

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par :

Théo Caroff

Pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Specialité : Physique et Chimie des matériaux

Une histoire de couleur : étude spectroscopique et chimique
d'un vitrail du XII^{ème} siècle. Rôle du manganèse dans la
coloration.

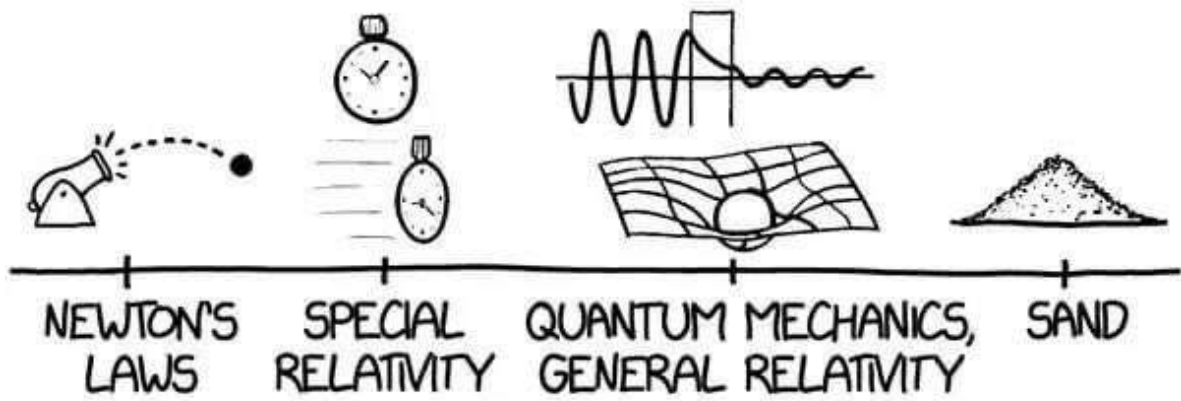
Soutenance effectuée le 13 décembre 2023 devant un jury composé de :

Pr. Anne Chabas	Université Paris-Est Créteil	Rapportrice
Pr. Nadia Pellerin	Université d'Orléans	Rapportrice
Pr. Ludovic Bellot-Gurlet	Sorbonne Université	Examineur
Dr. Victor Etgens	C2RMF	Président du jury
Pr. Didier Gourier	Chimie ParisTech	Examineur
Pr. Stéphanie Rossano	Université Gustave Eiffel	Examinatrice
Dr. Claudine Loisel	LRMH	Examinatrice
Dr. Gérald Lelong	Sorbonne Université	Directeur de Thèse
Pr. Georges Calas	Sorbonne Université	Directeur de Thèse / Invité

École doctorale n°397 : Physique et Chimie des Matériaux

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590

AREAS OF PHYSICS BY DIFFICULTY HARDER →



1

Remerciements

Ce manuscrit que vous vous apprêtez à découvrir a pris un peu plus de trois ans pour voir le jour. Si l'on dit souvent que la thèse est un travail solitaire, j'exprime ici mon désaccord, ce manuscrit n'aurait pas pu exister sans l'aide des personnes que je vais remercier.

En premier lieu je tiens à remercier les différents membres du jury, M. Etgens d'avoir accepté d'en être le président, mesdames Chabas et Pellerin pour en avoir été les rapportrices, pour leurs rapports détaillés et leurs secondes lectures qui m'ont permis de perfectionner ce manuscrit. Merci à messieurs Gourier et Bellot-Gurlet et mesdames Rossano et Loisel d'avoir accepté d'évaluer ce long travail et pour leurs remarques pertinentes. Et un merci tout spécial à Ludovic pour avoir annoté l'entièreté du manuscrit des différentes coquilles présentes.

Je tiens à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse Gérald et Georges pour m'avoir proposé ce sujet, accompagné durant ces trois années et guidé dans mes recherches. Merci Georges pour m'avoir proposé un stage dans le monde du patrimoine qui m'a servi de point de départ pour ce travail et merci pour m'avoir partagé ton savoir ! Merci Gérald pour ta bonne humeur, ton encadrement bienveillant et permanent, merci d'avoir supporté mes blagues, accepter mes pythonerries et relu ce manuscrit (deux fois en plus !). C'était un plaisir de t'avoir comme co-directeur de thèse et je serai même prêt à recommencer, y compris sur synchrotron avec des musiques à base de voiture. Et encore merci pour ta patience.

Je remercie grandement les membres de l'équipe PALM, en particulier Laurence Galois pour son aide sur les verres patrimoniaux et son expertise sur le nickel. Ainsi que Laurent Cormier pour son aide constante dans ce travail et avec une mention spéciale pour avoir réparé un certain nombre de fois (et même un nombre certain de fois) ces appareils délicats et sensibles que sont nos fours de fusions !

D'une manière générale je souhaite remercier l'ensemble des membres de l'IMPMC pour la possibilité de toquer à toutes les portes en cas de besoin, que ce soit des chercheurs ou des personnels supports ô combien importants à la recherche. Merci à Thierry Allard et Etienne Balan pour leur temps sur ces spectres RPE tordus du manganèse, Delphine Cabaret, Amélie Juhin, Marie-Anne Arrio et Heba Elnaggar pour leur expertise en spectroscopie X, Keevin

Beneut et Maxime Guillaumet pour leur aide en spectroscopie Raman et UV-VIS, Benoit Baptiste et Ludovic Delbes pour la DRX, Yoan Guarnelli pour avoir essayé de percer ce fil de platine de toutes les manières possible et enfin merci à Ouafa Faouzi et Kim Malicieux pour leur compétence en gestion et leur patience à nous aider dans ce marasme que sont les commandes et les missions !

Un merci tout particulier à la cellule projet de l'IMPMC, Marc Morand, Yiuri Garino pour leur habilité à répondre à toutes mes demandes plus ou moins tordues en LabView ! Et merci à Silvia Boccato pour son aide dans la réalisation optique de ce montage assez ... original qu'est HIGHCAM.

Merci à Jean-Claude Boulliard et à Paola Giura pour la mise à disposition de ces magnifiques cristaux qui m'ont servi de référence.

Merci à tous les autres chercheurs ou apprentis chercheurs d'autres laboratoires qui m'ont été d'une aide indispensable, Odile Majérus et Thalie Law de l'IRCP pour m'avoir permis d'altérer un petit bout de verre bien utile, Thierry Cardinal et Véronique Jubera de l'ICMCB pour ces 3 jours passés à faire de la fluo, Emmanuelle de Clermont Gallerande et Christoph Sahle pour leur expertise sur la ligne ID20 à l'ESRF, James Ablett et Jean-Pascal Rueff de la ligne GALAXIE à Soleil. Merci aussi à Daniel Neuville de l'IPGP pour le prêt du fil chauffant et m'avoir laissé utiliser le Raman de l'équipe.

Si j'ai pu étudier des vitraux exceptionnels, c'est grâce à l'aide de personnes tout aussi exceptionnelles. En premier lieu Claudine Loisel et Barbara Trichera, merci à vous deux pour m'avoir consacré du temps, permis de voir des choses absolument fantastiques et de rattraper mon léger manque de rigueur entre "morceau" et "pièce". Merci infiniment à Flavie Serrière Vincent-Petit et Emmanuel Serrière et les équipes de la Manufacture de m'avoir reçu à de nombreuses reprises dans des conditions parfaites pour réaliser toutes les mesures possibles sur ces chefs-d'œuvre de l'Aube. Merci à Anne-Claire Garbe de nous avoir mis à disposition le panneau de la Transfiguration qui fut au centre de mon travail. Merci à Sophie Lagabrielle et les équipes du musée de Cluny pour m'avoir permis de mesurer le panneau des Apôtres pour terminer cette série troyenne. Enfin merci aux équipes du C2RMF, Astrid Tazzioli, Claire Pacheco, Quentin Lemasson, Brice Moignard et Laurent Pichon pour leur accueil sous le Louvre, ce qui m'a permis de mesurer les vitraux de Notre-Dame de Paris.

Il est maintenant temps de remercier mes compagnons de route doctorant. Tous particulièrement à ma binôme de mesures sur vitrail, Déa. Merci de m'avoir supporté (moi et mon humour) pendant ces nombreuses mesures ! Merci aussi à tous les doctorants du couloir 23-24 : Léa, Jeanne, Cécile, Julia, Malika, Ali, Clémence, Cécile, PE, Théodore et Coraline pour l'ambiance folle, la découverte de jeux de société (et les nains, ça n'a RIEN A VOIR avec

le mille-bornes), les grandes discussions sur la science ou des dispositifs chauffants à visée originale. Merci à Adrien qui fait la navette entre ici et en face pour son aide déterminante sur ma compréhension de tout un tas de phénomènes, et notre dispositif MINOTAURE finira par voir le jour ! Merci à Clémence et à Cécile pour la relecture des premières versions de ce manuscrit, je ne m'en serais pas sorti sans vous.

Merci aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer et qui m'ont fait avancer, merci à Tanya, Dune, Ambre, Mariame et Cécile pour leur implication.

Et au-delà du travail il y a tous les soutiens externes qui m'ont accompagné sur ce parcours, merci à tous mes amis, proches, collègues bénévoles, qui ont partagé un bout de temps avec moi et qui j'espère continueront ! Et merci à Clémence de passer un peu plus de temps que les autres avec moi.

Merci à l'ADAPT, l'UPI Jules Ferry et tous les professionnels, en premier lieu Joëlle, Charles, Naïma et Gaël, qui se sont impliqués pour que je suive et poursuive mes études malgré une légère dyspraxie.

Enfin merci à ma famille pour leurs soutiens, de n'avoir jamais douté de moi et de m'avoir encouragé à faire ce qui me plaît. En merci Maman et Mamie pour avoir fait en sorte que ma dyspraxie soit reconnue, ce qui m'a permis de poursuivre jusqu'au plus haut grade universitaire.

Introduction générale

Le point de départ de ce travail est la découverte d'un **vitrail** exceptionnel du **XII^{ème} siècle**, représentant la **transfiguration du Christ**, en excellent état de conservation au vu de son âge. Préempté par l'état lors d'une vente aux enchères, il nous a été mis à disposition par Anne-Claire Garbes de la Cité du Vitrail de Troyes.

Lorsqu'on pense vitrail, on pense lumière. En effet, ces objets d'art sont communément rencontrés dans les églises, servant de portes d'entrée pour la lumière et donnant une ambiance colorée très particulière au sein des édifices. La question qui sera au centre de notre étude sera celle de l'origine des colorations de ce vitrail, en particulier les colorations **pourpres** liées au manganèse, mais encore mal comprises.

Pour étudier et élucider l'origine de la couleur de ces verres, **la spectroscopie optique**, qui quantifie l'habilité d'un objet à laisser passer la lumière en fonction des couleurs (en toute rigueur des longueurs d'onde), est une technique de choix, qui sera utilisée tout au long de ce travail. En effet les artisans verriers ajoutent au verre un **colorant** qui est le plus souvent constitué d'oxydes de métaux de transition qui, une fois intégrée à la matrice vitreuse, donnera les couleurs éclatantes que l'on connaît. Ces éléments de transition ont une signature spectroscopique dépendant de multiples paramètres physiques, l'étude des spectres des verres nous renseigne alors, au-delà des mesures colorimétriques, sur la **physique** de ces verres.

Pour comprendre la couleur, en plus de la spectroscopie optique, il est nécessaire de comprendre comment se forme un verre. Si aujourd'hui la recette est standardisée pour la production de verre à vitre via le procédé float, au Moyen-Âge, les compositions varient en fonction des époques. En effet, les verres sont formés à base de mélange de sable et de cendres chauffé à haute température et les recettes (et les compositions des cendres et sables) sont sujettes à des variations locales. J'ai eu la chance de travailler avec Claudine Loisel et Barbara Trichereau du pôle vitrail du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) qui ont réalisé des mesures sur l'accélérateur NewAGLAE (C2RMF) pour déterminer la composition chimique des verres de différentes couleurs de ce panneau.

La partie I de ce manuscrit sera donc consacrée à l'analyse multitechnique de ce panneau remarquable pour en comprendre les couleurs et discuter l'authenticité des verres qui le compose. Les spectroscopies optiques et Raman et les mesures de composition chimique

seront présentées. Il est notable que dans cette première partie ce soit le laboratoire qui se déplace à l'œuvre, avec l'utilisation de technique de spectroscopie portable et de mesure de compositions chimique non destructive. Les colorations pourpres, correspondant aux couleurs chairs des mains, pieds et visages, violettes des vêtements et brunes/marrons des sols, feront l'objet d'une attention particulière. Ces colorations causées par la présence de manganèse sont très dépendantes de son équilibre chimique avec le fer.

Une fois ces verres historiques étudiés, il sera nécessaire d'aller plus loin dans l'étude avec de nouvelles méthodes spectroscopiques. En effet l'étude de la spéciation du manganèse requiert des techniques plus élaborer que celle utilisable en partie I. Pour cela la **partie II**, regroupant les chapitres 3, 4, 5 et 6, se concentrera sur l'étude de verres modélisant des verres historiques. En effet il est plus aisé de travailler au laboratoire sur des verres de composition simplifiée et connue.

