



HAL
open science

Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge

Myrtille Hunault

► **To cite this version:**

Myrtille Hunault. Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066315 . tel-01137588

HAL Id: tel-01137588

<https://theses.hal.science/tel-01137588>

Submitted on 31 Mar 2015

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de physique et chimie des matériaux – ED 397

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie – UMR 7590

Rôle des éléments de transition (Co, Cu)
dans la coloration des verres
Application aux vitraux du Moyen Age

Thèse de doctorat présentée par :

Myrtille HUNAULT

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Composition du jury :

MMmes	Valérie Briois	Rapporteur
	Isabelle Pallot-Frossard	Examineur
MM.	Lionel Montagne	Rapporteur
	Georges Calas	Directeur de thèse
	Michel Hérold	Directeur de thèse
	Richard K. Brow	Examineur
	Didier Gourier	Examineur
	Philippe Walter	Examineur

Mais comment fusionner les classements, fondre les frontières, réunir ensemble les pages déjà découpées au format, superposer les plans de l'université, unifier les amphes, empiler vingt départements [...]?

[...]écoutons de Boucicaut l'intuition sérendipitine, que tous les magasins pratiquent depuis, bouleversons le classement des sciences, plaçons le département de physique à côté de la philosophie, la linguistique en face des mathématiques, la chimie avec l'écologie. Taillons même dans le détail, hachons ces contenus menu, pour que tel chercheur, devant sa porte, en rencontre un autre, issu d'un ciel étrange et parlant une autre langue.

Michel Serres, *Petite Poucette*, 2012

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des relations entre structure et propriétés des verres. La coloration des verres par les métaux de transition en est une des plus belles illustrations et sa compréhension constitue une étape fondamentale de l'étude des vitraux du Moyen Âge. L'opportunité unique de la dépose des vitraux du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris a permis d'appliquer la démarche multidisciplinaire développée dans cette thèse pour comprendre la coloration des verres. En s'intéressant au cas des verres bleus colorés par Co^{2+} , ce travail a nécessité une démarche s'appuyant sur la spectroscopie fondamentale en combinant des méthodes expérimentales (XANES et EXAFS au seuil K du cobalt et spectroscopie d'absorption optique) et théorique (calculs multiélectroniques dans l'approche en champ de ligand des pré-seuils K), pour mieux comprendre l'environnement local du Co^{2+} dans les verres ainsi que la signature spectroscopique de Co^{2+} dans des sites exotiques. L'influence de la symétrie locale (O_h , T_d , C_{4v} et D_{3h}) du site de Co^{2+} sur l'hybridation $p-d$ et sa signature spectroscopique a été montrée grâce à des références cristallines. Les espèces penta-coordonnées ont été identifiées dans des verres modèles, nous permettant de proposer plusieurs modèles structuraux impliquant des espèces Co de coordinence 4, 5 et 6 dans le cadre des verres de borate alcalin et de coordinence 4 et 5 pour les verres de silicate. Les proportions relatives de ses espèces sont contrôlées par les capacités de compensation de charge des cations du verre. Les deux principales nuances de bleu des verres du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris sont dues à Co^{2+} et Fe^{2+} tandis que le cuivre, également présent, est majoritairement monovalent et incolore, preuve des conditions réductrices de fabrication des verres de cette époque.

Mots clés

couleur, cobalt, vitraux, silicates, borates, spectroscopie optique, EXAFS, XANES

Abstract

This thesis is part of the general framework of the study of structure-properties relationships in glasses. Understanding the coloring properties of transition metal ions in glass is an essential step in the study of Middle Age stained glass windows. The restauration work of the 13th century stained glass windows of the Holly Chapel of Paris provided a unique opportunity of apply the multidisciplinary approach of the question of glass color.

In the particular case of blue glasses colored by Co^{2+} , this study relied on a fondamental approach based on experimental (optical absorption, K-edge XANES and EXAFS spectroscopies) and theoretical tools (ligand field multiplet calculations of the pre-edge), to understand the local environment of Co^{2+} in glasses and the spectroscopic signature of Co^{2+} in unusual sites.

The influence of the point group symmetry of Co site on the *p-d* hybridization and Co^{2+} spectroscopic signature was defined by comparison with crystalline references. Five-fold coordinated species have been identified in model glasses of simplified composition. This provided structural models based on ^{IV}Co , ^VCo and ^{IV}Co species for borate glasses and ^{IV}Co and ^VCo species for silicate glasses, which are controled by the charge compensating properties of the glass cations.

Eventually, two main shades of blue have been identified in the 13th century glasses from the Holly Chapel of Paris, attributed to Co^{2+} and Fe^{2+} , while, copper although present, mainly occurs as colorless Cu^+ , as a proof of reducing melting conditions. This provides first insights into the Middle Age glass manufacturing process.

Key words

color, cobalt, stained-glass, silicates, borates, optical spectroscopy, EXAFS, XANES

Table des matières

I	Comprendre la coloration par Co^{2+} : de la relation structure-propriétés spectroscopiques	23
1	Introduction : physico-chimie de la couleur	25
1.1	La coloration par les métaux de transition	25
1.2	Colorimétrie	26
1.2.1	Mesure de la couleur	26
1.2.2	Coordonnées colorimétriques	28
1.3	Spectroscopie optique	30
1.3.1	Causes de la couleur	30
1.3.2	Théorie du champ cristallin	31
1.3.3	Intensité des transitions électroniques	36
1.4	Conclusion	37
2	Méthodes expérimentales	39
2.1	Spectroscopie optique	39
2.1.1	Principe	39
2.1.2	Mise en œuvre expérimentale	39
2.2	Mise au point d'un spectromètre optique transportable	41
2.2.1	Conception du spectromètre transportable	41
2.2.2	Montage optique	43
2.2.3	Validation de la méthode	45
2.2.4	Conclusion et perspectives de développement	49
2.3	Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	50
2.3.1	Principe	50
2.3.2	Mise en oeuvre expérimentale	52
2.3.3	Traitement des données	53

2.4	Spectroscopie d'émission des rayons X	53
2.4.1	Principe	53
2.4.2	Mise en oeuvre expérimentale	55
2.5	Protocoles de synthèse	56
2.5.1	Synthèse de références cristallines par voie humide	56
2.5.2	Synthèse de verres modèles	57
2.5.3	Autres échantillons	58
3	Structure locale et couleur : exemple des minéraux	59
3.1	O_h vs T_d : l'exemple des spinelles	60
3.1.1	Caractérisation par spectroscopie optique	61
3.1.2	Caractérisation par spectroscopie XANES	62
3.2	Caractérisation spectroscopique du ^VCo dans les phosphates	63
3.2.1	Résumé étendu de la publication	64
3.2.2	Publication	66
3.3	Interprétation multiélectronique de la signature spectroscopique des ions $3d$	74
3.3.1	Section efficace d'absorption	74
3.3.2	Termes de l'hamiltonien multiélectronique	75
3.3.3	Principe du calcul	76
3.3.4	Utilisation de la théorie des subductions	78
3.3.5	Étapes du calcul multiélectronique incluant l'hybridation $p-d$ avec le programme TT-Multiplets	84
3.4	^VCo vs $^{IV}\text{Co} + ^{VI}\text{Co}$	87
3.4.1	Symétries O_h et T_d	88
3.4.2	Symétries C_{4v} et D_{3h}	90
3.5	Conclusion	93
II	Spéciation du Co^{2+} dans les verres d'oxydes	95
4	Spéciation de Co^{2+} dans les verres de borate	97
4.1	Spéciation du Co^{2+} dans les verres boratés	99
4.1.1	Résumé étendu des deux articles	99
4.1.2	Manuscrit (partie I) soumis	103

4.1.3	Manuscrit (partie II) en préparation	111
4.2	Relation avec la matrice vitreuse : l'apport de la spectroscopie d'émission X	125
4.2.1	Évolution des spectres XES au seuil K du Co en fonction de la composition des verres	125
4.2.2	Perspectives : calcul des spectres XES $3p-1s$ par méthode DFT.	127
4.3	Conclusion : Co^{2+} une sonde de la structure des verres boratés ? . . .	129
5	Spéciation de Co^{2+} dans les verres de silicate	131
5.1	Mise en évidence d'un ordre local dans les verres de silicate	132
5.1.1	Résumé étendu de la publication	133
5.1.2	Publication	134
5.2	Verres binaires alcalin-silicates	138
5.2.1	Résultats et interprétations	138
5.2.2	Bilan : Spéciation de Co^{2+} dans les verres de silicate alcalin .	143
5.3	Relation entre composition et spéciation de Co^{2+}	144
5.3.1	Influence des ions calcium	144
5.3.2	Comparaison avec le verre d'albite	147
5.4	Rôle des alcalins dans la spéciation de Co^{2+}	149
5.5	Conclusion : Co^{2+} sonde de la structure des verres	150
6	La coloration bleue des verres de vitraux	153
6.1	Présentation du corpus d'échantillons analysés	154
6.1.1	Provenance des verres	154
6.1.2	Composition chimique des verres	156
6.2	Influence de la composition de la matrice vitreuse : Co^{2+} sonde chimique	157
6.2.1	Signature optique de Co^{2+} dans les verres anciens	157
6.2.2	Relation composition-propriétés optiques dans les verres anciens	159
6.2.3	Conclusion	162
6.3	Analyse de la couleur bleue des verres	162
6.3.1	Identification des colorants par spectroscopie optique	164
6.3.2	Étude colorimétrique	167
6.3.3	Conclusion	170
6.4	État d'oxydation des espèces colorantes (Fe, Cu, Mn) : marqueurs des conditions de fabrication des verres	171

6.4.1	Comparaison avec les verres refondus	171
6.4.2	Analyse micro-XANES au seuil <i>K</i> des trois éléments Fe, Cu et Mn	172
6.4.3	Influence de la re-fusion sur la couleur	176
6.4.4	Discussion : relation entre chimie du verre et équilibre redox .	178
6.5	Conclusion	180

III Application à l'étude de la couleur bleue des vitraux du Moyen Âge 183

7 Histoire et physico-chimie de la couleur des vitraux du Moyen Âge 185

7.1	Qu'est-ce qu'un vitrail ?	185
7.2	La couleur des vitraux : enjeux historiques	186
7.2.1	La couleur dans l'art du vitrail au Moyen Âge	186
7.2.2	Enjeux technologiques	187
7.2.3	Ce que nous enseignent les textes anciens	187
7.3	La fabrication des vitraux	188
7.3.1	Composition des verres au Moyen Âge	189
7.3.2	Étapes de fabrication du verre	189
7.3.3	Les fours : données archéologiques	191
7.3.4	Étapes de fabrication du vitrail	192
7.3.5	Colorants : principaux colorants des verres bleus aux XII ^e - XIII ^e siècles	193
7.3.6	Équilibres redox des verres historiques	195
7.4	État de l'art des études physico-chimiques sur les vitraux	195
7.4.1	Spectroscopie optique	195
7.4.2	Techniques modernes : avantages et limites.	197
7.5	Élaboration d'une nouvelle méthodologie	197
7.6	Conclusion	198

8 Les verres bleus du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris 201

8.1	La Sainte-Chapelle de Paris	201
8.1.1	Contexte de l'étude	201
8.1.2	Intérêt historique	203

8.1.3	Critique d'authenticité des panneaux choisis	204
8.2	Étude des verres bleus	207
8.2.1	Composition chimique des verres bleus anciens	207
8.2.2	Analyse colorimétrique des verres bleus	212
8.2.3	Analyse spectroscopique des verres bleus du XIII ^e siècle	214
8.2.4	Distinction entre verres anciens et verres de restaurations	216
8.3	Conclusion et perspectives	217
Conclusion générale		219
A Compléments relatifs à la théorie des subductions		225
A.1	Règles de branchements pour les subductions	225
A.2	Expression de l'hamiltonien d'hybridation en symétrie C_{4v}	228
A.3	Calcul des relations entre les paramètres de champ cristallin en symétrie D_{3h}	231
B Analyses de composition chimique		237
B.1	Composition chimique des verres de silicate du chapitre 4	237
B.2	Composition chimique des verres des corpus-13, -16, et -20	238
B.3	Analyses PIXE-PIGE à AGLAE	240
B.3.1	Principe de l'analyse PIXE	240
B.3.2	Principe de l'analyse PIGE	240
B.3.3	Principe de l'analyse RBS	240
B.3.4	Conditions expérimentales d'analyses à AGLAE et traitement des données	240
B.4	Composition massique des verres bleus et blancs de la Sainte-Chapelle de Paris	241

Avertissement

Dans ce manuscrit, la notation anglaise a été adoptée pour les valeurs numériques : un point (et non une virgule) sépare donc les décimales. Les distances interatomiques intervenant dans cette thèse sont données en Angström : bien que cette unité n'appartienne pas au système international, son usage est largement répandu. Les énergies sont données en eV, les angles en degrés et les températures en degrés Celsius.

La bibliographie est classée par ordre alphabétique d'auteurs. Elle ne comprend pas les références citées dans les articles. La majeure partie de ce manuscrit est rédigée en français. Il comporte néanmoins certaines termes anglais :

- dans le corps du texte, les termes anglophones seront présentés en italique et définis
- toutes les compositions massiques sont données en pourcentage de masse qui sera noté systématiquement avec la notation anglaise : « wt% ».
- dans les figures, les légendes des graphiques présentés dans cette thèse sont toutes données en anglais.

Introduction générale

De toutes les couleurs de la gamme chromatique, le bleu est sans doute la couleur dont la nuance a été l'objet de la fascination la plus partagée. L'importance de son rôle symbolique dans l'histoire des civilisations, et pas seulement dans celle de l'Occident, ainsi que sa présence esthétique dans la palette des artistes du ciel au vêtement, du vêtement au pigment dans les œuvres les plus contemporaines, en est la preuve la plus éclatante. Dans l'art du vitrail, les verres bleus sont sans doute ceux qui ont suscité le plus d'enthousiasme, notamment avec l'engouement pour l'époque médiévale lors du Romantisme du XIX^e siècle. Ainsi naquit le fameux mythe du « bleu de Chartres », en référence aux verres bleu clair, de composition originale, survivants de l'incendie de 1194 de la cathédrale. M. Pastoureau commence son livre dédié à cette couleur mythique en soulignant que « la couleur n'est pas tant un phénomène naturel qu'une construction culturelle complexe, rebelle à toute généralisation, sinon à toute analyse » [Pastoureau, 2002]. En se situant précisément là où M. Pastoureau choisit de fixer les bornes de son étude, soit la question du phénomène physique coloré, cette thèse a pour objet l'étude de la coloration des verres d'oxydes par les métaux de transition, en particulier le cobalt, dans le but de mieux comprendre la couleur des verres bleus des vitraux du Moyen Âge.

Trois mille ans avant notre ère, apparaissent les premières perles de verre, opaques car mal vitrifiées. Depuis l'Antiquité, les métaux de transition sont employés comme colorants dans les arts du feu et notamment la fabrication d'objets en verre et des émaux. La palette des verres colorés s'étoffe au cours des siècles parallèlement à l'amélioration de la transparence du verre et du développement des techniques de mise en forme. L'apparition du soufflage du verre permet alors le développement du verre plat et ainsi de la vitrerie. Aujourd'hui encore, les propriétés colorantes des éléments de transition présentent des enjeux cruciaux pour l'industrie verrière.

Les vitraux sont l'une des plus belles illustrations de la gamme de couleurs attei-

gnable en modulant les conditions de fabrication du verre. La richesse des couleurs et des possibilités de peinture et d'assemblage des pièces de verre pour former des panneaux a élevé le travail du peintre verrier au rang d'art. Parce que l'étude de la couleur est sujette aux biais de la subjectivité de son évaluation, à la restriction des opportunités d'analyse, et à la complexité des phénomènes physiques qui la créent, son développement est resté limité jusqu'à nos jours. Or, la question de la couleur est à la fois cruciale pour l'histoire de l'art et pour les sciences des matériaux. Dans le cadre de l'étude d'objets du patrimoine, cette double approche doit être menée, l'une répondant aux questions qui dépassent l'expertise de l'autre.

Un monument clef de l'art du vitrail gothique est sans doute la Sainte-Chapelle de Paris, dont les verrières de la nef datant du XIII^e siècle bénéficiaient d'une campagne de restauration au moment de cette thèse. Le développement d'un instrument transportable au cours de cette thèse de spectroscopie d'absorption optique aura permis d'analyser pour la première fois la palette des verres bleus de cet édifice.

L'interprétation physico-chimique de la couleur des vitraux nécessite au préalable la compréhension du phénomène de coloration du verre par les métaux de transition et par là, de la relation étroite entre composition, structure et propriétés du verre. Nous nous intéresserons ici au cas particulier du cobalt qui donne aux verres silicatés cette fameuse intense couleur bleue [Bamford, 1977]. Cette coloration est attribuée à la présence de Co^{2+} tétra-coordonné, mais la spéciation du cobalt dans les verres semble plus complexe. Notamment, la présence d'espèces optiquement « silencieuses » peut ne pas modifier la nature de la couleur mais en revanche influence l'intensité de cette absorption. De ce point de vue, il peut être judicieux de combiner spectroscopie d'absorption optique et spectroscopie d'absorption des rayons X pour corrélérer les informations structurales sur l'environnement de ces éléments de transition avec certaines de leurs propriétés fonctionnelles. Ces méthodes ont déjà été employées avec succès pour prouver la subtilité de la spéciation dans les verres d'autres ions de transition tels que Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ou encore Ti^{4+} . Dans ces trois cas, il a été montré que ces éléments occupent des sites de coordinence quatre et/ou cinq dans les verres silicatés selon la nature des composants du verre [Cormier *et al.*, 2001b]. Ainsi, mieux comprendre la spéciation des éléments de transition nous renseigne sur le rôle des autres cations et les propriétés structurales du verre.

Afin de pouvoir déduire des informations structurales de l'analyse spectroscopique, il est nécessaire de maîtriser au préalable la relation entre structure du maté-

riau et propriétés spectroscopiques. Les composés cristallins, dont nous connaissons la structure, sont d'excellentes références. Les signatures spectroscopiques liées à des sites tétraédriques et octaédriques sont bien connues et ont fait l'objet de nombreuses études [Burns, 1993]. En revanche les propriétés spectroscopiques liées à des coordinences plus exotiques, telles que les sites penta-coordonnés sont moins bien connues. En particulier dans le cas du cobalt, la structure électronique et la signature spectroscopique sont très sensibles à la géométrie et la chimie du site de coordination [Sacconi, 1965].

Le calcul des structures électroniques et des spectres est un complément fondamental à la compréhension de la relation structure-propriétés. Dans le cas des éléments de transition de la première série, les états $3d$ sont largement influencés par la géométrie locale du site. Ainsi en sondant ces états, les méthodes spectroscopiques permettent d'obtenir des informations sur la structure locale de l'ion absorbeur. L'approche multiélectronique en champ de ligand permet d'interpréter l'effet de la symétrie locale de l'ion de transition sur sa structure électronique. Bien que le calcul des spectres d'absorption optique des ions $3d$ soit aujourd'hui encore très fortement limité, le calcul de la structure électronique de l'état fondamental et le calcul des spectres de seuil K sont possibles. L'emploi de cette méthode pour comparer l'influence des différentes symétries doit donc fournir des indications pour bien maîtriser l'interprétation des spectres du Co^{2+} dans les différents composés cristallins et les verres.

Ce travail de thèse est présenté ici en trois temps.

La première partie introduit le contexte général de la réflexion menée tout au long de cette thèse. Y sont présentés outils expérimentaux et théoriques permettant de mieux comprendre le phénomène de coloration par Co^{2+} .

Le premier chapitre décrit le phénomène de la coloration par les éléments de transition, les questions fondamentales qu'elle pose et les outils dont nous disposons pour y répondre. Le premier enjeu de l'étude de la couleur est son évaluation. La colorimétrie est l'outil par excellence permettant une quantification de la couleur et je présente son principe. Par la suite, je décris comment la coloration, propriété de la matière, est intimement liée à la structure et à la composition chimique. La spectroscopie (absorption X, notamment dans la région du pré-seuil, mais aussi EXAFS et absorption UV-visible-proche IR) est l'outil clef qui nous permet de sonder les

relations structure-propriétés. Je détaille son interprétation dans le cadre de la théorie des multiplets dans l'approche en champ de ligand.

Le chapitre 2 décrit les méthodes expérimentales employées au cours de ce travail de thèse. Je présente notamment la conception du spectromètre optique transportable développé au cours de cette thèse pour l'étude des vitraux. Les protocoles de synthèse des échantillons de référence, composés cristallins et verres de composition simplifiée, sont décrits.

Le chapitre 3 concerne l'étude spectroscopique de la spéciation du Co^{2+} dans des composés cristallins qui constitue le point de départ de la compréhension des relations structure-propriétés. Je commence par la comparaison entre différents spinelles illustrant les signatures typiques des géométries tétraédriques et octaédriques puis je m'intéresse aux géométries penta-coordonnées plus distordues avec le cas d'une série de composés phosphatés. Ce dernier aspect est décrit en détail dans la publication dans la revue *Spectrochimica Acta Part B*, dont il fait l'objet. Je termine par l'interprétation de l'influence de la géométrie sur la signature structure électronique du Co^{2+} grâce aux calculs multiélectroniques dans l'approche en champ de ligand.

La deuxième partie présente les résultats de l'étude de verres modèles grâce aux outils et aux composés de référence décrits dans la première partie.

Le chapitre 4 concerne le travail préliminaire sur la spéciation du Co^{2+} dans les verres de borate et présente les résultats de l'approche couplée entre spectroscopie d'absorption optique et spectroscopie d'absorption X. Les résultats, décrits en détail dans deux articles soumis au *Journal of Non-Crystalline Solids*, donnent pour la première fois une description colorimétrique des changements de couleur drastiques observés, et proposent une actualisation de l'interprétation faite jusqu'à présent de la spéciation du Co^{2+} dans ce type de verre et une interprétation de la relation entre Co^{2+} et la matrice vitreuse. Enfin, l'emploi de la spectroscopie d'émission X offre une ouverture originale pour sonder la nature des seconds voisins du cobalt.

Le chapitre 5 nous plonge dans le domaine des verres silicatés bleus en s'intéressant en particulier à l'influence subtile de la nature des alcalins et à

l'influence des alcalino-terreux sur la spéciation du Co^{2+} . L'étude par spectroscopie optique, EXAFS et XANES de la spéciation du cobalt confirme l'existence d'un ordre local modulé par la nature des cations en présence. Ces résultats sont présentés en détail dans la publication dans le *Journal of American Ceramic Society* dont ils ont fait l'objet.

Le chapitre 6 a pour objectif de franchir le dernier pas qui nous sépare de l'étude des verres historiques en s'intéressant à des des verres historiques, au travers de l'étude de verres bleus provenant de verrières du Moyen Âge et de matériaux contemporains utilisés en restauration. L'influence de la composition complexe des matrices vitreuses sur la signature spectroscopique du cobalt et la couleur est présentée. Je détaille ensuite le rôle des autres éléments de transition dans la coloration. Ces éléments (Fe, Cu, Mn), peuvent être présents sous différents états d'oxydation et sont ainsi sensibles aux conditions de fabrication des verres. Je présente ainsi l'étude de verres du XIII^e siècle par spectroscopie XANES aux seuils K des trois éléments Fe, Cu et Mn, mettant en évidence les conditions de fabrication réductrices de ces verres.

La troisième partie concerne l'étude de la coloration des verres bleus des vitraux dans un contexte historique.

Le chapitre 7 présente la méthodologie transdisciplinaire mise en œuvre pour l'étude des vitraux. J'explique ici comment physico-chimie et histoire de l'art sont impliquées de façon complémentaire dans l'étude de la couleur des vitraux de Moyen Âge. Après avoir décrit l'objet de cette partie, le vitrail, je synthétise l'état de l'art en matière d'étude de la couleur des vitraux et présente la méthodologie mise au point dans le travail collaboratif avec les équipes du Centre André Chastel et du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

Le chapitre 8 termine ce manuscrit par l'étude consacrée aux vitraux du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris. Je présente conjointement les résultats des analyses de composition chimique des verres bleus des baies 107, 109, 111 et 113 et les résultats des premières mesures de spectroscopie optique réalisées avec le spectromètre transportable sur des panneaux des baies 111 et 113. Ceci a permis de définir la gamme des nuances employées, et la nature des colorants utilisés par les verriers. Cela ouvre également

la voie pour une meilleure compréhension de la technologie verrière au Moyen Âge.

Première partie

Comprendre la coloration par Co^{2+} :
de la relation structure-propriétés
spectroscopiques

1

Introduction : physico-chimie de la couleur

Le travail présenté dans cette thèse s'articule autour de la question centrale de la coloration par les ions de transition et en particulier par Co^{2+} . Ce premier chapitre se veut introduire les outils fondamentaux permettant de comprendre le phénomène de coloration qui seront employés de manière récurrente tout au long de cette thèse.

Dans un premier temps, je commence par présenter un aperçu des propriétés colorantes du cobalt avant d'introduire l'outil clef de la description de la couleur : la colorimétrie. Ceci me conduit à introduire la spectroscopie optique, méthode d'analyse de prédilection dans ce travail sur la coloration par les éléments de transition. Je présenterai ensuite l'interprétation des spectres d'absorption optique dans le cadre de la théorie du champ de ligand sur l'exemple de deux cas d'école : Co^{2+} en site tétraédrique et Co^{2+} en symétrie octaédrique.

1.1 La coloration par les métaux de transition

La coloration par les ions de transitions, est notamment due à l'absorption de la lumière dans le domaine du visible lors de transitions électroniques entre les niveaux $3d$ de ces éléments. Ces transitions, et donc la couleur, dépendent de la nature de l'ion (numéro atomique Z), du nombre d'électrons $3d$ (degré d'oxydation), de la géométrie locale du site de l'ion (champ cristallin) et de la chimie du solide dans lequel l'ion est inséré.

Ici, nous nous intéressons au cas particulier du Co^{2+} , ion de transition avec 7

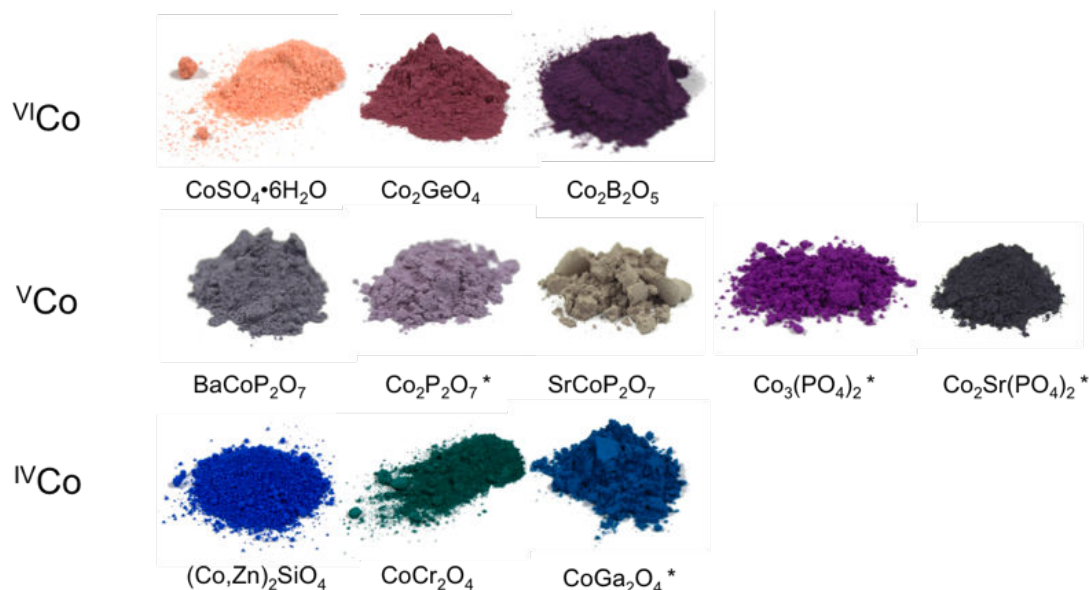


FIGURE 1.1 – Composés colorés par Co^{2+} classés selon la coordinence du site responsable de la couleur. (* indique les composés dans lesquels le cobalt est aussi présent dans un autre site de coordinence différente.)

électrons $3d$ ($3d^7$). La figure 1.1 montre la grande variabilité de couleurs que peut donner Co^{2+} selon la géométrie du site dans lequel il est inclus. Cette variabilité de nuances et d'intensités de couleur est due à la sensibilité particulière des niveaux d'énergie du Co^{2+} à la structure dans laquelle il se trouve.

1.2 Colorimétrie

La description et la comparaison des couleurs basées sur l'observation à l'œil humain sont limitées par notre subjectivité. Afin de pallier cela, la colorimétrie (mesure de la couleur) a été développée et fournit des outils objectifs de quantification de la couleur. Cette section présente ces outils.

1.2.1 Mesure de la couleur

La sensation de la couleur d'un objet résulte de la présence simultanée de trois éléments : l'illuminant, l'objet, et l'observateur. Ces trois paramètres influencent la couleur finale perçue. La construction d'un outil de quantification de la couleur commence donc par la définition de standards afin de permettre la mesure de la

couleur dans des conditions reproductibles et comparables. La CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) est l'organisation responsable de la publication des illuminants et observateurs standards¹.

Définition d'un illuminant standard

L'illuminant éclaire l'objet par un rayonnement électromagnétique dans la gamme du visible. Ce rayonnement est caractérisé par son spectre et impacte la couleur observée. Ainsi un objet apparaissant rouge en lumière blanche, paraîtra noir s'il n'est éclairé que par une lumière verte. Il est donc nécessaire de définir un illuminant de référence pour simuler l'observation de l'objet dans des conditions standards. La CIE définit plusieurs illuminants labellisés par une lettre et un nombre, correspondant à des conditions d'éclairage différentes. Les illuminants A, B et C représentent respectivement la lumière d'une lampe à incandescence, la lumière directe du soleil, et l'éclairage moyen de la lumière du jour. L'illuminant D représente les différentes phases de l'éclairage du jour et l'illuminant E est l'illuminant d'énergie égale, tandis que l'illuminant F représente diverses lampes fluorescentes de compositions variées.

Dans tous les calculs de coordonnées colorimétriques qui suivront, nous utilisons l'illuminant D65² présenté dans la figure 1.2, qui représente la lumière du jour à midi.

Définition d'un observateur standard

L'observateur détecte le rayonnement réfléchi ou transmis par l'objet. Dans le but de modéliser la sensation de couleur, cet observateur est généralement construit de manière à reproduire la sensibilité de l'œil humain. La détection de la lumière par l'œil est faite au niveau de la rétine par des cellules photosensibles : les bâtonnets et les cônes. Ce sont ces derniers qui rendent compte de la couleur. Il en existe trois sortes qui se distinguent par leur sensibilité spectrale comme montré sur la figure 1.3 (gauche). Ainsi, la répartition, les proportions relatives de ces cônes ou encore certaines pathologies, peuvent influencer la façon dont les nuances de couleur

1. Les observateurs et les illuminants standards sont publiés dans les standards ISO 11664-X :2012(E), X = 1-5

2. Les données de ce standard sont disponibles sur le site web de la CIE : <http://www.cie.co.at/index.php/>

sont perçues. Il est donc aussi nécessaire de définir un observateur standard. La CIE a défini l'observateur standard 1931, composé de trois fonctions colorimétriques définies entre 380 nm et 780 nm (par pas de 5 nm)³. Ces fonctions sont construites de telles sortes à imiter la sensibilité de l'œil humain. Ces fonctions sont illustrées dans la figure 1.3 (droite).

1.2.2 Coordonnées colorimétriques

Calcul des composantes tristimulus

Soit $I(\lambda)$ le spectre optique détecté par l'observateur (ici notre observateur est un spectromètre). Soient X, Y et Z les composantes de chaque fonction colorimétrique dans le spectre analysé, définies par :

$$\begin{aligned} X &= \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (1.1)$$

Ces grandeurs sont difficilement exploitables directement ; posons x et y telles que :

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Le triplet xyY est ainsi utilisé pour représenter une couleur sur le diagramme de chromaticité dit « en fer à cheval ».

Diagramme de chromaticité

Le diagramme en fer à cheval présenté dans la figure 1.4 (gauche), contient toutes les couleurs pour une luminosité donnée (une valeur de Y). C'est pour cela qu'il ne

3. voir note 2

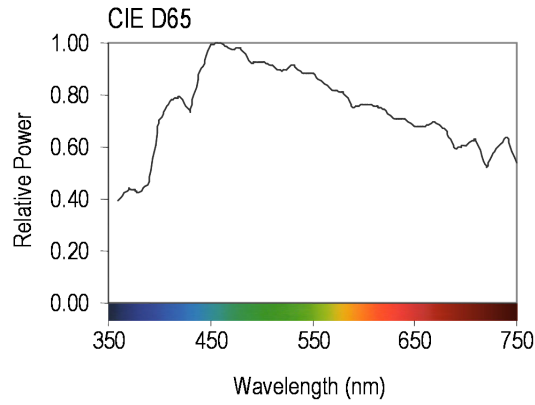


FIGURE 1.2 – Illuminant D65 tel que définit par la CIE.

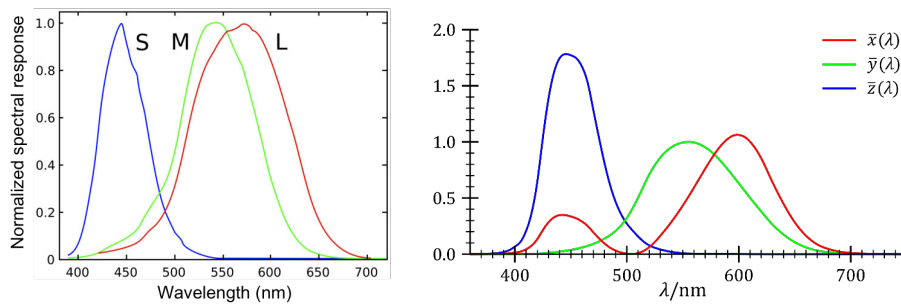


FIGURE 1.3 – (gauche) Sensibilité spectrale des cônes de l’œil humain. (droite) Fonctions colorimétriques telles que définies par l’observateur standard 1931.

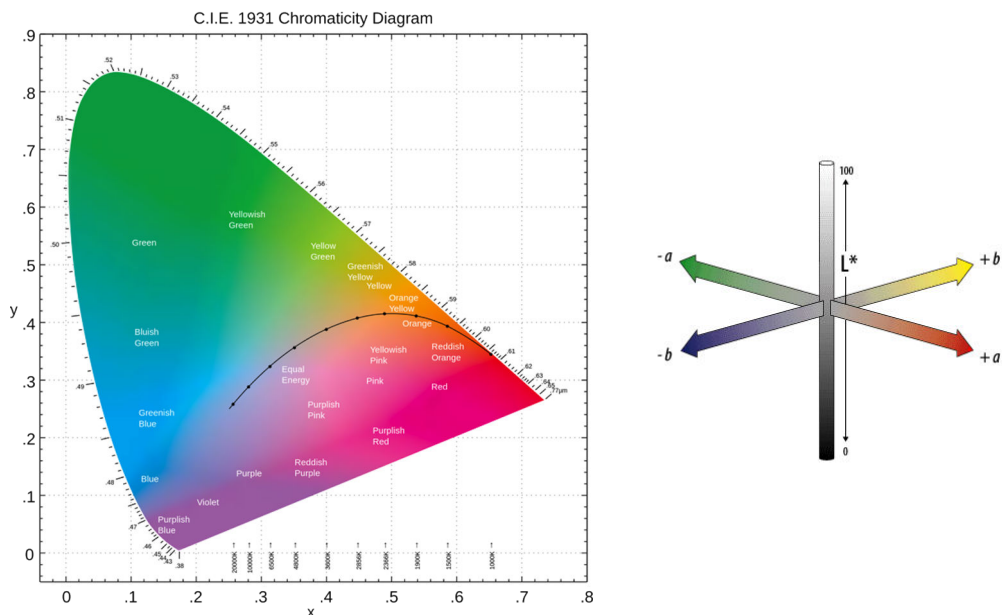


FIGURE 1.4 – (gauche) Diagramme de chromaticité xyY. (droite) Coordonnées CIE $L^*a^*b^*$.

contient ni le noir ni les gris. Au centre se trouve le « point blanc » relatif à l'illuminant utilisé. Le pour-tour du diagramme correspond aux couleurs pures ou saturées : c'est à dire qu'elles ne contiennent qu'une seule longueur d'onde. Nous retrouvons donc toutes les couleurs du spectre de décomposition de la lumière blanche sur l'arc extérieur diagramme de chromaticité. Les deux extrêmes sont reliées par la « ligne des pourpres » qui ne correspond pas à des longueurs d'ondes pures du spectre visible.

Système $L^*a^*b^*$

Afin de pouvoir décrire de manière plus uniforme les différences entre les couleurs, l'espace de couleur CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) a été créé à partir des trois grandeurs tristimulus X , Y et Z et ces coordonnées sont définies par :

$$\begin{aligned}
 L^* &= \begin{cases} 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - 16 & \text{if } \frac{Y}{Y_n} > 0.008856 \\ 903.3\left(\frac{Y}{Y_n}\right) & \text{if } \frac{Y}{Y_n} \leq 0.008856 \end{cases} \\
 a^* &= 500 \times (f(X/X_n) - f(Y/Y_n)) \\
 b^* &= 200 \times (f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n))
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

où X_n , Y_n et Z_n sont les valeurs du tristimulus pour l'illuminant utilisé. Cela correspond au point blanc du diagramme de chromaticité.

1.3 Spectroscopie optique

La spectroscopie optique permet d'analyser le spectre de la lumière transmise ou réfléchiée par un objet coloré et de pouvoir ainsi calculer les coordonnées colorimétriques mais aussi comprendre l'origine physique de la couleur.

1.3.1 Causes de la couleur

Nous avons vu sur la figure 1.1 que Co^{2+} peut donner de nombreuses couleurs. Je propose dans cette section de nous intéresser à deux couleurs en particulier et à leur cause physique. Co^{2+} est souvent associé à une intense couleur bleue foncée comme par exemple dans le cas des verres silicatés ou encore de composés cristallins tels que CoZnSiO_4 (structure willemite). En revanche, lorsque l'on dissout par exemple du

sulfate de cobalt en une solution aqueuse, celle-ci prend une teinte rose pâle. Cette différence de couleur s'explique par le spectre optique de chacun de ces composés présenté dans la figure 1.5.

On constate que CoZnSiO_4 absorbe les longueurs d'ondes comprises entre 700 et 500 nm, et transmet les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm, ce qui correspond aux longueurs d'onde des bleus et explique la couleur observée. Ceci est en accord avec le résultat du calcul des coordonnées chromatiques présenté dans la figure 1.6.

La solution de cobalt hexahydrate présente quant à elle une bande d'absorption dans le domaine visible décalée vers les hautes énergies, (c'est-à-dire les basses longueurs d'onde), et transmet les longueurs d'onde supérieures à 550 nm, ce qui correspond aux rouges. D'où la couleur rouge observée et indiquée sur le diagramme de chromaticité.

Les deux couleurs n'ont pas les mêmes intensités ce qui est traduit par la valeur de L^* plus faible pour le bleu que pour le rose.

L'interprétation de la position en énergie des bandes d'absorption et de l'intensité des transitions optiques peut être faite au moyen de la théorie des multiplets dans l'approche en champ de ligand qui permet de décrire les transitions électroniques dans les systèmes d'électrons $3d$.

1.3.2 Théorie du champ cristallin

Dans les années 30 par Bethe et Van Vleck [Bethe, 1929, Finkelstein & Vleck, 1940] développent la théorie du champ cristallin pour décrire la levée de dégénérescence des états électroniques d'un atome soumis au champ électrique des atomes voisins dans un cristal. Cette théorie a été appliquée à l'interprétation des niveaux d'énergie sondés par la spectroscopie d'absorption optique, mais ne décrit pas la liaison chimique. Par la suite, à partir des années 1940, cette théorie est appliquées aux complexes d'ions par Hartmann, Orgel, puis Ballhausen et Jørgensen [Bjerrum *et al.*, 1954, Ballhausen & Jørgensen, 1955]. Dans les mêmes années, Tanabe et Sugano [Tanabe & Sugano, 1954] furent les premiers à obtenir des calculs quantitatifs des niveaux d'énergies des ions de transition en utilisant les paramètres de Racah [Racah, 1943] pour décrire la covalence. La théorie des multiplets en champ de ligand (*Ligand Field Multiplet theory*, LFM) est née. Par la suite, je ferai l'amalgame entre théorie du champ cristallin et théorie des multiplets en champ de ligand.

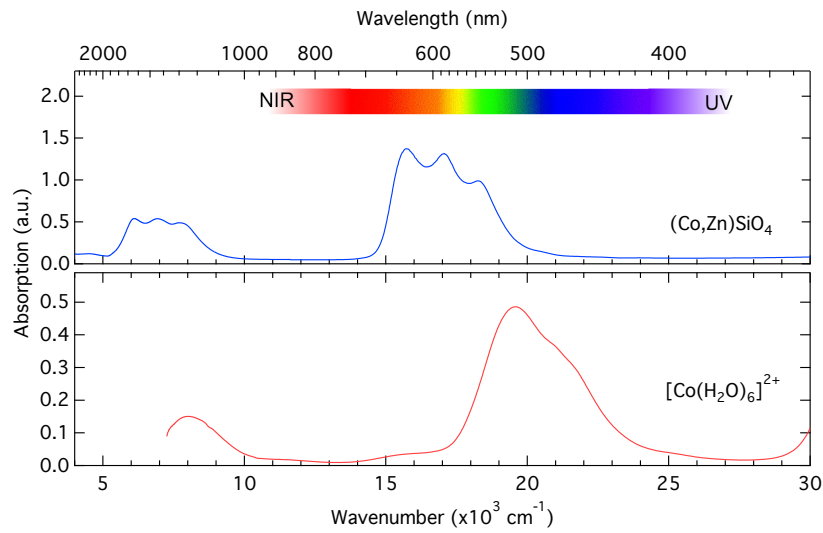


FIGURE 1.5 – Spectres optiques de CoZnSiO_4 et du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en solution aqueuse. Le spectre de la lumière visible est aussi rappelé.

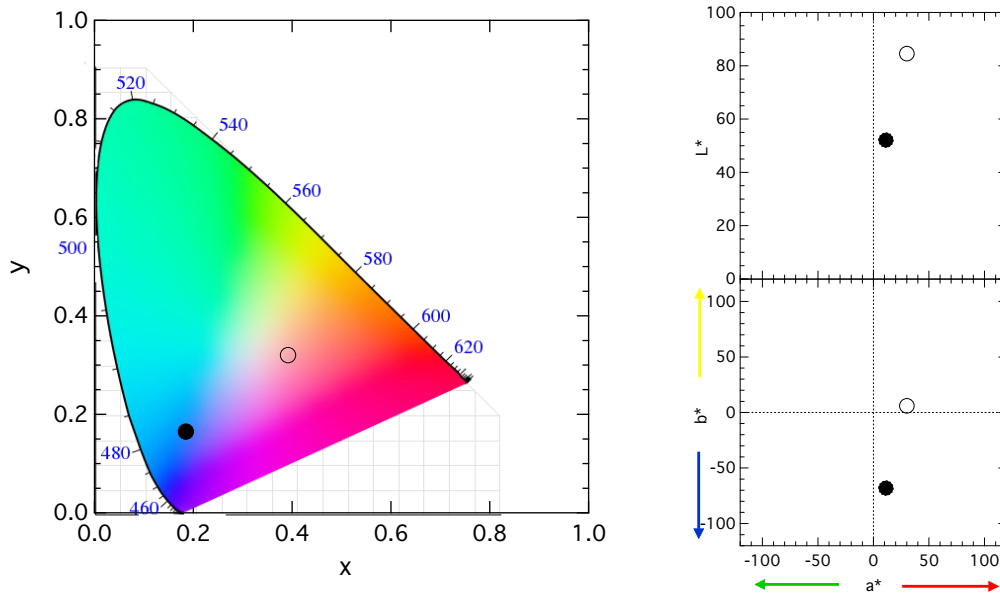


FIGURE 1.6 – (gauche) Diagramme de chromaticité. (droite) Coordonnées CIE $L^*a^*b^*$ des composés CoZnSiO_4 (●) et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (○).

Niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+}

Dans ce qui suit, je présente les principaux éléments de théorie du champ de ligand⁴ dans les notations de Tanabe et Sugano pour décrire les états multiélectroniques des ions $3d$. Dans la théorie du champ de cristallin appliquée aux ions de transition avec plus d'un électron d , les interactions entre ces électrons sont décrites par les termes spectroscopiques de l'ion libre. Ces termes, notés ^{2S+1}L où L est le moment orbital total et S le moment de spin total et donc $2S + 1$ la multiplicité de spin, décrivent les différentes configurations électroniques de l'ion libre. Dans le cas de Co^{2+} ($3d^7$) les termes de l'ion libre sont $^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P$.

Quand l'ion de transition est inclu dans un solide, la théorie du champ cristallin décrit l'interaction avec les atomes voisins comme l'effet d'un potentiel électrostatique créé par des charges ponctuelles. La levée de dégénérescence des termes de l'ion libre est décrite par la théorie des groupes en fonction de la symétrie de ce potentiel. Dans les composés présentés dans la figure 1.1, le cobalt occupe des sites de coordination variant entre quatre et six. Les géométries idéales associées à ces coordinences sont décrites dans la figure 1.7 : O_h , T_d , C_{4v} et D_{3h} , sur lesquelles nous reviendrons tout au long de cette thèse pour décrire les sites du Co^{2+} . En réalité, les sites cristallographiques ne sont pas toujours réguliers mais peuvent parfois considérés l'être en première approximation.

La théorie du champ cristallin décrit ensuite la levée de dégénérescence des différents termes dans le groupe ponctuel de symétrie du site de l'ion. Les levées de dégénérescence des deux premiers quadruplets de spin dans les différentes symétries sont données dans la figure 1.8.

Cas des symétries O_h et T_d

Les niveaux d'énergies sont décrits par des paramètres de champ cristallin. Dans le cas des hautes symétries telles que O_h ou T_d , un seul paramètre de champ cristallin intervient⁵ : $\Delta = 10Dq$. Il faut aussi prendre en compte la liaison chimique qui atténue l'interaction inter-électrons, c'est le paramètre de Racah B . Ainsi, les équations des énergies des transitions entre les niveaux peuvent être exprimées en

4. Nous reviendrons sur une présentation et une utilisation de la théorie du champ de ligand au chapitre 3.

5. Nous verrons au chapitre 3 qu'il faut plus d'un paramètre de champ cristallin pour les symétries plus basses.

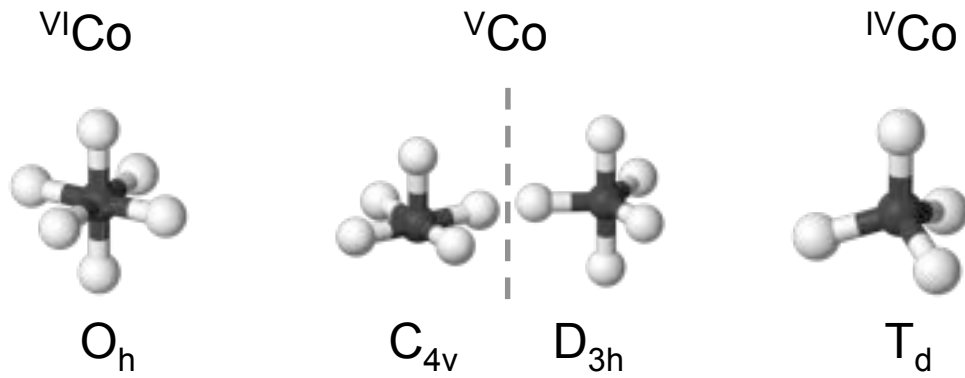


FIGURE 1.7 – Groupes ponctuels de symétrie des sites Co^{2+} pour les coordinences VI Co , V Co et IV Co .

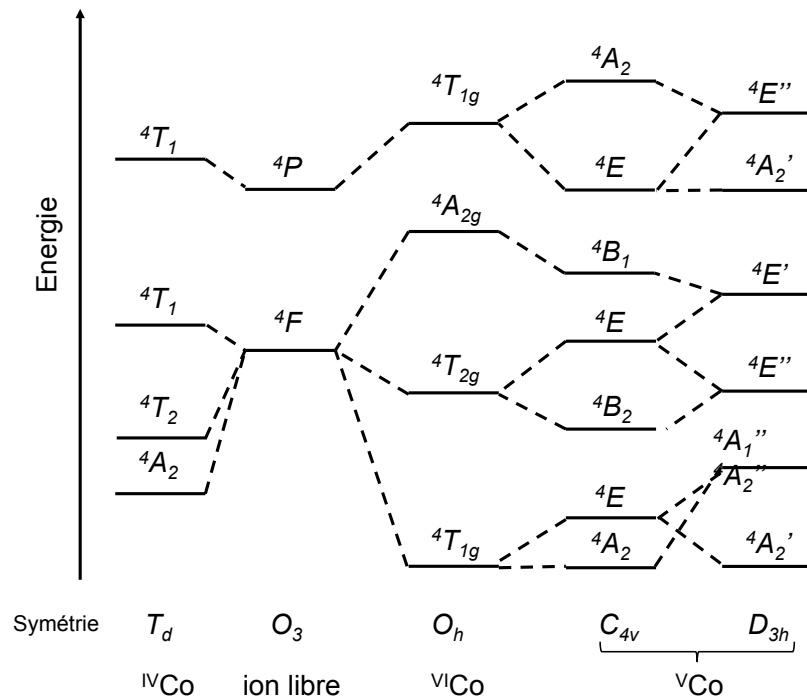


FIGURE 1.8 – Diagramme des niveaux d'énergie des termes quadruplets de l'ion Co^{2+} dans les quatre symétries d'intérêt.

fonction de Δ et de B pour O_h et T_d .

Symétrie O_h :

$$\begin{aligned}
 d^7 & : \quad {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F) = -7.5B + 0.5\Delta_{oct} - (b^+), \\
 & \quad {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F) = -7.5B + 1.5\Delta_{oct} - (b^+), \\
 & \quad {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) = 2(b^+), \\
 & \quad {}^4T_{2g}({}^4F) - {}^4A_{2g}({}^4F) = \Delta_{oct}, \\
 \text{avec} & \quad b^+ = 1/2[(9B + \Delta_{oct})^2 + 144B^2]^{1/2},
 \end{aligned}$$

Symétrie T_d :

$$\begin{aligned}
 d^7 & : \quad {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F) = 7.5B + 1.5\Delta_{tet} - (b^-), \\
 & \quad {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P) = 7.5B + 1.5\Delta_{tet} + (b^-), \\
 \text{avec} & \quad b^- = 1/2[(9B - \Delta_{tet})^2 + 144B^2]^{1/2},
 \end{aligned}$$

Interprétation des spectres optiques

Nous pouvons ainsi proposer l'attribution des transitions optiques observées sur la figure 1.5. Dans CoZnSiO_4 , Co^{2+} occupe des sites tétraédriques. Les bandes d'absorption optique centrées à 7000 cm^{-1} et $17\,000 \text{ cm}^{-1}$ sont respectivement attribuées aux transitions électroniques ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ de Co^{2+} dans la symétrie T_d . La division des bandes en triplet est une conséquence du couplage spin-orbite [Weakliem, 1962]. D'après les équations des niveaux d'énergie, nous pouvons en déduire les valeurs de paramètre de champ cristallin et de paramètre de Racah : $\Delta_{tet} = 10D_q = 4037 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 792 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(aq)}^{2+}$, les bandes d'absorption optique observées à 8000 cm^{-1} et $19\,600 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux transitions ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ de Co^{2+} en symétrie O_h . Nous en déduisons les valeurs de paramètre de champ cristallin et de paramètre de Racah : $\Delta_{oct} = 10D_q = 9100 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 834 \text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons ainsi prédire la position en énergie de la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ à $16\,000 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond bien à la bande de faible intensité observée entre $15\,000$ et $17\,000 \text{ cm}^{-1}$.

1.3.3 Intensité des transitions électroniques

L'intensité des bandes d'absorption optique est régie par la probabilité de transition entre les deux niveaux d'énergie⁶. Dans le cadre de l'absorption optique, il s'agit de transitions dipolaires, et elles obéissent à des règles de sélection imposées par la théorie des groupes.

Règle de parité (règle de Laporte)

La règle de Laporte impose que lors de la transition : $\Delta l = \pm 1$, par conséquent, les transitions $d-d$ sont interdites et a priori d'intensité nulle.

Cette interdiction est néanmoins partiellement levée par deux effets :

- le couplage avec des niveaux vibrationnels (couplage vibronic) dus à la température ;
- l'hybridation des niveaux $3d$ avec les niveaux p , lorsque la symétrie du site le permet (absence de centre d'inversion).

Règle de spin

Les transitions sont autorisés entre états de même spin ($\Delta S = 0$), ce qui est par exemple le cas de la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ de Co^{2+} . En revanche, les transitions entre niveau quadruplet et niveau doublet comme ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}(G)$ ne sont pas permises et donc de très faible intensité.

Ces règles sont résumées dans le tableau suivant :

Application à CoZnSiO_4 et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(aq)}^{2+}$

Ainsi, les transitions observées dans CoZnSiO_4 et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(aq)}^{2+}$ sont interdites par la règle de Laporte et sont celles entre les niveaux issus des termes spectroscopiques 4F et 4P , donc autorisées de spin. L'intensité des transitions dans le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(aq)}^{2+}$ octaédrique est faible ($\epsilon_{max} = 5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) en accord avec la couleur rose clair observée. En revanche, l'intensité des transitions pour CoZnSiO_4 est beaucoup plus grande comme le révèle la couleur plus foncée. En effet, l'intensité des transitions dans les sites tétraédrique pour le Co^{2+} est de l'ordre

6. L'intensité des transitions correspond à la section efficace d'absorption dont le calcul est détaillé au chapitre 3.

TABLE 1.1 – Ordre de grandeur de l'intensité des bandes d'absorption optiques interdites par la règle de Laporte

Type de transitions	Coefficient d'extinction molaire ϵ (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
Interdites de spin	0.1-0.01
Autorisées de spin	10
Hybridation $p-d$	10-100

de $500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [Ballhausen & Liehr, 1958], ce qui est cent fois supérieur à l'intensité observée pour cas octaédrique. Ceci est dû à l'absence de centre d'inversion en symétrie T_d ce qui permet l'hybridation $p-d$ et ainsi la levée de l'interdiction de la règle de Laporte.

1.4 Conclusion

Nous venons de mettre en évidence au travers de ce premier chapitre, les principales questions liées à la physico-chimie de la coloration par les éléments de transition.

Tout d'abord, la question de la quantification de la couleur nécessite l'emploi des outils de la colorimétrie pour pouvoir décrire et comparer objectivement les différentes nuances colorées.

La spectroscopie optique permet d'analyser les transitions électroniques qui sont à l'origine de la coloration par l'ion de transition. La théorie du champ cristallin permet d'interpréter ces transitions électroniques en fonction de la symétrie du site dans lequel se trouve l'atome absorbeur.

La structure locale autour de l'ion est ainsi un paramètre clef dans la détermination des propriétés colorantes. Les spectroscopies permettant de sonder les niveaux $3d$ semblent donc être les méthodes de prédilection pour pouvoir comprendre la spéciation des éléments de transition dans des structures inconnues telles que les matrices amorphes que sont les verres.

2

Méthodes expérimentales

2.1 Spectroscopie optique

2.1.1 Principe

La spectroscopie optique UV-visible-proche infrarouge (UV-visible-NIR), sonde les transitions électroniques dans l'intervalle d'énergie 0.5-6 eV. Dans le cas des métaux de transition, cela correspond à des transitions entre les niveaux $3d$. Parce que cette méthode sonde l'absorption du rayonnement électromagnétique dans le domaine du visible, elle permet d'expliquer l'origine de la coloration des objets.

2.1.2 Mise en œuvre expérimentale

Les mesures de spectroscopie optique présentées dans cette thèse ont été réalisées avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 ou bien avec l'instrument transportable présenté dans la section 2.2. Le spectromètre Perkin Elmer emploie deux sources lumineuses :

- lampe à deutérium pour la gamme d'énergie UV : $\lambda < 319.2$ nm
- lampe halogène-tungstène pour le domaine visible-NIR : $319.2 \text{ nm} < \lambda < 3100$ nm

et trois détecteurs (et leurs gammes respectives d'utilisation) :

- détecteur de type photomultiplicateur (200 - 860.80 nm)
- détecteur proche infra-rouge de type photodiode InGaAs (860.80 - 2500 nm)
- détecteur infra-rouge de type photoconducteur PbS (2500 - 3100 nm)

permettant de couvrir de façon optimale la gamme 200-3000 nm. Le spectromètre mesure la transmission T de l'échantillon comme le rapport entre l'intensité du faisceau lumineux référence I_0 sans échantillon et l'intensité du faisceau I_1 traversant l'échantillon. L'absorbance A est définie par : $A = -\log(T) = -\log(\frac{I_1}{I_0})$.

Mesures en transmission

Dans le cas d'un échantillon transparent, le spectre optique est mesuré en transmission. Il est nécessaire de préparer l'échantillon sous la forme de lame à faces parallèles et polies.

Lorsque cela est possible, l'absorbance A mesurée est corrigée de la part due aux réflexions sur les faces et est ensuite normalisée par l'épaisseur l (en cm) et la concentration en l'élément absorbant d'intérêt c (mol/L) afin d'obtenir le coefficient d'extinction molaire ϵ d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = l.c.\epsilon \quad (2.1)$$

Le calcul de la concentration en Co^{2+} dans les verres nécessite de déterminer la densité (voir section 2.5.2).

D'après les formules de Fresnel, la réflexion sur les surfaces de la lame de verre vaut 4.73% pour $n = 1.55$ (verre sodo-calcique standard), ce qui correspond à une absorbance de 0.042 u.a.

Mesures en réflectance diffuse

Pour les références cristallines sous forme de poudre, les spectres optiques ont été enregistrés par réflectance diffuse grâce à l'accessoire Praying Mantis de Harrick. Dans ce cas, le sulfate de baryum est employé comme blanc de référence. Les spectres en réflectance diffuse sont convertis en fonction de rémission en utilisant la formule de Kubelka-Munk :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.2)$$

où $R_\infty = 10^{-A}$ est la réflectance relative au standard blanc, A la grandeur mesurée par le spectromètre. $F(R_\infty)$ est une bonne approximation de l'absorption d'un solide diffuseur de lumière d'épaisseur infinie [Cervelle & Maquet, 1982]. Les spectres de réflectance diffuse peuvent être comparés aux spectres mesurés en transmission à

condition que l'absorption ne soit pas trop intense et seules les intensités relatives des bandes d'absorption peuvent être quantifiées [Rossman *et al.*, 1981].

Calcul des coordonnées colorimétriques

Les coordonnées colorimétriques CIE xyY et CIE $L^*a^*b^*$ présentées au chapitre 1 sont calculées à partir des spectres d'absorption optique. De nombreux logiciels permettent de faire ce calcul mais il est aussi très facile à reprogrammer. Ainsi, pour des raisons pratiques, j'ai écrit mon propre programme, `YoshiCoLoR` [Hunault, 2014], en langage C permettant le calcul des coordonnées xyY et $L^*a^*b^*$ à partir des spectres. Ce programme utilise l'illuminant D65 et l'observateur 1931 2°. Sauf dans le cas des mesures avec le spectromètre transportable décrit dans la section suivante, toutes les autres coordonnées colorimétriques sont calculées avec le code `YoshiCoLoR`.

2.2 Mise au point d'un spectromètre optique transportable

J'ai développé au cours de mon travail de thèse un instrument adapté aux mesures de spectroscopie d'absorption optique sur les vitraux et permettant ainsi son utilisation récurrente dans les campagnes d'études. Cette section présente la conception du spectromètre transportable permettant la mesure de spectres optiques dans la gamme 350-2500 nm. Il sera utilisé pour l'analyse des verres bleus des vitraux du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris présentée au chapitre 8.

2.2.1 Conception du spectromètre transportable

Cahier des charges

Le cahier des charges guidant la conception de cet instrument comprend deux aspects principaux :

L'objet analysé : Les vitraux analysés sont des pièces uniques pour la plupart appartenant à l'État. Leur manipulation, transport et étude sont soumis à des règles strictes. D'autre part, l'extraction de pièce de verre d'un panneau (dépiquage) nécessite de démonter le réseau de plomb. Cette opération n'est

pas toujours possible, même en restauration, ce qui empêche l'accès exhaustif à toutes les pièces voulues. L'utilisation d'un spectromètre de laboratoire n'est alors pas envisageable de façon systématique dans le cadre des campagnes de restauration, le développement d'un instrument spécifique s'avère donc une nécessité et s'inscrit dans la démarche globale de restauration et d'étude des vitraux anciens. Nous travaillerons non pas *in-situ* mais en atelier, sur des panneaux qui ont été déposés ; ceci nous permet donc d'envisager des mesures en transmission.

Tout ceci impose :

- un instrument transportable
- une analyse non destructive
- un montage modulable pour des panneaux d'une envergure pouvant atteindre un mètre.
- un accès de part et d'autre du panneau (vitrail déposé)

Les instruments : Comme nous le verrons au chapitre 6, il est nécessaire de travailler dans une gamme étendue d'énergie afin d'accéder aussi aux informations contenues dans le domaine du proche infrarouge. Les technologies des photodiodes CCD (*Charged-Coupled Device*) actuelles nous contraignent à employer deux types de détecteurs différents :

- spectromètre visible : détecteur CCD Si (200-1100 nm)
- spectromètre NIR : détecteur CCD InGaAs (900-2500 nm)
- fibres optiques en silice sans OH (350-2500 nm)

Portique support

Afin de maintenir le vitrail en position verticale et de pouvoir faire des mesures en transmission en n'importe quel point du vitrail, nous avons mis au point avec l'équipe de la Cellule Projet de l'IMPMC, un portique spécifique présenté dans la figure 2.4. Les zones de contact avec le vitrail sont recouvertes de Teflon® afin de ne pas endommager le panneau. Deux bras parallèles permettent d'aligner les fibres de part et d'autre du vitrail. La fibre de collection est montée sur un système de vis micro-métriques afin d'ajuster l'alignement des deux fibres. Cet alignement et la mesure du blanc sont réalisés avant de mettre en place le vitrail. Des tiges en nylon permettent de maintenir constante la distance entre les lentilles et le verre.

2.2.2 Montage optique

Spectromètres CCD à dispersion

Le développement des détecteurs CCD a permis la mise au point des spectromètres CCD compacts et de passer d'un instrument de laboratoire de 80 kg à un instrument portable de 600 g.

Le principe de ces instruments consiste à disperser la lumière avec un réseau et de l'envoyer sur une barrette de détecteurs qui va mesurer l'intensité lumineuse pour un intervalle de longueurs d'onde. Le schéma d'un spectromètre CCD compact est présenté en figure 2.1. La lumière à analyser est transmise au spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique [1] et de la fente d'entrée [2]. Elle est alors collimatée par un premier miroir sphérique [4], qui renvoie un faisceau parallèle vers le réseau échellette plan [5]. La lumière diffractée par ce réseau est ensuite focalisée par un second miroir sphérique [6] vers la barrette CCD [8] sur laquelle se forme le spectre. Chaque élément CCD convertit l'intensité lumineuse reçue en signal électrique. L'ensemble de la barrette fournit donc un signal électrique reproduisant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Ce signal électrique est ensuite numérisé et transmis à l'ordinateur par le port USB. Les données sont alors traitées par le logiciel qui, connaissant la loi d'étalonnage du spectromètre (correspondance entre pixel et longueur d'onde), affiche la courbe d'intensité spectrale.

La résolution du spectromètre est imposée par le nombre de pixels que couvre l'image de la fente d'entrée et dépend donc de la taille de la fente et du nombre et de la taille des éléments CCD : dans notre cas, la fente d'entrée pour le spectromètre visible est de $50 \mu m$ ce qui donne une résolution d'environ 4.5 pixels. Par ailleurs, la gamme accessible par le réseau et la géométrie du spectromètre visible est de 800 nm pour un détecteur de 2048 éléments. Cela fait donc une dispersion de 0.4 nm/pixel. La résolution du spectromètre visible est donc $\delta\lambda = 4.5 \times 0.4 = 1.8 \text{ nm}$. De la même façon, la résolution du spectromètre NIR est estimée à 30 nm. L'ensemble des spécificités des deux spectromètres est résumé dans le tableau 2.1.

Source de lumière

La source de lumière utilisée dans ce montage est une lampe tungstène-halogène de 5 W fournissant un spectre continu (rayonnement du corps noir) de 360 à 2400 nm

TABLE 2.1 – Configuration des spectromètres OceanOptics portables CCD utilisés.

(voir schéma)	Description	HR2000+	NIRQUEST 256
		visible	2.5 NIR
1	Connexion de la fibre optique déterminant un locus précis pour le système optique		
2	Fente d'entrée fixe	50 μm	100 μm
3	Filtre large bande absorbant		
4	Miroir collimateur		
5	Réseau <ul style="list-style-type: none"> • densité de traits • domaine 	HR13 300 traits/mm 300-1100 nm	NR1 75 traits/mm 1075-2500 nm
6	Miroir focalisant		
7	Lentille de collection pour le détecteur		
8	Détecteur <ul style="list-style-type: none"> • domaine de fonctionnement • nombre de pixels • taille de pixel 	Sony ILX511B 200-1100 nm 2048 14 μm x 200 μm	Hamamatsu G9208 900-2550 nm 256 50 μm x 250 μm
9	Filtre tireur d'ordre large bande variable		
10	Fenêtre en quartz pour amélioration dans l'UV	-	-

correspondant à une température de couleur de 2960 K. Le spectre d'émission de la lampe peut être calculé à l'aide de la loi de Planck. L'émissivité de la lampe devient inférieure à 10 % pour les longueurs d'onde inférieures à 420 nm.

Acquisition des données

Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure 2.2. L'enregistrement des deux spectres (proche infrarouge et visible) avec les deux spectromètres est réalisé en simultané à partir d'une unique source de lumière grâce à une fibre optique en Y (deux fibres optiques sont rassemblées dans la même gaine). L'interface d'acquisition permet d'enregistrer le spectre d'absorption optique ainsi que les coordonnées colorimétriques correspondantes CIE $L^*a^*b^*$ ¹.

Chemin optique

Le chemin optique est un paramètre essentiel dans la conception de l'instrument car il doit rester parfaitement identique entre la mesure du blanc optique et la mesure de l'intensité transmise par l'échantillon afin de pouvoir calculer le rapport des intensités transmises. Grâce au montage en fibre optique, la majorité du chemin optique est contrôlée et protégée. Néanmoins, la zone de mesure sur l'échantillon constitue la partie sensible du montage. La lumière issue de la fibre optique incidente est projetée en faisceau parallèle grâce à une lentille (L1, Fig. 2.3) placée à distance focale de la sortie de la fibre optique. De l'autre côté de l'échantillon, la lumière transmise est collectée par une deuxième lentille (L2) qui focalise un point source à l'entrée de la fibre optique.

2.2.3 Validation de la méthode

Comparaison avec le spectromètre de laboratoire

La figure 2.5 présente les spectres optiques de deux densités neutres employées comme références (D.O. 0.4 et D.O. 1.3). Les spectres enregistrés avec le montage transportable sont comparés aux spectres enregistrés avec le spectromètre Perkin Elmer. Nous constatons un très bon accord entre les deux types d'instruments pour

1. voir chapitre 1

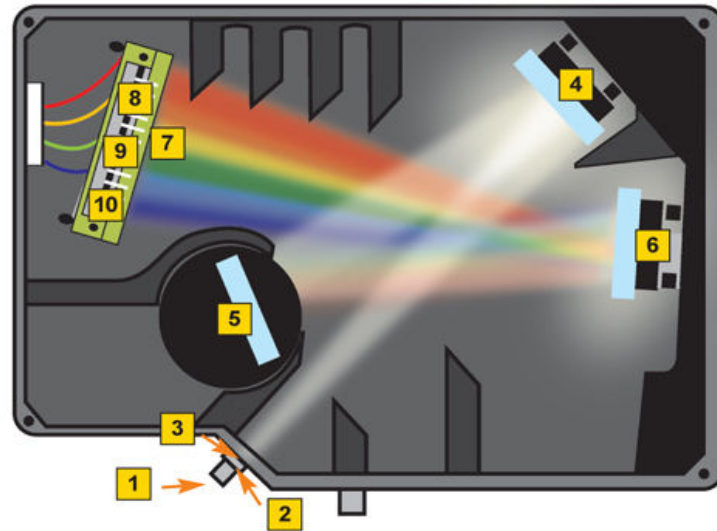


FIGURE 2.1 – Schéma des spectromètres (Oceanoptics).

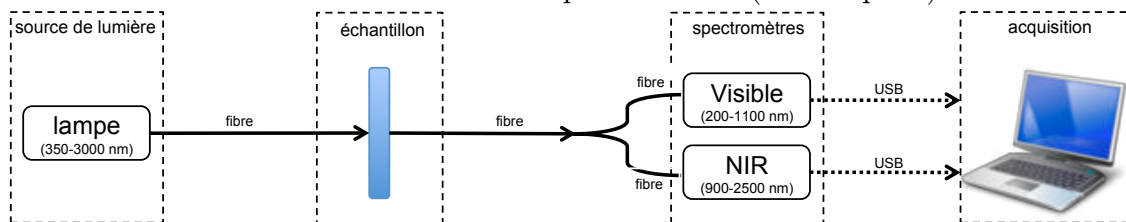


FIGURE 2.2 – Schéma du montage à fibre optique.

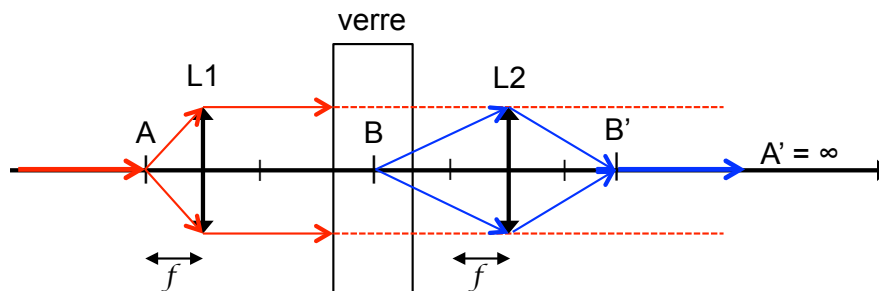


FIGURE 2.3 – Schéma du montage optique : la lentille L1, côté lampe, est positionnée à la distance f de la fibre (sortie de la fibre en A) et éclaire l'échantillon avec un faisceau de lumière parallèle (rayons rouges); la lentille L2 de collection, côté spectromètres, conjugue l'entrée de la fibre de collection (B') avec un point de l'échantillon (B) (rayons bleus).

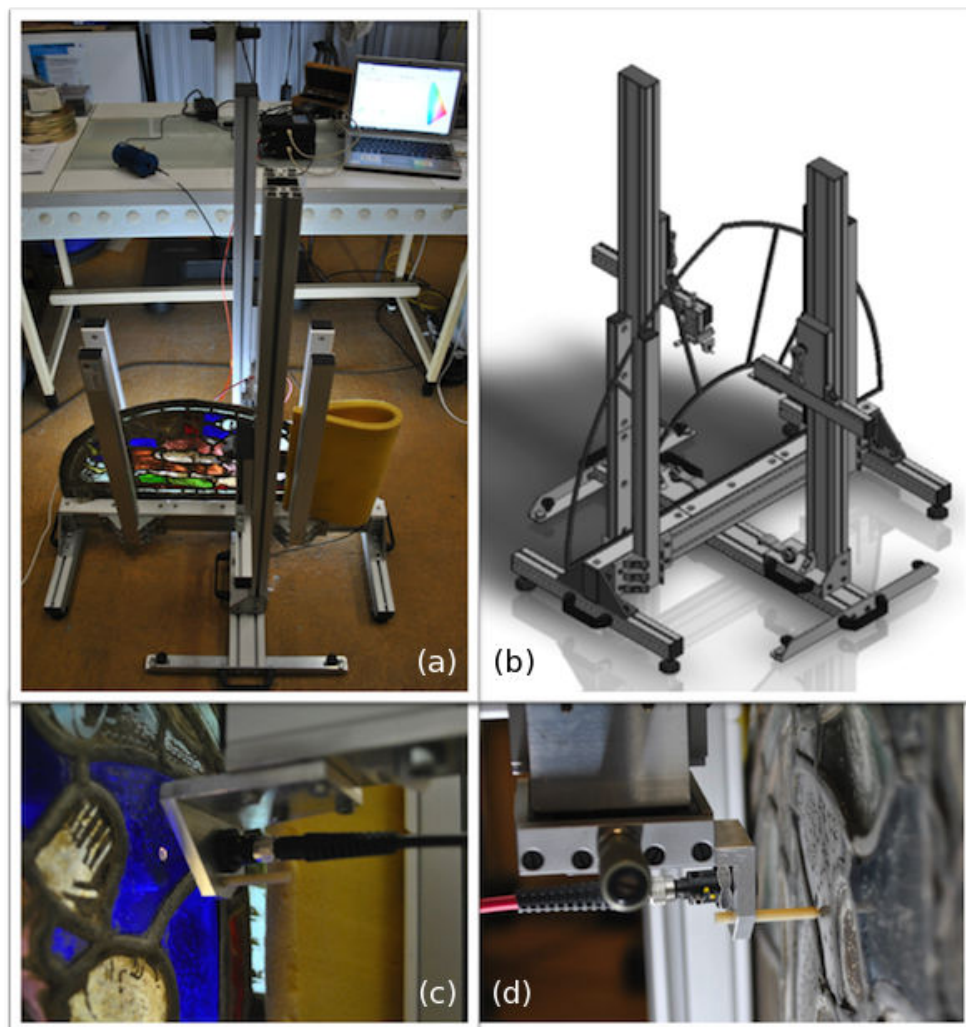


FIGURE 2.4 – (a) Montage complet mis en place au LRMH. (b) Dessin modèle du portique pour vitrail. Photo de la fibre optique du bras incident (c) et transmis (d).

la partie proche infrarouge et un bon accord pour le domaine visible. De plus, les spectres mesurés avec les deux spectromètres CCD se raccordent bien.

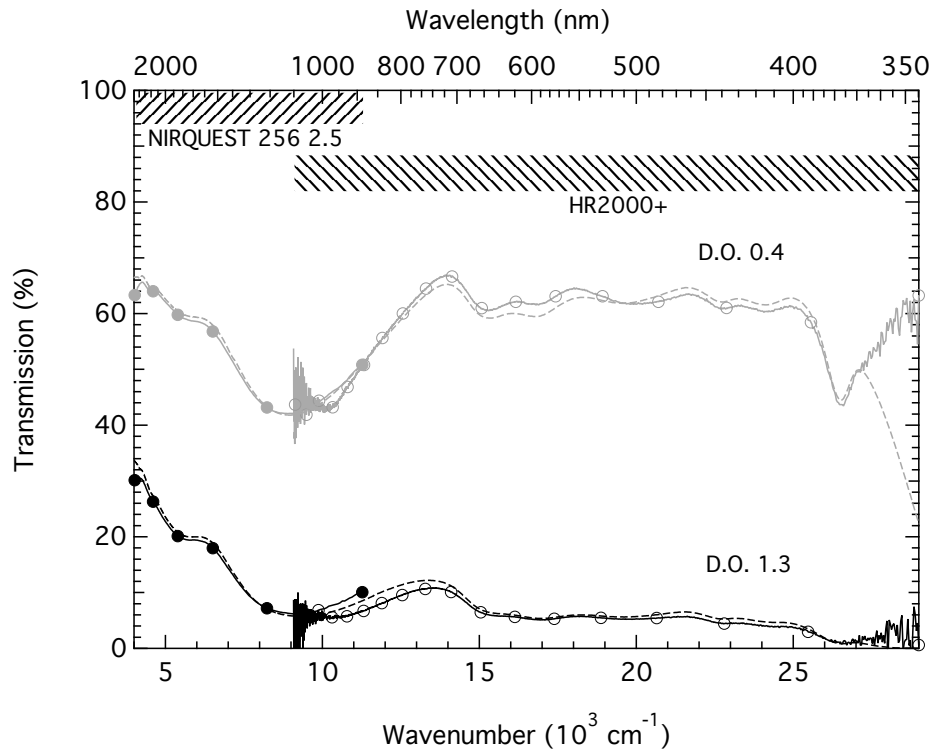


FIGURE 2.5 – Comparaison entre les spectres optiques (en transmission %T) des densités optiques 0.4 (gris) et 1.3 (noir) mesurés avec le spectromètre Perkin Elmer lambda1050 (trait pointillé) et les spectromètres Oceanoptics : NIRQUEST 256 2.5 (trait plein avec marqueur rond plein) ; HR2000+ (trait plein avec marqueur rond vide). Les domaines de chaque spectromètre sont rappelés par les zones hachurées.

Limitations

Nous observons sur la figure 2.5 les différentes limites de sensibilité des spectromètres employés :

- proche infrarouge : nous observons que le spectre mesuré par le spectromètre HR2000+ devient très bruité pour les longueurs d'onde supérieures à 1000 nm ($10\,000\text{ cm}^{-1}$). Ceci est dû aux éléments CCD Si dont l'efficacité devient inférieure à 10 % au-delà de 1000 nm.
- proche ultra-violet : le signal chute fortement au-delà de 350 nm. Ici c'est la source de lumière qui devient limitante car comme nous l'avons vu plus haut,

l'émissivité de la lampe tungstène halogène devient inférieure à 10 % avant 420 nm.

Par ailleurs, nous observons quelques distorsions dans le spectre visible par rapport au spectre enregistré avec le spectromètre de Perkin Elmer. La principale cause de ces distorsions est sans doute due à la fibre optique en Y. En effet, la section de la fibre composée de deux bruns n'est pas isotrope (les deux cœurs des fibres sont placés l'un à côté de l'autre) et par conséquent, la collimation du faisceau de lumière transmise dans chacune des fibres est très sensible à la géométrie du chemin optique.

Une autre cause de distorsions peut-être due aux lentilles incidente et collectrice. En effet, bien que ces lentilles soient en configuration achromatique², il n'est pas possible d'éviter les aberrations chromatiques sur une gamme de longueurs d'onde aussi étendue que celle analysée ici. Les aberrations sont dues au fait que les points images conjugués avec les points objets (l'échantillon de verre) ne sont pas tous au même endroit sur l'axe optique selon la longueur d'onde du rayon lumineux. Il en résulte qu'une très petite modification du chemin optique altère le spectre de la lumière collectée par la fibre et donc le spectre de transmission du montage.

2.2.4 Conclusion et perspectives de développement

Le spectromètre transportable présenté ici permet d'envisager la réalisation de mesures inédites sur les verres de vitraux sur la gamme d'énergie la plus grande 2500-350 nm. Bien que la fraction du domaine spectral analysée par le spectromètre CCD proche infrarouge soit inversement proportionnelle au coût qu'il représente sur l'ensemble du montage, sa contribution est essentielle. En effet, ce spectromètre nous permet d'obtenir des informations de qualité sur le domaine spectral correspondant aux signatures optiques du Fe^{2+} et Cu^{2+} dont nous montrerons l'importance dans le chapitre 6.

