

Spectroscopie optique des verres

Gérald Lelong

IMPMC, Sorbonne Université - Paris



La spectroscopie

La **spectroscopie**, ou **spectrométrie**, est une technique qui permet d'étudier l'interaction entre la matière et les rayonnements électromagnétiques (lumière visible, infrarouge, ultraviolet, rayons X,...) En pratique, elle consiste à analyser la manière dont une substance **absorbe, émet ou diffuse** le rayonnement en fonction de sa longueur d'onde ou de sa fréquence.

La **spectroscopie** permet :

- d'identifier la composition chimique d'un échantillon,
- de déterminer la structure et les propriétés du matériau,

Il existe plusieurs types de spectroscopies selon la nature du rayonnement utilisé :

- **Spectroscopie infrarouge (IR)** : vibrations des liaisons chimiques,
- **Spectroscopie UV-Visible-NIR** : transitions électroniques,
- **Spectroscopie Raman** : vibrations locales et collectives
- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)** : environnement des noyaux atomiques,
- **Spectroscopie de masse** : mesure des rapports masse/charge des ions, etc.

La spectroscopie

La **spectroscopie**, ou **spectrométrie**, est une technique qui permet d'étudier l'interaction entre la matière et les rayonnements électromagnétiques (lumière visible, infrarouge, ultraviolet, rayons X,...) En pratique, elle consiste à analyser la manière dont une substance **absorbe, émet ou diffuse** le rayonnement en fonction de sa longueur d'onde ou de sa fréquence.

La **spectroscopie** permet :

- d'identifier la composition chimique d'un échantillon,
- de déterminer la structure et les propriétés du matériau,

Il existe plusieurs types de spectroscopies selon la nature du rayonnement utilisé :

- **Spectroscopie infrarouge (IR)** : vibrations des liaisons chimiques,
- **Spectroscopie UV-Visible-NIR** : transitions électroniques,
- **Spectroscopie Raman** : vibrations locales et collectives
- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)** : environnement des noyaux atomiques,
- **Spectroscopie de masse** : mesure des rapports masse/charge des ions, etc.

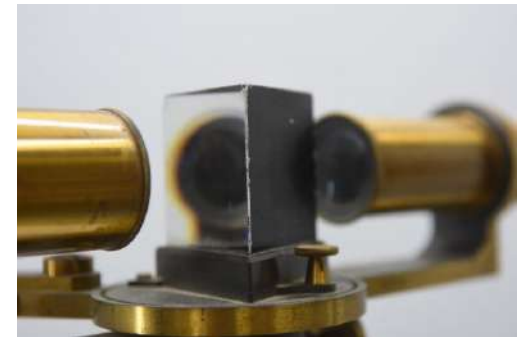
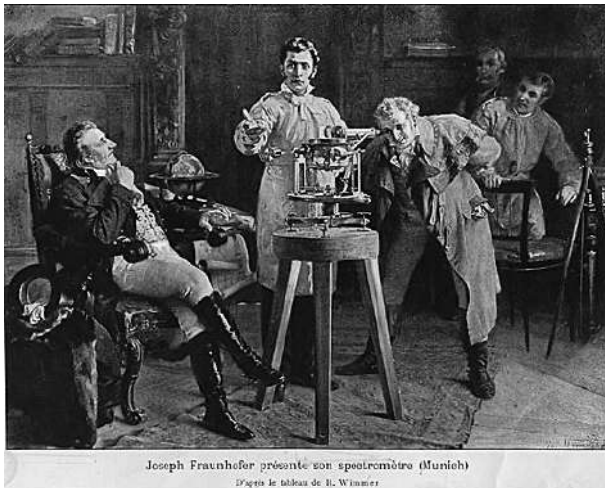
La spectroscopie optique ou UV-Visible-NIR



Au cours des années 1670 à 1672, Newton étudie la réfraction de la lumière et démontre qu'un prisme décompose la lumière blanche en un spectre de couleurs, et qu'un objectif avec un deuxième prisme recompose le spectre multicolore en lumière blanche.

Le spectroscope

Le **spectroscope** est un appareil destiné à observer les spectres lumineux. Il fut inventé par Joseph von Fraunhofer, illustre opticien allemand, en 1815.



Le spectroscope

Le **spectroscope** est un appareil destiné à observer les spectres lumineux. Il fut inventé par Joseph von Fraunhofer, illustre opticien allemand, en 1815.

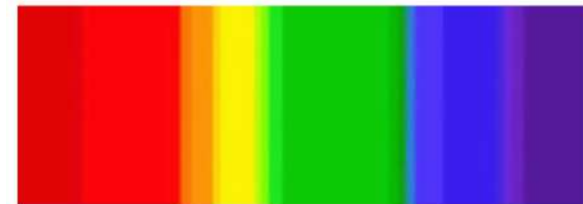


Saphir bleu
 $(\text{Fe, Ti})\text{Al}_2\text{O}_3$



Peridot
 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

Spectroscope à réseau



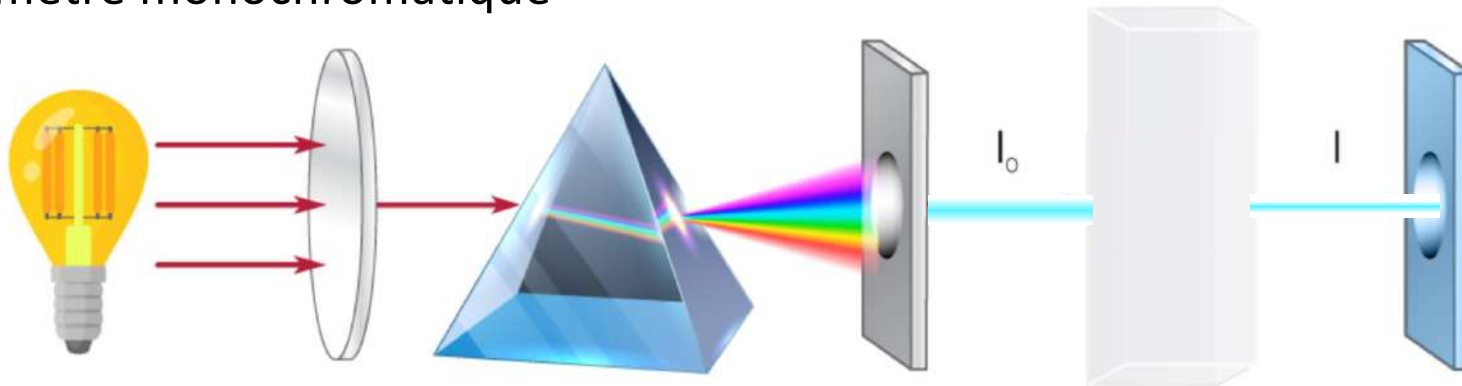
*Lumière
blanche*



Caractériser la couleur devient alors possible !

Les spectrophotomètres aujourd'hui

Spectrophotomètre monochromatique



Lampes

Lampe D₂
($\lambda < 350\text{nm}$)

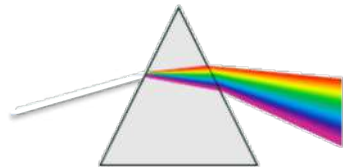


Lampe W
($\lambda > 350\text{nm}$)

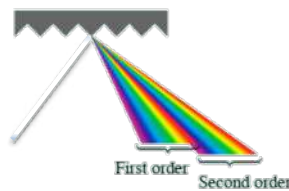


Monochromateur

Prisme



Réseau de diffraction



Détecteurs



Photomultiplicateur



Photodiode



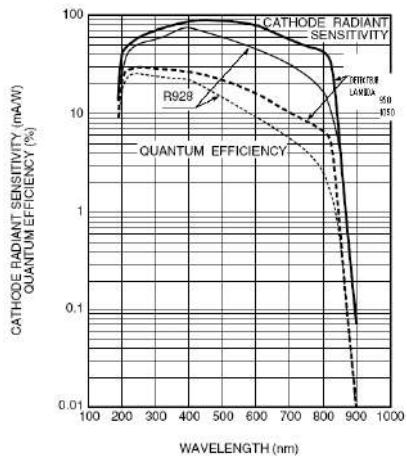
Capteur CCD

Les types de détecteurs

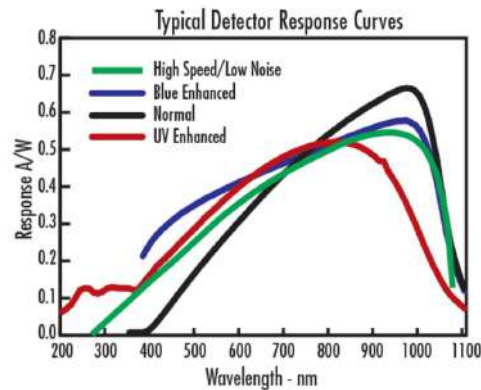
UV - Visible



Photomultiplicateur
200 – 850 nm



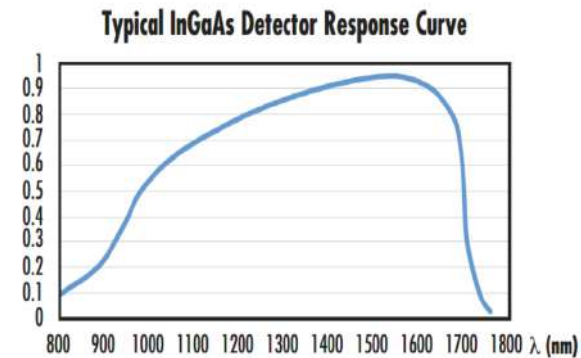
Diode au Si
300 – 1050 nm



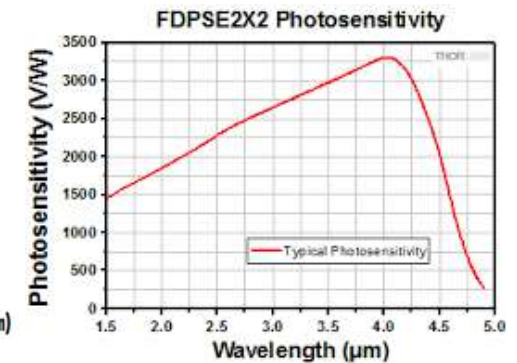
NIR



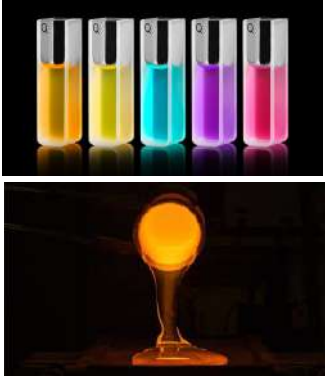
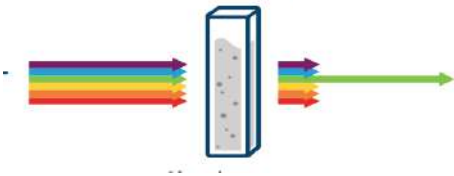
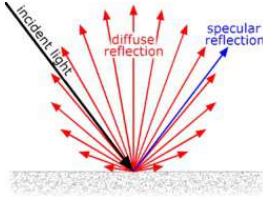
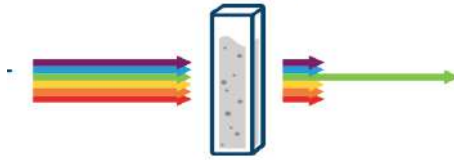
Photodiode InGaAs
850 – 1700 nm



Détecteur PbS
1000 – 4000 nm



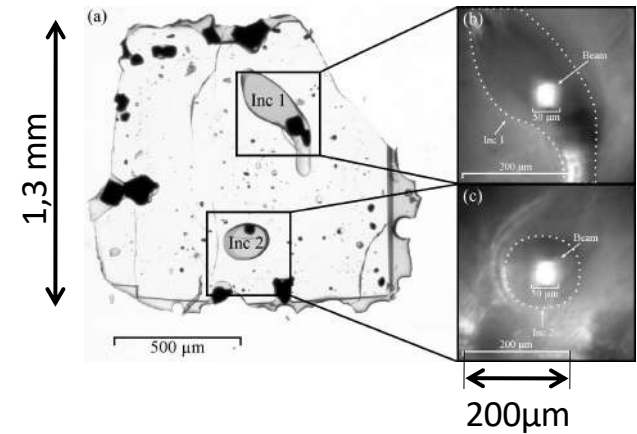
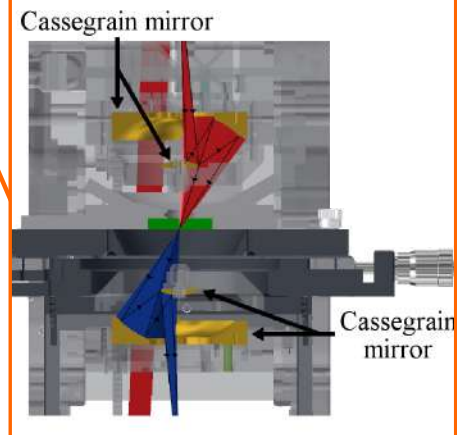
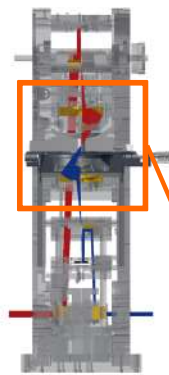
Les types d'échantillons

Type d'échantillon	Solide	Poudre	Liquide
Mise en forme de l'échantillon	Lame de verre polie à faces parallèles 	Poudre de verre 	
Type de mesure	Transmission	Réflectance diffuse	Transmission
			 <i>Très difficile à mettre en œuvre dans le cas des verres fondus</i>

Les environnements échantillons / Mesures spécifiques

- Microspectrophotométrie – Spot 20-120 μm

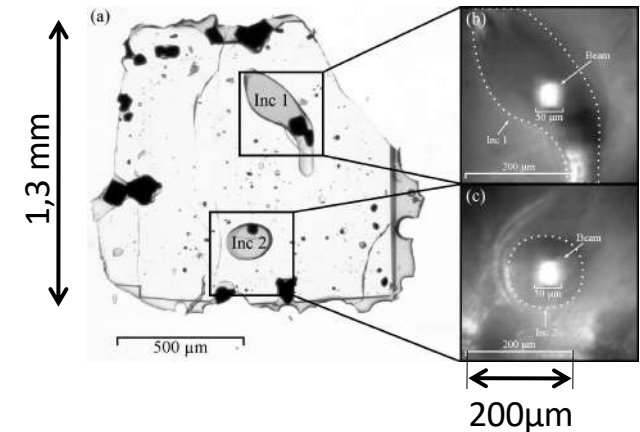
- Mesures en transmission uniquement
- Faisceau microfocalisé:
- Gamme spectrale: **220 – 3300nm**