L'étude de ces modèles à l'aide de multiples techniques spectroscopiques (X, absorption optique, fluorescence optique, Raman) nous permettra de déterminer l'environnement du manganèse en leur sein. Après avoir détaillé les techniques utilisées dans le chapitre 3, des composés cristallins où l'environnement du manganèse est clairement défini seront mesurés. Ils nous serviront de composés de référence pour l'étude des verres modèles du chapitre 5, qui se concentrera sur les résultats obtenus sur les verres modèles. Enfin, le chapitre 6 présentera un montage novateur de spectroscopies à haute température et des résultats préliminaires de la spectroscopie optique dans des verres fondus contenant du nickel, du manganèse et du fer. L'objectif étant d'investiguer les équilibres d'oxydoréduction des éléments de transitions dans l'état fondu.

Table des matières

Introduction générale	vii
Table des matières	xiii
I Les verres médiévaux	1
Chapitre 1 : Le vitrail, les verres, des couleurs	3
1.1 Présentation du panneau étudié	3
1.2 Commençons par le début : qu'est-ce qu'un vitrail ?	5
1.3 Qu'est-ce qu'un verre ?	6
1.3.1 La silice vitreuse	6
1.3.2 Le verre de silice modifié	7
1.4 La chimie des verres du XII ^{ème}	7
1.5 La coloration des verres	9
1.5.1 Mesure de transmittance et d'absorbance	9
1.5.2 La couleur, un lien fort entre structure et propriété : la théorie du champ de cristallin	11
1.5.3 La coloration des verres au XII ^{ème} siècle	13
1.5.4 Exemples de colorants usuels dans les verres	14
1.6 Problématique	18
Chapitre 2 : Étude chimique et spectroscopique du panneau de la Transfiguration	21
2.1 Mise à disposition du panneau à la Manufacture Vincent-Petit	22
2.2 Dispositifs instrumentaux	22
2.2.1 Mesure de composition chimique PIXE/PIGE sur AGLAE	22
2.2.2 Spectroscopie Raman portable	23
2.2.3 Mesure d'épaisseur	24
2.2.4 Spectroscopie d'absorption optique portable	24
2.3 Résultats des analyses chimiques : lien avec la critique d'authenticité	30
2.4 Influence de l'altération sur la couleur des verres	33
2.4.1 Identification du phénomène	34

2.4.2	Méthodologie d'extraction de la contribution diffusive de l'altération au spectre optique	41
2.5	Analyses des colorations du panneau de la Transfiguration	42
2.5.1	Étude des verres blancs	42
2.5.2	Étude des verres verts	46
2.5.3	Étude des verres bleus	49
2.5.4	Étude des verres pourpres	51
2.6	Conclusion de l'étude des verres patrimoniaux	59

II Spéciation du manganèse dans les verres 63

Chapitre 3 : Comment étudier les environnements locaux des éléments de transitions dans des matrices amorphes ? 65

3.1	La couleur, un lien fort entre structure et propriété : la théorie du champ de ligand	66
3.1.1	Prise en compte de la répulsion électronique : les termes spectroscopiques	67
3.1.2	Diagramme de Tanabe-Sugano et théorie du champ de ligand	68
3.1.3	Application des diagrammes de Tanabe-Sugano (TS) au Mn^{2+} en site octaédrique : exemple de la rhodochrosite	69
3.1.4	Application du TS aux basses symétries	71
3.1.5	Coefficient d'absorption molaire et règle de sélection	71
3.2	Méthodes spectroscopiques	75
3.2.1	Absorption optique	75
3.2.2	Fluorescence optique	77
3.2.3	Spectroscopie X	79
3.3	Remarque sur la forme des signaux observés en spectroscopie	90
3.4	Synthèse des techniques expérimentales	92

Chapitre 4 : Spéciation du manganèse dans les références cristallines 93

4.1	Références cristallines	94
4.2	Environnement du Mn^{2+} dans les minéraux	95
4.2.1	$^{[6]}Mn^{2+}$ en géométrie octaédrique, exemple du MnO et de la rhodochrosite	98
4.2.2	$^{[4]}Mn^{2+}$ en géométrie tétraédrique, exemple de la galaxite	108
4.2.3	$^{[8]}Mn^{2+}$ en géométrie cubique, exemple de la spessartine	112
4.3	Environnement du Mn^{3+} dans les cristaux	114
4.3.1	$^{[6]}Mn^{3+}$ en octaèdre distordu, exemple de la purpurite et de la piémontite	117
4.3.2	$^{[5]}Mn^{3+}$ en bipyramide à base triangulaire (D_{3h}), exemple du $YMnO_3$	124

4.4	Résumé graphique de l'influence de la connectivité et du redox sur les plans RIXS	127
4.5	Conclusion du chapitre	130
Chapitre 5 : Spéciation du manganèse dans les verres silicatés		133
5.1	Synthèse de verres modèles	134
5.1.1	Matrice incolore	134
5.1.2	Ajout des colorants	135
5.1.3	Synthèse en atmosphère réductrice	136
5.2	Détermination de l'équilibre redox du manganèse dans les verres	137
5.2.1	Dosage dans la littérature	137
5.2.2	Dosage par RPE	138
5.2.3	Dosage par spectroscopie X	139
5.3	Le manganèse trivalent dans les verres	141
5.3.1	Spectroscopie optique des verres contenant du Mn^{3+}	142
5.4	Le manganèse divalent dans les verres	146
5.4.1	Spectroscopie optique des verres réduits	147
5.4.2	Fluorescence optique	148
5.5	Spectroscopie X appliquée aux verres contenant du manganèse	167
5.5.1	Plan RIXS 1s2p des verres modèles standard	167
5.5.2	Plan RIXS 1s2p d'un verre réduit	169
5.5.3	Plan RIXS 1s3p des verres modèles	170
5.5.4	Plan RIXS de verres historiques	171
5.6	Étude du transfert de charge O–Mn	172
5.6.1	Spectroscopie optique	172
5.6.2	Plan RIXS : Valence to Core	174
5.7	Conclusion du chapitre	177
Chapitre 6 : Vers l'état fondu : mesure d'absorption optique à haute température		179
6.1	Contexte	179
6.2	Développement du montage expérimental : HIGHCAM	180
6.3	Validation du montage : mesures sur des verres au nickel	182
6.3.1	Borate alcalin	182
6.3.2	Silicate	183
6.4	Mesures sur des verres modèles contenant du fer et du manganèse	185
6.4.1	Verre contenant du fer	185
6.4.2	Verre contenant du manganèse : $KMn3$	186
6.5	Conclusion du chapitre	187
Conclusion générale et perspectives		189

Bibliographie générale	193
Annexes	213
Annexe Chapitre A : Le verre : vers une définition ?	214
Annexe Chapitre B : Critique d'authenticité du panneau de la Transfiguration	216
Annexe Chapitre C : Les espaces colorimétriques	217
Annexe Chapitre D : Équilibre d'oxydoréduction dans les verres	221
D.1 Notion de thermodynamique	221
D.2 Limitation dans les verres	222
D.3 Détermination des équilibres redox dans la littérature	223
Annexe Chapitre E : Spectroscopie Raman appliquée aux verres du patrimoine	225
E.1 Espèces Q^n et spectroscopie Raman	225
E.2 Verres modèles pour la spectroscopie Raman des verres historiques	228
E.2.1 Méthodologie	229
E.2.2 Effet du rapport $[K_2O]/[CaO]$	231
E.2.3 Effet de l'ajout de P_2O_5 et MgO	232
E.2.4 Classification des compositions par spectroscopie Raman	234
Annexe Chapitre F : Étude structurale de la téphroïte vitreuse	236
Annexe Chapitre G : Verre pourpre archéologique mis à disposition par le LRMH	240
Annexe Chapitre H : Spectroscopie Raman appliquées à des verres modèles contenant du manganèse	241
H.1 Dispositif Raman utilisé	241
H.2 Étude des verres standard	241
H.3 Étude des verres réduits	243
Annexe Chapitre I : Études des verres modèles par RPE	245
I.1 Théorie et mise en pratique de la RPE	245
I.1.1 Concept	245
I.2 Résultat RPE	250
Annexe Chapitre J : Compléments aux chapitres	253
J.1 Compléments au chapitre 2	253
J.1.1 Intérêt d'extraire le fond de diffusion sur les spectres d'absorptions optiques des verres pourpres pour pouvoir les comparer	253

J.2	Complément au chapitre 4	255
J.2.1	Ajustement du spectre optique de YMnO_3 et de $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$. . .	255
J.3	Compléments au chapitre 5	256
J.3.1	Ajustement des bandes de transfert de charge des verres $\text{KMn}_{0.1}$ et $\text{KMn}_{0.2}$ (section 5.6.1)	256
J.3.2	Résumé des différent paramètre d'ajustement des verres sodiques au Mn (section 5.2.3)	257
J.3.3	Spectre d'excitation du verre $\text{NaMn}_{0.9}$ (la section 5.4.2)	258
J.3.4	Plan de fluorescence du verre $\text{NaMn}_{0.9}$ (section 5.4.2.c)	258
J.3.5	Plan RIXS de verre potasso et sodocalcique avec 2 teneurs en manganèse (section 5.5.1)	258
Annexe Chapitre K : Composition chimique des verres		260
K.1	Détermination des compositions chimiques par microsonde	260
K.2	Conversion pourcentages molaires en pourcentages massiques	261
K.3	Détermination des incertitudes sur les mesures de composition effectuées sur AGLAE	261
K.4	Composition des verres modèles pour les mesures Raman de la section E.2 . .	262
K.5	Composition des verres du panneau de la Transfiguration de la Cité du Vitrail	262
K.5.1	Composition massique	262
K.5.2	Composition molaire	264
K.6	Composition des verre modèle (chapitre 5.1)	265
K.7	Compositions des verres pourpres historiques mis à disposition par le LRMH	267

PARTIE I

LES VERRES MÉDIÉVAUX

Chapitre 1

Le vitrail, les verres, des couleurs

Sommaire

1.1	Présentation du panneau étudié	3
1.2	Commençons par le début : qu'est-ce qu'un vitrail ?	5
1.3	Qu'est-ce qu'un verre ?	6
1.3.1	La silice vitreuse	6
1.3.2	Le verre de silice modifié	7
1.4	La chimie des verres du XII ^{ème}	7
1.5	La coloration des verres	9
1.5.1	Mesure de transmittance et d'absorbance	9
1.5.2	La couleur, un lien fort entre structure et propriété : la théorie du champ de cristallin	11
1.5.3	La coloration des verres au XII ^{ème} siècle	13
1.5.4	Exemples de colorants usuels dans les verres	14
1.5.4.a	Le fer : la présence verte (ou bleu, ou jaune)	14
1.5.4.b	Le cobalt : le bleu, rien que le bleu	14
1.5.4.c	Le cuivre : bleu, vert, rouge	15
1.5.4.d	Le manganèse : du violet à l'incolore	16
1.5.4.e	L'importance du couple manganèse et fer	17
1.6	Problématique	18

1.1 Présentation du panneau étudié

Cette étude commence par la découverte de ce panneau exceptionnel provenant de Troyes, daté de 1170-1180 (figure 1.1). Préempté par l'état lors d'une vente aux enchères en 2018, il représente une scène de la bible « *la Transfiguration* ». Dans cette scène, le Christ (au centre) révèle sa nature divine à certains de ses apôtres (non représentés) avec l'apparition de deux

prophètes qui pourraient être Élie (à droite) et Moïse (à gauche). Ce panneau de taille modeste, mesurant 49,8 cm sur 43,3 cm, appartient à un ensemble de plusieurs panneaux dispersés dans le monde. On en retrouve par exemple au Victoria and Albert Museum à Londres ou au New York Metropolitan Museum of Art à New-York. D'après la critique d'authenticité réalisé par Karine Boulanger et Sylvie Balcon-Berry ((fig. B.1), [1]), ce chef-d'œuvre de la Cité du Vitrail de Troyes¹ est remarquable sur plusieurs aspects :



FIGURE 1.1 Panneau de la transfiguration (crédit : Flavie Vincent-Petit)

- A quelques exceptions près, les verres du panneau sont d'origine, ce qui est peu commun pour des panneaux du XII^{ème} siècle qui ont, en général, subi de nombreuses restaurations. Ces verres sont en excellent état de conservation et présentent une palette colorée diversifiée. Les colorations bleues et pourpres (regroupant les colorations violettes, marron et chaire) sont les plus présentes sur cette œuvre (tab. 1.1),
- Le réseau de plomb est en grande partie d'origine, ce qui est extrêmement rare. Il est courant lors des restaurations/réparations que les verres soient remis en plombs et l'ancien réseau refondu. Ce réseau de plomb datant de plusieurs siècles, le panneau a perdu de sa rigidité et de sa tenue mécanique. C'est pour cette raison qu'il n'est pas présenté verticalement, mais supporté par une plaque de verre.