Ce montage spectroscopique présente des limitations dues aux technologies des semi-conducteurs. En revanche, l'amélioration du montage optique autour de l'échantillon est tout à fait envisageable, notamment :

- en ajoutant un montage confocal qui, permettra d'analyser l'échantillon dans son épaisseur ;

2. En optique, un doublet achromatique est une paire de lentilles conçue pour limiter les effets des aberrations chromatique et sphérique.

- en employant des objectifs de microscope, qui permettront de corriger nettement les aberrations chromatiques inhérentes aux lentilles.

2.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

2.3.1 Principe

L'absorption au seuil K correspond à des transitions quadrupole et dipole électriques entre les niveaux de cœur $1s$ et les états de valence. Cela correspond à la gamme d'énergie des rayons X dits « durs » (*hard x-rays*) : Co (7709 eV), Fe (7112 eV), Cu (8979 eV), Mn (6539 eV). La forte différence d'énergie entre les seuils K des différents ions de transition en fait une technique chimiosélective et cet avantage sera exploité dans la chapitre 6. Trois régions dans le spectre au seuil K sont distinguées, apportant chacune des informations spécifiques sur l'absorbeur spécifiques à la nature de la transition électronique correspondante.

Pre-seuil K

Les pré-seuils K des métaux de transition sont généralement décrits par deux phénomènes : (i) transitions locales quadrupoles électriques, $1s \rightarrow 3d$; (ii) transitions locales dipôles électriques, $1s \rightarrow p$, où les états p vides de l'atome absorbeur sont hybridés avec les états $3d$ vides. Le mélange $p-d$ n'est possible que si l'atome absorbeur est dans un site non-centrosymétrique ou bien si la centrosymétrie sur site de l'atome absorbeur est brisée par les vibrations de l'atome [Cabaret *et al.*, 2010]. Ainsi, comme en spectroscopie optique, ces transitions électroniques sont sensibles à la valence de l'ion et à sa coordinence, la symétrie et l'hybridation entre orbitales.

XANES au seuil K

La région du seuil ou XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) résulte de l'ionisation d'un électron de la couche $1s$. La position en énergie du seuil dépend de la valence de l'élément de transition. Dans la région des premiers 50 eV après le seuil, l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen (distance parcourue sans perte d'énergie) très grand. Le photoélectron est alors impliqué dans de nombreux phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. L'exploitation de la richesse du spectre XANES nécessite la

simulation du spectre à partir d'un modèle théorique. Celle-ci est rendue très délicate dans le cas des verres pour lesquels il est difficile d'obtenir une représentation de la structure à moyenne distance. Dans le cadre de cette thèse, les spectres XANES seront donc considérés en complément des les interprétations des pré-seuils et de la spectroscopie optique.

EXAFS

La région EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) correspond environ à l'absorption de photons d'énergie supérieure à 50 eV au-delà du seuil. L'électron de cœur est éjecté vers les états délocalisés du continuum. L'énergie cinétique du photoélectron étant importante et son libre parcours moyen plus faible, il est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins. Les interférences entre onde absorbée par l'ion central et onde rétro-diffusée par les atomes voisins donne lieu à des interférences dans le spectre d'absorption, ce sont les oscillations EXAFS. L'analyse du signal EXAFS permet de caractériser la nature et le nombre des voisins de l'atome absorbeur, les distances absorbeur-voisins et le désordre structural au sein d'un échantillon.

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

$$\chi(k) = - \sum_{i=1}^N \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} |A_i(k)| \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_i + \Phi_i(k)) \quad (2.3)$$

- k : module du vecteur d'onde du photoélectron, défini par $k = \sqrt{\frac{(h\nu - E_0)2m_e}{\hbar^2}}$, où m_e est la masse de l'électron, $h\nu$ est l'énergie du photon incident et E_0 est l'énergie d'ionisation de l'élément,
- $\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu(k) - \mu_0(k)}$
- $|A_i(k)|$: fonction d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome i ,
- R_i : distance absorbeur-atome voisin,
- N_i : nombre de voisins de type i ,
- σ_i : facteur de Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural (distribution des distances) et de désordre dynamique (agitation thermique),
- $\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoélectron éjecté,
- S_0^2 : facteur de réduction multiélectronique

- $\Phi_i(k)$: fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur.

La fonction sinus traduit l'interférence entre les ondes incidente et rétrodiffusée. Chaque chemin de diffusion simple engendrant une sinusoïde est pris en compte dans le signe somme. La fréquence des oscillations dépend de la distance interatomique R_i ainsi que de la nature des voisins. Leur amplitude est liée au nombre de voisins, à leur nature, à la distance interatomique correspondante, ainsi qu'à la densité électronique de l'élément rétrodiffuseur.

2.3.2 Mise en oeuvre expérimentale

Les mesures XAS aux seuils K des éléments de transition présentées dans cette thèse ont été réalisées au synchrotron Advanced Photon Source à Chicago (États-Unis) au cours de trois campagnes : deux sessions de mesures sur la ligne 13-BM-D (février 2012 et novembre 2012) et une session sur la ligne 13-ID-E (avril 2014).

Les mesures XANES-EXAFS réalisées sur la ligne 13-BM-D ont été réalisées avec un monochromateur Si(111). Les analyses XANES sur la ligne 13-ID-E ont été réalisées avec un monochromateur Si(311) et un micro-faisceau obtenu par focalisation grâce à deux miroirs courbes positionnés juste avant l'échantillon. Entre 4 et 16 spectres sont enregistrés pour chaque échantillon afin de réaliser leur moyenne. Les spectres EXAFS pour Co sont enregistrés dans la mesure du possible jusqu'à au moins 12 \AA^{-1} .

La préparation des échantillons dépend du mode de détection utilisé et de la concentration en l'élément d'intérêt par rapport à l'absorption totale de la matrice. Dans le cas de mesures en transmission réalisées grâce à des chambres à ionisation, la concentration en élément sondé, l'épaisseur de l'échantillon et l'absorption totale de la matrice sont ajustés afin d'avoir une absorption comprise entre 1 et 1.5 et un saut au seuil de 1. Pour les références cristallines riches en Co (ou autre élément sondé), une dispersion de poudre sur du scotch en « sandwich » a été employée. Dans le cas des verres, les échantillons sont préparés sous forme de lames de verre polies dont l'épaisseur et la concentration en Co sont optimisés. Dans le cas où la concentration en élément absorbeur est inférieure à 1 wt%, des mesures en fluorescence sont réalisées grâce à un détecteur à diodes silicium quatre éléments. La détection en fluorescence est aussi employée pour les composés concentrés sous la forme de pastilles diluées par du nitrure de bore afin d'obtenir une concentration en élément absorbant entre 0.5 et 1 wt% et de s'affranchir des problèmes liés à la

auto-absorption.

2.3.3 Traitement des données

Les résultats XAS ont été traités grâce à la suite de logiciels ATHENA-ARTEMIS [Ravel & Newville, 2005]. Les spectres sont tout d'abord normalisés à un saut au seuil de 1 et aplatis permettant d'analyser la partie XANES et de comparer plusieurs spectres. Lorsqu'il est présent, le pré-seuil K est extrait après ajustement par une fonction arc-tangente de l'absorption due au seuil K .

En ce qui concerne l'analyse des données EXAFS : les oscillations sont extraites de l'absorption après le seuil et pondérées par un facteur k^3 . La transformée de Fourier du signal EXAFS est alors faite après avoir préalablement appliqué une fenêtre d'apodisation de type Kaiser-Bessel. La transformée de Fourier donne accès aux distances Co-atome rétro-diffuseur. Nous procédons ensuite au filtrage de la transformée de Fourier par application d'un filtre passe bande autour des distances d'intérêt et à la transformée de Fourier inverse.

Afin d'analyser les données EXAFS de façon quantitative, il faut procéder à l'ajustement des données expérimentales à l'aide de spectres calculés à partir de modèles structuraux. Les chemins de diffusion simples ou multiples sont calculés à partir de la structure cristalline modèle. Le ou les chemins les plus pertinents sont ensuite sélectionnés et leurs paramètres (voir chapitre 1) sont ajustés à l'expérience : N (ou S_0), Δr_i (distance entre atome absorbeur et atome rétro-diffuseur), σ_i (désordre structural et thermique), ΔE_0 . Il est alors possible de déduire des informations structurales quantitatives sur le ou les sites de l'atome absorbeur.

2.4 Spectroscopie d'émission des rayons X

2.4.1 Principe

La spectroscopie d'émission X analyse les raies de fluorescence produites suite à un processus d'absorption. Comme le montre la figure 2.6, le spectre d'émission K est composé de différentes raies issues de la fluorescence des niveaux $2p$ ou $3p$ vers le niveau $1s$ appelées respectivement $K\alpha$ et $K\beta$. Les raies principales $K\alpha$ et $K\beta$ dépendent de l'environnement chimique de l'ion par l'intermédiaire de l'interaction entre le trou ($2p$ ou $3p$) et du spin net de la couche de valence du métal. Autrement

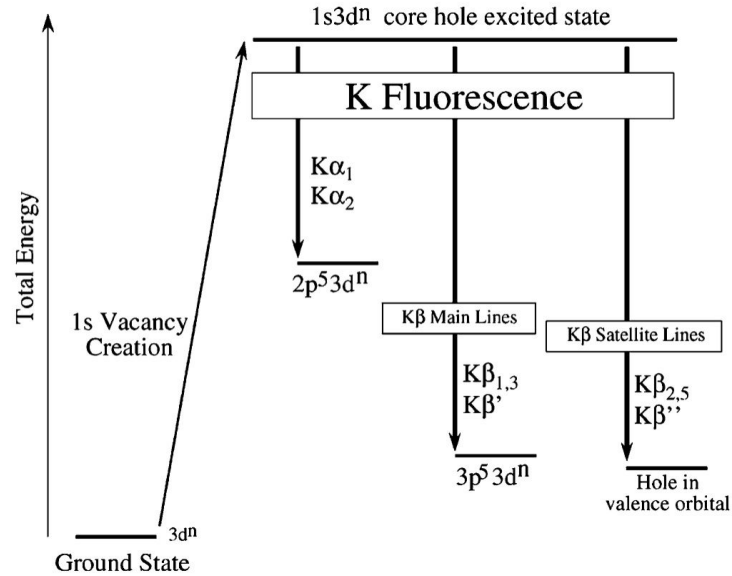


FIGURE 2.6 – Schéma des niveaux électroniques impliqués dans les différentes raies de fluorescence K [Glatzel & Bergmann, 2005].

dit, l'interaction entre le nombre effectif d'électron non-appariés du métal et le trou. Les différences entre les raies $K\alpha$ et $K\beta$ résident dans les poids différents des intégrales de Slater et du couplage spin-orbite pour les deux transitions. Ainsi, la raie $K\alpha$ est principalement influencée par le couplage spin-orbite de $2p$ alors que la raie $K\beta$ est modulée par l'intégrale d'échange entre $3p$ et $3d$. Nous nous intéresserons ici au cas de la raie $K\beta$.

Raies d'émission principales $K\beta$

La raie $K\beta_{1,3}$ correspond à la transition $1s^1 3d^8 \rightarrow 3p^5 3d^8$. Cette raie est dominée par la valeur de spin du métal. Cette bande présente en général une asymétrie du côté des basses énergies due à un retournement de spin dans la couche de valence : pendant la transition $3p \rightarrow 1s$, un électron de la couche $3d$ change de spin respectivement aux autres électrons de valence. $K\beta'$ est due à l'interaction d'échange ($3p, 3d$). Les raies $K\beta_{1,3}$ et $K\beta'$ bougent l'une vers l'autre quand le spin de la couche de valence diminue, ce qui correspond à une plus faible interaction d'échange. Ainsi, plus une liaison est covalente, plus le nuage électronique est délocalisé, plus l'interaction d'échange est grande, et plus les deux raies s'écartent. Par conséquent

l'analyse des raies d'émission $K\beta$ nous renseigne sur le nombre effectif d'électrons $3d$ non-appariés.

Raies d'émission satellites $K\beta$

La région d'émission satellite $K\beta$ est constituée de deux groupes de raies : $K\beta_{2,5}$ et $K\beta''$. Ces transitions *valence-to-core* sont sensibles à la nature chimique des ligands car elles sont principalement issues des orbitales $2p$ ($3p$) des ligands par l'intermédiaire des orbitales p du métal. La raie $K\beta_{2,5}$ est directement liée au niveau de Fermi. La raie $K\beta''$, dite de *cross-over* est attribuée à la transition de l'orbitale $2s$ du ligand à l'orbitale $1s$ du métal. Plus la liaison métal-ligand est forte, plus la raie $K\beta''$ se décale vers les faibles énergies. Plus la distance métal-ligand est grande, plus l'intensité de la transition est faible.

2.4.2 Mise en oeuvre expérimentale

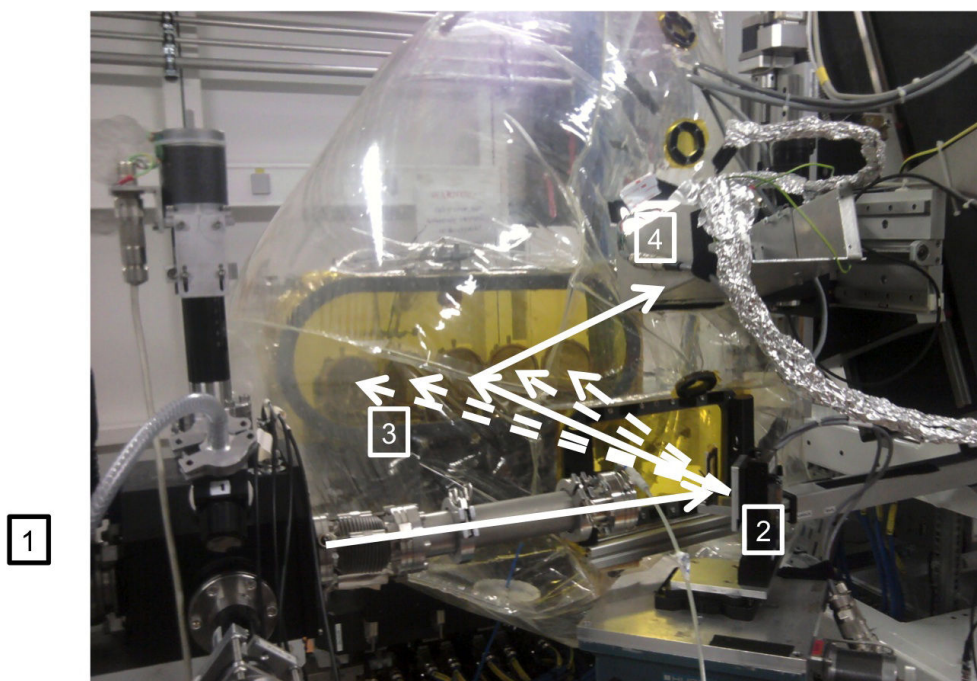


FIGURE 2.7 – Montage expérimental pour l'analyse XES sur la ligne ID-26 (ESRF) en septembre 2012.

Les spectres XES au seuil K du Co (7700-7720 eV) ont été enregistrés sur la ligne ID26 de l'ESRF en septembre 2012. Le montage expérimental est présenté dans la

figure 2.7. L'énergie d'excitation est fixée à une valeur située au-dessus du seuil (7800 eV) avec un monochromateur Si(111) en amont de la ligne [1] (hors photo) et le faisceau incident et l'échantillon sont placés dans une géométrie à 45° [2]. La fluorescence $K\beta$ principale (7620-7680 eV) et satellite (7680-7720 eV) sont analysées grâce à un spectromètre composé de cinq cristaux de Ge(444) [3] en géométrie de Rowland [Glatzel & Bergmann, 2005] et un détecteur utilisé est une photodiode à avalanche (APD) [4]. Un ballon d'hélium est placé sur le parcours des rayons X fluorescés afin de limiter leur absorption dans l'air.

2.5 Protocoles de synthèse

2.5.1 Synthèse de références cristallines par voie humide

Phosphates de cobalt

(i) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Ces composés ont été synthétisés à partir de cobalt métallique converti en nitrate par attaque de l'acide nitrique. Le phosphore a été ensuite ajouté sous forme de diamonium hydrogène phosphate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, et séché 12h à 120°C. Le ratio Co/P de départ a été choisi de telle sorte à obtenir la stœchiométrie nominale du composé souhaité. Après séchage à température inférieure à 100°C, la température a été augmentée progressivement pour décomposer les nitrates et enlever l'ammoniaque. Les composés ont été enfin calcinés pendant 12h dans des creusets en platine à 700°C et 1000°C pour $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ respectivement. Les composés finaux ont été broyés puis calcinés une seconde fois de manière identique à la première pour obtenir les produits voulus. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sont obtenus sous forme de poudres violet intense et violet clair respectivement (voir figure ??).

(ii) $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$, BaCoP_2O_7 , SrCoP_2O_7 : un processus similaire a été suivi pour la synthèse de ces composés en utilisant les carbonates SrCO_3 et BaCO_3 comme sources de Sr et Ba. Ces carbonates ont été séchés 12h à 120°C et incorporés à la solution de nitrate et phosphate selon les proportions stœchiométriques. Les solutions obtenues ont été chauffées progressivement afin d'évaporer l'eau et de décomposer les nitrates. Les composés ont ensuite été calcinés pendant 12h à 900°C dans des creusets en platine puis broyés avant de subir une seconde calcination. Les produits obtenus sous forme de poudres étaient bleu foncé ($\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$), bleu clair (BaCoP_2O_7) et vert (SrCoP_2O_7) .

Les produits finaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X avec un diffractomètre PANalytica X'Pert Pro MPD en utilisant une anode de Co.

Spinnelle de cobalt

La synthèse du composé du spinelle CoCr_2O_4 a été réalisée par co-précipitation en suivant les indications de Wang et al. [Wang *et al.*, 2005]. Deux solutions de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NH}_3)_2$) et de nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NH}_3)_3$) ont été réalisées. Le ratio Co/Cr est choisi de telle sorte à obtenir la stœchiométrie nominale du composé en favorisant un léger excès de Cr. Les deux solutions sont mélangées puis le pH est remonté jusqu'à 9 par ajout progressif d'une solution de nitrate d'ammonium à 10% molaire. Le précipité formé est récupéré par centrifugation puis lavé trois fois à l'eau distillée. Le solide obtenu a ensuite été mis à sécher trois jours à 40°C puis la poudre est finement broyée et calcinée pendant cinq heures à 800°C dans un creuset en platine. Le produit final solide obtenu est caractérisé par diffraction des rayons X avec un diffractomètre PANalytica X'Pert Pro MPD en utilisant une anode de Co.

2.5.2 Synthèse de verres modèles

Verres de borate

Les verres de borate ont été synthétisés à partir de l'acide borique H_3BO_3 , des carbonates adéquates et d'oxyde de cobalt. Les réactifs initiaux ont été broyés finement puis fondus à 1200°C dans un creuset en alliage Pt/Rh pendant 30 min. Le liquide vitreux obtenu était ensuite trempé puis broyé et fondu à nouveau pendant 30 min à 1000°C pour une meilleure homogénéité. Le liquide était ensuite trempé en le coulant sous forme de pastilles entre deux plaques de cuivre. Les verres obtenus étaient finalement recuits à une température 50°C inférieure à la température de transition vitreuse du verre pendant 2h.

Verres silicatés

Les verres silicatés ont été obtenus à partir des carbonates (R_2CO_3 , R=Li, Na, K et MCO_3 , M=Ca, Mg) et oxydes (SiO_2 et CoO) correspondants. Les réactifs ont été soigneusement broyés ensemble puis décarbonatés pendant 12h à 800°C puis fondus à 1200°C pendant 3h dans un creuset en alliage Pt/Rh. Le liquide était ensuite

trempe soit en coulant le verre entre deux plaques de cuivre quand la viscosité du verre le permettait soit en trempant le creuset dans l'eau froide. Les verres obtenus étaient ensuite à nouveau broyés et refondus à 1200°C pendant 3h avant d'être à nouveau trempés, dans le but de garantir au maximum l'homogénéité des verres. Les verres étaient enfin mis à recuire à température environ 50°C inférieure à la température de transition vitreuse du verre pendant 12h.

Analyse et mise en forme

La composition des verres synthétisés a été analysée par microsonde électronique de Castaing avec la sonde SX100 de la plateforme CAMPARIS de l'UPMC. Les échantillons de verre ont ensuite été polis sous forme de lame à face parallèle d'épaisseur variable en fonction de la concentration en cobalt et des analyses à effectuer.

Mesure de densité des verres

La densité d des échantillons de verre est obtenue par la méthode d'Archimède. La masse apparente de l'échantillon est mesurée dans l'air (dont la poussée d'Archimède est négligée) et dans un solvant (dont la densité est connue en fonction de la température). Ici nous avons employé le toluène car il mouille mieux l'échantillon. La densité est alors donnée par l'équation suivante :

$$d = f(T) \times \frac{M_{air}}{(M_{air} - M_{toluene})} \quad (2.4)$$

où d est en g.cm^{-3} , M est la masse molaire en g/mol , T est la température en Kelvin, et $f(T)$ est un terme de correction dépendant de la température :

$$f(T(C)) = 0,8845 - 9,159.10^{-5} \times T + 3,68.10^{-7} \times T^2.$$

2.5.3 Autres échantillons

Les autres références cristallines utilisées au cours de cette thèse sont issues de la collection de minéraux de l'IMPMC-UPMC.

3

Structure locale et couleur : exemple des minéraux

La coloration par les éléments de transition est due à son absorption optique. La signature spectroscopique de Co^{2+} est fortement influencée par la géométrie du site dans lequel il se trouve. L'étude de composés cristallins pour lesquels le site du cobalt est bien caractérisé permet de mieux comprendre cette relation. Dans les minéraux, le cobalt divalent se rencontre principalement en sites tétra-coordonnés (${}^{IV}\text{Co}$), hexa-coordonnés (${}^{VI}\text{Co}$) et penta-coordonnés (${}^V\text{Co}$), ces derniers étant plus rares.

Ce chapitre commence par l'étude couplée de spectroscopie d'absorption optique et d'absorption des rayons X de spinelles, que j'ai utilisées comme références cristallines pour ${}^{IV}\text{Co}$ et ${}^{VI}\text{Co}$. Les niveaux d'énergie donnés par la spectroscopie d'absorption optique et l'intensité et la forme du pré-seuil K permettent de caractériser l'influence de la symétrie locale sur la signature spectroscopique. En particulier, la présence ou non d'un centre d'inversion module fondamentalement l'intensité des transitions optiques $3d-3d$ et des transitions du pré-seuil K au travers de l'hybridation des niveaux $3d$ avec les niveaux p .

Ces résultats sont ensuite comparés au cas du ${}^V\text{Co}$ avec l'exemple d'une série de phosphates de cobalt. Les basses symétries des sites de Co dans ces composés induisent des levées de dégénérescence supplémentaire des états électroniques accessibles en spectroscopie d'absorption optique et modulent l'intensité des transitions du pré-seuil K .

Dans la dernière partie de ce chapitre, les résultats expérimentaux sont comparés

au calcul dans la théorie des multiplets en champ de ligand (LFM) des niveaux électroniques $3d$ sondés par l'absorption optique d'une part et des pré-seuils K d'autre part. Afin de rendre compte de l'hybridation $p-d$, j'ai réalisé des calculs multiélectroniques dans l'approche LFM en utilisant un mélange de configuration. Pour les symétries C_{4v} et D_{3h} , il s'agit de la première fois que de tels calculs sont réalisés.

3.1 O_h vs T_d : l'exemple des spinelles

La structure spinelle a pour formule générale : ${}^{IV}(A^{2+}){}^{VI}(B^{3+})_2O_4$, offrant ainsi deux sites A et B de symétries locales T_d et O_h respectivement. Dans la structure spinelle normale (ou aussi dite directe) les cations A et B sont respectivement divalents et trivalents. La structure générique des spinelles est illustrée sur la figure 3.1.

Dans certains composés à structure spinelle, les cations divalents et trivalents peuvent intervertir leur site. On définit le degré d'inversion x du spinelle tel que : $(A_{1-x}B_x)(A_xB_{2-x})O_4$ [Hill *et al.*, 1979], avec x variant entre 0 (spinelle directe) et 1 (spinelle inverse).

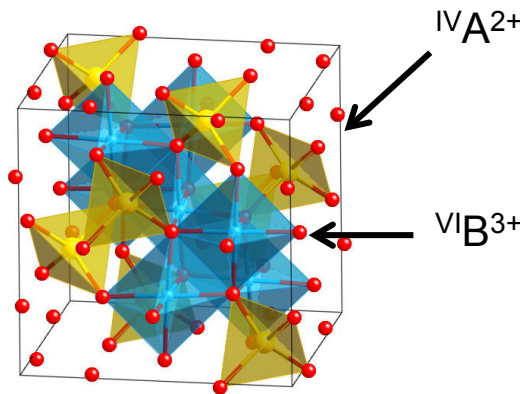


FIGURE 3.1 – Structure générique des spinelles directes ${}^{IV}(A^{2+}){}^{VI}(B^{3+})_2O_4$.

Dans un premier temps, afin de mieux caractériser les signatures spectroscopiques de Co^{2+} en symétries octaédrique et tétraédrique, deux composés de structure spinelle ont été étudiés : $CoCr_2O_4$ ($x = 0$: Co^{2+} en site T_d) et Co_2GeO_4 ($x = 1$: Co^{2+} en site O_h). Je présente le résultat de la caractérisation de la spéciation du Co^{2+} dans ces spinelles par spectroscopie d'absorption optique et XANES. Dans un second temps, nous allons voir le cas du spinelle $CoGa_2O_4$ ($x = 0.52$) dans lequel le

cobalt est réparti entre les sites octaédriques et les sites tétraédriques. Mon objectif est de caractériser la superposition des contributions de chaque site dans les signatures spectroscopiques. Je précise ici que les structures et les degrés d'inversion des ces trois composés ont fait l'objet d'une confirmation par analyse en diffraction des rayons X et analyse Rietveld.

3.1.1 Caractérisation par spectroscopie optique

Comparaison entre ${}^IV\text{Co}$ et ${}^VI\text{Co}$

Les spectres optiques mesurés par réflectance diffuse sur poudre des spinelles CoCr_2O_4 , Co_2GeO_4 et CoGa_2O_4 sont présentés sur la figure 3.2. Le spectre de CoCr_2O_4 est caractéristique du Co^{2+} en site tétraédrique [Ballhausen & Liehr, 1958, Koidl, 1977] : il présente deux bandes d'absorption larges centrées sur 6700 cm^{-1} et $16\,600\text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons attribuer ces bandes grâce à la théorie du champ cristallin (voir chapitre 1) respectivement aux transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ du ${}^IV\text{Co}$ en symétrie T_d . D'après la position en énergie de ces bandes, et les équations des niveaux d'énergie correspondants (voir chapitre 1), nous pouvons estimer le champ cristallin tétraédrique : $D_q = 385.9\text{ cm}^{-1}$ et la valeur du paramètre de Racah : $B = 781\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre de Co_2GeO_4 est attribué à Co^{2+} en site octaédrique [Ballhausen & Jørgensen, 1955, Low, 1958, Pappalardo *et al.*, 1961]. Nous observons plusieurs bandes d'absorption à 8300 cm^{-1} , $16\,500\text{ cm}^{-1}$, $18\,400$ et $21\,500\text{ cm}^{-1}$ respectivement attribuées en symétrie octaédrique à ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$. La transition vers le niveau ${}^4T_{2g}({}^4F)$ présente une intensité relativement faible car il s'agit d'une transition à deux électrons et donc de probabilité plus faible. Les deux bandes à $18\,400$ et $21\,500\text{ cm}^{-1}$ sont interprétées comme résultant d'une levée partielle de dégénérescence du niveau triplet ${}^4T_{1g}({}^4P)$ sous l'effet de la légère distorsion des sites octaédriques du spinelle [White *et al.*, 1971]. Nous observons également dans une moindre mesure que la bande d'absorption de la transition vers ${}^4T_{2g}({}^4F)$ est aussi élargie suggérant également la levée de dégénérescence de ce niveau. Ici encore on peut estimer les paramètres de champ cristallin et de Racah à : $Dq = 890.0\text{ cm}^{-1}$ et $B = 750\text{ cm}^{-1}$.

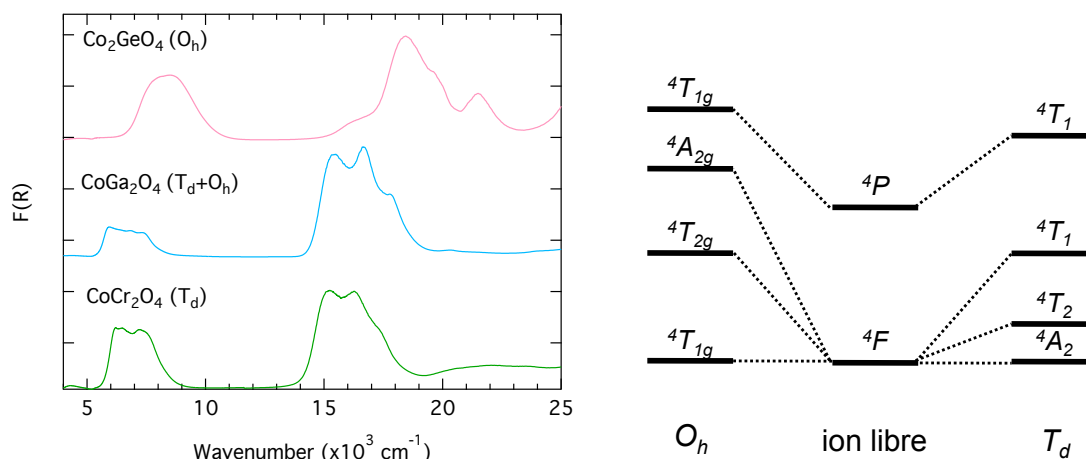


FIGURE 3.2 – (gauche) Spectres de reflectance diffuse pour les trois spinelles étudiés. (droite) Termes spectroscopiques et effet du champ cristallin pour $3d^7$.

Limites de la spectroscopie optique

Le composé CoGa_2O_4 contenant Co^{2+} à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques présente un spectre caractéristique du ^{IV}Co : la contribution du ^{VI}Co est totalement recouverte par celle du ^{IV}Co .

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les transitions optiques de Co^{2+} en site T_d sont cent fois plus intenses que pour Co^{2+} en site O_h . Les transitions optiques du Co^{2+} en symétries O_h et T_d correspondent à des énergies proches : entre 6000 et $11\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine du proche infra-rouge et entre $15\,000$ et $22\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine du visible. Par conséquent, dans des composés présentant un mélange de ces deux espèces, ces transitions se superposent et il n'est pas possible d'identifier les espèces Co^{2+} octaédriques par spectroscopie optique.

3.1.2 Caractérisation par spectroscopie XANES

Les spectres XANES au seuil K de Co de ces composés spinelles ont été mesurés et sont présentés dans la figure 3.3 (gauche). Les spectres des trois spinelles présentent une structuration importante du seuil due à de nombreuses diffusions multiples. Notre intérêt va au pré-seuil K que présente chacun de ces spectres.

Les pré-seuils K des métaux de transition sont généralement décrits par deux phénomènes : (i) transitions locales quadrupoles électriques, $1s \rightarrow 3d$; (ii) transi-

tions locales dipôles électriques, $1s \rightarrow p$, où les états p vides de l'atome absorbeur sont hybridés avec les états $3d$ vides. Le mélange $p-d$ n'est possible que si l'atome absorbeur est dans un site non-centrosymétrique ou bien si la centrosymétrie sur site de l'atome absorbeur est brisée par les vibrations de l'atome [Cabaret *et al.*, 2010].

Nous observons sur la figure 3.3 (droite) que l'intensité et la largeur du pré-seuil varient significativement selon le composé. Co_2GeO_4 présente un pré-seuil large de faible intensité ($\sigma_{max} = 0.018 \text{ u.a.}$), tandis que le spinelle CoCr_2O_4 présente un pré-seuil plus étroit et plus intense ($\sigma_{max} = 0.076 \text{ u.a.}$). La largeur du pré-seuil de Co_2GeO_4 est en accord avec le champ cristallin élevé de la symétrie O_h qui induit une séparation des niveaux $3d$ plus importante que pour la symétrie T_d , cas de CoCr_2O_4 . De plus, la faible intensité du pré-seuil de Co_2GeO_4 s'accorde aussi avec la symétrie O_h , centrosymétrique, ainsi, seule les transitions locales quadrupole électriques interviennent dans ce cas. Dans le cas du site de symétrie T_d dans CoCr_2O_4 , l'absence de centre d'inversion permet la contribution supplémentaire de transitions dipole électriques.

Dans le cas de CoGa_2O_4 , nous observons une intensité intermédiaire entre les deux extrêmes ($\sigma_{max} = 0.043 \text{ u.a.}$). Ceci résulte de la superposition des contributions de Co^{2+} en sites O_h et T_d , le premier induisant une faible absorption et le second une absorption élevée comme nous venons de mettre en évidence dans le paragraphe précédent. En utilisant les aires des pré-seuils intégrées entre 7707 eV et 7712 eV de Co_2GeO_4 et de CoCr_2O_4 comme référence, nous pouvons en déduire les proportions de Co^{2+} en site O_h et en site T_d dans CoGa_2O_4 . Nous obtenons ainsi que 60% du Co^{2+} est en site octaédrique, ce qui correspond à un degré d'inversion de $x = 0.6$. Ce résultat n'est pas très éloigné de la valeur obtenue par analyse Rieveld (0.52).

3.2 Caractérisation spectroscopique du $V\text{Co}$ dans les phosphates

La chimie de coordination fournit de nombreux exemples de complexes de métaux de transition penta-coordonnés [Ulla *et al.*, 2001], souvent espèces intermédiaires lors de réactions chimiques. Cependant, ce sont des sites plus rares dans les composés d'oxydes cristallins. La grandidierite est un exemple pour Fe^{2+} parmi les minéraux naturels, mais il faut se tourner du côté des processus catalytiques [Elkabouss *et al.*, 2004] ou encore des composés méso-poreux [Batista *et al.*, 1992, Mrak *et al.*, 2002]

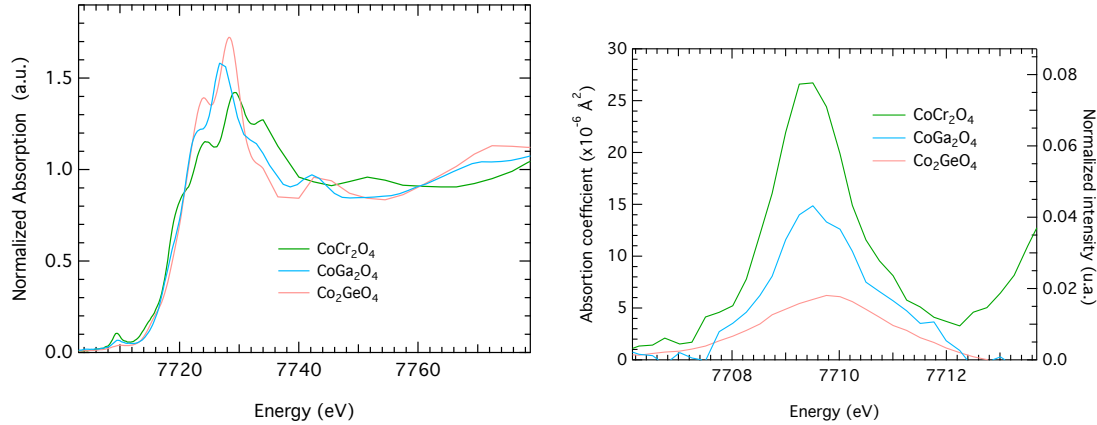


FIGURE 3.3 – (gauche) Spectre XANES (seuil K de Co) des trois spinelles; (droite) Pré-seuil K (après soustraction du seuil K) des trois spinelles.

pour rencontrer des métaux de transitions en sites de coordinence 5.

Cette coordinence relativement inhabituelle a aussi été mise en évidence dans les verres pour Fe^{2+} , Ti^{4+} , ou encore Ni^{2+} , grâce à des données de diffraction et de spectroscopie ainsi que des modélisations numériques [Galoisy & Calas, 1992, Rossano *et al.*, 2000, Le Grand *et al.*, 2000, Weigel *et al.*, 2008b]. Cependant, l'identification de tels sites dans les composés amorphes est rendue délicate car leurs signatures spectroscopiques sont mal connues. Cette complexité est exacerbée par le fait que les géométries des sites penta-coordonnés s'étendent entre deux symétries idéales : la pyramide à base carrée (C_{4v}) et la bi-pyramide trigonale (D_{3h}), l'une se transformant en l'autre part l'intermédiaire d'une géométrie de symétrie C_{2v} (sous-groupe de D_{3h} et C_{4v}).

L'étude expérimentale de la signature spectroscopique du Co^{2+} en site de coordinence 5 que j'ai menée au cours de ce travail de thèse est présentée dans la publication dont elle a fait l'objet et dont un résumé étendu est donné ci-après. Par la suite, je présente le résultat de l'analyse de l'influence de la symétrie sur la signature spectroscopique dans le cadre de la théorie des multiplets en champ de ligand.

3.2.1 Résumé étendu de la publication

Les composés phosphatés sont de bons exemples de coordinence 5, et ont été employés dans ce but pour Fe^{3+} [Berthet *et al.*, 1988], Ni^{2+} [Galoisy & Calas, 1993].

Dans la thèse d'A. Schmidt [Schmidt, 2002], la spectroscopie optique de plusieurs phosphates de cobalt a été étudiée et analysée grâce au modèle du recouvrement angulaire (*Angular Overlap Model*, AOM). Ce travail reprend les cas de certains des composés étudiés par A. Schmidt contenant Co^{2+} dans des sites de coordinence 5 de symétries C_{4v} ou D_{3h} avec éventuellement un site supplémentaire qui peut être dans certains cas de symétrie locale octaédrique et dans d'autres tétraédrique. Mon objectif était de comparer les signatures optiques avec celles vues en spectroscopie XANES. En effet, les symétries C_{4v} ou D_{3h} ne présentent pas de centre d'inversion et permettent donc une hybridation $p-d$. Ainsi les intensités des transitions observées dans le pré-seuil K sont plus élevées que pour le cobalt en site octaédrique. Comme nous l'avons déjà souligné plus haut, l'intensité des transitions est une information clef complémentaire à celle des niveaux d'énergie, mais son évolution en fonction de la géométrie du site penta-coordonné est mal connue. Dans la mesure où ces composés phosphatés sont synthétisés sous forme de poudre, les spectres optiques sont mesurés par réflectance diffuse, ce qui ne permet pas d'évaluer quantitativement l'intensité des transitions optiques (voir chapitre 2). Il s'agit par conséquent de pouvoir tirer avantage de la mesure des intensités des transitions au seuil K de Co en XANES afin de pouvoir estimer l'influence de la géométrie sur l'hybridation $p-d$.

Les composés étudiés sont : $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$, BaCoP_2O_7 et SrCoP_2O_7 . SrCoP_2O_7 et BaCoP_2O_7 contiennent Co^{2+} en sites penta-coordonnés ; dans $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$, Co^{2+} occupe des sites ${}^V\text{Co}$ et ${}^{IV}\text{Co}$; et enfin dans $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Co^{2+} est présent dans des sites ${}^V\text{Co}$ et ${}^{VI}\text{Co}$.

Pour ces cinq composés, les résultats de spectroscopie XANES au seuil K de Co montrent que les structures du pré-seuil et de la raie blanche présentent des intensités intermédiaires entre celles mesurées pour ${}^{IV}\text{Co}$ et ${}^{VI}\text{Co}$ (voir la figure 3 de la publication). L'absence de centre d'inversion dans les symétries des sites des ${}^V\text{Co}$ (C_{4v} et D_{3h}) est responsable des intensités de pré-seuil K plus élevées. L'intensité de pré-seuil K la plus faible est observée pour $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans lequel Co^{2+} occupe des sites de symétries O_h et C_{4v} . SrCoP_2O_7 et BaCoP_2O_7 , contenant uniquement Co^{2+} en site C_{4v} , présentent des intensités un peu plus élevées. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, bien que contenant Co^{2+} à la fois en site O_h et D_{3h} , présente l'intensité la plus élevée. Nous en déduisons que l'absorption au pré-seuil en symétrie D_{3h} est plus élevée que l'absorption en site C_{4v} . Pour des raisons techniques, nous ne disposons pas de mesures XANES pour $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$.

Les spectres optiques de ces composés mesurés par mesures en réflectance diffuse présentent des transitions plus nombreuses que pour les sites octaédriques ou tétraédriques attestant de la levée de dégénérescence des états électroniques plus importante dans ces basses symétries que dans les symétries plus hautes. L'attribution des transitions optiques est proposée ainsi : $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ présente la signature spectroscopique de Co^{2+} en D_{3h} à laquelle se superpose la contribution de Co^{2+} en T_d ; BaCoP_2O_7 et SrCoP_2O_7 présentent la signature spectroscopique de Co^{2+} en site C_{4v} .

En ce qui concerne $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ceux-ci présentent des signatures plus complexes comportant plus de transitions que les autres phosphates. Or ces composés contiennent aussi Co^{2+} en site O_h , laissant supposer que certaines transitions pourraient provenir de cette espèce. Néanmoins, d'après les études sur les complexes de coordination, l'intensité des transitions des sites penta-coordonnés ($\epsilon \sim 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [Sacconi, 1965]) est supérieure à celle en site octaédrique ($\epsilon = 5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Nous pouvons donc conclure que ces nombreuses transitions ne résultent pas de la présence d'un deuxième site $^{\text{VI}}\text{Co}$ mais d'une levée de dégénérescence plus importante des niveaux du $^{\text{V}}\text{Co}$ induite par une symétrie plus basse. Une attribution des bandes d'absorption optiques en symétrie C_{2v} est donc proposée.

Bien qu'il ne soit pas possible d'évaluer quantitativement l'intensité des transitions à partir des mesures en réflectance diffuse, nous remarquons que l'intensité des couleurs des composés (voir le résumé graphique de la publication ou bien la figure 1.1 du chapitre 1) est plus importante pour ceux contenant Co^{2+} en site D_{3h} que ceux contenant Co^{2+} en site C_{4v} ce qui signifie que l'intensité des transitions électroniques dans les sites D_{3h} est supérieure à celle dans les sites C_{4v} . Ceci est en accord avec les intensités des pré-seuils observés en XANES.

L'analyse détaillée de la géométrie des sites de Co dans ces différents composés permet de mettre en évidence la grande sensibilité de la spectroscopie optique aux distorsions de sites.

3.2.2 Publication



Contents lists available at ScienceDirect

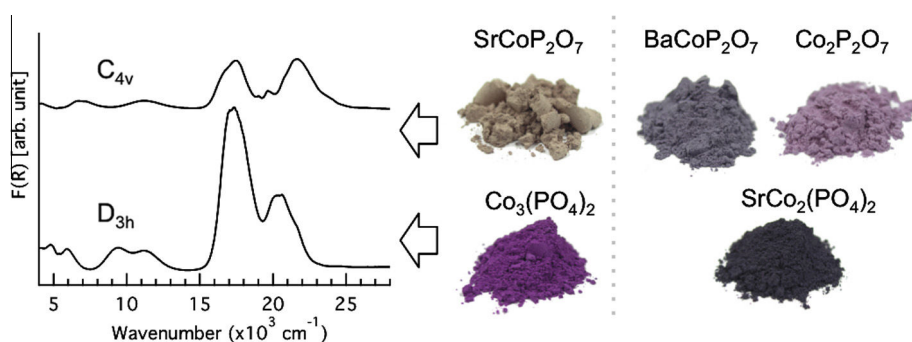
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saaSpectroscopic properties of five-coordinated Co^{2+} in phosphatesM. Hunault^{a,*}, J.-L. Robert^a, M. Newville^b, L. Galois^a, G. Calas^a^a IMPMC (UMR 7590, CNRS-Université Pierre et Marie Curie), Case Courrier 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France^b University of Chicago, Consortium of Advanced Radiation Sciences, Advanced Photon Source, GSECARS, Argonne, IL 60439, USA

HIGHLIGHTS

- XANES and optical characterization of $^{55}\text{Co}^{2+}$ in phosphates.
- 4-, 5- and 6-fold Co^{2+} superimpose but can be discriminated.
- Optical and XANES pre-edge transition intensities are larger in (D_{3h}) than (C_{4v}).
- $^{55}\text{Co}^{2+}$ geometrical distortions affect transition energy splitting.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2013

Received in revised form 28 July 2013

Accepted 2 August 2013

Available online 15 August 2013

Keywords:

Cobalt(II)

Phosphates

Five-coordination

XANES

UV–vis–NIR spectroscopy

ABSTRACT

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 present different geometries of five-coordinated Co^{2+} ($^{55}\text{Co}^{2+}$) sites, coexisting with $^{60}\text{Co}^{2+}$ in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, and $^{59}\text{Co}^{2+}$ in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$. ^{55}Co K-edge XANES spectra show that the intensity of the pre-edge and main-edge is intermediate between those of ^{60}Co and ^{59}Co . Diffuse reflectance spectra show the contributions of Co^{2+} in (D_{3h}) symmetry for $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$, and (C_{4v}) symmetry for BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 . In $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ the multiple transitions observed arise from energy level splitting and may be labeled in (C_{2v}) symmetry. Spectroscopic data confirm that (D_{3h}) and (C_{4v}) symmetries may be distinguished upon the intensity of the optical absorption bands and crystal field splitting values. We discuss the influence of the geometrical distortion and of the nature of the next nearest neighbors.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Five-coordinated transition metal (TM) ions are often observed in coordination chemistry and have been extensively investigated because they are important reactive intermediate species involved in chemical reactions. However, this coordination is rather unusual in crystalline oxides. It may be encountered on oxide surfaces, being at the origin of important catalytic properties [1] or being used in the oxidative dehydrogenation of light alkanes [2]. Five-coordinated TM ions play a central role in the structure of

molecular sieves [3]. Microporous transition metal phosphates (e.g. [4]), with open-framework structures and large supercages have also received attention for potential applications as heterogeneous catalysts, sorbent materials, and ion exchangers. The coloration of Co^{2+} -bearing thermochromic phosphates has been linked recently with the presence of Co^{2+} in 6-, 5- or 4-coordination [5]. Finally, 5-fold coordination has been shown to be a common coordination number for transition metal ions in glasses, as demonstrated by the structural scenarios derived from diffraction and spectroscopic data and numerical modeling on the local surrounding of Ti, Fe or Ni in various silicate glasses [6–8]. Such a frequent occurrence of the unusual five-coordination state in glasses has been interpreted as a memory effect of the dynamic structure of melts at high temperature.

* Corresponding author. Tel.: +33 144277503.

E-mail address: myrtille.hunault@impmc.upmc.fr (M. Hunault).

However, the presence of a five-coordinated species may be difficult to assess in disordered structures (e.g., surfaces and interfaces, glasses and amorphous compounds) because the spectral signatures are largely unknown. A further complexity arises from the fact that five-coordinated sites lie between two ideal geometries: square pyramidal (SP) and trigonal bipyramidal (TBP), corresponding to (C_{4v}) and (D_{3h}) symmetry respectively. TBP geometry transforms continuously towards SP geometry, with an intermediate geometry of low symmetry (C_{2v}), a subgroup of (C_{4v}) and (D_{3h}).

In the specific case of Co^{2+} , a widely used pigmenting agent, the interpretation of optical absorption spectra in terms of coordination state is obscured by the fact that most absorption bands are centered at nearly the same energy for 6-, 5- or 4-fold Co^{2+} . The optical extinction coefficient of the octahedral environment is smaller than in a tetrahedral environment. These spectroscopic properties make difficult the interpretation of Co^{2+} optical absorption spectra in complex materials. A useful complement may be provided by K-edge X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectroscopy that probes the d empty states and valence states and may provide average structural information on Co^{2+} coordination.

Transition metal-bearing phosphates have already been used to investigate the spectroscopic properties of five-coordinated Fe^{3+} [9] and Ni^{2+} [10]. In this study, we investigate the relationships between spectroscopic properties and site geometry in Co^{2+} phosphates: two orthophosphates $Co_3(PO_4)_2$ and $SrCo_2(PO_4)_2$ and three diphosphates $Co_2P_2O_7$, $BaCoP_2O_7$ and $SrCoP_2O_7$. These samples present a large range of Co^{2+} environments either five-coordination or a mixture of 5- and 4- or 6-coordination (Fig. 1). We aim to determine the spectroscopic signature of five-coordinated Co^{2+} including the influence of site distortion, by comparison with coordination complexes [11,12]. Based on the peculiar structural organization of the investigated

phosphates (Fig. 1), we also show that the nature of the next nearest neighbors influences Co^{2+} spectroscopic properties.

Materials and methods

Phosphate synthesis

- (i) $Co_3(PO_4)_2$ and $Co_2P_2O_7$: These compounds were synthesized from metallic cobalt converted to nitrate by nitric acid attack. Phosphorus was then added to the Co nitrate solution as solid diammonium hydrogen phosphate, $(NH_4)_2HPO_4$, dried overnight at 120 °C. The starting Co/P ratio was chosen so as to obtain the nominal stoichiometry of the desired compound. After drying at $T < 100$ °C, the temperature was progressively raised to decompose the nitrates and to remove ammonium. Finally, the compounds were calcinated during 12 h in a platinum crucible at 700 °C and 1000 °C for $Co_3(PO_4)_2$ and $Co_2P_2O_7$ respectively. The final compounds were crushed in an agate mortar and calcinated again to get the final products. $Co_3(PO_4)_2$ and $Co_2P_2O_7$ are obtained as powders of intense violet color and light lavender color respectively.
- (ii) $SrCo_2(PO_4)_2$, $BaCoP_2O_7$, $SrCoP_2O_7$: A similar procedure as that described above was used for these compounds, using $SrCO_3$ and $BaCO_3$ as sources of Sr and Ba. These carbonates were dried overnight at 120 °C and incorporated to the nitrate and phosphate solutions respecting the nominal stoichiometry. The solution was moderately heated to remove water and to decompose nitrates. The compounds were calcinated during 12 h at 900 °C in platinum crucibles, then crushed and calcinated again. The products are obtained as powders of dark blue ($SrCo_2(PO_4)_2$), bluish ($BaCoP_2O_7$), and greenish ($SrCoP_2O_7$) color respectively.

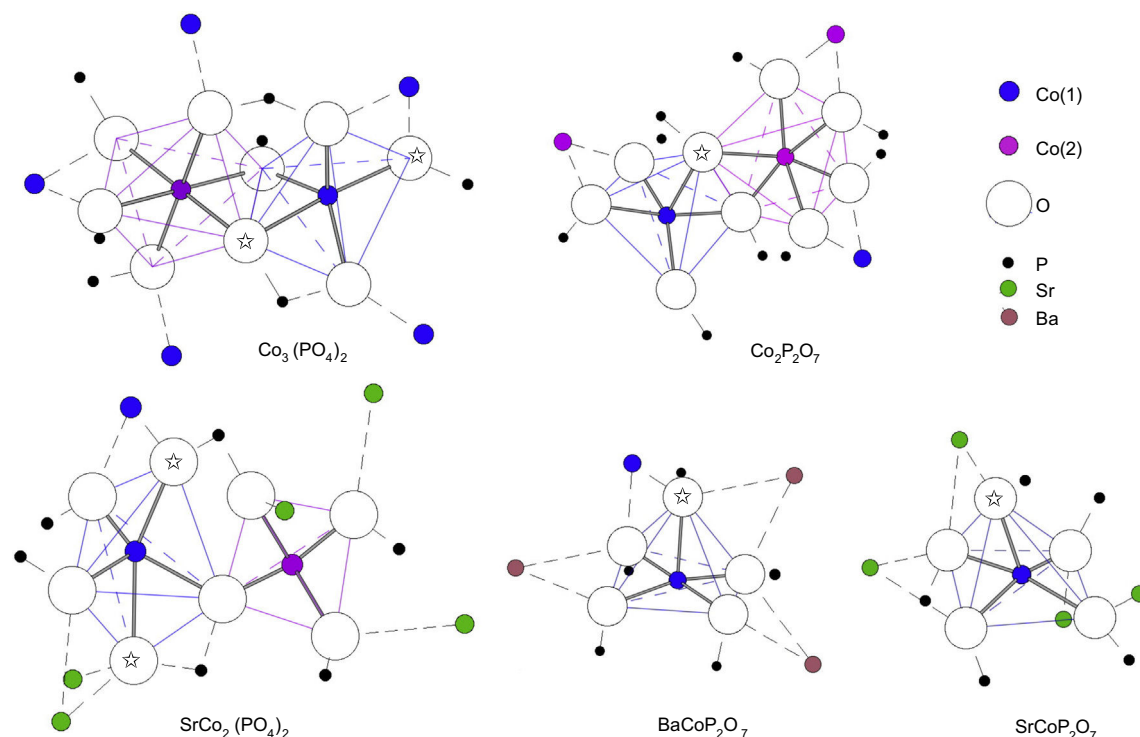


Fig. 1. CoO_n species (colored polyhedrons: $Co(1)O_5$ in blue and $Co(2)O_4$ and $Co(2)O_6$ in pink) and their second shell atoms (dashed bonds) are extracted from each crystalline structure. $O(\star)$ indicates the apical oxygen atoms (by opposition to equatorial atoms) in CoO_5 polyhedrons. The ionic radii of alkaline-earth ions were reduced for convenience. The structural details of the different Co-site geometries are described in Appendix A. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The final compounds were characterized by X-ray Diffraction with a PANalytica X'Pert Pro MPD using Fe-filtered Co radiation. Data were recorded in a step-scan mode between 15° and 80° 2θ with 0.02° steps. All phosphate compounds contain 5-fold Co^{2+} ($^{55}\text{Co}^{2+}$) as a unique cobalt site (BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7) or associated with 6-fold Co^{2+} ($^{63}\text{Co}^{2+}$) ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) or 4-fold Co^{2+} ($^{55}\text{Co}^{2+}$) ($\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$). The accurate description of cobalt polyhedra (Fig. 1) is provided in Appendix A. It reveals that $^{55}\text{Co}^{2+}$ species present distorted geometries, intermediate between the ideal symmetries (D_{3h}) and (C_{4v}). Despite a lower symmetry should be used in some cases, we will describe the CoO_5 site geometry in a first approximation as: (D_{3h}) in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ or (C_{4v}) in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 .

XANES data collection and analysis

X-ray absorption measurements were performed on the beamline 13-BM-D of the Advanced Photon Source (Chicago, IL, USA –7 GeV and 100 mA injected positron). The incident beam was monochromated using a Si (111) double crystal monochromator and the intensity of the transmitted beam was measured using an argon-field ionization chamber. XANES spectra were recorded at the Co K-edge in transmission mode. Finely ground samples were sandwiched between Kapton tape, and positioned 45° to the X-ray beam. From -15 eV to $+25$ eV from the edge, the energy step was 0.25 eV with an accumulation time of 2 s/step. From $+25$ eV to $+100$ eV above the edge, the energy step was 3 eV with an accumulation time of 2 s/step for an accurate normalization of the edge-jump. Co K-edge spectra were calibrated using a Co metallic foil. The spectra were normalized to an absorption step of 1 using the ATHENA package. Pre-edge features have been investigated after main-edge background removal, using an arctangent function.

Optical spectroscopy

Diffuse reflectance measurements were performed using a Perkin Elmer Lambda 1050 spectrometer and a Praying Mantis accessory (Harrick Scientific Products Inc.), a highly efficient diffuse reflectance collection system that minimizes the detection of the specular component. Samples were prepared as finely ground powders deposited on aluminum sample holders. Optical spectra were recorded in the range 4000 – $33,000$ cm^{-1} . Assuming particle size of the order of the wavelength and low absorption we apply the Kubelka–Munk approximation, which defines the remission function $F(R_\infty)$ as:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

where R_∞ is the limiting reflectance, K the absorption coefficient and S the scattering coefficient. Diffuse reflectance measurements do not provide a direct estimation of the molar extinction coefficient (characteristic of an absorbent species) but rather an estimate of it. It can be used to compare the different compounds assuming the scattering coefficients are identical for all samples.

The compound $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ presents very intense visible transitions and falls apart this hypothesis. Thus we diluted the sample with a white reference (BaSO_4) to reduce the absorption in the visible range. In the NIR range, the data of the non-diluted sample are used to keep a high signal-to-noise ratio. The Gaussian-shape of the transitions was confirmed, during fitting, which validates the use of the Kubelka–Munk approximation.

Results and discussion

XANES spectra

The XANES spectra of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 are presented in Fig. 2. We observe two features: a first weak peak A (pre-edge) and a second intense peak B (the Co K-edge white line). The relative dependence of the intensity of features A and B is reported in Fig. 3 and compared with octahedral ($^{63}\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tetrahedral ($\text{Zn}^{55}\text{CoSiO}_4$) and 50%(O_h)–50%(T_d) ($^{55}\text{CoGa}_2\text{O}_4$ spinel [14]) references. Fig. 3 shows a clear variation of XANES parameters as a function of Co-site geometry. Feature B corresponds to the superposition of multiple scattering resonances of different orders. It results from the transition to the p empty density of state of the absorber. It is deeply influenced by the geometry of the local structure and the sp hybridization of the oxygen neighbors [13]. We observe that the maximum intensity of feature B decreases from $^{63}\text{Co}^{2+}$ to $^{55}\text{Co}^{2+}$ to $^{55}\text{Co}^{2+}$. SrCoP_2O_7 presents the sharpest feature B in agreement with its low trigonal distortion and the relatively homogeneous bond lengths and oxygen coordination (cf. Fig. 1 and Appendix A). $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ shows a similar shape resonance with the same energy peak position, but slightly broader. This broadening may be explained by the larger trigonal distortion and the contribution from the $^{63}\text{Co}^{2+}$ absorber. The XANES spectrum of BaCoP_2O_7 presents a broad feature B, shifted by 1.3 eV towards lower energies compared to SrCoP_2O_7 and $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. This difference can be related to the exceptional asymmetric distortion of the CoO_5 site. The smallest and broadest feature B is obtained for $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ in which two $^{55}\text{Co}^{2+}$ and one $^{63}\text{Co}^{2+}$ contribute

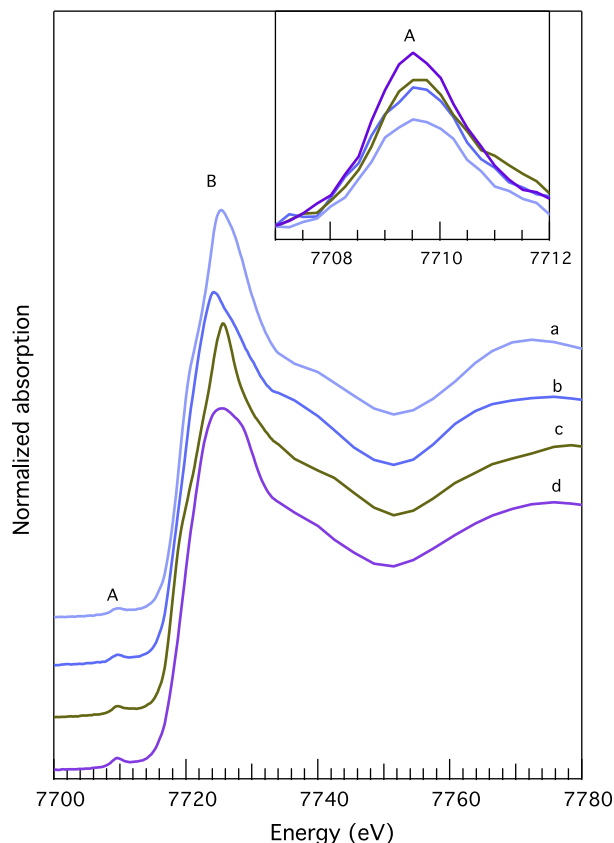


Fig. 2. Co-K edge XANES spectra (normalized to a edge step of 1) of: (a) $^{55+63}\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Ba}^{55}\text{CoP}_2\text{O}_7$, (c) $\text{Sr}^{55}\text{CoP}_2\text{O}_7$, and (d) $^{55+63}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Inset: enlarged pre-edge region corrected from background.

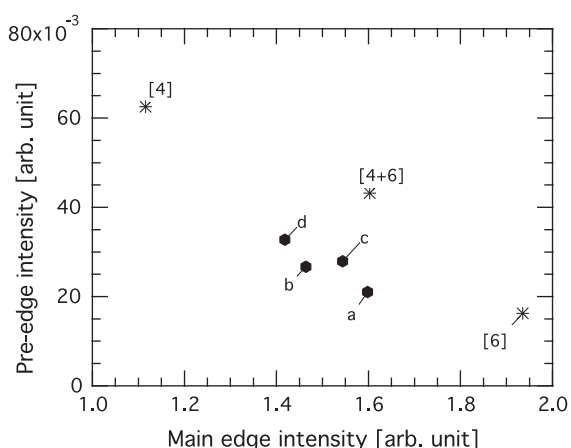


Fig. 3. Evolution of the intensities of the pre-edge versus the main edge peaks of the compounds of this study (black circles) (a) $^{55}\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Ba}^{55}\text{CoP}_2\text{O}_7$, (c) $\text{Sr}^{55}\text{CoP}_2\text{O}_7$, (d) $^{55}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, and octahedral and tetrahedral references (stars): $^{61}\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}^{41}\text{CoSiO}_4$, $^{44}\text{CoGa}_2\text{O}_4$ [14].

but are hardly distinguishable. The broadening is also to be related to the important site distortion.

In Fig. 3, XANES features of $^{55}\text{Co}^{2+}$ present an intermediate intensity between $^{61}\text{Co}^{2+}$ and $^{44}\text{Co}^{2+}$, and appear distinctly from the $^{44}\text{Co}^{2+}$ reference, suggesting the possibility to distinguish between 5-fold species and a mix of 4- and 6-fold species. We observe that the decrease of the intensity of feature B is correlated with the increase of the maximum intensity of feature A. The feature A corresponds to electronic transitions from the $1s$ core-level to the $3d$ empty orbitals. According to Laporte's rule, $1s \rightarrow 3d$ transitions are quadrupolar and parity forbidden, and thus show a lower intensity than the main-edge features. For a pure octahedral symmetry as in $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the pre-edge transition shows the lowest intensity. In the case of (T_d), (D_{3h}), or (C_{4v}) symmetries, we observe the increase of the intensity of feature A from $^{55}\text{Co}^{2+}$ to $^{44}\text{Co}^{2+}$. In these symmetries, which are non-centrosymmetric, the hybridization of the Co^{2+} $3d$ and $4p$ orbitals of the same symmetry is possible, and results in the increase of the transition probability [15]. The overall evolution is similar to the observations in Ni^{2+} -bearing compounds [10]. $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ shows a lower pre-edge intensity than BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 because of the superimposing contribution of the less absorbent $^{61}\text{Co}^{2+}$ species. Using the mean maximum intensity between BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 for (C_{4v}) reference (27×10^{-3} arbitrary unit [au]), we can estimate the contribution of $^{61}\text{Co}^{2+}$ in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ to 15×10^{-3} au, which agrees with the result for the octahedral reference (Fig. 3). $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ presents the highest intensity of the four phosphates although $^{55}\text{Co}^{2+}$ superimposes with $^{61}\text{Co}^{2+}$. Assuming the previously calculated value for the contribution of $^{61}\text{Co}^{2+}$, we estimate the maximum intensity of (D_{3h}) $^{55}\text{Co}^{2+}$ to 42×10^{-3} au. This suggests that the transition probability is more important for (D_{3h}) $^{55}\text{Co}^{2+}$ than for (C_{4v}) Co^{2+} and that the hybridization between $3d$ and $4p$ orbitals is more important in (D_{3h}) than in (C_{4v}). This result may explain the stronger coloration of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ compared to $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 . In the following section, the detailed analysis of the optical spectra of the compounds studied here provides further interpretation of this qualitative correlation between site symmetry and optical spectra.

Optical spectroscopy

Fig. 4 presents the normalized remission functions $F(R_\infty)$ obtained from the diffuse reflectance spectra of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, BaCoP_2O_7 and SrCoP_2O_7 . The spectra show

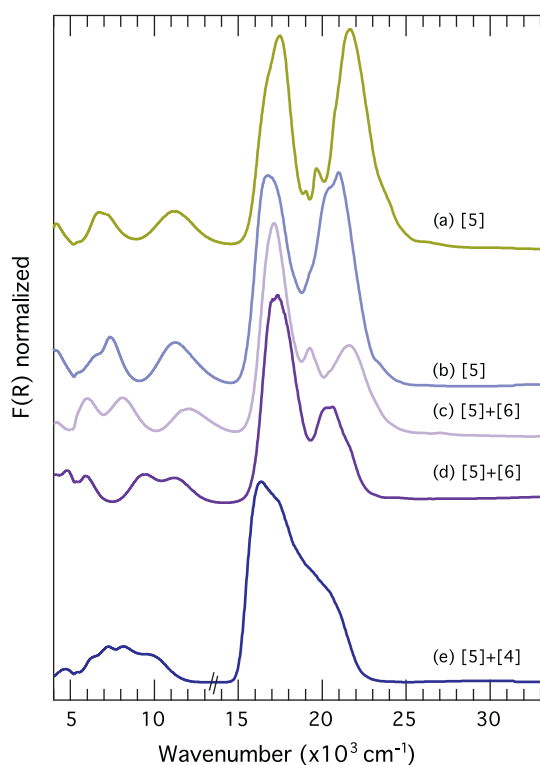


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of sample powders: (a) $^{55}\text{SrCoP}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Ba}^{55}\text{CoP}_2\text{O}_7$, (c) $^{55}\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (d) $^{55}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, and (e) $^{55}\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$. Normalized intensity.

numerous bands with various intensities arising from Co^{2+} solely. We can distinguish two main groups of transitions: the first group of relatively low intensities in the NIR region, and two main features of higher intensities in the visible region. The number of bands is higher than in (O_h) and (T_d) symmetries due to the lower site symmetry as described by the energy level correlation diagram (Fig. 5). In SrCoP_2O_7 , BaCoP_2O_7 and $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, the Co^{2+} site has a square pyramid geometry [16–18]. As shown in Fig. 4, these three compounds present close spectral signature, including lower intensities of the bands than in the orthophosphate compounds. This point correlates to the observed lighter colors of the samples.

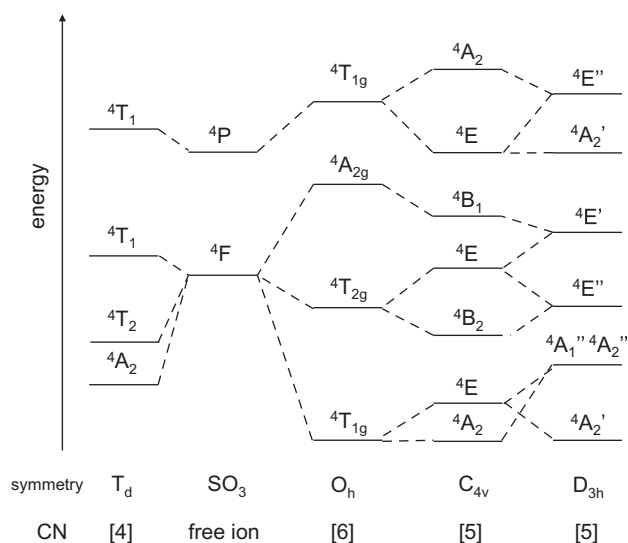


Fig. 5. Correlation diagram for Co^{2+} with symmetries C_{4v} , D_{3h} (^{55}Co), T_d (^{44}Co) and O_h (^{61}Co). (CN: coordination number).

SrCoP₂O₇

The spectrum of SrCoP₂O₇ is a typical spectrum for a square pyramidal complex [12], a geometry similar to the isostructural SrNiP₂O₇ compound [19]. Band assignment is consistent with this symmetry (Table 1). The presence of shoulder on the 6800 and 17,800 cm⁻¹ bands is consistent with an assignment to the degenerated ⁴E(F) and ⁴E(P) levels. Sharp transitions around 19,000 cm⁻¹ are likely spin-forbidden bands as in square pyramidal complexes [12].

BaCoP₂O₇

The band assignment (Table 1) is proposed in (C_{4v}) symmetry by comparison with coordination complexes [20]. The transition to the ⁴A₂(⁴P) level shifts towards lower energies as compared to SrCoP₂O₇. This may be explained by the decrease of the equatorial crystal field due to the exceptionally long Co–O bond in the base of the square pyramid (cf. Appendix A). Such a shift is suggested by crystal field calculations [11]. The forbidden transitions to ²G levels, observed around 19,000 cm⁻¹ in SrCoP₂O₇, are overlapped here by the intense ⁴A₂(F) → ⁴A₂(P) transition at 21,000 cm⁻¹ and appear as a shoulder. The ⁴A₂(F) → ⁴E(F) transition, centered at 7000 cm⁻¹, presents an asymmetrical shape, arising from the splitting of the ⁴E(F) level. This is consistent with previous anisotropic crystal field calculations [21].

Co₂P₂O₇

Co₂P₂O₇ is expected to show the contribution of ⁵L- and ⁶LCo²⁺. The optical absorption spectrum is similar to that of ⁵LCo²⁺ in SrCoP₂O₇ and BaCoP₂O₇, except that (i) two bands exist at respectively 7000 and 8100 cm⁻¹, where only one transition to the ⁴E(F) level is expected; (ii) the highest energy band at 21,700 cm⁻¹ shows a relatively low intensity with a shoulder at 19,000 cm⁻¹. The band energy position of ⁶LCo²⁺ in phosphates such as (Zn_{2.43}-Co_{0.57})(PO₄)₄H₂O [5] (Table 1) is similar to that observed in crystalline silicates and coordination complexes [22,23]. Accordingly, previous authors [24] assigned the bands at 8100 and 19,000 cm⁻¹ in Co₂P₂O₇ to ⁴T_{1g}(F) → ⁴T_{2g}(F) and ⁴T_{1g}(F) → ⁴T_{1g}(P) transitions of ⁶LCo²⁺ in (O_h) symmetry. However, this would imply that (i) the energy level ⁴E(F) of (C_{4v}) falls at 6000 cm⁻¹, which is

drastically lower than the values observed for SrCoP₂O₇ and BaCoP₂O₇ and (ii) (O_h) and (C_{4v}) bands have similar intensities. This seems unrealistic since the intensity of the transitions of ⁶LCo²⁺ is 10 times lower than that of SP species. As a result, the contribution expected from ⁶LCo²⁺ should be overlapped by that of ⁵LCo²⁺. An alternative explanation may be the presence of ⁵LCo²⁺ transitions to ²G levels, as in SrCoP₂O₇ and BaCoP₂O₇. The best assignment is obtained in (C_{2v}) symmetry. This model is supported by the high value of the trigonal distortion coefficient calculated in Appendix A.

Co₃(PO₄)₂

The spectrum of Co₃(PO₄)₂ orthophosphate presents transitions usually assigned to ⁵LCo²⁺ in (D_{3h}) symmetry and to ⁶LCo²⁺ [24]. We observe four transitions of similar intensities between 4000 cm⁻¹ and 15,000 cm⁻¹ while only two are expected [20]. Some authors assigned these additional transitions to ⁶LCo²⁺. However, the intensity of the (D_{3h}) transitions is expected to be 20 times larger than for ⁶LCo²⁺ [20] and moreover only one third of the Co²⁺ is octahedral (see infra Appendix A). Thus all the observed transitions may be attributed to the splitting of the two ⁴E''(F) and ⁴E'(F) levels of ⁵LCo²⁺. This splitting may be explained by the distortion of the CoO₅ site towards (C_{2v}) suggested by the trigonal distortion index. We propose in Table 1 the assignment of the transitions in (C_{2v}) symmetry. The high intensity of the transitions reported in Table 1 explains the intense violet color of the sample.

SrCo₂(PO₄)₂

In SrCo₂(PO₄)₂, contains TBP ⁵LCo²⁺ [25] that superimposes to ⁴LCo²⁺. Contrary to the octahedral species in Co₃(PO₄)₂, the contribution of ⁴LCo²⁺ is clearly observable in the NIR region with the triplet band centered at 7250 cm⁻¹ and assigned to ⁴A₂ → ⁴T₁(F). However, in the visible region the overlapping of the ⁴LCo²⁺ triplet band with ⁵LCo²⁺ bands makes difficult the separation of their relative contribution. The ⁴LCo²⁺ ⁴A₂(F) → ⁴T₁(P) transition overlaps the ⁵LCo²⁺ transitions to ⁴A₂'(P) around 17,000 cm⁻¹. These triplet bands are characteristic of ⁴LCo²⁺ in agreement with spectroscopic data in minerals [26–29]. The observed splitting may be attributed

Table 1
Optical characteristics of phosphates compared with ⁴LCo and ⁶LCo-bearing references.

	CN	Transition energy (cm ⁻¹) and band assignment (F(R) intensity, arb. unit)					
O _h		⁴ T _{2g}		⁴ T _{1g}			
(Zn _{2.43} Co _{0.57})(PO ₄) ₄ H ₂ O [5]	6	7900		18,900			
		(~0.1)		(~0.35)			
C _{4v}		⁴ B ₂	⁴ E	⁴ B ₁	⁴ E	⁴ A ₂	
SrCoP ₂ O ₇	5	4150 (0.15)	6800, 7000(s) (0.23)	11,100 (0.24)	17,500, 19,650* (1.50)	21, 600 (1.55)	
BaCoP ₂ O ₇	5	4100 (0.20)	7400 (0.28)	11,300 (0.25)	16,900 (1.27)	20,400(s), 20,900 (1.30)	
Co ₂ P ₂ O ₇	5 + 6	4150 (0.04)	6000 (0.16)	8100 (0.16)	12,000 (0.11)	17,100 (1.01)	19,300* (0.40)
							21,700 (0.42)
C _{2v}		⁴ A ₁	⁴ B ₂	⁴ B ₁	⁴ A ₂	⁴ B ₂	⁴ B ₁
Co ₃ (PO ₄) ₂	5 + 6	4775 (0.80)	5880 (0.67)	9450 (0.71)	11,150 (0.62)	17,300 (5.15)	20,300 (2.36)
SrCo ₂ (PO ₄) ₂	5 + 4	4600 (0.31)	6350(s), 7250, 8100 (0.86)	9550 (0.67)		16,500, 17,300(s) (>5)	19,700 (>3)
D _{3h}		⁴ E''		⁴ E'	⁴ A ₂ '	⁴ E''	
Na ₂ CoP ₂ O ₇ [35]	4	6000, 6700, 8300				16,400, 17,400, 19,050	
T _d		⁴ T ₁ (F)			⁴ T ₁		

(s): Shoulder.

* spin-forbidden transitions; CN: Coordination number.

to a low symmetry perturbation, which lifts the degeneracy of the two 4T_1 excited levels or spin–orbit coupling and vibronic coupling [30,31]. In (T_d) symmetry, the loss of inversion center enables on-site $3d$ – $4p$ orbital hybridization and weakens the parity rule. The intensity enhancement is exceptionally high in the case of ${}^{14}\text{Co}^{2+}$, up to three orders of magnitude relatively to ${}^{6}\text{Co}^{2+}$. The bands at 4600 and 9550 cm^{-1} are assigned to (C_{4v}) ${}^4E''$ and ${}^4E'$ levels respectively. The bands do not show the splitting observed in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ although the Co^{2+} site is also distorted from a regular TBP geometry (Fig. 1 and Appendix A). The large intensity of the transitions explains the dark color of the sample.

Spectroscopic characterization of trigonal bipyramid vs square pyramid geometry of ${}^{55}\text{Co}^{2+}$ sites

5-fold Co^{2+} presents characteristic optical transitions and XANES spectra intensities that can be distinguished from those of ${}^{14}\text{Co}^{2+}$ and ${}^{6}\text{Co}^{2+}$. In optical spectra, a larger number of transitions observed. In XANES spectra, ${}^{55}\text{Co}^{2+}$ presents intermediate intensities of pre-edge and white line between ${}^{6}\text{Co}^{2+}$ and ${}^{14}\text{Co}^{2+}$, and different form ${}^{16+4}\text{Co}^{2+}$. Diffuse reflectance spectra of ${}^{55}\text{Co}^{2+}$ in phosphates are similar to those observed in coordination complexes and may be interpreted using similar electron energy level diagrams. The present results reveal two key parameters for the interpretation of the electronic spectra of ${}^{55}\text{Co}^{2+}$.

- (i) Site coordination geometry. It influences the number and width of bands (related to the energy level splitting) and band intensities. The situation is complex in the case of intermediate geometries because of the level multiplicity and their partial overlap. This accounts for the broad and asymmetric absorption bands in the spectra of low-symmetry ${}^{55}\text{Co}^{2+}$ complexes. The comparison between optical and XANES results reveals that important distortions are correlated with optical transition splitting and broad main-edge B respectively. (C_{4v}) and (D_{3h}) geometries can be distinguished upon the energy level splitting, which is more important for (C_{4v}), and upon transition intensities of both XANES pre-edge and optical spectra, which are higher for (D_{3h}) than for (C_{4v}) [20,23]. This result may be attributed to the Co^{2+} $4p$ – $3d$ on-site hybridization in lower symmetries. These qualitative interpretations are not sufficient to explain the subtle changes in the optical spectra or in the XANES main edge. For instance, in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, the two main bands in the visible region of the optical spectrum present different intensities whereas the equivalent bands in the spectra of SrCoP_2O_7 and BaCoP_2O_7 have the same intensity.
- (ii) Coordination of the oxygen ligand. As shown for olivines [32] and confirmed by Schmidt [21] on phosphates, it is necessary to take into account the s – p hybridization state of the oxygen ligand. The nature and number of second neighbors induce a different hybridization of the oxygen s and p orbitals, resulting in an anisotropic contribution of the π -bonding [32]. Anisotropy is a crucial factor that deeply influences both XANES and optical spectra. However, its prediction is difficult to assess but recently developed Density Functional Theory calculation tools should provide fruitful information [33].

Conclusions

This work presents the optical and XANES investigation of ${}^{55}\text{Co}^{2+}$ in phosphates, which contain various ${}^{55}\text{Co}^{2+}$ site geometries. The complex correlation between symmetry, distortions and spectroscopic properties may be rationalized using selection rules, and crystal field calculations. An important feature is that

XANES spectra agree with optical absorption spectra. However the great sensitivity of optical transitions highlights the influence of oxygen coordination on electronic properties. The rich information contained in these spectra makes them useful references for investigating complex materials, such as silicate glasses and melts.

Acknowledgements

XANES spectroscopy was performed at GeoSoilEnviroCARS (Sector 13), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory. GeoSoilEnviroCARS is supported by the National Science Foundation – Earth Sciences (EAR-1128799) and Department of Energy – Geosciences (DE-FG02-94ER14466). Use of the Advanced Photon Source was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

Appendix A. Description of Co-sites in phosphates: site geometry and interpolyhedral relations

Fig. 1 presents the cobalt sites in each phosphate compound. The cations of the second coordination sphere are also considered.