Les environnements échantillons / Mesures spécifiques

- Microspectrophotométrie – Spot 20-120 μm

- Mesures en transmission uniquement
- Faisceau microfocalisé:
- Gamme spectrale: **220 – 3300nm**

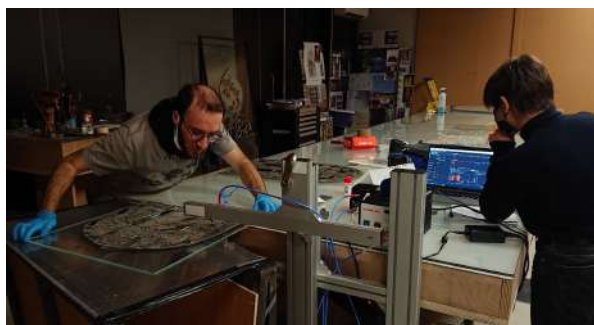
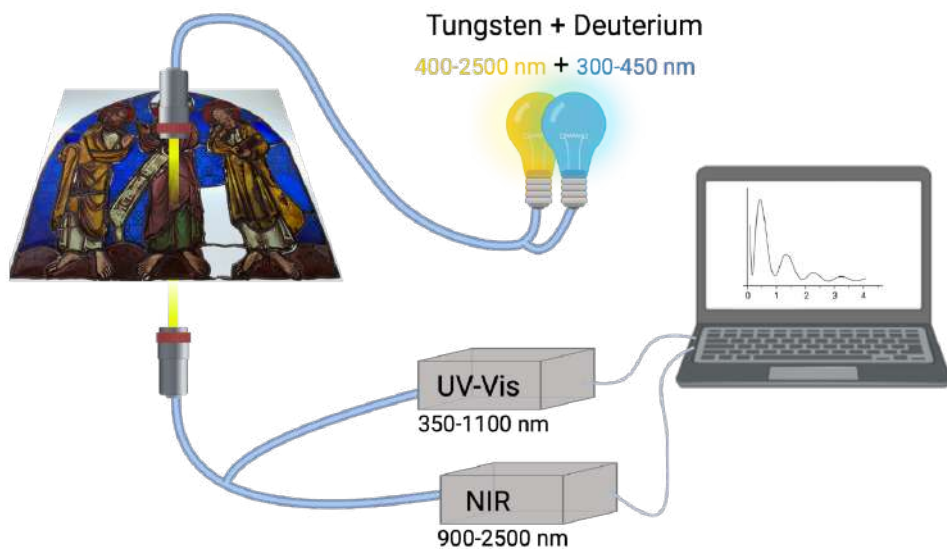


- Mesures en température - $10\text{ K} < T < 1700\text{ K}$

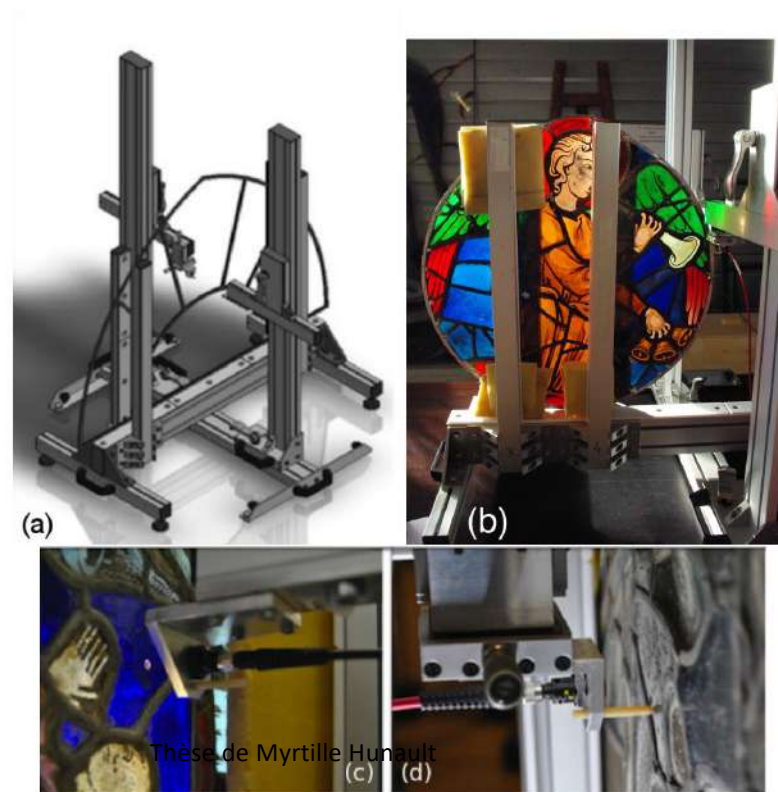
- Mesures en transmission uniquement
- Gamme spectrale: **220 – 3300nm**



La spectrométrie UV-Visible-NIR portable



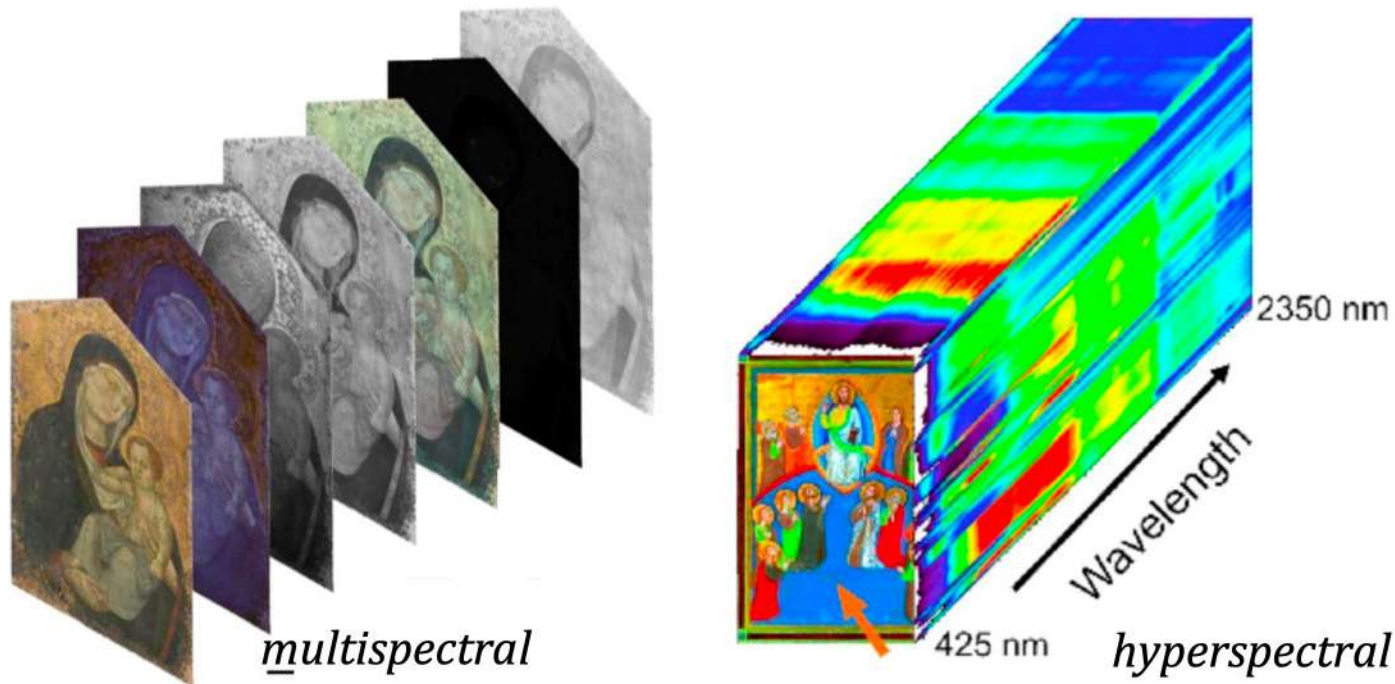
Thèse de Théo Caroff



Thèse de Myrtille Hunault

Imagerie hyperspectrale

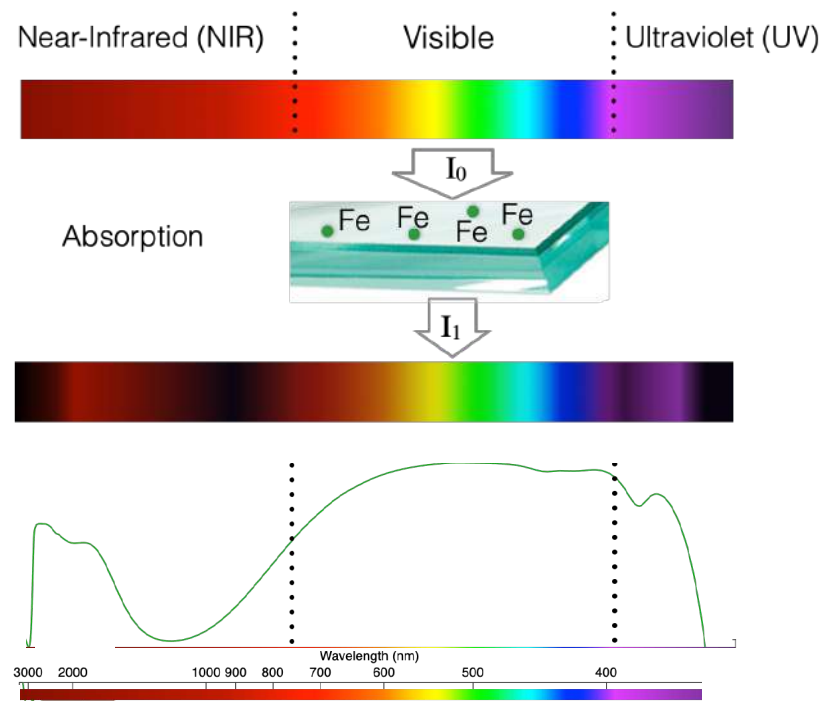
L'imagerie hyperspectrale consiste à acquérir des informations spatiales et spectrales sur un objet : à chaque pixel de l'image, un spectre de réflectance de la lumière (pourcentage $R(\lambda)$ de lumière réfléchi en fonction de la longueur d'onde λ de la lumière incidente) est mesuré de manière continue, avec une grande résolution spectrale.





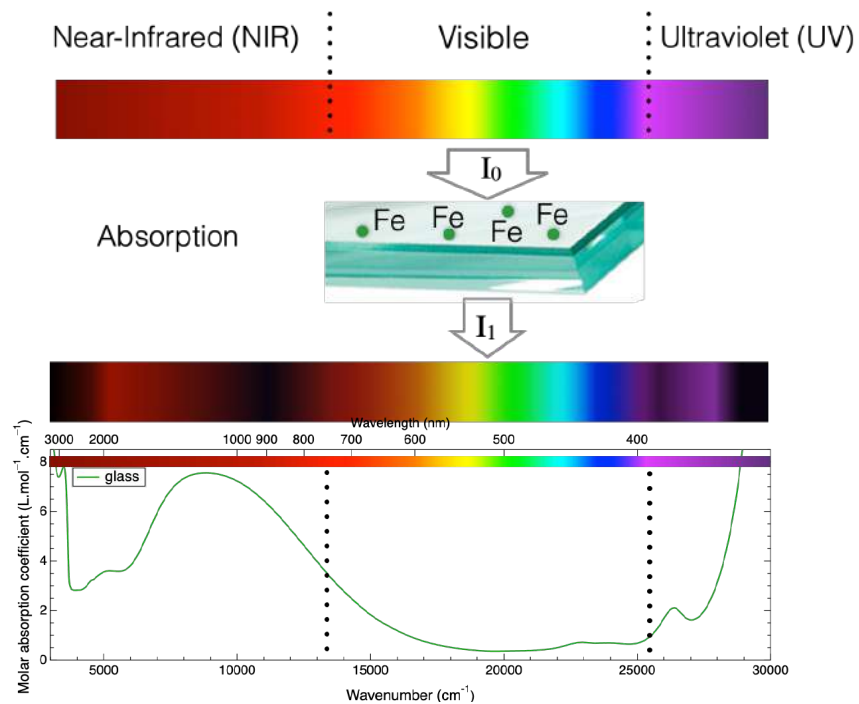
QUE MESURE T-ON ?