1. <https://cite-vitrail.fr/fr>

Verres colorés	Pourpre	Bleu	Jaune	Blanc	Vert	Rouge
% surfacique	30	30	24	9	4	3

TABLEAU 1.1 Pourcentage surfacique des verres colorés du panneau de la Transfiguration.

1.2 Commençons par le début : qu'est-ce qu'un vitrail ?

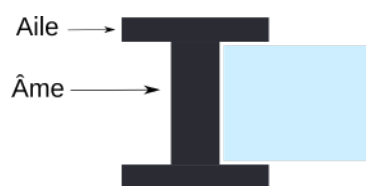


FIGURE 1.2 Schéma de la section d'un plomb (en noir) avec un verre (en bleu) enchâssé dedans, avant appui sur les ailes

Le Centre National de Ressource Textuelle et Lexical nous renseigne : le vitrail est une « composition, généralement historique, faite de morceaux de verre découpé et le plus souvent coloré, assemblés à l'aide de plomb ou d'un ciment, maintenus par une armature de fer, et servant à décorer une baie, une porte ou les parois d'un édifice »², et ajoute « par métonymie : l'art du vitrail, sa technique. »

Il faut donc deux éléments pour composer un vitrail : des pièces de verre et une matrice pour tenir les pièces de verres entre elles. Au moyen-âge, cette matrice prend la forme d'une baguette de plomb en forme de H. Cette forme permet d'insérer la pièce de verre en buté contre l'âme du plomb et de la fixer en appuyant sur les ailes du plomb (voir fig 1.2).

Ce sont les pièces de verre constituant le vitrail qui vont nous intéresser dans le cas de cette étude. Ces dernières, souvent colorées, permettent de laisser passer la lumière et autorisent la création d'ouvertures dans les édifices civils (dès l'Empire romain) et religieux. Au début du XII^{ème} siècle, le style gothique fait son apparition et les surfaces vitrées augmentent de plus en plus. Les vitraux que nous étudions se placent au début de cette période gothique et restent de taille modeste par rapport au gigantisme des verrières d'autres édifices.

Outre les aspects pratiques du vitrail, servant à fermer une ouverture tout en laissant passer la lumière, ces verrières ont aussi un aspect figuratif : montrant généralement des scènes de la Bible. Les pièces de verre peuvent être recouvertes d'une couche peinture nommée grisaille, généralement composée d'oxyde de fer ou de cuivre. En faible épaisseur, la grisaille alors appelée lavis forme une couche translucide. En renfort de la découpe des pièces de verre, ces couches vont permettre de souligner des formes (plis de vêtement, feuillage ...), mais aussi des éléments du corps (visage, plis de la main ...) : c'est l'avènement des peintres verriers. Plus tard d'autres techniques viendront compléter la palette du peintre (la peinture au jaune d'argent au XIV^{ème} siècle, la sanguine et les émaux au XVI^{ème} siècle).

Pour créer son œuvre, le peintre-verrier fait appel au verrier. C'est ce dernier qui fournit les feuilles de verre d'où seront découpées les pièces qui seront peintes puis insérées dans les plombs par le peintre-verrier.

2. TLFi : Trésor de la langue Française informatisé, <http://www.atilf.fr/tlfi>, ATILF - CNRS & Université de Lorraine.

Si c'est le peintre qui crée le panneau, c'est bien le verrier qui règle la chimie du verre pour obtenir la couleur désirée. Jusqu'au XIV^{ème} siècle, l'étude de la couleur des vitraux consistait principalement à étudier les recettes des verriers !

1.3 Qu'est-ce qu'un verre ?

Dans la vie courante, lorsqu'on parle de verre il est sous-entendu que l'on parle d'un verre de silice obtenu à partir de la fusion de sable. Que se soit pour les vitraux médiévaux, les vitrages automobiles ou les verres de cantines, le constituant majoritaire de ce type de verre est SiO_2 .

Ce qui va définir un verre c'est sa structure amorphe, désordonnée (absence d'ordre à longue distance) héritée de la structure d'un liquide figé. La définition plus complète d'un verre est discutée en annexe A.

Commençons par introduire le verre de silice le plus simple possible en termes de composition chimique : la silice vitreuse.

1.3.1 La silice vitreuse

La silice pure fond à 1730°C et forme un liquide extrêmement visqueux et complexe à travailler. En le refroidissant suffisamment rapidement, il est obtenu de la silice vitreuse. La figure 1.3 présente une représentation schématique d'une couche atomique de silice vitreuse et une de silice cristalline. Cette structure vitreuse a été théorisée par Zachariasen en 1932 [2] puis a été observée expérimentalement par Lichtenstein et al. en 2012 [3] à l'aide de la microscopie à effet tunnel sur des films minces de silice déposés sur substrat.

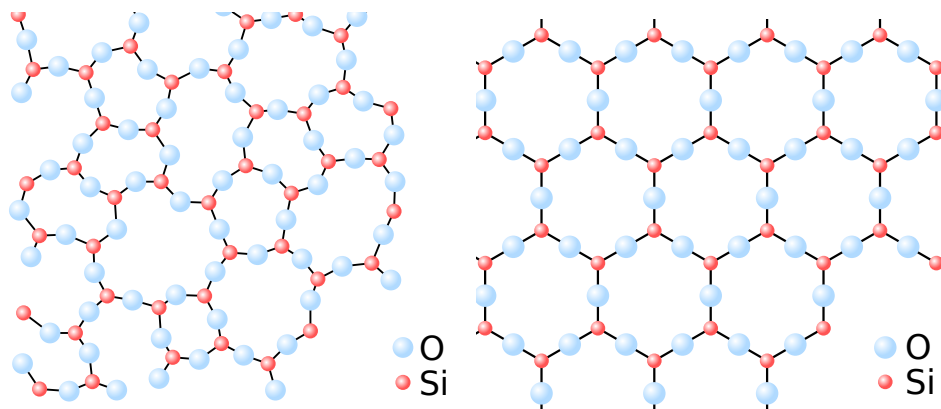


FIGURE 1.3 Exemples d'arrangements atomiques de SiO_2 pour deux structures différentes. Gauche : Silice vitreuse [4]. Droite : silice cristalline [5].

Nous pouvons remarquer les similitudes entre les deux structures, dans les deux cas l'élément de base est le **tétraèdre de silice** $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qui correspond à un **ordre à courte distance**, identique dans le cristal, le verre et dans l'état fondu.

Ces tétraèdres sont liés entre eux par leurs sommets et ils forment une structure en anneaux qui forme l'**ordre à moyenne distance**. Dans la forme cristallisée, il se forme des anneaux à 6 atomes de silicium. Pour le verre, ces anneaux ne sont pas de taille régulière et ont une dimension variable qui est liée à la distribution des angles de jonction entre les tétraèdres[6]. Cette distribution d'angle rend impossible l'instauration d'un **ordre à longue distance** qui se matérialiserait par la présence de symétries de translation, absentes des matériaux vitreux.

1.3.2 Le verre de silice modifié

Pour travailler plus facilement les verres de silice, il faut en abaisser le point de fusion. Pour cela des **fondants** sont ajoutés, afin de **dépolymériser** le réseau tridimensionnel de la silice en rompant les liaisons Si—O—Si.

Les fondants, pour être efficaces, doivent être des éléments fortement ioniques pour avoir des liaisons peu directionnelles et une forte affinité avec les oxygènes. Les oxydes alcalins (R_2O) répondent à ces critères et en sont un très bon exemple. Pour illustrer ce phénomène, la figure 1.4 montre cet effet de diminution de température lors de l'ajout d'oxyde de sodium à de la silice. On observe que la température de fusion minimale est obtenue vers 800°C pour un mélange 25% molaire Na_2O / 75% molaire SiO_2 .

Lors de l'ajout d'un fondant, deux types d'oxygènes sont présents dans la structure, les oxygènes pontants (Si—O—Si) et les oxygènes non pontants (Si—O⁻ R⁺) dont la charge est compensée par le fondant (R⁺). Ce qui implique la présence de plusieurs espèces de silicium différentes, qui seront notées Q^n , n étant le nombre d'oxygènes pontant reliés au silicium [8, Chap 7].

Cependant ces verres binaires ont une très faible résistance à l'hydrolyse[9, Chap. 5] et vont rapidement présenter une forte couche d'hydratation plus ou moins importante pouvant se transformer en gel. Les verres (modernes ou archéologiques) contiennent donc de la chaux CaO (ou d'autres oxydes alcalino-terreux) qui vont avoir un effet **stabilisant** vis-à-vis de l'eau.

1.4 La chimie des verres du XII^{ème}

Le verre est donc majoritairement composé de silice, issue du sable, à laquelle on ajoute des fondants alcalins (oxyde sodium ou potassium) et des stabilisants alcalino-terreux (surtout de l'oxyde de calcium).

Les sources de fondant, de stabilisant et le taux de silice dans le verre ont varié au cours du temps. La figure 1.5, présente les principaux fondants utilisés de l'âge de Bronze jusqu'à nos jours.

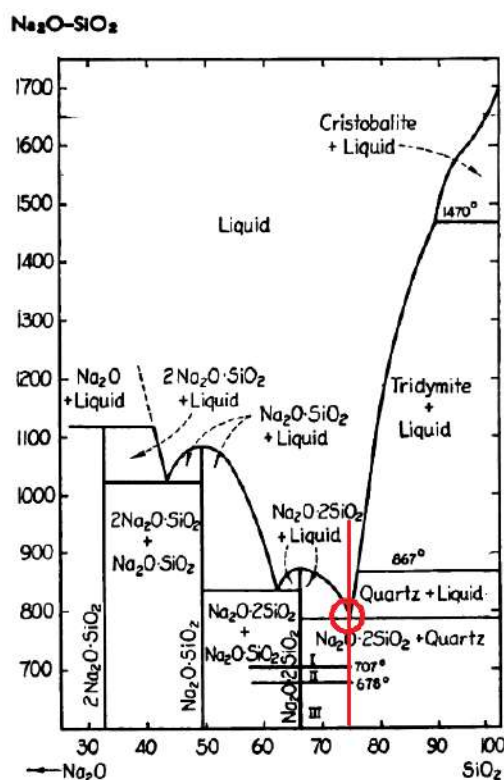


FIGURE 1.4 Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ en %mol. Le trait rouge indique l'eutectique fondant à la plus basse température (rond rouge), reproduit de [7]

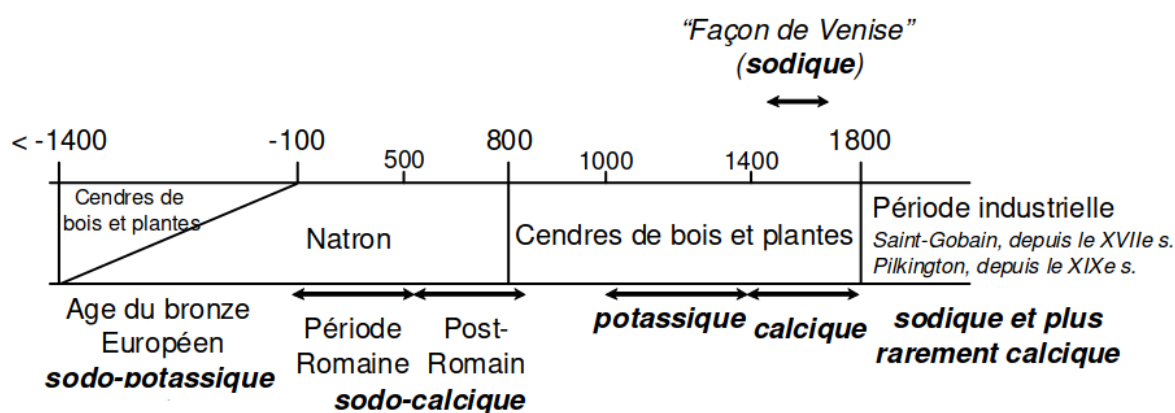


FIGURE 1.5 Principaux fondants pour les verres, extrait de la thèse d'Aurélie Tournié [10]

Les deux compositions qui vont nous intéresser ici sont les compositions **sodiques** à base de natron de l'époque romaine et les compositions **potassiques** à base de cendres de bois et de plantes entre le IX^{ème} et le XV^{ème} siècle.

Le natron est un carbonate de sodium hydraté très pur, que l'on trouve sous la forme d'une roche friable en Égypte. Il sera utilisé comme fondant pour les verres de l'antiquité jusqu'aux alentours du IX^{ème} siècle. Deux hypothèses existent pour expliquer la fin de cette utilisation : une trop faible production par rapport à la demande explosant en Europe, ou un arrêt des échanges entre le Moyen-Orient et l'Europe durant la période des Croisades.

Une nouvelle source de fondant est alors utilisée à partir du IX^{ème} siècle : les cendres provenant de la calcination du bois et des plantes (des fougères) sont riches en potassium, ainsi qu'en magnésium et en phosphore[11].