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ is constituted of CoO_6 and CoO_5 in a ratio of 1:2, forming chains connected via edges. Every oxygen anion is linked to three cations: two Co^{2+} and one P^{5+} . In CoO_6 species, Co lies at the origin in the center of a distorted octahedron of oxygen atoms with a ${}^{6}\text{Co}$ –O mean distance of 2.13 \AA ($-0.07, +0.05\text{ \AA}$). In CoO_5 species, Co is irregularly coordinated to five oxygen atoms (with approximate symmetry D_{3h}). The equatorial mean ${}^{55}\text{Co}$ –O distance is 2.00 \AA . One apical ${}^{55}\text{Co}$ –O(\star) distance is 2.01 \AA whereas the other ${}^{55}\text{Co}$ –O(\star) apical bond distance is 2.23 \AA . The next Co–O bond distance is 3.32 \AA and thus certainly outside the 5-fold coordinated polyhedron.

$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ contains CoO_4 and CoO_5 species in equal proportions. Two CoO_5 form edge-sharing pairs linked to one CoO_4 by a corner. Three oxygen anions from CoO_4 and two from CoO_5 are linked to Co^{2+} , P^{5+} and Sr^{2+} , four oxygen anions are linked to two Co^{2+} and one P^{5+} and a last oxygen anion is linked to one Co^{2+} , one P^{5+} and two Sr^{2+} . The latter corresponds to a particularly long ${}^{55}\text{Co}$ –O(\star) apical bond: 2.45 \AA , which is consistent with its 4-fold coordination. The other four ${}^{55}\text{Co}$ –O distances are 2.00 \AA ($-0.04, +0.04\text{ \AA}$), which is shorter than regular 5-fold Co–O distance. Altogether, the CoO_5 species form an irregular 5-fold polyhedron (with approximate symmetry D_{3h}). Tetrahedral sites are fairly regular with a mean $d({}^{14}\text{Co}$ –O) of 1.95 \AA .

BaCoP_2O_7 contains only CoO_5 species. CoO_5 polyhedrons are associated ‘top-to-tail’ as edge-sharing pairs. Thus three oxygen anions are linked to Co^{2+} , P^{5+} and Ba^{2+} and two are linked to two Co^{2+} and one P^{5+} . Co^{2+} is irregularly coordinated to five oxygen atoms (with a symmetry close to C_{4v}). The mean bond distance is 2.07 \AA ($-0.07, +0.14\text{ \AA}$) and is consistent with 5-fold coordination. One equatorial bond is particularly long: 2.21 \AA . It is involved together with the O(\star) in the edge-sharing pair with a very small O–Co–O(\star) angle of 81.40° (109° in regular C_{4v} symmetry). The next Co–O bond is 3.05 \AA and thus out of consideration.

SrCoP_2O_7 contains isolated irregular CoO_5 species (forming square-pyramids). Each oxygen anion is bonded to one P^{5+} and one Sr^{2+} . The mean ${}^{55}\text{Co}$ –O bond distance is similar to BaCoP_2O_7 : 2.07 \AA ($-0.08, +0.08\text{ \AA}$). The next Co–O bond is 3.03 \AA , excluding it from the first coordination sphere. The apical oxygen O(\star) is greatly tilted (78°) toward the longer equatorial Co–O bond (2.15 \AA).

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ contains 5 and 6-fold species linked by edges forming chains. Thus all the oxygen anions but one are linked to two Co^{2+} and one P^{5+} , the other one is only linked to one Co^{2+} and one P^{5+} .

Table A
Structural information for each site in the studied phosphate compounds.

Name	Site	Mean Co–O distance (Å)	Trigonal distortion	Refs.
Co ₃ (PO ₄) ₂	¹⁵ Co	2.05	0.30	[36]
	¹⁶ Co	2.12	–	
SrCo ₂ (PO ₄) ₂	¹⁵ Co	2.09	0.42	[25]
	¹⁴ Co	1.95	–	
BaCoP ₂ O ₇	¹⁵ Co	2.07	0.22	[37]
SrCoP ₂ O ₇	¹⁵ Co	2.07	0.15	[18]
Co ₂ P ₂ O ₇	¹⁵ Co	2.05	0.48	[38]
	¹⁶ Co	2.12	–	

and corresponds to the shorter ¹⁵Co–O bond (1.96 Å) and the greater apical/equatorial angle (115°). In CoO₅, Co is irregularly coordinated by five oxygen atoms at an average ¹⁵Co–O distance of 2.05 Å (–0.09, +0.06 Å) (forming a distorted square-pyramid). The next ¹⁵Co–O bond is 3.04 Å excluding the possibility of 6-fold species. CoO₆ species forms distorted octahedron of oxygen atoms. The average bond distance is similar to CoO₆ in Co₃(PO₄)₂ but the distortion is more important inducing the lost of the inversion center.

Previous authors have used a distortion parameter in order to quantify the distortion from ideal C_{4v} or D_{3h}. They defined the structural index of trigonality [34] $\tau = (\beta - \alpha)/60$, where α and β are the angles subtended by the cobalt atom between the two apical and the equatorial oxygen donors. This parameter does not consider the variations of bond lengths. However, it is an interesting indicator: 0 corresponds to (C_{4v}) and 1 corresponds to (D_{3h}). According to the values presented in Table A, BaCoP₂O₇ and SrCoP₂O₇ are closer to (C_{4v}) than Co₂P₂O₇, which present a strong distortion toward (D_{3h}). Surprisingly, the orthophosphate compounds show only little trigonal distortion, contrary to the usual trigonal bipyramidal description [24,25].

References

- [1] M.A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, H. Knözinger, *Appl. Catal. B – Environ.* 29 (2001) 217–229.
- [2] K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* 226 (2004) 16–24.
- [3] J. Batista, V. Kaučič, N. Rajić, D. Stojaković, *Zeolites* 12 (1992) 925–928.
- [4] M. Mrak, N.N. Tušar, A. Ristić, I. Arčon, F. Thibault-Starzyk, V. Kaučič, *Micropor. Mesopor. Mat.* 56 (2002) 257–266.
- [5] L. Robertson, M. Gaudon, S. Pechev, A. Demourgues, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3585–3590.
- [6] L. Galoisy, G. Calas, *Am. Mineral.* 76 (1991) 1777–1780.
- [7] L. Cormier, L. Galoisy, G. Calas, *Europhys. Lett.* 45 (1999) 572–578.
- [8] S. Rossano, A. Ramos, J.-M. Delaye, S. Creux, A. Filipponi, C. Brouder, G. Calas, *Europhys. Lett.* 49 (2000) 597–602.
- [9] P. Berthet, J. Berthon, F. d'Yvoire, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 1501–1508.
- [10] L. Galoisy, G. Calas, *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 221–228.
- [11] M. Ciampolini, I. Bertini, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2241–2244.
- [12] M. Gerloch, J. Kohl, J. Lewis, W. Urland, *J. Chem. Soc. A* (1970) 3269.
- [13] D. Li, M. Peng, T. Murata, *Can. Mineral.* 37 (1999) 199–206.
- [14] M. Hunault, G. Calas, in *Preparation*. (2013).
- [15] T. Yamamoto, *X-ray Spectrom.* 37 (2008) 572–584.
- [16] A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7523–7529.
- [17] M. Llusar, A. Zielinska, M.A. Tena, J.A. Badenes, G. Monrós, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1887–1896.
- [18] D. Riou, B. Raveau, *Acta Crystallogr. C* 47 (1991) 1708–1709.
- [19] B. El-Bali, A. Boukhari, J. Aride, K. Maaß, D. Wald, R. Glaum, F. Abraham, *Solid State Sci.* 3 (2001) 669–676.
- [20] M. Ciampolini, in: C. Jørgensen, J. Neilands, R. Nyholm, D. Reinen, R. Williams (Eds.), *Structure and Bonding*, Springer, Berlin/Heidelberg, 1969, pp. 52–93.
- [21] A. Schmidt, *Phosphide und Phosphate des Cobalts – Kristallisation, Thermodynamik, Strukturen und Farben*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Giessen, 2002.
- [22] W. White, G. McCarty, B. Scheetz, *Am. Miner.* 56 (1971) 72–89.
- [23] A.B.P. Lever, *Inorg. Electron. Spectrosc.*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [24] S. Meseguer, M.A. Tena, C. Gargori, J.A. Badenes, M. Llusar, G. Monrós, *Ceram. Int.* 33 (2007) 843–849.
- [25] B. ElBali, A. Boukhari, E.M. Holt, J. Aride, *J. Chem. Crystallogr.* 23 (1993) 1001–1004.
- [26] R. Pappalardo, D.L. Wood, R.C. Linares, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 2041–2059.
- [27] H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2117–2140.
- [28] M.N. Taran, M. Koch-Müller, A. Feenstra, *Am. Mineral.* 94 (2009) 1647–1652.
- [29] E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3319–3329.
- [30] A.S. Marfunin, *Physics of Minerals and Inorganic Materials: An Introduction*, Springer-Verlag, 1979.
- [31] A.A. Verberckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 165–178.
- [32] D. Reinen, M. Atanasov, S.-L. Lee, *Coordin. Chem. Rev.* 175 (1998) 91–158.
- [33] C.E. Schäffer, C. Anthon, J. Bendix, *Aust. J. Chem.* 62 (2009) 1271–1279.
- [34] G. Micera, E. Garribba, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011) 3768–3780.
- [35] L. Beaury, J. Derouet, L. Binet, F. Sanz, C. Ruiz-Valero, The blue allotropic form of Co²⁺:Na₂CoP₂O₇: optical and magnetic properties, correlation with crystallographic data, *Journal of Solid State Chemistry*. 177 (2004) 1437–1443.
- [36] J.B. Anderson, E. Kostiner, M.C. Miller, J.R. Rea, The crystal structure of cobalt orthophosphate Co₃(PO₄)₂, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 372–377.
- [37] D. Riou, P. Labbe, M. Goreaud, Les pyrophosphates AxIIIMP₂O₇: synthesis et étude structurale de BaCoP₂O₇ et BaNiP₂O₇, *Cr. Acad. Sci. II* 307 (1988) 903–907.
- [38] B. El Bali, M. Bolte, Rerefinement of cobalt diphosphate against new intensity data, *Acta Crystallogr. E* 58 (2002) i32–i33.

3.3 Interprétation multiélectronique de la signature spectroscopique des ions $3d$

Nous avons brièvement présenté la théorie des multiplets en champ de ligand au chapitre 1 pour son application à la spectroscopie optique. Cette approche a ensuite été implémentée pour les spectroscopies de cœur par T. Thole et appliquée notamment au calcul des seuils $L_{2,3}$ des ions $3d$ [Thole *et al.*, 1985, de Groot *et al.*, 1990]. Elle a ensuite été appliquée à l'interprétation et au calcul des pré-seuils K des métaux de transition [Calas & Petiau, 1983, Westre *et al.*, 1997, Arrio *et al.*, 2000, Groot & Kotani, 2008]. Les calculs présentés dans ce qui suit sont réalisés grâce aux programmes développés par Cowan et Thole [Cowan, 1981, Thole *et al.*, 1985] et sont décrits dans le formalisme des tenseurs sphériques de Butler [Butler, 1981].

L'application de la théorie des multiplets dans l'approche LFM aux pré-seuils K consiste à prendre en compte tous les électrons de l'ion absorbeur dans les configurations électroniques de l'état initial et de l'état final. Dans le calcul multiélectronique, la structure cristalline n'est pas considérée dans sa globalité, seul le champ cristallin et la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion absorbeur sont pris en compte. C'est une approche semi-empirique car, comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, elle fait intervenir des paramètres qui nécessitent d'être ajustés par comparaison entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux.

Après avoir rappelé le principe de ces calculs et les principales étapes qu'il comporte, je m'attacherai particulièrement à décrire le champ cristallin dans les symétries O_h , T_d , C_{4v} et D_{3h} qui nous intéressent particulièrement ici, puis je détaillerai le mélange de configuration qui permet de rendre compte de l'hybridation $p-d$.

3.3.1 Section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption σ est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{i,f} \frac{1}{d_i} |\langle f|\hat{\mathbf{O}}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (3.1)$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie des photons incidents, $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ est la constante de structure fine ($\alpha \sim 7.297 \times 10^{-3}$) et d_i est la dégénérescence de l'état $|i\rangle$. $\hat{\mathbf{O}}$ est l'opérateur de transition qui peut être de plusieurs natures, selon la nature des états initiaux et finaux considérés. Dans le cas présent, on s'intéressera en particulier à l'opérateur dipole électrique et l'opérateur quadrupole électrique définis respectivement par : $\hat{\mathbf{O}}_{dip} = \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$ et $\hat{\mathbf{O}}_{quad} = \frac{i\mathbf{k}}{2}(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{e}}$ vecteur polarisation et $\hat{\mathbf{k}}$ vecteur d'onde du photon incident.

La section efficace d'absorption totale peut être considérée comme la somme des sections efficaces d'absorption dipolaire et quadrupolaire en l'absence de couplage entre les termes dipole électrique et quadrupole électrique. Ceci est vérifié sur le système est centrosymétrique ou bien si le système est à la fois non-magnétique et que la polarisation du rayonnement incident est linéaire [Juhin *et al.*, 2008]. Cette dernière condition est vérifiée dans l'ensemble des mesures de spectre XANES effectuées.

3.3.2 Termes de l'hamiltonien multiélectronique

Les états initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$ sont les états propres de l'hamiltonien de la configuration électronique correspondante.

L'hamiltonien du système multiélectronique s'écrit :

$$H_{ion} = H_{cin} + H_{e^-/N} + H_{e^-/e^-} + H_{S.O.} + H_{cristal} + H_{hybrid} \quad (3.2)$$

avec :

H_{cin} : énergie cinétique des électrons ;

$H_{e^-/N}$: interaction coulombienne entre électrons et noyau ;

H_{e^-/e^-} : interaction coulombienne entre électrons ;

$H_{S.O.}$: couplage spin-orbite ;

$H_{cristal}$: hamiltonien du champ cristallin qui décrit la liaison chimique de l'ion de transition avec les atomes voisins de la structure cristalline ;

H_{hybrid} : hamiltonien d'hybridation qui nous permet de décrire l'hybridation $p-d$.

Les paramètres du calcul déterminent l'effet de chaque terme de l'hamiltonien du système.

3.3.3 Principe du calcul

Théorème de Wigner-Eckart

Pour calculer les états multiélectroniques, on résout l'équation de Schrödinger pour l'ion à N électrons, dans sa configuration initiale et finale. La théorie des multiplets utilise le formalisme des tenseurs sphériques, afin de bénéficier des analogies avec les harmoniques sphériques et du théorème de Wigner-Eckart. Ainsi, les différents termes de l'hamiltonien sont exprimés sous forme de tenseurs sphériques $T_q^{(k)}$, qui se transforment par rotation comme les harmoniques sphériques Y_m^l (où l est analogue à k et m est analogue à q). Afin de déterminer les états propres, une base de fonctions $|\psi\rangle$ adaptées (de même symétrie que l'hamiltonien) est choisie et les éléments de matrice $\langle\psi|T_q^{(k)}|\psi'\rangle$ sont calculés. La matrice obtenue pour chaque configuration est ensuite diagonalisée afin d'obtenir les états et les valeurs propres.

En symétrie sphérique, les fonctions de base adaptées dans les états initial et final sont les fonctions $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ (où \mathcal{J} et \mathcal{M} sont les valeurs propres des opérateurs J^2 et J_z , l'axe z étant pris pour axe de quantification, et α désigne les autres nombres quantiques nécessaires pour étiqueter les fonctions de base). Les $2\mathcal{J} + 1$ fonctions $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ $_{-\mathcal{J}\leq\mathcal{M}\leq\mathcal{J}}$ forment une base de la représentation irréductible de dimension $2\mathcal{J} + 1$ de SO_3 (groupe spécial de la sphère), notée $\mathcal{J}(SO_3)$.

L'évaluation des éléments de matrice $\langle\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}|T_q^{(k)}|\alpha'\mathcal{J}'\mathcal{M}'\rangle$ fait appel au théorème de Wigner-Eckart dans sa forme générale :

$$\langle\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}|T_q^{(k)}|\alpha'\mathcal{J}'\mathcal{M}'\rangle = (-1)^{\mathcal{J}-\mathcal{M}} \begin{pmatrix} \mathcal{J} & k & \mathcal{J}' \\ -\mathcal{M} & q & \mathcal{M}' \end{pmatrix} \langle\alpha\mathcal{J}||T^{(k)}||\alpha'\mathcal{J}'\rangle \quad (3.3)$$

où $\langle\alpha\mathcal{J}||T^{(k)}||\alpha'\mathcal{J}'\rangle$ est appelé élément de matrice réduit, et $\begin{pmatrix} \mathcal{J} & k & \mathcal{J}' \\ -\mathcal{M} & q & \mathcal{M}' \end{pmatrix}$ est un symbole $3j$. Les éléments de matrice réduits sont calculés numériquement. En revanche, les valeurs des symboles $3j$ sont tabulées. Lorsque le symbole $3j$ est nul, l'élément de matrice est alors nul, ce qui résulte en la simplification de l'expression de la matrice de l'hamiltonien dans la base choisie et facilitant ainsi sa diagonalisation.

Termes sphériques de l'hamiltonien

Les termes d'énergie cinétique H_{cin} , d'attraction électron-noyau H_{N/e^-} sont diagonaux pour les tous les états des configurations initiale et finale. Ces termes contribuent seulement à l'énergie moyenne de chaque configuration. Les termes d'interaction inter-électroniques H_{e^-/e^-} et de couplage spin-orbite $H_{S.O.}$ sont scalaires et s'expriment donc en fonction d'un tenseur sphérique de rang 0 dans SO_3 . Les éléments de matrice correspondant peuvent donc être calculées sur la base des $|\alpha\mathcal{JM}\rangle$ dans SO_3 .

Hamiltonien de champ cristallin

L'hamiltonien de champ cristallin se développe en harmoniques sphériques tel que :

$$H_{cristal} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k b_{kq}(r_i) C_k^q(r_i), \quad (3.4)$$

avec N le nombre d'électrons de l'ion, $C_k^q(r_i)$ sont les harmoniques sphériques re-normalisées pour un usage pratique tel que : $C_k^q(r_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(r_i)$ où l'harmonique sphérique $Y_k^q(r_i)$ est le q^e partenaire d'un tenseur de rang k . L'hamiltonien peut se réécrire en fonction des composantes q de tenseurs unitaires de rang k agissant sur la couche électronique j , $U_{(j)}^{(k)}$ [Cowan, 1981] :

$$H_{cristal} = \sum_{k=0, k \text{ pair}}^{2l} \sum_{q=-k}^k \sum_{j=1}^n X_j^{kq} U_j^{(kq)}, \quad (3.5)$$

où n est le nombre total de couches et X_j^{kq} sont les paramètres de champ cristallin. Chaque tenseur unitaire $U_j^{(kq)}$ est associé à la représentation irréductible \mathbf{k} du groupe SO_3 . Dans le cas présent, nous considérons uniquement les électrons $3d$, par conséquent $l = 2$ et cette somme se réduit à trois tenseurs de rangs 0, 2 et 4 [Cowan, 1981, eq. 5.13]. Le tenseur de rang 0 contribue seulement à l'énergie moyenne de la configuration, donc le champ cristallin est représenté par la somme de deux tenseurs : $\mathbf{U}^{(4)}(SO_3)$ et $\mathbf{U}^{(2)}(SO_3)$. Ces tenseurs se comportent comme les représentations irréductibles **4** et **2** de (SO_3) .

Hamiltonien d'hybridation

De manière analogue à l'hamiltonien de champ cristallin, l'hamiltonien d'hybridation est défini en termes des tenseurs sphériques [Cowan, 1981, Arrio *et al.*, 2000] :

$$H_{hybrid} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k b_{kq}(r_i) C_k^q(r_i), \quad (3.6)$$

Dans le cas d'une hybridation $p-d$, les termes intervenants sont $k = 1$ ou 3 [Arrio *et al.*, 2000] et par conséquent l'hamiltonien s'écrit comme somme d'un tenseur d'ordre 1 : $\mathbf{U}^{(1)}(SO_3)$ et d'un tenseur d'ordre 3 : $\mathbf{U}^{(3)}(SO_3)$.

Les hamiltoniens de champ cristallin $H_{cristal}$ et d'hybridation H_{hybrid} doivent être évalués dans la symétrie de site de l'atome absorbeur. Les fonctions de base $|\alpha \mathcal{J} \mathcal{M}\rangle$ choisies précédemment pour le groupe SO_3 ne sont alors plus adaptées au nouveau groupe ponctuel. La théorie des subductions permet d'exprimer ces fonctions de base de SO_3 dans le nouveau groupe ponctuel.

3.3.4 Utilisation de la théorie des subductions

Soit S_{abs} le groupe ponctuel de l'atome absorbeur. les fonctions de base des états initial et final doivent avoir la symétrie de représentations irréductibles dans S_{abs} . La théorie des subductions permet d'exprimer ces fonctions de SO_3 dans S_{abs} , grâce à une succession de représentations irréductibles d'une suite de sous-groupes du groupe SO_3 , jusqu'au groupe ponctuel de l'atome absorbeur S_{abs} (ou un sous-groupe de S_{abs} tel que toutes ses représentations irréductibles soient de dimension 1 afin d'avoir une base complète) . Une fois les fonctions de base définies par la suite (appelée subduction) $SO_3 - S_{abs}$, la forme généralisée aux groupes finis du théorème de Wigner-Eckart permet de calculer les éléments de matrice des hamiltoniens. Le détail des différents branchements employés ci-après est donné en annexe.

Dans la suite, pour désigner les représentations irréductibles des groupes et pour nommer les groupes, j'utilise la notation de Butler. L'équivalence entre les notations de Bulter, Mülliken et de Köster est données dans le livre de Bulter [Butler, 1981, p. 195-199]. Le groupe O_3 est le groupe SO_3 auquel a été rajouté l'inversion¹.

1. Il devient alors nécessaire d'indiquer les indices de parité (g,u) (notation de Mülliken) ou (+, -) (notations de Butler).

Exemple de l'hamiltonien de champ cristallin en symétrie O_h

Considérons un ion Co^{2+} en symétrie O_h . Pour obtenir des fonctions de base complète, il est nécessaire de se placer dans un sous-groupe de O_h dont toutes les représentations irréductibles sont de dimension 1, ce qui n'est pas le cas pour O_h . Nous pouvons donc choisir par exemple la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4v}$.

H_{e^-/e^-} et $H_{S.O.}$ s'expriment dans O_3 en fonction d'un tenseur sphérique de rang 0, noté $T^{(0^+)}(O_3)$. La représentation $\mathbf{0}^+(O_3)$ se branche ainsi selon la subduction choisie : $\mathbf{0}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{0}(C_{4v})$. H_{e^-/e^-} et $H_{S.O.}$ peuvent donc être désormais en fonction du tenseur irréductible $T^{0^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})}$.

Nous avons vu plus haut que l'hamiltonien de champ cristallin s'exprimait comme somme de deux tenseurs de rang 4 et 2. En symétrie cubique, l'hamiltonien de champ cristallin agissant sur les électrons d a la symétrie du site de l'atome absorbeur (O_h). Il est donc associé à la représentation $\mathbf{0}^+(O_h)$. Les branchements des représentations irréductibles $\mathbf{4}^+(O_3)$ et $\mathbf{2}^+(O_3)$ pris en compte dans le sous-groupe (O_h) sont ceux qui permettent d'obtenir la représentation $\mathbf{0}^+(O_h)$. Il n'y en a qu'un seul : $\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{0}(C_{4v})$. L'hamiltonien de champ cristallin s'exprime donc en symétrie O_h comme :

$$H_{cristal} = X^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} U^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} \quad (3.7)$$

Le paramètre de champ cristallin $X^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})}$ (en omettant les + pour plus de lisibilité) est proportionnel au paramètre de champ cristallin D_q utilisé au chapitre 1 et appliquée à la spectroscopie d'absorption optique [Arrio, 1995] :

$$X^{400} = \frac{18}{\sqrt{30}} 10D_q \quad (3.8)$$

Application aux autres symétries : remarques préliminaires

Dans ce qui suit, je donne pour les symétries T_d , C_{4v} et D_{3h} , les subductions employées, l'expression des différents termes de l'hamiltonien ainsi que les relations entre les paramètres de champ cristallin du formalisme des multiplets et les paramètres employés classiquement en spectroscopie optique [König & Kremer, 1977, p. 18-22]. Ces relations seront employées dans la section suivante pour estimer les paramètres multiplets de champ cristallin à partir des spectres optiques.

Les symétries T_d et C_{4v} (par l'intermédiaire de D_{4h}) sont couramment utilisées dans les calculs multiélectroniques sans hybridation dans l'approche LFM et l'expression de l'hamiltonien de champ cristallin est bien connue dans la littérature. En revanche, ce travail présente pour la première fois l'expression de l'hamiltonien de champ cristallin dans la symétrie D_{3h} et l'expression des paramètres de champ cristallin qui en découlent.

D'autre part, en ce qui concerne le terme d'hybridation, seul le terme d'hybridation $p-d$ a été défini et employé en symétrie T_d par M.-A. Arrio *et al.* [Arrio *et al.*, 2000]. Ce travail présente pour la première fois l'expression des hamiltoniens d'hybridation pour les symétries C_{4v} et D_{3h} .

Le détail des calculs théoriques réalisés au cours de cette thèse est donné dans l'annexe A.

Symétrie T_d

Le groupe T_d est un sous-groupe de O_h auquel seul le centre d'inversion a été enlevé. Cette symétrie est couramment utilisée dans les calculs multiélectroniques dans l'approche LFM. Nous choisissons ici la subduction suivante : $O_3 \supset O_h \supset T_d \supset C_{3v}$.

L'hamiltonien de champ cristallin en symétrie T_d s'exprime :

$$H_{cristal} = X^{4^+(O_3)0^+(O_h)0(T_d)0(C_{3v})} U^{4^+(O_3)0^+(O_h)0(T_d)0(C_{3v})} \quad (3.9)$$

avec

$$X^{4000} = \frac{18}{\sqrt{30}} 10D_q \quad (3.10)$$

L'hamiltonien d'hybridation en symétrie T_d s'exprime :

$$H_{hybrid} = X^{3^+(O_3)\hat{0}^+(O_h)0(T_d)0(C_{3v})} U^{3^+(O_3)\hat{0}^+(O_h)0(T_d)0(C_{3v})} \quad (3.11)$$

Le calcul en symétrie T_d avec hybridation $p-d$ implique au total deux paramètres X^{4000} et $X^{3\hat{0}00}$.

Symétrie C_{4v}

Pour la symétrie C_{4v} , nous utilisons la subduction suivante : $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4v}$. L'hamiltonien de champ cristallin en symétrie C_{4v} est [Groot & Kotani, 2008] :

$$\begin{aligned}
 H_{cristal} = & X^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} U^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} \\
 & + X^{4^+(O_3)2^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} U^{4^+(O_3)2^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} \\
 & + X^{2^+(O_3)2^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})} U^{2^+(O_3)2^+(O_h)0^+(D_{4h})0(C_{4v})}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Les trois paramètres de champ cristallin X^{4000} , X^{4200} et X^{2200} (en omettant les + pour plus de lisibilité) sont liés aux paramètres utilisés en spectroscopie optique D_q , D_s et D_t par [Groot & Kotani, 2008] :

$$\begin{aligned}
 X^{4000} &= 6\sqrt{30}D_q - \frac{7}{2}\sqrt{30}D_t \\
 X^{4200} &= -\frac{5}{2}\sqrt{42}D_t \\
 X^{2200} &= -\sqrt{70}D_s
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

L'hamiltonien d'hybridation en symétrie C_{4v} s'exprime en fonction de deux termes :

$$\begin{aligned}
 H_{hybrid} = & X^{1^+(O_3)1^+(O_h)\hat{0}^+(D_{4h})0(C_{4v})} U^{1^+(O_3)1^+(O_h)\hat{0}^+(D_{4h})0(C_{4v})} \\
 & + X^{3^+(O_3)1^+(O_h)\hat{0}^+(D_{4h})0(C_{4v})} U^{3^+(O_3)1^+(O_h)\hat{0}^+(D_{4h})0(C_{4v})}
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

L'hamiltonien d'hybridation mélange nécessairement des fonctions de même symétrie. Dans le cas de C_{4v} , il y a deux symétries possibles pour les niveaux d et p : $\mathbf{0}$ et $\mathbf{1}$ (a_1 et e en notation de Mulliken). Il est donc nécessaire de réécrire l'hamiltonien selon deux termes :

$$H_{hybrid} = X_{MIX}^{a_1} H_{hybrid}^{a_1} + X_{MIX}^e H_{hybrid}^e \tag{3.15}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 H_{hybrid}^{a_1} &= \alpha_{a_1} U^{11\hat{0}0} + \beta_{a_1} U^{31\hat{0}0} \\
 H_{hybrid}^e &= \alpha_e U^{11\hat{0}0} + \beta_e U^{31\hat{0}0}
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Le détail du calcul permettant d'obtenir les quatre coefficients α_{a_1} , β_{a_1} , α_e et β_e est donné dans l'annexe A. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\alpha_{a_1} &= \frac{\sqrt{105}}{5} & \alpha_e &= \frac{\sqrt{70}}{5} \\
&\approx 2.04939 & &\approx 1.67332 \\
\beta_{a_1} &= \frac{\sqrt{30}}{5} & \beta_e &= -\frac{592704\sqrt{5}}{987840} \\
&\approx 1.09544 & &\approx -1.34164
\end{aligned}$$

Le calcul en symétrie C_{4v} avec hybridation $p-d$ implique au total cinq paramètres : trois paramètres de champ cristallin et deux paramètres d'hybridation.

Symétrie D_{3h}

Pour la symétrie D_{3h} , nous utilisons la subduction : $O_3 \supset D_{\infty h} \supset D_{6h} \supset D_{3h} \supset C_{2v}$. L'hamiltonien de champ cristallin en symétrie D_{3h} est :

$$\begin{aligned}
H_{crystal} &= X^{4^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} U^{4^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} \\
&+ X^{2^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} U^{2^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} \quad (3.17)
\end{aligned}$$

Les deux paramètres de champ cristallin X^{40000} et X^{20000} sont liés aux paramètres utilisés en spectroscopie optique D_μ et D_ν . La relation entre ces paramètres n'était pas disponible dans la littérature et j'ai donc dû les calculer (le détail des calculs est donné en annexe A). J'obtiens :

$$\begin{aligned}
X^{40000} &= -3\sqrt{70}D_\nu \\
X^{20000} &= \sqrt{70}D_\mu \quad (3.18)
\end{aligned}$$

L'hamiltonien d'hybridation en symétrie D_{3h} :

$$H_{hybrid} = X^{3^+(O_3)3^+(D_{\infty h})3^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} U^{3^+(O_3)3^+(D_{\infty h})3^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} \quad (3.19)$$

Le calcul en symétrie D_{3h} implique donc trois paramètres au total : deux paramètres de champ cristallin et un paramètre d'hybridation.

Opérateurs de transition

L'opérateur dipole électrique est un tenseur sphérique de rang 1 dans (O_3) associé à la représentation irréductible $1^-(O_3)$. L'opérateur quadrupole électrique est un tenseur sphérique de rang 2 dans (O_3) associé à la représentation irréductible $2^+(O_3)$. Il faut pour chaque symétrie, définir les branchements de la représentation irréductible $1^-(O_3)$ et $2^+(O_3)$ selon les subductions choisies. Les branchements des représentations irréductibles 1^- et 2^+ de O_3 dans les différents groupes ponctuels d'intérêt sont donnés en annexe A.

Résumé

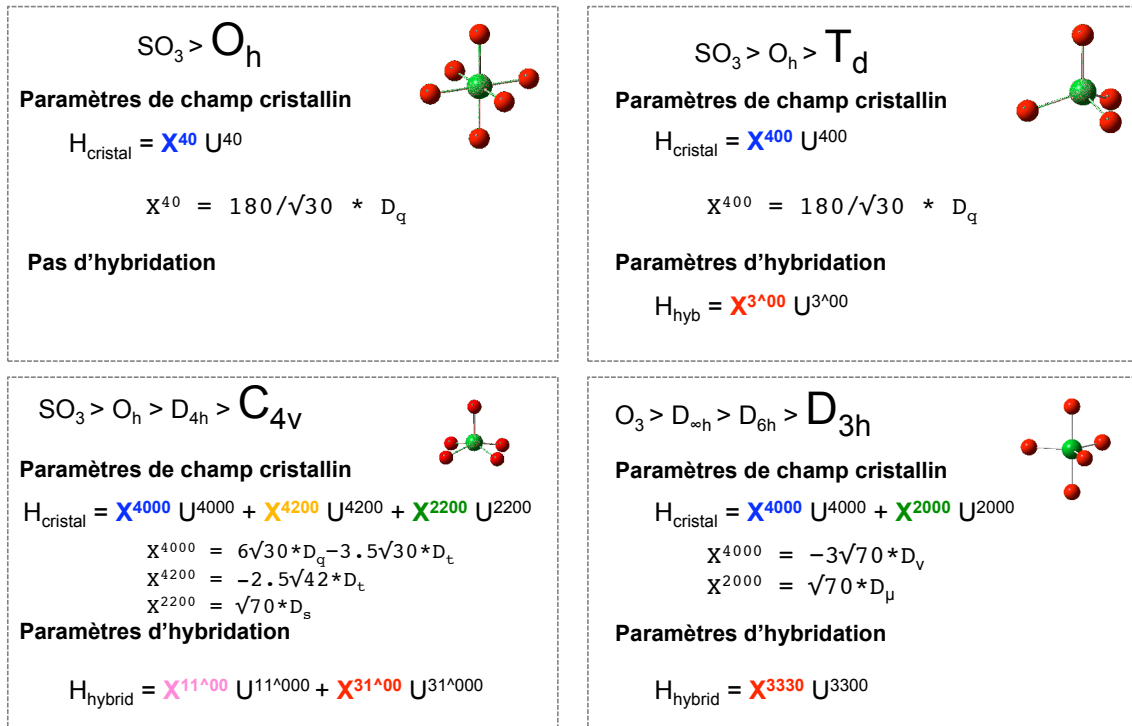


FIGURE 3.4 – Bilan des paramètres nécessaires pour le calcul LFM du pré-seuil K incluant l'hybridation $p-d$.

3.3.5 Étapes du calcul multiélectronique incluant l'hybridation $p-d$ avec le programme TT-Multiplets

Les différentes étapes du calcul sans mélange de configurations sont décrites en détail dans les thèses respectives de M.-A. Arrio, S. Brice-Proffeta et A. Juhin [Arrio, 1995, Juhin, 2008]. Je décris ici les étapes du calcul dans le cadre du mélange de configuration utilisé pour décrire l'hybridation $p-d$.

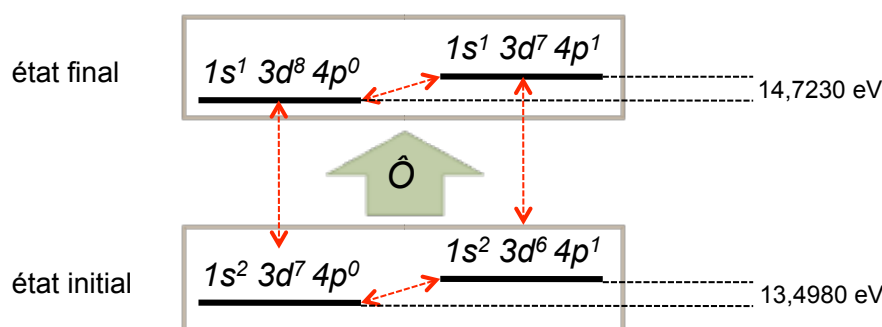


FIGURE 3.5 – Schématisation du mélange de configuration réalisé pour prendre en compte l'hybridation $p-d$ dans l'approche LFM.

Afin de prendre en compte l'hybridation $p-d$ dans le calcul du pré-seuil K , il faut réaliser deux calculs séparés aboutissant respectivement au calcul dipolaire d'une part et au calcul quadrupolaire d'autre part, ce sont les étapes 1 à 5. L'addition des deux contributions est faite lors de la dernière étape 6. Les configurations électroniques qui constituent les états initial et final sont identiques aux deux calculs, seule la nature des opérateurs de transition diffère.

Programme RCN : calcul des paramètres de l'ion libre

Cette étape est identique dans le calcul sans hybridation mais diffère par le nombre de configurations électroniques à prendre en compte. Dans le cas de l'hybridation $p-d$, la structure électronique de chaque état est décrite par la combinaison de deux configurations électroniques : $3d^n 4p^0$ et $3d^{n-1} 4p^1$ comme décrit par la figure 3.5, quatre calculs sont donc faits.

Pour commencer, les parties radiales des orbitales monoélectroniques de l'ion sont calculées dans un modèle Hartree-Fock² autocohérent et atomique pour chaque

2. Méthode permettant de résoudre l'équation de Schrödinger pour système de N fermions. Elle

configuration électronique de l'état initial et de l'état final (soit quatre calculs au total). Le programme utilise ensuite ces parties radiales pour calculer les différentes intégrales radiales. Le programme donne ainsi :

- l'énergie moyenne des configurations électroniques telles que reportées sur la figure 3.5 ;
- les intégrales de Slater F^k (intégrale d'interaction directe) et G^k (intégrale d'échange). Elles sont obtenues à partir des parties radiales $P_{l_i}(r)$ des fonctions d'onde atomiques ;
- la constantes de couplage spin-orbite ζ_d ;
- le programme RCN calcule également les éléments réduits qui interviennent plus tard dans le calcul des transitions dipole électriques et quadrupole électriques.

Pour la configuration électronique initiale $1s^23d^74p^0$, les intégrales de Slater sont reliées aux paramètres de Racah de l'ion libre utilisés dans la théorie du champ cristallin tel que : $B_0 = \frac{1}{49}F^2(3d, 3d) - \frac{5}{441}F^4(3d, 3d)$ et $C_0 = \frac{35}{441}F^4(3d, 3d)$. Dans le cas de Co^{2+} , les valeurs des intégrales de Slater pour les configurations électroniques de l'état initial : $1s^23d^74p^0$ et $1s^23d^64p^1$ et celles de l'état final : $1s^13d^84p^0$ et $1s^13d^74p^1$ sont données dans le tableau 3.1. Afin de prendre en compte l'effet du solide, les valeurs atomiques de F^k et G^k sont pondérées par un facteur κ .

TABLE 3.1 – Intégrales de Slater et paramètres de couplage spin-orbite (eV) pour Co^{2+} pour les quatre configurations considérées.

	État initial		État final	
	$1s^23d^74p^0$	$1s^23d^64p^1$	$1s^13d^84p^0$	$1s^13d^74p^1$
ζ_d	0.066	0.084	0.074	0.093
F_{dd}^2	11.605	12.306	12.663	13.347
F_{dd}^4	7.209	7.643	7.97	8.339
G_{sd}^1	-	0.065	-	0.072
B_0	0.1551			

permet de calculer l'énergie et la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons en approximant la fonction d'onde à N corps par un déterminant de Slater.

Programme TT-RCG

Le programme TT-RCG calcule les éléments de matrice réduits de type $\langle \mathcal{J} | T^{(k)} | \mathcal{J}' \rangle$ en symétrie sphérique pour les différents termes de l'hamiltonien, ainsi que pour les opérateurs de transition.

Calcul dans la symétrie locale de l'ion absorbeur : [programme TT-RAC]

Le programme TT-RAC calcule les éléments de matrice dans la subduction choisie à partir des éléments de matrice réduits calculés par TT-RCG. Le programme construit ainsi toutes les matrices nécessaires correspondant à chacune des quatre configurations électroniques ainsi que les matrices de transition entre les états des configurations prises deux à deux selon les flèches rouges du schéma de la figure 3.5.

Programme TT-BAN : mélange de configuration

En présence d'une interaction de configuration, les états des deux configurations initiales et des deux configurations finales sont déterminés par TT-RAC. Le programme TT-BAN calcule les éléments de matrice $\langle \psi | H_{hybrid} | \psi' \rangle$ entre les états des deux configurations pour l'état initial d'une part et l'état final d'autre part puis le programme réalise la diagonalisation des matrices obtenues pour l'état initial et pour l'état final afin d'obtenir les états et les valeurs propres de l'hamiltonien total. Enfin le programme calcule les éléments des matrices de transition depuis l'état fondamental issu de l'interaction de configurations.

Programme PLOTTER : calcul du spectre

L'avant-dernière étape (dernière dans le cas d'un calcul sans hybridation) consiste à calculer le spectre à la température T en pondérant les contributions des différents états $|i\rangle$ en fonction de leur population selon la loi de Boltzmann, puis à convoluer chaque transition discrète d'énergie $E_0 = E_f - E_i$ et d'intensité $|\langle f | \hat{\mathbf{O}} | i \rangle|^2$ par une lorentzienne de formule :

$$L(E) = \frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + (E - E_0)^2)},$$

décrivant l'élargissement dû à la durée de vie finie du trou de cœur (la largeur à mi-hauteur de cette lorentzienne vaut $2\Gamma = 1.33$ eV pour le trou $1s$ [Krause & Oliver,

1979]) et par une gaussienne de formule :

$$G(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right),$$

décrivant la résolution instrumentale (la largeur à mi-hauteur de cette gaussienne vaut $2\sigma\sqrt{2\ln 2}$). Ce calcul est effectué séparément pour la contribution dipole électrique d'une part et la contribution quadrupole électrique d'autre part.

Addition des contributions dipole électrique et quadrupole électrique

Pour obtenir les intensités absolues des sections efficaces d'absorption isotropes (en \AA^2), il faut tout d'abord multiplier les éléments de matrice de transition calculés par PLOTTER (sans convolution) par $\frac{1}{d_i} \frac{4}{3} \pi^2 \alpha \hbar \omega a_0^2 (P_{1s,4p}^{(1)})^2$ pour les transitions dipole électrique et par $\frac{1}{d_i} \frac{1}{15} \pi^2 \alpha \frac{(\hbar\omega)^3}{(hc)^2} a_0^4 (P_{1s,3d}^{(2)})^2$ pour les transitions quadrupole électrique, où d_i est la dégénérescence de l'état initial et les $P_{l,l'}^{(k)} = \langle nl || r^{(k)} || nl' \rangle$ (sans dimensions) sont les éléments de matrice radiales monoélectroniques calculées par RCN avec $k = 1$ ($k = 2$) pour l'opérateur dipole (quadrupole) [Arrio *et al.*, 2000, Cowan, 1981]. Les valeurs pour Co^{2+} sont : $P_{1s,4p}^{(1)} = 0.00313$ et $P_{1s,3d}^{(2)} = 0.00086$. Pour obtenir, l'intensité normalisée par rapport à l'absorption théorique au seuil K de Co, il faut enfin diviser les intensités absolues obtenues par $\mu_0 = 3.439 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^2$ [Gullikson, 2014].

3.4 ^VCo vs ^{IV}Co + ^{VI}Co

Dans cette dernière section, je propose d'utiliser les calculs multiélectroniques dans l'approche LFM que nous venons de voir pour interpréter les pré-seuils K des composés étudiés en début de chapitre. L'objectif est de mettre en évidence les contributions dipole électrique et quadrupole électrique dans chacune des symétries selon l'approche LFM. Les calculs sont effectués en utilisant des valeurs de paramètres de champ cristallin ajustées à partir de celles déduites des spectres optiques. Les intégrales de Slater de l'ion libre sont considérés avec une réduction de 60% ($\beta = 0.6$) par rapport aux valeurs calculées par Hartree-Fock. Afin de pouvoir réaliser ces calculs, nous devons faire l'hypothèse que les sites des ions Co^{2+} dans les composés considérés ont une géométrie idéale correspondant au groupe ponctuelle de symétrie selon lequel nous le décrivons.

3.4.1 Symétries O_h et T_d

Dans le cas du spinelle Co_2GeO_4 , nous faisons l'approximation que le site de Co^{2+} est parfaitement octaédrique. Dans le cas de la symétrie O_h , seule la contribution quadrupole électrique est calculée car cette symétrie interdit l'hybridation des niveaux $3d$ et p . Il n'y a donc au total qu'un seul paramètre de champ cristallin pour ce calcul. Nous utilisons pour ce paramètre la valeur de champ cristallin estimée en début de chapitre d'après le spectre optique de Co_2GeO_4 . Le résultat du calcul du pré-seuil, présenté dans la figure 3.6 (gauche), présente trois principaux groupes de transitions qui reproduisent correctement l'élargissement du pré-seuil. L'intensité maximale de la section efficace d'absorption calculée présente de plus un bon accord avec les données expérimentales.

TABLE 3.2 – Paramètres de champ cristallin et d'hybridation utilisés pour les calculs LFM.

Symétrie	Ion libre*	Paramètres	
		Champ cristallin	hybridation $p-d$
O_h	$\beta = 0.6$	Co_2GeO_4	
		$X^{40} = 3.61 \text{ eV}$	-
T_d	$\beta = 0.6$	CoCr_2O_4	
		$X^{400} = -1.64 \text{ eV}$	$X^{300} = 11 \text{ eV}$

*Facteur de réduction des intégrales de Slater.

Dans le cas de la symétrie T_d , l'hybridation entre niveaux p et niveaux $3d$ est possible et le calcul par mélange de configurations permet d'en rendre compte au moyen du paramètre d'hybridation X^{300} . Le résultat du meilleur ajustement est présenté dans la figure 3.6 (droite) et correspond à une valeur de $X^{300}=11 \text{ eV}$, le paramètre de champ cristallin employé est celui déduit du spectre optique. Cette valeur est inférieure mais proche de celle obtenue par Arrio et al. dans le cas de Fe^{2+} (15 eV) [Arrio *et al.*, 2000].

Afin de vérifier la pertinence des paramètres de champ cristallin utilisés, les niveaux d'énergie $3d$ sont extraits du calcul de l'état initial $1s^23d^7$ et comparés au spectre optique sur la figure 3.7. Sans pour autant pouvoir calculer l'intensité des transitions, la connaissance du terme spectroscopique (4F , 4P , 2G , ...) dont sont

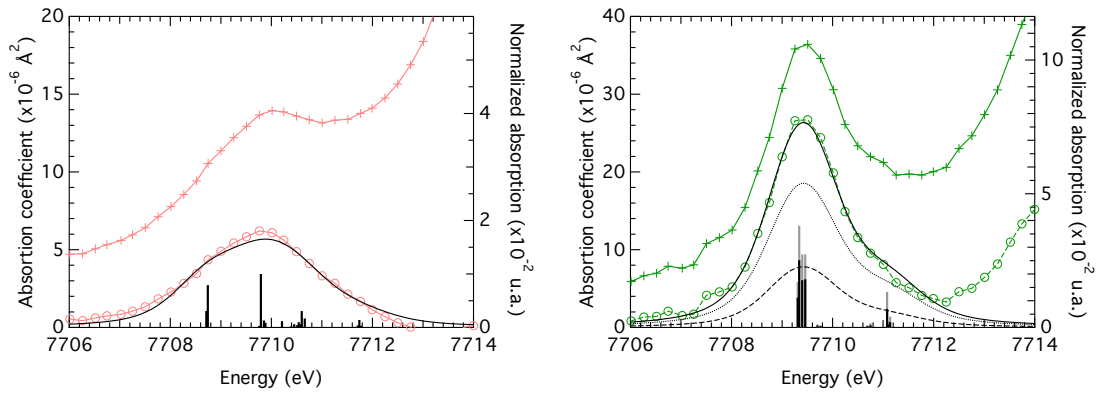


FIGURE 3.6 – Pré-seuils expérimentaux (avant (+) et après correction de l’absorption du seuil (o)) et calculés de Co_2GeO_4 (gauche) et CoCr_2O_4 (droite) : contribution totale (trait plein et bâtons gris), contributions dipolaire (trait pointillé et bâtons noirs) et quadrupolaire (trait tireté).

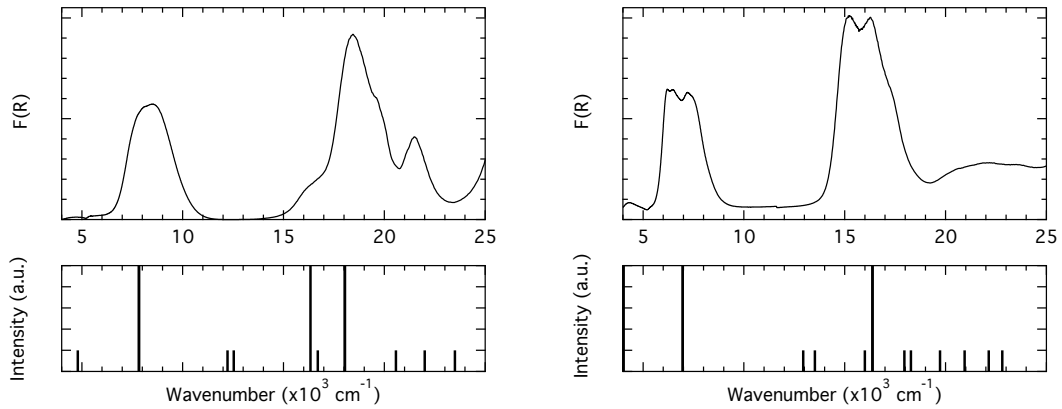


FIGURE 3.7 – Spectres optiques et niveaux d’énergie calculés (sans couplage spin-orbite) à partir de l’état fondamental de Co_2GeO_4 (gauche) et CoCr_2O_4 (droite).

issus les niveaux d'énergie permet l'identification des transitions autorisées de spin (les premières étant 10 à 100 fois plus intenses que les secondes) que je représente par une intensité arbitrairement plus grande que les transitions non-autorisées.

Nous constatons que pour Co_2GeO_4 , les niveaux d'énergie calculés ne reproduisent pas tout à fait toutes les transitions observées sur le spectre d'absorption optique expérimental. La levée de dégénérescence du niveau ${}^4T_{1g}({}^4P)$ (voir l'attribution des transitions faites au début du chapitre), est d'environ 3000 cm^{-1} soit à 0.4 eV ce qui correspond à la résolution en énergie de la mesure du spectre XANES. Par conséquent, nous considérerons ici que l'accord obtenu dans l'approximation de la symétrie idéale O_h est satisfaisant et validant ainsi la valeur du paramètre de champ cristallin utilisée pour le calcul du pré-seuil K . En réalité, le groupe ponctuel de symétrie du site de coordinence six dans le spinelle est D_{3d} (déformation de l'octaèdre selon un des axes trigonales). Un meilleur accord pourrait éventuellement être trouvé en prenant cette symétrie, plus basse, mais avec le désavantage de multiplier le nombre de paramètres de champ cristallins à estimer.

Le bon accord pour CoCr_2O_4 permet de valider le paramètre de champ cristallin employé pour le calcul du pré-seuil.

3.4.2 Symétries C_{4v} et D_{3h}

Les composés BaCoP_2O_7 et LiCoBO_3 ont été choisis comme références pour analyser l'effet des symétries C_{4v} et D_{3h} sur l'intensité du pré-seuil K car ils ne contiennent qu'un seul site Co : BaCoP_2O_7 a été sélectionné parmi les composés de l'étude sur les phosphates de cobalt car il contient le cobalt uniquement en site C_{4v} (figure 3.8 gauche) et LiCoBO_3 est un borate de cobalt dans lequel l'ion Co^{2+} occupe un site de géométrie D_{3h} (figure 3.8-droite) [Piffard *et al.*, 1998, Tao *et al.*, 2013].

La figure 3.9 présente les spectres du pré-seuil K pour ces deux composés. Nous constatons que l'intensité du pré-seuil pour BaCoP_2O_7 ($\sigma = 0.030\text{ u.a.}$) est plus grande que celle du Co^{2+} octaédrique mais plus faible que celle mesurée pour LiCoBO_3 ($\sigma = 0.063\text{ u.a.}$). Ceci est en accord avec la tendance présentée par la publication sur la série des phosphates [Hunault *et al.*, 2014]. Pour chacun de ces deux composés, le pré-seuil K a été calculé dans l'approche LFM en mélange de configuration afin de prendre en compte l'hybridation $p-d$.

Les paramètres de champ cristallin sont obtenus de deux manières différentes.

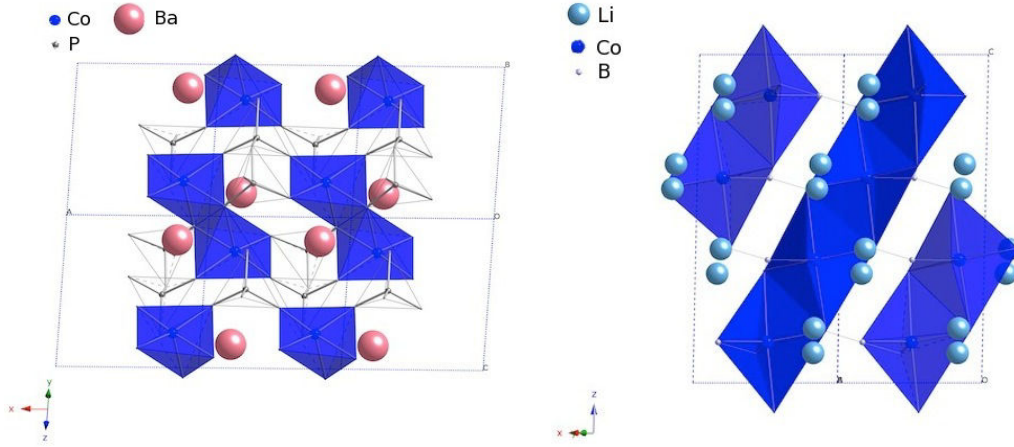
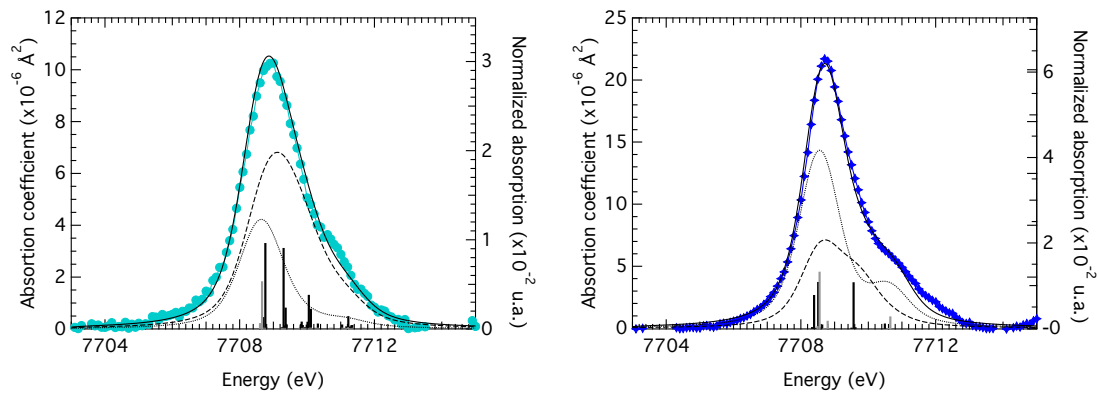
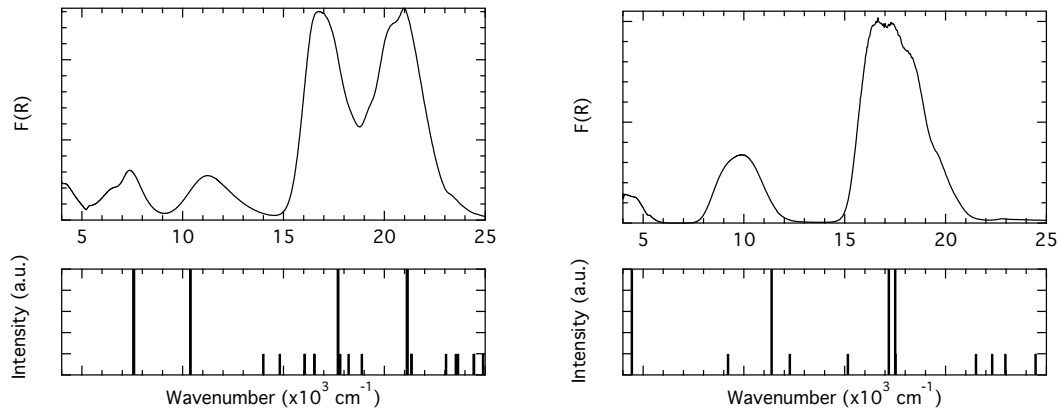
FIGURE 3.8 – Structure des sites Co dans BaCoP_2O_7 (gauche) et LiCoBO_3 (droite)FIGURE 3.9 – Pré-seuil K corrigé de BaCoP_2O_7 (gauche ; points reliés) et LiCoBO_3 (droite), calcul dans l'approche LFM en mélange de configuration (trait plein), contribution de l'opérateur dipole électrique (trait pointillé), contribution de l'opérateur quadrupole électrique (trait tireté).FIGURE 3.10 – Spectres optiques et niveaux d'énergie calculés (sans couplage spin-orbite) à partir de l'état fondamental de BaCoP_2O_7 (gauche) et LiCoBO_3 (droite).

TABLE 3.3 – Paramètres de champ cristallin et d’hybridation utilisés pour les calculs LFM.

Symétrie	Ion libre*	Paramètres	
		Champ cristallin	Hybridation $p-d$
		BaCoP ₂ O ₇	
C_{4v}	$\beta = 0.6$	$X^{4000} = 1.51$ eV	$X^{11\hat{0}0} = 0$ eV
		$X^{4200} = -1.78$ eV	$X^{31\hat{0}0} = 2.5$ eV
		$X^{2200} = 0.92$ eV	
		LiCoBO ₃	
D_{3h}	$\beta = 0.6$	$X^{4000} = 2.57$ eV	$X^{3330} = 18$ eV
		$X^{2000} = 0.53$ eV	

*Facteur de réduction des intégrales de Slater.

Pour BaCoP₂O₇, la valeur de chacun des trois paramètres a été estimée à partir du spectre d’absorption optique grâce aux diagrammes d’énergies publiés par König et Kremer [König & Kremer, 1977] (p. 372 pour C_{4v}). Pour LiCoBO₃, les deux paramètres de champ cristallin X^{4000} et X^{2000} ont été obtenus par G. Radtke par méthode *ab initio*³ Pour chacun des deux composés, les niveaux $3d$ calculés à partir de ces paramètres sont comparés avec les spectres optiques selon la même procédure que celle décrite au paragraphe précédent. Les niveaux d’énergie montrent un accord satisfaisant malgré l’approximation faite d’une géométrie de site idéale, ce qui nous permet de les valider.

Les paramètres d’hybridation doivent quant à eux être ajustés « manuellement » de telle sorte à atteindre l’intensité donnée par l’expérience. En D_{3h} , l’intensité du pré-seuil est bien reproduite par un paramètre $X^{3330} = 18$ eV. Dans le cas de C_{4v} , il y a deux paramètres d’hybridation, ce qui rend le processus d’ajustement plus délicat. Néanmoins, chaque paramètre indépendamment n’induit pas d’augmentation importante de l’intensité du pré-seuil calculé. L’intensité expérimentale est reproduite par $X^{31\hat{0}0} = 2.5$ eV et $X^{11\hat{0}0} = 0$ eV. L’ensemble des paramètres utilisés dans les calculs est rappelé dans le tableau 3.4.

3. Cette méthode est basée sur le calcul de la structure de bande de LiCoBO₃ par DFT (*Density Functional Theory*) puis sur l’utilisation des fonctions de Wannier pour identifier les états $3d$ monoélectroniques et ainsi extraire des valeurs de paramètres de champ cristallin. Ce travail sort du cadre de cette thèse et ne sera pas détaillé ici.

3.5 Conclusion

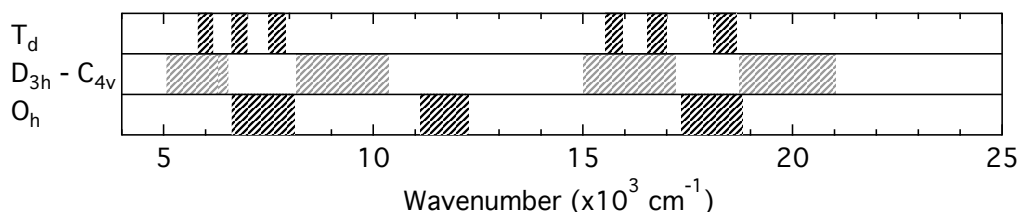


FIGURE 3.11 – Domaines d'énergie des transitions optiques de Co^{2+} pour les symétries O_h , T_d , C_{4v} et D_{3h} .

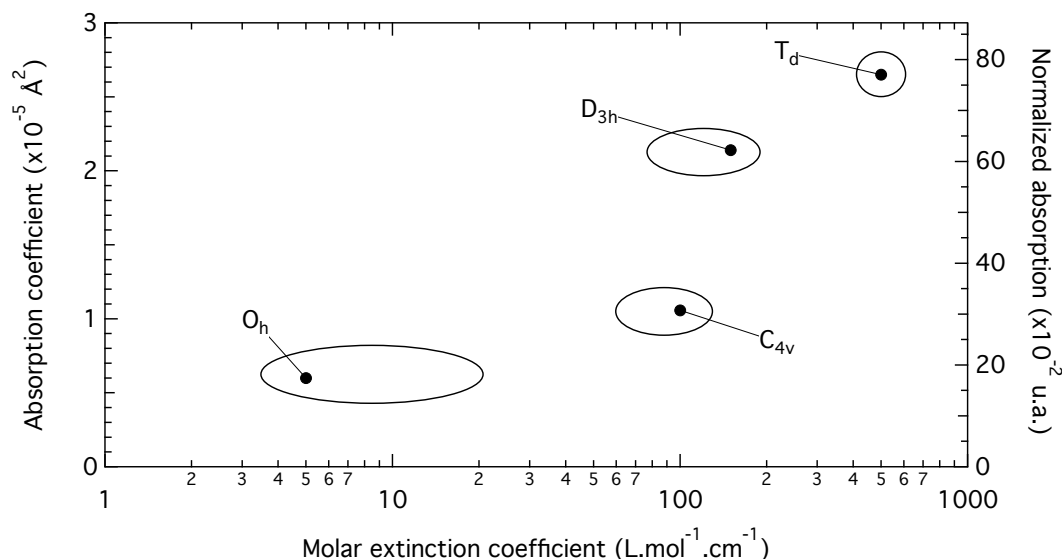


FIGURE 3.12 – Intensité maximale du pré-seuil K en fonction de l'intensité maximale des transitions optiques. Attention : échelle des abscisses logarithmique.

Cette étude expérimentale et théorique confirme l'effet de la symétrie locale du Co^{2+} sur sa signature spectroscopique et donc sur la coloration. Grâce à des composés cristallins de référence, nous avons obtenu une caractérisation des niveaux d'énergie et des intensité des transitions pour chacune des symétries O_h , T_d , C_{4v} et D_{3h} .

Le résumé des positions en énergie typiques des bandes d'absorption optique de Co^{2+} dans les différentes symétries est proposé sur la figure 3.11. Ces résultats montrent que les spectres optiques de Co^{2+} sont très sensibles à la géométrie du site et permettent d'identifier la symétrie locale. Cependant, les domaines d'énergie

des transitions optiques se superposent et les contributions de faible intensité sont recouvertes par les contributions plus intenses.

L'intensité des pré-seuils mesurés en XAS est un complément pertinent à l'optique car ils peuvent être calculés par l'approche LFM en mélange de configurations qui permettent de rendre compte de l'hybridation $p-d$. Ces calculs confirment que les transitions du pré-seuil sont bien reproduites avec uniquement la contribution quadropole électrique en O_h , que l'hybridation est faible en symétrie C_{4v} , et importante pour les symétries D_{3h} et T_d . Nous pouvons en déduire le diagramme présenté figure 3.12, où les domaines d'intensités des pré-seuils K et des transitions optiques sont représentés pour chaque symétrie.

Il en résulte qu'en combinant l'analyse structurale, l'analyse des niveaux d'énergie $3d$ d'après les spectres optique ainsi que l'intensité des transitions optiques et de pré-seuil K , nous disposons de moyens efficaces pour identifier les espèces Co présentes dans les verres.

Deuxième partie

Spéciation du Co^{2+} dans les verres d'oxydes

4

Spéciation de Co^{2+} dans les verres de borate

Les verres de borate alcalins sont un système modèle qui fait l'objet d'études intensives, du fait de l'importance du bore dans les verres technologiques. Les propriétés spécifiques de ces verres reposent sur une structure originale faite de deux unités structurales : BO_3 et BO_4 , dont les proportions relatives varient en fonction de la composition chimique du verre. De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence que l'ajout de cations alcalins induit un changement de coordinence du bore de 3 (^{III}B) à 4 (^{IV}B) [Bray, 1999, Kroeker *et al.*, 2006]. Cette modification profonde de la structure du verre affecte les propriétés structurales des autres composants du verre. L'évolution du nombre de coordination des éléments de transition dans ces verres en fonction de la composition en est une illustration. Dans le cas de Co^{2+} , cela induit un changement de couleur spectaculaire du rose pâle au bleu intense lors de l'augmentation de la concentration en alcalins.

La coloration des verres boratés par les métaux de transition a fait l'objet de nombreuses recherches et ce depuis le début du XX^{e} siècle mais l'interprétation des résultats est restée limitée. Dans ses travaux publiés en 1933, Brode étudie la coloration des verres boratés par Co^{2+} par spectroscopie optique (domaine 400-800 nm) et suggère la contribution de trois espèces, dont les proportions respectives évoluent en fonction de la quantité et de la nature des ions alcalins [Brode, 1933]. A cette époque, la théorie du champ cristallin est encore trop jeune. Il faut attendre les années 50 et la construction de la théorie du champ de ligand, pour que le lien entre propriétés spectroscopiques (coloration) et structure des complexes (coordination,

spéciation de l'élément de transition) soit fait. La théorie du champ de ligand pour les complexes de coordination octaédrique et tétraédrique est utilisée pour expliquer les spectres optiques des verres boratés colorés par Co^{2+} . Plusieurs travaux naissent de l'Université de Sheffield. Un premier modèle est proposé pour expliquer la couleur des verres boratés : à faible taux d'alcalins, la couleur rose claire est due à la présence de Co^{2+} sous forme octaédrique ; cette espèce est progressivement convertie en Co^{2+} tétraédrique lors de l'ajout d'alcalins [Paul & Douglas, 1968]. Cette conversion est associée à la conversion des unités BO_3 en unités BO_4^- , et à l'augmentation de la charge négative des oxygènes.

L'hypothèse de l'existence d'une troisième espèce Co^{2+} est laissée de côté dans cette interprétation des spectres optiques. Ceci peut être expliqué par le fait que les premiers résultats issus du modèle de recouvrement orbitalaire pour les géométries de basse symétrie (telles que les géométries pentacoordonnées) sont trop récents (1965 [Sacconi, 1965]). Néanmoins, en 1988, Ancora et al. remettent à jour la question de la contribution d'une espèce intermédiaire en soulignant l'incohérence entre les résultats de spectroscopie optique et de diffraction des rayons X selon le modèle binaire ${}^{\text{IV}}\text{Co} / {}^{\text{VI}}\text{Co}$ [Ancora *et al.*, 1988]. En effet, le ratio ${}^{\text{IV}}\text{Co} / {}^{\text{VI}}\text{Co}$ suggéré par la distance Co-O dans un verre de composition intermédiaire supposerait une signature optique beaucoup plus proche du ${}^{\text{IV}}\text{Co}$ que celle observée. Par ailleurs, ces travaux posent la question du rôle du Co^{2+} dans le réseau boraté.

Les études structurales s'appuyant sur la spectroscopie d'absorption des rayons X ont permis de révéler l'existence de clusters dans les verres de borate faiblement alcalins [Galoisy *et al.*, 2001] et les résultats de diffraction des rayons X ont montré la connection avec le réseau boraté dans les verres fortement alcalins et les boro-silicates [Corrias *et al.*, 1986, Ancora *et al.*, 1988, Sazonov *et al.*, 1991]. Les études EXAFS précédentes ont permis de fournir des valeurs moyennes de nombre de coordination et de distances autour du Co [Petiau & Calas, 1982, Galoisy *et al.*, 2001]. Ces méthodes, couplées à d'autres spectroscopies et aux simulations numériques ont déjà permis de montrer l'existence d'espèces de coordinence 5 pour Mg^{2+} [Trcera *et al.*, 2009], et les éléments de transition Ni^{2+} [Galoisy & Calas, 1993], Ti^{4+} [Cormier *et al.*, 1998], et Fe^{2+} [Jackson, 2005]. Bien que la coordinence 5 été déjà été rapportée dans les complexes et certains cristaux [Sacconi, 1965, Hunault *et al.*, 2014] (voir chapitre 3), elle n'a pas encore été rapportée pour les verres.

Ce chapitre présente une étude s'appuyant sur l'utilisation conjointe des spec-

troscopies d'absorption optique et de rayons X. Les résultats ont fait l'objet de deux manuscrits soumis au *Journal of Non-Crystalline Solids* qui sont rapportés ici dans leur intégralité, précédés d'un résumé étendu. Le premier manuscrit présente les résultats de l'étude de la couleur de ces verres par spectroscopie optique permettant d'une part de décrire l'évolution subtile de la couleur de ces verres et d'autre part, l'identification des trois espèces Co^{2+} en présence. Le second manuscrit présente les résultats des analyses XANES et EXAFS menées sur les mêmes verres et mettent en évidence les caractéristiques structurales des espèces identifiées dans la première partie. Je propose alors un modèle d'interprétation du rôle de Co^{2+} dans ces verres et de la relation entre les espèces Co^{2+} et la matrice vitreuse.

Enfin, je présente les résultats préliminaires de l'application de la spectroscopie d'émission X pour sonder les niveaux de valence de Co^{2+} dans les verres de borates alcalins.

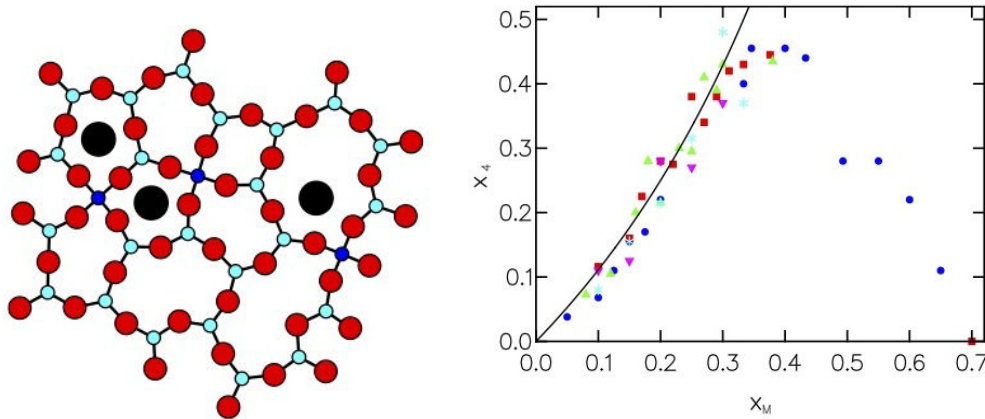


FIGURE 4.1 – (gauche) Représentation schématique de la structure de $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ vitreux (en noir : Na^+ , en rouge : les oxygènes pontant, cyan : B trigonal, bleu : B tétraédrique). (droite) Evolution de la fraction x_4 de BO_4 en fonction de la fraction x_M d'alcalins (d'après [Wright *et al.*, 2010]).

4.1 Spéciation du Co^{2+} dans les verres boratés

4.1.1 Résumé étendu des deux articles

Étude de la couleur des verres de borate contenant Co^{2+}

Les verres de borate colorés par Co^{2+} présentent une forte variation de couleur. Les verres contenant 10 mol% de R_2O présentent une couleur rose pâle tandis que les verres contenant 30 mol% de R_2O ont une couleur bleue intense. L'étude colorimétrique montre que la nuance de bleue devient plus saturée lorsque l'on passe de Li à Na à K, attestant d'une différence de spéciation en fonction de la nature de l'alcalin. Les compositions intermédiaires de borates potassiques présentent une évolution colorée différente de celle prévue par simple combinaison linéaire des spectres de 10 mol% K_2O et 30 mol% K_2O : la composante rouge diminue (nuance verte) avant de ré-augmenter. Le minimum est atteint pour 23 mol% K_2O . Ceci suggère une évolution fine des spectres d'absorption du Co^{2+} .

L'analyse comparée des spectres d'absorption optique de la série de borates potassiques permet d'identifier les signatures spectroscopiques de trois espèces de Co^{2+} :

- Co^{2+} octaédrique : 7300 cm^{-1} et 18 000 cm^{-1} .
- Co^{2+} tétraédrique : 15 700 cm^{-1} , 16 800 cm^{-1} et 18 400 cm^{-1} .
- Co^{2+} penta-coordonnée (espèce intermédiaire) : 6000 cm^{-1} , 9000 cm^{-1} , 15 500 cm^{-1} et 20 500 cm^{-1} .

La diminution de la taille de l'alcalin induit la spéciation du Co^{2+} dans un environnement moins bien défini et de coordinence moyenne plus élevée comme le révèle la diminution d'intensité et l'élargissement des bandes d'absorption en comparaison avec le verre 30 mol% K_2O .

Étude structurale par spectroscopie d'absorption X.

L'étude par spectroscopie d'absorption X au seuil K du Co porte sur les mêmes verres. L'analyse EXAFS permet d'obtenir les nombres de coordinence et les distances Co-O qui confirment les résultats de la première partie de l'étude. Les intensités des pré-seuils XANES sont reportées avec les coefficients d'extinction molaires maximum sur la figure 4.2, issue de l'étude des références cristalline au chapitre 3. Dans les verres boratés à 10 mol% de R_2O , l'analyse de la première couche de

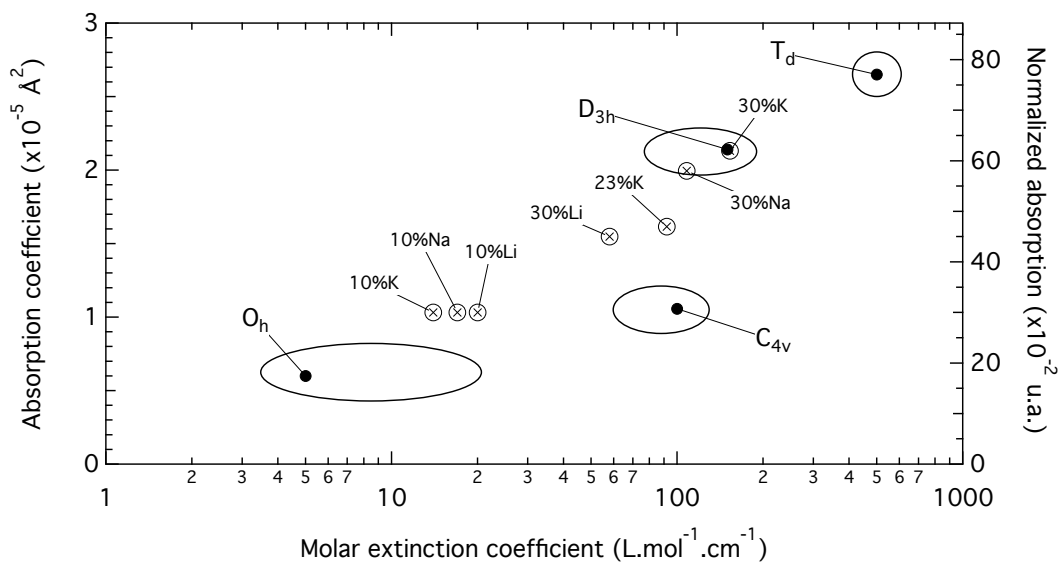


FIGURE 4.2 – Intensité maximale du pré-seuil K en fonction du coefficient d’extinction molaire maximum des transitions optiques pour les verres boratés (\otimes), comparé aux résultats obtenus au chapitre 3 pour les références cristallines (\bullet).

voisins O confirme une spéciation hexacoordonnée légèrement distordus. L’analyse des structures de plus haute fréquence du signal EXAFS révèle l’assemblage des octaèdres en clusters bi-dimensionnels. Elle montre de plus que l’augmentation de la concentration en potassium à 23 mol% induit la diminution du nombre de coordination et de la distance Co-O avec la disparition des structures à haute fréquence et l’augmentation de la distorsion de site. Ceci est en accord avec la disparition des clusters et la formation d’espèces penta-coordonnées intermédiaires comme précédemment observé dans le cas du nickel [Galoisy *et al.*, 2003]. Dans le verre à 30 mol% de K_2O , l’intensité élevée du pré-seuil XANES et les résultats de l’analyse EXAFS confirment la spéciation du cobalt en site tétraédrique, relativement réguliers. Cependant comme le suggère la figure 4.2, une fraction du cobalt est encore en site de coordinence 5. D’autre part, la diminution de la taille de l’alcalin empêche la formation de ^{IV}Co régulier et l’analyse EXAFS en accord avec les résultats de l’absorption optique et du XANES, suggère la spéciation dans des sites de nombre de coordination plus élevé et plus irréguliers.

De la relation avec la matrice vitreuse

Ce nouveau modèle d'interprétation pour la spéciation originale du cobalt dans les verres boratés potassiques nous amène à nous interroger sur sa cause structurale du point de vue de la matrice vitreuse. Pour ce faire, les structures cristallines des systèmes Co-B-O ou R-Co-B-O (R = alcalin) fournissent de nombreux exemples servant de point de départ pour imaginer les possibles connexions entre polyèdre de Co^{2+} et réseau vitreux :

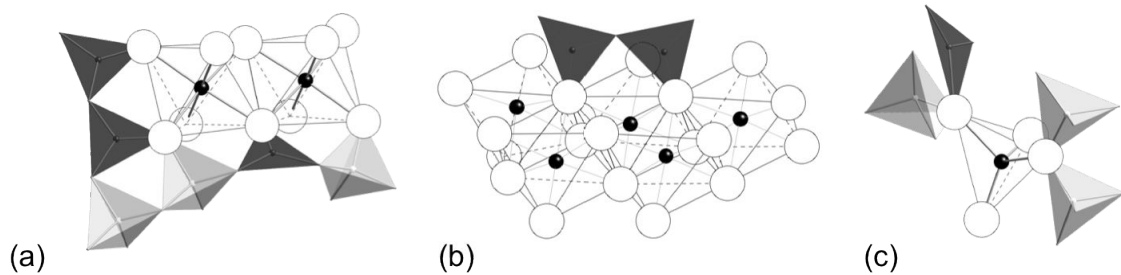


FIGURE 4.3 – Modèles de relations entre les polyèdres de Co^{2+} et la matrice vitreuse boratée. (a) Connexion en bordure de clusters dans les verres faiblement alcalins (b) Connexion au centre des clusters (c) connexion entre ^{IV}Co et le verre dans les verres à 30 mol% K_2O . Les polyèdres de Co^{2+} sont transparents, les oxygènes sont représentés par des sphères blanches, les groupes BO_3 sont en gris foncé et les groupes BO_4 sont en gris clair.

- Borates faiblement alcalins ($x < 0.2$) : d'après les exemples de structures cristallines, les oxygènes en bordure de cluster peuvent être liés à un groupe BO_3 et un groupe BO_4 (nécessitant la proximité d'un alcalin) comme illustré dans la figure 4.3(a). Les oxygènes situés au centre des clusters d'octaèdres de Co^{2+} (oxygènes liés à trois atomes de cobalt) peuvent être liés à un BO_3 (fig.4.3(b)). Dans ces verres encore riches en groupes boroxols, ceci suggérerait que les clusters de Co^{2+} octaédrique sont préférentiellement localisés dans les zones du réseau vitreux riches en alcalin. Cette interprétation soutient donc le modèle d'un réseau hétérogène.
- Composition intermédiaire (23mol% K_2O) : l'augmentation de la concentration en alcalins induit la disparition progressive des groupes boroxols plans. Parallèlement, la conversion de BO_3 en BO_4 augmente la connectivité du réseau vitreux dans les trois dimensions de l'espace, ce qui pourrait expliquer, avec l'augmentation de la basicité de oxygènes du verre, la destruction des

clusters d'octaèdres de cobalt.