L'absorption de la lumière



Transmittance : $T = I_1/I_0$

L'absorption de la lumière

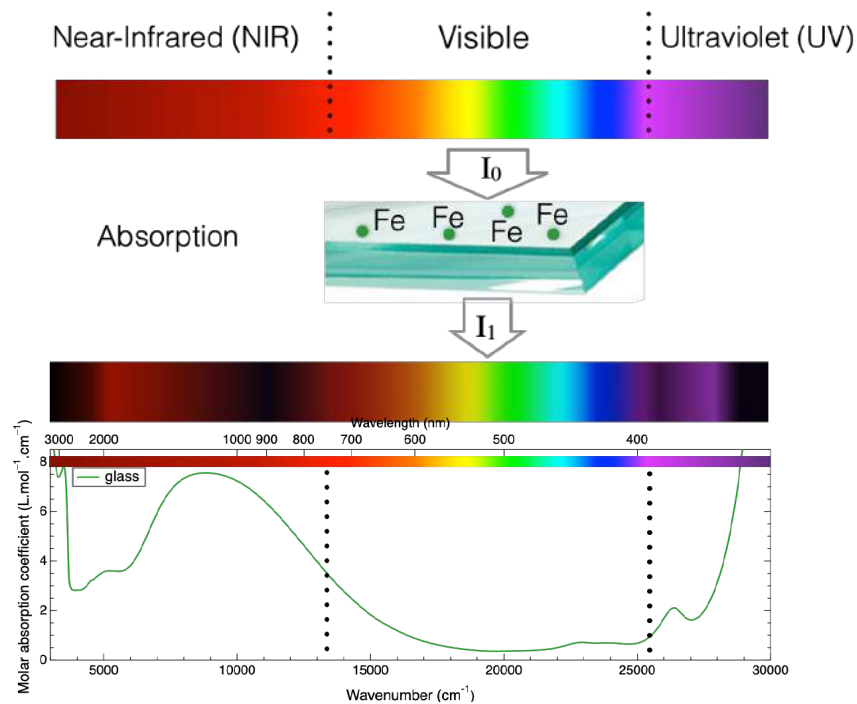


Transmittance : $T = I_1/I_0$

Absorbance : $A = -\log_{10}(T)$

% T	Abs
100	0
50	0,3
10	1
1	2
0,1	3
0,01	4
0,001	5
0,0001	6
0,00001	7

L'absorption de la lumière



Transmittance : $T = I_1/I_0$

Absorbance : $A = -\log_{10}(T)$

Loi de Beer Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

ε = coefficient d'extinction molaire

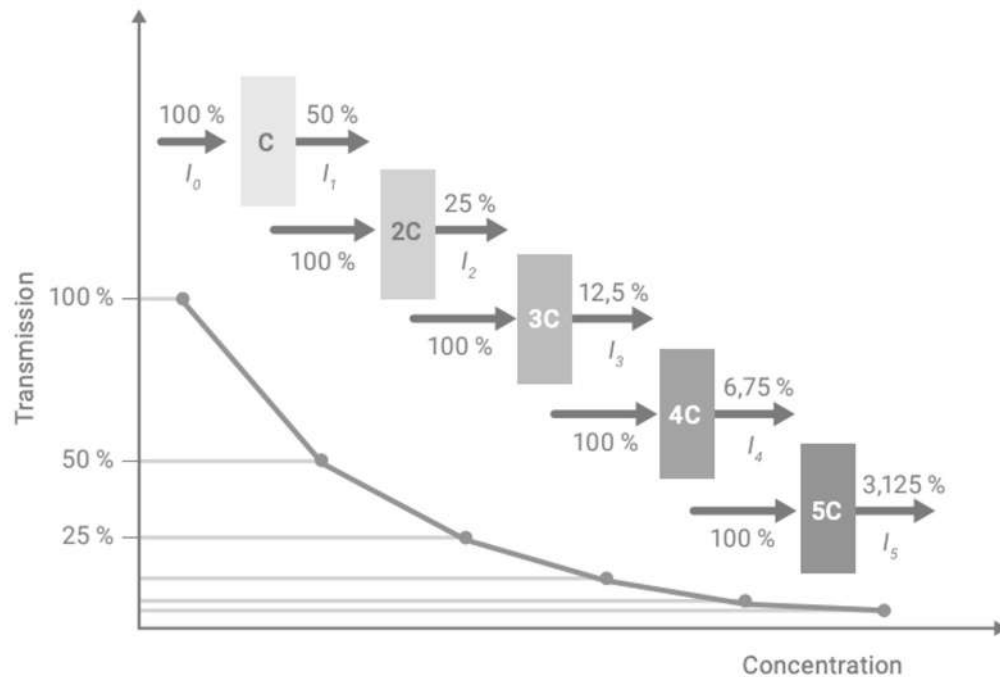
l = longueur du chemin optique

C = concentration de l'espèce absorbante

On a un spectre d'absorption UV-Visible-NIR !

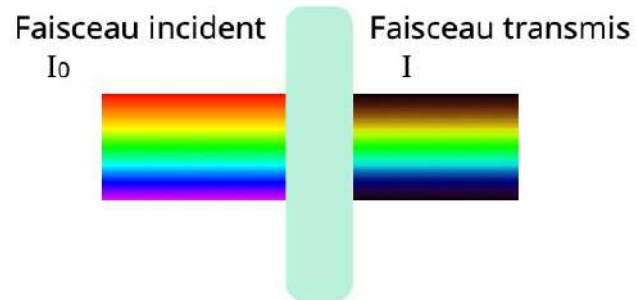
L'absorption de la lumière

La loi de BEER-LAMBERT en chiffres

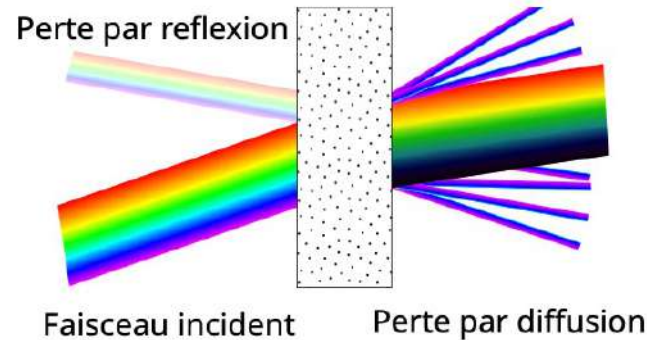


Source: AGILENT – Guide « Éléments fondamentaux de la spectrophotométrie UV-Vis »

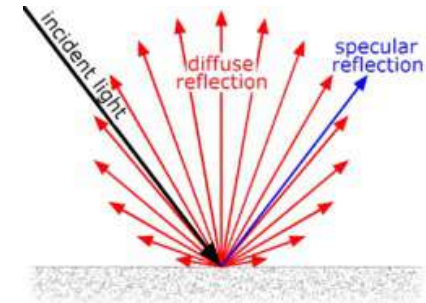
L'absorption de la lumière



Echantillon de verre coloré



Echantillon incolore diffusant



Equation de Fresnel

$$r(n) = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

Verre sodo-calcique : $n = 1,52$

coefficient de réflexion $r \approx 4 \%$,

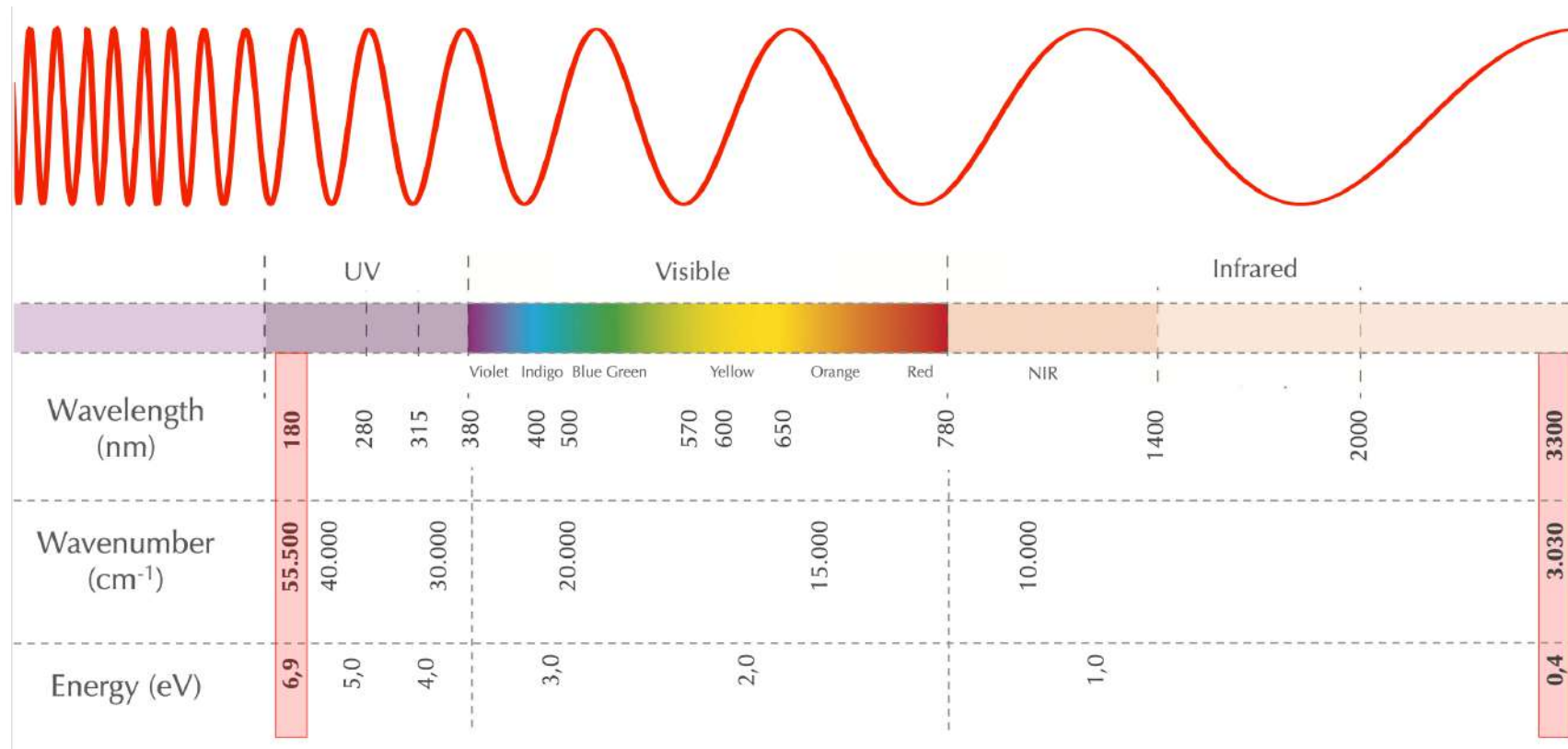
coefficient de transmission $t \approx 96 \%$

Kubelka-Munk Approximation

Pour une couche d'épaisseur optique infinie:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Les unités



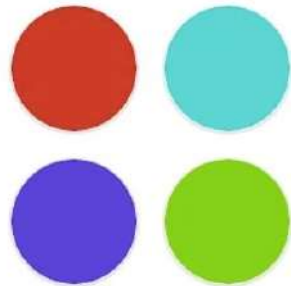


LA COLORIMÉTRIE

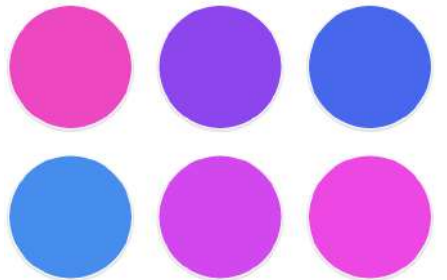
La couleur – notion très subjective !

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.

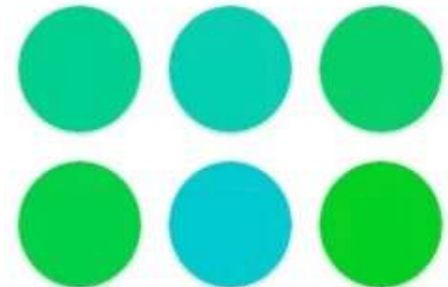
EXEMPLE 1



EXEMPLE 2

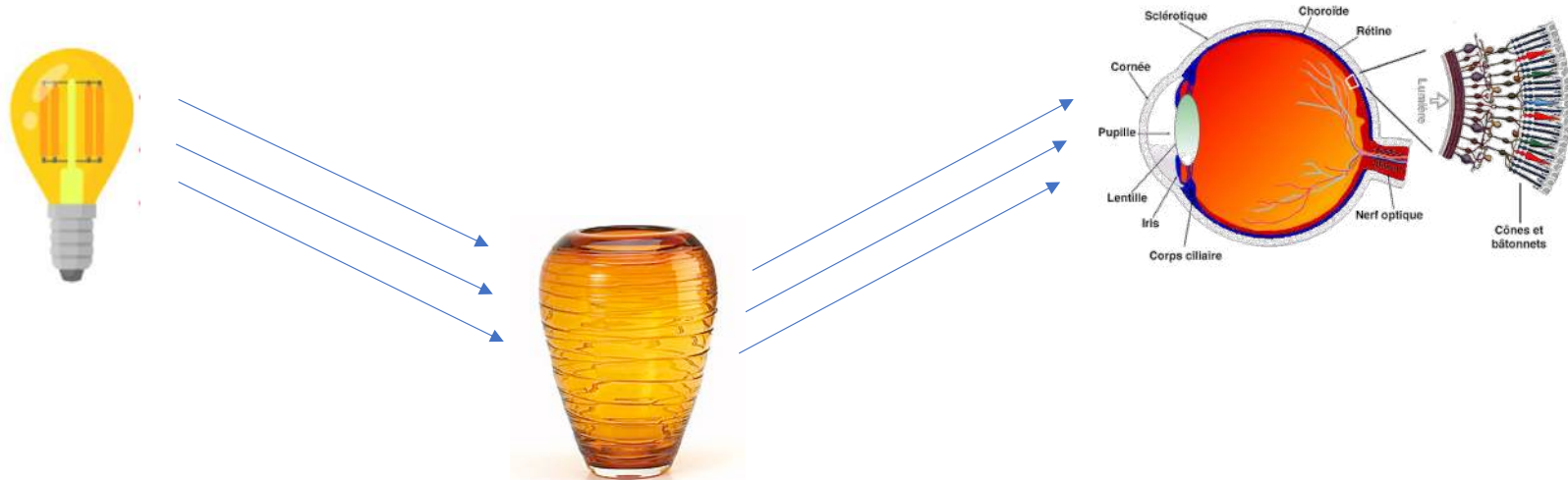


EXEMPLE 3



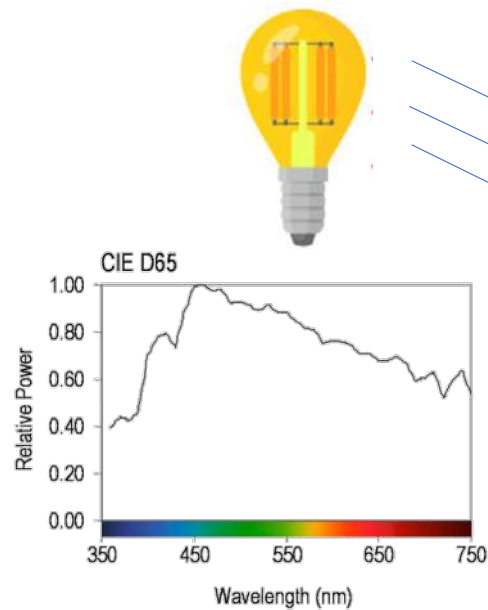
La colorimétrie / la couleur est-elle unique ?

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.