Pour une raison qui reste à élucider, des verres romains, et particulièrement des verres bleus, ont été refondus tout au long du Moyen-Âge et utilisés par les verriers pour la création de nouveaux panneaux. Les compositions sodiques typiques des verres romains s'altèrent moins que les compositions potassiques (voir section 2.4). Ces verres sont alors reconnaissables par leur transparence et pour les ambiances colorées bleues très fortes qu'ils génèrent. C'est de là que vient l'appellation "bleu de Chartres", qui est liée à la faible altération des verres bleus sodiques dans les verrières par rapport aux verres potassiques d'autres couleurs (vert, pourpre...) bien plus altérées.

Pour aller plus loin sur l'histoire du vitrail en occident ou sur l'histoire du verre à travers les âges, le lecteur pourra se reporter aux chapitres dédiés des thèses de Natan Capobianco [12, chap 3] et d'Aurélien Tournié [10, chap 1].

1.5 La coloration des verres

Quand elle est pure, monocristalline ou vitreuse, la silice est transparente. L'ajout de fondants alcalins (ou stabilisants alcalino-terreux), s'ils ne contiennent pas d'impuretés, ne modifie pas la couleur du verre de silice. C'est donc l'ajout d'autre composant qui permet la coloration des verres, en accord avec les traités anciens (notamment le guide du verrier de Georges Bontemps [13]) se sont majoritairement des métaux de transitions qui sont responsable des colorations des verres (cuivre/cobalt pour le bleu, fer pour le ver, manganèse pour les pourpres, ...). La couleur observée est ainsi directement liée à l'éclairage et à l'absorption de certaines longueurs d'ondes dans la gamme du visible.

1.5.1 Mesure de transmittance et d'absorbance

L'absorbance d'un verre se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre. Cet instrument mesure la **transmittance** d'un verre en fonction de la longueur d'onde, c'est-à-dire le pourcentage du flux lumineux qui traverse le verre. On définit la transmittance par :

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (1.1)$$

Où I est l'intensité transmise par le verre et I_0 l'intensité de référence mesurée par l'appareil sans l'échantillon.

Le verre présente une transmittance constante, proche de 100% dans la gamme du visible, la silice est donc bien incolore (fig. 1.7). Sur cette figure, l'abscisse est donnée en nombre d'onde σ en cm^{-1} . Cette échelle, inverse par rapport à la longueur d'onde, est directement pro-

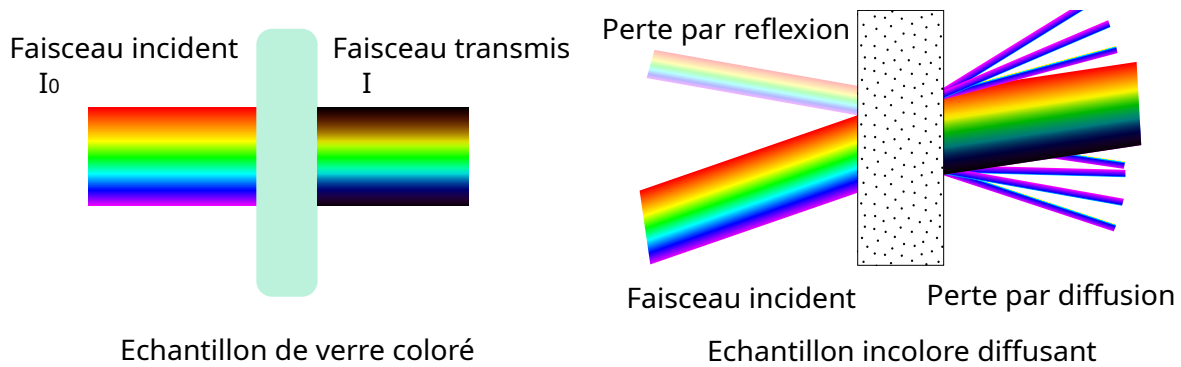


FIGURE 1.6 Gauche : principe de l'absorption optique. Droite : contribution à la perte de transmission pour un échantillon diffusant le bleu et un rayon incident non perpendiculaire. Les parties noircies du spectre indiquent une perte de transmission pour les longueurs d'onde en question.

proportionnelle à une énergie ($\frac{1}{hc} = 8065.544 \frac{cm^{-1}}{eV}$). En effet, les phénomènes que nous observons dans cette étude ont une dépendance en énergie et non en longueur d'onde.

Nous pouvons remarquer (fig. 1.7) un pic à $3\,680\,cm^{-1}$ qui correspond à l'excitation des vibrations Si–OH, puis une perte de transmission dans la gamme de l'infrarouge moyen (coupure à partir de $2\,000\,cm^{-1}$) correspondant aux différentes vibrations du réseau silicaté[14].

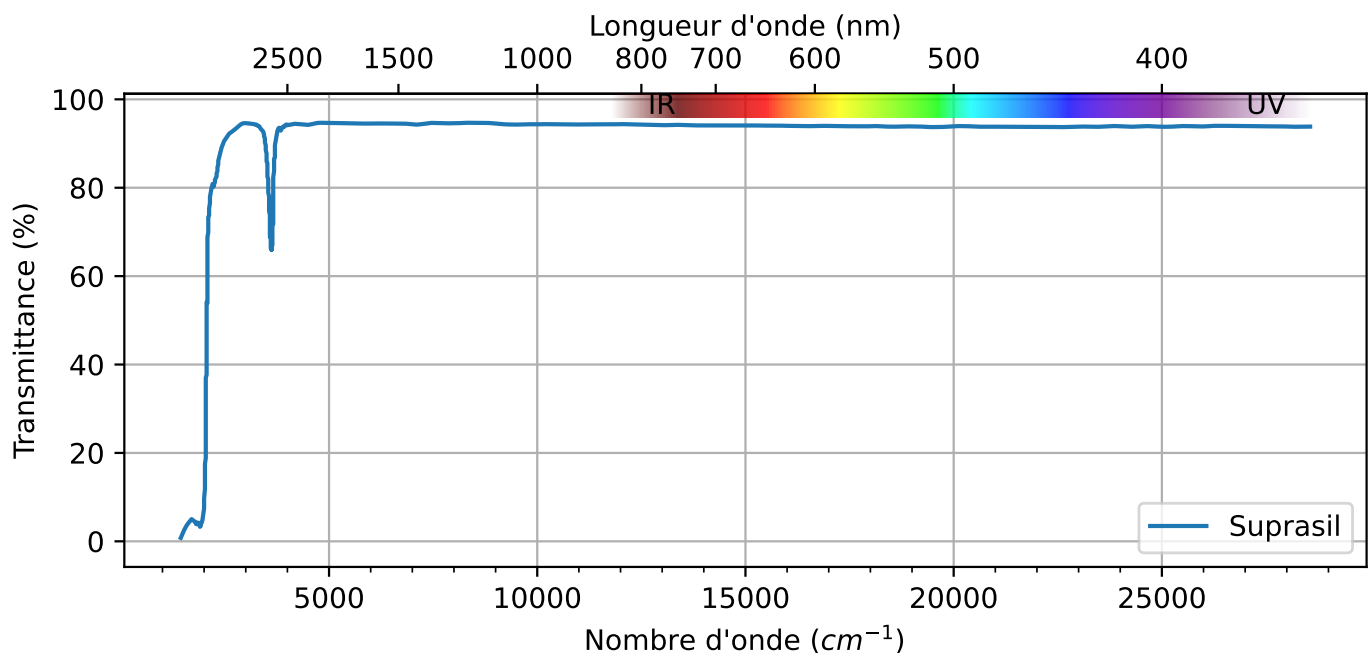


FIGURE 1.7 Spectre en transmission d'un verre de silice vitreuse (Suprasil ®) d'après [14]. L'arc-en-ciel présente la partie visible du spectre.

Les verres qui ne contiennent pas d'impuretés, dits ultra-clairs, sont cependant peu courants. En effet la majorité des matières premières (en particulier le sable) contiennent du fer qui est responsable de la coloration légèrement verte des verres que l'on utilise quotidiennement.

Si l'absorption liée à la présence d'un colorant est la seule contribution à la perte de transmission (réflexion et diffusion négligeables ou corrigées³, voir fig. 1.6) il est utile de définir une autre grandeur : l'**absorbance**. Cette grandeur peut être reliée à des paramètres physico-chimiques du verre étudié⁴ via la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)) = \varepsilon(\lambda).l.c \quad (1.2)$$

Où A est l'absorbance, l la longueur de l'échantillon traversée par la lumière, c la concentration du site absorbant et ε le coefficient d'absorption molaire.

En réalisant une mesure d'absorption optique sur un verre de composition typique d'un verre à vitre (représenté en figure 1.8) on observe des phénomènes d'absorption dans la gamme du proche infrarouge, du bleu et de l'UV liés aux 5000ppm massiques de fer présent (fig. 1.8). **La fenêtre de transmission**, c'est-à-dire la gamme des longueurs d'onde les moins absorbées, correspond bien à la couleur verte du verre. Intéressons-nous maintenant à l'origine physique de ces différentes bandes d'absorption.

1.5.2 La couleur, un lien fort entre structure et propriété : la théorie du champ de cristallin

La gamme de l'ultraviolet - visible - proche infrarouge (notée par la suite UV-VIS-NIR) couvre les longueurs d'onde de 250nm à 2500nm, ce qui correspond à des énergies de 5eV à 0,5eV. À la vue de ces énergies, les transitions mises en jeu sont des transitions électroniques[20, fig. 6]. Des énergies plus faibles correspondraient à des transitions vibrationnelles (ce que mesure la spectroscopie infrarouge ou Raman).

Considérons un métal de transition 3d, sa structure électronique est notée $[Ar]4s^23d^n$. Sous forme ionique (+II), elle sera $[Ar]4s^03d^n$, les orbitales d'intérêt sont donc les orbitales 3d (représentées en figure 1.9). Dans un potentiel sphérique (ou sans champ électrique, on parle alors d'ion libre) **les 5 niveaux 3d sont dégénérés**, c'est-à-dire au même niveau énergétique. Lorsque l'ion va s'assembler avec d'autres atomes, que l'on nommera ligands, pour former un cristal (ou un complexe moléculaire), ces orbitales d vont se recouvrir avec les orbitales du ligand (classiquement les orbitales p de l'oxygène dans le cas des oxydes).

3. La perte par réflexion est liée à la différence d'indice optique entre l'air et le verre, les coefficients de Fresnel permettent de l'exprimer en fonction de l'angle d'incidence, cette réflexion est minimale pour une incidence normale sur un échantillon plan[15]. La diffusion regroupe tous les phénomènes déviant le faisceau lumineux de son axe de propagation, l'efficacité de la diffusion (section efficace) dépend généralement de la longueur d'onde. Par exemple, la diffusion Rayleigh qui a lieu lorsque la lumière interagit avec des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde incidente, et qui explique la couleur bleue du ciel varie en $\frac{1}{\lambda^4}$ [16]. Les pertes de transmissions dans le bleu seront donc beaucoup plus importantes que dans le proche infrarouge.

4. Sous certaines hypothèses notamment : les sites absorbeurs n'interagissent pas entre eux (pas d'effet coopératif), et le phénomène d'absorption est indépendant du flux de photon (on ne doit pas saturer le phénomène étudié)[17][18].

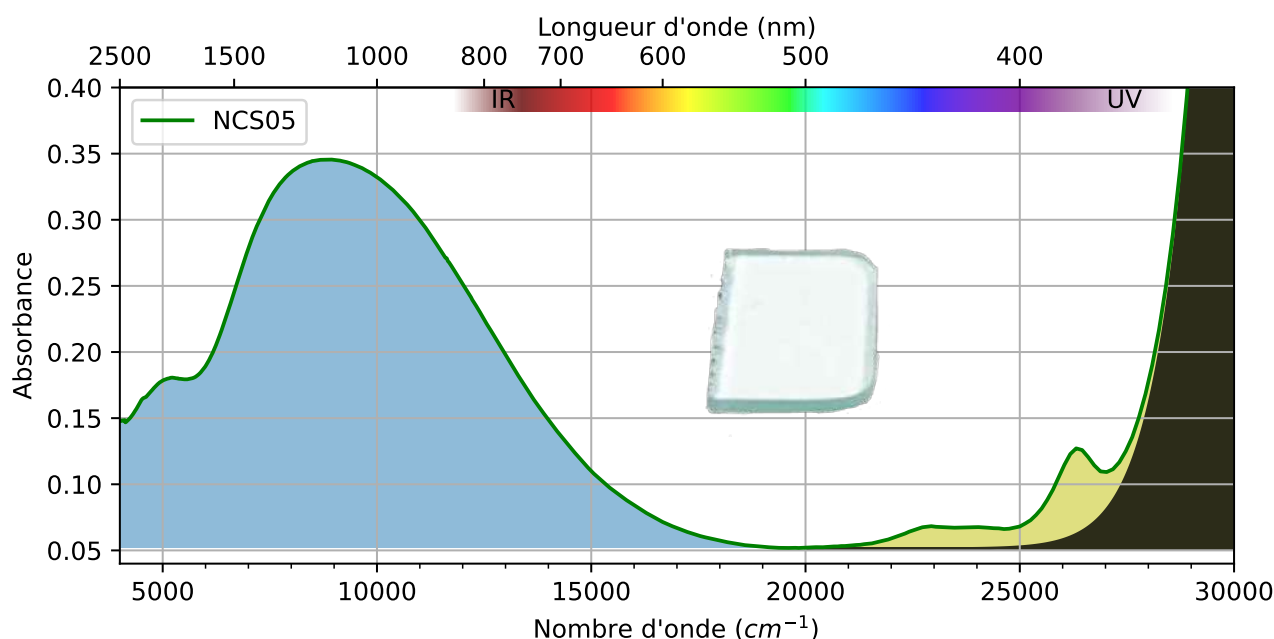


FIGURE 1.8 Absorption d'un verre sodo-calcique contenant 5000ppm de fer, représenté au centre. En bleu la contribution du Fe^{2+} , en jaune celle du Fe^{3+} , en noir le transfert de charge $\text{Fe}-\text{O}$ [19], le fond de 0,05 est lié aux pertes par réflexion, ainsi qu'à de multiples transitions interdites de très faibles intensités.