- Borates riches en alcalins (30 mol% K_2O) : l'apparition de groupes BO_4 adjacents concorde avec l'apparition de $^{\text{IV}}\text{Co}$ ($x > 0.23$). Ainsi, on peut proposer que les oxygènes des tétraèdres de Co^{2+} soient connectés à deux groupes BO_4 tel qu'observé dans $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ ou CoB_4O_7 .

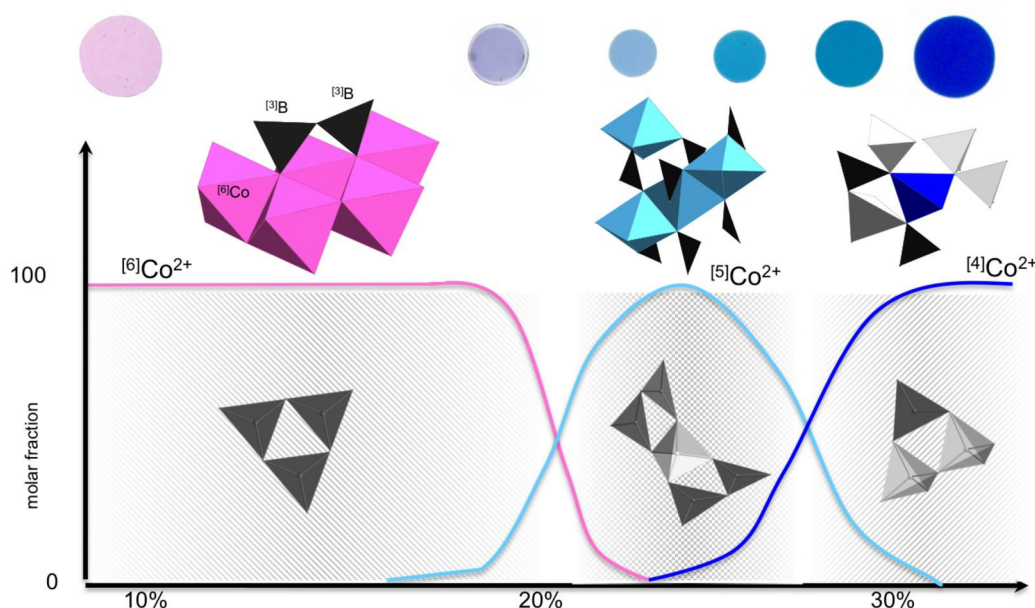


FIGURE 4.4 – Schéma du scénario décrivant l'évolution de la spéciation de Co^{2+} en fonction de la composition des verres de borate de potassium et des unités structurales qui les composent.

Du rôle des alcalins

La diminution de la taille de l'alcalin dans le cas du lithium aboutit à une évolution tout à fait différente de celle décrite pour le potassium. Si l'on observe également la disparition des clusters de cobalt avec l'augmentation de la concentration en Li_2O de 10 à 30 mol%, on n'observe pas la formation d'espèces tétraédriques régulières. Il s'agit là d'une illustration du fort impact de la nature des cations modificateurs de réseau sur le réseau vitreux et la spéciation du cobalt. En effet, les différences de taille et d'électronégativité des cations induisent de profondes différences dans la structure et la chimie du réseau boraté. Les cations modificateurs de réseau n'occupent pas passivement des sites dans le réseau vitreux mais modifient leur environnement

local pour correspondre à leur particularités physiques. Ainsi, la taille minimale des cages est déterminée par le rayon ionique des cations et contrôle ainsi la densité de l'empilement atomique du réseau vitreux. Tandis que la densité atomique du réseau diminue quand la concentration en gros alcalins augmente ($R > Na$), celle-ci augmente quand la concentration en Li augmente [Kodama *et al.*, 1995]. En effet, le lithium occupe des sites de coordinence 4 ou 5 alors que les sites Na sont en moyenne de coordination 6 et supérieure à 6 pour K.

4.1.2 Manuscrit (partie I) soumis

The environment of Co²⁺ in alkali-borate glasses, part I: relation with the glass color

Myrtille Hunault^{1*}, Gérald Lelong¹, Laurence Galois¹, Georges Calas¹

¹University Pierre and Marie Curie - Paris 6, Institut de Minéralogie, de Physique de la Matière et de Cosmochimie, UMR CNRS 7590, 75252 Paris Cedex 5, France

* corresponding author : Myrtille.hunault@impmc.upmc.fr

Abstract

Speciation of Co²⁺ in alkali (Li, Na, K) borate glasses was investigated with optical absorption spectroscopy in the 4 000- 25 000 cm⁻¹ range. Low alkali glasses contain clusters of slightly distorted octahedral Co²⁺. These clusters disappear when increasing the alkali content and first form a five-fold intermediate species characterized by optical transitions at 9 000 cm⁻¹ and 20 000 cm⁻¹. For potassium content higher than 23 mol%, the intermediate Co²⁺ converts partially to tetrahedral species. For smaller alkalis, less efficient charge compensation induces the speciation of Co²⁺ in more distorted geometries and fewer tetrahedral species.

Keywords

Cobalt(II), borates, UV–vis–NIR spectroscopy, Color

1. Introduction

Alkali borate glasses are attractive materials because of the original modifications of their structure, properties, and dynamics as a function of the alkali content. The action of alkali ions as modifiers in borate glasses is more complex than the one in silicate glasses and the structure of alkali borate glasses is dependent on the molar fraction of alkali oxide. Up to about 35 mol %, alkali oxides contribute to form tetrahedral BO₄⁻ units. The two-dimensional a-B₂O₃ network becomes cross-linked by covalent bonds with a subsequent progressive three-dimensional polymerization. Beyond 35 mol %, alkalis begin to depolymerize the network. Thus, alkalis can play a charge compensating or a modifying role in borate glasses.

The presence of transition metal (TM) ions in alkali borate glasses provides these glasses dramatic changes in their coloration as the alkali content increases, a property assigned to a chemically-dependent modification of TM coordination number (CN) [1]. In the case of Co²⁺, the increase of alkali content induces spectacular color change from pale pink to intense blue. This modification has been interpreted as the conversion from 6 to 4-fold coordinated Co²⁺ (⁶Co and ⁴Co, respectively) [2][3]. The increase of the size of the alkali enhances the conversion from ⁶Co to ⁴Co. However, an early study of Co-bearing alkali borate glasses by Brode in 1933 already suggested a more complex schema, with the coexistence of three different species in varying proportions, depending

on the alkali content [4,5]. Furthermore, X-ray diffraction data highlighted that the [4]/[6] model and CN and distances predicted a fraction of ⁴Co incompatible with the optical absorption data. [4,5] Despite it has been largely documented that, upon addition of alkalis, boron CN changes from ³B to ⁴B [6,7], the structural link between the glassy polymeric network and the speciation of TM ions is still not understood.

Optical absorption spectroscopy is well suited to investigate the speciation of TM ions due to its sensitivity to the Co-site symmetry and crystal field intensity. The 3d optical transitions then provide interesting structural information at the same time they are at the origin of glass color.

In this work, we present high quality optical absorption spectra of Co²⁺ in alkali (Li, Na, K) borate glasses of various compositions. We show that the previous interpretations proposed by Paul and Douglas [3], based on the coexistence of octahedral and tetrahedral cobalt species, is not sufficient to describe the chemical dependence of the speciation of Co²⁺ in alkali borate glasses. This study confirms the existence of an intermediate species, A five-coordinated geometry of the cobalt site consistent with the ligand field transitions observed in these glasses.

2. Experimental methods

2.1. Glass sample synthesis

Alkali borate glasses with the composition xR₂O-(100-x)B₂O₃ were synthesized, with *R* the alkali type (Li, Na, and K) and *x* the mole percent of alkali.

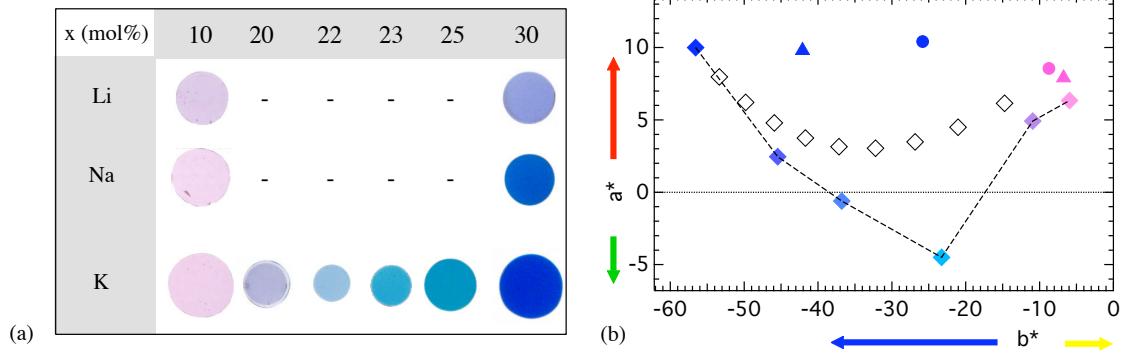


Figure 1: (a) Alkali borate glass samples colored by Co^{2+} are sorted according to the alkali nature and content. 10%R and 30%R glasses present light pink and intense blue color respectively, while intermediate compositions present a large declination of colors. All samples presented in the pictures contain equal amount of Co^{2+} and similar thicknesses. (b) Evolution of the CIE $L^*a^*b^*$ colorimetric parameters a^* vs b^* of the glass samples (intense blue: 30%R; light pink: 10%R; diamond: K; triangle: Na; circle: Li) compared to the color of the linear combination of 30%K and 10%K spectra (unfilled diamond). Colors are defined for 1-mm thick samples containing 0.2wt% Co^{2+} .

Hereinafter, these samples will be referred to as $x\%R$. Glass samples were prepared from alkali carbonate and boric acid. The reagents were ground finely and melted in a Pt/Rh crucible at 1200°C during 30min, then quenched and ground finely and melted again at 1000°C during 30min in order to improve glass homogeneity. The molten glass was poured and quenched between two copper plates forming glass pellets and annealed several hours at 50°C below T_g . Special care was taken to fully complete this step because annealing influenced the final glass color. CoO concentrations were adjusted from 0.2 wt% up to 1 wt% in order to enhance the signal-to-noise ratio of the optical absorption measurements. We paid attention to the linear relation between optical absorption and cobalt concentration in this range. Glasses presented typical declination of colors from deep blue to pale pink for equal cobalt doping.

2.2. Optical absorption spectroscopy

Ultra-violet (UV), visible, near-infrared (NIR) optical absorption spectra of polished glass samples were recorded using a Perkin Elmer Lambda 1050 in the range 2500-250nm. Absorbance spectra have been normalized to thickness (in cm), Co^{2+} concentration (in mol.L^{-1}) and glass density to obtain molar extinction coefficient functions (in $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). The colorimetric CIE $L^*a^*b^*$ parameters were calculated using D65 illuminant and CIE 1931 2° observer from the optical absorption spectra computed to equal Co^{2+} concentration (0.2wt% = 0.062 mol.L^{-1}) and glass thickness (1mm).

3. Results

3.1. Glass color.

The range of coloration presented by the synthesized glasses corresponds to the large color diversity reported in the literature [1] for Co-bearing alkali borate glasses (Fig. 1a): 10%R glasses show a light pink color whereas 30%R glasses show an intense blue color. Lithium borate glasses present different color hues. 10%Li is more lilac than 10%K, while 30%Li is lighter blue than 30%K. The potassium intermediate compositions present a large declination of colors depending on the alkali content. A colorimetric analysis has been performed on these glasses using CIE $L^*a^*b^*$ colorimetric coordinates. These parameters allow evaluating the color hue with a (L^* , a^* , b^*) triplet. L^* describes the brightness of the color ($L^*=0$ for black; $L^*=100$ for white), a^* describes the red ($a^*=120$) / green ($a^*=-120$) component and b^* describes the yellow ($b^*=120$) / blue ($b^*=-120$) component of the color. For each glass sample, the L^* , a^* and b^* coordinates are given in Table I. Figure 1b presents a^* as a function of b^* . All 10%R glasses present close pink hues while 30%R samples present different blue components with similar a^* values but different b^* values: the larger the alkali size, the smaller the b^* component and the deeper the blue color. The evolution of the color with the potassium content is non-linear. It shows first an important decrease of the red component towards green ($a^*<0$) before increasing again while b^* presents a monotonous decrease. In these glasses, the observed color evolution is different from the color predicted for a linear combination of 10%K

and 30%K, which shows a smaller variation of the decrease of a^* parameter.

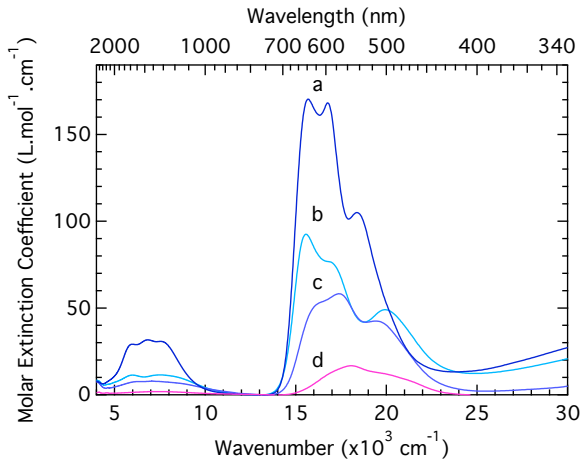


Figure 2: Optical absorption spectra of alkali borate glasses (a: 30%K; b: 23%K; c 30%Li; d: 10%K).

The optical absorption spectra exhibit two main groups of transitions with contrasted intensity, the absorption bands in the visible domain being 5 to 9 times more intense than in the NIR (Fig. 2). The

blue 30%K glass shows the most intense absorption bands in the visible region, with an intensity about 10 times more intense than the 10%K glass. This is in agreement with the darkest color observed and the lower L^* value. By contrast, the optical absorption spectrum of 30%Li, indicates a lower absorption and broad transitions in the visible range, which explains the higher b^* and L^* values. The 23%K glass presents a different band shape with a lower absorption around $19\,000\text{ cm}^{-1}$ (550 nm) corresponding to green, explaining the negative a^* parameter. Eventually, the visible absorption bands of the 10%K are shifted towards higher energies (lower wavelengths) explaining their light pink color.

Optical absorption bands result from transitions between 3d states of the Co^{2+} . The neighboring oxygen atoms create a crystal field that splits these 3d states. This splitting depends on the symmetry of the crystal field and therefore the energy position of the optical bands can be related to the local geometry of the Co^{2+} .

Table I : CIE $L^*a^*b^*$ values and optical absorption band energy position and intensity for the alkali borate glasses presented in this study.

Sample	L^*	a^*	b^*	Optical transition energy, cm^{-1} (ϵ_{max} , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)					
10%Li	91.4291	8.5686	-8.729		7 180 (3)				18 000 (20.4)
10%Na	92.8915	7.9179	-6.7495		7370 (2.2)				18 000 (17.1)
10%K	93.9613	6.3444	-5.9393		7370 (1.9)				18000 (14.3)
20%K	87.215	4.9271	-10.9374	6250 (2.4)	7400 (2.5)	8850(s) (2.1)	15870 (23.2)	17630 (226.8)	19920 (21.4)
23%K	72.5852	-4.4921	-23.2828	6000 (11.4)	7500 (11.5)	84005(s) (10.3)	15550 (92.5)	16860 (76.7)	19920 (49.1)
24%K	67.1588	-0.6051	-36.7813	6000 (17)	7440 (24.9)	-	15600 (120)	16800 (106)	19300 (57)
26%K	59.7129	2.4654	-45.4637	6000 (22.8)	7000 (24.9)	7600 (25.2)	15700 (153)	16800 (143)	18450 (83.6)
30%K	56.055	10.0008	-56.5866	6 000 (29.2)	6 800 (31.7)	7 600 (30.8)	15 700 (170.4)	16 800 (168.1)	18 400 (105)
30%Na	64.3187	9.8054	-42.1012	6150 (17.5)	7020 (18)	7940 (17)	15980 (105.6)	16980 (108.3)	18940 (70)
30%Li	76.565	10.4243	-25.8323	6300 (7.7)	7300 (7.8)	8400(s) (6.9)	16234 (52.6)	17360 (58.3)	19530 (42.4)

(s) : shoulder

3.2. Optical transitions of Co^{2+} in alkali borate glasses

The optical absorption spectra of 10%R have a similar shape, with transitions at $7\,500$, $18\,000$ and $21\,000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 3 and Table I). The spectra are similar to the spectra of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complexes, and indicate the presence of $^{16}\text{Co}^{2+}$ transitions assigned to ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ and ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ in the NIR and visible range, respectively. The shoulder

near $20\,000$ and $21\,000\text{ cm}^{-1}$ is assigned to spin-forbidden transitions to the doublet states ${}^2\text{A}_{1g}(\text{H})$ and ${}^2\text{T}_{2g}(\text{H})$. The low intensity transition indicated by an arrow on Fig. 3 near $12\,000\text{ cm}^{-1}$ is assigned to the two electron transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$. The crystal field parameters, $B = 736\text{ cm}^{-1}$ and $\Delta_{\text{oct}} = 9\,050\text{ cm}^{-1}$ are characteristic of an octahedral symmetry.

These bands have a low intensity ($\epsilon_{\text{max}} = 14\text{-}20\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), in relation with the light color of the glasses, but this intensity is 3-4 times more intense

than for regular $^{61}\text{Co}^{2+}$ ($5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). As parity forbidden optical transitions have low molar extinction coefficients in centro-symmetric sites, slight distortions partially relax the parity rule via p-d hybridization, and explain the increase of the band intensity. From 10%K- to 10%Na- and 10%Li-borate glasses, the intensity of the transitions increases from $\epsilon_{\text{max}} = 14.3$ to $20.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, while the band shape remains similar. This suggests that Co^{2+} sites retain an octahedral geometry, but that the decrease of the size of the alkali may cause a distortion of the $^{61}\text{Co}^{2+}$ site.

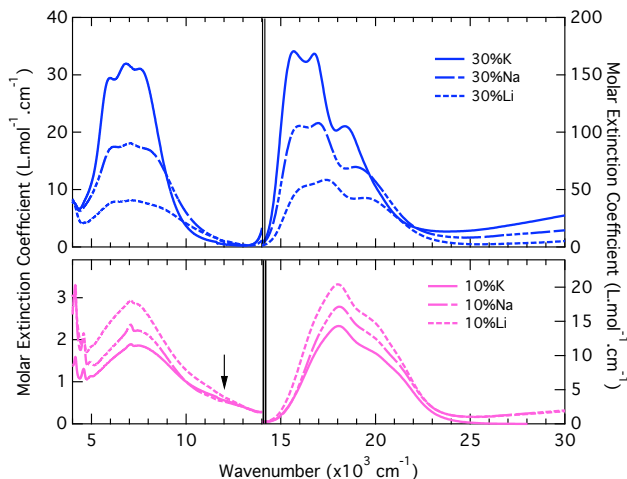


Figure 3: Optical absorption spectra of Co^{2+} in 10%R (bottom) and 30%R borate glasses (top). The NIR and visible ranges are depicted separately in order to magnify the band shapes. The arrow indicates the two-electron transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ in octahedral crystal field.

Upon increasing the alkali content up to 30%R, the Co^{2+} optical spectra are strongly modified, indicating a change in the geometry of the Co^{2+} site. 30%K shows two triplet bands at 6 000-, 6 800 and 7 500 cm^{-1} , and at 15 700, 16 800 and 18 400 cm^{-1} , assigned respectively to ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ and ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ transitions of $^{IV}\text{Co}^{2+}$, with the following crystal field parameters: $B = 786 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta_{\text{tet}} = 3\,956 \text{ cm}^{-1}$. However, these bands are less intense ($\epsilon_{\text{max}} = 167 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) than in $^{IV}\text{Co}^{2+}$ crystalline references ($500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, [8,9]). This suggests that part of Co^{2+} is also present under less absorbing species.

In 30%R glasses, the nature of the alkali modifies the shape and intensity of the absorption bands: from 30%K to 30%Na and 30%Li, the absorption bands become asymmetric, broader and shift toward higher energy, for both the NIR and the visible triplets. For 30%Li, the intensity ($\epsilon_{\text{max}} = 58 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) corresponds only to one third of 30%K, with significant modifications. In a tetrahedral model, the mean band positions for this glass correspond to the crystal field parameters: $B = 815 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta = 4$

092 cm^{-1} . The case of 30%Na is intermediate between 30%K and 30%Li.

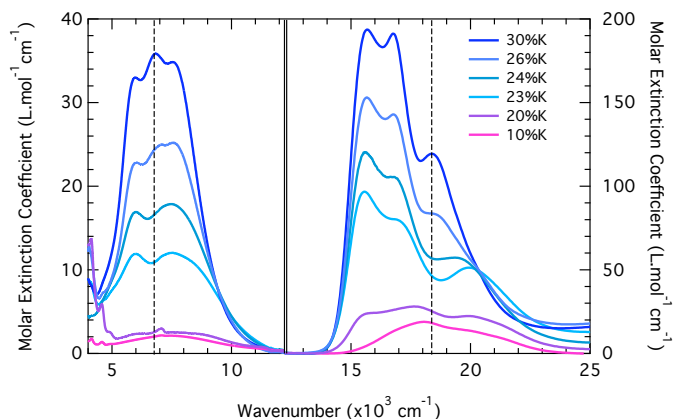


Figure 4: Optical absorption spectra of potassium borate glasses of various compositions bearing Co^{2+} . The NIR and visible ranges are depicted separately in order to magnify the band shapes. The dashed vertical line drawn as a guide for the eye corresponds to the energy position of $^{141}\text{Co}^{2+}$ characteristic bands.

3.3. Potassium borate glasses

The chemical dependence of the optical absorption spectra has been investigated in more detail for the K-borate glasses (Fig. 4 and Table I). The spectra of the compositions intermediate between 10%K and 30%K show band shapes that correspond to neither $^{61}\text{Co}^{2+}$ nor $^{141}\text{Co}^{2+}$. As highlighted by the dashed line on Fig. 4, the absorption band observed in the spectrum of 30%K at 18 400 cm^{-1} and assigned to the ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ of $^{141}\text{Co}^{2+}$ corresponds to a dip in the spectrum of 23%K. When increasing the potassium content from 10%K to 30%K, we first observe the appearance of two bands at 15 500 and 20 000 cm^{-1} in the visible region and at 6000 and 9000 cm^{-1} in the NIR region. These contributions are dominant in the spectrum of 23%K. Then the two triplet bands observed in 30%K appear and increase until providing the major contribution. This evolution agrees with [5] and suggests that a third species is involved in the progressive speciation change of Co^{2+} with increasing the alkali content of these binary borate glasses.

4. Discussion

4.1. Evidence of a third coordination state of Co^{2+}

The coordination of Co^{2+} in alkali borate glasses has been interpreted in terms of a mixture of $^{61}\text{Co}^{2+}$ and $^{141}\text{Co}^{2+}$ since the classical work of Paul and Douglas [3]. Our data confirm the presence of $^{61}\text{Co}^{2+}$ and $^{141}\text{Co}^{2+}$ in 10%R and 30%K, respectively. However,

as pointed out above, the spectra of other compositions such as 23%K or 30%Li cannot be interpreted as the superimposition of both octahedral and tetrahedral Co^{2+} contributions. A linear combination (LC) of the optical spectra of 10%K and 30%K is compared to the spectra of 23%K or 30%Li (Figure 5).

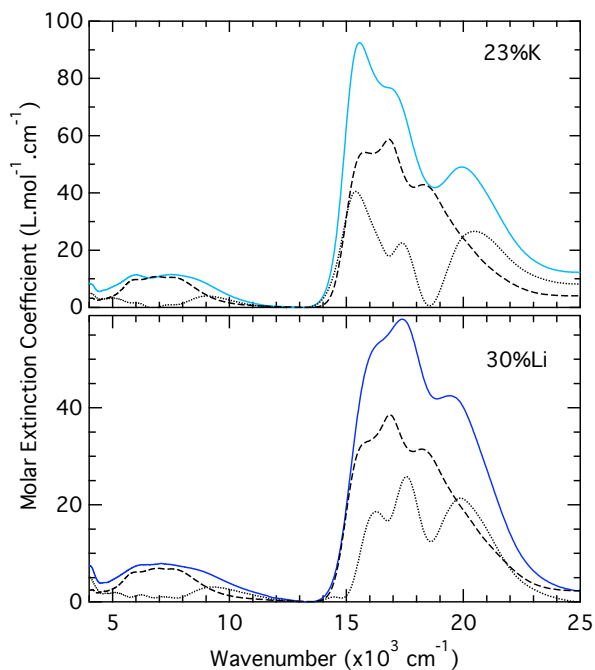


Figure 5: Linear combination analysis of 23%K (top) and 30%Li (bottom) : LC of [23%K] = $0.7 \cdot [10\%K] + 0.3 \cdot [30\%K]$; LC of [30%Li] = $0.83 \cdot [10\%K] + 0.17 \cdot [30\%K]$. The dashed line represents the LC function, the plain line the experimental spectra and the dotted line the residual.

The fit by LC was restrained by the condition of a non-negative residual; the residual spectrum is also presented. In the case of 23%K, there is a strong disagreement between the LC result (70% of [10%K] spectrum and 30% of [30%K] spectrum) and the experimental spectrum. Furthermore, as highlighted by Ancora and coworkers in their X-ray study, the structural data would suggest up to 80% of tetrahedral cobalt contribution in this intermediate composition, which disagree with the optical results. These results clearly prove that the optical spectrum does not only result from the superimposition of octahedral and tetrahedral Co^{2+} as they occur in [10%K] and [30%K] spectra respectively. The residual curve shows remaining contributions at 5 000, 9 000, 15 000-17 000 and 20 500 cm^{-1} . An assignment will be discussed in the following section. In the case of 30%Li, the LC result corresponds to 83% of [10%K]. Here too, we observe an important mismatch between the LC and the experimental spectrum. Although the band shape are close (central band from the visible triplet

is the most intense) the 30%Li spectrum bands are at higher energies than the LC. However, the mismatch between NIR transitions intensities and visible intensity together with the residual absorption at 10 000 cm^{-1} supports the existence of a third Co-species in the glass. This rules out again the superimposition of only $^{14}\text{Co}^{2+}$ and $^{16}\text{Co}^{2+}$. Despite they have a different shape, the residual spectra for 30%Li LC and 23%K LC present contributions at similar wavenumbers.

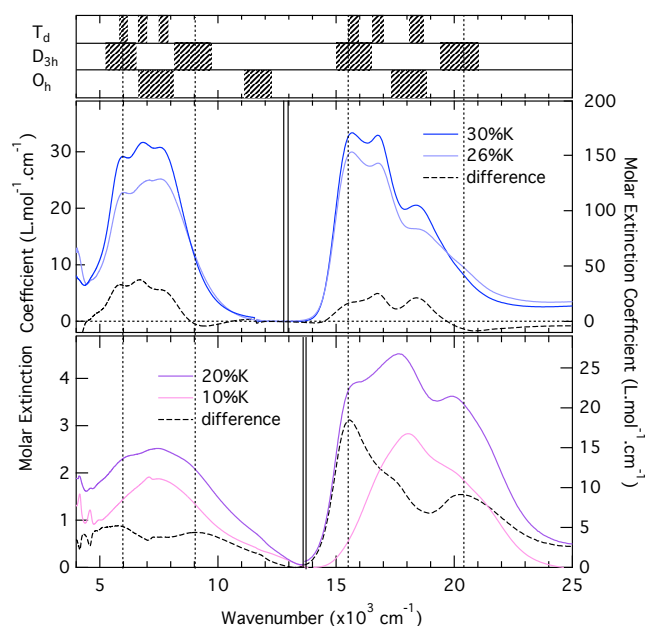


Figure 6: Difference functions (n°1 : bottom and n°2 : top) of the optical spectra of close composition glasses. The band position is compared to typical transition energy ranges for T_d , D_{3h} , and O_h symmetries.

4.2. The intermediate Co^{2+} -species: evidence of a five-coordination

In figure 6, the difference spectra between the spectra of 10%K and 20%K (difference n°1) and of 26%K and 30%K (difference n°2) are presented. The difference n°1 reveals bands around 5 000-6 000, 9 000-10 000, 15 000-17 000 and 20 000-21 000 cm^{-1} . This contribution from a Co^{2+} species is different from tetrahedral Co^{2+} . It is close to the spectrum of 23%K and to the residuals of LC analyses. This confirms the existence of a third Co^{2+} species, formed from $^{16}\text{Co}^{2+}$ when increasing the potassium content upon to 23%mol. On the other side, the difference n°2 presents the two triplet bands characteristic from tetrahedral Co^{2+} . The negative part of the difference coincides with the band positions of the first difference and the residual from the LC analyses. This reveals that the intermediate Co-species should convert to

tetrahedral Co^{2+} upon increasing the potassium content from 23%mol to 30%mol.

The determination of the geometry of this intermediate species is not easy because although the great sensitivity of Co^{2+} optical spectra to the local geometry, the optical transitions occur in similar energy ranges. Several models can be proposed:

- 8-fold Co^{2+} : this geometry has been proposed previously [10] to explain discrepancies between optical data. Optical transitions arising from $^{18}\text{Co}^{2+}$ have been described in silicate garnets and characteristic band energies are : 5000 cm^{-1} , 7000 cm^{-1} , 8300 cm^{-1} , 17 100 cm^{-1} , 17 500 cm^{-1} , 19 000 cm^{-1} , 19 750 cm^{-1} [11,12]. However, the molar extinction coefficient is small ($\epsilon_{\text{max}} = 15 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), which cannot explain the observed intense contribution from the intermediate species and does not support this hypothesis.
- Distortion of the octahedral site of Co^{2+} : this has been investigated in crystalline silicates such as pyroxenes. The optical absorption spectra of Co^{2+} [13] confirm that site distortion leads to a splitting of the ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ and ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ states. However, the energy positions and relative band intensities do not match with our observations. Therefore we can reject this hypothesis.
- 5-fold Co^{2+} : the presence of 5-fold coordinated cations in glasses has been demonstrated in glasses for Mg^{2+} [14] and transition elements: Ni^{2+} [15], Ti^{4+} [16], Fe^{2+} [17] or Fe^{3+} (Weigel). As $^{55}\text{Co}^{2+}$ exists in coordination complexes and crystalline references [18–20], its presence has not been considered yet for Co^{2+} in glasses. 5-fold coordinated species lie in between C_{4v} and D_{3h} site symmetry. Although the energy levels may depend on site distortion, two wavenumber ranges characteristic of $^{55}\text{Co}^{2+}$ can be identified: 9 000-12 000 cm^{-1} and 19 000-21 000 cm^{-1} [19]. Moreover, transition intensities for such geometries are expected around 100 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [21]. Both parameters agree with the observed intensities.

Therefore, the results from this study indicate the presence of $^{55}\text{Co}^{2+}$. The structural investigation presented in the part II of this paper using X-ray absorption spectroscopies also confirms the existence of this third intermediate species.

4.3. The influence of the size of the alkali: the case of 30%Li

The LC analysis of optical spectra of 30%Li supports a speciation close to the speciation observed in low-alkali glasses. However, the EXAFS study of these glasses proved that the clusters disappear upon increasing the alkali content [22]. Therefore, the speciation of Co^{2+} is to be found between isolated octahedrons or 5-fold species. Isolated octahedral Co can be regular, resulting in a low absorption intensity ($5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) or distorted which induces the increase of the absorption. According to the optical intensity measured for 30%Li, the regular case cannot be supported. As for many crystalline compounds, the distortion of the octahedral sites should induce the splitting of the ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ and ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ (O_h) energy levels and the increase of the intensity of the ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ transition, which would agree with the observed enlargement of the optical transitions. Moreover, the spectral contributions around 10 000 cm^{-1} and 20 000 cm^{-1} are consistent with the presence of 5-fold Co-species. For 30%Li, the transition bandwidth is much larger than for potassium glass. The presence of smooth triplet bands around 9 000 and 18000 cm^{-1} attest the presence of a small proportion of poorly defined tetrahedral species. This suggests that the geometrical dispersion is more important in lithium glasses than potassium glasses.

4.4. Role of the alkali

The subtle variations of the optical spectra of Co^{2+} are due to its high sensitivity. It reflects the diversity of coordination sites inside the glass. The relation with the glass matrix deeply relies on the nature of the alkali. Because of its small size and coordination number, lithium imposes that the glass network forms only small cavities. Therefore, this favors high coordination number but distorted environments. Furthermore, the high electronegativity of lithium reduces the basic character (in Lewis terms) of the glass oxygens, which again favor higher coordination number [23]. Oppositely, for bigger alkalis like potassium, the glass network is extended with larger cavities and its basicity enhanced when increasing the network modifier content. This favors the presence of regular tetrahedral Co^{2+} . A scenario for the relation between Co-species and the glass matrix is proposed in a companion paper [22].

5. Conclusion

Optical absorption study of the speciation of Co^{2+} in alkali borate glasses presents high sensitivity that enables to distinguish between more than two Co-

species. These results present an important update to the interpretations proposed by Paul and Douglass by providing for the first time a proof of the existence of a third intermediate 5-fold Co-species. In potassium borate glasses, the speciation of Co²⁺ changes from octahedron clusters in 10%R to 5-fold to tetrahedral Co²⁺ connected to the boron network when increasing the alkali content. Potassium ions play the role of charge compensation. When decreasing the size of the alkali, the Co-species geometries spread over more distorted local environments with almost no tetrahedral Co²⁺ formed in 30%Li.

6. References

- [1] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Springer, 1990.
- [2] A. Terczyńska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Łączka, Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1984–1988. doi:10.1016/j.optmat.2011.03.046.
- [3] A. Paul, R.W. Douglas, Optical absorption of divalent cobalt in binary alkali borate glasses and its relation to basicity of glass, *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B.* 9 (1968) 21–&.
- [4] B. Ancora, M. Magini, A.F. Sedda, Alkali effect on Co(II) ions structuring in borate glasses, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2015–2020. doi:doi:10.1063/1.454075.
- [5] W.R. Brode, The Absorption Spectra of Cobaltous Compounds. IV. The Alkali Oxide—Boric Oxide Glasses, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 939–947. doi:10.1021/ja01330a010.
- [6] P.J. Bray, NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates, *Inorg. Chim. Acta.* 289 (1999) 158–173. doi:16/S0020-1693(99)00066-3.
- [7] S. Kroeker, P.M. Aguiar, A. Cerquiera, J. Okoro, W. Clarida, J. Doerr, et al., Alkali dependence of tetrahedral boron in alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B.* 47 (2006) 393–396.
- [8] C. Ballhausen, C. Jørgensen, Studies of Absorption Spectra .9. the Spectra of Cobalt(II) Complexes, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 397–404. doi:10.3891/acta.chem.scand.09-0397.
- [9] R. Pappalardo, D.L. Wood, R.C. Linares, Optical Absorption Study of Co-Doped Oxide Systems. II, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 2041–2059. doi:10.1063/1.1732208.
- [10] D. Moncke, D. Ehrh, H. Eckert, V. Mertens, Influence of melting and annealing conditions on the structure of borosilicate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B.* 44 (2003) 113–116.
- [11] M.N. Taran, F. Nestola, H. Ohashi, M. Koch-Muller, T. Balic-Zunic, L.A. Olsen, High-pressure optical spectroscopy and X-ray diffraction studies on synthetic cobalt aluminum silicate garnet, *American Mineralogist.* 92 (2007) 1616–1623. doi:10.2138/am.2007.2457.
- [12] M.N. Taran, K. Langer, C.A. Geiger, Single-crystal electronic absorption spectroscopy of synthetic chromium-, cobalt-, and vanadium-bearing pyropes at different temperatures and pressures, *Physics and Chemistry of Minerals.* 29 (2002) 362–368. doi:10.1007/s00269-002-0239-5.
- [13] W. White, G. McCarty, B. Scheetz, Optical spectra of chromium, nickel, cobalt-containing pyroxenes, *Am. Miner.* 56 (1971) 72–89.
- [14] N. Trcera, D. Cabaret, S. Rossano, F. Farges, A.-M. Flank, P. Lagarde, Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure, *Phys. Chem. Miner.* 36 (2009) 241–257. doi:10.1007/s00269-008-0273-z.
- [15] L. Galois, G. Calas, Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 1. Spectroscopic determination of coordination states, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57 (1993) 3613–3626. doi:10.1016/0016-7037(93)90143-K.
- [16] L. Cormier, P.H. Gaskell, G. Calas, A.K. Soper, Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 11322–11330. doi:10.1103/PhysRevB.58.11322.
- [17] W.E. Jackson, F. Farges, M. Yeager, P.A. Mabrouk, S. Rossano, G.A. Waychunas, et al., Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 (2005) 4315–4332. doi:10.1016/j.gca.2005.01.008.
- [18] J.B. Anderson, E. Kostiner, M.C. Miller, J.R. Rea, The crystal structure of cobalt orthophosphate Co₃(PO₄)₂, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 372–377. doi:10.1016/0022-4596(75)90058-4.
- [19] M. Hunault, J.-L. Robert, M. Newville, L. Galois, G. Calas, Spectroscopic properties of five-coordinated Co²⁺ in phosphates, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 117 (2014) 406–412. doi:10.1016/j.saa.2013.08.021.
- [20] L. Sacconi, Five coordination in 3d metal complexes, *Pure Appl. Chem.* 17 (1968) 95–128. doi:10.1351/pac196817010095.
- [21] L. Sacconi, I. Bertini, Four- and five-coordinated complexes of cobalt(II) and nickel(II) with tridentate Schiff bases, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1178–1183. doi:10.1021/ic50064a026.
- [22] M. Hunault, G. Calas, L. Galois, M. Newville, G. Lelong, The local environment of Co²⁺: a structural probe of alkali borate glasses, *In Prep.* (n.d.).
- [23] J.A. Duffy, How does adding alkali oxide to a borate glass decrease its basicity?, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B.* 49 (2008) 202–206.

4.1.3 Manuscrit (partie II) en préparation

The environment of Co^{2+} in alkali-borate glasses, part II: a probe of glass structure

Myrtille Hunault¹, Gérald Lelong¹, Laurence Galois¹, Matt Newville², Georges Calas¹

¹University Pierre and Marie Curie - Paris 6, Institut de Minéralogie, de Physique de la Matière et de Cosmochimie, UMR 7590, 75252 Paris Cedex 5, France

²University of Chicago, Consortium of Advanced Radiation Sciences, Advanced Photon Source, GSECARS, Argonne, Illinois 60439 USA

Abstract

The speciation of Co^{2+} in alkali (Li, Na, K) borate glasses is investigated with X-ray absorption spectroscopy. 10 mol% alkali glasses contain clusters of slightly distorted octahedral Co^{2+} showing a low intensity pre-edge feature and a Co-O distance of 2.05 Å. These clusters characterized by a multiple scattering Co-Co distance at 5.7 Å (uncorrected from phase-shift) disappear when increasing the alkali content. In the case of potassium, a five-fold intermediate species is first formed with a mean Co-O distance of 1.99 Å. For potassium content higher than 23 mol%, the intermediate Co-species converts partially to regular tetrahedral species with intense pre-edge feature and Co-O distance of 1.96 Å. For smaller alkalis, less efficient charge compensation induce the speciation of Co^{2+} in more distorted geometries and fewer tetrahedral species.

The relation of to the glass network is evidenced by the contributions of the second coordination sphere in potassium borate glasses. Smaller alkali content reduces these contributions as proof of more distorted cobalt local geometries.

1. Introduction

Alkali borate glasses are a model system, which has been intensively studied owing to the importance of boron in technological glasses. Their specific properties rely on an original structure based on two different borate units, BO_3 and BO_4 , in proportions that depend on the glass chemical composition. It has been largely documented that upon the addition of alkali cations, boron coordination changes from 3 (^3B) to 4 (^4B) [1,2]. This drastic change in the glass structure modifies the structural properties of the other glass components. A classic illustration is provided by transition metal (TM) ions, whose coordination number (CN) varies as a function of the alkali content of the borate glasses. In the case of Co^{2+} , this gives rise to a spectacular color change from pale pink to deep blue with increasing alkali content, assigned to 6- and 4-fold coordinated Co^{2+} , respectively [3]. Increasing alkali size enhances the conversion to ^4Co [4,5].

Despite Co^{2+} coordination in borate glasses is often represented by an equilibrium between octahedral and tetrahedral sites (Paul and Douglas), its speciation may be more complex. An early study

suggested the coexistence of three different species present in varying proportions according the alkali content, but it was not possible to identify those species as the ligand field theory was not built yet [6]. This idea was reinforced in a structural investigation highlighting the mismatch between 4-/6-fold model and the values of CN and distances [7]. These studies addressed the question whether TM species occupy a “network former” or a “network modifier” position in the glass network. The further existence of intermediate species makes the picture even more complex. In addition, these interpretations were mostly based on the existence of ionic species behaving like isolated complexes [4,8]. In a first part of this study (Hunault et al., submitted), we have shown that octahedral Co^{2+} transforms to a five-fold intermediate species and then converts partially to tetrahedral Co^{2+} , the importance of this transformation depending on alkali size, in relation with the efficiency of charge compensation brought by alkalis for this tetrahedral species. However, the structural link between the glassy matrix and the speciation of Co^{2+} is still unclear.

Structural investigations based on X-ray Absorption spectroscopy have revealed the existence of Co^{2+} clusters in low-alkali borates [9] and X-ray Diffraction has shown species connected to the borate network in high-alkali borates and borosilicates [7,10,11]. Previous Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) studies provided mean CN and bond distances around of Co^{2+} in borate glasses [9,12]. These methods, coupled with other spectroscopic techniques and numerical simulations, have shown the presence of 5-fold coordinated Mg^{2+} [13] and transition elements in glasses: Ni^{2+} [14], Ti^{4+} [15], Fe^{2+} [16]. Although 5-fold Co^{2+} exists in coordination complexes and crystals [17–19], this case has not been considered yet for Co^{2+} in glasses.

In this work, we present an X-ray absorption spectroscopy (XAS) study of the speciation of Co^{2+} in alkali (Li, Na, K) borate glasses. These results confirm the existence of octahedral Co^{2+} , located in clusters, in low-alkali borates and tetrahedral Co^{2+} in 30%K borate glasses. However, in intermediate K-borate glasses of intermediate composition, there is evidence for a third species *and a geometrical interpretation is proposed. A different speciation is also evidenced when decreasing the alkali size as more distorted environment is observed. The relation with the glass network is discussed in light of the glass and crystalline reference structures.*

2. Experimental methods

2.1. Crystalline reference compounds

Cobalt willemitte $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ and hexahydrated cobalt sulfate $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as $^{59}\text{Co}^{2+}$ and $^{60}\text{Co}^{2+}$ references, respectively, and SrCoP_2O_7 as a reference for $^{59}\text{Co}^{2+}$ in a square pyramidal symmetry [18].

2.2. Glass samples synthesis

Glasses having the nominal composition $x\text{R}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, where R represents the alkali (Li, Na, and K), and containing 0.1-1 wt% CoO were prepared by melt-quench technique. The corresponding

samples, referred to as $x\%R$, were synthesized from the corresponding amount of alkali carbonate and boric acid. The reagents were ground finely and melted twice in a Pt/Rh crucible at 1200°C during 30min. Glasses were quenched between two copper plates and then annealed 2h at 50°C below T_g .

2.3. X-ray absorption spectroscopy

X-ray absorption measurements were performed on beamline 13-BM-D of the Advanced Photon Source (Chicago IL, USA - 7 GeV and 100 mA positron current). The incident beam was monochromated using a Si(111) double crystal monochromator and the intensity of the transmitted beam was measured using an argon-field ionization chamber. XAS spectra were recorded at the Co K-edge (7709eV) in transmission mode. For crystalline reference compounds, finely ground samples were sandwiched between Kapton tapes, and positioned 45° to the X-ray beam. Glasses were polished to the optimized thickness in order to result in a $\Delta\mu x$ of about 1 with a maximum μ of about 1 (where μ is the linear atomic absorption coefficient of the sample and x is its thickness). From -15eV to +25eV from the edge, the energy step was 0.25eV with an accumulation time of 2s/step. From +25eV to +100eV above the edge, the energy step was 3eV with an accumulation time of 2s/step for an accurate normalization of the edge-jump. Co K-edge spectra were calibrated using a Co metallic foil. The spectra were normalized to an absorption step of 1 and the EXAFS analysis was performed using “ATHENA” and “ARTHEMIS” softwares [20]. Pre-edge features have been investigated after main-edge background removal using an arctangent function.

3. Results

3.1. XANES

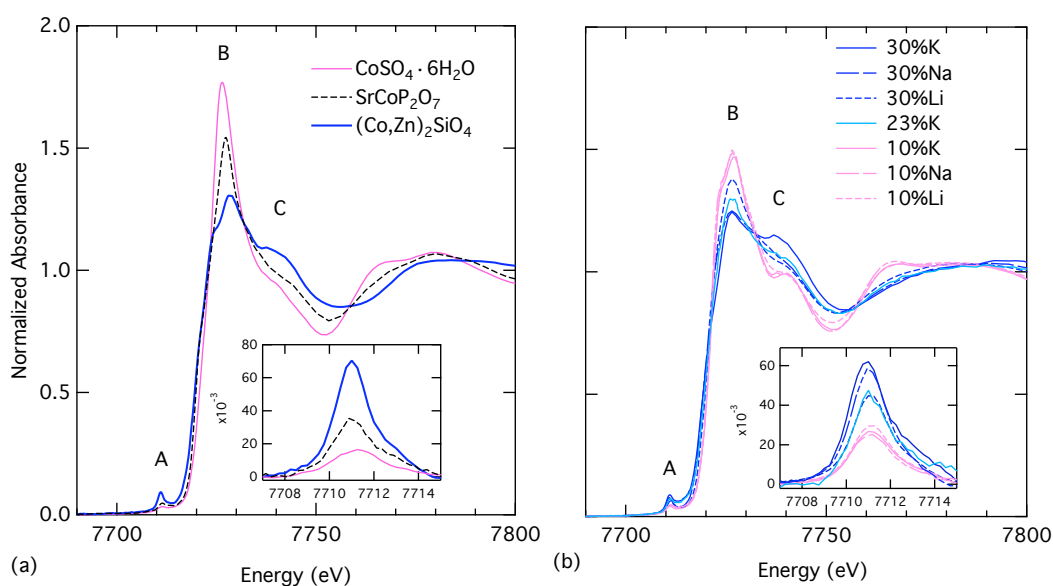


Figure 2: Normalized XANES spectra (a) Crystalline references $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$, SrCoP_2O_7 and sulfate; (b) borate glasses: 10%Li 10%Na 10%K; 23%K; 30%K; 30% Na; 30%Li; Insets : zoom on the pre-edge feature A.

The Co K-edge XANES spectra of the alkali borate glasses are compared to crystalline references in figure 2. XANES spectra present three main features: the pre-edge feature (A), the main edge (B) and a multiple scattering feature (C).

- Crystalline reference compounds:

The pre-edge (A) corresponds to the quadrupolar transition $1s^23d^7 \rightarrow 1s^13d^8$ forbidden by the Laporte's parity rule. It shows varying intensities and subtle changes in energy position: in cobalt sulfate (regular octahedral Co^{2+} site) the pre-edge intensity is very weak (0.016 a.u.); in SrCoP_2O_7 , the intensity is intermediate (0.035 a.u.); in $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$, Co^{2+} occupies regular tetrahedral sites, and the intensity is much larger (0.070 a.u.). The increase of the pre-edge intensity is due to the lack of inversion centre in the square pyramidal and tetrahedral symmetries, which allows d-p orbital mixing and therefore enables a dipole transition contribution that increases the intensity of the pre-edge [18,21]. The pre-edge peak-position attests for the speciation of cobalt as divalent species in all samples. Its slight shift towards high energies from tetrahedral to octahedral species is due to the increase of the crystal field that increases the energy of the d levels.

Feature B corresponds to the main edge, e.g. the electric dipole transition from $1s$ to the first empty p states, which is parity allowed in centrosymmetric sites. Cobalt sulfate shows an intense peak (1.77 a.u.) accounting for Co^{2+} in a regular octahedron [22]. On the contrary, Co-willemite presents a less intense peak (1.31 a.u.) due to Co^{2+} in a tetrahedral symmetry. The energy position of the main edge shifts toward higher energy from $^{60}\text{Co}^{2+}$ (7726.5 eV) to $^{51}\text{Co}^{2+}$ (7727.2 eV) to $^{44}\text{Co}^{2+}$ (7728 eV) according to the decrease of the Co-O distance in the respective Co-sites (see 3.2).

- Borate glasses:

The energy position of the main XANES features does not show a significant shift. 10%R glasses present similar XANES spectra with a rather intense (1.47 a.u.) and structured main edge (feature B) and a similar low-intensity (0.030 a.u.) pre-edge feature (A). This agrees with Co^{2+} in octahedral sites as previously identified [9]. However, this intensity is higher than in cobalt sulfate, an indication of some distortion of the octahedral sites that relaxes the parity rule. In the case of 10%Li, the intensity of the pre-edge is slightly higher than for 10%Na and 10%K, and B and C features are broadened suggesting a more distorted local environment.

From 23%K to 30%K, pre-edge (A) intensity increases (23%K : 0.047 a.u. and 30%K : 0.062 a.u.). This is related to the change of speciation of Co^{2+} from octahedral to a non centro-symmetric coordination. For 30%Na, the pre-edge intensity is close to that of 30%K and slightly lower than for Co:willemite in agreement with Co^{2+} being mostly present in tetrahedral sites. In the case of 30%Li, the pre-edge intensity is lower (0.045 a.u.) than for 30%K suggesting the existence of 5 or 6-fold Co^{2+} sites [18].

Spectra of 30%R show similar intensities of the main edge feature B (1.25 a.u.), whereas 23%K and 30%Li show intermediate intensities (23%K : 1.30 a.u.; 30%Li : 1.38 a.u.). The decrease of the feature B intensity with increasing alkali content indicates a conversion of Co^{2+} species into non-

centrosymmetric species of lower coordination number. Features B and C are well structured for 30%K and 23%K but broader from K to Na and Li. This can be attributed to a less regular local organization with decreasing the size of the alkali.

3.2. EXAFS analysis

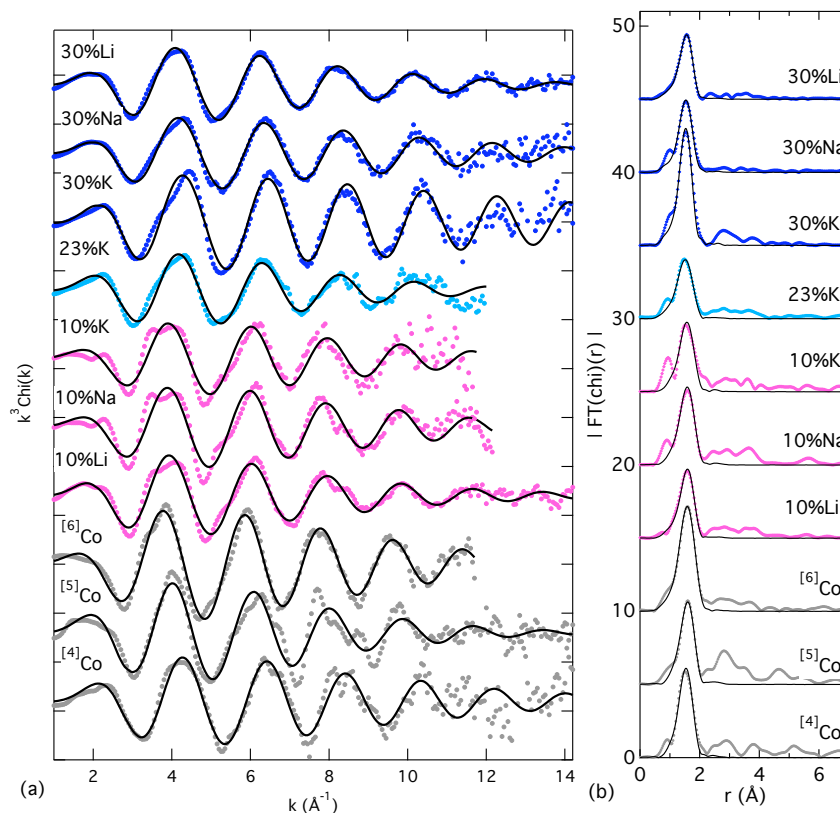


Figure 3: Normalized, background-subtracted EXAFS spectra (weighted by k^3) (a) and Fourier transforms (uncorrected for backscattering phase shift) (b) of Co in borate glasses are compared to crystalline references. Data (dots) are compared to fits of the first O coordination shell (black line).

The normalized, background-subtracted EXAFS spectra and Fourier Transforms (FT) are compared to those of crystalline references in fig. 3. The results of the EXAFS analysis are given in table I and correspond to the fits plotted together with the data.

- Crystalline reference compounds:

The main contribution, due to the O first shell, shows an increasing frequency and increasing intensity of the EXAFS oscillations with increasing Co-coordination number and increasing Co-O distances. This accounts for the increase of the Co-O distance from 1.96 to 1.99 to 2.06 Å when changing from 4- to 5- to 6-fold Co^{2+} . EXAFS oscillations present higher frequency contributions due to backscattering atoms at further distances.

Table I: Results from the EXAFS analysis.

	Coordination Number	$d_{\text{Co-O}}(\text{\AA})$	Debye-Waller factor $\sigma (\times 10^{-3} \text{\AA}^2)$	Energy Shift ΔE_0 (eV)
$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$6^* (S_0^2 = 0.87 \pm 0.17)$	2.07 ± 0.019	4.66 ± 3.29	-4.58 ± 1.97
SrCoP_2O_7	$5^* (S_0^2 = 1.04 \pm 0.10)$	2.04 ± 0.0094	5.80 ± 1.5	1.52 ± 1.01
$(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$	$4^* (S_0^2 = 0.90 \pm 0.14)$	1.96 ± 0.012	4.89 ± 2.06	1.63 ± 1.66
30%Li	4.4 ± 0.2	1.99 ± 0.003	8.0 ± 0.6	-0.7 ± 0.4
30%Na	3.4 ± 0.2	1.97 ± 0.006	4.4 ± 1.0	0.35 ± 0.81
30%K	3.4 ± 0.6	1.95 ± 0.02	2.2 ± 2.7	0.73 ± 1.8
23%K	4.4 ± 0.8	1.99 ± 0.02	9.1 ± 3.5	0.59 ± 1.72
10%K	4.5 ± 1	2.04 ± 0.02	7.0 ± 3.7	-1.85 ± 2.13
10%Na	5.0 ± 0.7	2.05 ± 0.01	6.7 ± 2.4	-1.39 ± 1.51
10%Li	5.1 ± 0.6	2.05 ± 0.01	8.4 ± 1.9	-0.43 ± 1.12

*the number of paths is fixed ; fitted amplitude reduction factor is given in parentheses.

- *Borate glasses:*

10%R glasses present similar EXAFS signals, which suggests similar local environment for Co^{2+} . The high frequency agrees with larger Co-O distances than in the other glasses. The EXAFS-derived Co-O distance of 2.05 \AA indicates an octahedral coordination. When increasing the potassium content from 10 to 23 to 30 mol%, the frequency of the main EXAFS oscillation decreases: the Co-O distance decreases to 1.95 \AA . This is related to the decrease of the CN (obtain from EXAFS analysis) from ~ 5 to ~ 4 and confirms the conversion of $^{60}\text{Co}^{2+}$ to lower coordinated species. These results are in agreement with the XANES results. For the 30%R glasses, we observe that the larger the size of the alkali, the lower the oscillation frequency. This corresponds to the increase of Co-O distances from 1.95 \AA (K) to 1.97 \AA (Na) to 1.99 \AA (Li). The Co-O distance of 1.97 agrees with a previous study [12]. The comparison of the fit of the first O coordination shell and the EXAFS signal indicates the contribution of other backscattering shells. These higher frequency contributions correspond to the peaks between 2 and 4 \AA on the FT. These interferences have been assigned to a multiple scattering from 3 aligned edge-sharing Co^{2+} octahedral units [9] suggesting the presence of small clusters of octahedrons. Here, the presence of Co-Co contributions at 5.7 \AA (uncorrected from phase-shift) is confirmed.

When increasing the alkali content, the second shell contributions are less marked but their contribution is still visible on the FT magnitude. The 5.7 \AA -contribution (uncorrected from phase-shift) disappears as previously observed for Ni^{2+} in alkali borate glasses [23].

In 30%Li, these high frequency contributions are not visible. This loss agrees with both the low pre-edge intensity and XANES feature broadening and confirms the increase of the disorder around Co^{2+} ions in borate glasses containing small size alkalis.

The case of 30%K is much different: the contribution of the 2nd shell of neighbors is visible on the FT. The contribution in the filtered EXAFS (after inverse FT in the range $R=[1-3 \text{\AA}]$; not shown) withdraws the assignment as FT artifacts. Since EXAFS is sensitive to radial disorder, the evidence of

a contribution from the 2nd neighbors suggests that the local environment of Co²⁺ is relatively ordered. This is confirmed by the low value of Debye-Waller factor and agrees with the structured XANES main-edge. Despite the low intensity of these high frequency contributions precludes any quantitative analysis, this contribution appears to arise from boron atoms.

4. Discussion

4.1. Chemical dependence of the coordination of Co²⁺

- Octahedral and tetrahedral Co²⁺

Alkali borate glasses present strong effects of the composition on the coordination of Co and disorder. However, the speciation of the Co seems more complex than a mix of octahedral and tetrahedral species only.

In low alkali borate glasses, the results from our study confirm the speciation of Co in octahedral species but suggest that these species differs from the regular ones. Co²⁺ is identified as slightly distorted octahedral species as the Co-O mean distance of 2.05 Å is smaller than the typical distance reported for octahedral Co-sites (2.12 Å [24]). In their X-ray diffraction study Ancora and coworkers [7] also obtained a smaller distance of 2.08 Å for low potassium borate glass. These distortions agree with the results from optical absorption spectroscopy presented in the first part of the work [25]. As shown by Galois et al. Co²⁺ octahedral species form bi-dimensional clusters as attested by the observed contribution at 5.7 Å that implies the presence of three or more collinear Co. Therefore it suggests that these clusters contain three or more octahedrons in order to see this signal in EXAFS despite the distortions.

In 30% potassium borate glass, a Co-O distance of 1.95 Å agrees with a previous study [12] and the speciation of Co²⁺ in mainly tetrahedral sites suggested by the optical absorption results presented in the part I of this paper [25]. But this value is smaller than the value of 1.99 Å reported by Ancora et al. after X-ray diffraction analysis. Contrary to EXAFS, X-ray diffraction technique is less sensitive to disorder resulting in a real mean value of the Co-O distance. Therefore, it suggests that higher coordinated Co-species are present in minority together with ¹⁴Co species, which confirms the results of the optical study.

- Intermediate species in potassium borate glasses

Potassium borate glasses show the strongest differences in the speciation of cobalt as confirmed by the color and optical signature of these glasses [25].

The coordination number of Co²⁺ decreases towards tetrahedral Co²⁺ with the increase of the potassium content from 10 to 30mol%. In the intermediate compositions, the speciation of Co²⁺ has been often interpreted as the coexistence of ¹⁶Co²⁺ and ¹⁴Co²⁺. In order to test this hypothesis, both XANES and EXAFS signals of the 23%K were compared to the linear combinations (LC) of the respective

XANES and EXAFS of 10%R and 30%K. The LC analysis presented on Fig. 4a gives contradictory results depending on the technique: the XANES spectrum of 23%K glass can be fitted with 31.5% of 10%K spectrum and 68.5% of 30%K spectrum; whereas the EXAFS spectrum gives 52.4% of 10%K EXAFS and 47.6% of 30%K EXAFS; in their X-ray diffraction study, Ancora et al. obtained 20% of $^{61}\text{Co}^{2+}$ and 80% of $^{41}\text{Co}^{2+}$, which presents the same trend as XANES but disagrees with EXAFS. Altogether, this analysis suggests that the EXAFS signal is not the LC of the two extreme ones and that the speciation of Co^{2+} cannot be explained by only ^{41}Co and ^{61}Co . This point is further confirmed by the optical absorption study and supports the interpretation suggested previously by a few authors that Co^{2+} exists in potassium borate glasses as a third intermediate species [6,7,26]. As compared to crystalline compounds, the intensity of the pre-edge peak would indicate a trigonal bipyramid geometry [18].

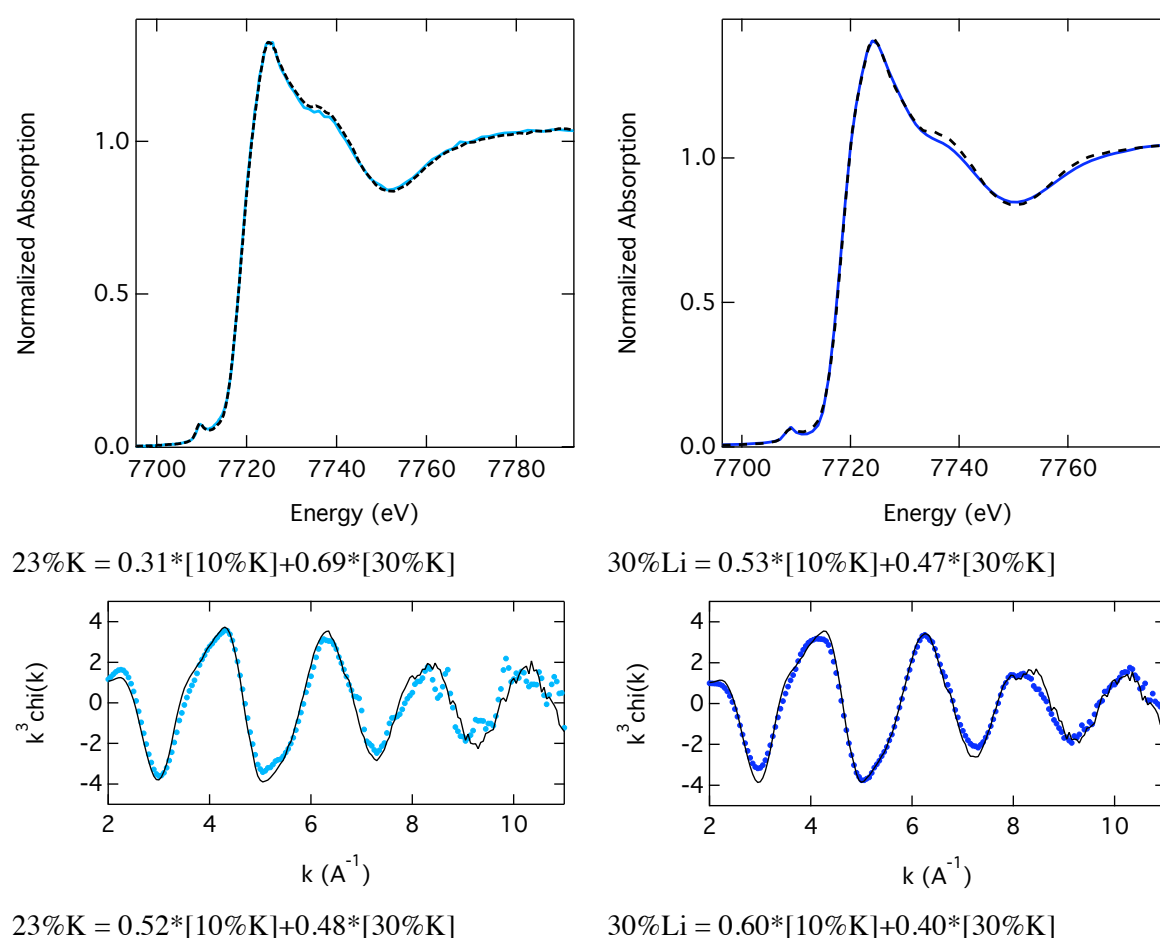


Figure 4: Linear combination analysis of the XANES and EXAFS signal of 23%K and 30%Li using 10%K and 30%K as references.

- Influence of the size of the alkali:

Lithium borate glasses show a very distinct XANES and EXAFS results from potassium glasses, which is also attested by the optical study of part I.

For 10% alkali glasses, Co^{2+} speciation is similar with a small increase of the disorder of the octahedrons when changing from K and Na to Li. In the case of high alkali content glasses, replacing K by Na induces an increase of the local disorder around mostly tetrahedral species, as previously observed in alkali-lime silicate glasses [27]. However, in the case of 30%Li, the present study reveals a distorted environment of Co species, no more included in clusters. So far, the speciation of Co in 30%Li was also described as the superimposition of $^{61}\text{Co}^{2+}$ and $^{63}\text{Co}^{2+}$, so we also performed a LC analysis XANES and EXAFS. The results (XANES : 53% of [10%K] + 47% of [30%K] ; EXAFS : 60% of [10%K] and 40% of [30%K]) presented in Fig. 4b predict more structured signals than the observed ones, and together with Co-O distances and CN values, confirm the speciation in site of higher coordination than for 4-fold Co^{2+} . Because of distortions, the parameters derived from the EXAFS analysis are smaller than the real values, suggesting that in the case of 30%Li, Co^{2+} is mainly present as distorted 5 and/or 6-fold species. The effect of the alkali and these interpretations are confirmed by the optical absorption study of part I.

This disorder is to be related to the variation of the charge compensating potential of the alkali with its size. Lowering the size of the alkali appears to influence strongly the way Co^{2+} polyhedrons connect to the glass network. This idea was already evocated by Brode in his avant-garde paper when suggesting that the affinity of the alkali for oxygen would determine the ease of formation of the cobalt species. Large alkali e.g. cesium or potassium would lead to a stable “cobalt oxygen coordinated complex”, whereas lithium would lead to an unstable “complex”. However, where Brode saw cobalt species as coordinated complexes, this study suggests a new interpretation of the connection of these species to the glass network.

4.2. Relation with the glass network

- ^{61}Co -clusters : relation with the borate network and chemical stability

Low alkali borate glasses are an exceptional case of glass matrix in which TM ions occupy 6-fold geometry as clusters of three or more octahedrons. A first step to explain this original speciation is to understand how these species are related to the glass network.

Some crystalline phases of the Co-B-O system ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, and $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$) provide good examples of Co-clusters binding to $^{[n]}\text{B}$ groups. According to $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, cobalt octahedrons are inclined to associate by edges and form bi-dimensional hexagonal packing as shown on Fig. 4(b). This 2D-structure agrees with the distances observed in EXAFS. How do these plane clusters connect to the glass network? Crystalline compounds reveal that there are only three possible connections with $^{[n]}\text{B}$ groups according to Pauling rules:

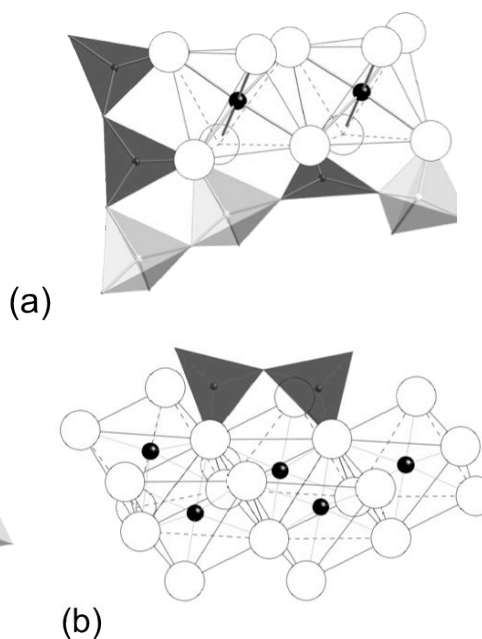
- oxygen from the middle of the cluster is linked to two ^{61}Co and one $^{[3]}\text{B}$ triangle (fig. 4(a)); the charge default can be compensated by slightly shortening Co-O bond but charge compensation by alkali may also apply.

- oxygen of the border of the cluster is linked to only one ^{6}Co , one ^{3}B and one ^{4}B ; the positive charge excess is compensated by the increase of the Co-O distance and charge compensation is required for the ^{4}B tetrahedron (fig. 4(a)).
- The oxygen is shared between three ^{6}Co and one ^{3}B triangle (fig. 4(b)). No charge compensation is required.

Crystalline structures suggest that two adjacent non-boroxol ^{3}B triangles can bind onto the Co-cluster (Fig.4(b)). Indeed, when associated in large-rings, this plane group can offer a B-O-B angle of $\sim 78^\circ$, the two binding oxygens being separated by $\sim 3 \text{ \AA}$, which fits well with the distance between two Co-octahedrons.

This scenario requires the presence of alkalis in a locally high concentration and boroxol rings to be broken in order to form ^{4}B and non-boroxol- ^{3}B groups. This agrees with the facts that no pure B_2O_3 glass incorporating TM has ever been reported and that from the addition of very small amount of alkalis, the TM “dissolves” into the borate glass. In 10%R alkali borates, NMR and Raman studies reported $N_4 \sim 0.1$. In a homogenous repartition of alkalis, this value corresponds to a locally too small concentration of ^{4}B to afford this scenario. However, it was shown that borate glasses may not be homogenous but may rather contain high-alkali low-boroxol regions and low-alkali high-boroxol regions [28]. Therefore, in agreement with this inhomogeneous model of borate structure, the Co-clusters would enter the high-alkali regions.

The question that emerges now concerns the origin of the existence of 6-fold TM octahedron clusters in low alkali borates and not in silicate glasses. An explanation is to be found in the structural specificity of boron and the triangular groups. In the model presented above, the ^{3}B groups bridge on the O from the clusters by pairs but in the case of ^{4}Si , this configuration is not affordable because it would impose a very small and unstable dihedral angle between the two Si tetrahedrons.



The disappearance of the contribution at 5.7 \AA reveals the disappearance of octahedron clusters as previously observed for Ni^{2+} [23]. When increasing the alkali content, the ^{4}B fraction increases. Since ^{4}B connects only to external O from the Co-clusters and O from inside the cluster are connected to ^{3}B groups, the increase of alkali content induces the decrease of cluster size and their progressive destruction.

Figure 4: Models for the connection of Co species to the glass elements: (a) connection of boron units to the edges of the clusters, (b) connection of triangular boron units to oxygens shared by three Co-octahedrons.

- High alkali glasses: linkage between Co-species and the borate network and role of the alkali

How can ^{44}Co species connect to the glass network?

Four types of connections can be proposed (fig.5):

- ^{44}Co connected to one ^{44}B ; the strong charge deficit would be compensated by an alkali.
- ^{44}Co to two ^{44}B units; implying the charge compensation for the ^{44}B units.
- ^{44}Co to one ^{31}B and one ^{44}B ; the excess of positive charge can be compensated by the increase of the Co-O bond length.
- ^{44}Co to another ^{44}Co and a ^{31}B unit; in this case no charge compensation is required.

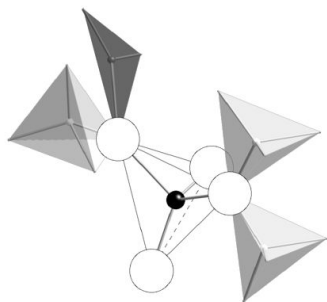


Figure 5: Models for the connection of tetrahedral cobalt species to the glass network (light grey : ^{44}B units ; dark grey : ^{31}B units).

The crucial role of the alkali ion is again highlighted here. Although it is not clear yet whether the inhomogeneity of the glass disappears or not when increasing the alkali content, the effect is completely different depending on the nature of the alkali. This original

behavior relies on charge compensating capacities of the alkalis.

Large alkali like potassium may enable homogeneous but weak charge compensation favoring high valency for Co-O bonds correlated to low coordination number. On the contrary, small alkali, like lithium occupies small sites and presents a high electronegativity. Therefore, lithium may strong but heterogeneous charge compensation that would result in anisotropic and moderate negative charge on oxygen atoms and thus high-coordinated and distorted Co sites.

From these elements of understanding, it appears that the assignment of transition metal ions as network-modifiers or network-formers is to be done relatively to the nature of the other cations: when the covalency of the TM ion is stronger than the alkali, it behaves as a network-former whereas in the inverse case, it behaves like a network-modifier.

4.3. Co^{2+} : structural probe of the glass structure

The strong sensitivity of the optical signature of cobalt revealed in the first part of this study, together with its complex structural behavior, attest for its structural probe role. We propose to put in parallel the behavior of Co in alkali borate glasses and the structural models for these glasses.

At low potassium content (up to 20 mol%), boroxol rings are present in the glass structure in decreasing proportions relative to the alkali content increase. As potassium content increases, the cobalt speciation change from six to five fold species takes place along the decrease of the boroxol fraction of the glass and the formation of pentaborate and triborate groups. The complete conversion into the intermediate five-fold species occurs simultaneously with the total disappearance of boroxol rings around 23mol%. This concentration corresponds to the maximum proportions of pentaborate and

triborate units providing ^{13}B - ^{14}B associations. For potassium content higher than 23mol%K, ^{14}Co starts to appear in correlation with the apparition of diborate groups, which provides the first assemblies of ^{14}B - ^{14}B to connect to the tetrahedral cobalt species.

References

- [1] P.J. Bray, NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates, *Inorg. Chim. Acta.* 289 (1999) 158–173.
- [2] S. Kroeker, P.M. Aguiar, A. Cerquiera, J. Okoro, W. Clarida, J. Doerr, et al., Alkali dependence of tetrahedral boron in alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B.* 47 (2006) 393–396.
- [3] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Springer, 1990.
- [4] A. Paul, R.W. Douglas, Optical absorption of divalent cobalt in binary alkali borate glasses and its relation to basicity of glass, *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B.* 9 (1968) 21–&.
- [5] A. Terczyńska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Łączka, Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1984–1988.
- [6] W.R. Brode, The Absorption Spectra of Cobaltous Compounds. IV. The Alkali Oxide—Boric Oxide Glasses, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 939–947.
- [7] B. Ancora, M. Magini, A.F. Sedda, Alkali effect on Co(II) ions structuring in borate glasses, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2015–2020.
- [8] M.S.. Bhatta, A. Paul, Optical absorption of cobalt (II) in binary thallium borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 15 (1974) 269 – 274.
- [9] L. Galois, L. Cormier, G. Calas, V. Briois, Environment of Ni, Co and Zn in low alkali borate glasses: information from EXAFS and XANES spectra, *J. Non-Cryst. Solids.* 293-295 (2001) 105 – 111.
- [10] A. Corrias, M. Magini, M. de Moraes, A.F. Sedda, A. Musinu, G. Paschina, et al., X-ray diffraction investigation of Co(II) ions in borosilicate glasses, *The Journal of Chemical Physics.* 84 (1986) 5769–5774.
- [11] A.I. Sazonov, A.Y. Kuz'min, Y.Y. Purans, S.V. Stefanovskii, Structural state of the cobalt ion in sodium borate and sodium borosilicate glasses, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii.* 55 (1991) 295–299.
- [12] J. Petiau, G. Calas, Local Structures About Some Transition Elements in Oxide Glasses Using X-Ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Colloques.* 43 (1982) 4.
- [13] N. Trcera, D. Cabaret, S. Rossano, F. Farges, A.-M. Flank, P. Lagarde, Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure, *Phys. Chem. Miner.* 36 (2009) 241–257.
- [14] L. Galois, G. Calas, Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 1. Spectroscopic determination of coordination states, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57 (1993) 3613–3626.
- [15] L. Cormier, P.H. Gaskell, G. Calas, A.K. Soper, Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 11322–11330.
- [16] W.E. Jackson, F. Farges, M. Yeager, P.A. Mabrouk, S. Rossano, G.A. Waychunas, et al., Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 (2005) 4315–4332.
- [17] J.B. Anderson, E. Kostiner, M.C. Miller, J.R. Rea, The crystal structure of cobalt orthophosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 372–377.
- [18] M. Hunault, J.-L. Robert, M. Newville, L. Galois, G. Calas, Spectroscopic properties of five-coordinated Co^{2+} in phosphates, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 117 (2014) 406–412.
- [19] L. Sacconi, Five coordination in 3d metal complexes, *Pure Appl. Chem.* 17 (1968) 95–128.
- [20] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537–541.

- [21] M.-A. Arrio, S. Rossano, C. Brouder, L. Galois, G. Calas, Calculation of multipole transitions at the Fe K pre-edge through p - d hybridization in the Ligand Field Multiplet model, *Europhys. Lett.* 51 (2000) 454–460.
- [22] W. Liu, S.J. Borg, D. Testemale, B. Etschmann, J.-L. Hazemann, J. Brugger, Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440°C and 600bar: An in-situ XAS study, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75 (2011) 1227–1248.
- [23] L. Galois, G. Calas, L. Cormier, Chemical stability of Ni-enriched nanodomains in alkali borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 321 (2003) 197–203.
- [24] P.A. O'Day, G.A. Parks, G.E. Brown, Molecular structure and binding sites of cobalt(II) surface complexes on kaolinite from X-ray absorption spectroscopy, *Clays and Clay Minerals.* 42 (1994) 337–355.
- [25] M. Hunault, G. Calas, L. Galois, G. Lelong, The environment of Co²⁺ in alkali-borate glasses, part I : relation with the glass color, *Journal of Non-Crystalline Solids.* (submitted).
- [26] L. Galois, G. Calas, L. Cormier, B. Marcq, M.H. Thibault, Overview of the environment of Ni in oxide glasses in relation to the glass colouration., *Physics and Chemistry of Glasses.* 46 (2005) 394–399.
- [27] M. Hunault, G. Calas, L. Galois, G. Lelong, M. Newville, Local Ordering Around Tetrahedral Co²⁺ in Silicate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society.* 97 (2014) 60–62.
- [28] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, G.D. Chryssikos, Infrared reflectance investigation of alkali diborate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 152 (1993) 246–257.

4.2 Relation avec la matrice vitreuse : l'apport de la spectroscopie d'émission X

4.2.1 Évolution des spectres XES au seuil K du Co en fonction de la composition des verres

Raies d'émission principale $K\beta$

La figure 4.5 (a) présente les spectres d'émissions des raies $K\beta$, pour les six échantillons de verres boratés alcalins (Li, Na, K) contenant 10 mol% ou 30 mol% d'alcalins. On distingue deux raies : $K\beta_{1,3}$ et $K\beta'$ dues à des transitions $3p \rightarrow 1s$. La séparation entre ces deux raies est due à l'interaction entre le trou $3p$ et le spin net des électrons $3d$. Cette interaction est sensible à la densité électronique sur l'ion métallique, c'est-à-dire au nombre d'électrons $3d$ non appariés [Glatzel & Bergmann, 2005].

Nous constatons que la forme de la raie d'émission varie très peu en fonction de la composition des verres, indiquant qu'il n'y a pas de changement de l'état de spin ($\frac{3}{2}$) de l'ion Co^{2+} et en accord avec les résultats d'absorption optique qui attestent de la spéciation du cobalt en Co^{2+} haut-spin. Nous pouvons cependant observer la diminution de la séparation entre les deux raies ($\Delta E = 12.96$ eV pour 10%K et $\Delta E = 12.36$ eV pour 30%K) et de l'intensité de la raie $K\beta'$ (0.21 u.a. pour 30%K et 0.24 u.a. pour 10%K) quand la concentration en alcalins augmente. Ceci suggère une baisse de la densité électronique autour de Co, interprétation en accord avec l'augmentation de la valence de la liaison Co-O lors que la diminution de la coordinence de Co.