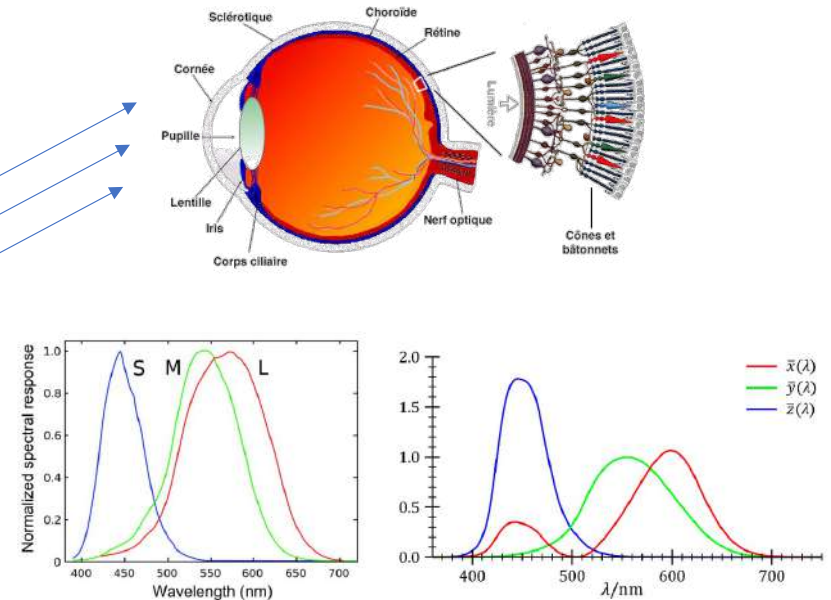


La construction d'un outil de quantification de la couleur commence donc par la définition de standards afin de permettre la mesure de la couleur dans des conditions reproductibles et comparables.

La colorimétrie / les standards



Illuminant D65 correspondant à la lumière du jour à midi



Sensibilité spectrale des cônes de l'œil humain.

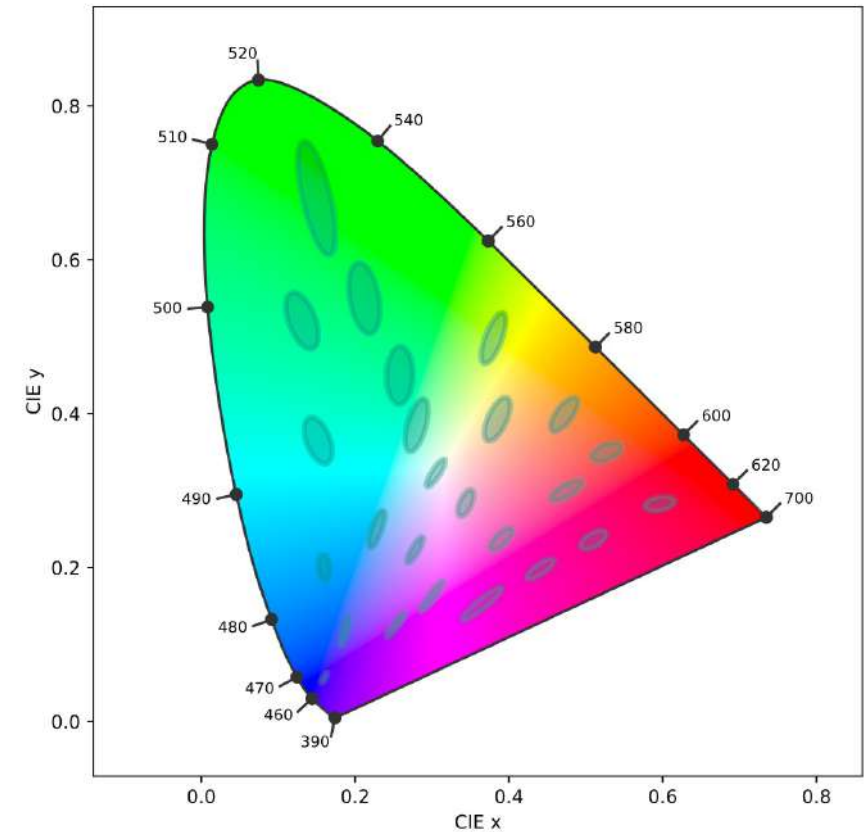
Fonctions colorimétriques telles que définies par l'observateur standard 1931

La colorimétrie / les coordonnées XYZ – CIE 1931

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

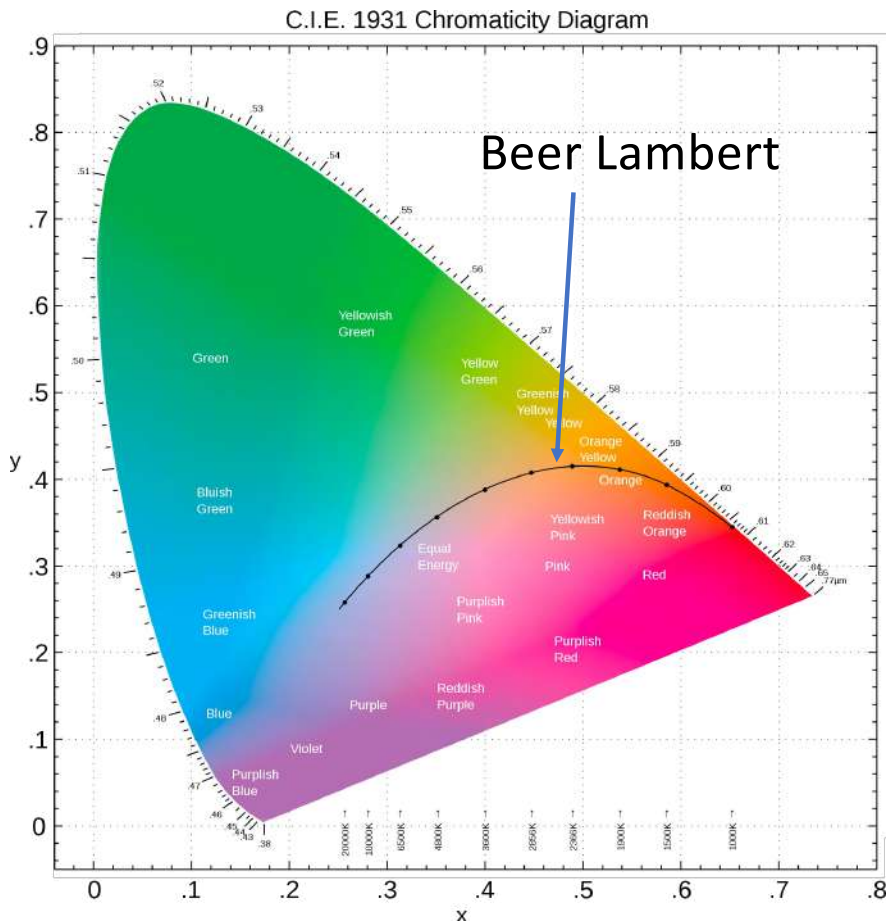
$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \end{aligned}$$

Diagramme de chromaticité CIE 1931

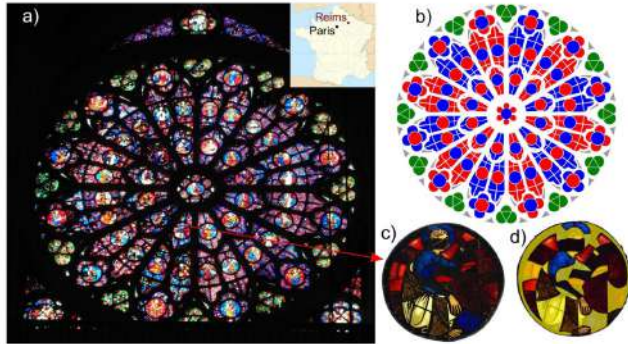


*Les ellipses (*10) correspondent aux coordonnées colorimétriques indistinguables d'après MacAdam*

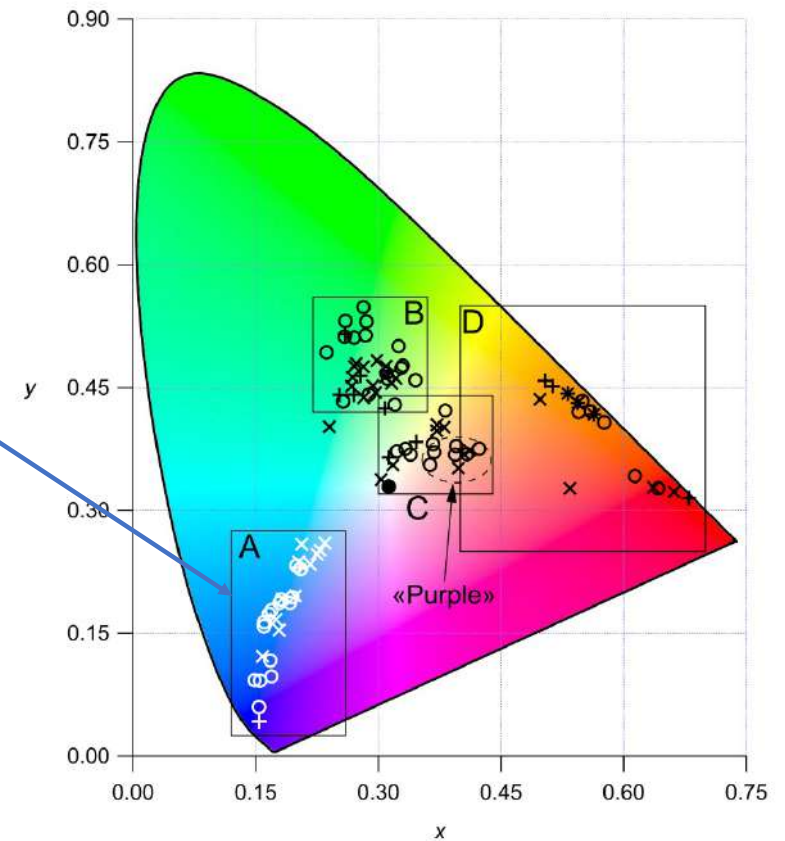
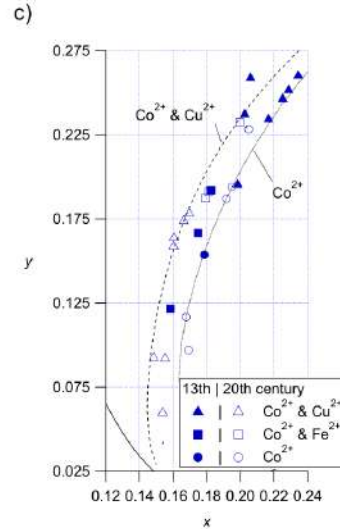
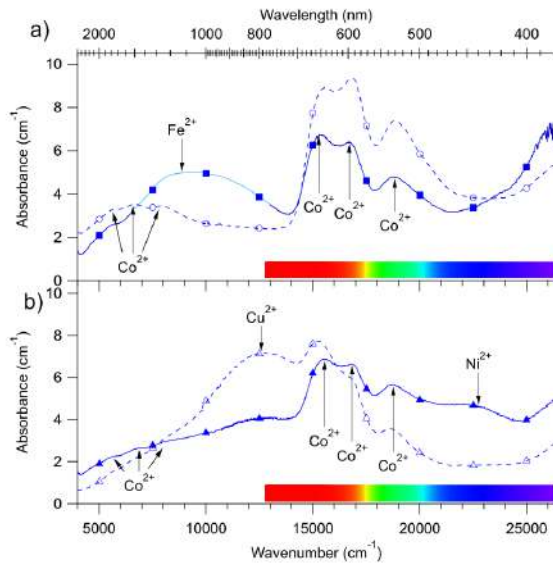
La colorimétrie / les coordonnées XYZ – CIE 1931



La colorimétrie / les coordonnées XYZ – CIE 1931



Beer Lambert



La colorimétrie / les coordonnées $L^*a^*b^*$ – CIE 1976

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 :

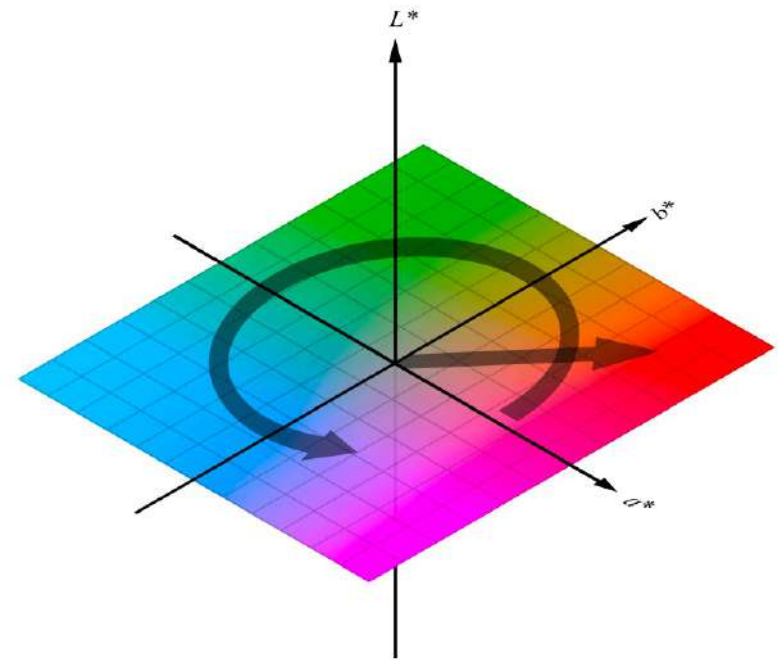
$$L^* = \begin{cases} 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - 16 & \text{if } \frac{Y}{Y_n} > 0.008856 \\ 903.3\left(\frac{Y}{Y_n}\right) & \text{if } \frac{Y}{Y_n} \leq 0.008856 \end{cases}$$

$$a^* = 500 \times (f(X/X_n) - f(Y/Y_n))$$

$$b^* = 200 \times (f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n))$$

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.