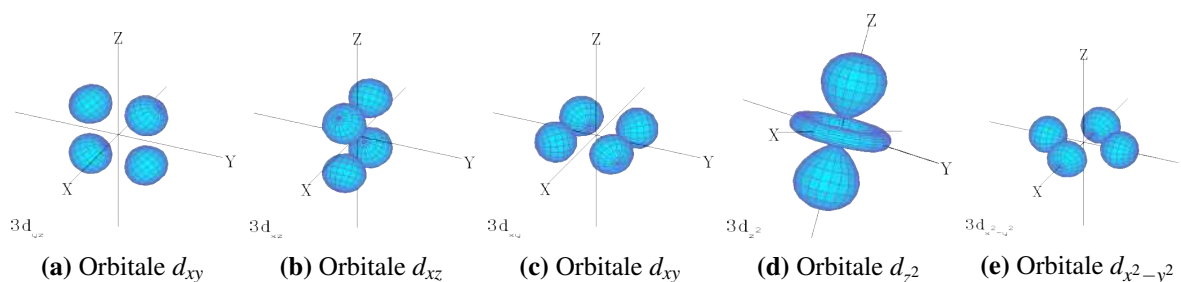


FIGURE 1.9 Représentation tridimensionnelle des 5 orbitales d [21].

Ces orbitales étant fortement directionnelles, le recouvrement orbitalaire avec les orbitales p de l'oxygène va fortement dépendre de la position des anions autour du cation central : les orbitales qui pointent dans la direction du ligand vont se recouvrir et être déstabilisées⁵, tandis que les orbitales non axiales vont être stabilisées. Ceci conduit à une **levée de dégénérescence** des orbitales d qui dépendra de la coordination et de la symétrie du site cationique (fig. 1.10).

Pour les environnements à haute symétrie dite cubique (T_d , O_h ou cubique, non représentée ici) les orbitales éclatent en 2 blocs t_{2g} et e_g . Dans le cas octaédrique (O_h) la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g est **appelée champ cristallin** et se note Δ_O (la notation

5. Ici ne sont représentées que les orbitales du bloc d, en toute rigueur les orbitales moléculaires sont obtenues en prenant en compte toutes les orbitales et en combinant celles dont la représentation irréductible est identique, un très bon exemple est donné en [22, page 17]. Ces orbitales sont déstabilisées, car il s'agit **d'orbitales antiliantes**. Nous ne considérons pas les orbitales liantes, car elles sont remplies par les électrons apportés par les ligands.

$10Dq$ est aussi rencontrée). Usuellement le Δ_O est de l'ordre de quelques eV. Ainsi, les transitions que nous observons dans l'UV-VIS-NIR sont des **transitions entre niveaux d**.

Pour le cas de la géométrie tétraédrique (Td) l'éclatement se déduit de celui en Oh : $\Delta_t = -\frac{4}{9}\Delta_O$, le signe moins traduit l'inversion de stabilisation entre les groupes t_2 et e [22, page 22]. Plus l'environnement est de basse symétrie plus la levée de dégénérescence est importante.

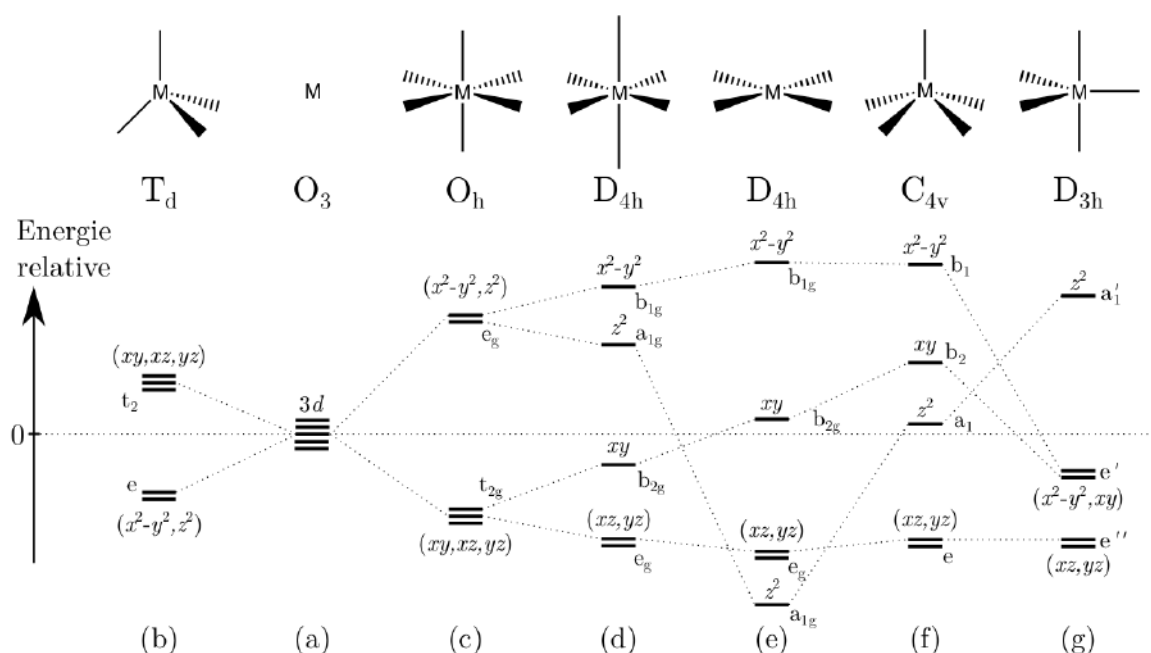


FIGURE 1.10 Éclatement des niveaux d pour plusieurs géométries : (a) ion libre, (b) tétraèdre, (c) octaèdre, (d) octaèdre allongé, (e) plan-carré, (f) pyramide à base carrée, (g) bipyramide trigonale, reproduit de [12] d'après [22]

1.5.3 La coloration des verres au XII^{ème} siècle

La majorité des colorations des verres au XII^{ème} est donc liée à la présence d'ions d'éléments de transition (Fe, Cu, Co, Mn...) dissous dans le verre.

Cependant un autre processus physique est perceptible sur les spectres d'absorption, et peut apporter une coloration au verre : les transferts de charge. Dans ce type de processus, l'électron est promu d'un atome à un autre. La majeure partie des transferts de charges que nous rencontrerons sont des transferts de charge ligand métal⁶. C'est ce qui explique le « front UV » (en noir) observé sur la figure 1.8 traduisant la présence d'un transfert de charge entre oxygène et fer. Ce transfert de charge ne sera donc pas investigué dans ce manuscrit bien qu'il soit vraisemblablement à l'origine de la coloration jaune des verres du panneau de la Transfiguration.

6. aussi appelé LM-CT dans la littérature, pour ligand to metal charge transfer

1.5.4 Exemples de colorants usuels dans les verres

Intéressons-nous à quelques colorants usuellement trouvés dans les verres, qu'ils soient modernes ou médiévaux.

1.5.4.a Le fer : la présence verte (ou bleu, ou jaune)

Nous avons vu plus tôt dans ce chapitre que le fer est toujours présent en impureté dans les verres et il lui donne une couleur verte. La signature spectroscopique de cet élément a été étudiée en détail par Vincent Vercamer[19]. Deux valences coexistent pour des synthèses en atmosphère standard, le Fe^{2+} donnant une coloration bleue et le Fe^{3+} donnant une coloration jaune (fig. 1.11).

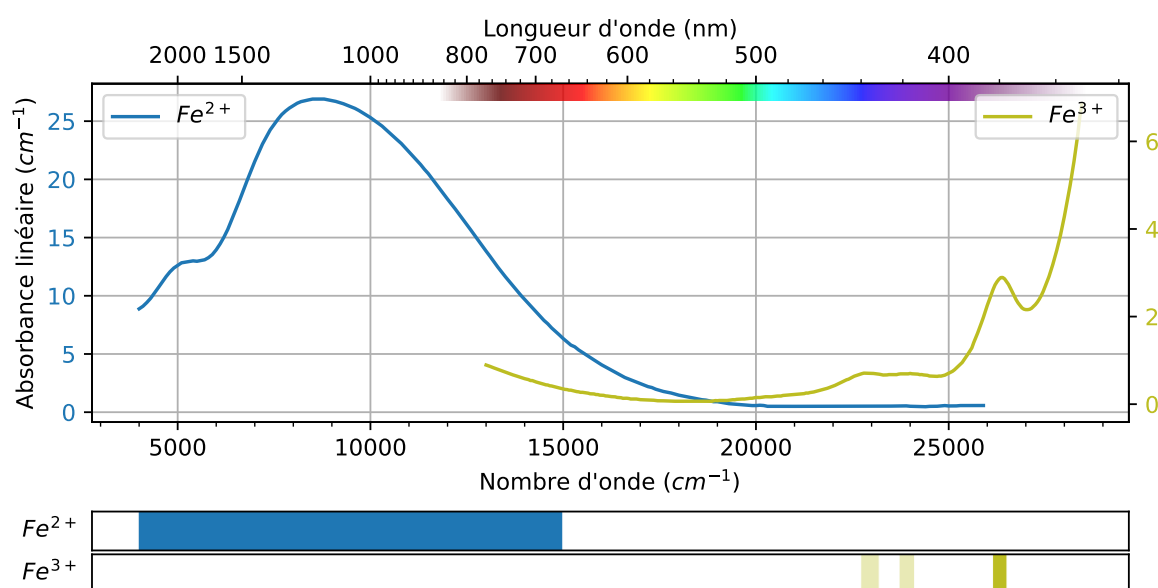


FIGURE 1.11 Coefficient d'absorption molaire du fer dans un verre sodo-calcique.

Comme attendu par sa configuration électronique, le Fe^{2+} est beaucoup plus colorant ($\sim \times 8$) que le Fe^{3+} . La largeur importante de la bande du Fe^{2+} s'explique par la contribution d'une distribution de site du fer plus ou moins distordu, notamment en coordination 5.

Le triplet caractéristique du Fe^{3+} ($22\,500\text{ cm}^{-1}$, $24\,000\text{ cm}^{-1}$, $26\,000\text{ cm}^{-1}$)⁷ est en partie superposé avec la bande du transfert de charge Fe–O, notamment la transition à $26\,000\text{ cm}^{-1}$ qui peut ne pas être observable en cas de transfert de charge trop intense ou en présence d'autres éléments chimiques.

1.5.4.b Le cobalt : le bleu, rien que le bleu

Le cobalt, qui n'existe que dans son degré d'oxydation +II dans les verres, donne une coloration bleue aux verres silicatés. Dans ces verres le cobalt se trouve majoritairement en

7. Qui traduit la présence de 6 transitions, voir [19, p. 114]

coordinnence 4 (Td) ce qui explique son ϵ très élevé. La figure 1.12 présente un spectre typique du cobalt pour un verre sodo-calcique (SiO_2 : 66%mol, Na_2O : 17%mol, CaO : 17 %mol). La signature spectroscopique du cobalt dans les verres est très caractéristique, constituée de deux triplets, l'un dans l'infrarouge (centré autour de $7\,000\text{ cm}^{-1}$), l'autre dans le visible (centré autour de $17\,000\text{ cm}^{-1}$).

Une faible proportion en coordinnence 5 a été identifiée [23] mais cette espèce est très peu colorante et considérée comme espèce silencieuse en spectroscopie optique.