Raies d'émission satellites $K\beta$

La figure 4.5 (b) présente les spectres d'émission dans la région satellite de la raie $K\beta$, pour les six échantillons de verres de borate alcalins. Nous observons une double raie $K\beta_{2,5}$ et une seconde raie $K\beta''$ de moindre intensité est attendue à plus basse énergie. Ces raies sont respectivement dues aux transitions des niveaux $2p$ et $2s$ des ligands vers l'orbitale $1s$ du Co.

La contribution de la raie $K\beta''$ est très faible et difficilement discernable du bruit de la mesure. En ce qui concerne la raie $K\beta_{2,5}$, les spectres des verres à 10%R

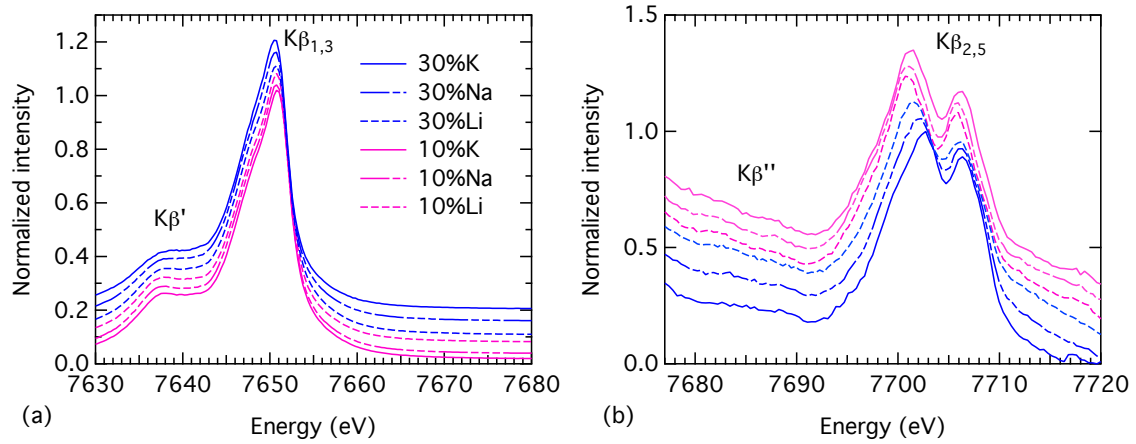


FIGURE 4.5 – Spectres d'émission $K\beta$ principale (a) et satellite (b) du Co dans les verres de borate alcalins

sont très semblables, ce qui suggère des états de valence similaires, en accord avec les résultats présentés dans les sections précédentes. L'augmentation de la concentration en alcalin entraîne une modification de la forme de la raie $K\beta_{2,5}$ ainsi qu'un décalage vers les hautes énergies, ce qui traduit le déplacement des niveaux $2p$ des ligands vers les hautes énergies. Nous observons de plus la modification de la forme de la raie $K\beta_{2,5}$ avec l'augmentation de la concentration et la nature de l'alcalin. Ceci suggère une modification des états de valence en fonction de la nature du second voisin : Co, ^{III}B , ^{IV}B .

Des études précédentes sur des complexes de Fe ou des composés de Mn par spectroscopie XES ont permis de mettre en évidence l'effet de la nature du ligand [Lee *et al.*, 2010]. Cependant, aucune étude n'a encore été publiée sur l'effet de la nature du second voisin. Il n'en est pas moins que l'état d'hybridation $s-p$ du premier voisin est un paramètre clef dans la nature des états de valence.

Nous pouvons donc en déduire que les modifications de la raie $K\beta_{2,5}$ proviennent d'une modification de l'hybridation $s-p$ du voisin oxygène du Co. Nous pouvons en effet nous attendre à ce que cette dernière diffère selon que le Co soit inclus dans ces clusters de ^{VI}Co ou bien connecté à des unités BO_3 et BO_4 . Nous pouvons de plus envisager que l'importante différence entre les structures électroniques de BO_3 et BO_4 , due à la différence de géométrie, soit répercutée dans les états de valence sondés par spectroscopie XES.

4.2.2 Perspectives : calcul des spectres XES $3p-1s$ par méthode DFT.

Une interprétation plus poussée des spectres obtenus, incluant la possibilité éventuelle de distinguer entre un second voisin ^{III}B ou ^{IV}B , nécessite de recourir à la simulation des spectres XES. La nature des niveaux d'énergie sondé par la spectroscopie XES $K\beta$ (niveaux de valence non localisés du Co^{2+}) impose l'emploi de méthodes de type Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) pour calculer les niveaux de valence qui sont issus des ligands. Contrairement à l'approche multi-électronique qui ne considère que le système électronique de l'ion de transition d'intérêt, l'emploi de la DFT nécessite la construction d'un modèle structural pour représenter les « ligands » du Co^{2+} . Dans le cas des verres, les méthodes DFT développées pour les molécules et les complexes de coordination peuvent s'avérer adaptées à condition de parvenir à construire des « clusters » modèles. La construction de tels clusters peut s'appuyer sur des composés cristallins connus du système Co-B-O ou R-Co-B-O (R : alcalin).

J'ai réalisée une première tentative de calcul grâce à un cluster constitué d'un polyèdre de Co^{2+} et d'une première couche de polyèdres de BO_n , extrait à partir de la structure cristalline de CoB_4O_7 comme illustrés dans la figure 4.6 et auquel j'ai rajouté des atomes d'hydrogène sur les oxygènes externes. Le calcul DFT du spectre XES a été réalisé avec le code ORCA ¹.

Le résultat du calcul présente deux raies que l'on reconnaît comme $K\beta''$ et $K\beta_{2,5}$. La raie $K\beta''$ est composée d'états s de l'oxygène, et la raie $K\beta_{2,5}$ est constituée d'un mélange d'états p de l'oxygène et du bore et d'états d du cobalt.

Ce premier résultat nous encourage à considérer plus en profondeur les possibilités de calcul par DFT des spectres d'émission XES. Il pourrait être possible, grâce à des clusters appropriés de mettre en évidence l'influence de l'hybridation $s-p$ du bore sur la raie $K\beta_{2,5}$ notamment et ainsi d'en déduire des informations sur la nature des seconds voisins du cobalt qui complèteraient les résultats des sections précédentes.

1. Le calcul a été effectué sans optimisation de la structure, en champ auto-cohérent avec la fonctionnelle BP86 de type GGA et la base d'orbitales Gaussiennes TZVP (Triple-zeta) [Schäfer *et al.*, 1994].

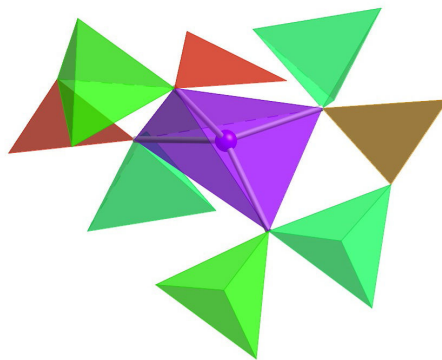


FIGURE 4.6 – Cluster extrait de la structure CoB_4O_7 , violet : Co, rouge : ^{III}B et vert : ^{IV}B .

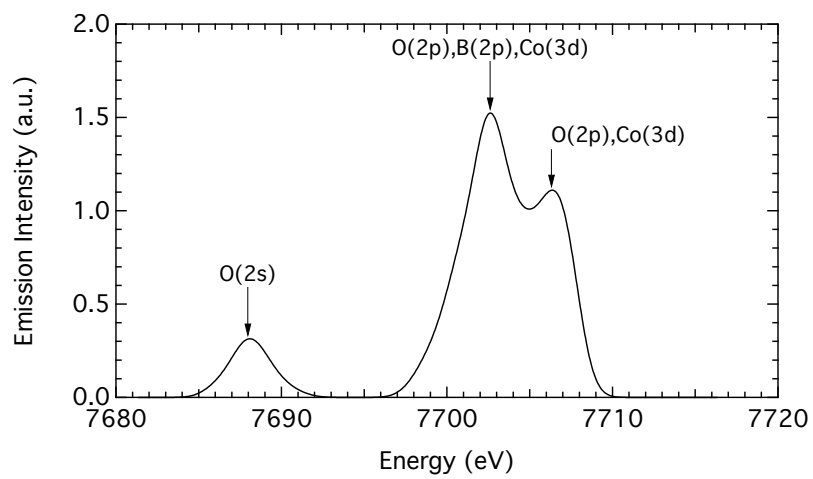


FIGURE 4.7 – Spectre d'émission $K\beta$ satellite calculé par méthode DFT.

4.3 Conclusion : Co^{2+} une sonde de la structure des verres boratés ?

Les verres de borate alcalins constituent un exemple original et complexe des relations entre structure des verres, composition chimique et spéciation des éléments de transition. Pour la première fois, grâce à la combinaison des spectroscopies d'absorption optique et de rayons X, nous avons mis en évidence la répartition des ions Co^{2+} selon trois espèces : ^{VI}Co , ^VCo et ^{IV}Co , en fonction de la composition en alcalins. Ce schéma est favorisé par les gros alcalins tandis qu'il ne semble pas s'appliquer dans le cas du lithium, conséquence des capacités différentes de compensation de charge selon la nature des alcalins.

La comparaison avec les structures observées dans les références cristallines permet de proposer des modèles d'interprétation de la connexion entre les espèces Co et la matrice vitreuse et en accord avec les connaissances des unités structurales des verres de borate. Ainsi, cela nous permet d'envisager Co^{2+} comme une sonde structurale, attestant à la fois de la nature des modificateurs de réseau et des unités structurales du verre.

Dans la mesure où le bore est un élément léger, il est difficile de pouvoir obtenir plus d'informations structurales à l'aide de l'EXAFS. En revanche, l'étude comparative XANES et optique de références cristallines (cristaux de borates dopés au cobalt ou bien cristaux du système Co-B-O) dans une démarche de *finger-print* pourrait permettre de préciser les modèles structuraux proposés. Les mesures et le calcul des spectres XES devraient apporter un complément d'information sur la nature des unités boratées connectées au cobalt. Pour finir, la synthèse de verres boratés à haute teneur en alcalins (>30%) permettrait de valider une possible extrapolation du modèle structural proposé pour ces compositions.

5

Spéciation de Co^{2+} dans les verres de silicate

Les verres de silicate sont constitués de tétraèdres de silicium connectés par leurs sommets. La présence de cations alcalins ou alcalino-terreux brise les liaisons entre ces tétraèdres et crée des oxygènes non-pontant (*non-bridging oxygen*, NBO). Ces cations sont ainsi appelés « modificateurs de réseau ». Par ce mécanisme élémentaire de formation de NBO, la composition du verre en cations contrôle une grande partie de ses propriétés physiques. Parmi elles se trouvent les propriétés optiques des verres et notamment la coloration du verre par les éléments de transition qui nous intéresse ici particulièrement. La couleur dépend de la spéciation des éléments de transition. Les verres de silicate prennent, quelque soit leur composition, une coloration bleue à l'ajout de Co^{2+} , attribuée à la présence de cobalt en sites tétraédriques. Néanmoins, la spectroscopie optique suggère une spéciation du Co^{2+} plus complexe en fonction de la composition des verres [Nelson & White, 1986, Terczynska-Madej *et al.*, 2010].

Dans le cas des autres éléments de transition, des études précédentes réalisées sur le fer, le zinc ou encore le nickel ont permis de mettre en évidence la spéciation de ces ions en sites de coordinence quatre et cinq [Galoisy & Calas, 1992, Le Grand *et al.*, 2000, Rossano *et al.*, 2000, Weigel *et al.*, 2008b]. Les fractions relatives de ces différentes espèces dépendent de la composition chimique du verre. D'autre part, la mise en évidence par EXAFS et diffraction des neutrons de la connexion entre ces éléments et le réseau vitreux a permis de mieux comprendre leur rôle au sein de la structure vitreuse. Dans le cas du cobalt, ce rôle est encore mal compris, notamment parce que peu de données structurales sont disponibles.

Ce chapitre présente l'étude de la spéciation du Co dans les verres de silicate par spectroscopies d'absorption optique et de rayons X. La composition des matrices des verres étudiés dans ce chapitre est donnée dans le tableau B.1. Ce chapitre commence par l'étude de verres alcalino-calciques. Les résultats sont présentés dans l'article publié dans le *Journal of The American Ceramic Society*, reproduit ici en intégralité. Je propose ensuite de comparer ces résultats avec d'autres compositions de verres : tout d'abord les verres binaires alcalin-disilicates pour différents alcalins (Li, Na, K), qui permettent de mettre en évidence l'effet de l'ajout de calcium sur la spéciation du cobalt ; ensuite je comparerai ces résultats avec la composition albite dans le but d'étendre les conclusions de cette étude sur le rôle des cations dans la structure des verres. Je montrerai ainsi l'existence de plusieurs sites Co au sein de la matrice vitreuse et comment Co^{2+} peut être considéré comme une sonde de la structure locale des verres de silicate.

TABLE 5.1 – Composition molaire des matrices silicatées étudiés

Échantillon		Composition (en mol%)						
Nom	Formule	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
KS2	K ₂ O-2SiO ₂	66.7	33.3	-	-	-	-	-
NS2	Na ₂ O-2SiO ₂	66.7	-	33.3	-	-	-	-
LiS2	Li ₂ O-2SiO ₂	66.7	-	-	33.3	-	-	-
CaK	K ₂ O-CaO-4SiO ₂	66.7	16.7	-	-	16.7	-	-
CaNa	Na ₂ O-CaO-4SiO ₂	66.7	-	16.7	-	16.7	-	-
Albite*	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	33.3	33.3	-	-	-	33.3	-

* Composition non synthétisée dans le cadre de ce travail de thèse.

5.1 Mise en évidence d'un ordre local dans les verres de silicate

Je choisis de commencer l'étude des verres de silicate par le cas des verres de composition ternaire car leur composition est proche des verres technologiques (je pense ici aux verres sodocalciques modernes mais aussi aux compositions des verres historiques dont nous reparlerons dans les trois chapitres suivants), ils ont fait l'objet d'un intérêt particulier.

5.1.1 Résumé étendu de la publication

Les verres étudiés sont de composition $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$), abrégé par la suite en RCa . Afin de pouvoir réaliser des mesures XAS en transmission avec un ratio signal-sur-bruit optimal, j'ai synthétisé des verres contenant 5 wt% de CoO . Les compositions chimiques analysées par microsonde électronique sont données dans l'annexe B.

Les spectres XANES au seuil K des verres sont comparés à CoZnSiO_4 . Les pré-seuils K sont d'intensité similaire bien que légèrement plus faible pour NaCa , suggérant la spéciation de Co majoritairement en sites tétraédriques. Les spectres EXAFS des deux verres présentent une oscillation principale correspondant à la première distance dans la transformée de Fourier (TF), mais différent cependant selon la nature de l'alcalin. En effet, dans le cas de KCa , les oscillations EXAFS présentent des interférences nettes attestant de la forte contribution d'une plus haute fréquence dans le spectre correspondant à la seconde distance observable sur la transformée de Fourier.

L'analyse EXAFS a été réalisée en utilisant CoZnSiO_4 comme modèle structural pour le calcul des chemins de diffusion. L'analyse de la première sphère de coordination est en accord avec une spéciation en sites tétraédriques ($d_{\text{Co}-\text{O}} = 1.94 \pm 0.01$ Å et $N \sim 4$ pour KCa). De plus, l'augmentation de la distance $\text{Co}-\text{O}$ et du nombre de coordinence pour NaCa suggèrent la présence de sites de coordinence supérieure à 4, en proportions plus importante que dans KCa .

L'analyse de la seconde sphère de coordination et l'identification de la nature du second voisin sont délicates. Dans tous les cas, il n'était pas possible de reproduire la deuxième contribution de la TF par une seule distance $\text{Co}-\text{Si}$. Deux modèles ont donc été proposés (les valeurs données dans ce qui suit correspondent au verre KCa , l'ensemble des résultats de l'analyse EXAFS est donné dans le tableau I de la publication) :

1. Modèle de formateur de réseau : deux distances $\text{Co}-\text{Si}$ ($d_{\text{Co}-\text{Si}} = 3.10 \pm 0.03$ Å et $d_{\text{Co}-\text{Si}} = 3.44 \pm 0.02$ Å), voir figure 5.1 (gauche). Cela correspond à une distance moyenne de 3.27 Å et donc un angle $\text{Co}-\text{O}-\text{Si}$ de 134° (en considérant $d_{\text{Si}-\text{O}} = 1.63$ Å). Les tétraèdres de cobalt sont donc connectés aux tétraèdres du réseau silicaté par les sommets en position de formateur de réseau. La présence d'un alcalin est nécessaire pour la compensation de charge.

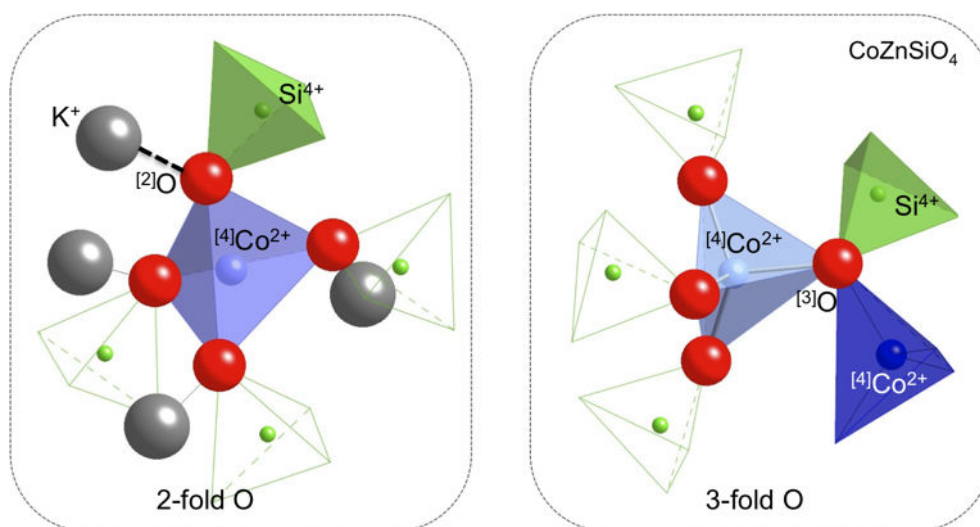


FIGURE 5.1 – Modèles structuraux pour l’interprétation EXAFS des seconds voisins. (gauche) modèle de formateur de réseau ; (droite) modèle type willemite.

2. Modèle willemite : une distance Co-Si ($d_{Co-Si} = 3.24 \pm 0.03 \text{ \AA}$) et une distance Co-Co ($d_{Co-Co} = 3.28 \pm 0.03 \text{ \AA}$), voir figure 5.1 (droite). Ainsi le tétraèdre de cobalt est relié à un deuxième tétraèdre de Co et un tétraèdre de Si par un oxygène tri-coordonné. La compensation de charge n’est alors pas nécessaire.

Les résultats de spectroscopie optique confirment la présence de Co en sites tétraédriques mais le faible coefficient d’extinction molaire (KCa : $150 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; NaCa : $100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) suggère qu’une partie du cobalt est en site de plus faible absorbance et donc, d’après les résultats du chapitre 3, de plus haute coordinence, la proportion de ces sites étant plus importante dans NaCa, en accord avec les résultats de l’analyse XANES. Ces sites sont a priori plus distordus, ce qui est en accord avec l’augmentation du désordre dans NaCa, révélée par l’analyse EXAFS.

Ce travail montre donc pour la première fois la spéciation du Co^{2+} dans des sites tétraédriques bien définis et l’existence d’un ordre local d’après l’analyse de la seconde sphère de coordination, qui tend à diminuer avec la taille de l’alcalin.

5.1.2 Publication

Local Ordering Around Tetrahedral Co^{2+} in Silicate Glasses

Myrtille Hunault,^{‡,†} Georges Calas,[‡] Laurence Galois,[‡] Gérald Lelong,[‡] and Matthew Newville[§]

[‡]Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7590, Paris 75252, France

[§]University of Chicago, Consortium of Advanced Radiation Sciences, Advanced Photon Source, GSECARS, Argonne, Illinois 60439

Alkali lime silicate glasses containing 5 wt% of CoO were investigated by Co K-edge XANES and EXAFS and optical absorption spectroscopy. Our results reveal the presence of tetrahedral Co^{2+} connected with the glass network, with a $^{\text{IV}}\text{Co-O-Si}$ angle of 134° . Changing the alkali from K^+ to Na^+ induces an increase of the local disorder around Co^{2+} , as shown by a decrease of the contribution from the second neighbors in the EXAFS signal. We propose two models for interpreting the structure of the second shell of neighbors. Our results provide a structural basis for rationalizing the optical properties of Co^{2+} species in glasses.

I. Introduction

STRUCTURE-PROPERTY relationships in glasses help predict some important physical and chemical properties of glasses and their changes as a function of temperature or glass composition. The chemical dependence of glass coloration is a perfect illustration of these relationships.¹ Co^{2+} is one of the most effective pigments to color glasses. The optical absorption spectra of these glasses are interpreted as arising from Co^{2+} in tetrahedral sites ($^{\text{IV}}\text{Co}$).² However, the structural role of $^{\text{IV}}\text{Co}$ is unclear. $^{\text{IV}}\text{Co}$ has been interpreted as a “quasi-molecular complex” independent of the glassy network.³ In K-bearing silicate glasses and melts, several divalent cations such as Fe^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} in tetrahedral sites exhibit a rigid linkage with the glass network, as shown using EXAFS.^{4–6} These studies demonstrate that this topology corresponds to tetrahedral transition metal ions (TM) in a network forming position, with K^+ cations acting as charge compensators.⁷ Such structural data are not available on Co-bearing glasses. Previous EXAFS⁸ and neutron diffraction⁹ studies on sodium disilicate glasses confirmed the presence of $^{\text{IV}}\text{Co}$ in sodium silicate glasses but did not indicate any linkage of Co-sites to the glassy network. In addition, the influence of alkaline-earth cations on Co-speciation is unknown.

In this communication, we report spectroscopic evidence for the local ordering around four-fold coordinated Co in alkali-lime silicate glasses, as deduced from Co K-edge EXAFS and XANES data. Two models are proposed, which demonstrate the presence of structural order around $^{\text{IV}}\text{Co}$ tetrahedra. In light of these structural data, we show how the

nature of the alkali and the presence of alkaline-earth influence the optical absorption of Co-bearing silicate glasses.

II. Experimental Procedure

Glasses with the composition $\text{R}_2\text{O-CaO-4SiO}_2$ ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$) containing 5 wt% CoO, hereafter referred to as RCA, were synthesized from high-grade R_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2 , and CoO. The starting materials were decarbonated overnight at 800°C , then melted in a Pt/Rh crucible for 3 h at 1200°C . After quench, they were crushed and melted again for 3 h at 1200°C . The melts were quenched by pouring the glass between two copper plates and annealed overnight at 400°C . Optical absorption spectra of polished slabs of glass were recorded using a Perkin Elmer Lambda 1050 spectrophotometer in the range 2500–400 nm. X-ray absorption spectroscopy measurements were performed on beamline 13-BM-D at the Advanced Photon Source (Chicago, IL). The storage ring conditions were 7 GeV and 100 mA positron current. A Si (111) double crystal monochromator was used and the intensity of the transmitted beam was measured using an argon-field ionization chamber. Co K-edge (7709 eV) was calibrated using a Co metallic foil. XANES and EXAFS spectra were recorded in transmission mode using variable energy steps (0.25 eV/step from -15 eV to $+25$ eV from the edge; 3 eV/step from $+25$ eV to $+800$ eV above the edge) and an accumulation time of 2 s/step. The spectra were normalized and EXAFS analyzed using the “ATHENA” and “ARTEMIS” softwares.¹⁰

III. Results and Discussion

The Co K-edge XANES spectra of KCa and NaCa are compared to the crystalline reference $^{\text{IV}}\text{CoZnSiO}_4$ (Fig. 1). The pre-edge (feature A) intensity in KCa is as intense as in CoZnSiO_4 indicating that Co^{2+} is in tetrahedral sites. The pre-edge intensity decreases by 5% in NaCa. The main-edge exhibits similar shapes for both glasses with two features B and C (Fig. 1) separated by ~ 12 eV as in CoZnSiO_4 . This confirms the tetrahedral coordination of Co^{2+} in this glass. As observed in the XANES and first derivative XANES spectra (not shown), feature B broadens and shifts towards lower energy from KCa to NaCa, as feature C vanishes, which suggests a more distributed environment for Co^{2+} in the latter, with a lower contribution of $^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$.

The EXAFS signals of KCa and NaCa show spectacular differences but nonetheless exhibit well-defined oscillations of similar phase up to 15 \AA^{-1} [Fig. 2(a)]. For KCa, we observe additional contributions at 3.9, 4.8, 6.1, 8.3, 10.3, 12.8, and 13.7 \AA^{-1} . These contributions arise from the interference of the low-frequency signal of the first shell with a high-frequency signal, arising from a second coordination shell. This results in a second peak near 2.9 \AA in the magnitude of the

G. S. Henderson—contributing editor

Manuscript No. 33621. Received August 7, 2013; approved October 8, 2013.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: myrtille.hunault@impmc.upmc.fr

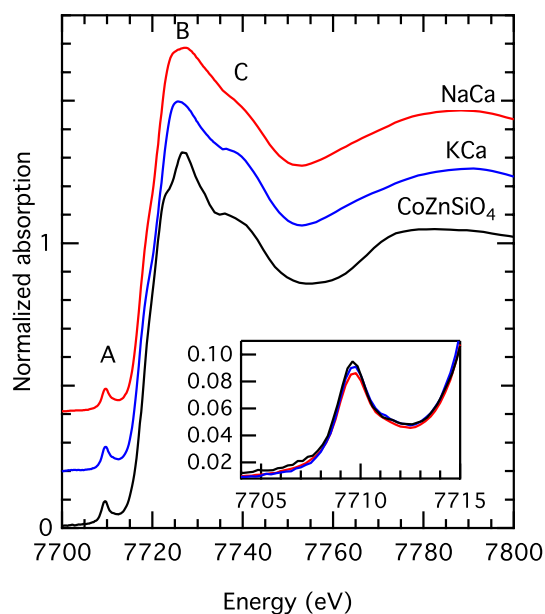


Fig. 1. Co K-edge normalized XANES spectra of KCa (middle) and NaCa (top) glasses compared with crystalline CoZnSiO_4 (bottom), a reference for $^{IV}\text{Co}^{2+}$ structurally similar to Zn_2SiO_4 willemite. Spectra are displayed vertically for clarity. Inset: zoom on the pre-edge region (feature A).

Fourier transform (FT) of the EXAFS spectra [Fig. 2(b)]. In NaCa, these interferences fade out resulting in the decrease of the second shell contribution in the FT. The EXAFS-derived coordination numbers N , distances d and Debye-Waller factors σ for the first O shell are given in Table I. These values are in agreement with tetrahedral coordination of Co^{2+} and are consistent with previous EXAFS and neutron diffraction data.^{8,9} The increase of the Debye-Waller factor from KCa to NaCa confirms the increase of the radial disorder around Co and is also consistent with a smaller contribution of the second shell in the EXAFS signal. Fitting this second shell may not be realized with a single Co-Si distance. Two models may be used to fit the second shell contribution:

1. Model 1: a possible solution is obtained using two Co-Si distances (Table I). Considering a $d_{\text{Co-Si}}$ mean value of 3.27 Å (and an average $d_{\text{Si-O}} = 1.63$ Å) gives a $^{IV}\text{Co-O-Si}$ angle of 134° which agrees fairly well with the TM-O-Si angles reported previously: for Ni^{2+} in $\text{K}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ (129°)⁵ and Zn^{2+} in cordierite glass (127°).¹ This indicates corner-sharing tetrahedra and is consistent with a network forming position for Co^{2+} (as for Ni^{2+} and Zn^{2+}) where alkali and alkaline-earth cations play a charge-compensating role. These $^{IV}\text{TM-O-Si}$ angles are smaller than the Si-O-(Al,Si) angles in $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and KAlSi_3O_8 glasses: 143° and 146° respectively.¹¹ This indicates that the lower valence of the TM cations causes lower repulsion between ^{IV}Si and TM ions.
2. Model 2: using one Co-Si and one Co-Co distances also provides satisfactory fits (Table I). These data suggest a willemite-like structure where two Co-sites are linked to one SiO_4 via a threefold coordinated O. A similar model was proposed for Fe^{2+} in molten Fe_2SiO_4 .⁴ For NaCa, the Co-Si distance is subject to a large uncertainty because of its weak contribution to EXAFS. In this model, no additional charge compensation is required.

The optical absorption spectra show a modification of the local environment of Co^{2+} when changing K to Na (Fig. 3). The typical intense blue color of both samples is due to two triplet bands. They are assigned to the electronic transitions

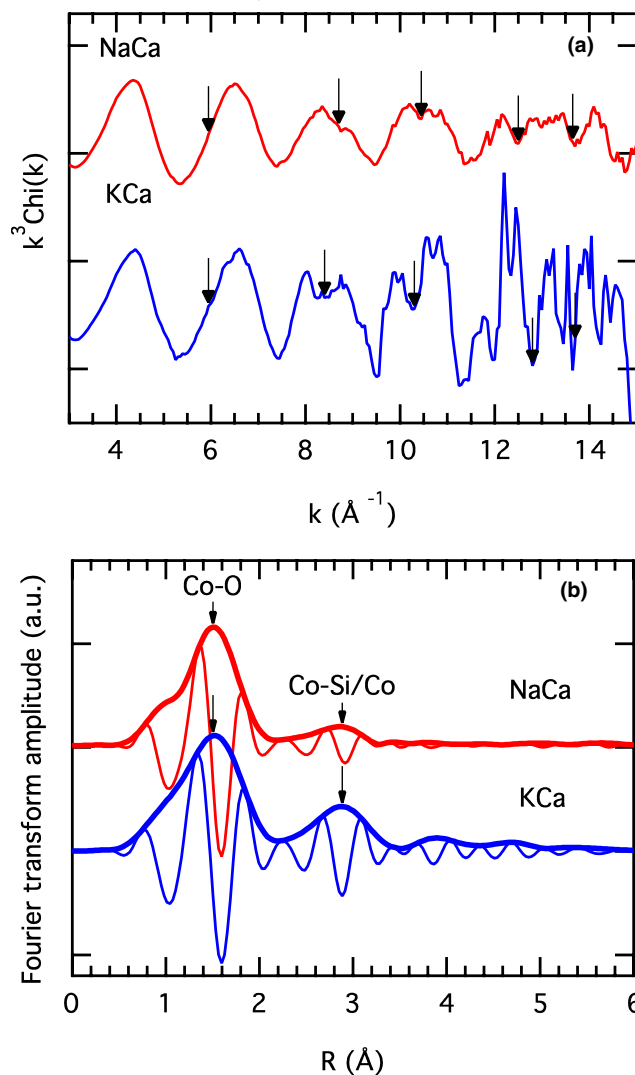


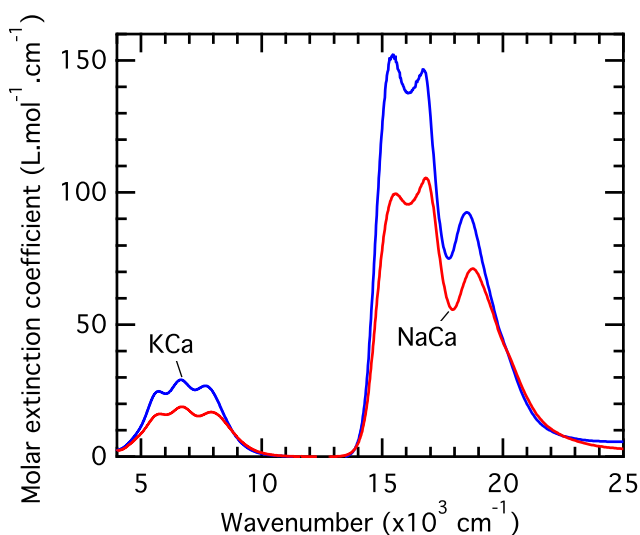
Fig. 2. (a) Co K-edge $k^3\chi(k)$ EXAFS signal of KCa (bottom) and NaCa (top) showing interferences between 6 and 14 Å^{-1} (indicated by arrows). (b) Un-shifted magnitude (thick line) and imaginary part (thin line) of the Fourier transforms of the EXAFS signal for KCa and NaCa, showing the contribution of the second shell at 2.9 Å.

$^4A_1 \rightarrow ^4T_1(F)$ (5700, 6640, 7660 cm^{-1}) and $^4A_1 \rightarrow ^4T_1(P)$ (15 400, 16 720, 18 500 cm^{-1}) of Co^{2+} in tetrahedral symmetry.¹² Such assignment is in agreement with XANES and EXAFS data. The molar extinction coefficient of the most intense absorption band is higher for KCa [$\epsilon_{\text{max}} = 152 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$] than for NaCa [$\epsilon_{\text{max}} = 105 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$]. Replacing K by Na induces an increase in the width of the absorption bands, the shift of their position towards higher energy, the change of their relative intensity and a decrease of the overall absorbance by 25%.

The molar extinction coefficients found in this study are smaller than the molar extinction coefficients of tetrahedral Co^{2+} in ZnO or complexes [$\epsilon_{\text{max}} \approx 500 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$].^{12,13} The values for KCa and NaCa are also smaller than those reported for potassium and sodium silicate glasses, respectively.^{14,15} Altogether, it suggests that in glasses Co^{2+} converts to less absorbing Co-species when adding alkaline earth and decreasing the size of the alkali. In staurolite, distorted $^{IV}\text{Co}^{2+}$ induces a smaller molar extinction coefficient [$\epsilon_{\text{max}} \approx 100 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$]¹⁶ and it results in an increase of the disorder around ^{IV}Co and in a decrease of the $N_{\text{Co-O}}$ values derived by EXAFS.¹⁷ In contrast, in glasses, the increase of the disorder from KCa to NaCa is correlated to the increase of the fitted $N_{\text{Co-O}}$ value. This agrees with neutron diffraction⁹ data, giving $N_{\text{Co-O}} = 5.0 \pm 0.2$ in Na-Co silicate

Table I. EXAFS-Derived Parameters Obtained for the First and Second Shells

	KCa	NaCa
First shell		
N_{O}	3.7 ± 0.3	4.0 ± 0.6
$d_{\text{Co-O}} (\text{\AA})$	1.94 ± 0.01	1.95 ± 0.01
$\sigma_{\text{O}}^2 (10^{-3} \text{\AA}^2)$	3.4 ± 0.9	5.0 ± 1.9
Second shell		
Model 1		
$N_{\text{Si} 1}$	1.5 ± 0.5	0.4 ± 0.2
$d_{\text{Co-Si} 1} (\text{\AA})$	3.10 ± 0.03	3.10 ± 0.04
$N_{\text{Si} 2}$	2.3 ± 0.7	1.1 ± 0.3
$d_{\text{Co-Si} 2} (\text{\AA})$	3.44 ± 0.02	3.50 ± 0.02
$\sigma_{\text{Si}}^2 (10^{-3} \text{\AA}^2)$	3.0 ± 2.0	3.0 ± 2.9
Model 2		
$N_{\text{Co-Si}}$	1.3 ± 0.3	0.2 ± 0.3
$d_{\text{Co-Si}} (\text{\AA})$	3.24 ± 0.02	2.86 ± 0.02
$\sigma_{\text{Si}}^2 (10^{-3} \text{\AA}^2)$	4.5 ± 2.5	2.9 ± 2.9
$N_{\text{Co-Co}}$	2.2 ± 0.3	0.9 ± 0.3
$d_{\text{Co-Co}} (\text{\AA})$	3.28 ± 0.02	3.28 ± 0.02
$\sigma_{\text{Co}}^2 (10^{-3} \text{\AA}^2)$	4.1 ± 3.7	4.7 ± 2.0

**Fig. 3.** Optical absorption spectra of KCa (top) and NaCa (bottom) revealing typical shape for IVCo^{2+} . The nature of the alkali modifies the spectra.

glass. The Co coordination numbers found in this study and in literature suggest the presence of higher coordinated Co^{2+} species (i.e., V^- and VI^+ Co^{2+}). This is consistent with lower values of the molar extinction coefficients for V^- and VI^+ Co^{2+} than for IVCo^{2+} [$\text{VI}^+\text{Co}^{2+}$: $\epsilon_{\text{max}} < 10 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$; V^-Co^{2+} : $\epsilon_{\text{max}} \approx 100 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$].¹⁸ Because the optical absorption bands of IVCo^{2+} largely overlap the transitions of VCo (5000–11 000 cm^{-1} and 15 000–21 000 cm^{-1}) and VI^+Co (8000 and 19 000 cm^{-1}),¹⁹ the contributions of high-coordinated Co^{2+} are not directly apparent. The low intensity of these “spectroscopically silent” species does not help in recognizing them from optical absorption spectra, although the presence of high-coordinated Co^{2+} in silicate glasses had not been ruled out.^{15,20} Here, EXAFS data provide an important indication of their presence.

IV. Conclusion

The determination using EXAFS of the local environment of Co^{2+} in alkali-lime silicate glasses reveals the speciation of

Co^{2+} in well-defined regular tetrahedral sites. The analysis of the second shell suggests that the ordering of the local environment is influenced by the alkali. The structural disorder increases from KCa to NaCa. IVCo^{2+} is converted to optically less absorbing species (“optically silent” species). However, comparison with XANES, optical spectroscopy and previous neutron diffraction data reveals that EXAFS spectroscopy mainly gives information on the most ordered surrounding.

Acknowledgments

This work is part of the project POSTRE, supported by Agence Nationale de la Recherche within the program MatetPro2008. Portion of this work was performed at GeoSoilEnviroCARS (Sector 13), APS, Argonne National Laboratory supported by the National Science Foundation - Earth Sciences (EAR-1128799) and Department of Energy - Geosciences (DE-FG02-94ER14466). Use of the APS was supported by the U. S. Department of Energy, Basic Energy Sciences (DE-AC02-06CH11357).

References

- G. Calas, L. Cormier, L. Galoisy, and P. Jollivet, “Structure-Property Relationships in Multicomponent Oxide Glasses,” *CR. Chim.*, **5** [12] 831–43 (2002).
- C. R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, North-Holland, 1977.
- C. Nelson, T. Furukawa, and W. B. White, “Transition Metal Ions in Glasses: Network Modifiers or Quasi-Molecular Complexes?” *Mat. Res. Bull.*, **18** [8] 959–66 (1983).
- W. E. Jackson, J. M. de Leon, G. E. Brown Jr., G. A. Waychunas, S. D. Conradson, and J.-M. Combes, “High-Temperature XAS Study of Fe_2SiO_4 Liquid: Reduced Coordination of Ferrous Iron,” *Science*, **262** [5131] 229–33 (1993).
- L. Galoisy and G. Calas, “Network-Forming Ni in Silicate-Glasses,” *Am. Mineral.*, **77** [5–6] 677–80 (1992).
- M. Le Grand, A. Y. Ramos, G. Calas, L. Galoisy, D. Ghaleb, and F. Paucard, “Zinc Environment in Aluminoborosilicate Glasses by Zn K-Edge Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *J. Mater. Res.*, **15** [09] 2015–9 (2000).
- K. Shimoda, T. Nemoto, and K. Saito, “Local Structure of Magnesium in Silicate Glasses: A ^{25}Mg 3QMAS NMR Study,” *J. Phys. Chem. B*, **112** [22] 6747–52 (2008).
- J. Petiau, and G. Calas, “Local Structures About Some Transition Elements in Oxide Glasses Using X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Colloques*, **43** [C9] 4 (1982).
- J. A. Johnson, C. E. Johnson, D. Holland, A. Mekki, P. Appleyard, and M. F. Thomas, “Transition Metal Ions in Ternary Sodium Silicate Glasses: A Mössbauer and Neutron Study,” *J. Non-Cryst. Solids*, **246** [1–2] 104–14 (1999).
- B. Ravel and M. Newville, “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT,” *J. Synchrotron Radiat.*, **12** [4] 537–41 (2005).
- M. Taylor and G. E. Brown Jr., “Structure of Mineral Glasses—I. The Feldspar Glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** [1] 61–75 (1979).
- C. Ballhausen and C. Jørgensen, “Studies of Absorption Spectra .9. the Spectra of Cobalt(II) Complexes,” *Acta Chem. Scand.*, **9** [3] 397–404 (1955).
- R. Pappalardo, D. L. Wood, and R. C. Linares, “Optical Absorption Study of Co-Doped Oxide Systems. II,” *J. Chem. Phys.*, **35** [6] 2041–59 (1961).
- C. Nelson and W. B. White, “Transition Metal Ions in Silicate Melts. IV. Cobalt in Sodium Silicate and Related Glasses,” *J. Mater. Res.*, **1** [01] 130–8 (1986).
- A. Terczynska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, and M. Laczka, “The Effect of Silicate Network Modifiers on Colour and Electron Spectra of Transition Metal Ions,” *Opt. Mater.*, **32** [11] 1456–62 (2010).
- M. N. Taran, M. Koch-Muller, and A. Feenstra, “Optical Spectroscopic Study of Tetrahedrally Coordinated Co^{2+} in Natural Spinell and Staurolite at Different Temperatures and Pressures,” *Am. Mineral.*, **94** [11–12] 1647–52 (2009).
- C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, G. Cressey, and D. T. Griffen, “An EXAFS Study of the Local Structural Environments of Fe, Co, Zn and Mg in Natural and Synthetic Staurolites,” *Mineral. Mag.*, **61** [5] 613–25 (1997).
- F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edition. Wiley-Interscience, New York, 1999.
- M. Hunault, J.-L. Robert, M. Newville, L. Galoisy, and G. Calas, “Spectroscopic Properties of Five-Coordinated Co^{2+} in Phosphates,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **117**, 406–12 (2014).
- A. Paul and R. W. Douglas, “Optical Absorption of Divalent Cobalt in Binary Alkali Borate Glasses and Its Relation to Basicity of Glass,” *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B*, **9** [1] 21–6 (1968). □

Les résultats obtenus pour les verres RCa constituent une première étape d'interprétation. La comparaison avec les verres binaires de silicate alcalin va nous permettre une interprétation plus précise de la spéciation de Co^{2+} .

5.2 Verres binaires alcalin-silicates

Les verres binaires alcalins-silicates de composition $\text{R}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$, avec R : Li, Na, K (noté RS2 dans tout ce qui suit), et contenant 0.2 wt% de CoO ont été étudiés par spectroscopie optique et XAS. Les résultats de la référence [Nelson & White, 1986], montrent que la spéciation de Co^{2+} est peu influencée par la composition en alcalin. Il est en de même pour d'autres éléments (Mg, Zn, Ti, Ni) [Cormier *et al.*, 2001b], et par conséquent, seule la composition disilicate a été étudiée pour les trois alcalins.

5.2.1 Résultats et interprétations

Optique

Les verres obtenus ont tous une couleur bleu foncé. Leur spectre d'absorption optique est présenté dans la figure 5.2, et présente deux triplets d'absorption caractéristiques de ${}^{\text{IV}}\text{Co}$. Nous observons que la position et l'intensité des bandes, reportés dans le tableau 5.4, évoluent légèrement en fonction de la nature de l'alcalin. L'attribution des transitions en symétrie T_d permet de déduire les paramètres D_q et B (voir tableau 5.4). Nous observons que l'intensité des bandes d'absorption diminue avec la taille de l'alcalin et une modification des intensités relatives des bandes du triplet visible, en accord avec les résultats rapportés par ailleurs [Terczynska-Madej *et al.*, 2010].

La comparaison entre la signature spectroscopique de Co^{2+} dans KS2 et celle dans le verre boraté 30%K (voir chapitre précédent) montre une diminution du champ cristallin dans le verre silicaté. Ceci est en accord avec la diminution de la covalence de la liaison Co-O dans les silicates (augmentation du paramètre de Racah B), que l'on peut attribuer à la plus grande covalence de la liaison Si-O par rapport à la liaison ${}^{\text{IV}}\text{B}-\text{O}$.

L'intensité des transitions optiques est plus faible que celle rapportée pour les références tétraédriques de cobalt (voir chapitre 3) et diminue avec la taille de l'al-

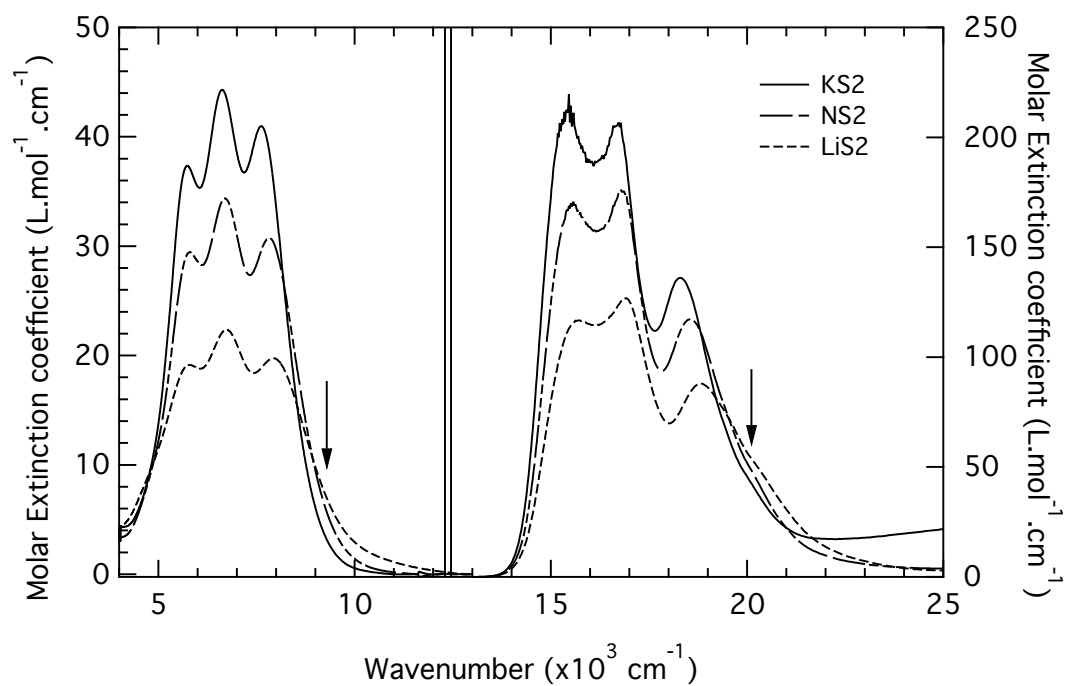


FIGURE 5.2 – Coefficient d'extinction molaire du Co^{2+} dans les verres alcali-silicates. Les domaines du proche-infrarouge et du visible ont été séparés et correspondent respectivement à l'ordonnée de gauche et de droite. Les flèches indiquent les contributions de ${}^V\text{Co}$ (voir texte).

TABLE 5.2 – Transitions optiques observées et paramètres de champ cristallin associés pour une attribution en symétrie tétraédrique.

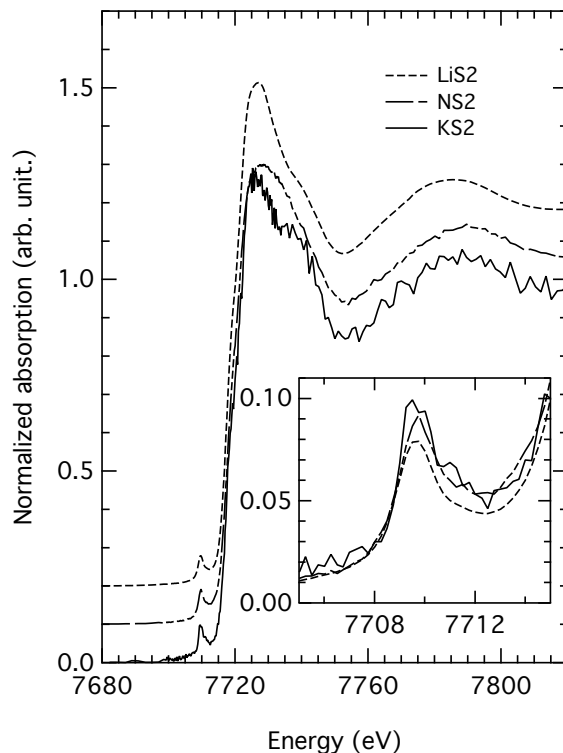
Echantillon	Transition, cm^{-1} (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)				Paramètres de champ cristallin	
	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$	${}^4T_1({}^4F)$	${}^4T_1({}^4P)$	B , cm^{-1}	Δ_{tet} , cm^{-1}	
KS2	6622	15 432 (211)	16 694 (206)	18 315 (136)	792	3810
NaS2	6689	15 576 (171)	16 835 (175)	18 553 (117)	798	3849
LiS2	6743	15 723 (117)	16 920 (127)	18 832 (88)	801	3880

calin de $\epsilon_{max} = 211 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (KS2) à $127 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (LiS2). Ceci suggère la spéciation partielle de Co^{2+} dans des sites de coordination plus élevée et moins absorbants.

De plus, nous observons que les bandes d'absorption optique présentent des épaulement à 9000 cm^{-1} et $20\,200 \text{ cm}^{-1}$ (indiquées par une flèche sur la figure 5.2), qui se distinguent de la signature optique du ${}^{IV}\text{Co}$. Cette contribution n'est pas sans rappeler celle observée sur les spectres des verres boratés potassiques que nous avons attribuée au cobalt en symétrie penta-coordonnée (voir chapitre 4). Nous pouvons ainsi supposer que, dans le cas des verres de silicate, il s'agisse d'une espèce Co^{2+} intermédiaire penta-coordonnée.

Les spectres optiques suggèrent donc que le cobalt est présent en sites tétraédriques mais aussi en sites penta-coordonnés dont la proportion semble augmenter quand la taille de l'alcalin diminue. De plus, les subtiles modifications des positions et intensités relatives des bandes d'absorption optique suggèrent que les espèces tétraédriques présentent des environnements locaux légèrement différents en fonction de la nature de l'alcalin.

Le léger décalage des bandes vers les hautes énergies avec la diminution de la taille de l'alcalin peut être attribué à l'augmentation de la charge négative de l'oxygène non-pontant due à une moins bonne compensation de charge.

FIGURE 5.3 – Spectres XANES au seuil K du Co dans les verres alcalin-disilicates.

XANES

Les spectres XANES mesurés au seuil K du Co sont présentés dans la figure 5.3. Le spectre de KS2 présente un faible rapport signal-sur-bruit car, pour des raisons techniques, il n'a pas pu être enregistré dans de bonnes conditions. Je souhaite néanmoins le présenter ici car il contient des informations intéressantes.

Nous observons sur ces spectres la présence d'un pré-seuil K intense (KS2 : 0.073 u.a. ; NS2 : 0.065 u.a. ; LiS2 : 0.058 u.a.). Dans le cas de KS2, cette intensité est proche de l'intensité observée dans les références tétraédriques (voir chapitres 3 et 4) suggérant la spéciation majoritaire en sites tétraédriques. L'intensité du pré-seuil K diminue légèrement quand la taille de l'alcalin diminue, suggérant la présence croissante d'espèces moins absorbantes.

La forme de la raie blanche du XANES diffère selon la nature de l'alcalin. Pour KS2, nous observons une raie blanche structurée et de faible intensité (1.24 u.a.) semblable à celle observée pour KCa dans la section précédente, que nous interprétons comme caractéristique d'un environnement tétraédrique régulier. La raie blanche

perd sa structuration tout en conservant une faible intensité pour NS2 comme pour NaCa et augmente légèrement d'intensité pour LiS2 (1.30 u.a.). Ceci est en accord avec la présence plus importante d'une deuxième espèce, plus distordue et de nombre de coordination plus grand : VCo .

Ainsi, l'évolution de l'intensité du pré-seuil K et de la raie blanche sont en accord avec les résultats de la spectroscopie d'absorption optique.

EXAFS

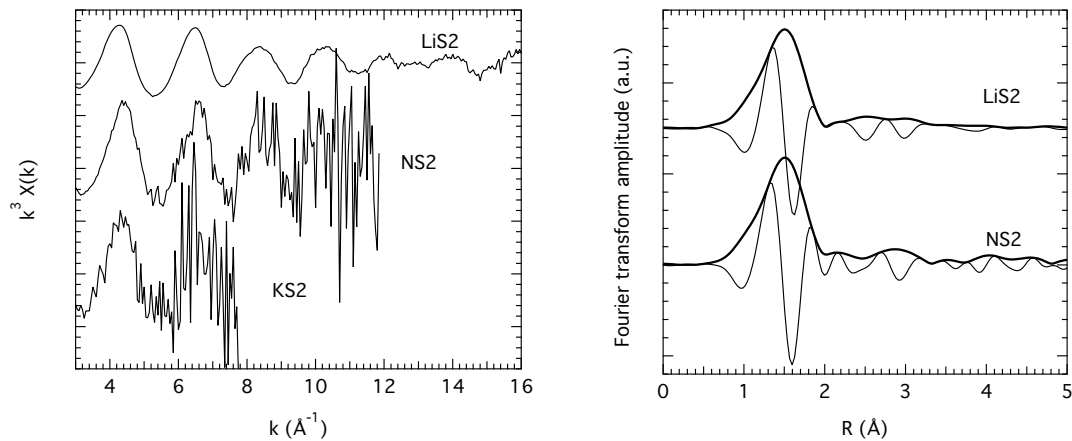


FIGURE 5.4 – Signal EXAFS et transformée de Fourier non corrigée du déphasage, pour les verres alcalins disilicates. La transformée de Fourier pour KS2 n'est pas montrée (voir texte).

Les spectres EXAFS enregistrés pour les composés LiS2, NS2 et KS2 sont présentés dans la figure 5.4 (gauche). Les transformées de Fourier, effectuées avec des fenêtres d'apodisation identiques sont présentées pour LiS2 et NS2. Malheureusement pour KS2, la mauvaise qualité des données exclut toute possible exploitation du signal EXAFS.

Nous observons sur les signaux EXAFS une oscillation principale dont la fréquence est plus grande dans LiS2 que pour NS2. L'amplitude du signal EXAFS de LiS2 est inférieure à celle de NS2 et sa forme est plus sinusoïdale que celle de NS2 qui présente des asymétries. Ces deux points suggèrent d'une part un désordre plus important dans l'environnement local du cobalt dans LiS2 que dans NS2 et d'autre part la superposition de contributions de plus haute fréquence bien que de faible amplitude pour NS2. Ces plus hautes fréquences correspondraient aux contributions de

la deuxième sphère de coordination que nous pouvons distinguer dans la transformée de Fourier.

Les résultats de l'analyse EXAFS sont présentés dans le tableau 5.3. Nous obtenons pour NS2 un nombre de coordinence proche de 4 et une distance Co-O de 1.95 Å, en accord avec la spéciation de Co en site tétraédrique. La distance Co-O obtenue pour LiS2 est supérieure (1.98 Å) ce qui confirme la spéciation du Co en site tétraédrique mais aussi en sites de plus grande coordinence.

TABLE 5.3 – Résultats de l'analyse EXAFS des verres alcalin-disilicates

Échantillon	N	$d_{\text{Co-O}}$ (Å)	σ (10^{-3} Å ²)	ΔE_0 (eV)
LiS2	4.0 ± 0.3	1.98 ± 0.02	5.5 ± 0.7	2.45 ± 0.82
NS2	4.0 ± 0.5	1.95 ± 0.02	5.2 ± 1.9	2.47 ± 0.60

5.2.2 Bilan : Spéciation de Co^{2+} dans les verres de silicate alcalin

Les résultats de spectroscopie optique et de spectroscopie XANES et EXAFS s'accordent pour mettre en évidence pour la première fois que dans les verres de silicate, le cobalt est présent en sites tétraédriques mais aussi en site de coordination plus élevée que nous identifions à un site penta-coordonné. Nous constatons aussi que la part de ^VCo augmente quand la taille de l'alcalin diminue, ce qui est en accord avec l'augmentation du désordre dans l'environnement à moyenne distance autour du Co révélée par EXAFS. Ces résultats sont en accord avec les résultats des études sur Fe^{2+} , Ni^{2+} ou encore Mg^{2+} , qui ont montré que ces éléments occupaient des sites de coordinence quatre pour les alcalins de taille supérieure ou égale au potassium, et des sites de coordinence cinq pour Na et Li [Trcera *et al.*, 2011]. Ceci révèle une fois de plus l'influence cruciale des alcalins sur la spéciation des éléments de transition.

D'autre part, les résultats de simulation numérique suggèrent dans le cas du fer que les espèces de coordinence quatre occupent un rôle de formateur de réseau et que les espèces de coordinence cinq s'associent sous forme de clusters [Rossano *et al.*, 2000]. Ceci rejoint les deux modèles proposés en début de chapitre pour interpréter

de la seconde sphère de coordination de Co dans les verres alcalino-calciques. En effet, l'impossibilité d'interpréter la deuxième distance extraite du signal EXAFS par une unique contribution Si est en accord avec la spéciation de Co sous la forme de deux espèces. Ainsi l'analogie avec les résultats obtenus pour Fe, suggère que le modèle 1, décrit effectivement ^{IV}Co en position de formateur de réseau. De plus, le modèle 2 ne correspondrait non pas à ^{IV}Co dans une structure de type willemite mais à des clusters de ^VCo .

5.3 Relation entre composition et spéciation de Co^{2+}

La liste des transitions optiques du Co^{2+} observées dans les différentes compositions de verre est rassemblée dans le tableau 5.4 afin de faciliter leur comparaison.

TABLE 5.4 – Transitions optiques observée et paramètres de champ cristallin associés pour une attribution en symétrie tétraédrique.

Echantillon	Transition, cm^{-1} (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)				Paramètres de champ cristallin	
	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4F)$		$^4T_1(^4P)$		B , cm^{-1}	Δ_{tet} , cm^{-1}
KS2	6622	15 432 (211)	16 694 (206)	18 315 (136)	792	3810
NaS2	6689	15 576 (171)	16 835 (175)	18 553 (117)	798	3849
LiS2	6743	15 723 (117)	16 920 (127)	18 832 (88)	801	3880
KCa	6653	15 456 (184)	16 750 (177)	18 519 (113)	795	3828
NaCa	6707	15 576 (100)	16 779 (106)	18 762 (71)	794	3861
Albite *	6660	15 060 (100)	16 670 (78)	20 200 (41)	789	3834

* Données extraites de [Keppler, 1992].

5.3.1 Influence des ions calcium

Les deux premières sections traitaient séparément des compositions de verre binaires et ternaires. Je propose maintenant de comparer les signatures spectroscopiques en absorption optique de Co^{2+} dans ces deux types de verres afin de mettre en évidence à la lumière des résultats précédents, l'influence de l'ajout de calcium dans le verre sur la spéciation de Co^{2+} .

La figure 5.5 présente le coefficient d'extinction molaire de Co^{2+} dans les verres KS2 et KCa d'une part et NS2 et NaCa d'autre part (milieu) sur lesquels nous identifions les deux triplets caractéristiques de ${}^{\text{IV}}\text{Co}$ que nous connaissons bien maintenant. Nous observons pour les deux alcalins, que les spectres de Co^{2+} dans RCa présentent une réduction importante de l'intensité des deux bandes d'absorption triplet par rapport au spectre dans RS2. En revanche, dans la région 20 000-22 000 cm^{-1} , l'absorption augmente dans le cas potassique et reste semblable dans le cas sodique. Or nous avons attribué la contribution dans cette région du spectre à une deuxième espèce : ${}^{\text{V}}\text{Co}$. Dans la première section de chapitre, nous avons suggéré la présence d'une seconde espèce de nombre de coordination plus grand sans l'identifier. Ici, la comparaison avec les résultats concernant les verres binaires nous permet de proposer qu'il s'agit bien aussi de ${}^{\text{V}}\text{Co}$ dans le cas des verres ternaires, l'ajout de calcium semblant favoriser la proportion de ${}^{\text{V}}\text{Co}$ par rapport au ${}^{\text{IV}}\text{Co}$.

La différence entre les spectres de Co^{2+} dans le verre binaire et dans le verre ternaire représente le spectre relatif de l'espèce qui disparaît au passage de RS2 à RCa et est présentée sur la figure 5.5. Nous attribuons les deux bandes triplet résiduelles à Co^{2+} tétraédrique. Ces bandes ne présentent plus d'élargissement du côté des hautes énergies comme nous l'avons observé précédemment dans les spectres des silicates et sont plus proches de la signature de ${}^{\text{IV}}\text{Co}$ dans les références cristallines telles que CoZnSiO_4 . Ainsi il semblerait que nous ayons ici la signature optique du Co^{2+} tétraédrique quasiment pur. De plus, nous observons même une contribution négative (espèce qui apparaît avec l'ajout de calcium) vers 20 000 cm^{-1} pour le cas potassique. Le spectre différence révèle donc à la contribution Co^{2+} disparaissant par conversion des espèces ${}^{\text{IV}}\text{Co}$ en ${}^{\text{V}}\text{Co}$ lors de l'ajout de calcium.

Dans le cas sodique, nous n'observons pas de modification importante de la contribution du ${}^{\text{V}}\text{Co}$ entre 20 000-22 000 cm^{-1} d'une part, et les paramètres de structure locale obtenus par analyse EXAFS sont quasiment identiques. Ceci suggère que seule une petite fraction de ${}^{\text{IV}}\text{Co}$ disparaît avec l'ajout de Ca. La mo-

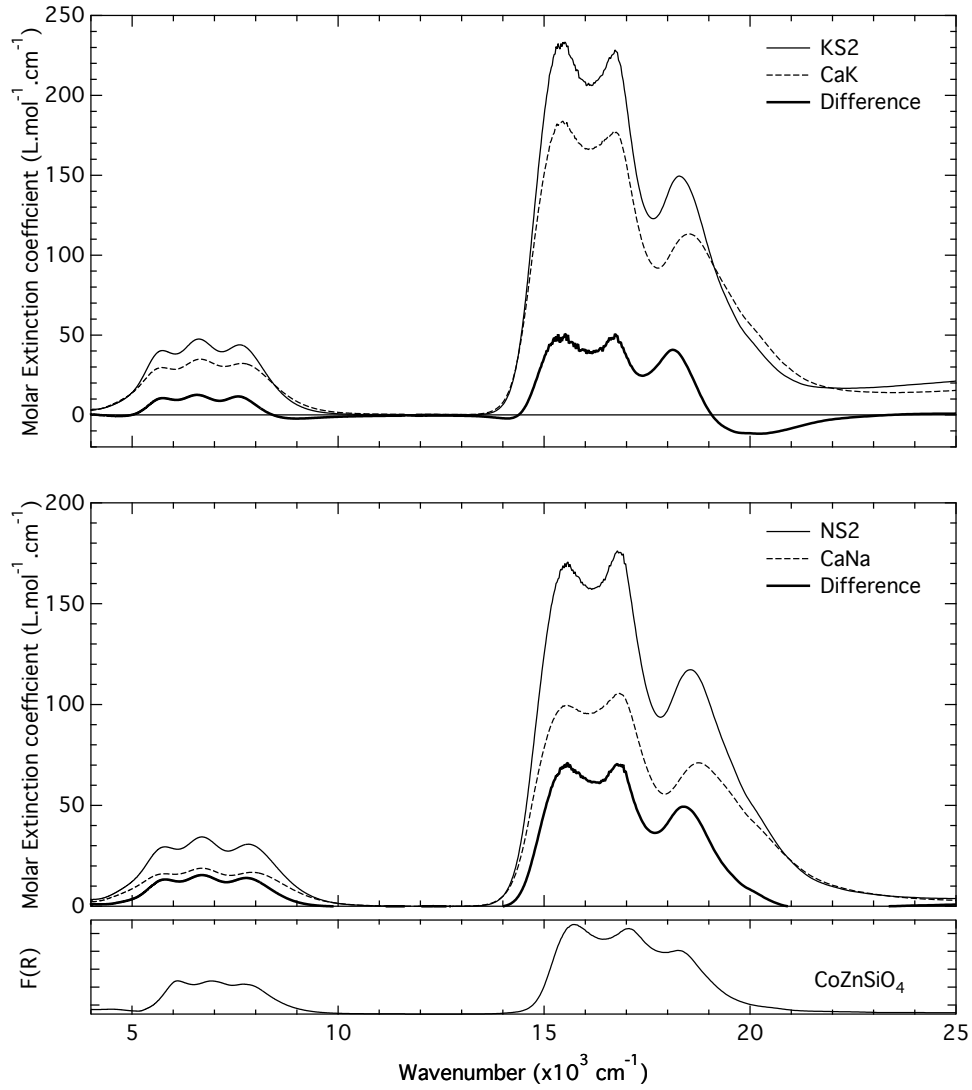


FIGURE 5.5 – Coefficient d’extinction molaire du Co^{2+} dans les verres binaires (trait plein épais) et ternaires (trait plein fin) et spectre différence (trait pointillé), en haut cas du potassium, au milieu cas du sodium, en bas spectre de CoZnSiO_4 pour comparaison.

dification néanmoins majeure du spectre optique est due au coefficient d'extinction molaire très élevé de Co^{2+} en site tétraédrique (rappelons que idéalement : $\epsilon_{max} = 500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Nous pouvons donc estimer d'après l'intensité des bandes du spectre différence et en supposant que le coefficient d'extinction molaire de ^{IV}Co dans le verre est le même que dans les références, que la fraction de ^{IV}Co se convertissant en ^VCo représente au maximum 14% du Co total pour le cas sodique. Dans le cas potassique, nous pouvons estimer que la conversion de ^{IV}Co en ^VCo à l'ajout de calcium représente 10% du Co total pour le cas potassique. L'intensité de la contribution négative à $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à ^VCo nous permet d'estimer le coefficient d'extinction molaire de cette espèce dans le verre à environ $100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ce qui est en accord avec les valeurs présentées au chapitre 3 pour les références penta-coordonnées.

5.3.2 Comparaison avec le verre d'albite

Le verre d'albite est un aluminosilicate de formule nominale $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (abrégé NaAl) dont la composition est donnée dans le tableau au début de ce chapitre. Cette composition n'a pas été synthétisée au cours de cette thèse mais a été étudiée dans [Keppler, 1992] par spectroscopie d'absorption optique et elle présente du signature optique pour Co^{2+} originale. Le spectre de Co^{2+} dans l'albite (adapté de [Keppler, 1992]) présenté dans la figure 5.6 est comparé à celui de verre NS2 et NaCa.

Le spectre de Co^{2+} dans l'albite est différent des spectres d'absorption optique que nous avons observé dans les silicates précédemment. A priori attribué au cobalt tétraédriques [Keppler, 1992], la forme générale du spectre et en particulier les bandes d'absorption indiquées par les flèches à 9000 et $20\,200 \text{ cm}^{-1}$, présentent des similitudes avec le spectre observé pour le verre de borate 23%K. Nous ne disposons pas de données structurales complémentaires pour le Co mais il a été montré par diffraction des neutrons que dans le cas de Fe^{2+} , celui-ci est penta-coordonné dans des verres de même composition [Weigel *et al.*, 2008a]. Par conséquent, nous pouvons proposer comme nouvelle interprétation du spectre optique du Co^{2+} dans le verre d'albite que celui-ci est majoritairement présent sous forme ^VCo .

Les positions en énergie et l'intensité des bandes d'absorption de ^VCo dans le verre d'albite, sont en accord avec les marqueurs spectroscopiques identifiés précédemment dans les spectres des verres alcalins et alcalino-terreux pour ^VCo . Ainsi, l'espèce ^VCo identifiée dans la composition albite pourrait donc fournir un exemple

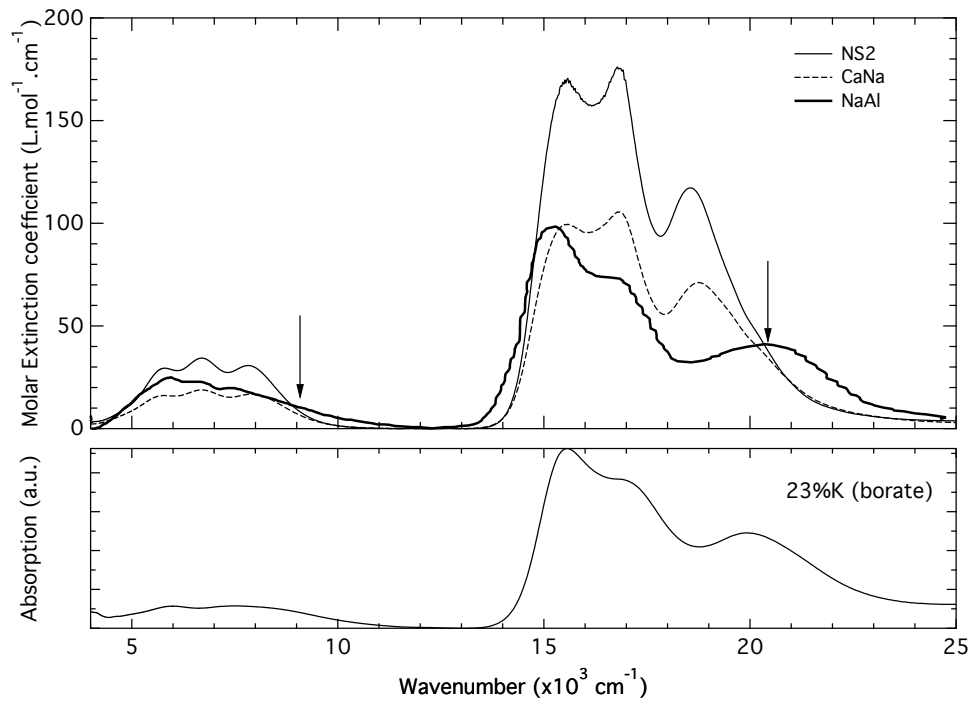


FIGURE 5.6 – Coefficient d’extinction molaire de Co^{2+} dans le verre d’albite adapté de la référence [Keppler, 1992], comparé à NS2 et CaNa. Le spectre du verre de borate 23%K est rappelé pour comparaison.

isolé de l'espèce ${}^{\text{V}}\text{Co}$ observée dans les autres verres.

5.4 Rôle des alcalins dans la spéciation de Co^{2+}

Nous venons de mettre en évidence que Co^{2+} est présent dans les verres silicatés sous la forme de deux espèces : ${}^{\text{IV}}\text{Co}$ et ${}^{\text{V}}\text{Co}$, dont les concentrations relatives dépendent de la composition chimique du verre. Plus précisément, il semble que ce soit en particulier les capacités de compensation de charge des cations présents qui modulent l'équilibre ${}^{\text{IV}}\text{Co} / {}^{\text{V}}\text{Co}$.

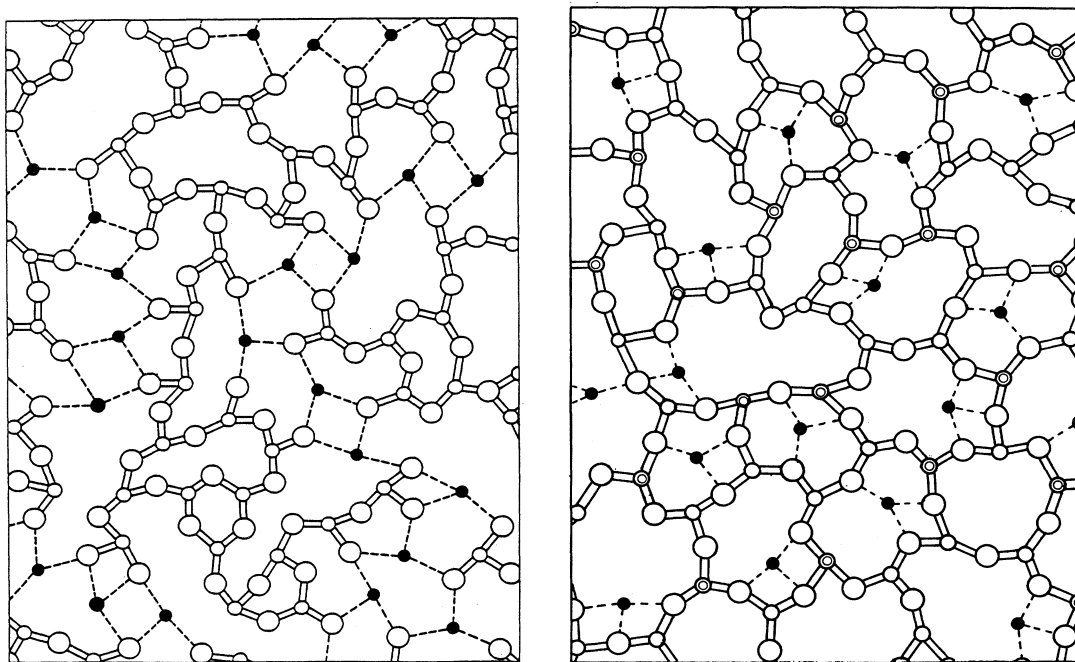


FIGURE 5.7 – Modèle de réseau aléatoire des verres de silicate (gauche) et aluminosilicate (droite) d'après [Greaves & Ngai, 1995] avec les atomes d'oxygène (\bigcirc), les atomes de silicium (\circ), les atomes d'aluminium (\odot) et les alcalins (\bullet). Les liaisons ioniques sont représentées par des traits pointillés.

En effet, les études de la structure des verres alcalin-disilicates ont révélé une ségrégation des alcalins et des NBO dans des canaux [Smith *et al.*, 1995, Horbach *et al.*, 2002, Majérus *et al.*, 2004b, Majérus *et al.*, 2004a, Huang & Cormack, 1991]. C'est le modèle de *Modified random network structure* illustré dans la figure 5.7 (gauche). Il a de plus été montré que ces alcalins n'occupaient pas exactement les mêmes sites selon leur taille : les ions lithium occupent des sites de coordination quatre distordus,

liés entre eux par sommets et se partagent entre deux rôles : compensateur de charge ou modificateur de réseau [Zhao *et al.*, 1998]. L'augmentation de la taille des ions alcalins induit des nombres de coordination plus grands mais aussi une homogénéisation de la distribution des sites des cations et de leur rôle [Huang & Cormack, 1991, Majérus *et al.*, 2004b]. La variation de la spéciation des ions de transition semble donc être associée à la disponibilité des alcalins comme compensateurs de charge.

L'étude des sites des cations Ca et Na par diffraction des neutrons et des rayons X ainsi que par modélisation par *Reverse Monte-Carlo* [Greaves *et al.*, 1981, Cormier *et al.*, 2001a, Cormier *et al.*, 2011] révèle que la distribution des cations n'est pas homogène et qu'il existe des domaines riches en sodium et des domaines où sodium et calcium se mélangent. Par conséquent bien qu'il n'y ait pas de mise en évidence claire de la modification du rôle des cations lors de l'ajout de Ca, il semblerait que le calcium présente des capacités de compensation de charge moindre.

Dans la composition albite, le rôle de l'alcalin est modifié par la présence des ions Al^{3+} . En effet, l'aluminium tient un rôle de formateur de réseau en occupant des sites tétraédriques dont la charge est compensée par l'alcalin. Le réseau vitreux ne comporte pas d'oxygènes non-pontant et est totalement polymérisé comme l'illustre la figure 5.7 (droite) [Greaves & Ngai, 1995, Cormier *et al.*, 2001b].

Ainsi l'indisponibilité de l'alcalin comme compensateur de charge pour Co^{2+} induit la spéciation du cobalt en $^{\text{V}}\text{Co}$.

5.5 Conclusion : Co^{2+} sonde de la structure des verres

Ce chapitre a été consacré à l'étude de verre de silicate modèles par leurs compositions simplifiées. La comparaison entre les résultats fournis par la spectroscopie d'absorption optique d'une part et la spectroscopie XANES et EXAFS d'autre part a permis de mettre en évidence pour la première fois que Co^{2+} se répartit selon deux sites : $^{\text{IV}}\text{Co}$ et $^{\text{V}}\text{Co}$ dans les verres silicatés. Les espèces $^{\text{IV}}\text{Co}$, relativement régulières, semblent correspondre à Co en position de formateur de réseau impliquant un certain ordre local. Au contraire, les espèces $^{\text{V}}\text{Co}$ semblent plus distordues et former des clusters en s'associant par sommet ou par arête.

Les proportions relatives de ces espèces varient en fonction de la composition chimique du verre. Les capacités de compensation de charge des cations en présence

semblent être un critère majeur. Celles-ci dépendent de la nature du cation mais aussi de la présence d'autres formateurs de réseau tel que Al^{3+} qui « réquisitionnent » les cations alcalins. Un dernier facteur influençant la spéciation observée selon deux espèces est sans doute l'homogénéité du verre. Cette caractéristique, difficile à mettre en évidence peut semble-t-il ici être sondée par la spéciation de Co^{2+} . Ainsi nous pouvons considérer Co^{2+} comme une sonde de la structure des verres silicatés.

6

La coloration bleue des verres de vitraux

Ce chapitre est destiné à franchir la dernière barrière qui sépare ce travail de thèse de l'étude de la couleur des vitraux. Cette barrière est due à la complexité des conditions de fabrication (composition, conditions de fusion) des verres historiques. Dans le chapitre précédent, l'analyse par spectroscopie optique et synchrotron du Co^{2+} dans les verres de compositions simplifiées a permis de préciser la spéciation du Co^{2+} dans les verres silicatés mais aussi de montrer l'influence de la nature de l'alcalin ainsi que de la présence d'alcalino-terreux sur la signature optique du Co^{2+} . Les résultats obtenus sur ces verres modèles permettent maintenant d'aborder les verres anciens et industriels modernes dont les compositions sont beaucoup plus complexes. En effet, au cours de l'histoire de la manufacture verrière, nous distinguons trois grands types de composition qui sont : les verres sodocalciques, les verres potassocalciques, et les verres calciques (faiblement alcalins). La signature optique de Co^{2+} dans les verres permet-elle de distinguer les types de compositions de verres ?

La gamme des bleus employée dans l'art du vitrail est beaucoup plus large que l'étroite gamme de teintes pouvant être obtenues par l'emploi de Co^{2+} seul dans les verres silicatés. En effet, d'autres espèces chromophores participent à la couleur bleue : Fe^{2+} et Cu^{2+} principalement. Quelle influence ont-elles sur la nuance colorée finale ? Contrairement au cobalt qui est présent uniquement sous forme divalente, fer et cuivre peuvent être présents dans le verre sous différents états d'oxydation. L'état d'oxydation dépend de la température de fusion des verres et de la pression partielle

d'oxygène dans les fours. De plus, les états d'oxydations de ces éléments peuvent interagir ensemble, influençant la couleur finale obtenue. Il faut aussi prendre en compte le manganèse présent sous forme Mn^{2+} ou Mn^{3+} . Son interaction redox avec le fer est illustrée notamment avec le principe du « savon du verrier » qui consiste à enlever la couleur bleu-vert donnée par le mélange Fe^{2+} - Fe^{3+} aux verres « blancs »¹ en déplaçant l'équilibre redox vers Fe^{3+} par oxydation. Quel rôle le manganèse tient-il alors dans la coloration des verres bleus ?

Après avoir présenté les trois corpus de verres des trois époques qui font l'objet de l'étude de ce chapitre, nous nous attacherons à leur caractérisation spectroscopique et colorimétrique. Ainsi nous nous intéresserons à l'effet de la matrice vitreuse sur la signature spectroscopique du Co^{2+} puis nous révélerons aussi les rôles clés du fer et du cuivre dans la couleur. L'étude de l'influence des conditions de fabrication de ces verres sur l'état d'oxydation de ces espèces sera ensuite présentée via la comparaison entre verres anciens avant et après refusion.