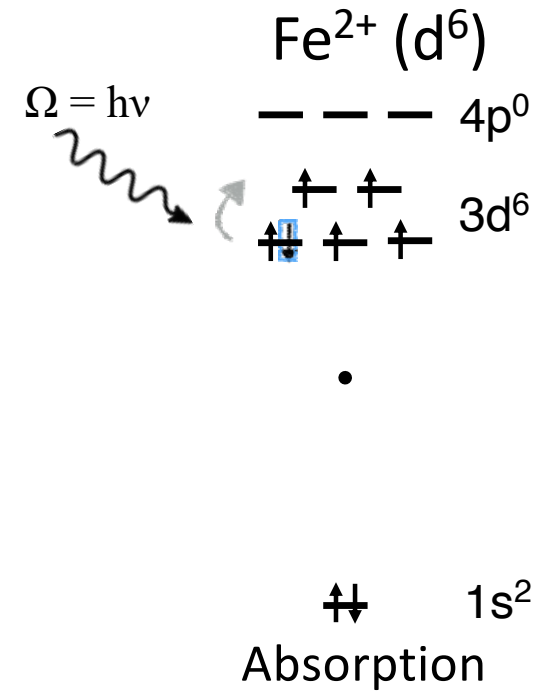
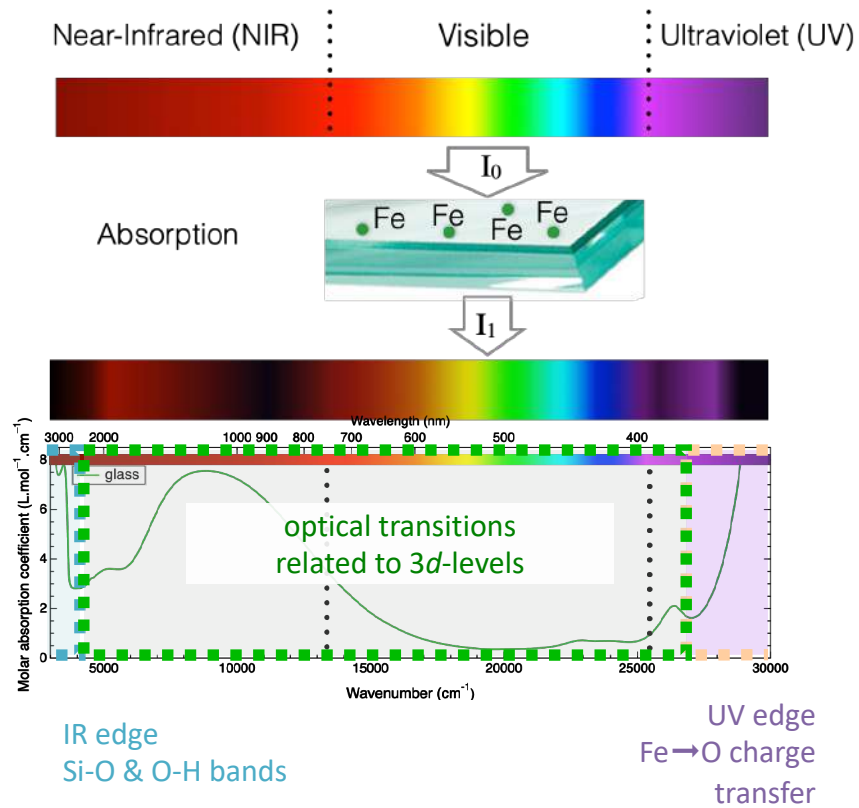
Diagramme de chromaticité CIE 1976





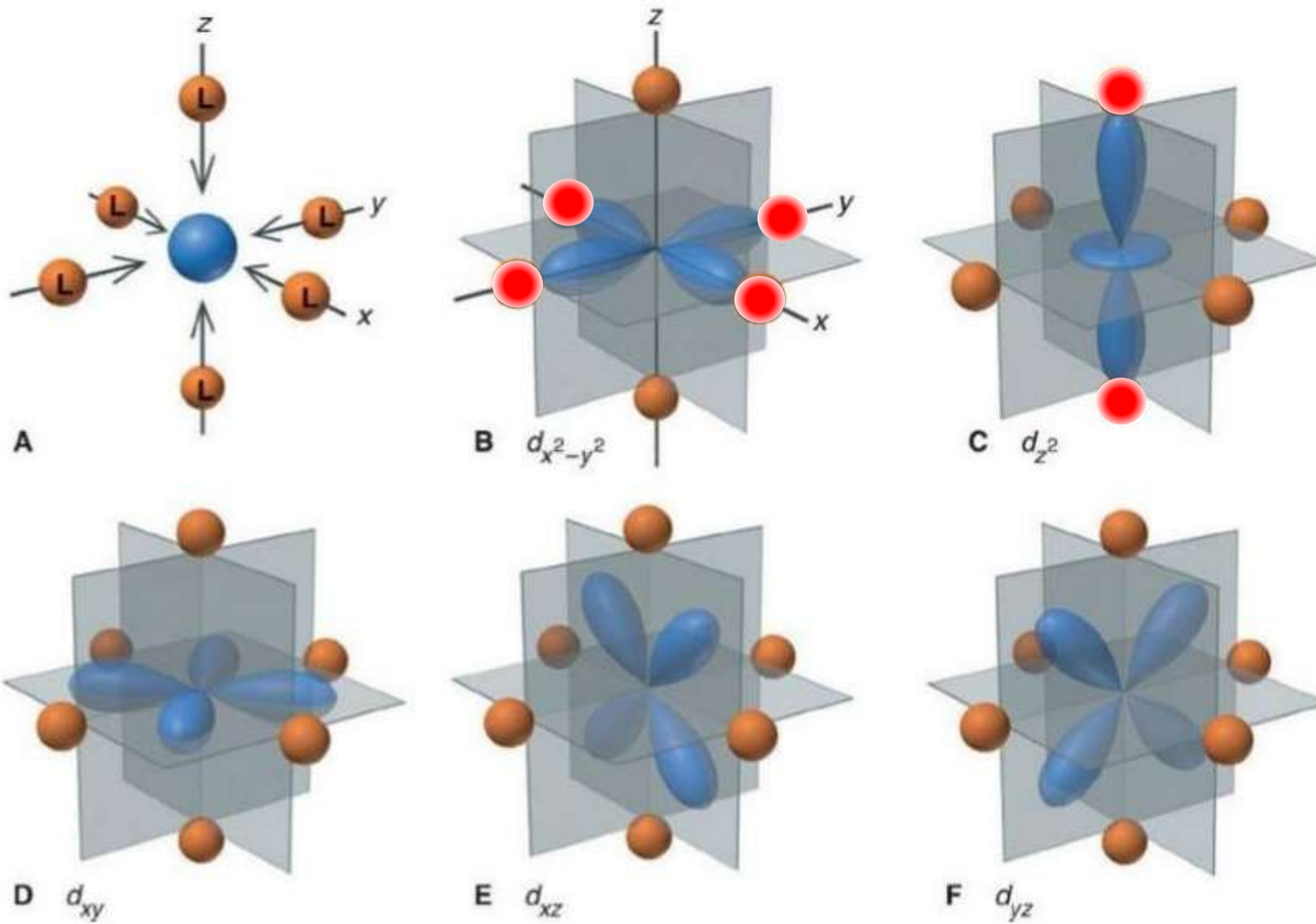
LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

L'absorption de la lumière



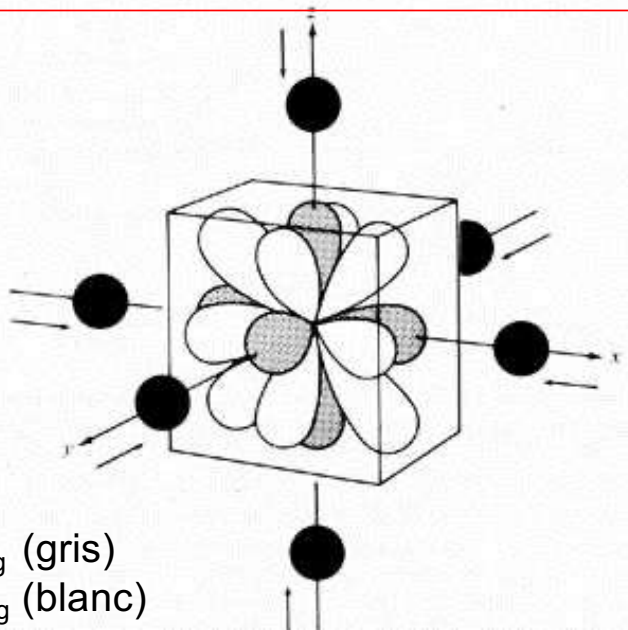
Probe 3d levels

Orbitales des éléments 3d

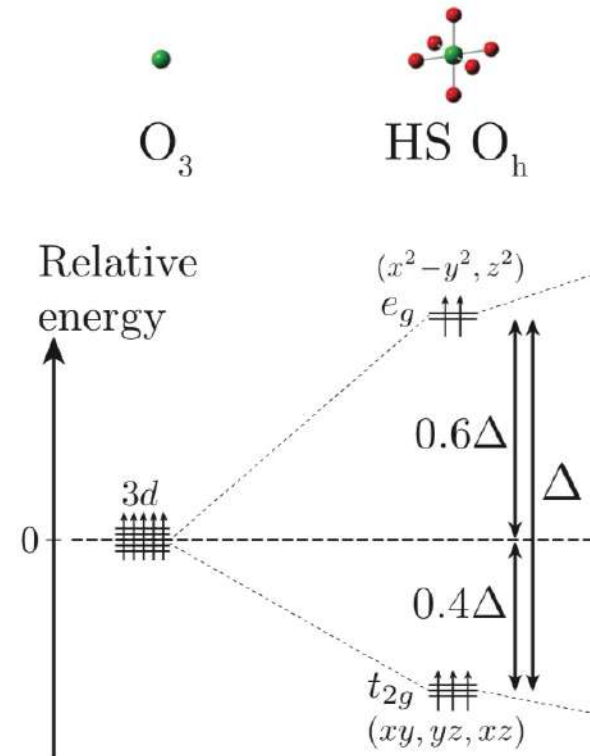


Théorie du champ de ligand

Géométrie octédrique (Oh)



$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5}$$



$\langle r^4 \rangle$

mean value of the fourth power of the radial distance of a 3d orbital from the nucleus

a

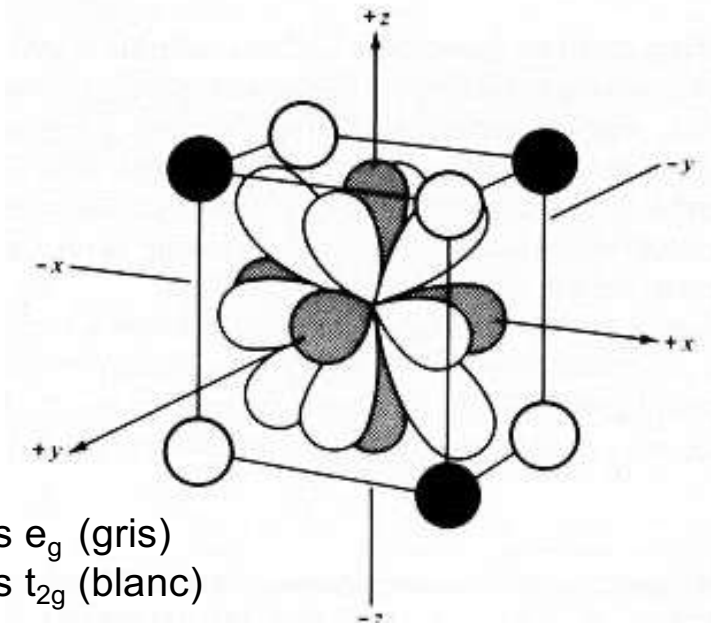
distance between the ligand and the cation

Ze

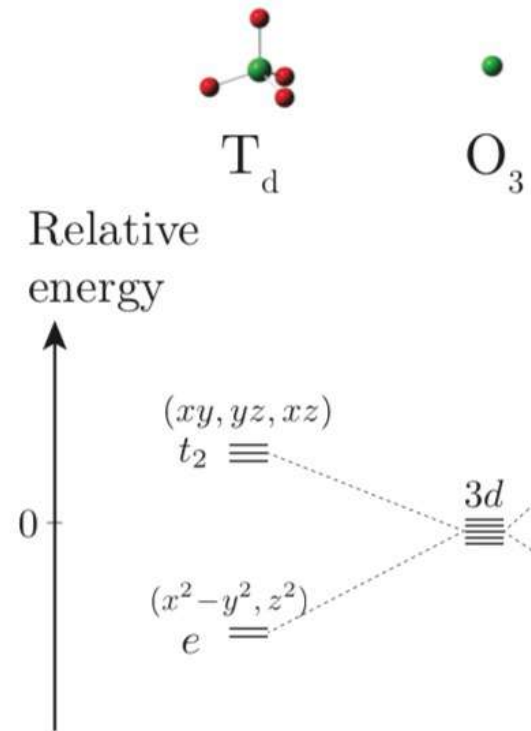
charge of the ligand

Théorie du champ de ligand

Géométrie tétraédrique (Td)



$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6}Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5}$$