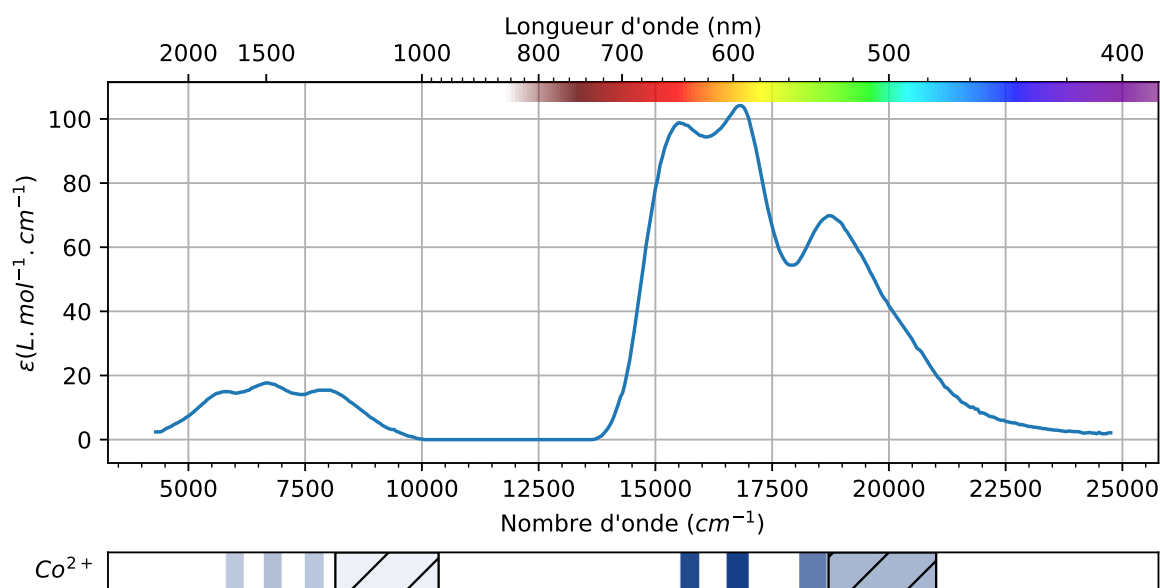


FIGURE 1.12 Coefficient d'absorption molaire du cobalt divalent dans un verre sodo-calcique, issu de [23]. La sous-figure indique l'emplacement des transitions électronique liés au cobalt, celles non hachurées pour la coordinnence 4, celles hachurées pour la coordinnence 5. La couleur utilisée pour représenter ces transitions est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire.

1.5.4.c Le cuivre : bleu, vert, rouge

Le cuivre peut donner des colorations assez distinctes en fonction de son état d'oxydation. Il peut se trouver sous la forme Cu^{2+} , auquel cas il donne une coloration bleu ciel au verre. Le cuivre divalent se trouve alors en coordinnence 6, sous la forme d'un octaèdre étiré (distorsion tétragonale) par un effet Jahn-Teller [24, p. 8].

Lorsqu'il est réduit, il semblerait qu'un transfert de charge d'intervalence ait lieu entre le Cu^{2+} et le Cu^+ . Möncke et al. [25] expliquent que c'est un transfert de charge d'intervalence (IVCT) qui donne **une coloration verte aux verres au cuivre**, cependant Cécile Noirot dans sa thèse [24, p. 110] rapporte qu'elle n'a pas réussi à trancher entre la présence d'un transfert de charge ou la présence de nano-clusters de cuivre divalent, colorant le verre par diffusion de Mie. Enfin lorsqu'il est très réduit, le cuivre précipite sous forme de nanoparticules de cuivre métallique Cu^0 et colore le verre en rouge du fait d'une résonance plasmon [24, Sec. 1.6.2].

Les spectres caractéristiques des différentes colorations sont présentés en figure 1.13.

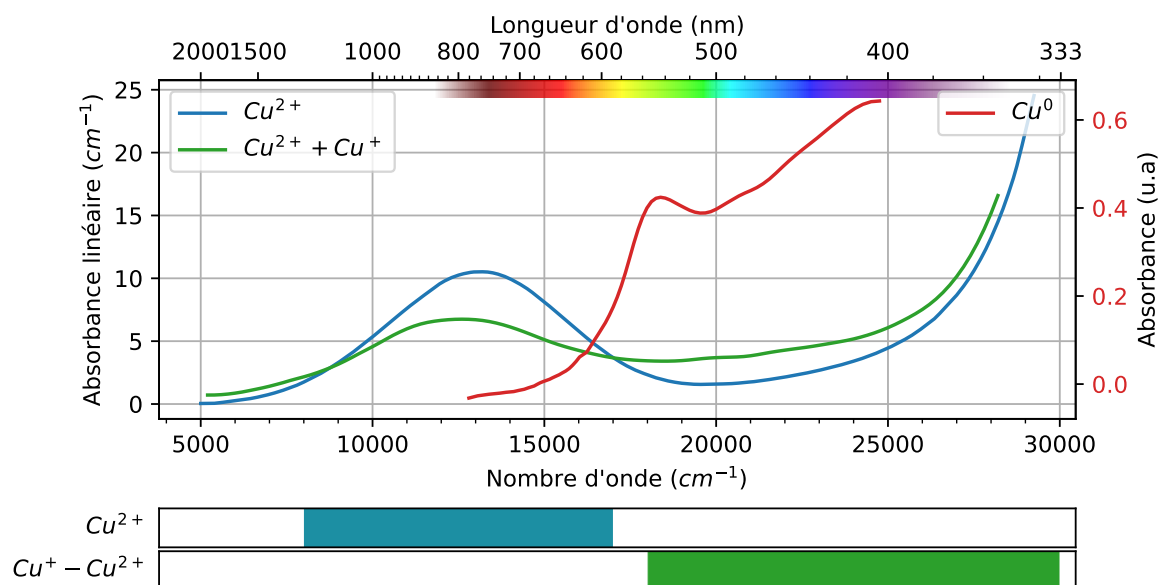


FIGURE 1.13 Absorbance liée au cuivre dans des verres de silice. Rouge : résonance plasmon de surface du Cu^0 dans un verre sodo-calcique d'après [26]. Bleu : absorption linéaire des ions Cu^{2+} dans une matrice borosilicatée pour 1%mol de CuO [24, Verre BK9]. Vert : absorption liée aux ions cuivres Cu^{2+} et à un possible IVCT pour un aluminosilicate contenant 1%mol de CuO [24, Verre SiAl].

La difficulté de déterminer l'état redox du cuivre dans le verre ne permet pas de déterminer aisément un coefficient d'absorption molaire, néanmoins un ϵ de $25 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 800 nm est rapporté par De Ligny et al. [27, p. 319]. Ce qui est en accord avec celle rapportée par Hunault et Loisel [28] de $32 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, qui le détermine en croisant spectroscopie X et visible pour des verres sodo-calciques.

1.5.4.d Le manganèse : du violet à l'incolore

Dans le verre de silice, le manganèse est connu pour donner une coloration violette au verre [29, p. 50]. C'est la forme trivalente Mn^{3+} en octaèdre distordu qui lui confère cette couleur. Le manganèse Mn^{2+} est connu comme étant très peu colorant du fait de sa configuration électronique d^5 . Pour le Mn(II) Turner et Turner[30] rapportent d'ailleurs un ϵ de $0,35 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour un verre de $\text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{ SiO}_2$, et [31] un ϵ de $0,44 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour un verre sodo-calcique (fig. 1.14), ce qui explique son faible pouvoir colorant.

La détermination du coefficient d'absorption molaire du Mn^{3+} est très peu mentionnée dans la littérature. A ma connaissance, seuls Singh et Kumar [32] déterminent le redox du manganèse par dissolution puis par dosage en solution conservant l'état redox d'un verre de $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2$. Ils obtiennent un ϵ de $140 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (fig. 1.14) pour un redox $\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}_{\text{tot}}]} = 92,7 \pm 1,4$.

Bien que les matrices de ces différents verres ne sont pas identiques, le manganèse trivalent semble au moins 100 fois plus colorant que le manganèse divalent. Ce qui vaut au manganèse le surnom de savon du verrier lorsqu'il est utilisé pour oxyder le Fe(III) (voir 1.5.4.e).

Il est aussi notable que malgré une structure électronique identique, le Mn^{2+} semble 5× moins colorant que le Fe^{3+} .

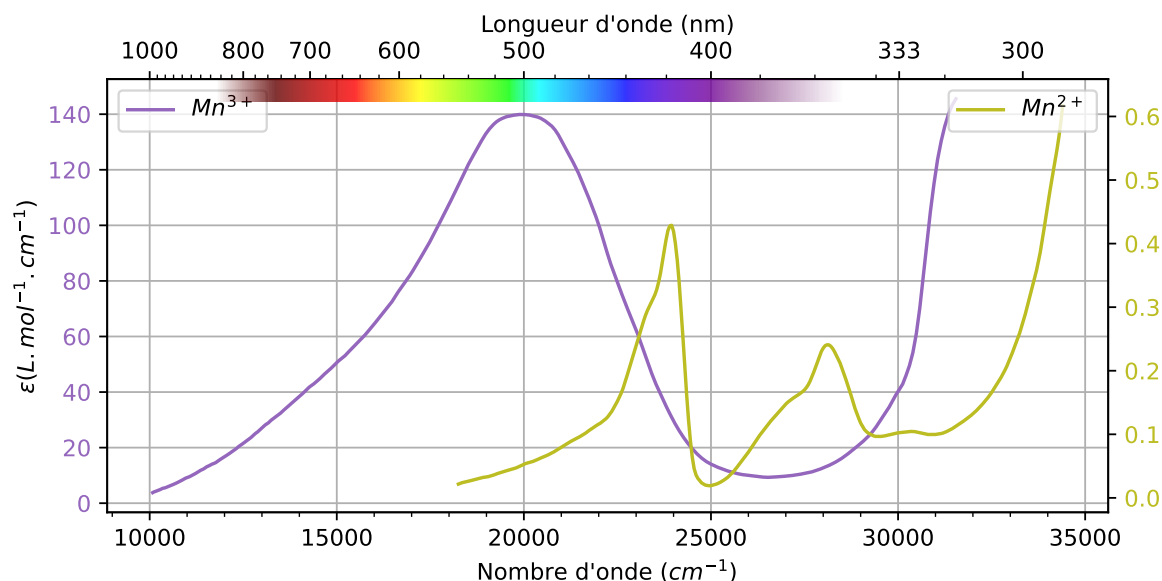
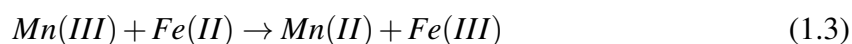


FIGURE 1.14 Coefficient d'absorption molaire du manganèse. Le manganèse trivalent est dans une matrice $30 \text{ Na}_2\text{O}70 \text{ SiO}_2$, d'après [32]. Le manganèse divalent dans une matrice sodo-calcique, d'après [30].

1.5.4.e L'importance du couple manganèse et fer

L'équilibre entre le fer et le manganèse a une importance primordiale dans la science verrière, mais également pour les verres médiévaux. En effet, le verre pollué au fer est naturellement verdâtre. Le manganèse (dont la forme d'introduction n'est pas certaine, voir [12, p. 134]) est alors introduit pour oxyder le fer divalent par réduction du manganèse trivalent. En suivant la réaction suivante⁸ :



En neutralisant le Fe^{2+} , très colorant, au profit du Fe^{3+} , les minéraux à base de manganèse ont ainsi été nommés "savons du verrier", permettant l'obtention de verre incolore.

Ces équilibres fer/manganèse ont été étudiés par Bidgaray et al. [33] sur des verres modèle en variant certains paramètres pour reproduire des effets de matière première qui se retrouve dans les compositions médiévales (oxydation des matières premières, ajout de sulfate et carbone, ...). Dans des conditions type « four romain » (i.e 1200°C , $0.2\% \text{ wt SO}_3$), un verre incolore est obtenu pour un rapport 1/1 massique de fer et de manganèse ($0.26\% \text{ wt}$ de MnO et FeO) au sein d'un verre sodique à forte teneur en silice ($70\% \text{ wt}$).

8. Les considérations de matrice et de coordination ne sont pas présentées dans cette réaction

Ferrand [34] trouve que le verre de composition type « médiévale » (verres potassiques à 60%wt de silice) le plus incolore est obtenu pour une concentration de 1,2% massique de MnO et 0,3% massique de FeO fondu à 1500°C. Ces valeurs sont à comparer à celle de Gliozzo [35, tab. 7], qui effectue une revue des compositions de verre incolore en fonction des périodes. Pour des verres médiévaux du VIII^{ème} au XIV^{ème} siècle contenant 60%wt de silice et décolorés à l'aide du manganèse, elle trouve un pourcentage de MnO de 1,10%wt (pour un écart type $\sigma = 0,47$) et 0,64%wt de Fe₂O₃ ($\sigma = 0,47$).

Les verre médiévaux étant fondus à des températures de l'ordre de 1300/1400°C[36], la présence d'une atmosphère réductrice lors de la fusion permet d'expliquer le plus faible rapport fer/manganèse observé dans les verres archéologiques de Gliozzo par rapport aux verres modèles de Ferrand malgré une chimie proche⁹. Cette atmosphère réductrice est d'autant plus attendue que les verres archéologiques sont formés à base de cendre de végétaux dans des fours à bois, enrichissant l'atmosphère en CO et CO₂ par combustion du dioxygène.