6.1 Présentation du corpus d'échantillons analysés

6.1.1 Provenance des verres

Les échantillons présentés dans la figure 6.1 apparaissent tous bleus et ont été regroupés en trois corpus : deux corpus d'échantillons anciens issus de la collection personnelle de M. Hérold. L'âge de ces verres a été évalué par les historiens de l'art. Les verres anciens sont ainsi répartis en deux groupes : les verres datant du XII-XIV^e siècle (corpus-13) et les verres datant du XV-XVI^e siècle (corpus-16). Ces verres sont comparés à des verres modernes donnés par l'atelier Clair Vitrail (corpus-20). Ces verres sont ceux utilisés aujourd'hui pour la production de vitraux. Ces verres proviennent principalement de la manufacture de Saint-Just du groupe Saint-Gobain (France) ou bien de celle de Lamberts (Allemagne).

On observe sur les photos que les verres des corpus-13 et -16 présentent des traces de peinture (*grisaille*²) et/ou d'altération (piqûres noires) plus ou moins importantes.

1. Les verres blancs médiévaux ne sont bien sûr pas incolores comme les verres modernes. Les verres blancs désignent par défaut les verres qui n'ont pas de coloration.

2. Voir partie III pour une description plus détaillée de la technique du vitrail.

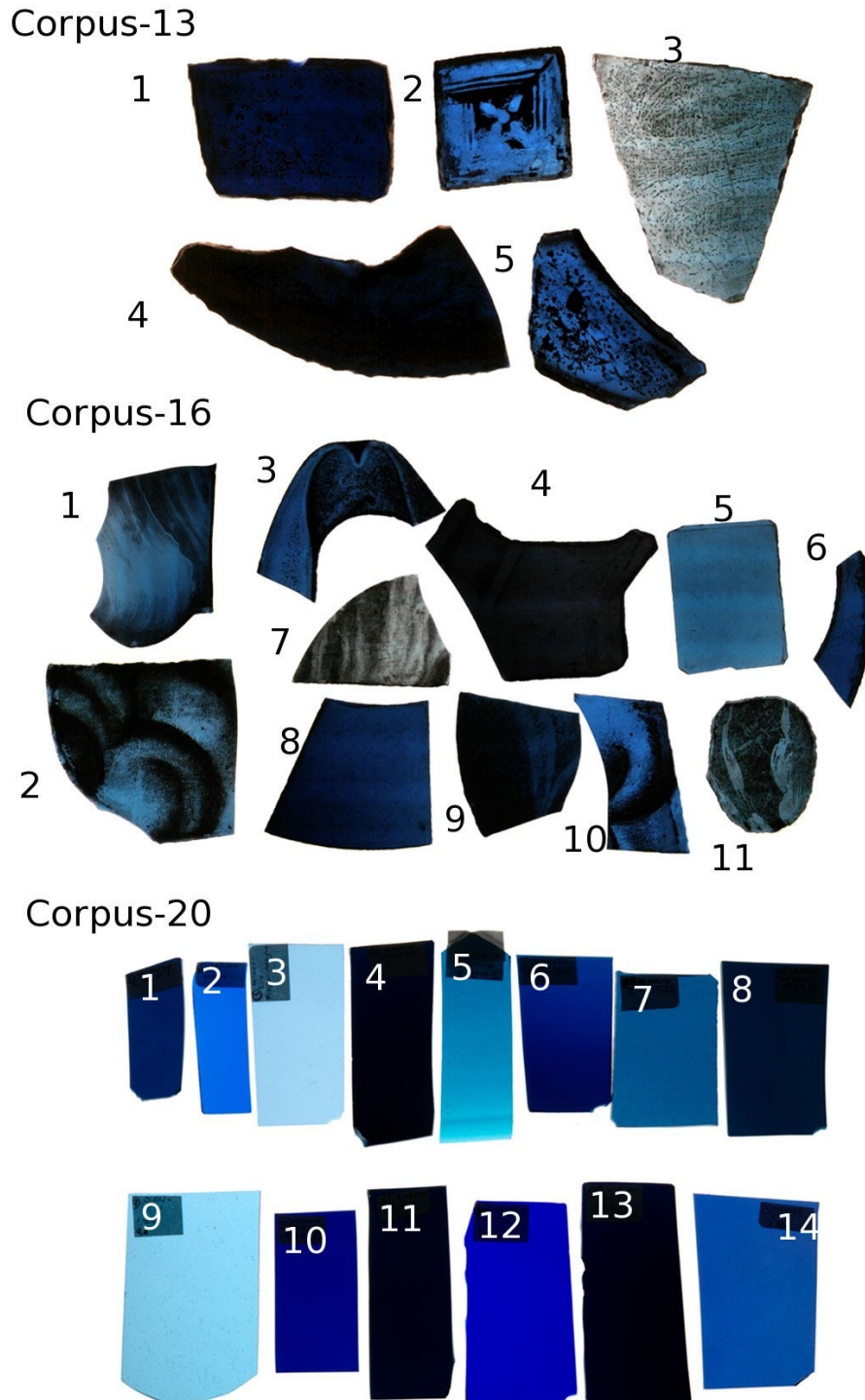


FIGURE 6.1 – Photographies des trois corpus considérés : verres des XIII^e et XVI^e siècles (donnés par Michel Hérold) et du XX^e siècle (donnés par l'atelier Clair Vitrail). (Photographies : Alain Jeanne-Michaud et Myrtille Hunault)

6.1.2 Composition chimique des verres

La composition chimique de ces échantillons a été analysée par microsonde électronique. Les résultats des compositions massiques des verres ainsi que des écarts-types sont donnés en annexe. Les compositions molaires sont données en annexe B.

En ce qui concerne la composition de ces verres en éléments majeurs, nous constatons qu'en plus des cations modificateurs de réseau considérés jusqu'à présent (alcalins : Na, K ; alcalino-terreux : Ca), se rajoutent : Mg, Al, P ainsi que des anions comme notamment Cl ou S. Le diagramme ternaire présenté dans la figure 8.4 compare les compositions molaires en oxydes de Na, K et Mg et Ca. Nous observons que les échantillons se répartissent selon trois groupes. Ces groupes peuvent être reliés aux trois grands types de composition identifiés dans l'histoire du verre :

- type I : verres « calciques » : il s'agit de verres contenant majoritairement des alcalino-terreux et peu d'éléments alcalins³.
- type II : verres « sodiques » : silicates sodo-calciques, généralement obtenus à partir de soude d'origine minérale.
- type III : verres « potassiques » : silicates potasso-calciques, potassium et magnésium sont associés car tous deux proviennent des cendres végétales qui ont été employées comme source de fondant.

Nous reviendrons plus en détail sur l'histoire des compositions chimiques des verres dans la partie III. Dans le cadre des échantillons considérés ici, nous constatons que tous les verres modernes du corpus-20 font partie du type II (sodo-calcique), correspondant au verre sodo-calcique moderne produit par l'industrie verrière. Un seul échantillon du corpus-13 présente aussi une composition de type II. Les autres verres du XIII^e siècle sont tous de type III (potasso-calcique). Les verres du corpus-16 se répartissent entre les deux types I et III.

Ces verres présentent donc des différences majeures en terme de nature des cations modificateurs de réseau. La figure 6.3 (gauche), présente l'évolution de la teneur en silice en fonction de la teneur totale en alcalins et alcalino-terreux considérés sous forme oxyde. Le taux de silice des verres considérés varie entre 65.7 mol% et 48.7 mol% (soit en pourcentage massique : entre 67.44 wt% et 53.9 wt%). Nous observons de plus que les verres à plus haut taux de silice sont ceux de composition sodique (type II) tandis que les verres de type I (calciques) présentent des compositions

3. en anglais : *High Lime-Low Alkali*, HLLA

en silice comprises entre 52 mol% et 55 mol% (soit 57-59 wt%). Enfin, les verres potassiques (type III) correspondent aux compositions les plus pauvres en silice.

Parallèlement, d'après la figure 6.3 (droite), la part d'aluminium diminue quand la concentration totale en alcalins (K et Na) augmente. Ainsi, il apparaît que les verres calciques sont les plus riches en aluminium et que les verres potassiques contiennent environ moitié moins d'aluminium. Les verres sodiques modernes contiennent quant à eux très peu d'aluminium.

6.2 Influence de la composition de la matrice vitreuse : Co^{2+} sonde chimique

6.2.1 Signature optique de Co^{2+} dans les verres anciens

La figure 6.4 présente une sélection de cinq spectres d'absorption optique correspondant aux différents types de verre et d'époque. Nous reconnaissons les deux triplets, dont les positions sont marquées par des traits pointillés verticaux, caractéristiques du Co^{2+} dans les verres. Nous observons de plus les contributions des autres espèces chromophores décrites dans la section précédente.

Les intensités relatives et les positions en énergie des triplets du Co^{2+} varient en fonction de la composition des verres. Les deux verres de type III, bien que d'époques différentes présentent des spectres d'absorption très proches. Les compositions chimiques de ces verres (voir annexe B) sont en effet très proches. Parallèlement, malgré la présence importante de Fe^{2+} et Cu^{2+} dans le spectre de l'échantillon 13-2, nous observons que les positions des bandes d'absorption sont très proches de celles de l'échantillon moderne 20-12. Les différences d'intensité relative des bandes sont dues à la présence de la bande du Cu^{2+} dans le proche infrarouge et au fond d'absorption dû à la diffusion de la lumière à cause des imperfections de l'échantillon et du verre (présence de fines bulles). Enfin, nous distinguons un cinquième type de spectre pour les verres de type I (calciques). Nous observons que la séparation entre les bandes de chaque triplet du Co^{2+} est plus importante que pour les autres types de verres, elle correspond au décalage très marqué de la troisième bande du triplet visible : de 18 800 cm^{-1} pour le type II à 19 000 cm^{-1} pour le type I.

Nous avons vu au chapitre précédent l'effet de la nature de l'alcalin et de la présence d'alcalino-terreux sur la signature spectroscopique du Co^{2+} . Dans le cas

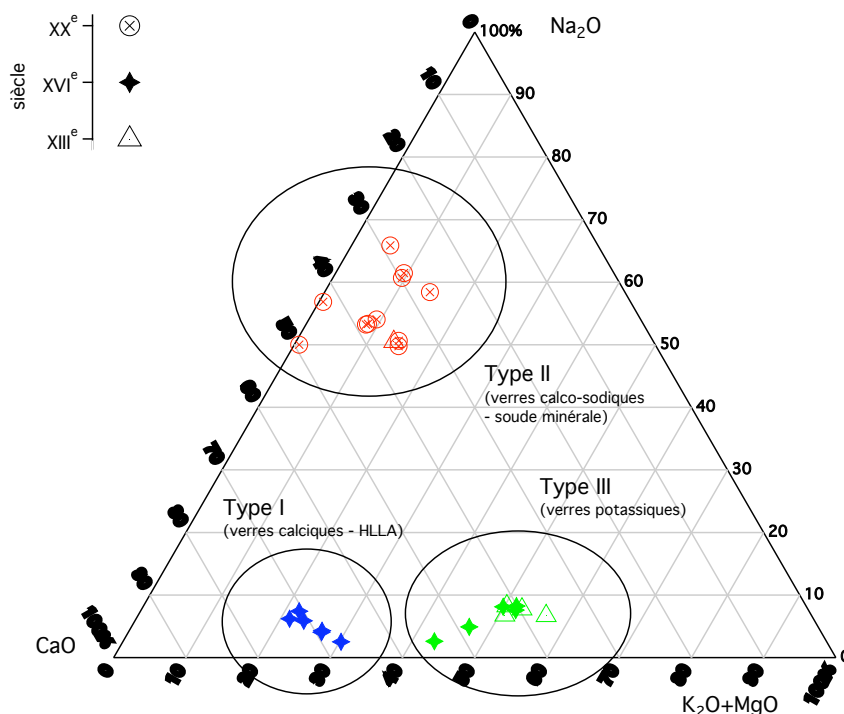


FIGURE 6.2 – Diagramme ternaire représentant les compositions molaires en éléments majeurs (Na, K+Mg, Ca) des verres des trois corpus. Nous distinguons les trois principales familles de compositions de verres : type I (calcique : HLLA), type II (sodo-calcique), type III (potasso-calcique).

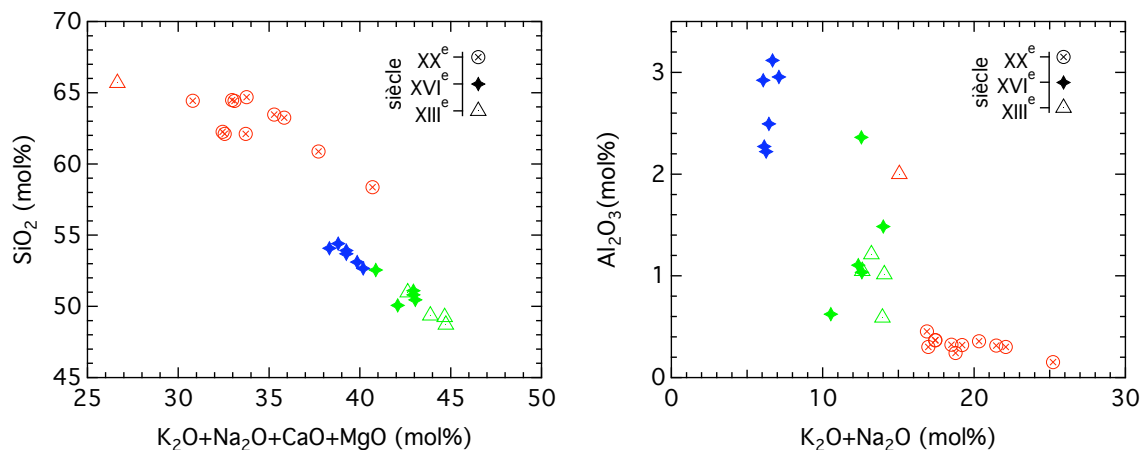


FIGURE 6.3 – (gauche) Évolution du taux de silice des verres en fonction de la part totale d'oxydes de cations modificateurs de réseau. (droite) Concentration molaire d'oxyde d'aluminium en fonction de la concentration totale en alcalins. La couleur des marqueurs indique le type de matrice en référence au diagramme ternaire de la figure 8.4 (type I (calcique) : bleu, type II (sodique) : rouge, type III (potassique) : vert).

des verres anciens, nous observons aussi une forte influence du type de composition chimique sur la signature optique du Co^{2+} . Nous pouvons donc envisager d'utiliser la signature optique du Co^{2+} comme indicateur de la composition du verre. Cet effet a été utilisé par Ceglia et al. pour pouvoir déterminer le type de composition des verres anciens [Ceglia *et al.*, 2012]. Nous allons voir dans la section suivante comment la composition complexe du verre modifie la signature optique du Co^{2+} . Nous verrons ensuite dans quelle mesure il est possible d'utiliser réciproquement la signature optique du Co^{2+} pour obtenir des informations sur la composition de la matrice vitreuse.

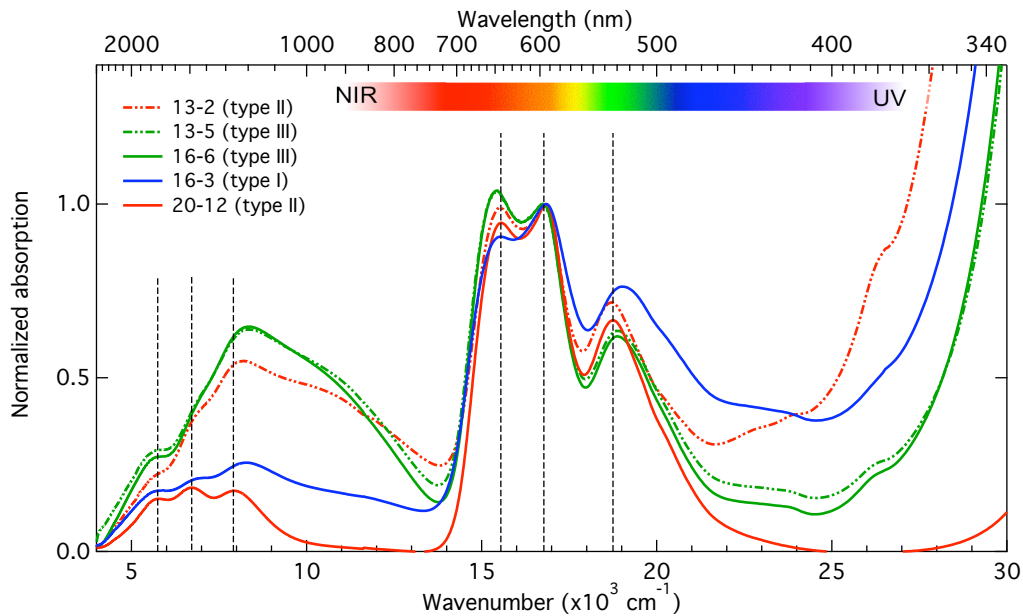


FIGURE 6.4 – Spectres d'absorption optique normalisés entre 4000 cm^{-1} et $16\,800\text{ cm}^{-1}$ de différents types de verre et époques. Les lignes verticales sont dessinées comme guide visuel pour comparer la position des bandes d'absorption du Co^{2+} . La couleur des courbes correspond au type de verre tel que défini en amont de ce chapitre.

6.2.2 Relation composition-propriétés optiques dans les verres anciens

Sur la figure 6.5 (haut) et (milieu), la composition en différents composants majeurs est représentée en fonction de la position en énergie de la troisième bande du triplet de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ de Co^{2+} . Nous observons que le décalage de

cette bande vers les hautes énergies est associé à une diminution du taux d'alcalins total, une augmentation du taux de Al_2O_3 et une augmentation du taux de CaO . Seule la composition en MgO ne présente pas d'évolution monotone. Nous pouvons donc distinguer les trois groupes de composition : le type I (calcique) correspond à une position de bande comprise entre $18\,980\text{ cm}^{-1}$ (527 nm) et $19\,180\text{ cm}^{-1}$ (521 nm), le type II (sodo-calcique) correspond à une position de bande comprise entre $18\,560\text{ cm}^{-1}$ (539 nm) et $18\,820\text{ cm}^{-1}$ (531 nm) et type III (potassique) se situe entre $18\,820\text{ cm}^{-1}$ (531 nm) et $18\,980\text{ cm}^{-1}$ (527 nm). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Ceglia et al. [Ceglia *et al.*, 2012] qui proposent de distinguer les compositions de type I et II par la position de la troisième bande de Co^{2+} à respectivement 526.5 nm ($19\,000\text{ cm}^{-1}$) et 535.5 nm ($18\,670\text{ cm}^{-1}$).

Soulignons immédiatement que la position intermédiaire (environ 18850 cm^{-1} -531 nm) pour le type III ne permet pas de le distinguer sans équivoque des deux autres types et nous invite à considérer un autre critère spectroscopique pour distinguer les compositions de verre.

Nous avons vu au chapitre précédent que la nature des cations modificateurs de réseau influençait les intensités relatives des bandes du triplet visible du Co^{2+} et cette sensibilité a été confirmée pour les verres anciens au paragraphe précédent.

Sur la figure 6.5 (bas), est représenté le ratio I_1/I_2 , entre l'intensité de la première bande du triplet visible et la deuxième, en fonction de la position en énergie de la troisième bande du triplet visible pour chaque échantillon des trois corpus. Les caractéristiques spectroscopiques des verres modèles du chapitre 5 sont également rapportées pour comparaison. Nous observons que le ratio entre les deux premières bandes est supérieur à 1 pour les verres de type I et II et inférieur à 1 pour les verres de type III. Ceci est en accord avec le ratio calculé pour les verres modèles. La présence majoritaire de potassium semble donc se caractériser par la relation $I_1 < I_2$.

Nous observons de plus que les caractéristiques spectroscopiques du Co^{2+} dans les verres de type II (sodo-calcique) sont en accord avec celle du verre NaCa et que celles des verres de type I (calcique) sont en accord avec le verre de diopside. En revanche, la position en énergie de la troisième bande augmente quand nous passons du type II au type III pour les verres anciens, alors qu'elle diminue quand Na est remplacé par K dans les verres modèles. Cet effet est confirmé sur le triplet du proche infrarouge. Nous constatons que cette bande est beaucoup plus large dans les verres anciens

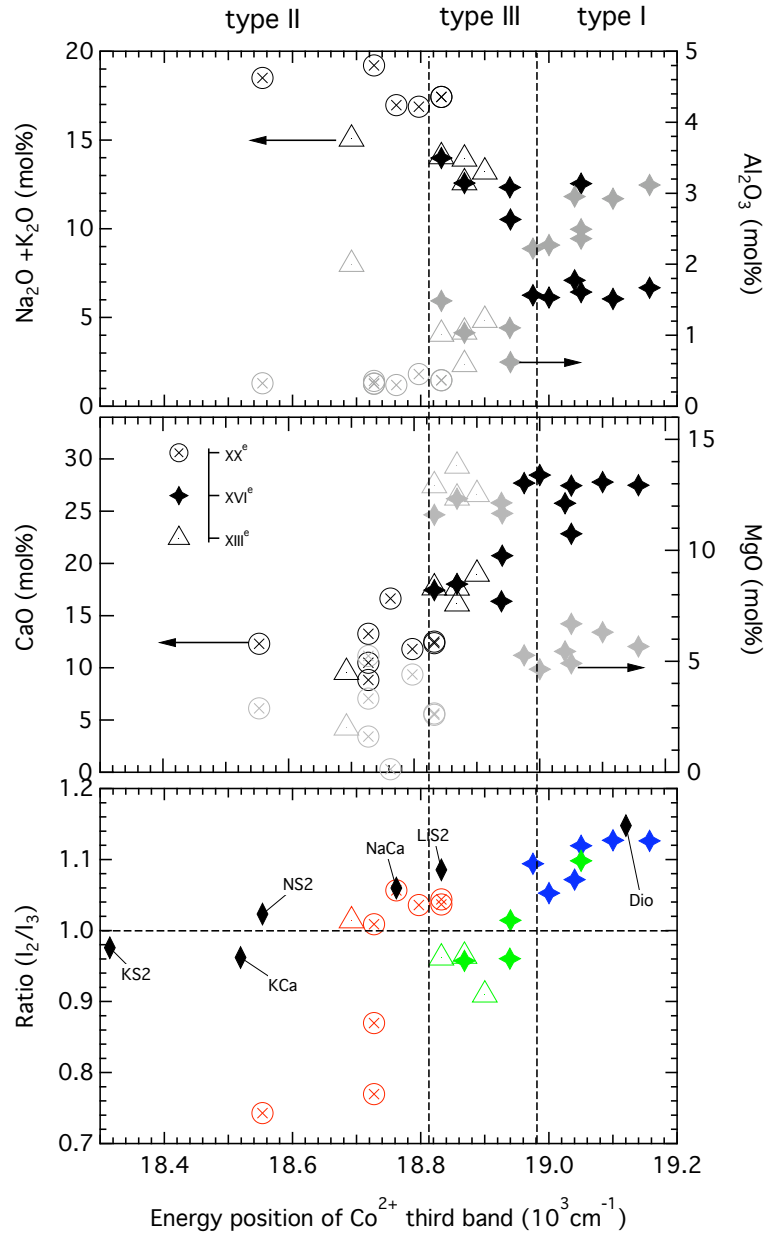


FIGURE 6.5 – (haut) Composition molaire totale en alcalins $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (noir, ordonnée de gauche) et en Al_2O_3 (gris, ordonnée de droite) en fonction de la position en énergie de la troisième bande du Co^{2+} . (milieu) Composition molaire en CaO (noir, ordonnée de gauche) et MgO (gris, ordonnée de droite) en fonction de la position de la troisième bande du Co^{2+} . (bas) Ratio entre l'intensité de la bande à $15\,500\text{ cm}^{-1}$ et la bande à $16\,800\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la position de la troisième bande. La forme des marqueurs indique l'époque des échantillons. La couleur indique le type de verre défini selon les critères de composition chimique : type I (HLLA, bleu), type II (sodique, rouge), type III (potassique, vert). Les résultats sont comparés à ceux des verres modèles (diamants noirs) de composition simplifiée étudiés au chapitre 5.

que dans les verres modèles. Ceci suggérerait que plusieurs contributions issues de différentes spéciations du Co^{2+} se superposent résultant en une bande large dont le maximum est décalé vers les hautes énergies. Je propose deux explications :

- soit un effet alcalin-mixte qui résulterait en la superposition d'une espèce Co^{2+} en environnement local type CaK et d'une espèce Co^{2+} en environnement type diopside (effet de Mg).
- soit l'effet de la présence d'éléments tels que Al qui résulterait en la superposition d'une espèce Co^{2+} en environnement local type CaK et d'une espèce Co^{2+} en environnement type albite (effet de Al).

Dans la mesure où les verres de type III se distinguent par un taux élevé de MgO et ne présentent pas de taux de Al_2O_3 très différent des verres de type II, la première hypothèse semble la plus plausible.

6.2.3 Conclusion

La position et les intensités relatives des bandes sont donc des marqueurs de la composition chimique des verres. Pour autant, ces différences sont faibles et quelques exceptions sont observées pour des compositions originales. La signature spectroscopique du Co^{2+} peut donc être considérée comme un indicateur du type de composition mais avec prudence. Parallèlement, la confrontation entre la signature spectroscopique du Co^{2+} et la composition chimique des verres a permis de mettre en évidence la contribution de plusieurs espèces Co^{2+} . Il semblerait que ce ne sont pas uniquement les alcalins qui « dirigent » la spéciation de l'élément de transition mais qu'il y ait plutôt une distribution inhomogène des cations imposant des environnements locaux différents pour Co^{2+} . La signature optique du Co^{2+} se présente donc comme révélatrice de la structure de la matrice vitreuse.

6.3 Analyse de la couleur bleue des verres

Sauf mention contraire, les spectres optiques des verres de vitraux ont été mesurés sur des verres bruts, non repolis, au travers des zones les plus dégagées de *grisaille* et les moins altérées. En effet, la couleur du verre est aussi influencée par l'état de surface du verre.

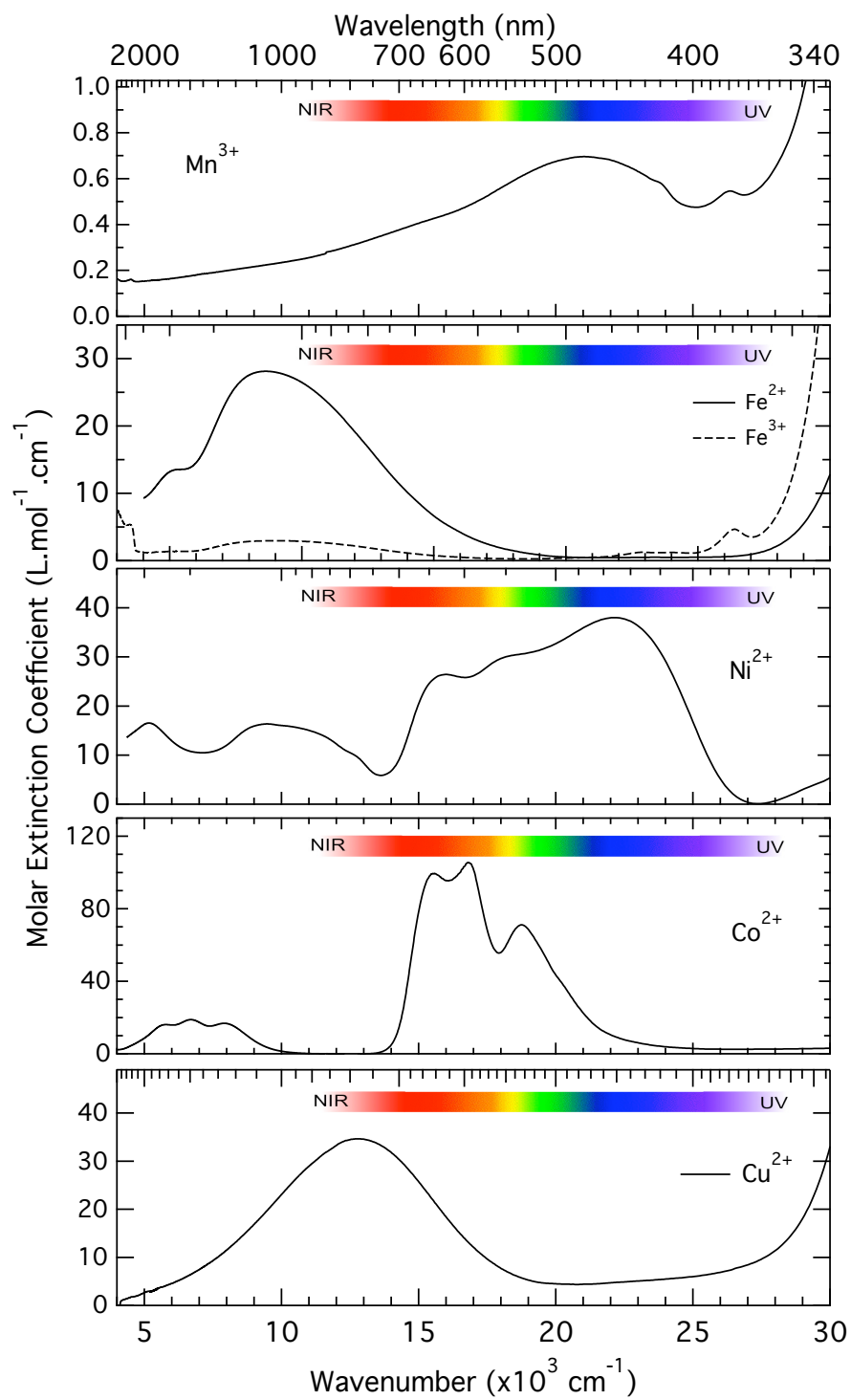


FIGURE 6.6 – Spectres optiques caractéristiques des différents éléments de transitions dans des verres de type sodocalcique.

6.3.1 Identification des colorants par spectroscopie optique

Les verres bleus employés pour la vitrerie contiennent de nombreux éléments de transition : Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn... Tous ces éléments, mis à part le zinc, fournissent des espèces colorantes. Mn et Fe sont les deux éléments de transition les plus importants dans les verres anciens. Leur concentration varie entre 0.62 wt% et 1.94 wt% pour MnO et entre 0.53 wt% et 1.31 wt% pour FeO. Les concentrations pour Co et Cu sont environ dix fois inférieures. Nous notons en général une très faible concentration pour Ni.

Signature spectroscopique optique des chromophores

La figure 6.6 présente les signatures spectroscopiques caractéristiques des différents ions de transition qui nous concernent dans ce chapitre, dans des matrices vitreuses sodocalciques :

- Cu^{2+} : la configuration électronique ($3d^9$) donne lieu à une large bande caractéristique centrée à $12\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{max} \sim 30\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- Cu^+ : incolore car il a pour configuration électronique ($3d^{10}$), aucune transition entre les niveaux $3d$ n'est possible.
- Co^{2+} : la signature optique a été grandement étudiée dans les chapitres précédents. La comparaison avec les autres éléments permet de souligner la forme singulière des deux triplets du Co^{2+} très bien définis ainsi que le coefficient d'extinction molaire beaucoup plus grand que pour les autres espèces colorantes justifiant le très fort pouvoir colorant de Co^{2+} ($\epsilon_{max} \sim 100\text{-}180\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les silicates alcalino-calciques, voir Chapitre précédent).
- Fe^{2+} : dans les verres sodocalciques, il est caractérisé par une large bande d'absorption centrée à $9\,000\text{-}10\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{max} \sim 28\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- Fe^{3+} : ($3d^5$) il ne donne lieu qu'à des transitions interdites de spin vers $15\,500$, $16\,800$, $20\,500$, $23\,000$, $24\,500$ et $26\,300\text{ cm}^{-1}$ et donc de faibles intensités ($\epsilon_{max} \sim 4\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- Mn^{2+} : ($3d^5$) comme Fe^{3+} , les bandes d'absorption sont légèrement décalées vers les basses énergies car la charge positive de l'ion Mn^{2+} est plus faible que pour Fe^{3+} résultant en un champ cristallin plus faible.
- Mn^{3+} : ($3d^4$), est caractérisé par une bande d'absorption asymétrique dont le maximum est situé vers $21\,000\text{ cm}^{-1}$ et d'intensité modérée ($\epsilon_{max} \sim 25\text{-}$

100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) [Möncke *et al.*, 2014].

- Ni²⁺ : (3d⁸) il donne naissance à une bande complexe relativement intense présentant un maximum vers 22 000 cm⁻¹ ($\epsilon_{max} \sim 40$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). La forme de la bande change nettement en fonction de la coordination du nickel qui est influencée par la composition du verre [Keppler, 1992, Galois & Calas, 1992, Terczynska-Madej *et al.*, 2010].

On soulignera que l'évaluation des coefficients d'extinction molaire des espèces Cu^{2+/3+}, Fe^{2+/3+} et Mn^{2+/3+} est délicate car nécessite d'évaluer la concentration de l'espèce redox. Par conséquent, les valeurs de coefficient d'extinction molaire sont données de manière approximative.

Le spectre de la lumière visible blanche est rappelé sur la figure 6.6 pour expliquer la couleur observée. Dans le cas du Co²⁺, la triple bande du domaine visible absorbe les longueurs d'ondes du rouge au vert résultant en une couleur bleue. La forme abrupte de cette bande induit une couleur très saturée comme nous avons déjà pu le voir au chapitre 4 avec les verres boratés. Fe²⁺ et Cu²⁺ donnent aussi une couleur bleue au verre. La coloration est due à la queue de la bande d'absorption centrée au début du proche infrarouge. Le décalage de la bande de Cu²⁺ vers les plus hautes énergies induit une couleur bleue plus pure que pour Fe²⁺. En ce qui concerne Mn³⁺ et Ni²⁺, ces deux chromophores ne donnent pas de couleur bleue au verre mais des couleurs marron aux verres sodiques.

Nous allons maintenant voir comment ces signatures spectroscopiques se superposent dans les verres de vitraux bleus.

Spectres optiques des verres bleus

La figure 6.7 présente les spectres d'absorption optique de deux verres aux couleurs a priori proches (bleu foncé) mais de compositions différentes : l'un ancien (n°16-6, 1.94 mm d'épaisseur), l'autre moderne (n°20-8, 2.70 mm d'épaisseur) (voir figure 6.1).

Nous reconnaissons sur les spectres la contribution du Co²⁺ commune aux deux échantillons. Les positions et les intensités relatives des bandes varient légèrement d'un verre à l'autre. Ceci résulte d'une part de la superposition avec les signatures optiques des autres chromophores mais aussi, comme nous le verrons dans la section 6.2, de l'influence du type de matrice vitreuse.

Sur le spectre de l'échantillon 16-6, nous observons la contribution importante de

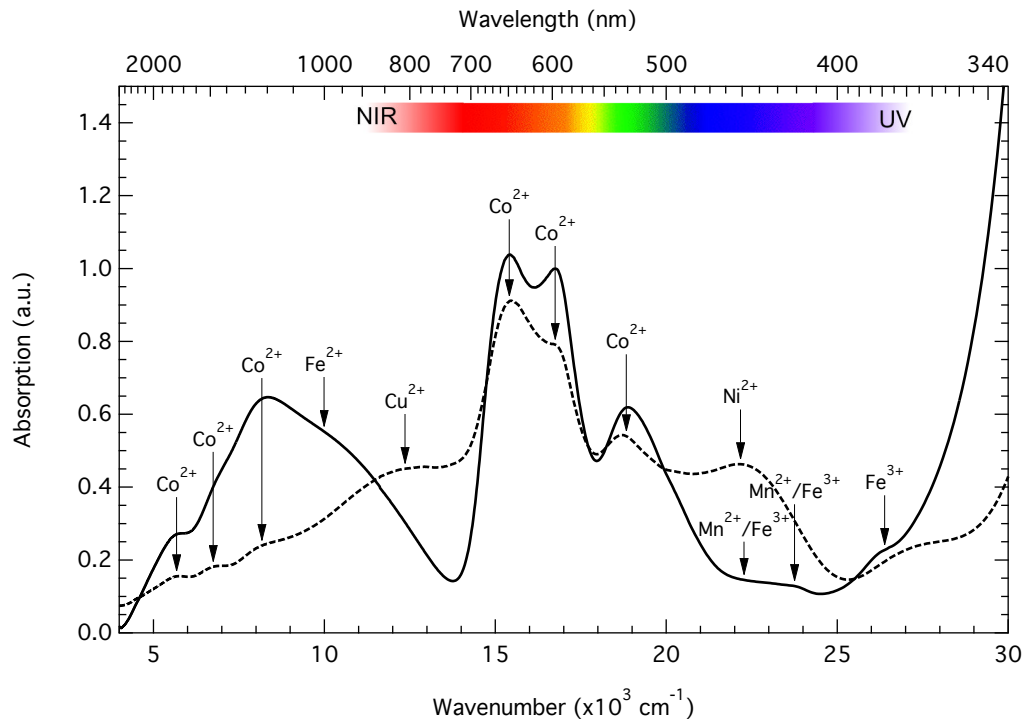


FIGURE 6.7 – Spectres d'absorption optique des verres 16-6 (trait plein) et 20-8 (trait pointillé). Les différentes contributions des chromophores sont indiquées par des flèches.

Fe^{2+} , maximale à $10\,000\text{ cm}^{-1}$, qui se superpose aux bandes du Co^{2+} . L'échantillon 20-8 présente la bande caractéristique du Cu^{2+} , maximale à $12\,000\text{ cm}^{-1}$ qui s'insère entre les deux triplets d'absorption du Co^{2+} . Nous observons aussi la contribution de Ni^{2+} présent en quantité relativement importante (0.2 mol%) dans l'échantillon 20-8 par rapport à l'échantillon 16-6 (0.04 mol%). En revanche, dans cette région du spectre, l'échantillon 16-6 présente des bandes correspondant aux transitions de Mn^{2+} et Fe^{3+} .

D'après la concentration en éléments et les valeurs de ϵ_{max} données plus haut, nous pouvons estimer les fractions molaires de chaque espèce redox (d'après la forme des bandes de chaque espèce présentée dans la figure 6.6, l'absorption du Co^{2+} à $10\,000\text{ cm}^{-1}$ et $12\,000\text{ cm}^{-1}$ semble raisonnablement négligeable ; nous pouvons de plus négliger la contribution de Cu^{2+} dans 16-6 et celle de Fe^{2+} dans 20-8). Nous obtenons :

- Échantillon n°16-6 : $25\pm 10\%$ de Fe^{2+} .
- Échantillon n°20-8 : $50\pm 10\%$ de Cu^{2+} .

Ainsi, les contributions de Cu^{2+} et Fe^{2+} au spectre optique ne correspondent qu'à une fraction du cuivre et du fer totaux respectivement. Nous en déduisons que les équilibres redox, en plus de seule valeur de concentration totale en ces éléments, vont jouer un rôle important dans le spectre optique et donc la couleur des verres. Nous reviendrons sur cet aspect en détail dans la section 6.4.

Malgré les couleurs proches de ces deux échantillons (bleu foncé), nous constatons donc que les spectres optiques sont très différents. Dans le verre 20-8, les contributions de Cu^{2+} et Ni^{2+} absorbent partiellement les rouges et les bleus respectivement, tandis que le verre 16-6 ne présente presque pas d'absorption pour ces longueurs d'onde. Nous devons donc s'attendre à des nuances de couleur bleue différentes. Afin de pouvoir rendre compte objectivement et quantitativement de l'influence des différents chromophores sur la nuance colorée, nous allons dans la section suivante, analyser la couleur des verres par colorimétrie.

6.3.2 Étude colorimétrique

Dans cette section, toutes les coordonnées colorimétriques présentées sont calculées à partir des spectres d'absorption optique l'aide du programme YoshiCoLoR en utilisant l'illuminant D65 et l'observateur CIE 1931 2°C.

Influence de l'état de surface du verre

L'absorption de la lumière par le verre ne résulte pas uniquement de l'absorption par les éléments colorants à l'intérieur du verre. Deux autres phénomènes viennent s'ajouter : la réflexion de la lumière sur les faces du verre et la diffusion de la lumière par les défauts. Le premier phénomène ne dépend que de l'indice de réfraction du verre. Nous pouvons estimer à partir des formules de Fresnel pour un indice de réfraction $n = 1.52$, un taux de réflexion de $R = 4.7 \%$, ce qui correspond à $\Delta A = 0.04 \text{ u.a.}$ C'est donc une contribution mineure à l'absorption totale mesurée dans ces verres.

Le deuxième phénomène résulte de l'existence de défauts à la surface (rayures, altérations, ...) ou à l'intérieur du verre (bulles, ...). Pour estimer l'effet sur la couleur de la diffusion par les défauts de surface, les coordonnées $L^*a^*b^*$ pour des échantillons bruts et polis sont comparées dans la figure 6.8. Nous constatons que la couleur subit une légère modification après le polissage : la luminosité (L^*) augmente ainsi que la saturation. Nous observons que l'effet est le plus fort pour l'échantillon 13-1 qui est à l'origine très assombri par un voile en surface du verre.

Influence de l'épaisseur de l'échantillon et de la concentration en chromophore

D'après la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.c$, épaisseur (l) et concentration (c) en chromophore influencent chacune linéairement l'absorption (A). Augmenter l'épaisseur est donc équivalent à augmenter la concentration en chromophore. Les deux courbes de la figure 6.9 (droite) montrent l'évolution des coordonnées $L^*a^*b^*$ quand l'épaisseur (ou la concentration) de verres principalement colorés par Co^{2+} et Cu^{2+} respectivement augmente. Nous constatons que l'évolution des coordonnées colorimétriques n'est quant à elle pas linéaire. D'autre part, il semble que dans le cas de Co^{2+} la nuance de couleur devient beaucoup plus saturée que dans le cas de Cu^{2+} . En effet, comme nous l'avons vu précédemment (section 6.3.1), les bandes d'absorption du Co^{2+} sont étroites et résultent en des coupures franches dans le spectre lumineux et donc à des couleurs relativement pures contrairement à Cu^{2+} qui donne une bande d'absorption plus large et par conséquent une couleur moins pure, c'est-à-dire, moins saturée.

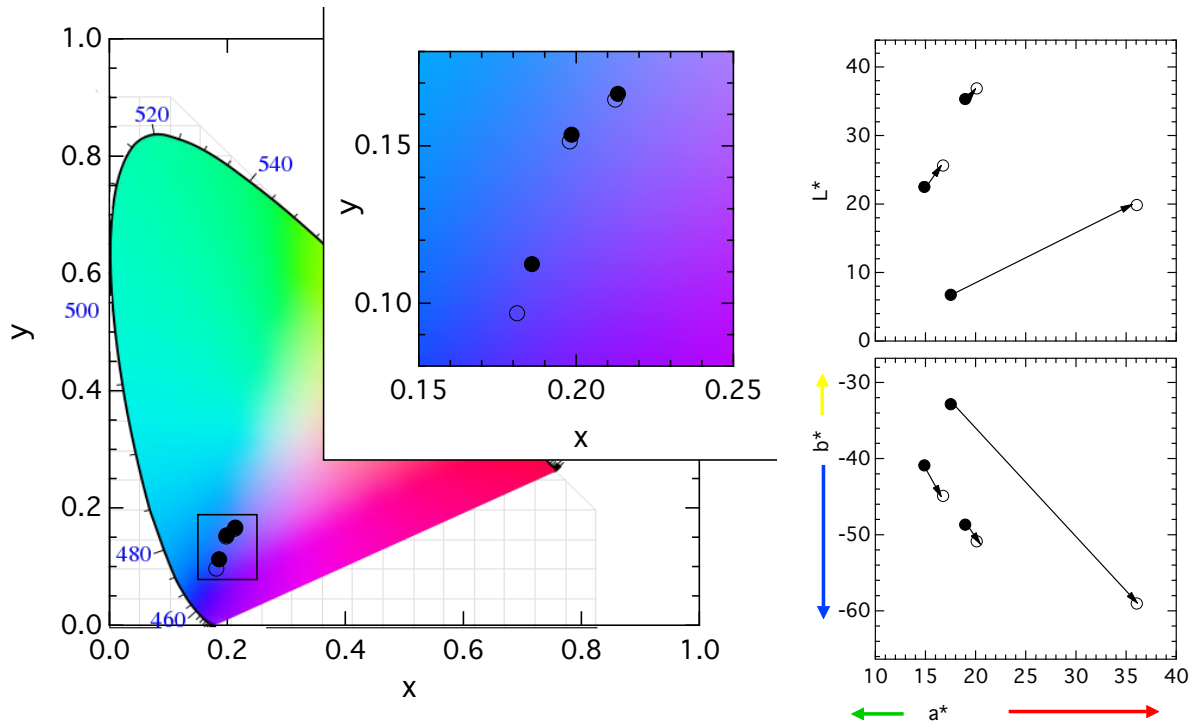


FIGURE 6.8 – Effet de l'état de surface sur les coordonnées CIE xyY (gauche) et $L^*a^*b^*$ (droite) ; cercle plein : verre original, cercle vide : verre poli.

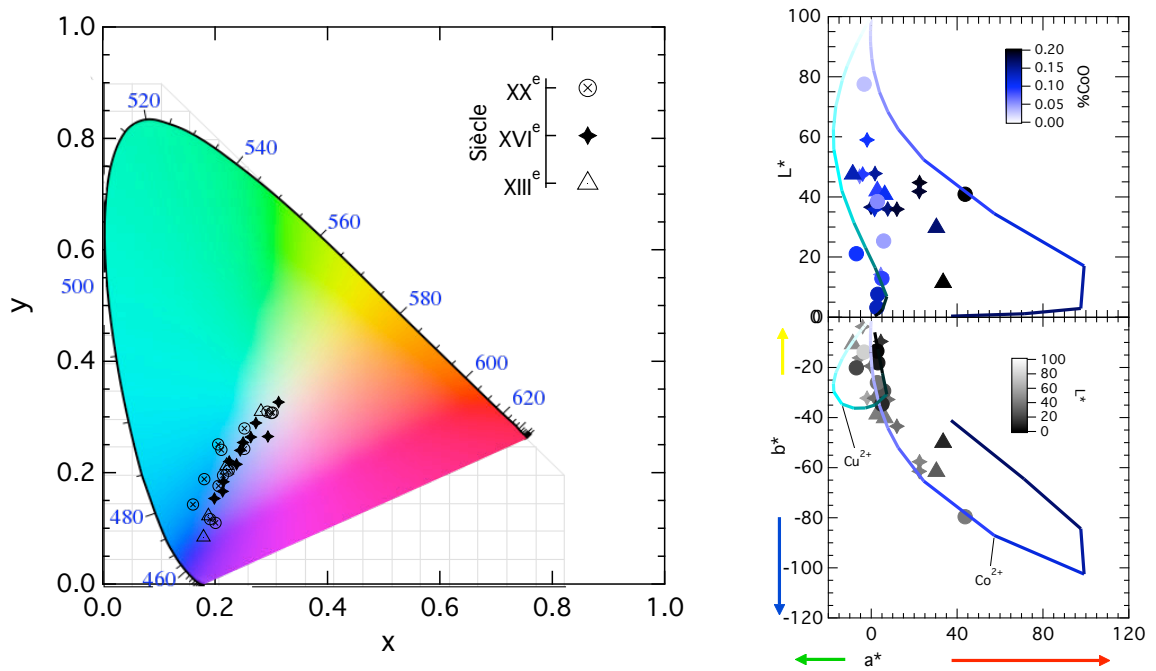


FIGURE 6.9 – Coordonnées CIE xyY dans le diagramme de chromaticité (gauche) et des coordonnées CIE $L^*a^*b^*$ (droite) pour chaque échantillon du corpus et de verres colorés principalement par Co^{2+} et Cu^{2+} (courbes) pour différentes valeurs de $l.c$ (voir texte). La couleur des marqueurs indique la concentration en CoO et la valeur de L^* .

Relation entre composition et couleur

Pour chaque échantillon, les coordonnées colorimétriques CIE xyY et $L^*a^*b^*$ sont calculées à partir des spectres d'absorption optique bruts. L'estimation de la couleur inclut tous les phénomènes présentés ci-avant : épaisseur du verre, concentration en colorants et diffusion par la surface. La figure 6.9 (gauche) présente la répartition des échantillons sur le diagramme de chromaticité. Nous observons que les échantillons sont distribués dans la zone des bleus selon un arc qui part du centre blanc du diagramme vers le coin inférieur gauche, couvrant une large gamme de saturation de la couleur. Seuls quatre verres modernes se distinguent en s'écartant vers le bleu-vert. Ainsi le corpus-20 présente une plus grande variabilité de couleurs que les corpus de verres anciens.

Sur la figure 6.9(droite), nous pouvons constater que les nuances de bleu des verres des trois corpus se rassemblent toutes dans le domaine de b^* négatif (bleu) et la coordonnée a^* varie entre -12 (vers de le vert) et +50 (vers le rouge) et couvrent une large gamme de L^* . D'autre part, il apparaît que les verres les plus riches en cobalt ne sont pas les plus foncés (L^* intermédiaire) mais qu'il s'agit des teintes les plus saturées (a^* et b^* grands en valeur absolue).

6.3.3 Conclusion

Cette section met en lumière l'importance des contributions des différents éléments de transitions chromophores dans la nuance de couleur finale. Co^{2+} , mais aussi fer et cuivre, sous leur forme divalente, contribuent fortement à la couleur bleue finale. Le cobalt, de part ses bandes d'absorption très intenses et étroites, impose la saturation de la couleur. Ni^{2+} et Mn^{3+} peuvent aussi avoir un impact sur le spectre optique mais leurs contributions sont faibles : en effet les concentrations en nickel dans les verres anciens sont faibles, et le manganèse semble être principalement sous la forme Mn^{2+} .

Cuivre et fer sont présents dans les verres mais peuvent se trouver sous différents degrés d'oxydation. Seuls Cu^{2+} et Fe^{2+} induisent une coloration bleue. Or l'équilibre redox de ces éléments dépend des conditions de fusion des verres (atmosphère et température) ainsi que des interactions redox entre ces espèces. Cependant, les contributions de Cu^{2+} et Fe^{2+} se superposent et il est donc difficile de les distinguer, rendant alors délicate toute estimation de redox pour ces deux éléments lorsqu'ils

sont tous deux présents en quantités importantes.

La spectroscopie XANES permet d'analyser la spéciation et en particulier le degré d'oxydation des éléments de transitions de manière chimio-sélective. La section suivante présente l'application de cette méthode à l'étude des chromophores des verres anciens.

6.4 État d'oxydation des espèces colorantes (Fe, Cu, Mn) : marqueurs des conditions de fabrication des verres

6.4.1 Comparaison avec les verres refondus

Nous avons vu dans la section précédente que les éléments Fe ou Cu peuvent être présents sous différents états d'oxydation qui n'ont pas les mêmes propriétés colorantes. Les conditions de fusion des verres (température et pression partielle d'oxygène) sont connues pour avoir une influence drastique sur l'équilibre redox des espèces en présence [Sellner *et al.*, 1979, Chopinet *et al.*, 2002, Biron & Chopinet, 2013].

Afin d'évaluer l'influence des conditions de fusion sur le redox des verres, nous avons procédé à la refusion de verres des corpus-13 et -16 à 1200°C pendant 2h à l'air. Les verres ont ensuite été recuits 2h à 400°C et laissés à refroidir dans le four après extinction de celui-ci. Les verres refondus ont été préalablement débarrassés des altérations et peintures présentes en surface pour ne pas modifier la composition chimique du verre.

La mesure des redox pour chacun des couples ne peut pas être faite par dosage chimique à cause des interférences qui se produiraient entre les différents couples redox en présence. Nous avons donc utilisé la spectroscopie XANES pour tirer parti de sa chimiosélectivité et pouvoir estimer les redox de chaque élément.

6.4.2 Analyse micro-XANES au seuil K des trois éléments Fe, Cu et Mn

Méthode expérimentale

L'état d'oxydation des espèces Mn, Fe et Cu a été étudié dans quatre verres anciens et re-fondus du corpus-13 par spectroscopie XANES en tirant avantage de la sélectivité chimique de cette technique. Les spectres ont été collectés sur la ligne 13-ID-E au synchrotron Advanced Photon Source (Chicago, Etats-Unis). Les spectres XANES ont été analysés en micro-faisceau avec un monochromateur Si(311), en fluorescence avec un détecteur 4 éléments. Le faisceau de rayons X était collimaté pour mesurer 100 μm de large et 10 μm de haut. Les énergies des différents seuils ont été calibrées grâce à des références (feuilles métalliques pour Fe, Cu et Co, et $MnCO_3$ pour Mn). La difficulté de ces mesures était due au flux de photons très intense qui induisait l'oxydation des éléments de transition. Afin de s'affranchir de cet effet, les spectres ont été mesurés en déplaçant horizontalement la zone d'analyse et en réalisant des acquisitions très courtes (0.5s/pt). Pour chaque échantillon et chaque seuil, quatre spectres ont été mesurés. Dans le cas du Fe, nous avons mesuré le spectre XANES sur un point en bordure de verre et un point au milieu de la tranche du verre, afin de tenter de mettre en évidence un gradient de redox au travers de l'épaisseur des verres. La mesure en bordure d'échantillon a été réalisée proche de la face où l'altération du verre semblait la plus limitée possible.

Résultats

La figure 6.10 présente les spectres XANES (moyenne de quatre spectres) aux seuils K de chacun des trois éléments et compare les verres avant et après re-fusion :

- seuil K de Fe : les échantillons originaux présentent un pré-seuil montrant la contribution de Fe^{2+} et Fe^{3+} [Wilke *et al.*, 2007]. Après re-fusion, nous constatons la disparition de la contribution du Fe^{2+} et l'augmentation du pic du Fe^{3+} . Nous observons simultanément le déplacement du seuil vers les hautes énergies. Ces modifications sont plus marquées pour les échantillons 4 et 5 que pour les échantillons 1 et 2. Pour les trois échantillons 13-1, -4 et -5 il n'est pas possible de faire de distinction entre le spectre mesuré en bordure et au milieu de l'échantillon. En revanche, nous constatons une très légère différence entre les deux spectres pour l'échantillon 13-2 suggérant que le fer est légèrement

plus oxydé en surface qu'au milieu du verre.

- seuil K de Cu : nous observons sur tous les spectres la présence d'un intense pré-seuil à 8984 eV caractéristique de Cu^+ [Farges *et al.*, 2006]. Après re-fusion, nous observons que l'intensité du pré-seuil de Cu^+ diminue fortement pour les échantillons 2 et 4 et diminue légèrement pour les échantillons 1 et 5. Nous distinguons de plus l'apparition du pré-seuil de très faible intensité de Cu^{2+} à 8978.5 eV (indiqué par une flèche sur la figure). Nous en déduisons que le cuivre est principalement présent dans les verres d'origine sous forme réduite Cu^+ . La re-fusion a provoqué l'oxydation partielle du Cu^+ en Cu^{2+} .
- seuil K de Mn : les spectres obtenus sont caractéristiques du Mn^{2+} [Chalmin *et al.*, 2009]. Pré-seuil et XANES montrent seulement une très faible d'évolution vers l'oxydation avec la re-fusion, sauf pour l'échantillon 2 qui montre un changement plus marqué.

Nous observons que pour les trois seuils K , les spectres XANES de l'échantillon 13-2 présentent des formes différentes des autres verres. Ceci peut être attribué à la différence de composition des matrices vitreuses : en effet, l'échantillon 13-2 est de type II (sodo-calcique) tandis que les autres verres sont de type III (potasso-calcique).

Interprétations

Les résultats de spectroscopie XANES montrent que les éléments Fe, Cu et Mn sont majoritairement présents à l'état réduit dans les verres originaux. Le processus de re-fusion induit une oxydation des éléments Fe (oxydation importante), Cu (oxydation légère) et Mn (oxydation très faible).

Une évaluation précise des valeurs de redox pour chacun de ces éléments nécessiterait la comparaison avec une gamme de verres étalons qui auraient une composition chimique proche des verres étudiés (potasso-calcique et sodo-calcique). Néanmoins, en l'absence de tels étalons, nous pouvons estimer les valeurs de redox pour le fer et le cuivre d'après les données des spectres XANES. Pour le fer, nous prendrons la position en énergie du seuil à mi-seuil, et pour le cuivre, nous considérerons l'intensité du pré-seuil à 8984 eV après soustraction de l'absorption due au seuil pour estimer la proportion de Cu^+ . En référence, nous utiliserons un verre sodo-calcique contenant du fer réduit à 95% (résultat de l'analyse chimique) et un verre sodo-calcique contenant du cuivre réduit à 50% (estimation d'après le spectre optique).

Cette méthode suppose que les signatures spectroscopiques des espèces en question sont identiques quelque soit la composition chimique de la matrice vitreuse. Ce n'est bien entendu en réalité pas exactement le cas, mais nous ferons cette hypothèse en première approximation.

Nous obtenons les résultats donnés dans le tableau 6.1. Les pourcentages d'espèces réduites sont estimés avec une précision de plus ou moins 10 points. Pour chaque échantillon et chaque espèce, nous pouvons constater la diminution de la proportion d'espèce réduite sauf dans le cas du cuivre dans l'échantillon 13-1.

TABLE 6.1 – Composition et estimation des proportions d'espèces réduites pour les couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$.

		Verres							
		13-1		13-2		13-4		13-5	
Seuil		original	re-fondu	original	re-fondu	original	re-fondu	original	re-fondu
Fe	$\sum \text{Fe}_{tot}$ (mol%)	1.079		1.154		0.681		0.967	
	E_0 (eV)*	7121	7121.5	7122	7122.6	7121	7122.4	7119.8	7121.8
	% Fe^{2+}	60	40	25	5	60	10	80	25
Cu	$\sum \text{Cu}_{tot}$ (mol%)	0.262		0.183		0.073		0.059	
	A (u.a.)	0.89	0.875	0.72	0.35	0.83	0.45	0.84	0.75
	% Cu^+	99	97	80	40	93	50	94	84

*Position à mi-seuil (0.5 u.a.)

Conclusion

La re-fusion des verres anciens semblent donc entrainer l'oxydation des espèces Fe et Cu. Par conséquent nous pouvons en déduire que les conditions de la première fusion des verres étaient plus réductrices que les conditions 1200°C/air. Dans la mesure où des températures supérieures à 1200°C étaient peu envisageables pour les fours anciens, nous pouvons en déduire que l'atmosphère des fours anciens était plus réductrice.

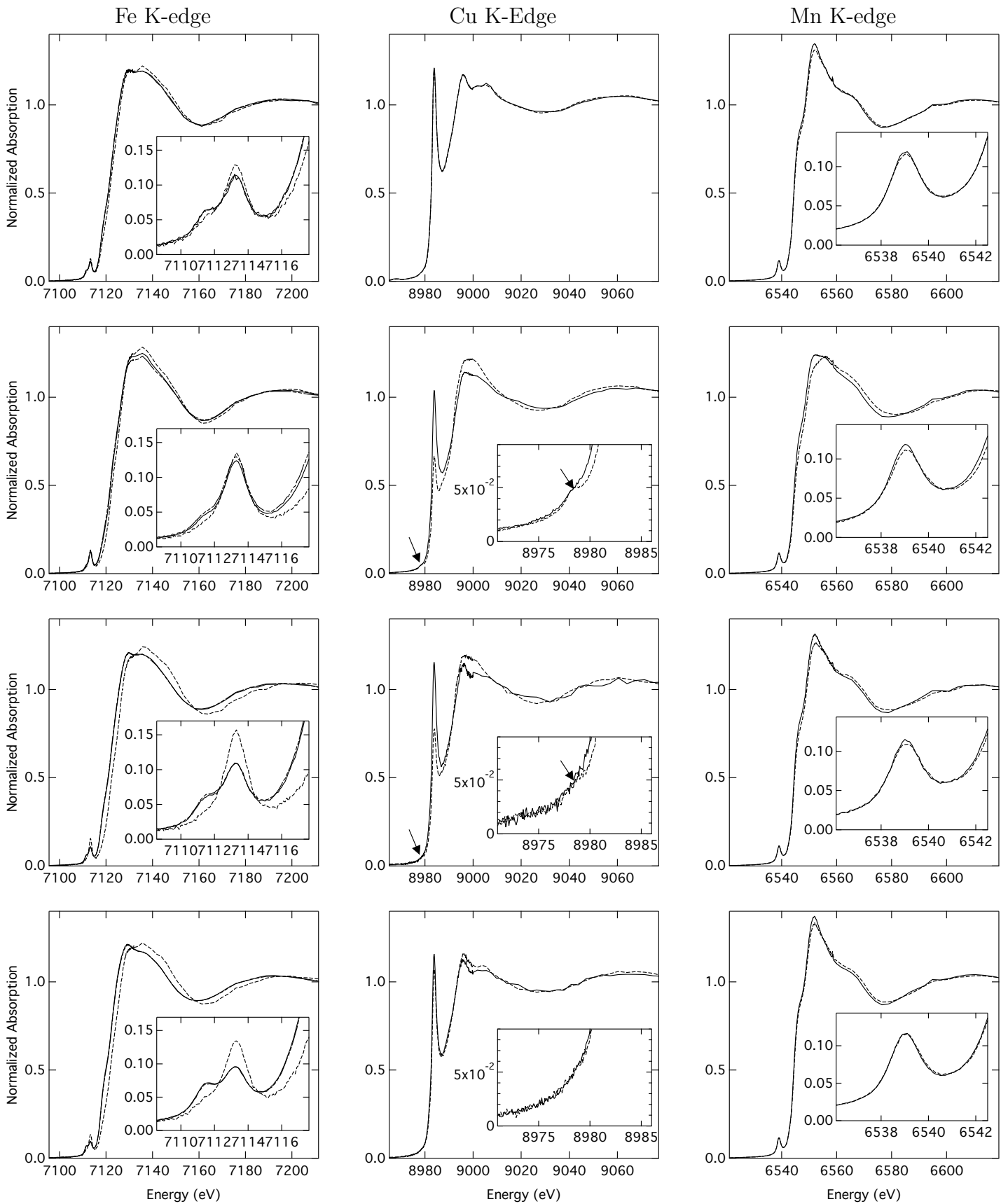


FIGURE 6.10 – Spectres XANES (inserts : agrandissement sur la région du pré-seuil) aux seuils K du fer, manganèse et cuivre des verres de vitraux originaux (trait plein) et refondus (trait pointillé). De haut en bas : échantillons du corpus-13 n° 1, 2, 4 et 5. Pour le seuil du fer, sont représentés les XANES mesurés au bord de l'échantillon (trait plein) et au milieu de l'échantillon (trait plein-pointillé)

6.4.3 Influence de la re-fusion sur la couleur

Méthode expérimentale

Les verres avant et après re-fusion ne présentent pas de différence de couleur notable à l'œil nu. Or d'après les résultats de l'analyse XANES, nous pouvons prédire une influence sur le spectre optique des verres. L'effet de la re-fusion sur la couleur des verres est donc analysé par spectroscopie optique. Pour chaque échantillon, un morceau de verre d'origine et un morceau de verre refondu ont été préparés en lame de verre polie sur les deux faces.

Résultats

Les spectres optiques normalisés par l'épaisseur de l'échantillon sont présentés dans la figure 6.11. Les spectres sont alignés par rapport à leur absorption à 4000 cm^{-1} . La différence entre le spectre de l'échantillon d'origine et celui de l'échantillon refondu est aussi présentée.

On observe d'importantes variations entre les spectres avant et après re-fusion. La bande d'absorption du Co^{2+} reste inchangée pour les échantillons 13-1 et 13-5. Elle apparaît modifiée dans les spectres des verres 13-2 et 13-4 à cause d'un important fond de diffusion comme le montre le spectre différence. En effet, si la concentration ou la spéciation en Co^{2+} était différente nous observerions la contribution des bandes du Co^{2+} dans le spectre différence. Dans les quatre cas, nous constatons qu'il y a disparition d'une large bande dont le maximum se situe vers 9000 cm^{-1} . Sans doute, s'agit-il de la bande d'absorption du Fe^{2+} . L'annulation du spectre différence vers $13\ 000$ ou $15\ 000\text{ cm}^{-1}$ suggère qu'une autre contribution se superpose et se soustrait à celle du Fe^{2+} . Dans cette région du spectre, nous pouvons supposer qu'il s'agit de la bande d'absorption du Cu^{2+} . L'augmentation de la bande du Cu^{2+} semble être la plus importante pour l'échantillon 13-2. Parallèlement, nous observons l'augmentation de l'absorption à haute énergie avec l'augmentation de la bande de transfert de charge et d'un pic à $26\ 500\text{ cm}^{-1}$ que l'on attribue au Fe^{3+} .

Interprétation

L'évolution des spectres optiques des verres avant et après re-fusion des verres révèle pour les quatre échantillons la disparition de la bande du Fe^{2+} au profit de l'augmentation des bandes du Fe^{3+} et de la bande de transfert de charge et suggère aussi l'augmentation de la bande du Cu^{2+} . Ces résultats sont tout à fait en accord avec les résultats de l'étude XANES et confirment le déplacement de l'équilibre redox vers l'oxydation lors du processus de re-fusion des verres.

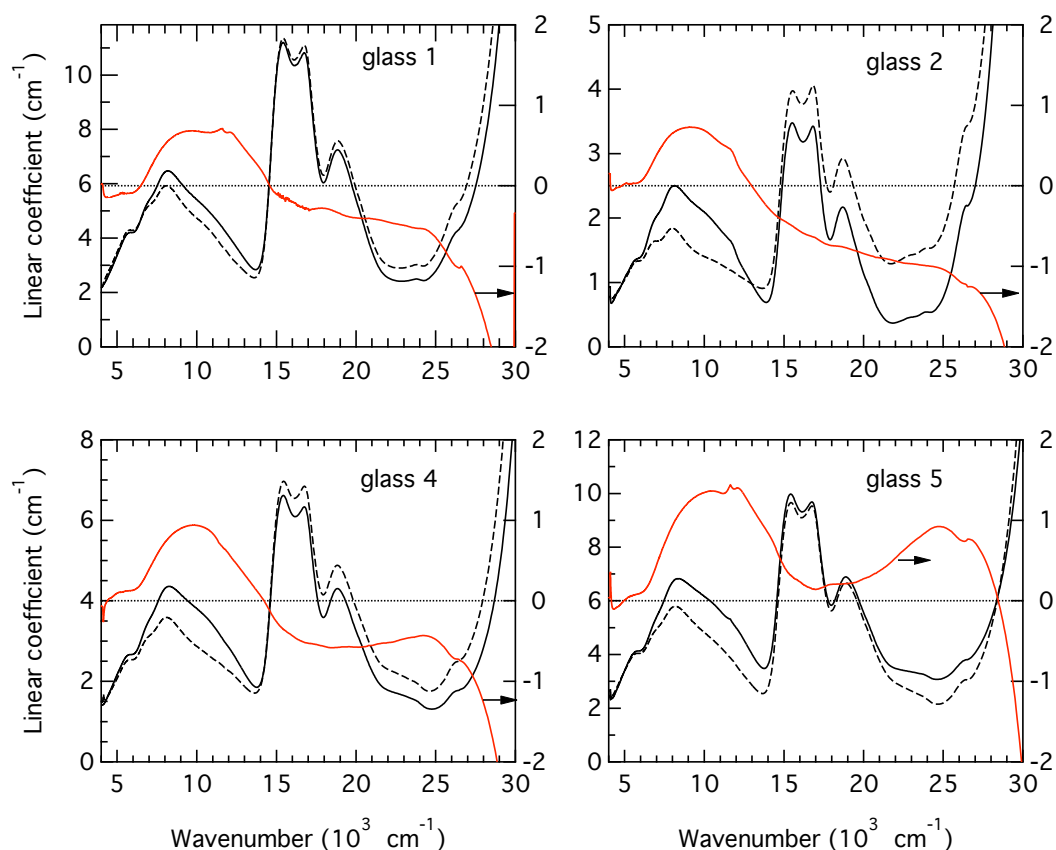


FIGURE 6.11 – Spectres optiques (normalisés à l'épaisseur) des verres de vitraux originaux (trait plein) et refondus (trait pointillé) du corpus-13 n° 1, 2, 4 et 5. Les spectres différence (trait plein rouge, ordonnée de droite) révèlent la conversion de Fe^{2+} en Fe^{3+} .

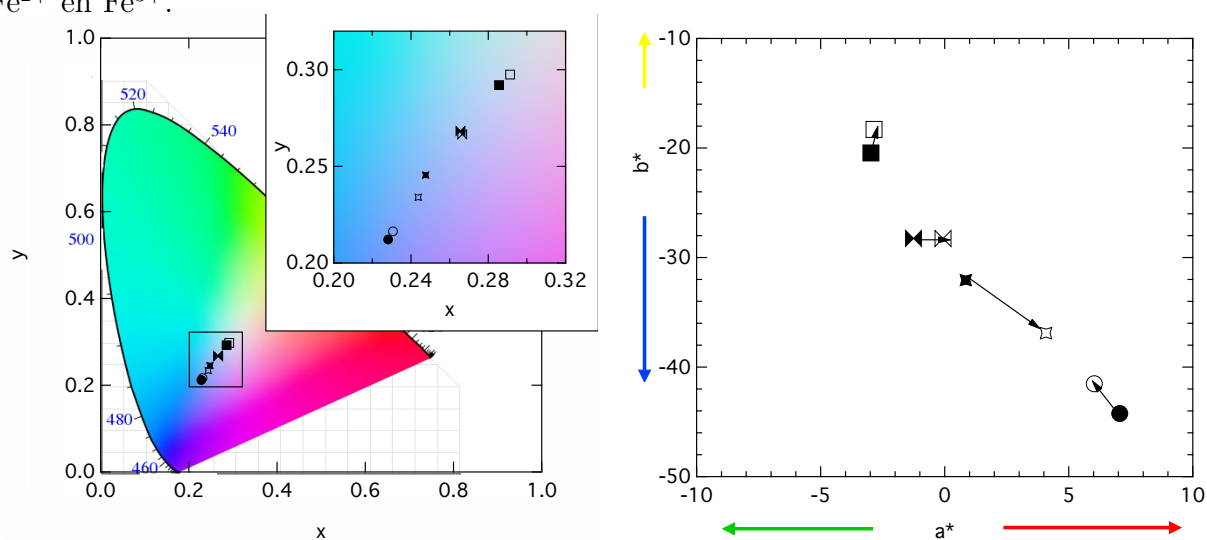


FIGURE 6.12 – Coordonnées CIE xyY (gauche) et $L^*a^*b^*$ (droite) pour chaque échantillon du corpus-13 (13-1 : \circ et \square , 13-2 : \square , 13-4 : \bowtie , 13-5 : \boxtimes), avant (marqueur plein) et après (marqueur vide) re-fusion. Les coordonnées sont calculées pour des verres d'épaisseur 1mm.

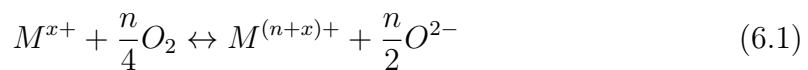
Les coordonnées colorimétriques de chaque verre sont calculées à partir des spectres des verres polis et pour une épaisseur normalisée à 1 mm. Les coordonnées CIE xyY et $L^*a^*b^*$ sont représentées sur les figures 6.12 respectivement à gauche et à droite. Nous constatons que les couleurs sont très proches et difficilement distinguables sur le diagramme de chromaticité, montrant que l'influence sur la couleur est faible. Nous observons néanmoins sur la figure 6.12 (gauche), que les points (sauf l'échantillon 13-5) se décalent vers le centre du diagramme (point blanc). De même, nous constatons sur la figure 6.12 (droite) que les valeurs de a^* et b^* tendent vers 0 après re-fusion (sauf pour le verre 13-5). Ceci traduit donc une légère diminution de la saturation des couleurs, que nous pouvons attribuer à l'augmentation de l'absorption due à Fe^{3+} et au transfert de charge.

Conclusion

L'analyse colorimétrique des verres avant et après re-fusion montre que les modifications de spéciation des éléments Fe et Cu influencent le spectre d'absorption optique mais n'altèrent que faiblement la couleur observée.

6.4.4 Discussion : relation entre chimie du verre et équilibre redox

Dans le travail présenté dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'état d'oxydo-réduction des espèces Fe, Cu et Mn dans les verres bleus. Nous avons mis en évidence par spectroscopie XANES en comparant des échantillons avant et après re-fusion à l'air que l'équilibre redox de ces trois éléments est décalé vers l'état réduit dans les verres d'origine. La re-fusion déplace l'équilibre vers la droite. Nous pouvons décrire cet équilibre par l'équation suivante :



à laquelle est associée la constante de réaction :

$$K_M = \frac{a(M^{(n+x)+})}{a(M^{x+})} \frac{a(O^{2-})^{n/2}}{f_{O_2}^{n/4}} \quad (6.2)$$

Dans cette expression, l'activité de l'ion oxygène $a(O^{2-})$ dans le verre décrit l'influence de la matrice vitreuse mais ne peut être assimilée à la concentration en ions. Nous en déduisons donc qu'à fugacité constante, l'état d'oxydo-réduction du couple $M^{x+}/M^{(n+x)+}$ varie en fonction de la composition chimique du verre. Il est très difficile de déterminer les activités dans les verres. Cependant plusieurs travaux ont

permis de montrer que l'activité $a(O^{2-})$ augmentait avec la concentration en alcalins, i.e. avec la dépolymérisation du réseau vitreux [Chopinnet *et al.*, 2002]. Ainsi, plus la concentration en silice est basse plus le verre est oxydé.

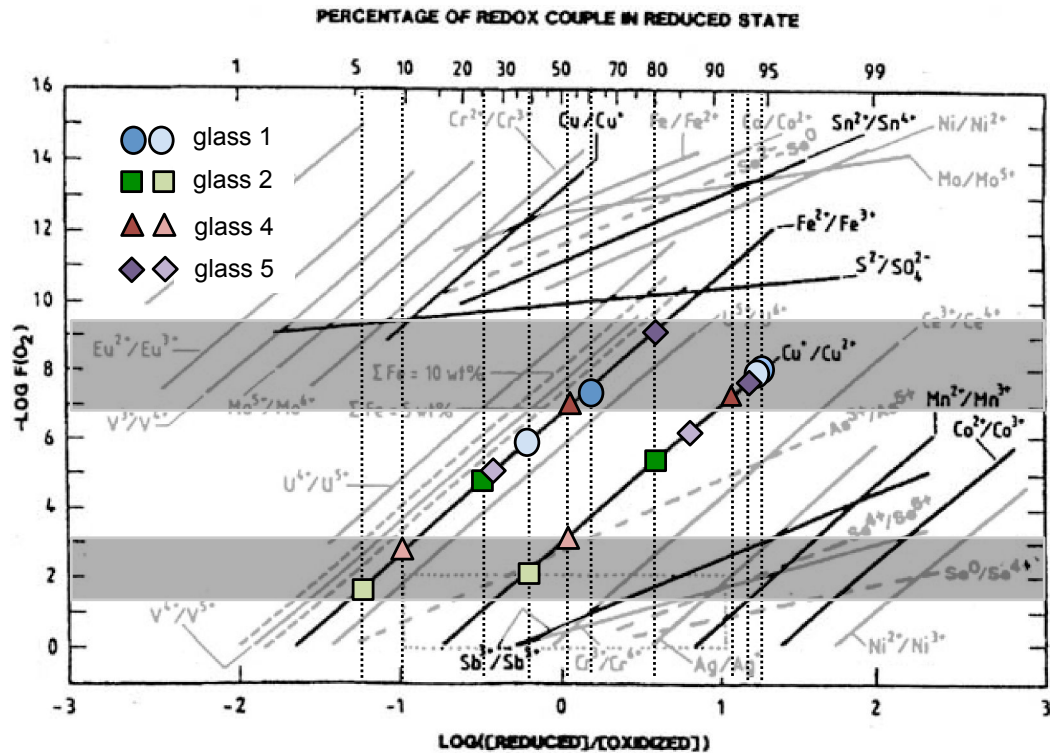


FIGURE 6.13 – Couples redox en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1150°C (adapté de [Chopinnet *et al.*, 2002]). Les valeurs des redox pour Fe et Cu sont reportées pour chacun des quatre verres : original (marqueur foncé) et re-fondu (marqueur clair).

Comme cela a été montré pour des mélanges Fe/Mn [Sellner *et al.*, 1979], les équilibres redox de ces éléments interfèrent entre eux. Les interactions entre couples redox sont habituellement décrites par les diagrammes d'Ellingham. Cependant ces diagrammes sont définis pour des oxydes purs (activité égale à 1). Dans le cas des verres, la situation est plus complexe mais de nombreux travaux ont permis d'établir des échelles d'oxydo-réduction. C'est notamment le cas des travaux de Schreiber et al. sur le verre de stockage de déchets nucléaires SRL131 (borosilicate de sodium) à 1150°C. Les résultats obtenus pour cette composition de verre ont été validés par des études postérieures sur d'autres types de composition de verre. Par conséquent, nous pouvons les considérer comme un bon indicateur du comportement des couples redox dans les verres de notre étude. La figure 6.13 présente les résultats de l'étude de Schreiber : évolution des couples redox en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1150°C. D'après ce que nous avons vu ci-dessus, nous pouvons supposer que pour

une température supérieure, toutes les courbes sont décalées vers la droite. De même pour une composition de verre plus oxydante, ces courbes se décaleront vers la gauche.

Dans notre cas, les trois éléments au moins pouvant interférer sont Fe, Cu et Mn. Le couple redox du $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ se trouve entre celui du $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ et celui du $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$. Cet ordre prédit que le fer s'oxyde en premier, puis le cuivre et enfin le manganèse. Les valeurs estimées des proportions d'espèce réduite pour Fe et Cu sont reportées sur la figure 6.13.

Considérons tout d'abord, les trois échantillons de type III. Nous constatons que pour les verres 13-1 et 13-4, les redox de Fe et Cu sont en accord avec les prédictions du diagramme et correspondent à une pression partielle d'oxygène de 10^{-7} - 10^{-8} bar. Dans le cas du verre 13-5, le fer semble plus réduit que ce que prévoit l'état d'oxydation du cuivre, mais cette variation reste acceptable dans la barre d'erreur considérée. Après re-fusion, nous observons sur le diagramme la nette oxydation du verre 13-4 correspondant à une pression partielle d'oxygène de 10^{-2} - 10^{-3} bar. En revanche, pour les verres 13-1 et 13-5, les verres sont beaucoup moins oxydés.

Parmi les verres du corpus-13, nous avons étudié trois verres de type III et un verre de type II. Les trois verres potassiques présentent des taux de silice très voisins (voir tableau de composition en annexe B). En revanche, l'échantillon 13-2 (sodocalcique) est beaucoup plus riche en silice, ce verre devrait donc être plus réduit que les autres. Cependant, nous observons le contraire, ce verre était globalement plus oxydé que les autres. Deux explications sont alors possibles : le verre a pu être fabriqué à température plus basse ce qui aurait décalé l'équilibre redox vers les formes oxydées, ou bien la présence d'une autre espèce oxydante telle que l'antimoine Sb (0.3 mol%) peut être à l'origine d'une forte oxydation.