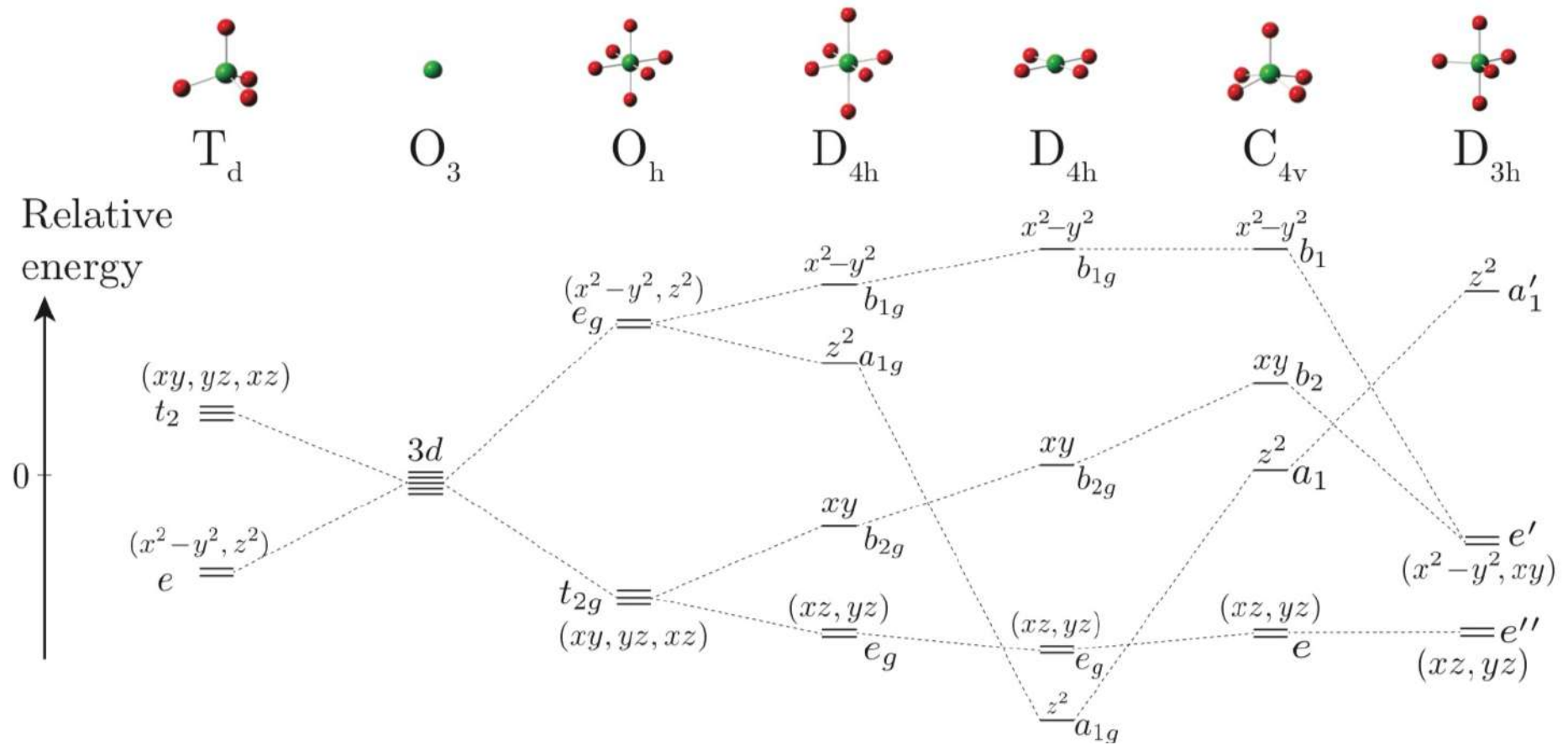


$\langle r^4 \rangle$ mean value of the fourth power of the radial distance of a 3d orbital from the nucleus

a distance between the ligand and the cation

Ze charge of the ligand

Théorie du champ de ligand

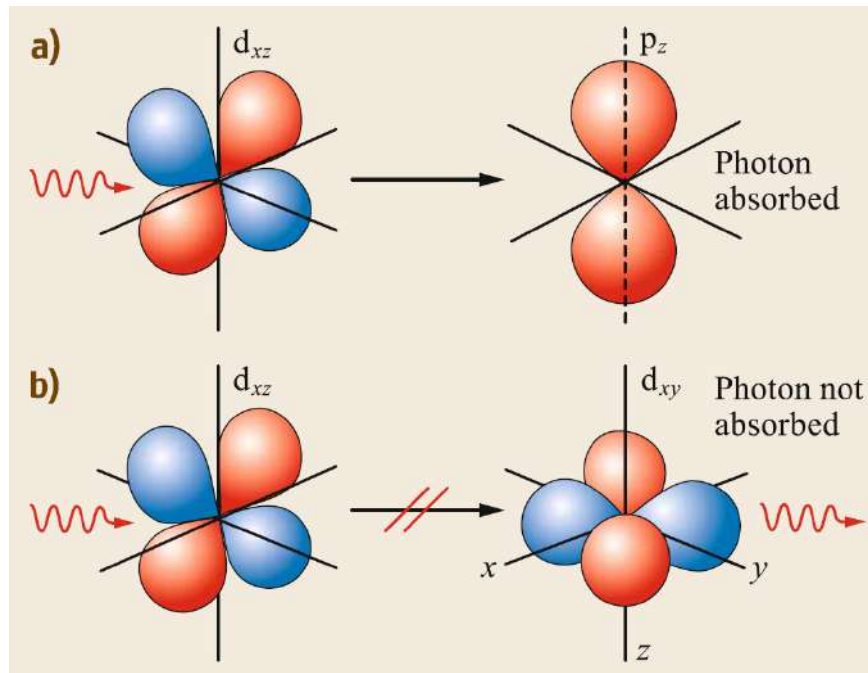


Intensité des bandes d'absorption – règles de sélection

L'intensité des bandes d'absorption optique est régie par la **probabilité de transition entre les deux niveaux d'énergie**. 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.

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.

Laporte-autorisée



Laporte-interdite

Intensité des bandes d'absorption – règles de sélection

L'intensité des bandes d'absorption optique est régie par la **probabilité de transition entre les deux niveaux d'énergie**. 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.

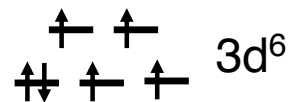
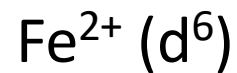
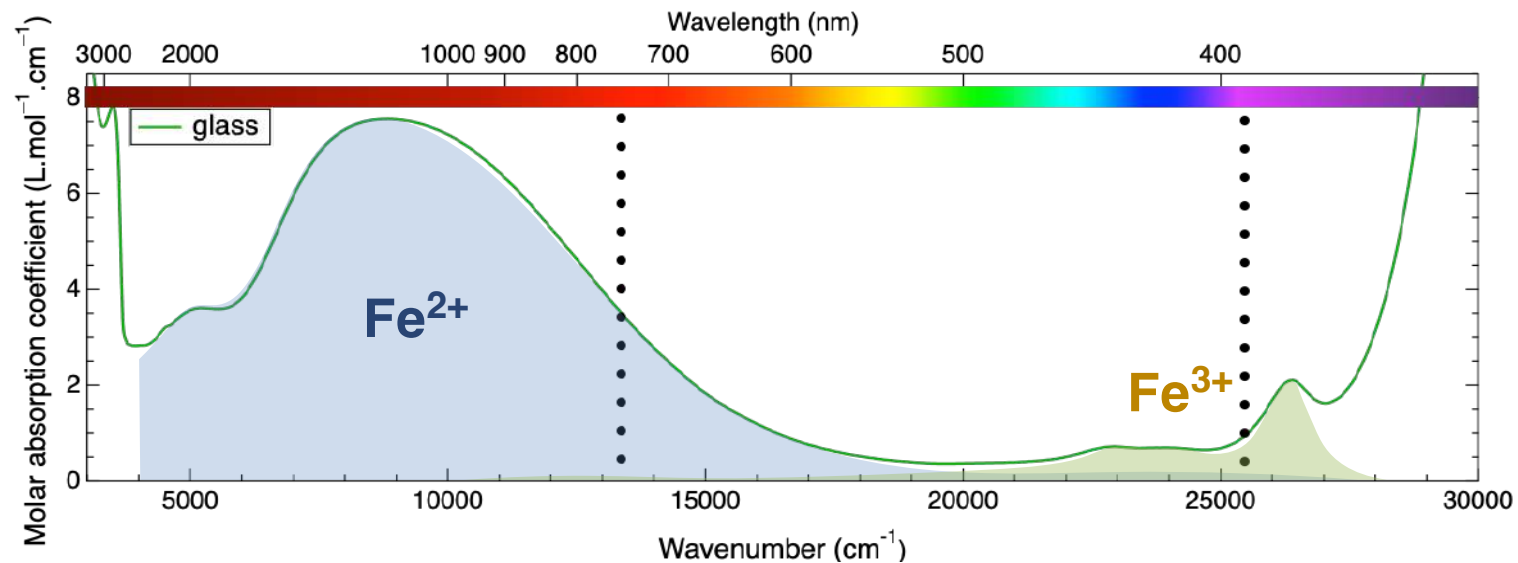
La **règle de Laporte** impose que lors de la transition : $\Delta l = \pm 1$, par conséquent, les transitions d-d sont interdites et *a priori* d'intensité nulle.

La **règle de spin** impose que les transitions sont autorisées entre états de même spin ($\Delta S = 0$)

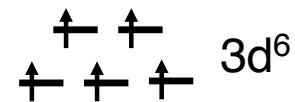
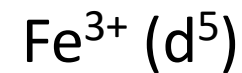
Propriétés d'absorption des ions fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

Coefficient d'absorption optique du Fe dans un verre:

la principale absorption vient du Fe^{2+} alors qu'ils ne représentent que 25% du fer total



Allowed



Spin forbidden

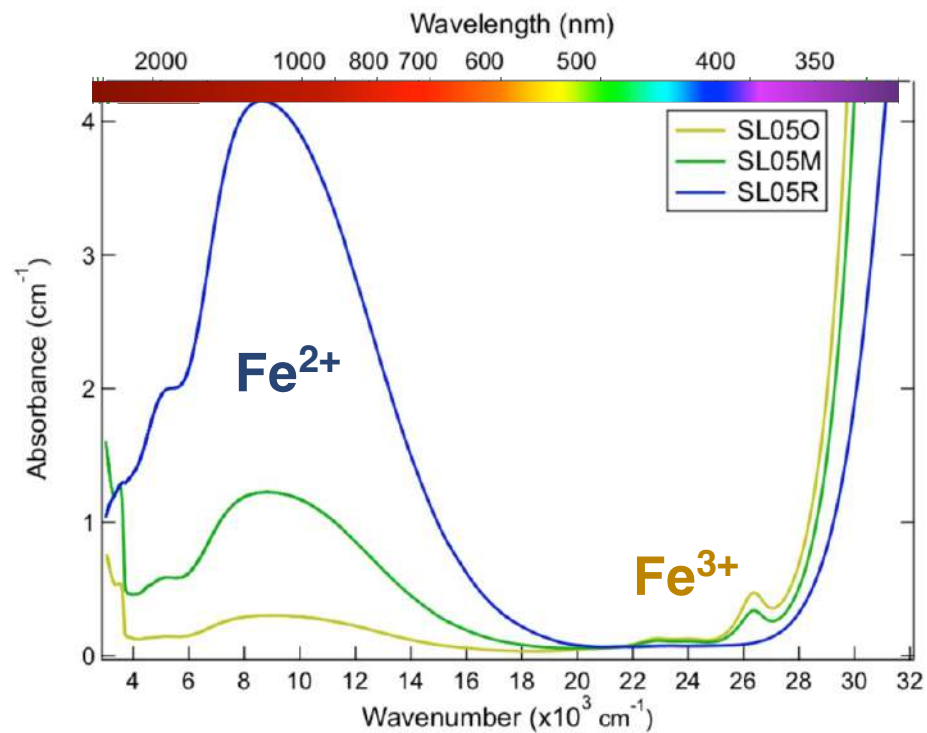
Propriétés d'absorption des ions fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)



0.5wt.% en Fe_2O_3



Propriétés d'absorption des ions fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)



Fe^{2+}

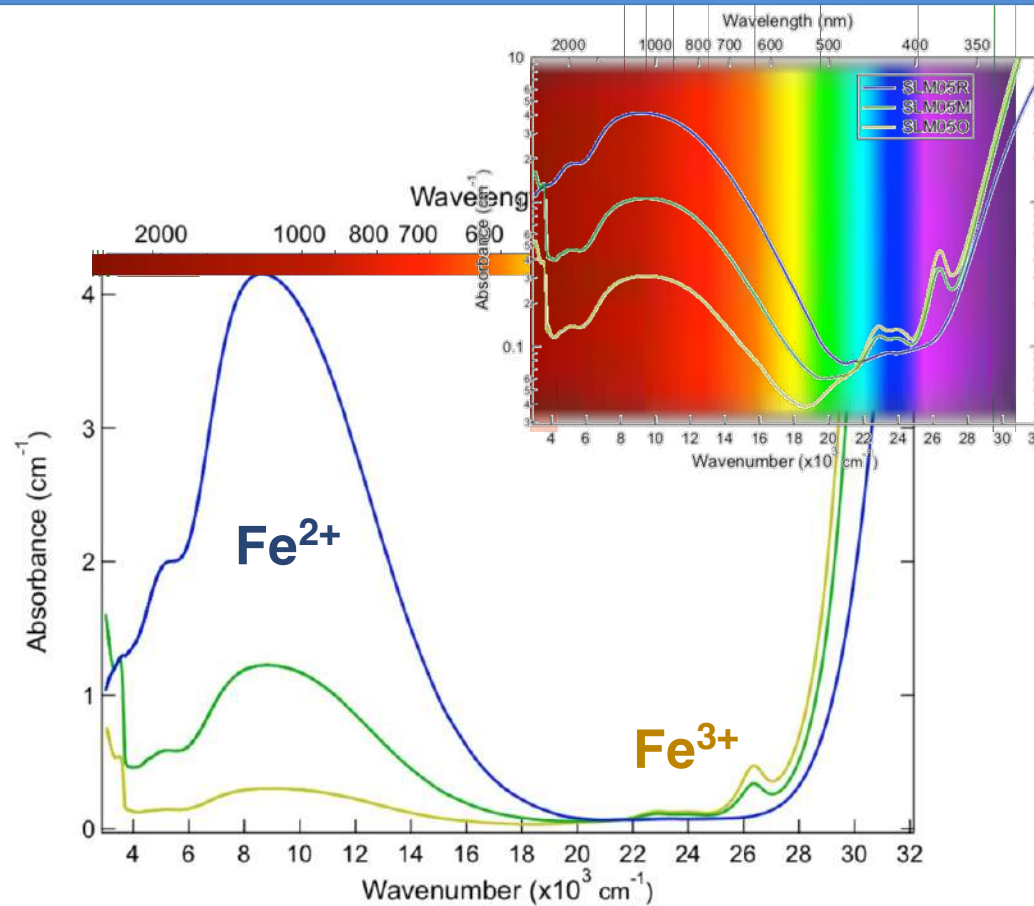


$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$



Fe^{3+}

Propriétés d'absorption des ions fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)