Ces trois études nous indique que la seule connaissance de la composition chimique des verres ne permet pas d'en expliquer la couleur.

Enfin, l'analyse de la variation de redox in-situ pour les verres contenant des mélanges fer/manganèse/antimoine est effectué par Bidegaray et al. [37]. Ils rapportent que la présence d'éléments multivalents influe peu la cinétique de réaction et que la **présence d'éléments multivalents n'oxyde pas significativement le fer** (bien qu'ils reconnaissent la faiblesse statistique de leurs mesures). Les changements redox qu'ils observent à haute température sont alors gouvernés par la diffusion de l'oxygène en équilibrant la fugacité d'oxygène entre le verre et l'atmosphère.

Cela conforte l'idée que dans l'état fondu le redox des éléments multivalents est gouverné par la chimie du verre et la fugacité d'oxygène dans le verre, indépendamment des autres éléments multivalents.

Des notions générales d'équilibre redox appliqué au verre sont développées en annexe D.

1.6 Problématique

La première partie de cette thèse portera sur l'étude du panneau de la Transfiguration du Christ. De précédentes études au laboratoire se sont intéressées aux couleurs des verres archéologiques, en particulier médiévaux[23][12]. Bien que nous soyons la seule équipe à travailler en spectroscopie d'absorption optique sur des panneaux entiers déposés, l'IMPMC n'a pas le monopole des études colorimétrique des verres anciens. Nous pouvons citer pour exemple les études d'Andréa Ceglia et de ses collaborateurs sur les verres romains [33][38][39], ainsi que l'étude de Delgado [40] et celle de Cagno [41] qui utilisent des dispositifs similaires au nôtre sur des fragments de verre. Palomar *et al.*[42] utilisent quant à eux une caméra

9. Les fondants utilisés entre ces deux études ne sont cependant pas strictement identiques.

hyperspectrale qui leur permet d'étudier des vitraux en place, sans les démonter, mais au prix d'un signal de référence plus complexe à déterminer.

L'originalité de notre étude est de combiner d'une manière systématique, sur des panneaux déposés, la spectroscopie optique qui donne des informations sur les éléments colorants et donc la colorimétrie, avec la spectroscopie Raman, qui nous donne une information sur la structure du verre hôte, elle-même dépendante de la composition. Le croisement de ces différentes techniques permettra de discuter sur des critères physico-chimiques, l'authenticité des verres étudiés.

D'un point de vue des sciences des matériaux, cette étude nous servira d'entrée dans le monde de la coloration des verres par les éléments de transitions, ces problématiques seront développées dans la seconde partie de ce manuscrit appliqué au cas du manganèse. Cela sera un premier point de discussion des équilibres fer-manganèse. En effet c'est ce couple d'éléments qui est responsable des colorations dites **pourpres**. Les pourpres rassemblent différentes teintes, allant du marron aux couleurs chair, en passant par le violet.

Chapitre 2

Étude chimique et spectroscopique du panneau de la Transfiguration

Sommaire

2.1	Mise à disposition du panneau à la Manufacture Vincent-Petit	22
2.2	Dispositifs instrumentaux	22
2.2.1	Mesure de composition chimique PIXE/PIGE sur AGLAE	22
2.2.2	Spectroscopie Raman portable	23
2.2.2.a	Dispositif expérimental	23
2.2.2.b	Traitement des données	23
2.2.3	Mesure d'épaisseur	24
2.2.4	Spectroscopie d'absorption optique portable	24
2.2.4.a	Dispositif expérimental	24
2.2.4.b	Limite instrumentale	26
	Première limitation du montage portatif	27
	Seconde limitation	28
2.2.4.c	Traitement du signal : raccordement des deux mesures visibles et NIR	30
2.3	Résultats des analyses chimiques : lien avec la critique d'authenticité	30
2.4	Influence de l'altération sur la couleur des verres	33
2.4.1	Identification du phénomène	34
2.4.1.a	Brunissement des vitraux médiévaux	34
2.4.1.b	Altération atmosphérique	35
2.4.2	Méthodologie d'extraction de la contribution diffusive de l'altération au spectre optique	41
2.5	Analyses des colorations du panneau de la Transfiguration	42
2.5.1	Étude des verres blancs	42
2.5.2	Étude des verres verts	46
2.5.3	Étude des verres bleus	49
2.5.4	Étude des verres pourpres	51

2.5.4.a	Mise en évidence des différentes colorations pourpres . . .	51
2.5.4.b	Chimie des verres pourpres	54
2.5.4.c	Discussions sur l'authenticité des verres	56
2.6	Conclusion de l'étude des verres patrimoniaux	59

2.1 Mise à disposition du panneau à la Manufacture Vincent-Petit

Ce panneau exceptionnel a été mis à notre disposition par Anne-Claire Garbe, conservatrice à la Cité du Vitrail.

Nous avons eu la chance de réaliser 6 des campagnes de mesure sur son lieu de restauration, à savoir l'atelier Vincent-Petit, où nous avons été reçus par la restauratrice en charge de l'œuvre, Flavie Vincent-Petit. Ce panneau a pu être analysé en PIXE/PIGE sur l'accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires (AGLAE) en collaboration avec le pôle vitrail du Laboratoire de Recherche des Monument Historique (LRMH), par spectroscopie optique portative ainsi que par spectroscopie Raman portative.

Ces différentes campagnes de mesures ont permis d'analyser ce panneau, ainsi que le panneau du musée de Troyes.

Les trois premières campagnes en 2021 (13/05/21, 19/05/21 et 11/06/21), ont eu comme objectif de mettre au point la méthodologie et de tester les améliorations apportées au montage optique.

Les deux campagnes suivantes, réalisées du 13/09 au 20/09/22 et du 23/02 au 24/02/22 ont eu comme objectif l'acquisition des spectres optiques sur les différents panneaux.

La dernière campagne, du 30/08/22 au 02/09/22, s'est focalisée sur l'étude conjointe des spectroscopies optique et Raman.

2.2 Dispositifs instrumentaux

2.2.1 Mesure de composition chimique PIXE/PIGE sur AGLAE

Les compositions chimiques sont obtenues sur le Nouvel Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire (NewAGLAE) au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Ces mesures ont été acquises par Claudine Loisel et Barbara Trichereau du pôle scientifique vitrail du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH).

Les éléments traces et majeurs, à l'exception du sodium, sont obtenus par PIXE (fluorescence X sous faisceau d'ions). Le sodium est mesuré par PIGE (mesure des rayons gamma émis sous faisceau d'ions), sa concentration est ensuite rajoutée aux mesures PIXE en normalisant la concentration totale des oxydes à 100%. Chaque morceau de verre est mesuré en trois

points et les trois mesures sont ensuite moyennées (à l'exception du verre PA où une mesure a été retirée, car réalisée sur une zone altérée, seules 2 mesures sont donc effectuées sur ce verre). Les mesures sont obtenues en compositions massiques, converties en composition molaire (voir annexe K).

L'incertitude sur les compositions est déterminée via la méthode des incertitudes de type A. L'incertitude Δ_x donnée dans un intervalle de confiance de 90% vaut alors $\Delta_x = \sigma / \sqrt{(n)} * k$. Ou σ est l'écart-type statistique, n le nombre de mesure et k et le coefficient d'élargissement déterminé de la loi de Student (2.92 pour $n = 3$, 6.31 pour $n = 2$).

2.2.2 Spectroscopie Raman portable

2.2.2.a Dispositif expérimental

Le matériel portatif de spectroscopie Raman nous a été prêté par Ludovic Bellot-Gurlet à travers la plateforme de spectroscopies vibrationnelles et optiques (PLASVO) hébergées au laboratoire MONARIS UMR8233 Sorbonne Université/CNRS. Ce montage qui a précédemment été employé pour réaliser des mesures sur des vitraux de la Sainte-Chapelle [10][43] est composé de :

- d'un spectromètre Raman HE532 (Jobin-Yvon Horiba) contenant un réseau fixe parabolique 920 t/mm et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier.
- d'une interface SuperHead, contenant un filtre Edge pour supprimer l'excitatrice et montée avec un objectif Nikon x50 ULWD (WD : 17 mm). Notons que le filtre Edge fait apparaître des oscillations sur le spectre Raman causées par des interférences optiques.
- un laser Nd :YAG doublé (532 nm) Ventus Laser Quantum de 300mW.

2.2.2.b Traitement des données

Le traitement des spectres Raman consiste à retirer un fond lié au phénomène de fluorescence. Le laser utilisé pour mesurer la diffusion Raman va aussi exciter certains éléments de transition (notamment le manganèse) et provoquer une forte fluorescence qui masque le signal Raman. Pour extraire le signal Raman, nous fixons deux points d'accroche à 500 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} . La méthode d'extraction de convexe est employée (aussi appelée rubberband) sur les spectres lissés par la méthode de Savitzky-Golay ; le lissage sert lors de la détermination de la ligne de base, pour éviter d'accrocher un point ne correspondant qu'à du bruit. Généralement cela consiste à soustraire une droite entre les deux-points. Pour les portions de mesure se trouvant sous cette droite, l'extraction du fond convexe assure le redressement de ces points.

Une fois le fond extrait les spectres sont normalisés en fixant l'aire du spectre à 1, avec le package python Rampy [44].

2.2.3 Mesure d'épaisseur

Les épaisseurs des verres sont mesurées par ultrasons à l'aide d'un boîtier OLYMPUS 45MG avec une sonde à ligne de retard M208. L'épaisseur est déterminée en fonction du temps que l'onde ultrasonore va mettre pour faire un aller-retour dans l'épaisseur du matériau. La calibration est effectuée en deux temps :

- La détermination de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore pour le verre est réalisée sur un bloc de verre industriel de 4,96 mm d'épaisseur.
- la calibration du décalage de zéro, liée à la ligne retard, est effectuée sur une lame de microscope de 1,31 mm d'épaisseur.

Chaque acquisition est moyennée 50 fois directement par l'appareil et la mesure est relevée lorsque la valeur affichée est stable.

Plusieurs points de mesure sont effectués sur même morceau de verre, le premier point étant mesuré à l'endroit où la mesure optique est réalisée. C'est cette valeur qui est utilisée lors des normalisations des spectres optiques.



FIGURE 2.1 Mesure d'épaisseur avec la sonde M208 à la manufacture Vincent-Petit sur le panneau du musée de Troyes

2.2.4 Spectroscopie d'absorption optique portable

2.2.4.a Dispositif expérimental

Le dispositif de spectroscopie d'absorption optique portatif utilisé dans cette thèse a été développé au laboratoire par Myrtille Hunault et la cellule projet de l'IMPMC. Initialement, ce montage n'autorise pas les mesures en dessous de 400nm et contraint la mesure à des œuvres placées à la verticale [23][45]. Ce montage a pu être amélioré pour étendre la gamme spectrale vers l'UV et améliorer la qualité du signal qui permet aussi désormais, des mesures dans l'UV jusqu'à 330nm.

La figure 2.2 montre le montage tel qu'utilisé lors d'une campagne de mesure à la Manufacture Vincent-Petit. Le schéma de principe du montage est présenté dans la figure 2.3.



FIGURE 2.2 Mesure sur le panneau de la transfiguration à la manufacture Vincent-Petit (crédit : Christophe Deschanel)

Ce montage est composé de :

- une lampe DH-2000-BAL. Cette lampe contient deux sources balancées sur la même sortie fibre : une source deutérium et une source halogène. Un filtre supprimant la raie α du deutérium à 655 nm est présent, ce qui permet d’avoir sur une seule sortie toute la gamme spectrale d’intérêt de 300nm à 2500nm. Cette source est cependant moins intense que la source utilisée dans les précédentes versions du montage.
- deux collimateurs 74-UV qui permettent la focalisation sur le verre et l’injection dans la fibre optique. Ils remplacent les 74-ACR, moins sujets aux aberrations chromatiques, mais qui ne transmettaient pas l’UV.
- deux jeux de fibres en silice low OH de 600 μm diamètre, ce qui nous permet d’avoir plus de flux au prix d’une focalisation plus grossière sur le verre (la tache d’analyse devient millimétrique). Auparavant, des fibres de 200 μm étaient utilisées. Une fibre monobrin est utilisée pour connecter la lampe au collimateur d’injection. La fibre d’acquisition est un bundle de 2 fibres en Y, ce qui permet de relier les deux spectrophotomètres à la lentille de collection.
- un spectromètre HR2000+ avec des fentes fixes d’entrée de 50 μm , utiliser pour la gamme 200 nm-1100 nm.
- un spectrophotomètre NIRQuest256 2.5, avec des fentes fixes d’entrée de 100 μm pour la gamme de 900 nm à 2500 nm.

