(iii) and of Cr(ii)." Lunar and Planetary Science **XI**: 997-999.
- Schreiber, H. D. and L. A. Haskin (1976). "Chromium in basalts: Experimental determination of redox states and partitioning among synthetic silicate phases." Proc. Lunar Sci. Conf. 7th: 1221-1259.
- Schreiber, H. D., B. K. Kochanowxki, et al. (1994). "Compositional dependance of redox equilibria in sodium silicate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **177**: 340-346.
- Shaffer, R. E., J. O. Cross, et al. (2001). "Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration." Analytica Chimica Acta **442**: 295-304.
- Sharonov, -. M. Y., A. B. Bykov, et al. (2004). "Spectroscopic study of transparent forsterite nanocrystalline glass-ceramics doped with chromium." J. Opt. Soc. Am. B **21**(11): 2046-2052.
- Sharonov, M. Y., A. B. Bykov, et al. (2007). "Spectroscopic study of chromium-doped transparent calcium germanate glass-ceramics." Optics Communications **275**(1): 123-128.
- Shelby, J. E. (1997). Introduction to glass science and technology. Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- Shulman, R. G., Y. Yafet, et al. (1976). "Observation and interpretation of x-ray absorption edges in iron compunds and proteins." Proc. Natl. Acad. Sci. USA **73**(5): 1384-1388.
- Smekal, A. G. (1951). "On the Structure of Glass." Journal of the Society of Glass Technology **35**.
- Smith, R. A. (1997). "History of the use of B₂O₃ in commercial glass." Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts: 313-322.

- Stålhandske, C. (2000). "The impact of refining agents on glass colour." Glasteknisk Tidskrift **55**(3): 65-71.
- Stegmaier, W. and A. Dietzel (1940a). "Die Bedeutung der Basizität von Glassenschmelzen und Versuche zu deren Messung." Glastechnische Berichte **18**(12): 353-392.
- Stegmaier, W. and A. Dietzel (1940b). "Die Bedeutung der Basizität von Glassenschmelzen und Versuche zu deren Messung." Glastechnische Berichte **18**(11): 297-308.
- Stern, E. A., P. Lf'v≈Ü≈°, et al. (1991). "Thermal vibration and melting from a local perspective." Physical Review B **43**(11): 8850.
- Sturge, M. D., H. J. Guggenheim, et al. (1970). "Antiresonance in the Optical Spectra of Transition-Metal Ions in Crystals." Phys. Rev. B **2**(7): 2459-2471.
- Sun, K. (1948). "A scale of acidity and basicity in glass." Glass industry **29**: 73-74.
- Taran, M. N., K. Langer, et al. (1994). "Optical Absorption Investigation of Cr³⁺ Ion-Bearing Minerals in the Temperature Range 77-797K." Phys Chem Minerals **21**(6): 360-372.
- Theo, B. K. (1986). EXAFS : Basic principles and data analysis. Berlin, Springer-Verlag.
- Thomas, V., G. Jose, et al. (2003). "Spectroscopic characterization of chromium in sol-gel derived silica." Materials Chemistry and Physics **77**(3): 826-830.
- Tilquin, J.-Y., P. Duveiller, et al. (1998). "Comparison between high temperature UV-visible spectroscopy and electrochemistry for the in situ study of redox equilibria in glass-forming melts." Journal of Non-Crystalline Solids **224**: 216-224.
- Tilquin, J. Y., P. Duveiller, et al. (1997). "Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation." Journal of Non-Crystalline Solids **211**(1-2): 95-104.
- Tischer, R. E. (1968). "Effect of Compression and Compositional Changes on the Nature of Chromium Sites in Simple Glasses." The Journal of Chemical Physics **48**(9): 4291-4299.
- Tischer, R. E. and H. G. Drickamer (1962). "Use of Pressure to Investigate Local Symmetry and Compressibility in Glass." The Journal of Chemical Physics **37**(7): 1554-1562.
- Toop, G. W. and C. S. Samis (1962). "Some new ionic concepts of silicate slags." Canadian Metallurgical Quarterly **1**(2): 129-152.
- Tröger, L., D. Arvanitis, et al. (1992). "Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure." Physical Review B **46**(6): 3283.
- Villain, O. (2005). Etude spectroscopique du chrome dans les verres. Paris, Université Paris 6. **rapport de stage de master 2**.
- Villain, O., G. Calas, et al. (2007). "XANES determination of chromium oxidation states in glasses: Comparison with optical absorption spectroscopy." Journal of the American Ceramic Society **90**(11): 3578-3581.
- Voda, M., J. García Solà, et al. (1994). "Fano antiresonances in the optical-absorption spectra of Cr³⁺-doped La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ crystals." Physical Review B **49**(6): 3755.
- Watanabe, S., T. Sasaki, et al. (2009). "First-principles calculation of ground and excited-state absorption spectra of ruby and alexandrite considering lattice relaxation." Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **79**(7): 075109-9.
- White, G. K. (1964). "Thermal expansion of silica at low temperatures." Cryogenics **4**(1): 2-7.
- White, G. K. (1975). "Thermal-Expansion of Vitreous Silica at Low-Temperatures." Physical Review Letters **34**(4): 204-205.
- White, G. K., J. A. Birch, et al. (1977). "Thermal properties of sodium silicate glasses at low temperatures." Journal of Non-Crystalline Solids **23**(1): 99-110.
- White, G. K., S. J. Collocott, et al. (1984). "Thermal-Expansion and Heat-Capacity of Vitreous B₂O₃." Physical Review B **29**(8): 4778-4781.

- Winterer, M. (1997). "XAFS: A data analysis program for materials science." Journal de Physique IV **7**(2): 243-244.
- Wong, J. and C. A. Angell (1976). Glass structure by spectroscopy. New York, Marcel Dekker, Inc.
- Wu, X., S. Huang, et al. (1996). "The temperature and excitation wavelength dependence of the luminescence from Cr⁴⁺ in MgCaBa aluminate glass." Journal of Non-Crystalline Solids **203**: 120-126.
- Wyckoff (1960). Crystal structures. New York, Interscience Publishers, Inc.
- Yamaga, M., B. Henderson, et al. (1991). "Line shape and lifetimes of Cr³⁺ luminescence in silicate glasses." Phys. Rev. B **44**(10): 4853-4861.
- Yamazaki, H. and S. Tanabe (2005). "Compositional Dependence of Fluorescence Spectra of Cr³⁺/Cr⁴⁺-Doped calcium Alumino-Silicate Glasses for Broadband Telecommunication." Japanese Journal of Applied Physics **44**: 5011-5013.
- Zachara, J. M., C. C. Ainsworth, et al. (2004). "Chromium Speciation and Mobility in a High Level Nuclear Waste Vadose Zone Plume." Geochimica et Cosmochimica Acta **68**(1): 13-30.
- Zachariasen, W. H. (1932). "The atomic arrangement in glass." J. Am. Chem. Soc. **54**(10): 3841-3851.
- Zarzycki, J. (1982). Les verres et l'état vitreux. Paris, Masson.