Fe^{2+}

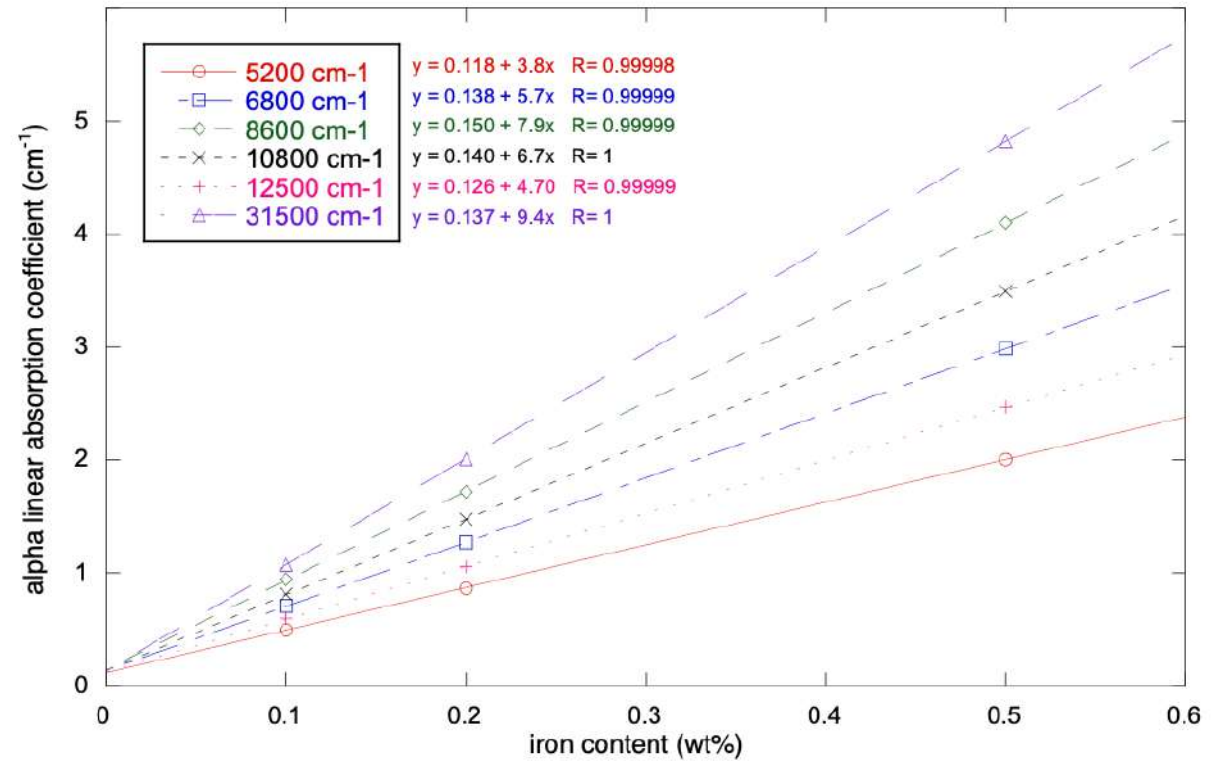
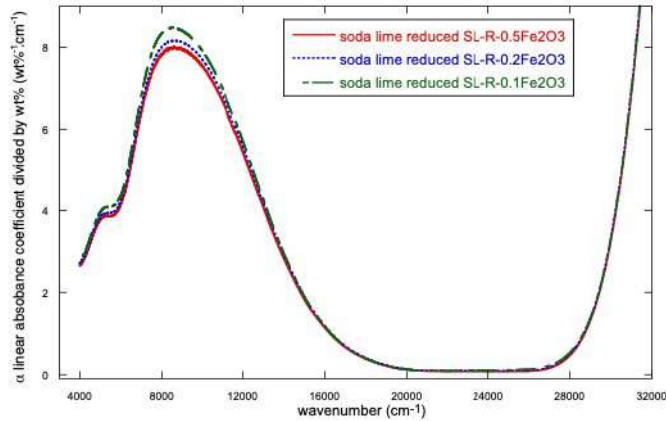


$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

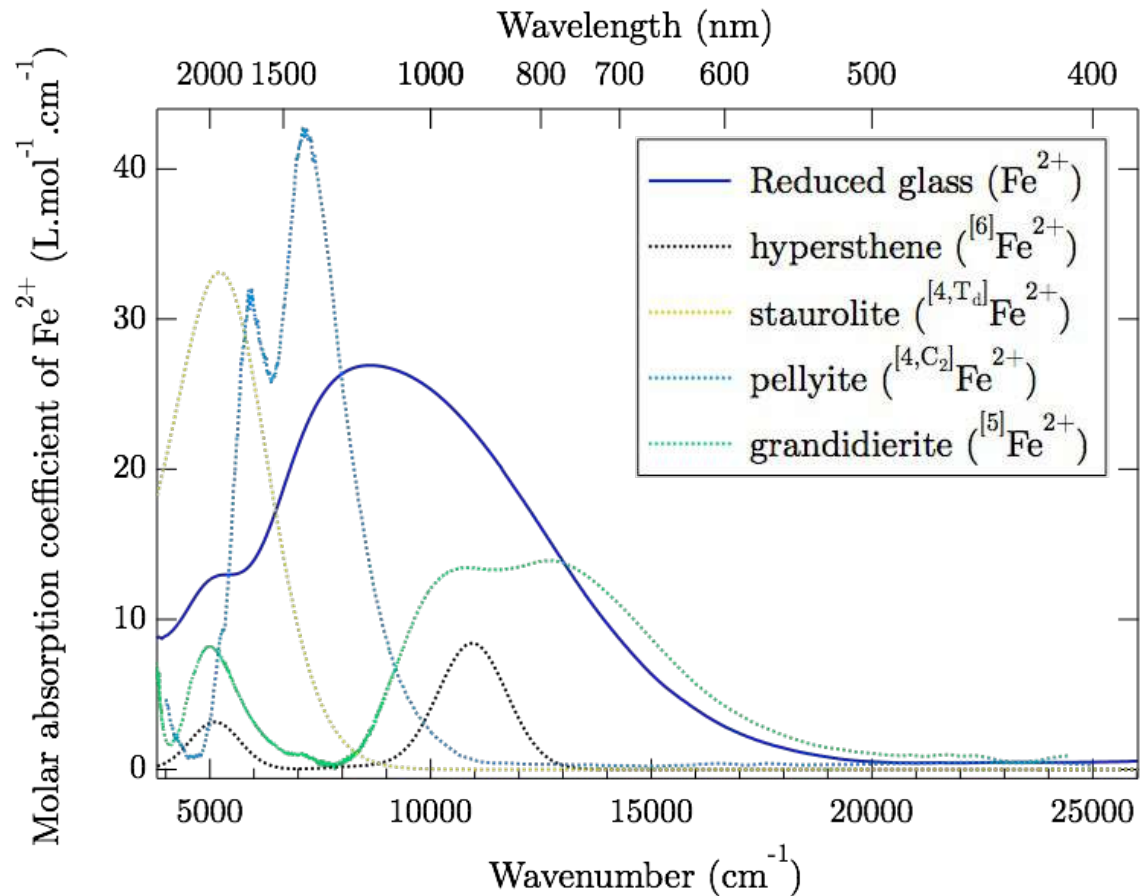


Fe^{3+}

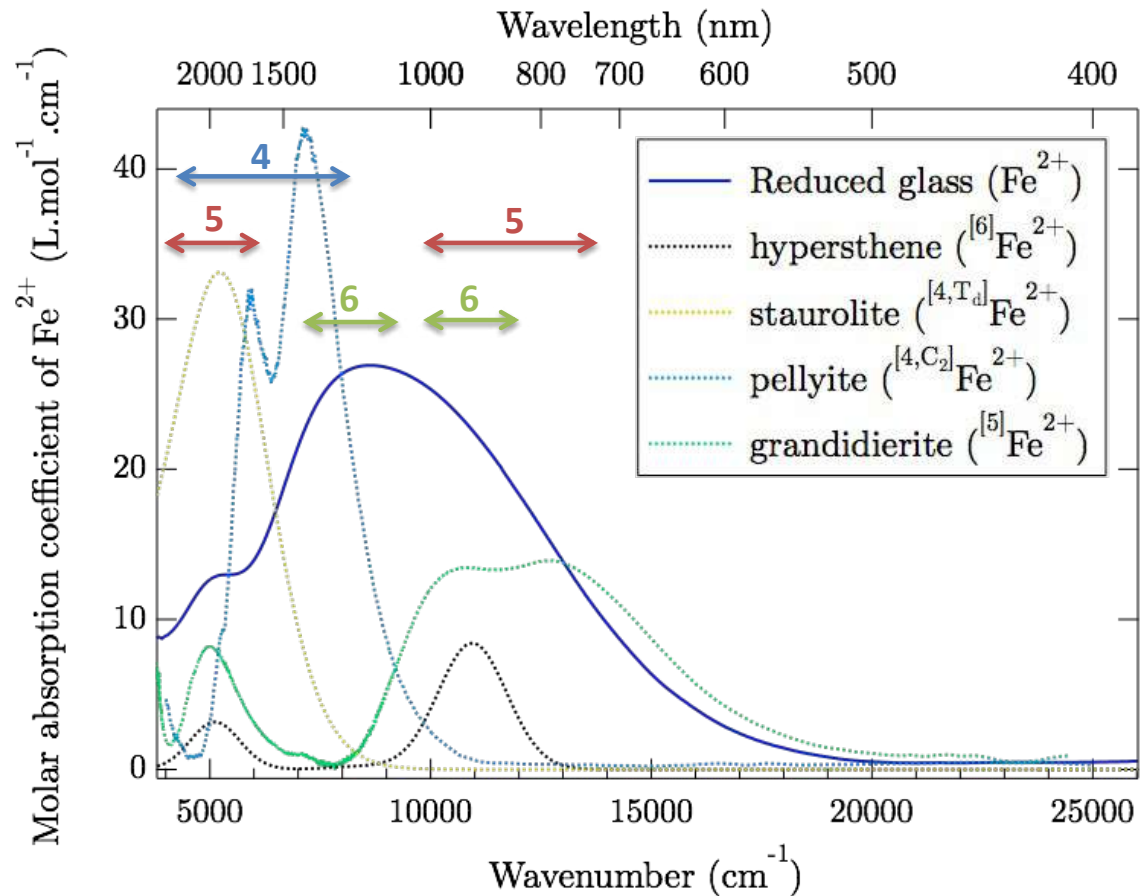
Propriétés d'absorption des ions fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)



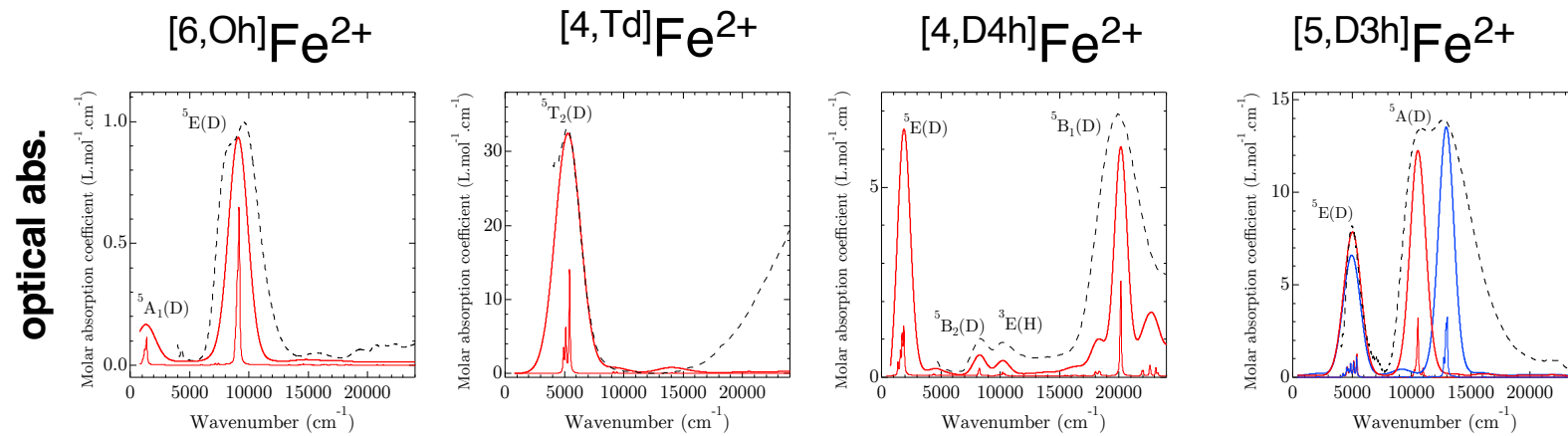
Compréhension de la structure locale



Compréhension de la structure locale



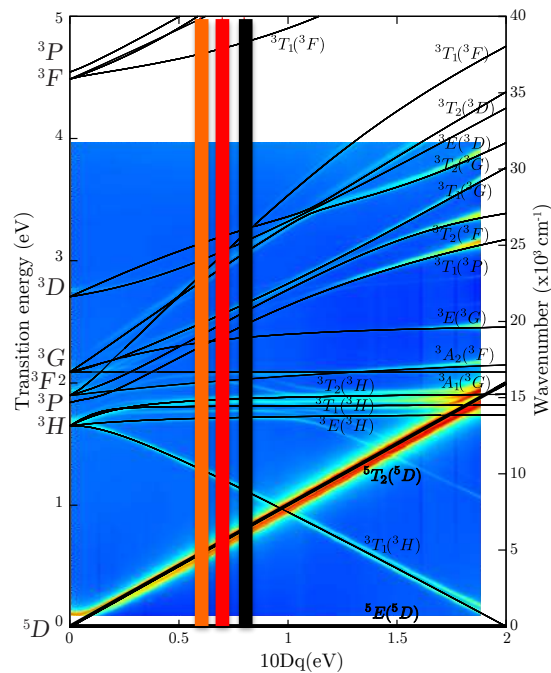
Simulation de spectres optiques – Multiplets



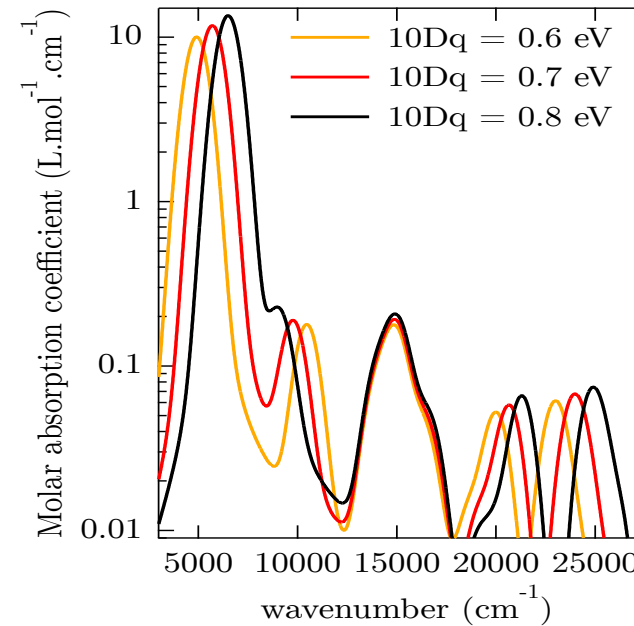
⇒ Calculs Multiplets permettent de reproduire les spectres optiques du Fe²⁺ dans de nombreuses symétries.