6.5 Conclusion

Ce chapitre présente l'étude approfondie de la coloration des verres anciens. Nous avons montré dans un premier temps le rôle des différents chromophores dans la couleur bleu : Co^{2+} est le colorant principal et Fe^{2+} et Cu^{2+} modulent la nuance en diminuant la saturation et la luminosité. Les domaines d'énergie caractéristique de chaque espèce absorbante sont résumés dans la figure 6.14.

La signature optique du Co^{2+} est très sensible et permet de sonder la matrice vitreuse. La spéciation du cobalt dans ces verres de composition complexe met en évidence la coexistence de différentes espèces de Co^{2+} qui seraient associées à des environnements chimiques différents selon la nature du cation présent. La signature

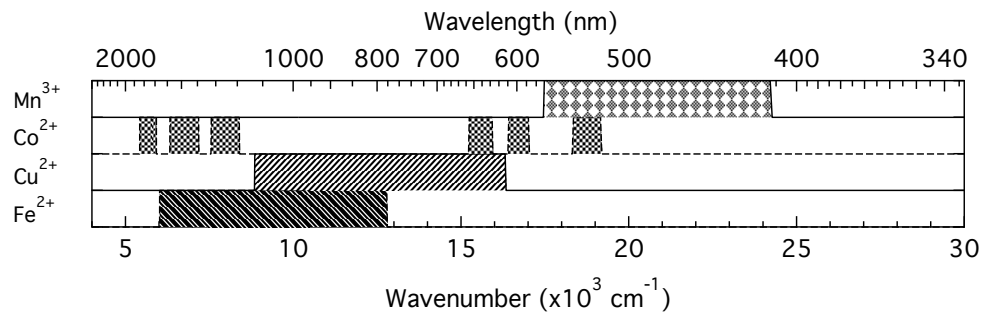


FIGURE 6.14 – Domaines d’absorption caractéristiques pour les chromophores Mn³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ et Fe²⁺.

spectroscopique du Co²⁺ peut être employée comme indicateur du type de composition des verres mais ces interprétations doivent être considérées avec prudence.

Dans le dernier temps de ce chapitre, nous avons exploré l’influence des conditions de fusion du verre sur la couleur. Il en résulte que les conditions de fusion influencent grandement la spéciation des éléments Fe et Cu (Mn se trouve toujours à l’état Mn²⁺) mais que le résultat en terme de coloration n’est pas visible à l’œil nu. De plus il apparaît que le cuivre est principalement présent à l’état Cu⁺ et par conséquent, sa contribution à la couleur bleu dans les verres anciens est faible par rapport à Fe²⁺. Cette étude du redox a néanmoins permis de mettre en évidence que les conditions de fabrication des verres étaient très certainement plus réductrices au Moyen Âge.

Ce chapitre ouvre ainsi la voie à l’emploi de la spectroscopie optique pour caractériser la couleur des vitraux mais aussi la spéciation des éléments colorants et en déduire des informations sur leurs conditions d’élaboration.

Troisième partie

Application à l'étude de la couleur bleue des vitraux du Moyen Âge

Histoire et physico-chimie de la couleur des vitraux du Moyen Âge

Ce chapitre a pour but de définir en détail le contexte de l'application des travaux sur la coloration des verres par le cobalt¹ à l'étude de verres bleus de vitraux du Moyen Âge. L'étude d'objets du patrimoine nécessite de les situer dans leur contexte historique. Sans pour autant prétendre au travail de l'historien, ce qui n'est pas l'ambition de cette thèse, ce chapitre vise à définir une méthodologie pour l'étude de la couleur des vitraux. C'est dans ce cadre que d'une part les techniques d'analyse et la connaissance des matériaux des physico-chimistes et d'autre part la connaissance de l'histoire de l'art des historiens et conservateurs seront employées de concert pour mieux comprendre la couleur des vitraux du Moyen Âge. Après avoir défini l'objet de l'application de cette thèse, le vitrail, nous nous attacherons à exposer le contexte historique et les problématiques transdisciplinaires qui en découlent. Le lecteur trouvera ensuite un résumé de la technique de fabrication du verre et des vitraux au Moyen Âge. Enfin, au travers d'une brève synthèse bibliographique, l'état de l'art des études scientifiques relatives au vitrail et en particulier à sa couleur sera présenté. Ceci nous permettra enfin d'envisager l'étude des vitraux selon une nouvelle méthodologie dont la mise en œuvre sera présentée dans les chapitres suivants.

7.1 Qu'est-ce qu'un vitrail ?

Le vitrail désigne les clôtures translucides et éventuellement ornées qui ferment les ouvertures des murs des édifices religieux ou civils. Un vitrail est composé des

1. Voir les deux premières parties de cette thèse.

pièces de verre colorées ou non, éventuellement peintes à la *grisaille*², assemblées et maintenues ensemble grâce à un réseau de pièces métalliques (entretoises) appelées plombs en référence au métal en lequel ils sont faits. Objet à la fois utile et œuvre d'art, le vitrail sert à clore une ouverture aux intempéries tout en laissant entrer la lumière. À ceci se rajoute la troisième fonction de support d'image, et en particulier de l'iconographie religieuse. Ces trois rôles vont guider l'évolution de l'art du vitrail au fil des siècles. Les mutations de l'architecture gothique aux cours des siècles ont notamment été un moteur dans l'évolution de l'art du vitrail [Lefèvre & Pallot-Frossard, 1998, p.]. En effet, entre les XII^e et XIV^e siècles où sont construites les grandes cathédrales gothiques françaises, la fenêtre prend une place de plus en plus importante dans l'architecture que les peintres verriers s'attacheront à remplir. Il en découle une évolution dans la gestion de la couleur des vitraux et de la transmission de la lumière par les peintres verriers.

7.2 La couleur des vitraux : enjeux historiques

7.2.1 La couleur dans l'art du vitrail au Moyen Âge

Couleur et lumière constituent deux parties spécifiques de l'art du vitrail : « Le vitrail peut-être considéré comme un art de la « couleur pure », celui dans lequel les problèmes de coloration tiennent une place incomparablement plus importante que dans les techniques de la peinture non translucide, au moins en ce qui concerne les XII^e et XIII^e siècles (...) » [Grodecki, 1957]. Si cette affirmation est assurément un peu provocatrice, la question n'en est pas moins fondamentale. L'historiographie des recherches relatives à la lumière et à la couleur dans le vitrail, bien que relativement peu fournie, a cependant beaucoup évolué depuis plusieurs décennies [Lautier & Kurmann-Schwarz, 2010, p. 325-326]. La question des rapports entre lumière, couleur et architecture s'était longtemps concentrée sur les liens structurels entre l'édifice et la baie vitrée, outils d'éclairage, ou cloison en soi filtrant la lumière. De cette façon, le vitrail était considéré comme un élément fondateur de l'architecture gothique et un élément moteur, ou au moins un marqueur des diverses mutations de celle-ci depuis la seconde moitié du XII^e siècle. Cette question a souvent été depuis abordée de façon moins globalisante en tenant compte de la spécificité de la fonction de chaque espace et des liens avec les autres éléments du décor. De nouvelles interprétations des textes médiévaux relatifs à la lumière et à la couleur, spéciale-

2. Peinture vitrifiable composée d'un fondant et d'oxydes métalliques. Sa couleur est souvent noire ou brune. Son aspect est plus ou moins opaque suivant la quantité de diluant ajouté dans le mélange (vinaigre, eau).

ment des écrits de l'abbé Suger de Saint-Denis (XII^e), soulignent que les artistes contemporains se soucient surtout de la valeur sacrée de la lumière dont l'origine dépasse le monde terrestre. La polychromie des édifices, à laquelle le vitrail participe de façon décisive est perçue comme une représentation de la Jérusalem céleste, la lumière colorée des vitraux, contribuant à transcender l'église médiévale et à lui donner tout son sens. Pour l'historien, la question des mutations de l'harmonie colorée se pose naturellement en lien avec de nombreux paramètres : les rapports formels et symboliques du vitrail avec l'architecture, les liens avec l'histoire de la peinture dont le vitrail relève directement, l'importance du contexte particulier qui a présidé à l'élaboration de chaque œuvre.

7.2.2 Enjeux technologiques

Un autre moteur des changements artistiques relève sans aucun doute des mutations technologiques. Louis Grodecki en a, en son temps, fait l'amorce d'une nouvelle approche en considérant que la connaissance de la composition chimique des verres employés, colorants et matière première, constitue le fondement et la preuve de l'approche historique de la question de la couleur. Ainsi, toute transformation, quelle qu'elle soit aurait-elle été rendue possible sans diverses mutations de la chimie du verre, ou sans les perfectionnements des techniques de fabrication ? Quels liens établir entre ces divers phénomènes ? Avant le XIV^e siècle, au temps où les sources sur l'histoire de la verrerie sont peu abondantes, l'observation des mutations de la coloration des vitraux peut-elle tenir lieu de révélateur de mutations technologiques ? Comme le souligne Michel Hérold, « mieux connaître les matériaux en usage chez les peintres verriers ne relève pas de la simple curiosité. Cela signifie être en mesure d'apprécier un aspect des nombreuses contraintes qui pèsent sur la naissance des œuvres et en saisir les conséquences possibles » [Hérold, 2005].

7.2.3 Ce que nous enseignent les textes anciens

Les textes anciens constituent une source rare et précieuse d'informations mais sont d'un usage complexe [Boulangier & Hérold, 2008, Lautier & Sandron, 2008]. L'étude de ces traités est un travail délicat qui nécessite une approche critique. Le contexte complexe de la rédaction, l'auteur, et le public auquel le texte est destiné, sont spécifiques à chacun de ces traités et doivent être analysés avec prudence.

Le rôle des traités dépasse de loin la simple transcription de recettes et de savoir-faire. Le plus ancien traité est celui du moine Théophile, *De diversis artibus schedula*, traité des divers arts, vers 1100. Les études récentes montrent dans quelle

mesure ce texte constitue avant tout une réflexion globale sur le rôle des arts dans une perspective chrétienne et monastique [Kurmann-Schwarz, 2008]. D'autres textes postérieures viennent ensuite s'ajouter :

- Heraclius, *De coloribus et artibus romanorum*, XII^e ou XIII^e siècle
- Jean d'Outremeuse, *Trésorier de philosophie naturelle des pierres précieuses*, XIV^e siècle. Il s'agit d'un travail de compilation mettant l'accent sur la technique. La partie concernant le vitrail se rapporte directement au traité du moine Théophile [Lecocq & Delande, 2008].
- Antoine de Pise, traité, 1400, [Lautier & Sandron, 2008].
- Zagan, XV^e siècle. Travail de compilation reprenant des passages de l'ouvrage de Théophile en décrivant les principales phases de l'élaboration du vitrail et y ajoutant de précieuses informations utiles à la compréhension de la technique du vitrail ancien [Lecocq & Delande, 2008].
- Agricola, *De re metallica*, 1530
- Neri, *Dell'arte Vetraria*, 1612

En ce qui concerne les verres bleus, ceux-ci apparaissent à part comme le suggère Suger dans son *De administratione* par le prix élevé de ces verres [Suger, 1867, p. 191-192]. On ne sait pas si la préciosité du verre bleu tient d'une origine géographique particulière, ou bien du prix du *saffre* avec lequel il est coloré ou encore si ce prix élevé ne résulte simplement pas de l'amalgame fait avec le saphir bleu (gemme) [Cannella, 2006, p.304-305]. La spécificité des verres bleus est aussi révélée par les analyses de composition des verres et l'identification de verres sodiques bleus sans équivalents dans les autres couleurs [Bettembourg, 1977, p. 8]. Cependant, il n'y a guère de texte ancien traitant particulièrement de leur fabrication, si ce n'est le fait que le bleu est obtenu par ajout de cobalt sous forme de *saffre* (voir 7.3.5).

L'étude de la composition des verres et de leur couleur s'avère donc une étape incontournable pour avancer dans notre connaissance de ce matériau à l'époque médiévale. Ainsi, Robert Halleux souligne la difficulté d'utilisation des textes de recettes et insiste sur le fait que « les recettes sont, par excellence, le champ de l'interdisciplinarité » [Halleux, 1991].

7.3 La fabrication des vitraux

Il faut distinguer deux acteurs aussi essentiels que différents dans le processus de fabrication des vitraux : le verrier qui fabrique le verre et le peintre verrier qui exécute le vitrail avec le verre. Nous allons maintenant décrire les étapes successives qui permettent, en partant des matières premières, de réaliser les vitraux qui ornent

nos édifices. Nous commencerons par les étapes qui sont du ressort du verrier puis nous décrirons les étapes de la réalisation du vitrail en lui-même.

7.3.1 Composition des verres au Moyen Âge

Au Moyen Âge en Europe Occidentale, le verre est fabriqué à partir de sable (source de silice) et de cendres de végétaux apportant les alcalins et alcalino-terreux qui jouent le rôle de fondant. Au par avant, le verre fabriqué au Moyen Orient était lui fait à partir de natron, source minérale de sodium. Les études archéologiques ont permis de révéler les grandes familles de composition des verres. Au Moyen Âge, entre le XII^e et le XVI^e siècle, on observe trois principales familles de composition chimique :

- Type I, verre « calcique » : s’agissant en réalité de compositions potasso-calciques très riches en calcium³.
- Type II, verre « sodique » : s’agissant en réalité de compositions sodo-calciques.
- Type III, verre « potassique » : verres en réalité potasso-calciques, riches en potassium.

La distinction entre les différentes catégories est faite selon des critères de ratio entre les concentrations des différents cations alcalins et alcalino-terreux comme l’illustre la figure 7.1. C’est au début du XIII^e siècle que se fait le passage au type potassique et HLLA

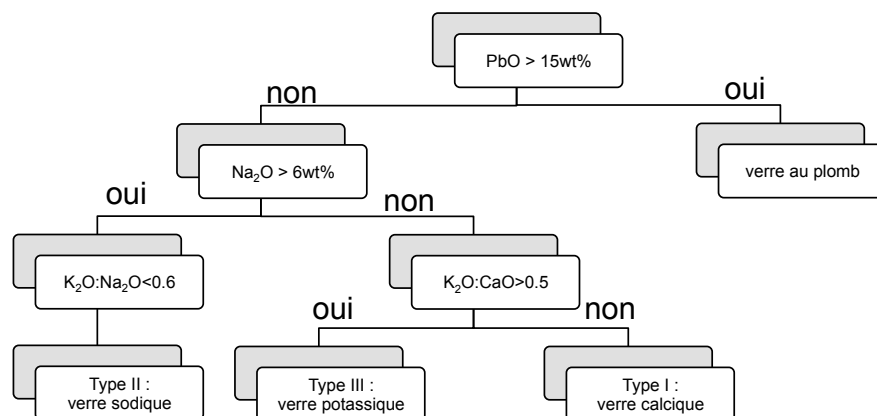


FIGURE 7.1 – Classification des différents types de verres anciens en fonction de la composition en éléments majeurs de la matrice. Adapté de [Schalm *et al.*, 2007].

3. Aussi désignés *HLLA* pour *high-lime-low-alkali*, employé dans la littérature anglophone.

7.3.2 Étapes de fabrication du verre

Le verre est obtenu par la fusion de sable et d'agents fondants source d'alcalins et d'alcalino-terreux qui permettent d'abaisser la température de fusion de la silice (1710°C) à 1240°C (pour un verre contenant 60% de silice). Au Moyen Âge, les verreries sont localisées à proximité des sources de matières premières et des sources d'énergie pour l'alimentation des fours. Le processus nécessite cinq étapes principales [Henderson, 2000, p. 38] :

1. Mélanges des matières premières
2. Frittage : fusion partielle des matières premières à 700°C-800°C.
3. Fusion du frit : 1100°C-1200°C permettant d'obtenir la fusion complète du verre.
4. Travail de mise en forme de la pâte de verre. Pour le verre plat, deux méthodes, illustrées par la figure 7.2 apparaissent avec le soufflage du verre :
 - Soufflage en cive ou plateau
 - Soufflage en manchon
5. Re-cuisson du verre pour relaxer les contraintes mécaniques dans l'objet final.

7.3.3 Les fours : données archéologiques

Structure des fours verriers au Moyen Âge

Les textes anciens tels que celui de Agricola (1530), nous permettent de reconstruire la structure des fours verriers. Les études archéologiques complètent ces traces écrites par l'étude des vestiges d'anciens fours verriers. La figure 7.3 illustre l'architecture des fours verriers tels qu'ils pouvaient probablement déjà être construits aux XII^e et XIII^e siècles. Les fours décrits par Agricola sont constitués de trois chambres : la première en bas pour le feu, au milieu les pots pour la fusion du verre et en haut la chambre de re-cuisson des verres. Parfois cette étape de re-cuisson semblait être faite dans un autre four. Les recherches archéologiques ont révélé un autre type de four présentant une structure en tunnel au milieu de laquelle se trouvait le feu et, de part et d'autre, les pots de fusion. Bien que quelques controverses existent quant à la température que pouvait effectivement atteindre un four verrier à bois, il est estimé que ces fours permettaient d'atteindre au moins 1100°C-1200°C [Henderson, 2000, p. 51-52].

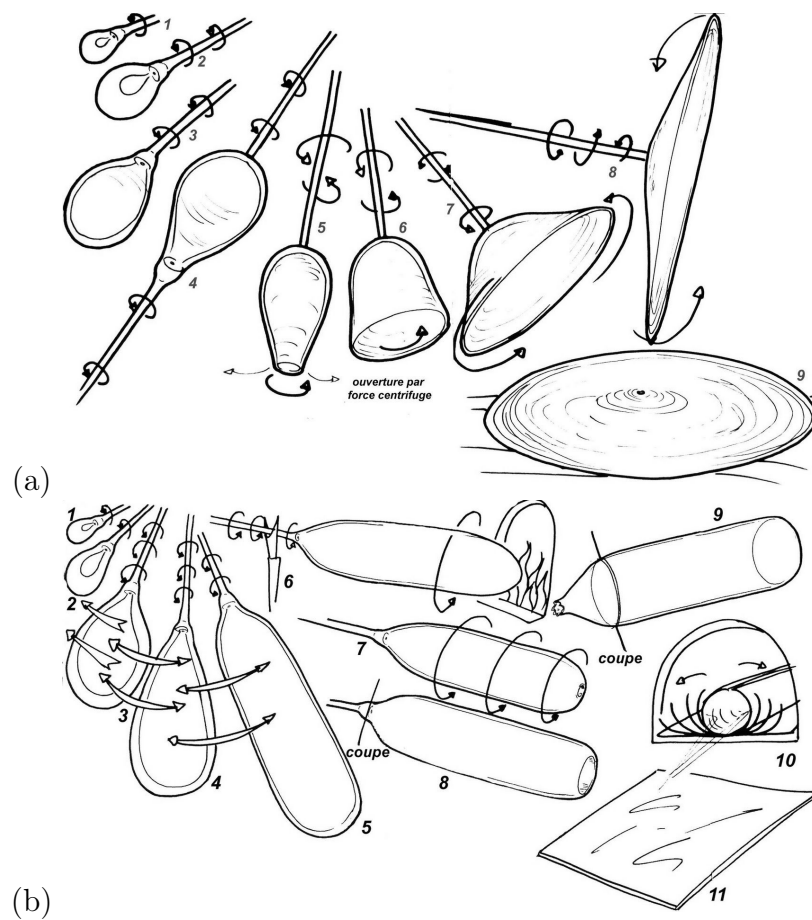


FIGURE 7.2 – Étapes du soufflage du verre en cive (a) et en manchon (b) (courtoisie de [Schetrite, 2012]).

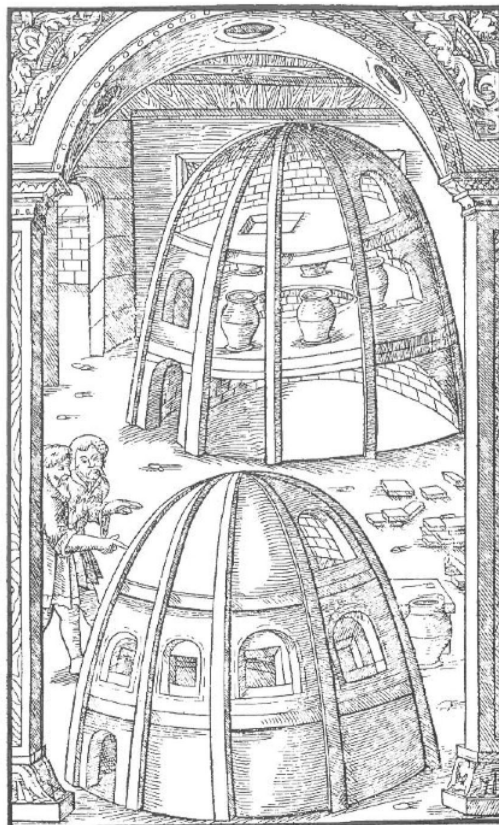


FIGURE 7.3 – Gravure représentant les fours construits à la manière « du sud » en trois étages. [Agricola, 1530, p.474]

Atmosphère des fours verriers

La composition de l'atmosphère des fours verriers est un autre paramètre fondamental influençant la spéciation, en particulier la valence, de certains éléments et notamment les ions de transition, et donc à terme la couleur du verre. La structure des fours à verre a été beaucoup étudiée par les archéologues. Néanmoins, les études de la corrélation entre structure du four et atmosphère sont rares. Dans l'article *verrerie* de l'Encyclopédie de Diderot et D'Alembert [did, 1765b], où il est fait la distinction entre les fours à bois et les fours à charbon, il n'est pas fait état de l'impact sur le verre et sa couleur. En revanche, une mutation de la forme des pots utilisés a été mise en évidence à partir du XVII^e siècle lors du passage des fours à bois aux fours à charbon. Des pots fermés ont été développés et des ouvertures de ventilation enterrées ont été ajoutées aux fours pour limiter l'impact des particules de charbon et du soufre présent dans les fumées qui altéraient la qualité du verre final [Henderson, 2000, p. 47]. Malgré la faiblesse des sources disponibles concernant les fours à bois plus anciens, nous pouvons supposer assez certainement que l'atmosphère était différente de la composition de l'air ambiant à cause des fumées produites par la combustion du bois. Celle-ci n'étant certainement pas totale, la présence, entre autre, de CO₂ et CO, rendait ainsi l'atmosphère réductrice. Notre étude préliminaire sur des verres anciens présentée au chapitre 6 ainsi que d'autres travaux réalisés sur des échantillons d'époques différentes [Bingham & Jackson, 2008, Sellner *et al.*, 1979] soutiennent l'hypothèse d'une atmosphère réductrice dans les fours à bois anciens.

7.3.4 Étapes de fabrication du vitrail

Le vitrail est fabriqué dans l'atelier du ou des peintres verriers, généralement situé en ville là où les commandes sont les plus nombreuses. Aux XII^e et XIII^e, la technique de fabrication des vitraux diffère légèrement de la technique moderne et les principales étapes étaient les suivantes :

1. Travail du dessin sur la table du verrier blanchie⁴ [Vila-Grau, 1986] .
2. Découpe du verre selon le dessin porté sur la table.
3. Peinture des verres à la *grisaille* (oxyde métallique opaque).
4. Cuisson de la *grisaille*. La température de cuisson de la *grisaille* est suggérée par le moine de Zagan ainsi qu'Antoine de Pise [Lautier & Sandron, 2008] car ces auteurs suggèrent de vérifier la température du four de re-cuisson en

4. L'utilisation des cartons, encore employés aujourd'hui n'apparaît qu'au XV^e siècle [Lafond, 1978, p. 59-60].

plaçant des témoins en verre et en surveillant leur fluage en fonction de la température. Nous en déduisons que la température de re-cuisson est très proche de la température de la transition vitreuse du verre.

5. Assemblage des pièces de verre avec les plombs.

Au cours de ce processus, seule la cuisson de la *grisaille* peut avoir des effets sur la couleur du verre [Lautier & Sandron, 2008, p.73]. Il semblerait que certains verres étaient plus sensibles à cette étape que d'autres (verres rouges ou verres pourpres), mais aucun cas n'a été reporté en ce qui concerne les verres bleus.

7.3.5 Colorants : principaux colorants des verres bleus aux XII^e-XIII^e siècles

Nous avons vu au chapitre précédent que Co, Cu, Fe et Mn étaient les principaux éléments colorants présents dans les verres bleus anciens.

Cobalt

Le cobalt, sous forme divalent, est un élément colorant très puissant comme l'ont montré les deux premières parties de cette thèse, et est utilisé pour colorer le verre en bleu depuis l'Égypte Antique [Rehren, 2001]. Les sources européennes de cobalt exploitées dès le XII^e siècle étaient situées dans les monts métallifères dans l'Erzgebirge (mines de Freiberg et Schneeberg en Saxe, Bohême, Hongrie). Ainsi le cobalt tire son nom de l'allemand kobalt qui venait de *Kobold* (goblin) nom superstiteux donné par les mineurs au fameux minerai.⁵

Le cobalt se trouve principalement associé à l'arsenic et/ou au soufre dans des phases minérales telles que de la cobaltite (CoAsS), la safflorite (CoAs₂), la glaucodot ((Co,Fe)AsS), ou la skutterudite (CoAs₃). On remarque donc que le cobalt se trouve souvent associé à d'autres métaux de transition comme le fer mais aussi le nickel. Le minerai extrait est ensuite grillé afin d'être oxydé et mélangé à du sable. On forme ainsi le *saffre*⁶ qui contient entre 2 et 7 wt% de CoO [Delamare, 2008, p. 85]. La question de l'origine minière du cobalt utilisé dans les verres bleus médiévaux a fait

5. Plusieurs possibilités existent quant à l'objet exacte de la croyance en un minerai hanté : était-ce parce qu'à la place de gisement d'argent, les mineurs trouvaient le cobalt, ou encore parce que les minerais trop riches en cobalt donnaient par fusion un speiss cassant qu'on ne savait pas traiter, ou encore à cause du problème de l'empoisonnement par l'arsenic lors du grillage du minerai ? C'est cette dernière hypothèse qui semble la plus probable comme le suggère Agricola dans son *De re metallica* (1530) et plus tard l'article *cobalt* de *L'Encyclopédie* [did, 1765a].

6. À ne pas confondre avec le *smalt* qui est un verre potassique teinté en bleu par le cobalt (<1 wt%) réduit en poudre et le plus souvent employé pour les émaux ou la peinture [Delamare, 2008, chap.2].

l'objet d'une importante étude par Gratuze et al. [Gratuze *et al.*, 1996]. Ces études ont commencé par l'analyse des éléments traces liés au cobalt : Ni, As, Pb, Zn, In et Sb dans 60 échantillons de verres de l'âge du bronze jusqu'au XVIII^e siècle. En 1997, les auteurs compilent les résultats sur un panel de 400 échantillons incluant des émaux et des céramiques. Quatre grands types sont identifiés :

- Co-Zn, Pb, In : mines du Freiberg, XIII^e siècle
- Co-As-Ni : mines de Schneeberg, XVII^e-XVIII^e siècles, [did, 1765a]
- Co-Ni
- Co non lié

La définition du quatrième type recoupe l'analyse de Bettembourg [Bettembourg, 1977, p. 8] qui suggérait que les éléments colorants étaient ajustés dans le but d'obtenir la couleur souhaitée et ne peuvent donc pas toujours être corrélés à des critères de provenance.

Cuivre

Le cuivre est naturellement abondant dans la croûte terrestre. Il est le plus ancien métal utilisé par l'homme car il s'agit d'un des rares métaux existant sous forme native. La corrélation entre la présence de cuivre et de zinc dans les verres suggère qu'il pouvait être ajouté sous forme de laiton⁷. C'est la forme Cu^{2+} qui donne une couleur bleue au verre, mais le cuivre est aussi présent sous forme Cu^+ dans le verre et sa réduction en nano-particules de cuivre métal été employée pour obtenir des verres rouges [Farges *et al.*, 2006].

Fer

Le fer est un des principaux constituants de la croûte terrestre et se trouve en grande majorité sous forme d'oxydes : hématite (Fe_2O_3), magnétite (Fe_3O_4), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$). Ainsi, il est présent « naturellement » dans le verre comme polluant du sable utilisé pour le verre. Dans le verre il se trouve réparti entre les formes Fe^{2+} et Fe^{3+} et donne ainsi une légère couleur verte au verre.

Manganèse

Les principales sources de manganèse sont la pyrolusite (MnO_2) et la rhodochrosite (MnCO_3). Bien que le manganèse soit utilisé pour donner une couleur pourpre (Mn^{3+}), nous devons prendre en compte cet élément à cause de son omniprésence

7. Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc, à ne pas confondre avec le bronze qui est un alliage de cuivre et d'étain.

en concentrations équivalentes à celles du fer (0.1-1 wt%) même dans les couleurs non pourpres. Le manganèse permet en effet de réguler le ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et ainsi la couleur du verre.

7.3.6 Équilibres redox des verres historiques

Le recensement de ces quelques colorants nous montre d'ors et déjà les grands enjeux liés à leur spéciation chimique. En effet, si le cobalt n'est présent qu'à l'état divalent, fer, manganèse et cuivre peuvent être présents sous différents degrés d'oxydation. Le degré d'oxydation dépend de la température fictive du verre, des concentrations des autres couples redox en présence, et de l'atmosphère du four lors de la fusion. Un des premiers travaux notoires sur l'équilibre redox au sein des verres anciens est celui de C. Sellner [Sellner *et al.*, 1979] dans lequel est présentée l'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) de verres du XVIIe de couleurs différentes malgré des compositions très proches. C. Sellner a ensuite systématiquement étudié l'influence de l'atmosphère de cuisson sur un verre d'une composition fixée. Pour un ratio Fe/Mn donné, une large palette de couleur est ainsi obtenue uniquement en modifiant la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère du four. Le travail récent de C.B. Azzoni [Azzoni, 2002] reprend cette même problématique en couplant l'analyse chimique et la RPE. Pour un ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+} < 1$ le verre est incolore : le Mn^{3+} a oxydé le Fe^{2+} en Fe^{3+} . Par contre, si $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ grand, c'est-à-dire s'il y a trop de fer, le verre prend une couleur bleu pâle. Enfin, si $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+} > 1$ on obtient un verre vert. Cette question est aussi traitée par Piero Mirti [Mirti *et al.*, 2002] .

7.4 État de l'art des études physico-chimiques sur les vitraux

7.4.1 Spectroscopie optique

Comme nous l'avons démontré dans les deux premières parties de cette thèse, la spectroscopie optique est par définition la technique qui permet d'établir le lien entre la couleur et sa cause physique (nature colorant). Bien que l'identification des chromophores soit une des principales motivations des travaux de recherche sur les verres historiques, 8.8% seulement de ces travaux emploient la spectroscopie optique [Palomar *et al.*, 2009]. On ne recense que quelques études appliquant cette technique aux vitraux [Schreurs & Brill, 1984, Bacci & Picollo, 1996, Bingham &

Jackson, 2008, Ceglia *et al.*, 2012]. Parmi celles-ci on trouve la riche étude de C. D. Vassas [Vassas, 1971]. La question des rôles respectifs de Co/Cu/Fe dans la couleur est traitée. Quelques spectres optiques sont présentés mais leur interprétation est limitée car le domaine spectral étudié est réduit (420-850 nm). Les analyses chimiques montrent que les verres bleus contiennent plus de fer et de manganèse que ceux d'autres couleurs. L'auteur suggère qu'ils sont apportés avec le cobalt. L'étude du ratio cobalt-nickel est aussi intéressant et varie selon les époques : $Co/Ni \sim 10$ au XIII^e et $Co/Ni \sim 3$ au XVI^e. Ceci suggère soit un changement dans le procédé de purification du minerai, soit un changement de source de minerai.

Par la suite, M. Schvoerer [Schvoerer, 1993] reprend la question du rôle des chromophores Co, Cu et Fe et étudie une perle bleue par spectroscopie optique. Il identifie les colorants par comparaison avec des spectres optiques de référence : Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} . J.-M. Bettembourg, propose une autre étude spectroscopique des verres [Bettembourg, 1971], malheureusement les spectres sont une nouvelle fois difficilement interprétables à cause de la faible étendue du domaine de longueurs d'onde d'analyse (350-700 nm). L'auteur conclut que les variations de rapport Co/Cu suggèrent que ces éléments sont ajoutés pour la couleur sans corrélation avec l'origine géographique ou l'époque.

L'équipe italienne de Mauro Bacci a réalisé une étude particulièrement originale consistant à mesurer les spectres d'absorption optique en transmission en utilisant la lumière du soleil [Bacci & Corallini, 2007]. Des mesures ont ainsi pu être réalisées sur des panneaux en place. Cependant, selon cette méthode la mesure du blanc de référence pour le calcul de la transmittance peut être critiquée. En effet, d'une part l'ensoleillement n'est pas constant. Et d'autre part le blanc était mesuré au travers de verres blancs dont contrairement à l'hypothèse faite par les auteurs, il n'est pas possible de négliger l'absorbance. Enfin, ici encore la gamme d'analyse était restreinte au domaine du visible (300-900 nm).

On constate au travers de ces études que la mise en œuvre de la spectroscopie optique présente des limites récurrentes. Tout d'abord, en ce qui concerne les études colorimétriques, la gamme d'énergie d'analyse est souvent restreinte au domaine du visible (400-800 nm) ce qui nous prive des informations contenues à plus basse énergie sur l'éventuelle présence de Fe^{2+} ou de Cu^{2+} . En ce qui concerne la nature des échantillons analysés, là encore les corpus étudiés sont limités. Non pas par la valeur historique des édifices d'où ils sont originaires mais en ce qui concerne le choix des pièces de verre parmi les centaines que contiennent les panneaux de vitraux. En effet, les travaux publiés présentent généralement l'analyse de pièces de verre dépiquées⁸.

8. Opération qui consiste à retirer un pièce de verre sertie dans un panneau sans le démonter.

Ce procédé limite généralement le choix des pièces analysées à des pièces de bordure incluant ainsi le risque élevé d'analyser des verres issus de restaurations postérieures. Le travail sur des panneaux entiers est très rare car effectivement limité par la taille des objets qui rendent difficile tout emploi de spectromètres classiques de laboratoire.

En dépit des nombreux avantages que présente cette technique, on ne doit pas oublier les limites intrinsèques à la spectroscopie optique :

- Technique non chimiosélective, les contributions des différents colorants peuvent se superposer.
- Par essence les espèces qui ne présentent pas de bandes d'absorption optiques ne sont pas détectées.

7.4.2 Techniques modernes : avantages et limites.

Comme nous l'avons vu dans les premiers chapitres de cette thèse, les techniques d'analyse employant le rayonnement synchrotron sont d'un grand renfort pour l'étude de la spéciation des éléments de transitions dans les verres. L'application de la spectroscopie d'absorption de rayon-X (XAS) pour l'analyse des matériaux du patrimoine ne commence qu'à la fin des années 90. Depuis, leur utilisation se répand, mais le nombre d'études publiées reste modeste et on ne recense qu'une vingtaine d'articles majeurs sur ce sujet [Quartieri & Arletti, 2013]. Ceci doit être imputé tout d'abord à l'accès restreint aux sources synchrotron mais aussi à la complexité des matériaux étudiés. Ces études portent principalement sur l'analyse des chromophores : Fe, Mn, Cu, Co etc, ou encore des opacifiants tels que Ca, Sb, Pb. L'un des principaux intérêts de ces techniques est leur spécificité chimique contrairement à la spectroscopie optique. Ceci permet d'analyser en particulier l'état d'oxydation des éléments de transition et éventuellement la structure locale. La compréhension de l'origine de la couleur des objets étudiés constitue la motivation de nombreuses études utilisant les techniques XAS ; malheureusement, trop rares sont celles qui ont confronté les résultats de XAS avec des résultats de spectroscopie optique. Cela est encore une fois très regrettable car comme nous l'avons vu plus haut, là où la spectroscopie optique est la technique de prédilection pour comprendre les différentes contributions colorées, l'intérêt de la technique XAS ne réside pas tant dans l'analyse des chromophores que dans l'analyse des espèces incolores comme Mn^{2+} ou Cu^+ ; en permettant de déterminer les couples redox, les spécificités structurales de la matrice vitreuse et ainsi les conditions de fabrication des objets étudiés, comme cela a été mis en œuvre au chapitre 6.

Pour cela, les ailes du plomb sont relevées verticalement pour que la pièce puisse sortir de son emplacement.

7.5 Élaboration d'une nouvelle méthodologie

Au regard de la bibliographie disponible et des travaux déjà effectués sur les verres historiques, nous disposons de nombreux outils dont nous maîtrisons les points forts et les limites, et qui nous permettent ainsi de constituer une nouvelle méthodologie de travail transdisciplinaire. Le choix judicieux des échantillons à analyser constitue la première étape de notre méthodologie. Ce choix s'appuie sur l'étude archéologique réalisée en atelier par les historiens de l'art du Centre André Chastel, qui permet de dater les pièces composant les différents panneaux et de repérer les problématiques relatives à leur origine, à leur histoire et à leur mise en œuvre. Cette réflexion doit être alimentée par l'étude des textes anciens contemporains à la réalisation de l'œuvre, quand ceux-ci existent.

Les questions ainsi soulevées, seront ensuite croisées avec les objectifs attribués aux campagnes d'analyses. Dans le cadre du suivi des restaurations par le pôle vitrail du LRMH, une des missions essentielle est la caractérisation chimique des verres anciens. Ainsi, sur un nombre restreint de panneaux, choisis pour représenter la gamme colorée présente dans l'œuvre en restauration, l'équipe du LRMH, en collaboration avec l'équipe du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) réalise des analyses chimiques quantitatives par les méthodes PIXE-PIGE sur la station AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire), dédiée aux objets du patrimoine. Ces méthodes non invasives autorisent une analyse directe sur les panneaux non desservis. Ces techniques d'analyse par faisceau d'ions permettent une détection des éléments à partir du sodium ($Z=11$) et ont une grande sensibilité (limite de détection de l'ordre de 10 à 100 ppm). On en déduira la composition chimique de la matrice vitreuse ainsi que la présence d'éléments trace. L'analyse de composition chimique par fluorescence X présente une méthode alternative permettant une analyse élémentaire non destructive ainsi que l'évaluation semi-quantitative des éléments chimiques (éléments détectés à partir du magnésium, $Z=12$, limite de détection atteignant 100 ppm) [Carmona & Ortega-Feliu, 2009]. Parallèlement, la caractérisation de la couleur est réalisée par spectroscopie d'absorption optique grâce à un montage expérimental original adapté aux vitraux présenté au chapitre suivant. Ces mesures permettent à la fois de définir les couleurs observées à l'aide des outils objectifs de la colorimétrie et d'identifier les causes de la couleur.

7.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de poser les jalons d'une nouvelle méthodologie transdisciplinaire alliant histoire de l'art et physico-chimie des matériaux. Elle vise à entériner l'utilisation couplée de l'analyse chimique et de la spectroscopie optique pour l'étude de la couleur des vitraux au moyen de méthodes adaptées aux objets du patrimoine. Ceci est ici rendu possible grâce au spectromètre transportable développé au cours de cette thèse (voir chapitre 2). Cette démarche permet de répondre à une véritable attente. Les recherches scientifiques fondamentales gagnent ainsi à se situer dans une stimulante et solide perspective historique. Les vitraux de la Sainte-Chapelle de Paris, monument insigne, offrent une matière d'étude éminemment adaptée pour croiser le regard des historiens de la peinture sur verre et l'analyse des matériaux qui composent l'œuvre, l'un éclairant l'autre. La campagne de restauration en cours au moment de cette thèse est une opportunité unique de mettre en œuvre cette méthodologie et de faire ainsi progresser la connaissance d'une œuvre majeure de l'histoire du vitrail.

8

Les verres bleus du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris

« ce rideau de verre, cette confession ardente faite de couleurs pulvérisées et de points lumineux, qui ont valeur moins d'un récit que d'un hymne simultané et d'une explosion permanente. Ce qui n'était que pigment sur la terre est glorifié dans le ciel par le moyen de la transparence. Ces panneaux de verre coloré autour de nous, c'est la matière qui sent, c'est la matière abstraite sensible au rayon intellectuel... Voici le paradis retrouvé » (Paul Claudel, *L'œil écoute*)

8.1 La Sainte-Chapelle de Paris

8.1.1 Contexte de l'étude

L'étude d'une partie des vitraux du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris a bénéficié de l'opportunité unique de l'importante campagne de restauration alors en cours de 2011 à 2014. Ces restaurations ont une double vocation :

- le nettoyage des panneaux et la consolidation de certaines pièces le cas échéant afin d'améliorer la lisibilité de l'œuvre ;
- pose d'une verrière de protection afin de prévenir l'altération des verres ;

A cette occasion, profitant de conditions d'observation privilégiées, il a été prévu de reprendre l'étude critique des verrières établie après la Seconde Guerre mondiale et de mettre à jour l'histoire des vitraux de cet édifice.

Au cours de la période 2013-2014, ce sont les verrières du Josué, (baie 107), des Nombres et du Deutéronome (baie 109), de l'Exode (baie 111) et de la Genèse (baie 113), voir figure 8.1, qui ont fait l'objet d'une dépose pour restauration et que nous avons par conséquent pu étudier.

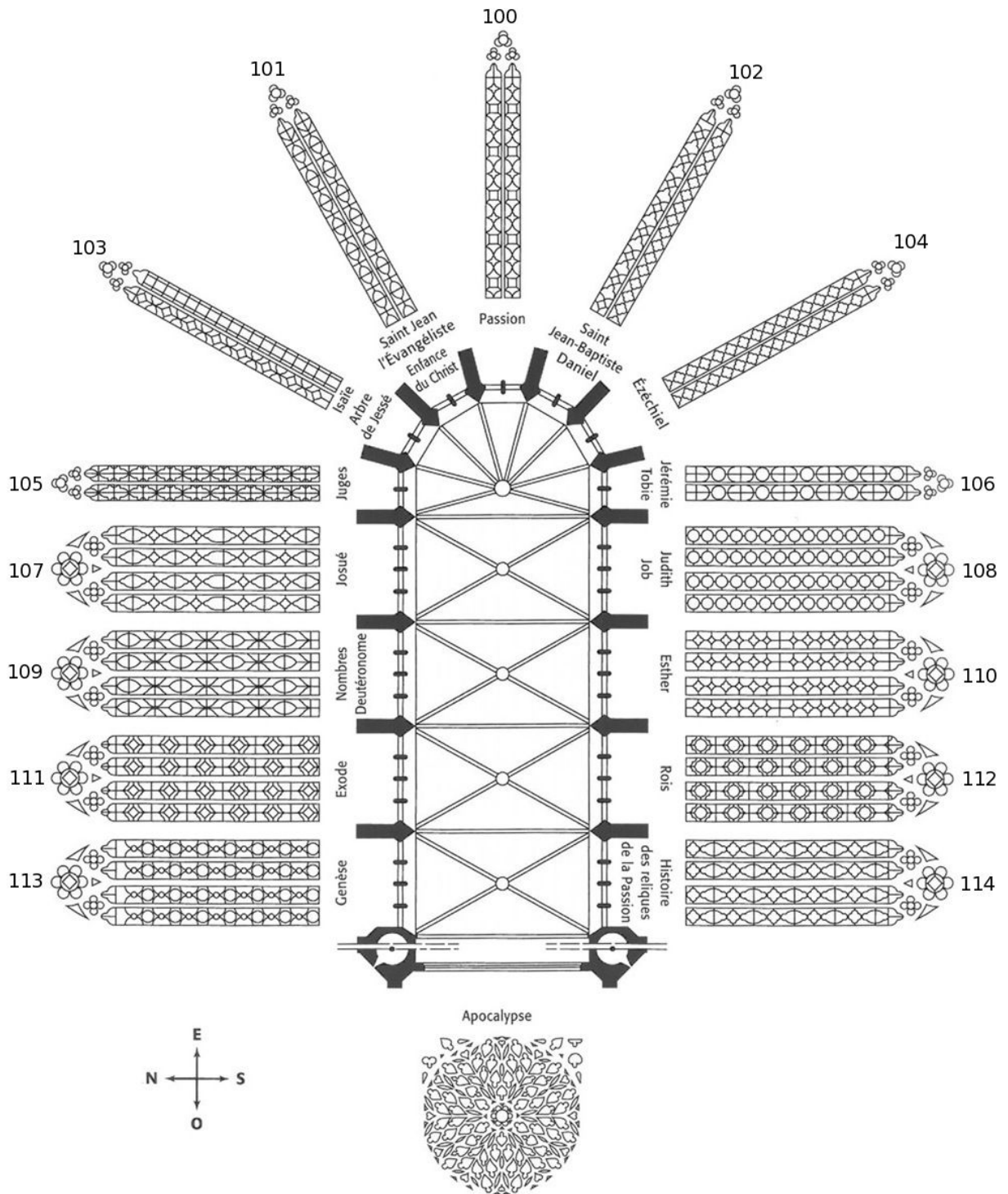


FIGURE 8.1 – Plan des verrières de la Sainte-Chapelle de Paris. Baies étudiées : 107 (Josué), 109 (Nombres), 111 (Exode) et 113 (Genèse), d'après [Leniaud & Perrot, 2007].)

L'étude a porté sur un corpus de cinq panneaux choisis par les historiens de l'art et les restaurateurs pour la palette de couleur représentée et l'authenticité des verres. Ces analyses ont eu lieu après la restauration des panneaux permettant ainsi de réduire l'effet de l'altération et de l'encrassement des verres.

Grâce au caractère transportable du spectromètre optique et du support que j'ai développé, j'ai pu réaliser les analyses par spectroscopie optique des panneaux des baies 111 et 113 en parallèle des analyses de composition à l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire (AGLAE). Parce que les mesures optiques étaient beaucoup plus rapides que les mesures d'analyse chimique, j'ai pu analyser beaucoup plus de verres bleus en complément de ceux dont nous disposons de la composition. En revanche, cet instrument n'était pas encore disponible au moment de la dépose des baies 107 et 109 et je n'en présenterai donc que les résultats de l'analyse de composition.

8.1.2 Intérêt historique

La Sainte-Chapelle de Paris a été construite entre 1242(?) et 1248 afin d'accueillir les reliques de la Passion du Christ acquises par Louis IX auprès du roi de Byzance. Au cours des siècles, le vitrage dont elle a été dotée, a subi de nombreuses modifications dont les plus notables ont eu lieu lors de la transformation de la chapelle en dépôt d'archives en 1806, provoquant en particulier la perte de nombreux panneaux. C'est lors de la campagne de restauration exceptionnelle décidée par Louis-Philippe en 1837 et entreprise entre 1848 et 1855 qui fut fixée la disposition actuelle des vitraux de la Sainte-Chapelle.

Le vitrage forme un ensemble considérable s'accordant avec avec une architecture très légère d'où les murs sont quasiment absents : les baies composées de fines lancettes (50 cm x 15 m) ont été conçues à partir de nombreux petits panneaux historiés suivant un programme iconographique très complexe [Aubert & Grodecki, 1959]. Le style de ces vitraux est caractérisé par une rapidité et une simplification des traits tendant vers l'élégance. La palette de couleur employée est réduite au rouge, aux bleus, pourpres, vert, jaunes et blanc. Mais ce sont le rouge et le bleu qui dominant l'effet général créé par cette mosaïque colorée. La réalisation des vitraux est attribuée à trois ateliers au sein desquels ont a pu distinguer les « mains » de différents peintres verriers [Grodecki & Brisac, 1984, p. 96].

La totalité des verrières des baies nord est attribuée à un premier atelier, qui a réalisé la majorité des vitraux de la Sainte-Chapelle. Les verrières du Josué, (baie 107), des Nombres et du Deutéronome (baie 109), de l'Exode (baie 111) semblent avoir toutes trois été réalisées par une même « main », le « Maître d'Isaïe », un des

peintres verriers de l'atelier principal [Grodecki & Brisac, 1984, p. 101]. La baie 113 de la Genèse quant à elle est presque entièrement moderne mais quelques panneaux anciens subsistent.

Il faut enfin insister sur la grande qualité de ces vitraux, non seulement artistique mais aussi matérielle, car les verres du XIII^e siècle, soumis pourtant aux intempéries et à la pollution de l'air, sont restés presque intacts et ne montrent que peu de signes de la corrosion habituellement observée sur des vitraux de cette époque.

Nous ne disposons pas d'informations sur l'histoire de la commande des verrières du XIII^e siècle et la question de l'origine de ces verres, en lien avec leur surprenantes qualités physico-chimiques : les verres ont-ils tous la même origine, sachant qu'une très grande quantité de verre a été nécessaire dans le temps relativement court de la conception des verrières ? L'origine est-elle la même pour les différentes couleurs ? L'origine est-elle la même pour les verres d'une même couleur, en particulier les verres bleus ?

8.1.3 Critique d'authenticité des panneaux choisis

Les cinq panneaux ont fait l'objet d'une nouvelle critique d'authenticité par l'historienne de l'art Dr. K. Boulanger du Centre André Chastel, qui a permis d'identifier les pièces anciennes d'origine et les pièces modernes (principalement mises en place lors de la grande campagne de restauration du XIX^e siècle). Les panneaux des baies 111 et 113 qui ont fait l'objet de l'analyse par spectroscopie optique et la critique d'authenticité correspondante sont présentés dans la figure 8.2.

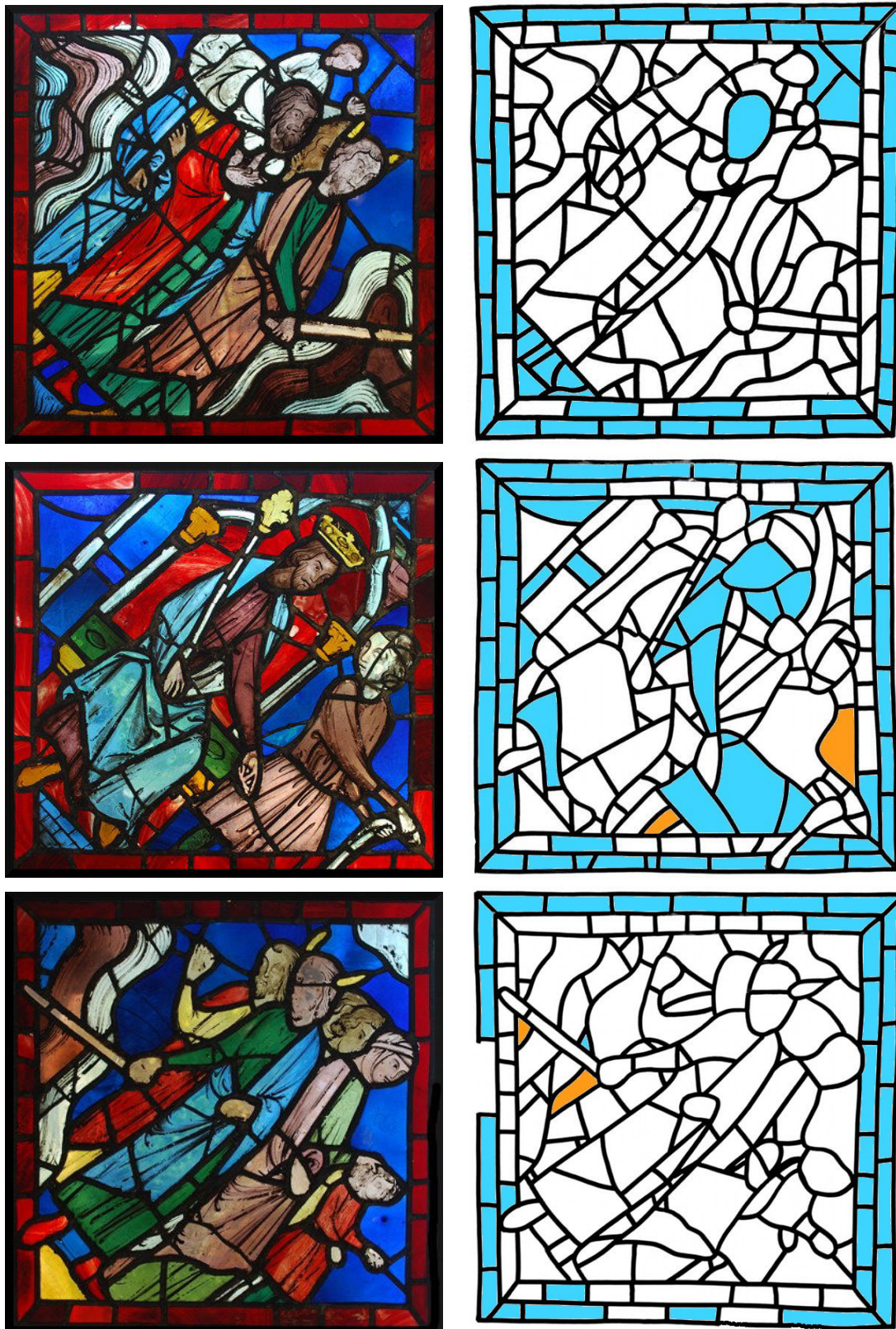


FIGURE 8.2 – Panneaux de la baie 111 (droite) étudiés par spectrométrie, de haut en bas : panneaux a13, d3 et c13; et leur critique d'authenticité (gauche), blanc : verres d'origine, bleu : verres issus de restaurations modernes (XIX^e-XX^e), oranges : verres anciens remployés pour combler une lacune.

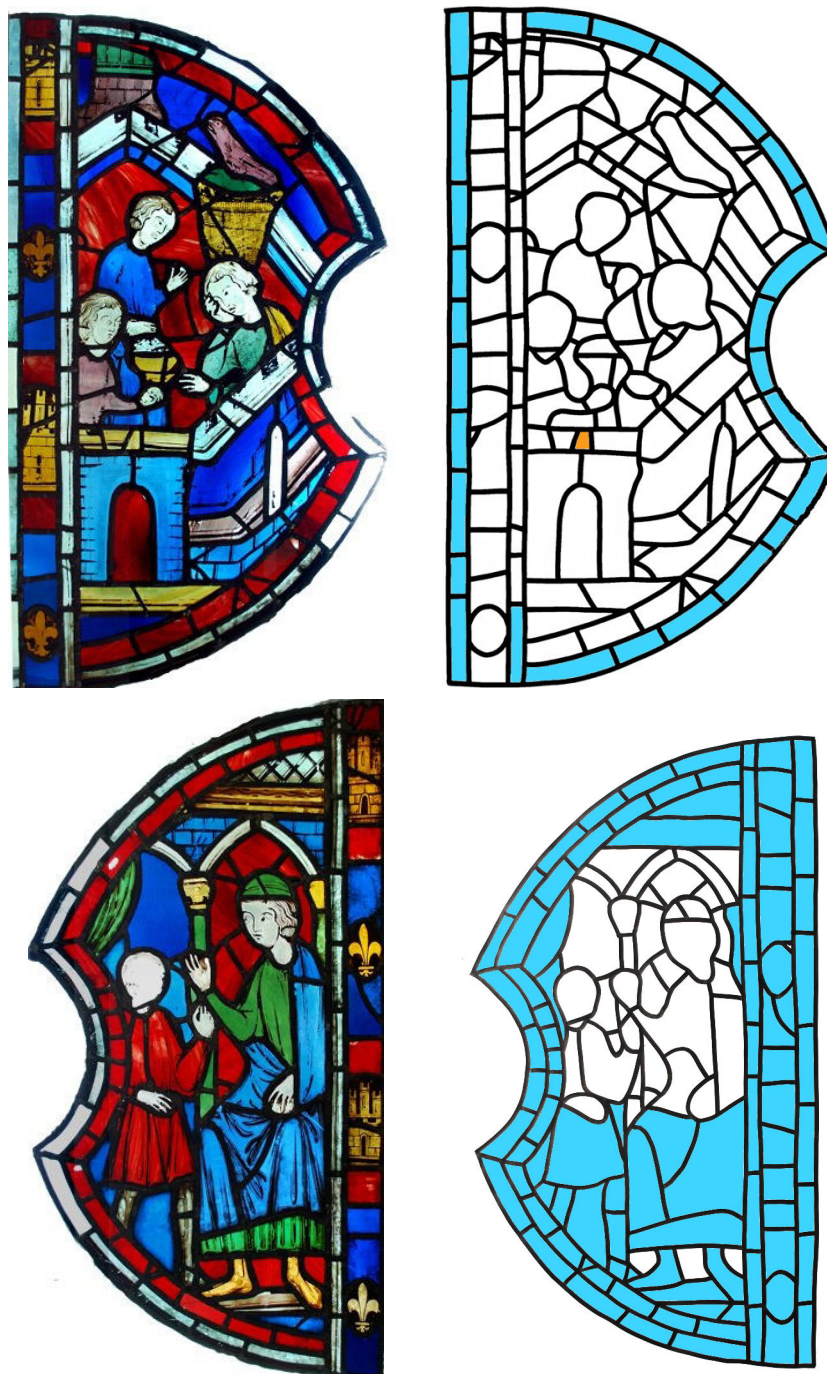


FIGURE 8.3 – Panneaux de la baie 113 étudiés par spectrophotométrie, de haut en bas : panneau d45 et panneau d55 (voir légende de la figure 8.2.)

8.2 Étude des verres bleus

8.2.1 Composition chimique des verres bleus anciens

Les cinq panneaux choisis pour représenter la gamme colorée du XIII^e siècle ont été analysés par l'équipe du LRMH à la station AGLAE par les méthodes d'analyses chimiques quantitatives PIXE-PIGE. Le détail des compositions massiques de l'ensemble des analyses chimiques à AGLAE est donné en annexe A. Ces méthodes offrent une totale innocuité pour les objets patrimoniaux et permettent une analyse directe sur les panneaux non dessertis. Ces techniques d'analyse par faisceau d'ions permettent une détection des éléments à partir du sodium ($Z=11$) et ont une grande sensibilité (limite de détection atteignant la partie par million ou ppm). Ces analyses permettent de déduire la composition chimique de la matrice vitreuse ainsi que la présence d'éléments trace. Les compositions molaires et massiques en éléments majeurs des verres bleus et blancs analysés à AGLAE sont données en annexe B.

Éléments majeurs : type de matrice vitreuse

On constate que les compositions des verres blancs et bleus du XIII^e siècle sont très homogènes. Le diagramme ternaire présenté sur la figure 8.4(a) montre que tous les verres anciens correspondent au type III potasso-calcique. La figure 8.4(b) montre que la teneur de ces verres en silice est beaucoup plus élevée que celle mesurée pour les verres de type III vus au chapitre 6 et équivaut à la teneur mesurée pour les verres modernes de type II sodique. En revanche, comme le montre la figure 8.4(c), la teneur en aluminium correspond à celle observée pour les autres verres de la même époque et du même type. D'après les compositions des verres, on constate que c'est principalement la teneur en MgO qui diffère : elle est plus faible dans les verres de la Sainte-Chapelle de Paris que dans les verres contemporains de même type. Une possible explication est l'emploi d'une source particulière de fondant potassique (cendres végétales).

Éléments mineurs : les chromophores

La couleur des verres évaluée qualitativement (blanc, bleu clair et bleu foncé) est reportée (forme des marqueurs) avec la concentration en CoO (couleur des marqueurs) sur le diagramme ternaire de la figure 8.4(a). On observe sur l'agrandissement de la zone du type III que les verres blancs (et quatre verres bleus) se distinguent par une teneur plus faible en Na₂O que les autres verres bleus. Ceci peut suggérer que : soit les verres ne proviennent pas des mêmes verreries, soit les verres

bleus ne sont pas fabriqués à partir du même pot que les verres blancs. L'apport de Na_2O par l'ajout des colorants ne semble pas envisageable d'après la composition des sources de colorant (*saffre...* voir paragraphe suivant). De même, selon les critères de couleur et de concentration en CoO , on peut distinguer trois autres groupes d'échantillons tel qu'entouré par les cercles pointillés sur la figure 8.4(a). Le faible nombre d'échantillons ne permet pas d'étudier ces corrélations d'un point de vue statistique mais il nous permet de suggérer que les verres employés dans ces quatre baies ont des origines communes.

Les compositions molaires en éléments de transition sont présentées dans la figure 8.4(d) où les teneurs en CoO , Fe_2O_3 , MnO , et CuO ¹ sont comparées. On constate tout d'abord que tout comme les verres étudiés au chapitre 6, les verres bleus du XIII^e s. de la Sainte-Chapelle de Paris sont colorés par le cobalt, le fer et le cuivre. On constate dans le cas présent des corrélations positives entre les teneurs en CoO et Fe_2O_3 , CuO . En revanche, la concentration en MnO apparaît comme indépendante de la composition en CoO et de la couleur des verres.

On observe que les verres blancs correspondent aux plus faibles teneurs en chacun des éléments Fe, Mn et Cu, les verres bleus clairs présentent des compositions intermédiaires et les verres bleus (plus foncés) correspondent aux taux les plus élevés. Ces résultats suggèrent donc que Fe, Co et Cu sont ajoutés volontairement pour obtenir la couleur bleue. Fe, Mn sont présents dans les verres blancs à des teneurs en oxydes moyennes de : 0.2 mol% de Fe_2O_3 (0.5 wt%) et 1 mol% de MnO (1 wt%) tandis que Co et Cu sont présents dans les verres blancs à des teneurs en oxydes moyennes de 40 mol ppm de CoO (50 wt ppm) et 380 mol ppm de CuO (480 wt ppm). Dans la mesure où les sources de cuivre et de cobalt étaient bien identifiées, on peut difficilement penser que ces traces résiduelles proviennent des matières premières employées pour la fabrication du pot de verre blanc. En revanche on peut suggérer deux choses : soit les verriers ajoutaient un peu de verre bleu dans le pot de verre blanc pour tenter de rendre un effet plus « blanc », soit les pots étaient réutilisés (comme aujourd'hui) et le verre blanc aurait pu être fait par dessus un pot de verre bleu. Le lien entre couleur des verres blancs et concentration en cobalt sera analysé dans la section 8.2.2

1. Il s'agit des compositions en élément de transition totales.

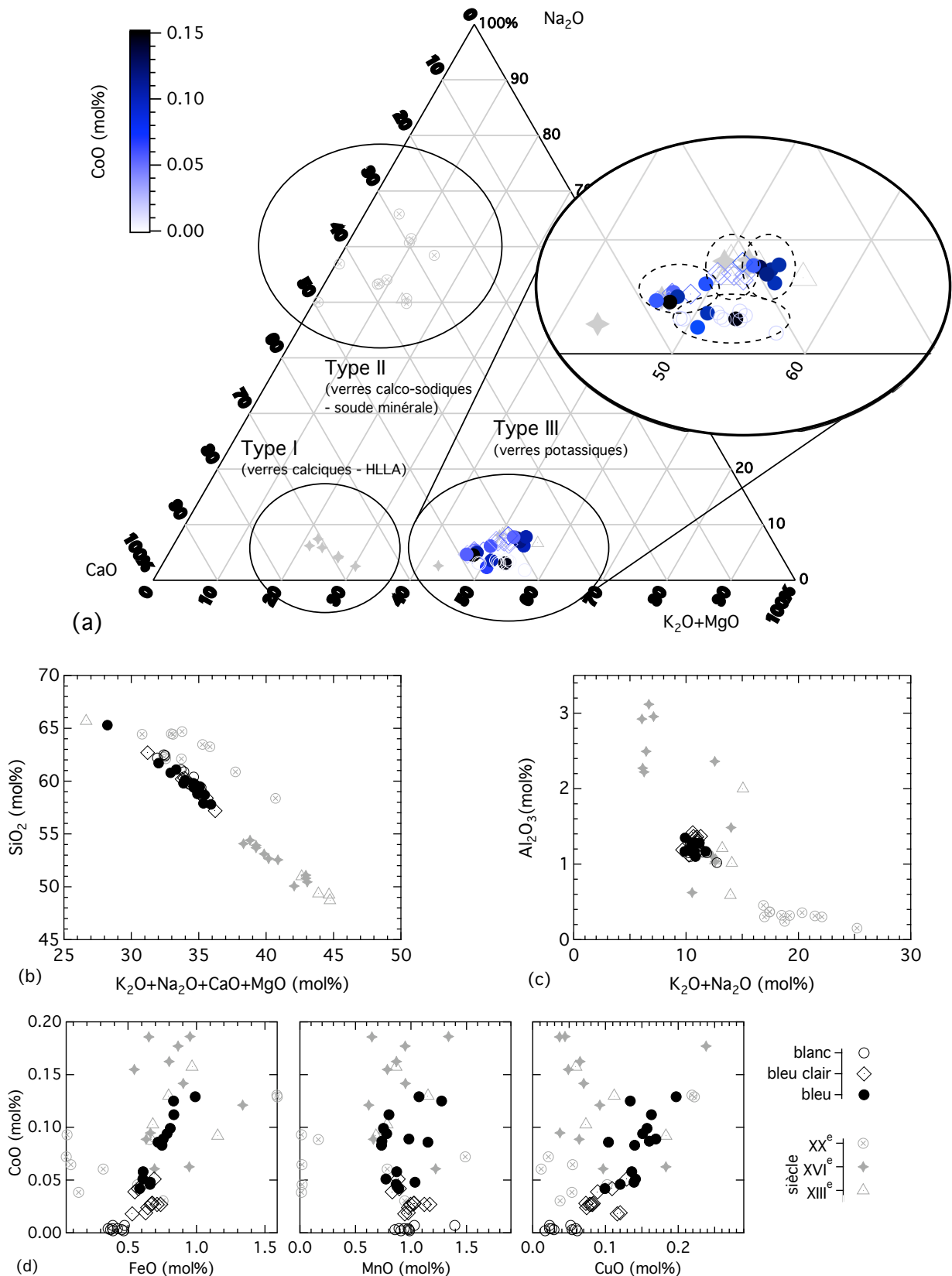


FIGURE 8.4 – Diagramme ternaire des compositions molaires en éléments majeurs (Na, K+Mg, Ca) des verres de la Sainte-Chapelle. La couleur des marqueurs indique la teneur molaire en CoO. (b) Taux de silice des verres bleus et blancs en fonction de la part totale d'oxydes de cations modificateurs de réseau. (c) Concentration molaire d'oxyde d'aluminium en fonction de la concentration totale en alcalins. (d) Composition molaire en éléments mineurs (FeO, MnO, CuO) des verres. Les données des verres étudiés au chapitre 6 sont rappelées (gris) pour comparaison.

Éléments mineurs : indices de provenance du cobalt

Nous avons vu au chapitre 7, que les sources de cobalt en exploitation au XIII^e siècle étaient notamment les mines du Freiberg, et qu'elles sont caractérisées par la présence d'éléments traces spécifiques : Zn, Pb et In. Le *saffre* était la forme sous laquelle le cobalt était commercialisé et sans doute ajouté au pot de verre. La composition du *saffre* calculées à partir de l'analyse de décors de céramiques pour la période XIII^e-XIV^e [Delamare, 2008, p. 85], suggère les ratios entre compositions massiques suivants : $\text{CoO}/\text{ZnO} = \text{CoO}/\text{PbO} = 0.66$, $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.2$; $\text{CoO}/\text{In}_2\text{O}_3 = 10.2$.

L'analyse élémentaire de ces éléments dans les verres bleus de la Sainte-Chapelle nous permet de pouvoir obtenir des indices sur l'origine du cobalt employé. La figure 8.5 présente la composition des verres bleus et blancs en CoO par rapport à la concentration en Fe_2O_3 , ZnO, PbO, et In_2O_3 . Afin de faciliter la comparaison avec les données des autres études publiées, nous considérerons ici les compositions massiques. Nous remarquons tout d'abord la relation linéaire entre CoO et ZnO d'une part et CoO et Fe_2O_3 d'autre part, ce qui suggère que le zinc et fer sont en partie apportés avec le cobalt. Les régressions linéaires donnent :

- CoO-ZnO : $y = 0.7187x - 0.0186$, $r^2 = 0.9843$
- CoO- Fe_2O_3 : $y = 0.19997x - 0.10378$, $r^2 = 0.758754$
- CoO- In_2O_3 : $y = 8.34x + 20.9$, $r^2 = 0.9579$

Les résultats des régressions linéaires sont en bon accord avec les ratios attendus d'après la composition du *saffre*. Ceci confirme que le cobalt employé pour colorer les verres bleus du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris a été ajouté sous forme de *saffre* fait à partir des minerais cobaltifères des mines du Freiberg.

La dispersion des valeurs pour le couple CoO- Fe_2O_3 ainsi que la concentration élevée de Fe_2O_3 dans les verres blancs suggère qu'une partie du fer est issu des autres matières premières (sable, etc.) dans lequel il est présent à des taux variables. Tout comme pour le fer, le résultat de la régression linéaire pour le couple CoO-ZnO donne une concentration en ZnO non-nulle pour les verres blancs suggérant qu'une partie résiduelle du Zn n'est pas lié au Co. Nous pouvons penser alors au cuivre, qui pouvait éventuellement être ajouté sous forme de laiton ou bien d'un dérivé du laiton.

Enfin, d'après la composition du *saffre*, le ratio massique CoO/PbO devrait être similaire à celui pour le ZnO. Or on observe que seuls certains points semblent suivre ses prédictions (droite rouge trait plein) et qu'une partie des échantillons

semblent suivre une autre tendance plus riche en PbO (droite rouge trait pointillé). Il semble ainsi que les verres bleus clairs soient plus riches en PbO. Ceci nous amène à supposer l'existence de deux sources de PbO différentes, éventuellement liées à deux sources de cobalt différentes employées pour faire les verres bleu foncé et bleu clair.

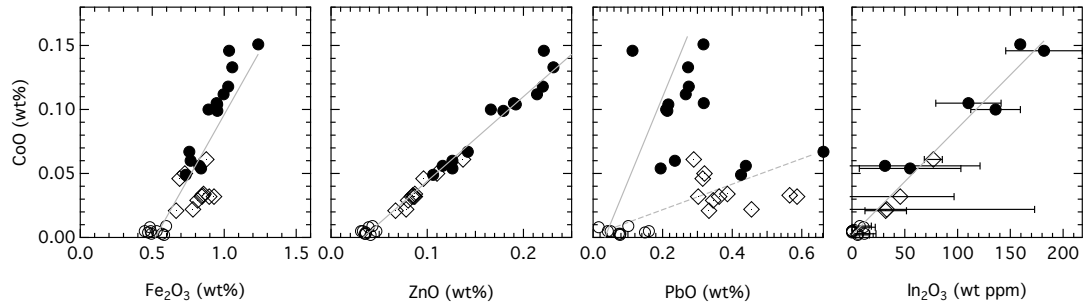


FIGURE 8.5 – Composition molaire en éléments traces (Zn, Pb, In) des verres bleus (●), bleus clairs (◇) et blanc (○) de la Sainte-Chapelle. Régressions linéaires : voir texte.

8.2.2 Analyse colorimétrique des verres bleus

L'analyse par spectroscopie optique nous permet d'évaluer les coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* des verres bleus analysés. Les couples (L^*, a^*) et (b^*, a^*) sont présentés sur la figure 8.6 où les points bleu clair décrivent en effet les verres d'aspect visuel bleu clair et employés généralement pour les herbes, l'eau ou les robes des personnages ; les points bleu foncé correspondent à des verres bleu plus foncé employés principalement pour les fonds.

Nous observons tout d'abord que tous les points correspondent à $b^* < 0$ (bleu) sauf un point avec $b^* > 0$ (verre de restauration moderne bleu clair). Deux groupes de points peuvent ensuite être distingués selon le critère de a^* : $a^* > 0$ (une composante plutôt rouge) et $a^* < 0$ (composante plutôt verte). Sauf quelques exceptions, nous constatons que $a^* < 0$ correspond aux verres bleu clair et à une valeur de b^* comprise entre 0 et -30, traduisant une couleur peu saturée ; $a^* > 0$ correspond aux verres bleu foncé et à une valeur de $b^* < -30$ traduisant des verres de couleur plus saturée.

Sur la figure de droite, nous pouvons distinguer deux autres sous-groupes : $L^* > 40$ et $L^* < 40$. Le premier sous-groupe caractérise des verres clairs. Le deuxième groupe correspond aux verres bleu foncé ou bleu moyen ou bien à des verres bleu clair recouverts d'un lavis qu'il n'était pas possible d'éviter lors de la mesure induisant une diminution de la luminosité.

L'étude colorimétrique permet de définir trois bleus différents :

- $a^* < 0$, $L^* > 40$ et $-30 < b^* < 0$: bleu clair
- $a^* > 0$, $L^* < 40$ et $b^* < -30$: bleu foncé
- $a^* < 0$, $L^* < 40$ et $-30 < b^* < 0$: bleu moyen

L'approche colorimétrique permet donc de distinguer deux catégories de bleus en accord avec l'évaluation qualitative visuelle. Il est aussi possible de définir une troisième catégorie de couleur mais celle-ci doit être considérée avec prudence car celle-ci regroupe des verres bleus clairs rendus plus absorbants par la présence d'un lavis, ou bien des verres bleus foncés amincis ou encore des bleus moyens.

Ceci montre les limitations de la colorimétrie. En effet, notre cerveau parvient à faire la distinction entre la couleur et les éléments opaques absorbants tels que les lavis ou les peintures : bien qu'une pièce bleu clair soit peinte d'un motif en *grisaille*, nous parviendrons à voir le bleu clair. En revanche, la diffusion de la lumière fait partie intégrante du spectre d'absorption optique mesuré et instaure une dérive de l'évaluation de la couleur. Nous avons vu au chapitre 6, qu'en effet

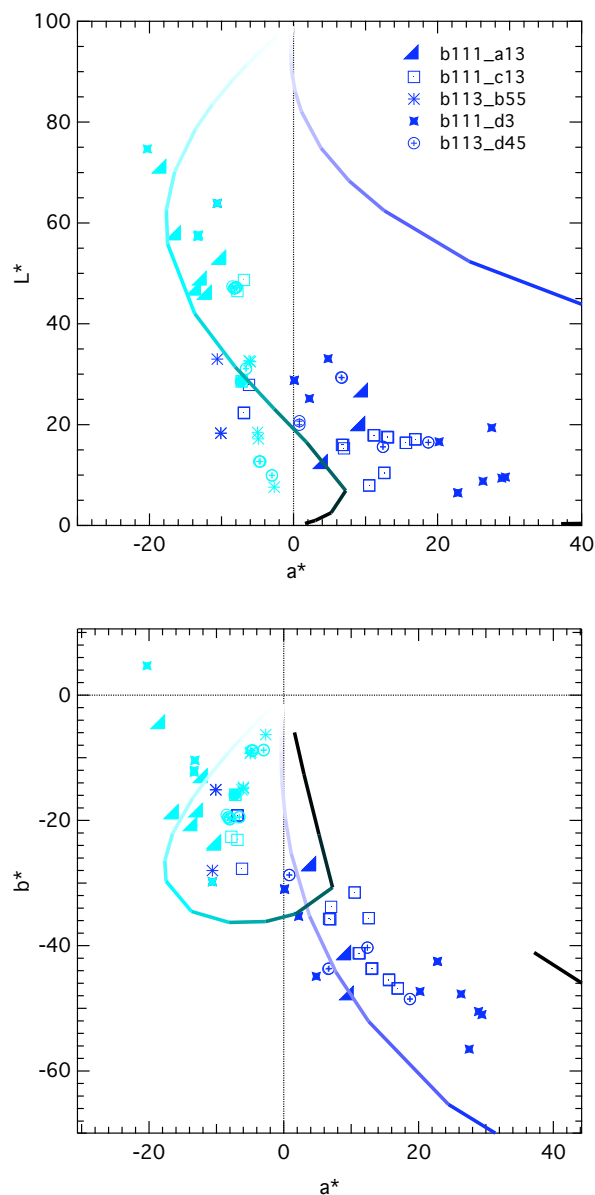


FIGURE 8.6 – Coordonnées colorimétriques mesurées pour les différents verres bleus analysés. (gauche) a^* en fonction de b^* (droite) L^* en fonction de a^* . Les marqueurs correspondent au panneau. Les verres bleu foncé utilisés généralement pour les fonds sont représentés en bleu foncé ; les verres bleu clair employés généralement pour l'eau ou les robes sont représentés par des marqueurs bleu clair. Les courbes décrivant l'évolution de la couleur pour un verre principalement coloré par Co^{2+} et un verre principalement coloré par Cu^{2+} sont aussi représentées (voir chapitre 6).

le polissage apporte une augmentation de la luminosité et de saturation.

8.2.3 Analyse spectroscopique des verres bleus du XIII^e siècle

Dans cette section, je présente l'analyse des spectres optiques de ces deux principales familles de bleus dans le but de déterminer les espèces chromophores.

Spectres d'absorption optique de trois verres types

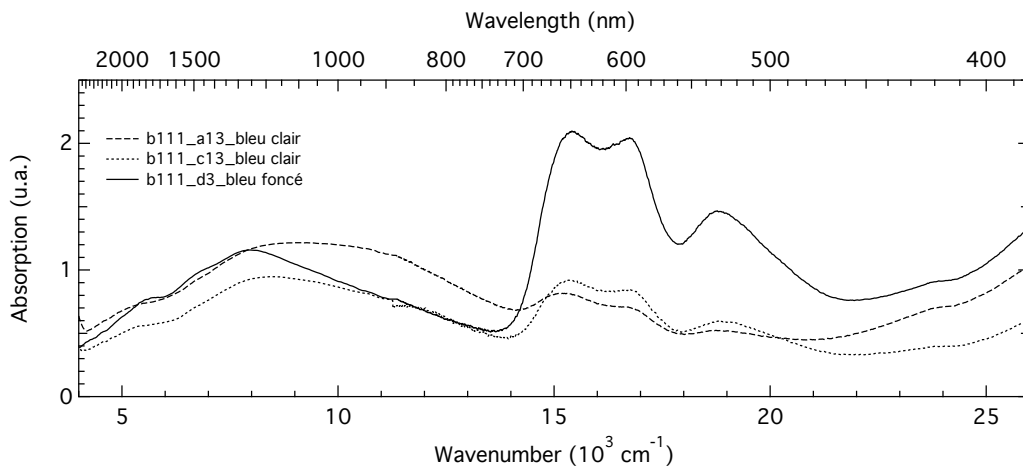


FIGURE 8.7 – Spectres optiques d'une sélection de verres bleus anciens.

La figure 8.7 présente une sélection de trois spectres d'absorption optique représentatifs des principales variations observées dans l'ensemble des spectres d'absorption optiques des verres bleus du XIII^e siècle. Il s'agit des pièces suivantes :

- baie 111 panneau d3 : verre bleu foncé du fond ;
- baie 111 panneau a13 : verre bleu clair des vagues ;
- baie 111 panneau c13 : verre bleu clair de la robe du personnage central (Moïse).

Nous observons que ces spectres présentent la contribution des bandes d'absorption du Co^{2+} dans les régions $6000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$ ($1200\text{-}2000\text{ nm}$) et $15\ 000\text{-}20\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($500\text{-}700\text{ nm}$). De plus nous observons une large bande d'absorption entre 7000 cm^{-1} et $13\ 000\text{ cm}^{-1}$ centrée vers $10\ 000\text{ cm}^{-1}$, qui se superpose à la bande d'absorption du proche infra-rouge du Co^{2+} . D'après le chapitre 6, nous pouvons attribuer cette contribution à Fe^{2+} et Cu^{2+} . Cependant il est difficile de distinguer les contributions de chacun des deux chromophores. Enfin, la petite bande d'absorption vers $24\ 000\text{ cm}^{-1}$ atteste de la présence de Mn^{2+} et Fe^{3+} .

Co²⁺ et composition de la matrice vitreuse

Au chapitre 6, nous avons proposé des critères sur la position en énergie et l'intensité des bandes d'absorption du Co²⁺ permettant de distinguer les différents types de composition à partir de la signature spectroscopique de Co²⁺, en émettant toute fois une réserve quant aux verres de type III (potassique) que nous ne pouvons pas distinguer de manière univoque. Considérons le verre bleu foncé, la position des bandes d'absorption du triplet du domaine visible (15 414, 16 744 et 18 774 cm⁻¹) et en particulier de la bande à plus haute énergie, ne correspond effectivement pas aux critères que nous avons proposés (18 820-18 980 cm⁻¹) pour identifier les verres de type III. Néanmoins l'intensité relative des bandes à 15 414 cm⁻¹ et 16 744 cm⁻¹ est en accord avec la composition de type III de ces verres.

Nous avons montré au chapitre 5 que Co²⁺ est réparti entre deux types de sites dans les verres silicatés : ^{IV}Co et ^VCo . Cette répartition est modulée par la composition du verre. Le décalage de la troisième bande du triplet vers les basses énergies suggère une contribution plus élevée des espèces tétraédriques, conséquence possible de la composition des verres. Cependant, à cause de la complexité de la composition de ces verres, il est délicat de déterminer exactement la cause chimique : est-ce la concentration relative en potassium ? est-ce la faible teneur en magnésium ? Une étude plus approfondie des corrélations entre les paramètres chimiques et spectroscopiques grâce éventuellement à des outils statistiques, impliquant un panel plus large d'échantillons, permettrait peut-être de répondre à ces questions.

Identification des chromophores

TABLE 8.1 – Composition massique (wt%) en éléments colorants d'une sélection de trois verres bleus du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris

Référence	Couleur	Fe ₂ O ₃	MnO	CoO	NiO	CuO
BAIE 111 PANNEAU A13						
n°106	bleu clair	0.665	1.051	0.021	0.003	0.145
BAIE 111 PANNEAU C13						
n°033	bleu clair	0.875	0.996	0.061	0.003	0.163
BAIE 111 PANNEAU D3						
n°142	bleu foncé	1.033	1.406	0.146	0.004	0.166

La composition en éléments colorants est donnée dans le tableau 8.1. Il apparaît que ces verres ne contiennent pas de nickel en accord avec l'absence de bandes d'absorption du Ni^{2+} dans les spectres. La composition chimique des verres indique que tous trois contiennent du cuivre en quantités proches (0.15 wt%). En revanche, les concentrations en fer et cobalt évoluent ; nous pouvons constater que l'augmentation de ces concentrations est en accord avec la couleur la plus foncée. Ainsi nous pouvons attribuer la cause de la couleur observée principalement à Fe^{2+} et Co^{2+} . La contribution du Cu^{2+} est bien que difficile à évaluer, semble mineure.

8.2.4 Distinction entre verres anciens et verres de restaurations

Nous disposons de plusieurs moyens pour distinguer les verres anciens et les verres de restauration. Le premier est la critique d'authenticité, évaluation visuelle réalisée par les historiens de l'art, les conservateurs ou les restaurateurs.

La distinction entre verres anciens et verres de restauration peut-être faite selon le critère de composition chimique comme nous l'avons vu au chapitre précédent. L'analyse de composition chimique est donc une seconde méthode qui permet en général de distinguer les différents verres sans ambiguïté.

Nous avons vu au chapitre 6 que la distinction selon les critères de signature spectroscopique est délicate et doit être faite avec grande prudence. Il s'avère néanmoins que dans le cas des vitraux du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle de Paris, les verres modernes et anciens présentent des spectres d'absorption optique distincts que je choisis d'illustrer ici avec le cas de deux verres bleus foncés.

Les spectres d'absorption optique de deux verres bleu foncé du panneau d3 de la baie 111 sont présentés sur la figure 8.8. Le spectre du verre du XIII^e siècle correspond à celui présenté dans la section précédente. Le verre moderne auquel il est comparé présente les deux triplets caractéristiques du Co^{2+} . La forme du triplet du domaine visible notamment (15 564, 16 832, 18 742 cm^{-1} ; la seconde bande étant la plus intense) suggère d'après les résultats des chapitres 5 et 6, une composition sodique (type II) et est en accord avec l'époque du verre².

En revanche nous n'observons pas la contribution de Fe^{2+} ni Cu^{2+} qui viendrait se superposer à la bande du proche-infrarouge de Co^{2+} . L'absence également de

2. La composition de tous les verres modernes n'a pas été analysée à AGLAE car la priorité était donnée aux verres anciens. Cependant trois verres modernes ont été analysés sur l'ensemble des quatre baies et ces analyses ont révélé des verres systématiquement de type II (sodiques).

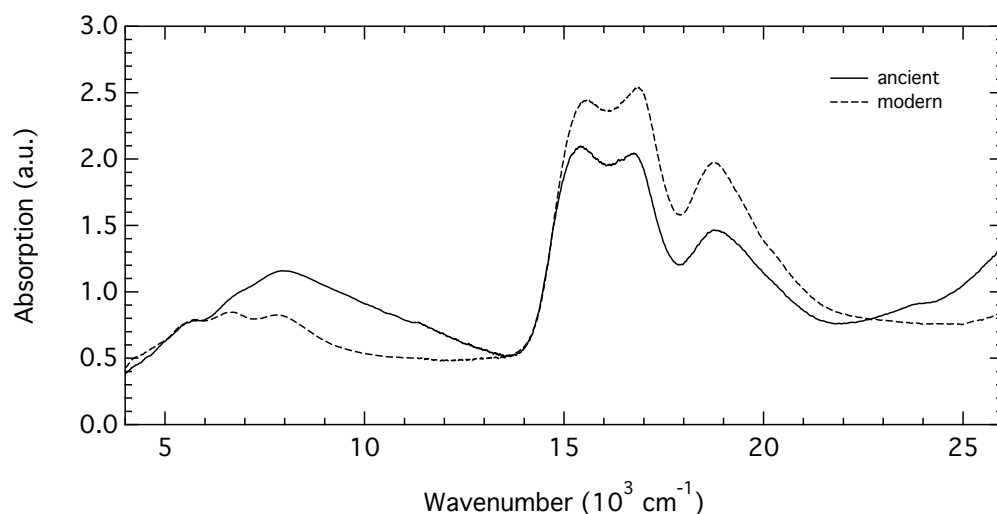


FIGURE 8.8 – Spectres optiques de deux verres bleus foncés : verre d’origine du XIII^e siècle (trait plein) et verre de restauration du XIX^e siècle (trait pointillé). (baie 111 panneau d3)

bande de transfert de charge prononcée à haute énergie nous permet de suggérer que ce verre contient très peu de fer.

Ainsi, cette signature spectroscopique est caractéristique des verres bleus foncés employés dans les restaurations du XIX^e siècle. La spectroscopie optique est donc en accord avec les analyses de composition chimiques et la critique d’authenticité.

8.3 Conclusion et perspectives

La restauration des vitraux de la Sainte-Chapelle de Paris en cours au moment de cette thèse a été une opportunité unique de pouvoir réaliser des mesures de spectroscopie optique sur les verres bleus des panneaux du XIII^e siècle de la nef. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre de la méthodologie présentée au chapitre 7.

Les résultats des analyses chimiques réalisées à la station AGLAE ont permis d’identifier les verres bleus anciens comme de type III (potassique) avec un taux de silice particulièrement élevé par rapport aux verres de même type analysés au chapitre 6. Les analyses des éléments mineurs et des traces ont aussi permis de mettre en évidence que les verres bleus du XIII^e siècle contiennent Co, Fe et Cu comme éléments pouvant être colorant. Le cobalt semble avoir été ajouté sous forme *saffre* originaire des mines du Freiberg.

Les résultats des mesures de spectroscopie optique ont permis de montrer par colorimétrie que deux principales nuances de bleus se distinguent au XIII^e siècle : les bleus clairs et les bleus foncés. La différence de couleur est due à des ratios Co/Fe différents. En revanche, bien que la concentration en cuivre augmente parallèlement à celle du cobalt, le cuivre ne semble pas participer à la couleur bleu. Nous pouvons donc nous demander quelle est l'origine de ce cuivre ? et était-il ajouté volontairement lors de la fabrication du verre ?

Ce travail sur les vitraux de la Sainte-Chapelle constitue une première étape dans l'étude de la couleur des vitraux et ouvre de nombreuses perspectives. Tout d'abord en ce qui concerne la chimie du verre, il serait intéressant d'étudier dans quelle mesure la composition originale de la matrice de ces verres impacte les propriétés physiques du verre comme par exemple la dépendance en température de la viscosité ou encore la durabilité chimique des verres. En effet, les vitraux du XIII^e siècle de la nef de la Sainte-Chapelle de Paris présentent l'originalité d'être peu altérés en comparaison avec d'autres verres de type potassique contemporains.

D'autre part, la mesure de l'épaisseur des verres permettra de pouvoir extraire des informations plus précises notamment en terme de redox des espèces Fe et Cu et ainsi d'obtenir des indices sur les conditions de fabrication de ces verres. L'analyse des corrélations entre composition chimique des verres et coloration grâce aux outils statistiques permettra de mieux appréhender les effets des multiples paramètres en jeu.

Pour finir, la méthode ainsi développée a été appliquée aux verres bleus mais la caractérisation des autres couleurs relève d'enjeux similaires et notamment de la détermination de l'ensemble de la palette utilisée. De plus, la comparaison de ces résultats concernant les vitraux du XIII^e siècle de la Sainte-Chapelle avec ceux d'autres édifices contemporains devrait permettre d'apporter de nouvelles données pour l'étude de l'histoire de l'art du vitrail et des techniques de fabrication des verres anciens.

Conclusion générale

Cette thèse avait pour double objectif, de mieux comprendre l'environnement du cobalt dans les verres d'oxydes et le mécanisme de coloration qui en résulte, afin de pouvoir étudier la couleur des verres bleus du Moyen Âge.

Pour cela, nous avons mis en œuvre la spectroscopie d'absorption optique qui permet à la fois d'obtenir des informations sur la spéciation de Co^{2+} grâce à la théorie du champ cristallin et de caractériser la couleur grâce à la colorimétrie. Cependant, cette approche est complexifiée par la mauvaise connaissance de la signature spectroscopique de Co^{2+} dans des sites « exotiques ». Une démarche de spectroscopie fondamentale a donc été menée, en couplant les techniques de spectroscopie d'absorption optique et de rayons X et l'utilisation d'outils de calculs numériques.

Une première étape a donc consisté en l'étude de références cristallines contenant Co^{2+} dans des sites définis de groupe ponctuel de symétrie O_h , C_{4v} , D_{3h} et T_d , par spectroscopie XANES, en particulier la région du pré-seuil, et spectroscopie d'absorption optique. L'interprétation faite à la lumière de la théorie des multiplets dans l'approche en champ de ligand, a permis de montrer l'effet de la symétrie locale du site de Co^{2+} sur sa signature spectroscopique par l'intermédiaire de l'hybridation $p-d$.

Ayant mieux défini la relation entre structure locale et signature spectroscopique, nous nous sommes penchés sur la question de la spéciation de Co^{2+} dans les verres d'oxydes à commencer par les verres de borate alcalin, dans lesquels les contrastes de coloration liée à des éléments de transition sont spectaculaires. La combinaison des méthodes de spectroscopies EXAFS, XANES et d'absorption optique, nous permet d'apporter pour la première fois des évidences de la spéciation de Co^{2+} en site penta-coordonné en plus des espèces ^{IV}Co et ^{VI}Co considérées jusqu'alors. La comparaison avec des structures cristallines connues nous a per-

mis de projeter ces interprétations de structure locale de Co^{2+} dans un scénario global décrivant l'évolution de la structure du verre en fonction de sa composition chimique.

L'étude des verres de silicate de compositions simplifiées a ensuite été une étape obligatoire avant de nous intéresser aux verres du patrimoine. L'application de la même méthode que pour les verres de borate alcalin a, là encore permis de mettre en évidence pour la première fois la spéciation de Co^{2+} sous la forme ^VCo en complément de ^{IV}Co , en proportions variables selon la composition chimique du verre. Le cobalt rejoint ainsi d'autres éléments de transitions tels que Fe^{2+} et Ni^{2+} dans le modèle structural construit au cours de nombreux travaux antérieurs. La sensibilité de la signature optique du cobalt permet de le considérer comme une sonde de la structure locale du verre.

Mais le cobalt n'est pas seul à intervenir dans la coloration bleue des verres de vitrail anciens et modernes. Grâce à l'analyse par spectroscopie XANES et d'absorption optique, nous avons pu souligner les rôles respectifs de Fe^{2+} et Cu^{2+} dans la coloration bleue et l'influence, mais aussi la complexité, des équilibres d'oxydo-réduction dans les verres. Pour la première fois pour les verres bleus du Moyen Âge, nous avons montré qu'ils étaient fabriqués dans ces conditions réductrices certainement imputées à la nature des fours employés. Ainsi, dans les verres du Moyen Âge, le cuivre est principalement présent sous forme monovalente incolore et c'est le fer sous sa forme Fe^{2+} qui agit sur la nuance de bleu observée.

L'utilisation de l'ensemble des résultats précédents pour l'étude des verres bleus de la Sainte-Chapelle de Paris, dans une démarche combinant analyse physico-chimique et histoire de l'art, n'aurait pas été possible sans la mise au point d'un instrument transportable de spectroscopie optique, permettant de réaliser des analyses sur les panneaux déposés. Ces mesures, réalisées lors de l'opportunité unique qui s'offrait au moment de cette thèse, ont permis de caractériser les deux nuances de bleus principales, dues à Fe^{2+} et Co^{2+} , qui constituent les verres des baies du XIII^e siècle. L'analyse de la composition chimique de ces verres a aussi fourni des informations complémentaires d'une grande richesse à la fois sur la provenance des matériaux employés et sur l'originalité de la matrice vitreuse.

La complexité des matériaux étudiés au cours de cette thèse a nécessité une approche complète utilisant les outils expérimentaux et théoriques variés, de la spectroscopie d'absorption optique à l'histoire de l'art en passant par la théorie

des multiplets en champ de ligand et les pré-seuils K . De nombreuses perspectives de recherche sont ainsi ouvertes.

Tout d'abord, les développements théoriques faits pour les calculs multiélectroniques dans l'approche en champ de ligand sont limités par les paramètres qu'ils impliquent. En effet, peu de modèles permettent de prédire la valeur de ces paramètres car la description de la liaison chimique doit prendre en compte des effets dépassant la première sphère de coordination. Cet aspect a déjà été montré par A. Juhin [Juhin, 2008] dans le cas du chrome en impureté dans les cristaux et comme l'a confirmé ici l'étude des composés de référence au cobalt. De plus, l'approximation de la structure locale à des sites de symétrie idéale plus élevée est nécessaire pour limiter le nombre de paramètres mais reste parfois trop forte pour certaines distorsions. Comme nous l'avons évoqué pour le cas de LiCoBO_3 , une tentative fructueuse a été faite par G. Radtke pour estimer les paramètres de champ cristallin pour la symétrie D_{3h} à partir de calculs DFT. Les méthodes *ab initio* offrent ainsi une perspective très prometteuse pour estimer ces paramètres. Le couplage entre approches multiélectronique et monoélectronique constitue donc un développement incontournable pour permettre de mieux décrire les états $3d$ des éléments de transitions [Schäffer *et al.*, 2009]. Motivés par les problématiques de chimie de coordination, catalyse, des nano-matériaux, les derniers développements réalisés en DFT s'inscrivent dans cette optique [Neese, 2009].

La maîtrise de la relation entre environnement local de Co^{2+} et signature spectroscopique a reposé sur l'étude des composés cristallins puis la comparaison avec les verres dans une approche *finger-print*. Le choix des composés cristallins est crucial car au-delà d'être seulement un modèle pour la géométrie de site du cobalt, ils peuvent aussi apporter des indices sur l'organisation à moyenne distance dans les verres. En particulier, dans le cas des verres de borate alcalin, la synthèse de cristaux dopés au cobalt et leur analyse structurale et spectroscopique semble une démarche clef pour mieux comprendre la connexion des sites du cobalt avec les unités BO_3 et BO_4 dans le verre.

Dans le cas des verres de silicate bleus, les équilibres redox dans les verres constituent une question complexe mais fondamentale qui nécessiterait une étude approfondie des interactions entre les couples redox au travers de la synthèse de gammes étalons permettant une quantification des espèces en présence. L'utilisation de ces gammes pour la calibration des mesures de spectroscopie d'absorption optique permettra d'accéder à des informations encore plus précises sur la chimie des verres anciens.

L'application de l'analyse par spectroscopie optique, en association avec l'analyse de composition chimique, aux autres couleurs et à d'autres édifices, en bénéficiant de l'opportunité des déposes de panneaux d'intérêt historique, permettra de comparer les couleurs et les conditions de fabrication des verres à la fois dans une dimension géographique et temporelle. Les résultats fourniront des informations inédites complémentaires aux études des historiens de l'art. Dans un futur proche, la seconde étape dans l'application de cette démarche est l'étude de la rose ouest de la Sainte-Chapelle de Paris, datant du XV^e siècle, déposée pour restauration et qui sera remontée à la fin de l'année 2014.

Les propriétés de coloration, structurales, et chimiques des verres ne se limitent pas à l'étude des verres historiques mais se réfèrent en réalité aux problématiques qui concernent également les domaines des verres industriels (propriétés optiques et thermiques des verres et des liquides, stabilité des verres de stockage nucléaires) et des verres géologiques (formation des magmas, propriétés visco-élastiques, mécanismes géologiques) [Magnien *et al.*, 2006, Pigeonneau & Muller, 2013, Cochain *et al.*, 2013]. Ainsi, le comportement en température de la spéciation des différents chromophores rencontrés dans cette thèse, constitue une autre dimension importante de l'étude des techniques de fabrication des verres anciens. Ces perspectives gagneront à être envisagées avec le concours d'expertises multiples de la physique des verres et des liquides silicatés.

Annexes

Annexe A

Compléments relatifs à la théorie des subductions

A.1 Règles de branchements pour les subductions

Les représentations irréductibles sont données dans les notations de Bulter. Les règles de branchement pour les différentes subductions employées dans le chapitre 3 sont données dans les tableaux suivants. Les subductions sont définies à partir du groupe spéciale de la sphère auquel est ajouté l'inversion O_3 . Nous omettrons les signes + ou – de parité des représentations irréductibles pour plus de lisibilité.

TABLE A.1 – Règles de branchement pour la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4v}$, d'après [Butler, 1981].

O_3	\rightarrow	O_h	\rightarrow	D_{4h}	\rightarrow	C_{4v}
1	\rightarrow	1	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	0
1	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1
2	\rightarrow	2	\rightarrow	0	\rightarrow	0
2	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	2
2	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	1	\rightarrow	-1
2	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	1	\rightarrow	1
2	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	$\tilde{2}$	\rightarrow	$\tilde{2}$
3	\rightarrow	1	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	0
3	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1
3	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	1	\rightarrow	1
3	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	$\tilde{2}$	\rightarrow	2
3	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	2	\rightarrow	$\tilde{2}$
4	\rightarrow	0	\rightarrow	0	\rightarrow	0
4	\rightarrow	1	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	$\tilde{0}$
4	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1
4	\rightarrow	2	\rightarrow	0	\rightarrow	0
4	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	2
4	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	1	\rightarrow	1
4	\rightarrow	$\tilde{1}$	\rightarrow	$\tilde{2}$	\rightarrow	$\tilde{2}$

TABLE A.2 – Règles de branchement selon la subduction $O_3 \supset D_{\infty h} \supset D_{6h} \supset D_{3h} \supset C_{2v}$, d'après [Butler, 1981].

O_3	\rightarrow	$D_{\infty h}$	\rightarrow	D_{6h}	\rightarrow	D_{3h}	\rightarrow	C_{2v}
1	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	$\tilde{3}$	\rightarrow	
1	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	2	\rightarrow	
2	\rightarrow	0	\rightarrow	0	\rightarrow	0	\rightarrow	0
2	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1
2	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	$\tilde{1}$
2	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	0
2	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	$\tilde{0}$
3	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	$\tilde{3}$	\rightarrow	
3	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	2	\rightarrow	
3	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	1	\rightarrow	
3	\rightarrow	3	\rightarrow	3	\rightarrow	0	\rightarrow	
3	\rightarrow	3	\rightarrow	$\tilde{3}$	\rightarrow	$\tilde{0}$	\rightarrow	
4	\rightarrow	0	\rightarrow	0	\rightarrow	0	\rightarrow	
4	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	1	\rightarrow	
4	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	
4	\rightarrow	3	\rightarrow	3	\rightarrow	3	\rightarrow	
4	\rightarrow	3	\rightarrow	$\tilde{3}$	\rightarrow	$\tilde{3}$	\rightarrow	
4	\rightarrow	4	\rightarrow	2	\rightarrow	2	\rightarrow	

A.2 Expression de l'hamiltonien d'hybridation en symétrie C_{4v}

Pour la symétrie C_{4v} , nous utilisons la subduction suivante : $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4v}$. L'hamiltonien d'hybridation en symétrie C_{4v} s'exprime en fonction de deux termes :

$$H_{hybrid} = X^{1^-(O_3)1^-(O_h)\hat{0}^-(D_{4h})0(C_{4v})} U^{1^-(O_3)1^-(O_h)\hat{0}^-(D_{4h})0(C_{4v})} + X^{3^-(O_3)1^-(O_h)\hat{0}^-(D_{4h})0(C_{4v})} U^{3^-(O_3)1^-(O_h)\hat{0}^-(D_{4h})0(C_{4v})} \quad (\text{A.1})$$

L'hamiltonien d'hybridation mélange nécessairement des fonctions de même symétrie. Les états d ($l = 2$) correspondent à la représentation irréductible $\mathbf{2}^+(O_3)$ et se branchent en C_{4v} (voir tableau A.1) :

$$\begin{aligned} a_1 &: |2^+2^+0^+0\rangle \\ b_1 &: |2^+2^+2^+2\rangle \\ e &: |2^+\hat{1}^+1^+1\rangle \\ b_2 &: |2^+\hat{1}^+\hat{2}^+1\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

où a_1 , b_1 , e et b_2 sont les notations de Mülliken associées. Les états p ($l = 1$) correspondent à la représentation irréductible $\mathbf{1}^-(O_3)$ et se branchent en C_{4v} (voir tableau A.1) :

$$\begin{aligned} \tilde{a}_1 &: |1^-1^-\hat{0}^-0\rangle \\ \tilde{e} &: |1^-1^-1^-1\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où \tilde{a}_1 est identique à a_1 et \tilde{e} est identique à e ; le signe tilde est utilisé pour distinguer les fonctions d et p . Les deux représentations irréductibles de C_{4v} communes à aux fonctions d et p sont : $\mathbf{0}$ (a_1) et $\mathbf{1}$ (e). L'hamiltonien peut être réécrit selon deux termes :

$$H_{hybrid} = X_{MIX}^{a_1} H_{hybrid}^{a_1} + X_{MIX}^e H_{hybrid}^e \quad (\text{A.4})$$

avec :

$$\begin{aligned} H_{hybrid}^{a_1} &= \alpha_{a_1} U^{3^-1^-\hat{0}^-0} + \beta_{a_1} U^{1^-1^-\hat{0}^-0} \\ H_{hybrid}^e &= \alpha_e U^{3^-1^-\hat{0}^-0} + \beta_e U^{1^-1^-\hat{0}^-0} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Afin d'obtenir les quatre coefficients α_{a_1} , β_{a_1} , α_e et β_e , nous devons résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \langle a_1 | H_{hybrid}^{a_1} | \tilde{a}_1 \rangle = 1 \\ \langle e | H_{hybrid}^{a_1} | \tilde{e} \rangle = 0 \\ \langle e | H_{hybrid}^e | \tilde{e} \rangle = 1 \\ \langle a_1 | H_{hybrid}^e | \tilde{a}_1 \rangle = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \alpha_{a_1} \langle a_1 | U^{3^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{a}_1 \rangle + \beta_{a_1} \langle a_1 | U^{1^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{a}_1 \rangle = 1 \\ \alpha_{a_1} \langle e | U^{3^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{e} \rangle + \beta_{a_1} \langle e | U^{1^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{e} \rangle = 0 \\ \alpha_e \langle e | U^{3^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{e} \rangle + \beta_e \langle e | U^{1^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{e} \rangle = 1 \\ \alpha_e \langle a_1 | U^{3^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{a}_1 \rangle + \beta_e \langle a_1 | U^{1^{-1} \hat{0}^{-0}} | \tilde{a}_1 \rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Pour calculer chaque élément de matrice, nous utilisons le théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes finis pour la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4v}$:

$$\begin{aligned} \langle J(O_3) \lambda(O_h) \rho(D_{4h}) \sigma(C_{4v}) | U^{k(O_3) l(O_h) m(D_{4h}) n(C_{4v})} | J'(O_3) \lambda'(O_h) \rho'(D_{4h}) \sigma'(C_{4v}) \rangle = \\ \underbrace{\begin{pmatrix} J \\ \lambda \end{pmatrix}}_{2j} \underbrace{\begin{pmatrix} J^* & k & J' \\ \lambda^* & l & \lambda' \end{pmatrix}}_{3j} \underbrace{\begin{pmatrix} O_3 \\ O_h \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} \lambda \\ \rho \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} \lambda^* & l & \lambda' \\ \rho^* & m & \rho' \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} O_h \\ D_{4h} \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} \rho \\ \sigma \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} D_{4h} \\ C_{4v} \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} \rho^* & m & \rho' \\ \sigma^* & n & \sigma' \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} D_{4h} \\ C_{4v} \end{pmatrix}} \times \underbrace{\langle J || U^{(k)} || J' \rangle}_1 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

où $J, \lambda, \rho, \sigma, J', \lambda', \rho', \sigma', k, l, m$ et n sont des représentations irréductibles des groupes indiqués entre parenthèses. L'élément de matrice réduit $\langle J || U^{(k)} || J' \rangle$ vaut 1 dans le cas monoélectronique [Cowan, 1981, eq. 11.48]. Dans les calculs qui suivent, nous omettons les signes de parité + et - pour plus de lisibilité.

$$\langle a_1 | U^{31\hat{0}0} | \tilde{a}_1 \rangle = \langle 2200 | U^{31\hat{0}0} | 11\tilde{0}\tilde{0} \rangle = \\ \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix}}_{3/\sqrt{35}} \underbrace{\begin{pmatrix} O_3 \\ O_h \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & \tilde{0} & \tilde{0} \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{3}} \underbrace{\begin{pmatrix} O_h \\ D_{4h} \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \tilde{0} & \tilde{0} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned}
\langle a_1 | U^{11\hat{0}0} | \tilde{a}_1 \rangle &= \langle 2200 | U^{11\hat{0}0} | 11\tilde{0}0 \rangle = \\
&\underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix}}_{\sqrt{2}/\sqrt{5}} \underbrace{O_3}_{O_h} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & \tilde{0} & \tilde{0} \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{3}} \underbrace{O_h}_{D_{4h}} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \tilde{0} & \tilde{0} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{D_{4h}}_{C_{4v}}
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\langle e | U^{31\hat{0}0} | \tilde{e} \rangle &= \langle 2\tilde{1}11 | U^{31\hat{0}0} | 1111 \rangle = \\
&\underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 3 & 1 \\ \tilde{1} & 1 & 1 \end{pmatrix}}_{\sqrt{3}/\sqrt{5}} \underbrace{O_3}_{O_h} \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{1} \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{1} & 1 & 1 \\ 0 & \tilde{0} & 1 \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{3}} \underbrace{O_h}_{D_{4h}} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \tilde{0} & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{-1} \underbrace{D_{4h}}_{C_{4v}}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
\langle e | U^{11\hat{0}0} | \tilde{e} \rangle &= \langle 2\tilde{1}11 | U^{11\hat{0}0} | 1111 \rangle = \\
&\underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ \tilde{1} & 1 & 1 \end{pmatrix}}_{-\sqrt{6}/\sqrt{35}} \underbrace{O_3}_{O_h} \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{1} \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{1} & 1 & 1 \\ 0 & \tilde{0} & 1 \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{3}} \underbrace{O_h}_{D_{4h}} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \tilde{0} & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{-1} \underbrace{D_{4h}}_{C_{4v}}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Il vient :

$$(A.6) \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{35}}\alpha_{a_1} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}\beta_{a_1} = 1 \\ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{35}}\alpha_{a_1} - \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{5}}\beta_{a_1} = 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{35}}\alpha_e - \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{5}}\beta_e = 1 \\ \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{35}}\alpha_e + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}\beta_e = 0 \end{cases} \tag{A.12}$$

La résolution du système nous donne :

$$\begin{array}{cc}
\alpha_{a_1} = \frac{\sqrt{105}}{5} & \alpha_e = \frac{\sqrt{70}}{5} \\
\approx 2.04939 & \approx 1.67332 \\
\beta_{a_1} = \frac{\sqrt{30}}{5} & \beta_e = -\frac{\sqrt{5} * 592704}{987840} \\
\approx 1.09544 & \approx -1.34164
\end{array} \tag{A.13}$$

A.3 Calcul des relations entre les paramètres de champ cristallin en symétrie D_{3h}

Hamiltonien de champ cristallin en symétrie D_{3h}

Pour rappel, pour la symétrie D_{3h} nous utilisons la subduction : $O_3 \supset D_{\infty h} \supset D_{6h} \supset D_{3h} \supset C_{2v}$. D'après les règles de branchement données dans la section A.1, l'hamiltonien de champ cristallin en symétrie D_{3h} s'écrit :

$$\begin{aligned}
H_{cristal} = & X^{4^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} U^{4^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} \\
& + X^{2^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})} U^{2^+(O_3)0^+(D_{\infty h})0^+(D_{6h})0^+(D_{3h})0(C_{2v})}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Les deux paramètres de champ cristallin X^{40000} et X^{20000} peuvent être reliés aux paramètres de champ cristallin D_μ et D_ν définis par König et Kremer tels que [König & Kremer, 1977] :

$$\begin{aligned}
\langle 2 \pm 2 | H_{cristal} | 2 \pm 2 \rangle &= 2D_\mu - D_\nu \\
\langle 2 \pm 1 | H_{cristal} | 2 \pm 1 \rangle &= -D_\mu + 4D_\nu \\
\langle 20 | H_{cristal} | 20 \rangle &= -2D_\mu - 6D_\nu
\end{aligned} \tag{A.15}$$

où $|2(SO_3)m(SO_2)\rangle$ sont les harmoniques sphériques $Y_2^m(\hat{\mathbf{r}})$ qui sont les parties angulaires des orbitales $3d$.

Il faut donc, d'une part exprimer les fonctions $|2(SO_3)m(SO_2)\rangle$ en fonction des fonctions de base de la subduction $O_3 \supset D_{\infty h} \supset D_{6h} \supset D_{3h} \supset C_{2v}$ et d'autre part, calculer les états propres de l'hamiltonien en D_{3h} .

Les relations entre les fonctions de base de la subduction $O_3 \supset D_{\infty h} \supset D_{6h} \supset$

$D_{3h} \supset C_{2v}$ et les fonctions $|2(SO_3)m(SO_2)\rangle$ sont ¹ :

$$\begin{aligned}
|20000\rangle &= |2(SO_3)0(SO_2)\rangle \\
|22220\rangle &= 1/\sqrt{2}(|2(SO_3)2(SO_2)\rangle + |2(SO_3) - 2(SO_2)\rangle) \\
|2222\tilde{0}\rangle &= 1/\sqrt{2}(|2(SO_3)2(SO_2)\rangle - |2(SO_3) - 2(SO_2)\rangle) \\
|21111\rangle &= -1/\sqrt{2}(|2(SO_3)1(SO_2)\rangle - |2(SO_3) - 1(SO_2)\rangle) \\
|2111\tilde{1}\rangle &= 1/\sqrt{2}(|2(SO_3)1(SO_2)\rangle - |2(SO_3) - 1(SO_2)\rangle)
\end{aligned} \tag{A.16}$$

États propres de l'hamiltonien de champ cristallin en D_{3h}

Calcul des états propres à l'aide du théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes finis (voir éq. ??, [Cowan, 1981] et voir la référence [Butler, 1981] pour les spécificités du groupe cylindrique (éq. 6.2.17-18) et pour les éléments 2j et 3j.)

$$\begin{aligned}
\langle 20000|U^{40000}|20000\rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\sqrt{2}/35} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\
&\times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix} \\
\langle 20000|U^{20000}|20000\rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{-\sqrt{2}/35} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\
&\times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix}
\end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{\langle 20000|H_{cristal}|20000\rangle = \sqrt{\frac{2}{35}}(X^{40000} - X^{20000})} \tag{A.17}$$

1. Ces relations sont appelées *partners* et sont obtenues à partir du code TT-Multplet.

$$\begin{aligned} \langle 21111|U^{40000}|21111\rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{-4/3\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\ &\times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 21111|U^{20000}|21111\rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{-1/\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\ &\times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix} \end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{\langle 21111|H_{cristal}|21111\rangle = \frac{1}{\sqrt{70}}\left(-\frac{4}{3}X^{40000} - X^{20000}\right)} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \langle 2111\tilde{1}|U^{40000}|2111\tilde{1}\rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{-4/3\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\ &\times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{1} \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \tilde{1} & 0 & \tilde{1} \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2111\tilde{1} | U^{20000} | 2111\tilde{1} \rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{-1/\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\
&\times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{1} \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \tilde{1} & 0 & \tilde{1} \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix}
\end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{\langle 2111\tilde{1} | H_{cristal} | 2111\tilde{1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(-\frac{4}{3} X^{40000} - X^{20000} \right)} \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned}
\langle 22220 | U^{40000} | 22220 \rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_{1/3\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\
&\times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 22220 | U^{20000} | 22220 \rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_{2/\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\
&\times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix}
\end{aligned}$$

D'où :

$$\boxed{\langle 22220 | H_{cristal} | 22220 \rangle = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(\frac{1}{3} X^{40000} + 2X^{20000} \right)} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \langle 2222\tilde{0} | U^{40000} | 2222\tilde{0} \rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_{1/3\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\ &\times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ \tilde{0} \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ \tilde{0} & 0 & \tilde{0} \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 2222\tilde{0} | U^{20000} | 2222\tilde{0} \rangle &= \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_{2/\sqrt{35}} \begin{matrix} O_3 \\ D_{\infty h} \end{matrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{\infty h} \\ D_{6h} \end{matrix} \\ &\times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}}_1 \begin{matrix} D_{6h} \\ D_{3h} \end{matrix} \times \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ \tilde{0} \end{pmatrix}}_1 \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \\ \tilde{0} & 0 & \tilde{0} \end{pmatrix}}_{1/\sqrt{2}} \begin{matrix} D_{3h} \\ C_{2v} \end{matrix} \end{aligned}$$

D'où :

$$\boxed{\langle 2222\tilde{0} | H_{cristal} | 2222\tilde{0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(\frac{1}{3} X^{40000} + 2X^{20000} \right)} \quad (\text{A.21})$$

Donc :

$$\begin{aligned} \langle 20000 | H_{cristal} | 20000 \rangle &= \frac{2}{\sqrt{70}} (X^{40000} - X^{20000}) \\ \langle 21111 | H_{cristal} | 21111 \rangle &= \langle 21111\tilde{1} | H_{cristal} | 21111\tilde{1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(-\frac{4}{3} X^{40000} - X^{20000} \right) \\ \langle 22220 | H_{cristal} | 22220 \rangle &= \langle 2222\tilde{0} | H_{cristal} | 2222\tilde{0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(\frac{1}{3} X^{40000} + 2X^{20000} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Relations entre les paramètres de champ cristallin du formalisme LFM et ceux du formalisme de König et Kremer en D_{3h} (cylindrique)

En combinant (A.22), (A.16) et (A.15), nous obtenons le système suivant² :

2. Les termes croisés $\langle 2 \pm 2 | H_{cristal} | 2 \mp 2 \rangle$ et $\langle 2 \pm 1 | H_{cristal} | 2 \mp 1 \rangle$, de même que les termes $\langle 22220 | H_{cristal} | 2222\tilde{0} \rangle$ et $\langle 21111 | H_{cristal} | 21111\tilde{1} \rangle$ sont nuls

$$-2D_\mu - 6D_\nu = \frac{2}{\sqrt{70}} (X^{40000} - X^{20000}) \quad (\text{A.23})$$

$$2D_\mu - D_\nu = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(\frac{1}{3} X^{40000} + 2X^{20000} \right) \quad (\text{A.24})$$

$$-D_\mu + 4D_\nu = \frac{1}{\sqrt{70}} \left(\frac{-4}{3} X^{40000} - X^{20000} \right) \quad (\text{A.25})$$

Solution du système

La résolution du système précédent à partir des deux dernières équations donne les relations entre les paramètres de champ cristallin utilisés dans le formalisme LFM et ceux définis par König et Kremer [König & Kremer, 1977] :

$$\boxed{\begin{aligned} X^{40000} &= -3\sqrt{70}D_\nu \\ X^{20000} &= \sqrt{70}D_\mu \end{aligned}} \quad (\text{A.26})$$

Nous pouvons vérifier facilement que cette solution est aussi solution de la première équation du système.

Annexe B

Analyses de composition chimique

B.1 Composition chimique des verres de silicate du chapitre 4

TABLE B.1 – Analyses chimiques de la composition des verres de silicate étudiés au chapitre 5.

	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	CoO	ZnO	BaO	Total
KS2											
wt%	0.35	0.01	57.91	0.28	22.97	0.03	0.01	0.53	0.09	0.04	82.21
mol%	0.47	0.02	78.66	0.22	19.90	0.04	0.00	0.58	0.09	0.02	100
NS2											
wt%	25.09	0.01	67.87	0.39	0.06	0.08	0.01	0.57	0.03	0.01	94.13
mol%	26.14	0.02	72.94	0.25	0.04	0.09	0.01	0.49	0.03	0.01	100
LiS2											
wt%	25.09	0.01	67.87	0.39	0.06	0.08	0.01	0.57	0.03	0.01	94.13
mol%	26.14	0.02	72.94	0.25	0.04	0.09	0.01	0.49	0.03	0.01	100
CaK											
wt%	0.01	0.00	60.54	0.03	23.24	14.48	0.02	0.69	0.04	0.07	99.11
mol%	0.02	0.01	66.14	0.02	16.19	16.95	0.01	0.61	0.03	0.03	100
CaNa											
wt%	15.04	0.01	68.46	0.04	0.01	15.41	0.02	0.41	0.05	0.21	99.66
mol%	14.57	0.01	68.42	0.03	0.01	16.51	0.01	0.33	0.04	0.08	100
diopside											
wt%	0.03	18.42	54.13	0.03	0.01	25.96	0.02	0.47	0.03	0.06	99.05
mol%	0.03	24.99	49.26	0.02	0.00	25.32	0.01	0.35	0.02	0.02	100

B.2 Composition chimique des verres des corpus- 13, -16, et -20

TABLE B.2 – Composition molaire des verres de vitreaux des corps -13, -16 et -20 (en mol%)

mol%	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO*	FeO*	CoO	NiO	CuO*	PbO	ZnO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Total
vitreaux XIII ^e																					
13-1	49.37	2.93	11.00	16.13	13.80	0.59	1.49	0.07	1.06	0.073	0.009	1.414	1.079	0.204	0.020	0.262	0.075	0.408	0.000	0.013	100.00
13-2	65.68	13.45	1.60	9.58	2.00	2.00	0.38	0.35	2.25	0.106	0.016	0.683	1.154	0.092	0.014	0.183	0.122	0.001	0.000	0.321	100.00
13-3	48.71	3.03	10.18	18.99	12.53	1.21	1.88	0.08	0.86	0.164	0.015	1.152	0.796	0.130	0.114	0.112	0.019	0.013	0.000	0.015	100.00
13-4	49.25	3.46	10.61	17.68	12.92	1.02	2.21	0.13	0.88	0.149	0.008	0.784	0.681	0.103	0.032	0.073	0.002	0.012	0.000	0.014	100.00
13-5	50.98	3.52	9.08	17.66	12.37	1.05	1.87	0.08	1.11	0.137	0.022	0.864	0.967	0.157	0.058	0.059	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
vitreaux XVI ^e																					
16-1	52.67	1.63	4.43	27.80	6.32	2.92	1.26	0.19	0.64	0.160	0.010	0.868	0.800	0.162	0.049	0.065	0.003	0.013	0.000	0.003	100.00
16-2	50.46	3.27	10.73	17.44	11.60	1.49	2.07	0.15	0.96	0.190	0.009	0.749	0.663	0.095	0.059	0.037	0.007	0.015	0.000	0.011	100.00
16-3	54.41	2.28	4.16	27.45	4.91	2.49	1.40	0.19	0.96	0.132	0.016	0.786	0.546	0.155	0.058	0.049	0.001	0.001	0.000	0.003	100.00
16-4	50.08	1.10	11.44	22.84	6.69	2.36	1.28	0.17	0.51	0.158	0.014	2.043	0.946	0.063	0.064	0.183	0.003	0.043	0.000	0.009	100.00
16-5	54.09	0.97	6.13	25.76	5.45	2.96	1.07	0.21	0.53	0.212	0.012	1.337	0.953	0.186	0.052	0.044	0.004	0.013	0.007	0.008	100.00
16-6	50.81	3.50	9.09	18.03	12.33	1.04	1.86	0.07	1.01	0.159	0.016	0.949	0.903	0.142	0.035	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
16-7	53.12	1.71	4.97	27.49	5.67	3.12	1.25	0.18	0.74	0.207	0.013	0.660	0.632	0.089	0.073	0.064	0.002	0.000	0.000	0.003	100.00
16-8	51.11	2.11	8.41	20.74	11.67	0.62	1.80	0.14	0.90	0.044	0.007	0.947	0.865	0.177	0.169	0.238	0.001	0.021	0.000	0.013	100.00
16-9	53.70	2.44	3.69	28.47	4.65	2.27	1.57	0.04	0.85	0.098	0.014	0.619	1.337	0.121	0.039	0.092	0.002	0.001	0.000	0.003	100.00
16-10	53.93	2.92	3.34	27.71	5.28	2.22	1.59	0.08	1.22	0.124	0.003	0.647	0.651	0.186	0.041	0.037	0.001	0.012	0.000	0.008	100.00
16-11	52.56	3.37	8.97	16.39	12.14	1.11	2.01	0.03	1.07	0.156	0.015	1.221	0.693	0.061	0.084	0.097	0.005	0.011	0.000	0.013	100.00
vitreaux XX ^e																					
20-1	63.47	21.42	0.04	10.49	3.33	0.32	0.00	0.13	0.00	0.039	0.023	0.019	0.570	0.046	0.000	0.102	0.008	0.000	0.000	0.000	100.00
20-3	64.43	16.47	0.41	11.80	4.41	0.45	0.01	0.12	0.07	0.045	0.007	0.943	0.756	0.030	0.001	0.037	0.001	0.001	0.000	0.000	100.00
20-4	62.26	17.31	0.11	12.36	2.65	0.37	0.02	0.08	0.05	0.045	0.007	2.752	1.589	0.129	0.039	0.222	0.001	0.000	0.000	0.000	100.00
20-6	62.11	18.22	0.28	12.32	2.89	0.32	0.00	0.17	0.00	0.048	0.007	0.165	0.657	0.088	0.000	2.711	0.012	0.000	0.000	0.000	100.00
20-7	64.44	20.29	0.03	8.85	1.62	0.36	0.00	0.10	0.00	0.508	0.013	0.785	0.319	0.061	0.000	0.011	2.603	0.000	0.000	0.000	100.00
20-8	60.87	19.11	0.09	13.27	5.25	0.32	0.01	0.13	0.14	0.044	0.078	0.013	0.055	0.093	0.201	0.316	0.020	0.000	0.000	0.000	100.00
20-11	62.12	17.33	0.11	12.52	2.60	0.37	0.01	0.09	0.04	0.048	0.006	2.791	1.586	0.131	0.044	0.219	0.002	0.000	0.000	0.000	100.00
20-12	64.69	16.89	0.08	16.64	0.14	0.30	0.01	0.33	0.26	0.038	0.006	0.022	0.152	0.274	0.005	0.022	0.001	0.023	0.113	0.000	100.00
20-14	64.49	18.75	0.03	14.02	0.16	0.24	0.01	0.09	0.53	0.024	0.008	1.488	0.049	0.072	0.003	0.021	0.004	0.000	0.010	0.000	100.00

*Composition totale en manganèse, fer, cuivre respectivement.

B.3 Analyses PIXE-PIGE à AGLAE

B.3.1 Principe de l'analyse PIXE

La méthode d'analyse par émission de photons X induite par particules (*Particle Induced X-ray Emission*, PIXE), consiste à exciter les atomes du matériau à analyser grâce à un faisceau d'ions accélérés à plusieurs MeV et à analyser le spectre d'émission X produit. L'ion accéléré induit l'ionisation d'un électron de cœur de l'atome avec lequel il interagit et la désexcitation radiative de l'atome entraîne l'émission d'un photon X.

B.3.2 Principe de l'analyse PIGE

La méthode d'analyse par émission gamma induite par particules chargées (*Particle Induced Gamma Emission*, PIGE) est particulièrement adaptée pour l'analyse des éléments légers. La particule incidente chargée accélérée réagit avec le noyau cible par réaction nucléaire. L'atome excité obtenu se désexcite lors d'un réarrangement du noyau en émettant un photon gamma.

B.3.3 Principe de l'analyse RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) repose sur l'analyse de la rétrodiffusion d'un faisceau d'ion accéléré incident.

B.3.4 Conditions expérimentales d'analyses à AGLAE et traitement des données

Des analyses par faisceau d'ions sont réalisées sur l'accélérateur AGLAE. Les analyses sont effectuées directement sur les panneaux, sans prélèvement, ni dessertissage des pièces. L'installation combine plusieurs détecteurs : quatre détecteurs de rayons X SDD (*Silicon Drift Detector*, détecteur au silicium à diffusion) pour l'analyse PIXE, un détecteur HPGe (*High Purity Germanium*, détecteur à semi-conducteur en germanium de haute pureté) pour l'analyse PIGE et un détecteur PIPS (*Passivated Implanted Planar Semiconductor*) pour l'analyse RBS, ces techniques étant utilisées simultanément. Le premier détecteur SDD est dédié à la détection des rayonnements X de basse énergie (analyse des éléments légers : $10 < Z < 29$). Un flux d'hélium est mis en place devant ce détecteur afin de réduire l'absorption par l'air du faisceau et des rayons X induits. Les trois autres détecteurs SDD sont utilisés

pour la détection des rayonnements de haute énergie (analyse des éléments lourds : $Z > 26$). Un filtre de $50 \mu\text{m}$ d'aluminium est placé devant les détecteurs pour absorber les rayonnements de basse énergie. Les échantillons sont irradiés par un faisceau de protons extrait à l'air de 3 MeV, avec une intensité de 3 à 4 nA. La durée d'analyse est de l'ordre de 200 s par point. La zone d'analyse est de $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$, avec un faisceau de diamètre d'environ $50 \mu\text{m}$. La composition obtenue correspond à la composition moyenne de la zone. Ces conditions permettent l'obtention des traces (éléments lourds) avec des limites de détection d'une dizaine à une centaine de ppm. Les analyses des verres sont effectuées sur la face interne du panneau, face présentant le meilleur état de conservation, après nettoyage de la zone d'analyse avec un mélange eau-éthanol. Trois mesures, à différentes positions, sont effectuées pour chaque verre analysé. Les spectres PIXE sont traités avec le logiciel GUPIX couplé au logiciel TRAUPIXE développé à AGLAE pour un traitement automatisé, en supposant que les zones analysées sont homogènes et que tous les éléments sont sous forme d'oxydes. Plusieurs matériaux de référence (étalon géochimique diorite « DR-N », verres Brill) sont analysés afin de calibrer les données PIGE et de contrôler la justesse du traitement quantitatif des données PIXE. La composition indiquée est calculée avec les données PIXE couplées aux résultats PIGE pour la teneur en sodium.

B.4 Composition massique des verres bleus et blancs de la Sainte-Chapelle de Paris

Bibliographie

Bibliographie

- [did, 1765a] . 1765a. COBALT dans *l'Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*. Vol. 3. Paris : sous la direction de Diderot and D'Alembert.
- [did, 1765b] . 1765b. VERRERIE dans *l'Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*. Vol. 17. Paris : sous la direction de Diderot and D'Alembert.
- [Agricola, 1530] G. AGRICOLA. 1530. *De re metallica*. Réed. 1621 edn. L. Regis (Basileae).
- [Ancora et al., 1988] B. ANCORA, M. MAGINI, & A. F. SEDDA. 1988. Alkali effect on Co(II) ions structuring in borate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, **88**(3), 2015–2020.
- [Arrio, 1995] M. A. ARRIO. 1995 (Mai). *Dichroïsme circulaire magnétique d'aimants à base moléculaire par absorption des rayons X*. Thse de doctorat, Université Paris-Sud, U.F.R Scientifique d'Orsay.
- [Arrio et al., 2000] M.-A. ARRIO, S. ROSSANO, C. BROUDER, L. GALOISY, & G. CALAS. 2000. Calculation of multipole transitions at the Fe *K* pre-edge through *p-d* hybridization in the Ligand Field Multiplet model. *Europhysics Letters (EPL)*, **51**(4), 454–460.
- [Aubert & Grodecki, 1959] M. AUBERT, & L. GRODECKI. 1959. *Les Vitraux de Notre-Dame et de la Sainte-Chapelle de Paris*. Corpus vitrearum Medii Aevi, no. 1. Paris : Caisse nationale des monuments historiques Centre national de la recherche scientifique.
- [Azzoni, 2002] C. B. AZZONI. 2002. Combined Microanalytic and Electron Paramagnetic Resonance techniques in archaeometry of ancient glass from Lomello. *Periodico di Mineralogia*, **71**(Special issue : Archaeometry and Cultural Heritage), 73–85.

- [Bacci & Corallini, 2007] M. BACCI, & A. CORALLINI. 2007. The ancient stained windows by Nicolò di Pietro Gerini in Florence. A novel diagnostic tool for non-invasive in situ diagnosis. *Journal of Cultural Heritage*, **8**(3), 235–241.
- [Bacci & Picollo, 1996] M. BACCI, & M. PICOLLO. 1996. Non-Destructive Spectroscopic Detection of Cobalt(II) in Paintings and Glass. *Studies in Conservation*, **41**(3), 136.
- [Ballhausen & Jørgensen, 1955] C. BALLHAUSEN, & C. JØRGENSEN. 1955. Studies of Absorption Spectra .9. the Spectra of Cobalt(II) Complexes. *Acta Chemica Scandinavica*, **9**(3), 397–404.
- [Ballhausen & Liehr, 1958] C. BALLHAUSEN, & A. D. LIEHR. 1958. Intensities in inorganic complexes : Part II. Tetrahedral complexes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2**(1-6), 342–360.
- [Bamford, 1977] C. R. BAMFORD. 1977. *Colour Generation and Control in Glass*. Elsevier Scientific Publishing Company : distributors for the U.S. and Canada, Elsevier North-Holland.
- [Batista *et al.*, 1992] J. BATISTA, V. KAUČIČ, N. RAJIĆ, & D. STOJAKOVIĆ. 1992. On the formation of CoAPSO-44. *Zeolites*, **12**(8), 925–928.
- [Berthet *et al.*, 1988] P. BERTHET, J. BERTHON, & F. D'YVOIRE. 1988. Xanes study of five-fold coordinated iron (III) in Fe₃PO₇ and FeAsO₄-I. *Materials Research Bulletin*, **23**(10), 1501–1508.
- [Bethe, 1929] H. BETHE. 1929. Termaufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, **395**(2), 133–208.
- [Bettembourg, 1971] J.-M. BETTEMBOURG. 1971. Etude des verres bleus de vitraux. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique. *In : Communications scientifiques et techniques*.
- [Bettembourg, 1977] J.-M. BETTEMBOURG. 1977. Problèmes de la conservation des vitraux de la facade occidentale de la cathédrale de Chartres. *Les Monuments Historiques de la France*, **23**(1), 7–13.
- [Bingham & Jackson, 2008] P. BINGHAM, & C. JACKSON. 2008. Roman blue-green bottle glass : chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling. *Journal of Archaeological Science*, **35**(2), 302–309.
- [Biron & Chopinet, 2013] I. BIRON, & M.-H. CHOPINET. 2013. Colouring, Decolouring and Opacifying of Glass. *Pages 49–65 of : K. JANSSENS (ed), Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. John Wiley & Sons Ltd.

- [Bjerrum *et al.*, 1954] J. BJERRUM, C. BALLHAUSEN, & C. JORGENSEN. 1954. Studies on Absorption Spectra .1. Results of Calculations on the Spectra and Configuration of Copper(II) Ions. *Acta Chemica Scandinavica*, **8**(7), 1275–1289.
- [Boulanger & Hérold, 2008] K. BOULANGER, & M. HÉROLD. 2008. *Le vitrail et les traités du Moyen Âge à nos Jours : Actes du XXIIIe colloque international du Corpus Vitrearum Tours 3-7 Juillet 2006*. Peter Lang.
- [Bray, 1999] P. J. BRAY. 1999. NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates. *Inorganica Chimica Acta*, **289**(1-2), 158–173.
- [Brode, 1933] W. R. BRODE. 1933. The Absorption Spectra of Cobaltous Compounds. IV. The Alkali Oxide-Boric Oxide Glasses. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**(3), 939–947.
- [Burns, 1993] R. G. BURNS. 1993. *Mineralogical applications of crystal field theory*.
- [Butler, 1981] P. H. BUTLER. 1981. *Point group symmetry applications : methods and tables*. Plenum Press.
- [Cabaret *et al.*, 2010] D. CABARET, A. BORDAGE, A. JUHIN, M. ARFAOUI, & E. GAUDRY. 2010. First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the *K*-edge of 3*d* transition metals : an electronic structure analysis of the pre-edge. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**(21), 5619.
- [Calas & Petiau, 1983] G. CALAS, & 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.
- [Cannella, 2006] A.-F. CANNELLA. 2006. *Gemmes, verre coloré, fausses pierres précieuses au Moyen Âge : le quatrième livre du "Trésorier de philosophie naturelle des pierres précieuses" de Jean d'Outremeuse*. Librairie Droz.
- [Carmona & Ortega-Feliu, 2009] N. CARMONA, & I. ORTEGA-FELIU. 2009. Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterisation of glasses. *Materials Characterization*, **61**, 257.
- [Ceglia *et al.*, 2012] A. CEGLIA, W. MEULEBROECK, K. BAERT, H. WOUTERS, K. NYS, H. THIENPONT, & H. TERRYN. 2012. Cobalt absorption bands for the differentiation of historical Na and Ca/K rich glass. *Surface and Interface Analysis*, **44**(2), 219–226.
- [Cervelle & Maquet, 1982] B. CERVELLE, & M. MAQUET. 1982. Cristallographie des lizardites substituées Mg-Fe-Ni par spectrométrie visible et infrarouge proche. *Clay Minerals*, **17**, 377–382.

- [Chalmin *et al.*, 2009] E. CHALMIN, F. FARGES, & G. E. B. JR. 2009. A pre-edge analysis of Mn *K*-edge XANES spectra to help determine the speciation of manganese in minerals and glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **157**(1), 111–126.
- [Chopinnet *et al.*, 2002] M.-H. CHOPINET, D. LIZARAZU, & C. ROCANIÈRE. 2002. L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre. *Comptes Rendus Chimie*, **5**(12), 939–949.
- [Cochain *et al.*, 2013] B. COCHAIN, D. NEUVILLE, D. DE LIGNY, M. MALKI, D. TESTEMALE, O. PINET, & P. RICHEL. 2013. Dynamics of iron-bearing borosilicate melts : Effects of melt structure and composition on viscosity, electrical conductivity and kinetics of redox reactions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **373-374**(Août), 18–27.
- [Cormier *et al.*, 1998] L. CORMIER, P. H. GASKELL, G. CALAS, & A. K. SOPER. 1998. Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Physical Review B*, **58**(17), 11322–11330.
- [Cormier *et al.*, 2001a] L. CORMIER, G. CALAS, & P. H. GASKELL. 2001a. Cationic environment in silicate glasses studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Chemical Geology*, **174**(1-3), 349–363.
- [Cormier *et al.*, 2011] L. CORMIER, O. DARGAUD, N. MENGUY, G. S. HENDERSON, M. GUIGNARD, N. TRCERA, & B. WATTS. 2011. Investigation of the Role of Nucleating Agents in MgO-SiO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glasses and Glass-Ceramics : A XANES Study at the Ti *K*- and L_{2,3}-Edges. *Crystal Growth & Design*, **11**(1), 311–319.
- [Cormier *et al.*, 2001b] L. CORMIER, L. GALOISY, J.-M. DELAYE, D. GHALEB, & G. CALAS. 2001b. Short- and medium-range structural order around cations in glasses : a multidisciplinary approach. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, **2**(2), 249 – 262.
- [Corrias *et al.*, 1986] A. CORRIAS, M. MAGINI, M. D. MORAES, A. F. SEDDA, A. MUSINU, G. PASCHINA, & G. PICCALUGA. 1986. X-ray diffraction investigation of Co(II) ions in borosilicate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, **84**(10), 5769–5774.
- [Cowan, 1981] R. D. COWAN. 1981. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press.
- [de Groot *et al.*, 1990] F. M. F. DE GROOT, J. C. FUGGLE, B. T. THOLE, & G. A. SAWATZKY. 1990. *2p* x-ray absorption of *3d* transition-metal compounds :

- An atomic multiplet description including the crystal field. *Physical Review B*, **42**(9), 5459–5468.
- [Delamare, 2008] F. DELAMARE. 2008. *Bleus en poudres : de l'art à l'industrie : 5000 ans d'innovations*. Presses des MINES.
- [Elkabouss *et al.*, 2004] K. ELKABOUSS, M. KACIMI, M. ZIYAD, S. AMMAR, & F. BOZON-VERDURAZ. 2004. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts : Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. *Journal of Catalysis*, **226**(1), 16–24.
- [Farges *et al.*, 2006] F. FARGES, M.-P. ETCHEVERRY, A. SCHEIDEGGER, & D. GROLIMUND. 2006. Speciation and weathering of copper in "copper red ruby" medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Applied Geochemistry*, **21**(10), 1715–1731.
- [Finkelstein & Vleck, 1940] R. FINKELSTEIN, & J. H. V. VLECK. 1940. On the Energy Levels of Chrome Alum. *The Journal of Chemical Physics*, **8**(10), 790–797.
- [Galoisy & Calas, 1992] L. GALOISY, & G. CALAS. 1992. Network-Forming Ni in Silicate-Glasses. *The American mineralogist*, **77**(5-6), 677–680.
- [Galoisy & Calas, 1993] L. GALOISY, & G. CALAS. 1993. XANES and crystal field spectroscopy of five-coordinated Nickel(II) in potassium-nickel phosphate. *Materials Research Bulletin*, **28**(3), 221–228.
- [Galoisy *et al.*, 2001] L. GALOISY, L. CORMIER, G. CALAS, & V. BRIOIS. 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**(Nov.), 105–111.
- [Galoisy *et al.*, 2003] L. GALOISY, G. CALAS, & L. CORMIER. 2003. Chemical stability of Ni-enriched nanodomains in alkali borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **321**(3), 197–203.
- [Glatzel & Bergmann, 2005] P. GLATZEL, & U. BERGMANN. 2005. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexe : electronic and structural information. *Coordination chemistry reviews*, **249**(1-2), 65–95.
- [Gratuze *et al.*, 1996] B. GRATUZE, I. SOULIER, M. BLET, & L. VALLAURI. 1996. De l'origine du cobalt : du verre à la céramique. *Revue d'archéométrie*, 77–94.
- [Greaves & Ngai, 1995] G. N. GREAVES, & K. L. NGAI. 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, **52**(9), 6358–6380.

- [Greaves *et al.*, 1981] G. N. GREAVES, A. FONTAINE, P. LAGARDE, D. RAOUX, & S. J. GURMAN. 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature*, **293**(5834), 611–616.
- [Grodecki, 1957] L. GRODECKI. 1957. La couleur dans le vitrail du XII^e au XVI^e siècle. *Pages 183–206 of : Problèmes de la couleur : exposés et discussions du colloque du Centre de recherches de psychologie comparative tenu à Paris les 18, 19, 20 mai 1954*, réed. dans *le Moyen Âge retrouvé*, vol. 2, p. 139–147 edn.
- [Grodecki & Brisac, 1984] L. GRODECKI, & C. BRISAC. 1984. *Le vitrail gothique : au XIII^e siècle*. Vilo/office du livre.
- [Groot & Kotani, 2008] F. D. GROOT, & A. KOTANI. 2008. *Core level spectroscopy of solids*. Boca Raton, Etats-Unis : CRC Press.
- [Gullikson, 2014] E. M. GULLIKSON. 2014. CXRO X-Ray Interactions With Matter. http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [Halleux, 1991] R. HALLEUX. 1991. Les techniques du verre dans les anciens manuscrits de recettes. *Pages 19–30 of : Technique et science. Les arts du verre, Actes du Colloque de Namur, 20-21 octobre 1989*.
- [Henderson, 2000] J. HENDERSON. 2000. *The Science and Archaeology of Materials : An Investigation of Inorganic Materials*. Routledge.
- [Hill *et al.*, 1979] R. J. HILL, J. R. CRAIG, & G. V. GIBBS. 1979. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, **4**(4), 317–339.
- [Horbach *et al.*, 2002] J. HORBACH, W. KOB, & K. BINDER. 2002. Dynamics of Sodium in Sodium Disilicate : Channel Relaxation and Sodium Diffusion. *Physical Review Letters*, **88**(12), 125502.
- [Huang & Cormack, 1991] C. HUANG, & A. N. CORMACK. 1991. Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, **95**(5), 3634–3642.
- [Hunault, 2014] M. HUNAUT. 2014. YoshiCoLoR · GitHub. https://github.com/MyrtilleUno/yoshi_color.
- [Hunault *et al.*, 2014] M. HUNAUT, J.-L. ROBERT, M. NEWVILLE, L. GALOISY, & G. CALAS. 2014. Spectroscopic properties of five-coordinated Co²⁺ in phosphates. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **117**(Jan.), 406–412.
- [Hérolld, 2005] M. HÉROLD. 2005. Le verre des vitraux (XV^e-XVI^e siècles). Approche méthodologique. *Pages 69–79 of : Verres et Fenêtres de l'Antiquité au XVIII^e siècle*, vol. 1. Paris-la-Défense/Versailles : Verre & Histoire. M. Hérolld - Le verre des vitraux (XV^e-XVI^e siècles). Approche méthodologique, p. 1.

- [Jackson, 2005] C. M. JACKSON. 2005. Makig Colourless glass in the Romain period. *Archaeometry*, **47**(4), 763–780.
- [Juhin, 2008] A. JUHIN. 2008 (Oct.). *Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- [Juhin *et al.*, 2008] A. JUHIN, C. BROUDER, M.-A. ARRIO, D. CABARET, P. SAINTAVIT, E. BALAN, A. BORDAGE, A. SEITSONEN, G. CALAS, S. ECKHOUT, & P. GLATZEL. 2008. X-ray linear dichroism in cubic compounds : The case of Cr^{3+} in MgAl_2O_4 . *Physical Review B*, **78**(19).
- [Keppler, 1992] H. N. KEPPLER. 1992. Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses. *American Mineralogist*, **77**, 62–75.
- [Kodama *et al.*, 1995] M. KODAMA, T. MATSUSHITA, & S. KOJIMA. 1995. Velocity of Sound and Elastic Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Glasses. *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**(Part 1, No. 5B), 2570–2574.
- [Koidl, 1977] P. KOIDL. 1977. Optical absorption of Co^{2+} in ZnO . *Physical Review B*, **15**(5), 2493.
- [König & Kremer, 1977] E. KÖNIG, & S. KREMER. 1977. *Ligand field energy diagrams*. New York, Etats-Unis : Plenum Press.
- [Krause & Oliver, 1979] M. O. KRAUSE, & J. H. OLIVER. 1979. Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **8**(2), 329–338.
- [Kroeker *et al.*, 2006] S. KROEKER, P. M. AGUIAR, A. CERQUIERA, J. OKORO, W. CLARIDA, J. DOERR, M. OLESIUKE, G. ONGIE, M. AFFATIGATO, & S. A. FELLER. 2006. Alkali dependence of tetrahedral boron in alkali borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **47**(4), 393–396.
- [Kurmann-Schwarz, 2008] B. KURMANN-SCHWARZ. 2008. "[...] quicquid discere, intelligere vel excogitare possis artium [...]" : le traité "De diversis artibus" de Théophile, état de la recherche et questions. *Pages 29–44 of : Le vitrail et les traités du Moyen âge à nos jours : actes du XXIII^e colloque international du Corpus Vitrearum, Tours 3 - 7 juillet 2006 / Boulanger, Karine (Ed.)*. Bern [u.a.] : Lang.
- [Lafond, 1978] J. LAFOND. 1978. *Le vitrail : origines, technique, destinées*. Paris, France : Fayard.

- [Lautier & Kurmann-Schwarz, 2010] C. LAUTIER, & B. KURMANN-SCHWARZ. 2010. Recherches récentes sur le vitrail médiéval, 1998-2009. 2e partie. *Kunst-chronik*, **63**(7), 313–338.
- [Lautier & Sandron, 2008] C. LAUTIER, & D. SANDRON. 2008. *Antoine de Pise : l'art du vitrail vers 1400*. CTHS, Comité des travaux historiques et scientifiques.
- [Le Grand *et al.*, 2000] M. LE GRAND, A. Y. RAMOS, G. CALAS, L. GALOISY, D. GHALEB, & F. PACAUD. 2000. Zinc environment in aluminoborosilicate glasses by Zn K-edge extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Materials Research*, **15**(09), 2015–2019.
- [Lecocq & Delande, 2008] I. LECOCQ, & J.-P. DELANDE. 2008. Les traités techniques : formalisation, codification, transmission et actualisation des croyances, des savoirs et savoir-faire ancestraux : l'exemple de Jean d'Outremeuse et du moine de Zagan. *Pages 111–132 of : Le vitrail et les traités du Moyen Âge à nos jours : actes du XXIII^e colloque international du Corpus Vitrearum, Tours 3 - 7 juillet 2006 / Boulanger, Karine (Ed.)*. Bern [u.a.] : Lang.
- [Lee *et al.*, 2010] N. LEE, T. PETRENKO, U. BERGMANN, F. NEESE, & S. DE-BEER. 2010. Probing Valence Orbital Composition with Iron $K\beta$ X-ray Emission Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **132**(28), 9715–9727.
- [Lefèvre & Pallot-Frossard, 1998] R.-A. LEFÈVRE, & I. PALLOT-FROSSARD. 1998. *Le matériau vitreux : verre et vitraux : actes du Cours intensif Européen, Ravello, 28-30 avril 1995*. Edipuglia srl.
- [Leniaud & Perrot, 2007] J.-M. LENIAUD, & F. PERROT. 2007. *La Sainte Chapelle*. Paris, France : Ed. du patrimoine, Centre des monuments nationaux, DL 2007.
- [Low, 1958] W. LOW. 1958. Paramagnetic and optical spectra of divalent cobalt in cubic crystalline fields. *Physical Review*, **109**(2), 256.
- [Magnien *et al.*, 2006] V. MAGNIEN, D. R. NEUVILLE, L. CORMIER, J. ROUX, J. L. HAZEMANN, O. PINET, & P. RICHEL. 2006. Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids : A high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. *Journal of Nuclear Materials*, **352**(1–3), 190–195.
- [Majérus *et al.*, 2004a] O. MAJÉRUS, L. CORMIER, G. CALAS, & A. SOPER. 2004a. The lithium environment in lithium diborate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution of Li. *Physica B : Condensed Matter*, **350**(1-3), 258–261.
- [Majérus *et al.*, 2004b] O. MAJÉRUS, L. CORMIER, G. CALAS, & B. BEUNEU. 2004b. A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium disilicate glass and melt. *Chemical Geology*, **213**(1-3), 89–102.

- [Mirti *et al.*, 2002] P. MIRTI, P. DAVIT, & M. GULMINI. 2002. Colourants and opacifiers in seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**(1), 221–229.
- [Mrak *et al.*, 2002] M. MRAK, N. N. TUŠAR, A. RISTIĆ, I. ARČON, F. THIBAUT-STARZYK, & V. KAUČIČ. 2002. Incorporation of heteroatoms (Me= Zn, Co, Mn) into framework sites of the gallophosphate molecular sieve ULM-5. *Microporous and mesoporous materials*, **56**(3), 257–266.
- [Möncke *et al.*, 2014] D. MÖNCKE, M. PAPAGEORGIOU, A. WINTERSTEIN-BECKMANN, & N. ZACHARIAS. 2014. Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions : redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *Journal of Archaeological Science*, **46**(Juin), 23–36.
- [Neese, 2009] F. NEESE. 2009. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory : From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**(5-6), 526–563.
- [Nelson & White, 1986] C. NELSON, & W. B. WHITE. 1986. Transition metal ions in silicate melts. IV. Cobalt in sodium silicate and related glasses. *Journal of Materials Research*, **1**(01), 130–138.
- [Palomar *et al.*, 2009] T. PALOMAR, M. GARCÍA-HERAS, & M. A. VILLEGAS. 2009. Archaeological and historical glasses : A bibliometric study. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **48**(4), 187–194.
- [Pappalardo *et al.*, 1961] R. PAPPALARDO, D. L. WOOD, & R. C. LINARES. 1961. Optical Absorption Study of Co-Doped Oxide Systems. II. *The Journal of Chemical Physics*, **35**(6), 2041–2059.
- [Pastoureau, 2002] M. PASTOUREAU. 2002. *Bleu : histoire d'une couleur*. Points (Paris), ISSN 0768-0481, no. 1028. Paris, France : Editions du Seuil.
- [Paul & Douglas, 1968] A. PAUL, & R. W. DOUGLAS. 1968. Optical absorption of divalent cobalt in binary alkali borate glasses and its relation to basicity of glass. *Physics and chemistry of glasses*, **9**(1), 21–&.
- [Petiau & Calas, 1982] J. PETIAU, & G. CALAS. 1982. Local structures about some transition elements in oxide glasses using X-ray absorption spectroscopy. *Le Journal de Physique Colloques*, **43**(C9), C9–47–C9–50.
- [Piffard *et al.*, 1998] Y. PIFFARD, K. K. RANGAN, Y. AN, D. GUYOMARD, & M. TOURNOUX. 1998. Cobalt Lithium Orthoborate, LiCoBO₃. *Acta Crystallographica Section C*, **54**(11), 1561–1563.

- [Pigeonneau & Muller, 2013] F. PIGEONNEAU, & S. MULLER. 2013. The impact of iron content in oxidation front in soda-lime silicate glasses : An experimental and comparative study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **380**(Nov.), 86–94.
- [Quartieri & Arletti, 2013] S. QUARTIERI, & R. ARLETTI. 2013. The Use of X-Ray Absorption Spectroscopy in Historical Glass Research. *Pages 301–309 of :* K. JANSSENS (ed), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. John Wiley & Sons Ltd.
- [Racah, 1943] G. RACAH. 1943. Theory of Complex Spectra. III. *Physical Review*, **63**(9-10), 367–382.
- [Ravel & Newville, 2005] B. RAVEL, & M. NEWVILLE. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**(4), 537–541.
- [Rehren, 2001] T. REHREN. 2001. Aspects of the Production of Cobalt-blue Glass in Egypt. *Archaeometry*, **43**(4), 483–489.
- [Rossano *et al.*, 2000] S. ROSSANO, A. RAMOS, J.-M. DELAYE, S. CREUX, A. FILIPPONI, C. BROUDER, & G. CALAS. 2000. EXAFS and Molecular Dynamics combined study of CaO - FeO - 2SiO₂ glass. New insight into site significance in silicate glasses. *EPL (Europhysics Letters)*, **49**(5), 597–602.
- [Rossman *et al.*, 1981] G. R. ROSSMAN, R. D. SHANNON, & R. K. WARING. 1981. Origin of the yellow color of complex nickel oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, **39**(3), 277–287.
- [Sacconi, 1965] L. SACCONI. 1965. Five-Coordination in 3d Metal Complexes. *Pure and Applied Chemistry*, **117**, 95–127.
- [Sazonov *et al.*, 1991] A. I. SAZONOV, A. Y. KUZ'MIN, Y. Y. PURANS, & S. V. STEFANOVSKII. 1991. Structural state of the cobalt ion in sodium borate and sodium borosilicate glasses. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, **55**(2), 295–299.
- [Schalm *et al.*, 2007] O. SCHALM, K. JANSSENS, H. WOUTERS, & D. CALUWÉ. 2007. Composition of 12-18th century window glass in Belgium : Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, **62**(6-7), 663–668.
- [Schetrite, 2012] M. SCHETRITE. 2012. Verre et Matière. <http://verreetmatieres.blogspot.fr/2012/01/technique-du-vitrail-redige-pour-art-et.html>.
- [Schmidt, 2002] A. SCHMIDT. 2002. *Phosphide und Phosphate des Cobalts ? Kristallisation, Thermodynamik, Strukturen und Farben*. These de doctorat, Institut für

- Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Giessen, Giessen : Germany.
- [Schreurs & Brill, 1984] J. W. H. SCHREURS, & R. H. BRILL. 1984. Iron and Sulfur Related Colors in Ancient Glasses. *Archaeometry*, **26**(2), 199–209.
- [Schvoerer, 1993] M. SCHVOERER. 1993. Caractérisation et datation des verres anciens : méthodologie de l'analyse, problèmes de datation. *Conservation et restauration des vitraux : actes / des journées d'études du centre international du vitrail*, 131–161.
- [Schäfer *et al.*, 1994] A. SCHÄFER, C. HUBER, & R. AHLRICHS. 1994. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, **100**(8), 5829.
- [Schäffer *et al.*, 2009] C. E. SCHÄFFER, C. ANTHON, & J. BENDIX. 2009. Kohn-Sham DFT results projected on ligand-field models : Using DFT to supplement ligand-field descriptions and to supply ligand-field parameters. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**(5-6), 575–593.
- [Sellner *et al.*, 1979] C. SELLNER, H. OEL, & B. CAMARA. 1979. Untersuchung alter Gläser (Waldglas) auf Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelzatmosfera mit der Elektronenspektroskopie und der Elektronenspinresonanz (ESR). *Glastechnische Berichte*, **52**(12), 255–264.
- [Smith *et al.*, 1995] W. SMITH, G. N. GREAVES, & M. J. GILLAN. 1995. The structure and dynamics of sodium disilicate glass by molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **192-193**(Dec.), 267–271.
- [Suger, 1867] SUGER. 1867. *Oeuvres complètes de Suger / recueillies, annotées et publiées d'après les manuscrits pour la Société de l'Histoire de France*. vve de J. Renouard (Paris).
- [Tanabe & Sugano, 1954] Y. TANABE, & S. SUGANO. 1954. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, **9**(5), 766–779.
- [Tao *et al.*, 2013] L. TAO, J. R. NEILSON, B. C. MELOT, T. M. MCQUEEN, C. MASQUELIER, & G. ROUSSE. 2013. Magnetic Structures of LiMBO₃ (M = Mn, Fe, Co) Lithiated Transition Metal Borates. *Inorganic Chemistry*, **52**(20), 11966–11974.
- [Terczynska-Madej *et al.*, 2010] A. TERCZYNSKA-MADEJ, K. CHOLEWA-KOWALSKA, & M. LACZKA. 2010. The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions. *Optical Materials*, **32**(11), 1456–1462.

- [Thole *et al.*, 1985] B. T. THOLE, R. D. COWAN, G. A. SAWATZKY, J. FINK, & J. C. FUGGLE. 1985. New probe for the ground-state electronic structure of narrow-band and impurity systems. *Physical Review B*, **31**(10), 6856–6858.
- [Trcera *et al.*, 2009] N. TRCERA, D. CABARET, S. ROSSANO, F. FARGES, A.-M. FLANK, & P. LAGARDE. 2009. Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, **36**(5), 241–257.
- [Trcera *et al.*, 2011] N. TRCERA, S. ROSSANO, K. MADJER, & D. CABARET. 2011. Contribution of molecular dynamics simulations and ab initio calculations to the interpretation of Mg *K*-edge experimental XANES in K_2O - MgO - $3SiO_2$ glass. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **23**(25), 255401.
- [Ulla *et al.*, 2001] M. A. ULLA, R. SPRETZ, E. LOMBARDO, W. DANIELL, & H. KNÖZINGER. 2001. Catalytic combustion of methane on Co/MgO : characterisation of active cobalt sites. *Applied Catalysis B : Environmental*, **29**(3), 217–229.
- [Vassas, 1971] C. D. VASSAS. 1971. Etude chimique, thermographique et physique de verres de vitraux du Moyen Âge. *In : Communications scientifiques et techniques*.
- [Vila-Grau, 1986] J. VILA-GRAU. 1986. La table de peintre-verrier de Gérone. *Revue de l'Art*, 32–34.
- [Wang *et al.*, 2005] Y. WANG, Z. ZHOU, M. JIA, X. ZHU, W. ZHANG, & D. JIANG. 2005. Spinel-Type Cobalt Chromites as Novel and Highly ortho-selective Catalysts for Phenol Alkylation. *Catalysis Letters*, **104**(1), 67–71.
- [Weakliem, 1962] H. A. WEAKLIEM. 1962. Optical Spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in Tetrahedral Sites in Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **36**(8), 2117–2140.
- [Weigel *et al.*, 2008a] C. WEIGEL, L. CORMIER, G. CALAS, L. GALOISY, & D. BOWRON. 2008a. Intermediate-range order in the silicate network glasses $NaFe_xAl_{(1-x)}Si_2O_6$ ($x=0,0.5,0.8,1$) : A neutron diffraction and empirical potential structure refinement modeling investigation. *Physical Review B*, **78**(6).
- [Weigel *et al.*, 2008b] C. WEIGEL, L. CORMIER, G. CALAS, L. GALOISY, & D. T. BOWRON. 2008b. Nature and distribution of iron sites in a sodium silicate glass investigated by neutron diffraction and EPSR simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**(52-54), 5378–5385.
- [Westre *et al.*, 1997] T. E. WESTRE, P. KENNEPOHL, J. G. DEWITT, B. HEDMAN, K. O. HODGSON, & E. I. SOLOMON. 1997. A Multiplet Analysis of Fe

- K*-edge 1s - 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **119**(27), 6297–6314.
- [White *et al.*, 1971] W. B. WHITE, G. J. MCCARTY, & B. E. SCHEETZ. 1971. Optical spectra of chromium, nickel, cobalt-containing pyroxenes. *American Mineralogist*, **56**(1-2), 72–89.
- [Wilke *et al.*, 2007] M. WILKE, F. FARGES, G. M. PARTZSCH, C. SCHMIDT, & H. BEHRENS. 2007. Speciation of Fe in silicate glasses and melts by in-situ XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, **92**(1), 44–56.
- [Wright *et al.*, 2010] A. C. WRIGHT, G. DALBA, F. ROCCA, & N. M. VEDISHCHEVA. 2010. Borate versus silicate glasses : why are they so different? *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **51**(5), 233–265.
- [Zhao *et al.*, 1998] J. ZHAO, P. H. GASKELL, M. M. CLUCKIE, & A. K. SOPER. 1998. A neutron diffraction, isotopic substitution study of the structure of Li₂O·2SiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **232-234**(Jul.), 721–727.