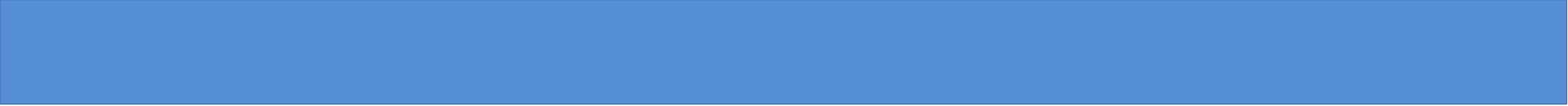
Simulation de spectres optiques – Multiplets

Grâce aux calculs multiplets, on peut tester les effets des paramètres $10Dq$ and β



Effets sur le champ de ligand $10Dq$





THERMOCHROMISME

Thermochromisme

Les verres contenant du Cr^{3+} passent du vert au jaune en augmentant la température:

- RT à 400-500°C
- Processus réversible

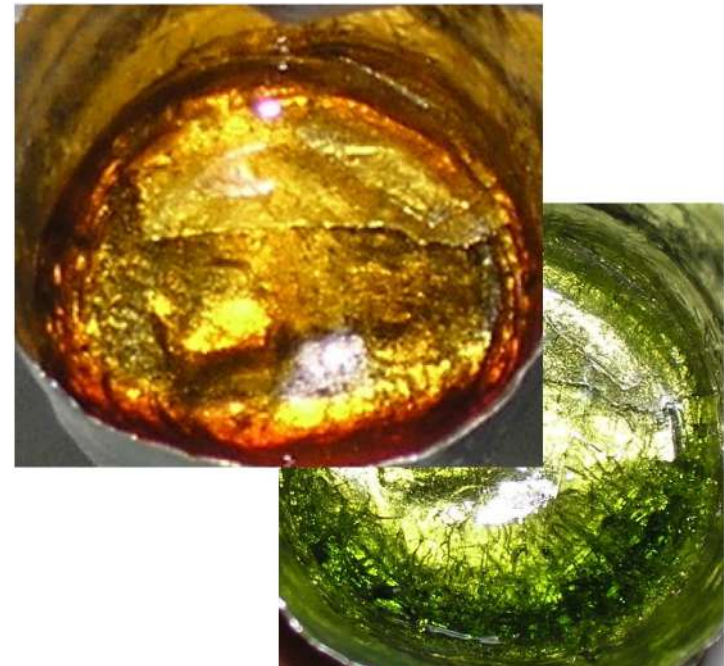
L'éclatement du champ cristallin tiré d'un modèle de charge ponctuelle:

$$\Delta_o = \frac{5q\langle \bar{r}^{-4} \rangle}{\bar{R}^5}$$

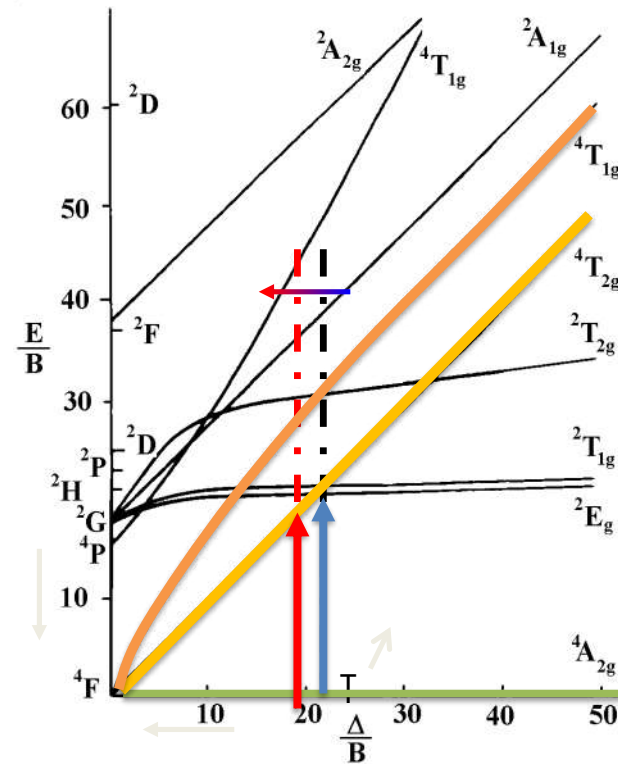
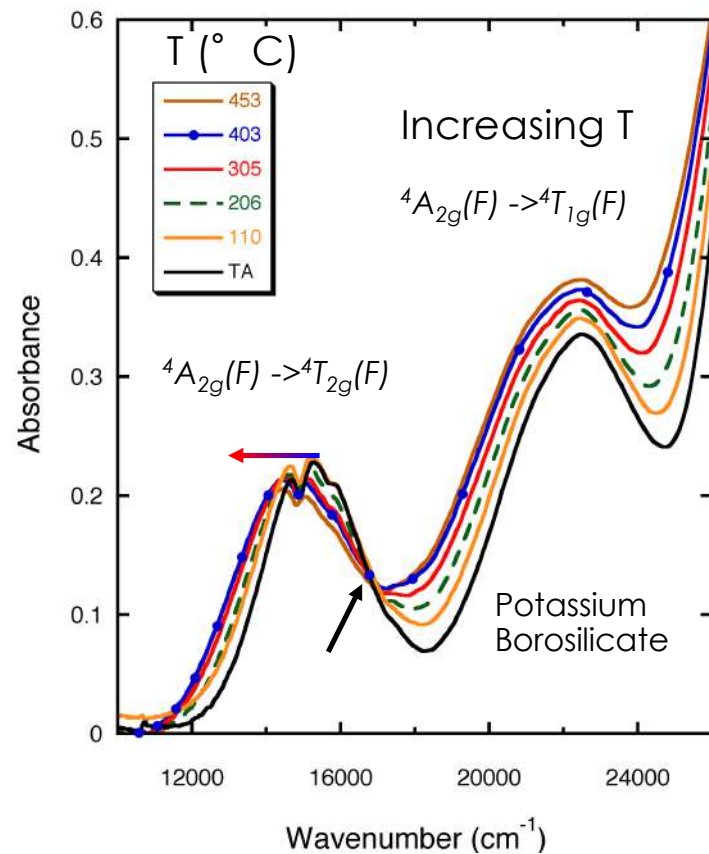
q : charge effective charge des ligandes

$\bar{r}$: distance moyenne noyau – electron d

$\bar{R}$: distance moyenne Cr-O



Thermochromisme sous Tg



Reduction de l'intensité du champ cristallin quand T augmente : expansion thermique du site

coefficients d'expansion thermique (CTE) du Cr^{3+} in sit octaédrique = $15\text{-}20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$

Thermochromisme au-delà de T_g

Electronic Spectra and Coordination of Ni^{2+} in Potassium Borate Glass and Melt to 1000°C

TED-CHENG LIN* AND C. AUSTEN ANGELL*

Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907

A quantitative visible-uv spectroscopic study of local structure-sensitive electronic transitions resulting from Ni^{2+} doped into sodium borate in the glassy and liquid states up to 1000°C was conducted using a simple windowless Pt-cell technique with a high-temperature spectrophotometer. Analysis of the spectra shows that Ni^{2+} is distributed between distorted tetrahedral and octahedral sites in a temperature-dependent equilibrium with $\Delta H = 44.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ in the liquid and a much smaller but nonvanishing value in the glass.

ALTHOUGH the transition-metal-ion ligand-field spectra of inorganic glasses have been studied extensively,^{1,2} there have been only occasional, mostly exploratory, studies of these spectra for the molten state.^{3,4} This gap in the data is due primarily to (1) light emission from hot samples, which most spectrophotometers are incapable of excluding from the detector, and (2) difficulty in containing an uncontaminated oxide glass melt for spectroscopic study. The first problem may be resolved by using a spectrophotometer⁵ which has a source-chopper arrangement such that only light chopped before reaching the hot sample is detected subsequently. We have developed a simple method of solving the second problem which is suitable for use to 1000°C with common oxide melts in the composition range 0 to 70% alkali oxide; the first results are reported in this communication.

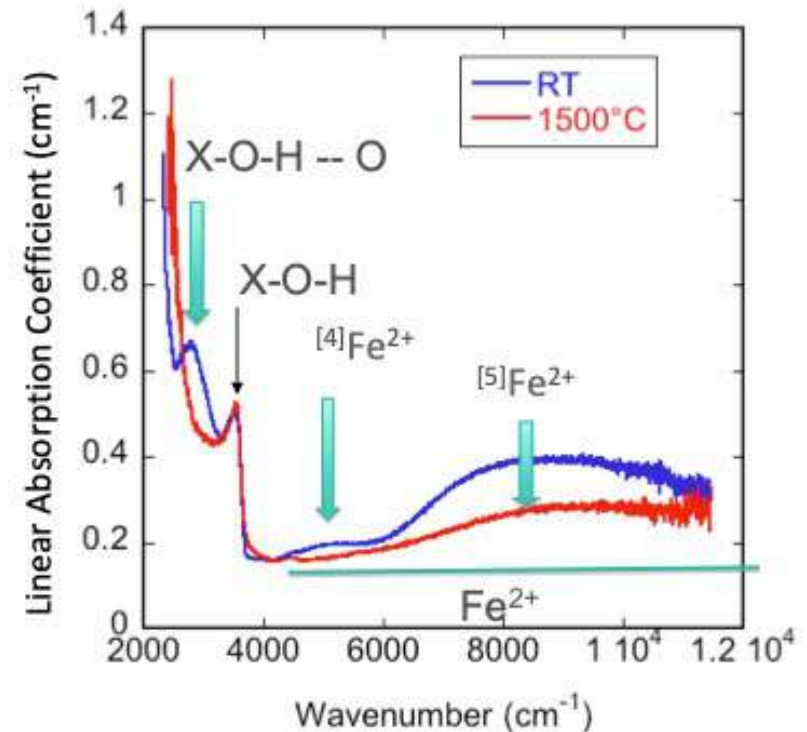
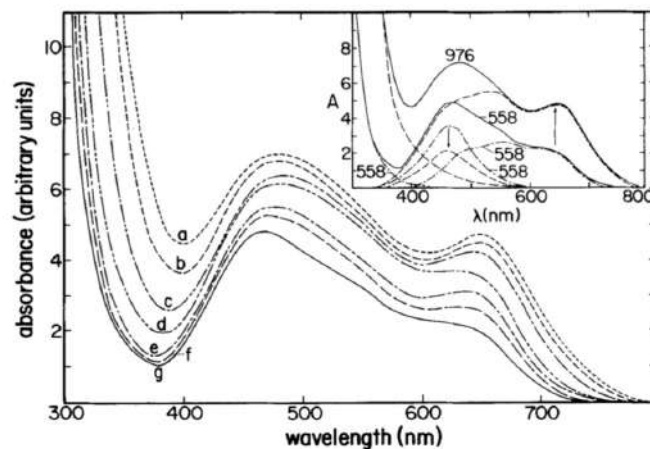
EXPERIMENTAL PROCEDURES

A small square Pt crucible conveniently pressed out of Pt foil ($\approx 6 \text{ mm}$ square and 4 mm high, with 1 mm apertures in the middle of opposite sides of the cell) was used. It was found that surface tension forces will maintain a small volume

of melt inside such a crucible at temperatures up to 1000°C. Flat menisci at the apertures can be provided by adding the appropriate excess of material to the cell; the flat meniscus condition provides a maximum in the transmitted light intensity. An iris in the reference beam is used to reduce its intensity to that of the beam passing through the empty sample cell. Melts were prepared in a dry box from dry B_2O_3 with added alkali carbonate. The melt was doped with $\text{Ni}(\text{II})$ to obtain a concentration of $\approx 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Samples in the glassy state were studied at temperatures up to the glass transition temperature (T_g). Flat discs were obtained by quenching the melt between brass plates.

RESULTS AND DISCUSSION

Liquid-state spectra for 25 mol% K_2O -75 mol% B_2O_3 in the range 976° to 558°C (where the liquid crystallized) are shown in Fig. 1. Glassy-state ($T_g = 445^\circ\text{C}$) spectra between room temperature and



Thèse de Florent Michel (IMPMP, SGR)

CONTRIBUTING EDITOR — R. K. MACCRONE

Received August 17, 1983; revised copy received November 28, 1983; approved November 28, 1983.

Supported by the National Science Foundation, Solid State Chemistry Grant No. 8007053.

*Member, the American Ceramic Society.

*Permanent address: Research & Development

L'absorption optique en quelques mots

- 1 - **Tous types de matériaux** (solide, liquide, poudres)
- 2 – Permet des **mesures *in situ*** (température, pression)
- 3 - Permet de **caractériser la structure du verre**
 - caractériser les propriétés structurales du verre
 - origine de la couleur
 - caractérise la valence, la coordinence, redox
- 4 – Permet de **caractériser les propriétés d'absorption du liquide HT**

Remerciements

IMPMC, Paris (France)

Doctorants: Myrtille Hunault, Vincent Vercamer, Théo Caroff

Stagiaires: Georges El Dib (M2), Mariame Sakho (M2)

Georges Calas, Laurent Cormier, Laurence Galois, Amélie Juhin,
Marianne Arrio, Christian Brouder



**MERCI POUR VOTRE
ATTENTION**