Le panneau de la Cité du Vitrail n’ayant pas la tenue mécanique suffisante pour être placée à la verticale, le bâti d’origine a dû être modifié pour analyser ce panneau en position horizontale. L’œuvre est alors maintenue sur une plaque de verre ultra-clair (très faible teneur en fer) et la mesure est effectuée au travers du verre support (y compris la mesure d’intensité de référence).

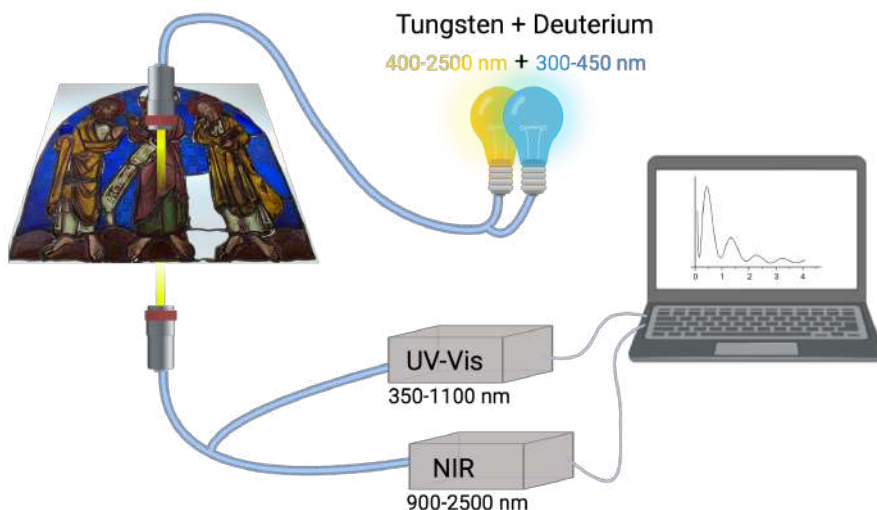


FIGURE 2.3 Schéma de principe de la mesure d'absorption optique (crédit : Déa Jaïs)

Pour déterminer la transmittance, il faut mesurer la réponse du détecteur sans illumination (mesure du noir) I_0 et avec l'illumination pour avoir l'intensité de référence I_{100} (mesure du blanc). Lors de la mesure, le logiciel propriétaire *Ocean view* calcule automatiquement la transmittance ($T = \frac{I_{ech} - I_0}{I_{100} - I_0}$) pour les deux spectrophotomètres.

Pour vérifier la qualité du montage portable, nous avons comparé un spectre obtenu sur le spectrophotomètre de laboratoire (Perkin Elmer Lambda 1050) avec un spectre acquis sur le montage portable (fig. 2.4). Les deux spectres sont quasiment superposables, à l'exception d'une légère sous-estimation du spectre entre 4 000 et 20 000 cm^{-1} et d'un écart dans l'UV à partir de 29 000 cm^{-1} .

2.2.4.b Limite instrumentale

Les verres médiévaux ne sont pas aussi simples à étudier que des verres commerciaux en raison de leur non-planéité et de leurs états de surface. L'exemple d'un verre bleu fortement absorbant, mesuré avec un léger angle (incidence non normale) sur le dispositif portable est parlant (fig. 2.5). La comparaison des spectres du même échantillon de verre, mais réalisé sur différents appareils de spectroscopie, notre montage portable et un appareil de laboratoire (Perkin Elmer lambda 1050), permet d'identifier plusieurs limitations du montage portable :

1. un décalage entre les spectres IR et visible est présent.
2. le bruit est important sur le spectre passé une absorbance de 2.
3. un creux à 23 000 cm^{-1} (bande grise, fig. 2.5) qui n'est pas visible sur le Perkin Elmer. Ce creux provient du raccord abrupt entre la lampe deutérium et tungstène, mal corrigé lorsque les absorbances sont fortes.

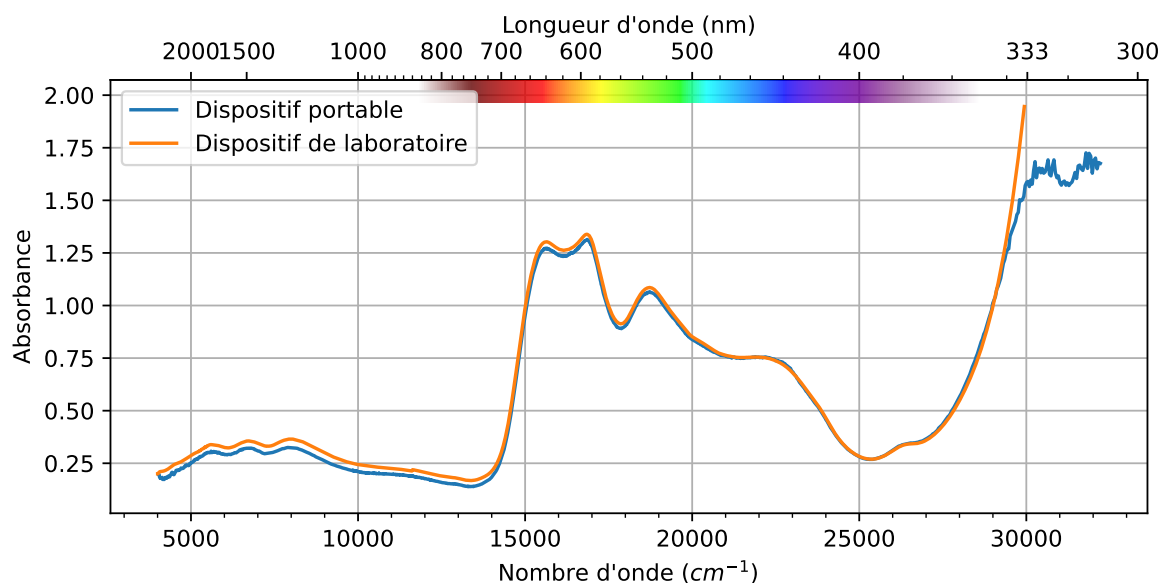


FIGURE 2.4 Comparaison des spectres mesurés sur le dispositif portable (courbe bleue) et celui fixe du laboratoire (courbe orange) pour un verre bleu commercial

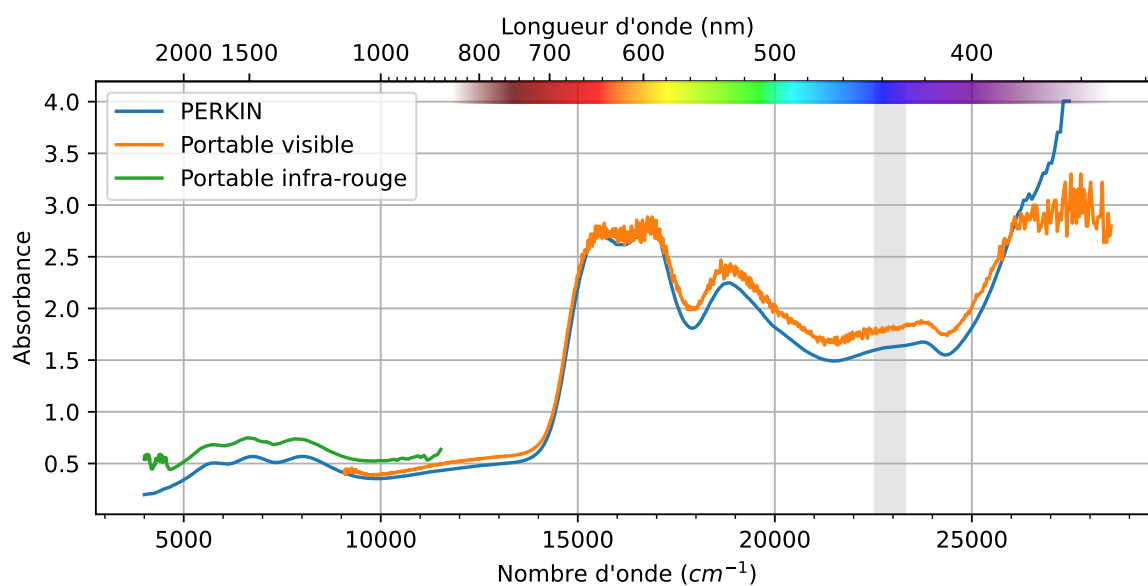


FIGURE 2.5 Comparaison entre deux spectres mesurés sur dispositif portable et celui du laboratoire pour un verre très absorbant, mesuré en incidence non normale pour le dispositif portable. La zone grisée correspond au raccord entre la lampe deutérium et tungstène pour la source portable.

Première limitation du montage portable Les verres médiévaux étant rarement parfaitement plan, la réfraction du faisceau lumineux implique que la focalisation de la lumière n'est pas la même sur les fibres pour la mesure de l'intensité du blanc et de l'intensité à travers l'échantillon.

Dans l'hypothèse d'une répartition égale des différentes longueurs d'onde dans la tache lumineuse (achromaticité du montage optique), le changement de chemin optique entre la

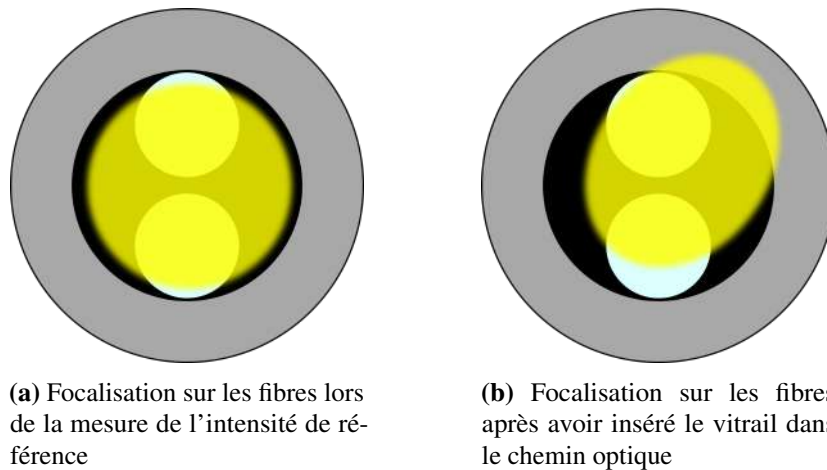


FIGURE 2.6 Changement de la focalisation de la lumière (en jaune) sur la fibre en Y. En gris la gaine métallique du connecteur SMA, en noir le revêtement contenant les fibres de verre représentées en bleu

mesure de référence et la mesure du vitrail fait artificiellement augmenter l'absorption d'une valeur quelconque.

Les effets de cette défocalisation se retrouvent sur la figure 2.6. Le fond mesuré sur le dispositif portable semble plus absorbant que sur l'appareil du laboratoire. De plus, les spectres visibles et infrarouges ne sont pas décalés de la même manière.

Du fait de ce phénomène, ainsi que l'altération des verres (voir section 2.4) **il faut garder à l'esprit que les valeurs absolues d'absorbance mesurées sur les verres patrimoniaux ne sont pas exactes.**

Seconde limitation Une perte du signal au-delà de $26\,000\text{ cm}^{-1}$ est observée due à une trop faible puissance de la lampe pour ces longueurs d'onde. Cette limite est fonction de l'absorption des verres et sera variable pour chaque mesure.

Le bruit assez important que l'on retrouve pour des absorbances supérieures à 1,5 et qui devient critique au-delà de 2,5. La gamme optimale de mesure se situe donc pour des absorbances inférieures à 2.

Dans le cas de verre trop fortement absorbant ($A > 2$), trop peu de photons arrivent au détecteur, le signal devient bruité et les bandes se déforment. Pour pallier cette difficulté, il faudrait augmenter le temps d'acquisition du détecteur, mais dans ce cas la mesure du blanc saturerait en raison de la dynamique de mesure des spectrophotomètres.

La solution est alors de placer un filtre de densité neutre lors de la mesure de l'intensité de référence pour limiter le flux et permettre la mesure sans saturation de la référence, et de l'enlever lors de la mesure de l'échantillon.

Appliquons le calcul de l'absorbance lors d'une mesure avec filtre neutre, en notant T_{mesure} la transmittance mesurée avec la densité optique devant la lampe, I_0 l'intensité mesurée sans lumière, I_{100} l'intensité de référence, I_{ech} l'intensité transmise par l'échantillon.

$$\frac{1}{T_{mesure}} = \frac{I_{100} - I_0}{I_{ech} - I_0}$$

Lors de la mesure avec la densité optique : $I_{100} = I_{lampe} * T_{DO}$, où I_{lampe} est l'intensité fournie par la lampe et T_{DO} la transmittance de filtre neutre.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{mesure}} &= \frac{(I_{lampe} - I_0 + I_0) * T_{DO} - I_0}{I_{ech} - I_0} \\ \frac{1}{T_{mesure}} &= \frac{(I_{lampe} - I_0)}{I_{ech} - I_0} * T_{DO} + \frac{I_0 * T_{DO} - I_0}{I_{ech} - I_0} \end{aligned}$$

En notant T_{ech} la transmittance "vraie" du verre, qui est égal à $\frac{(I_{lampe} - I_0)}{I_{ech} - I_0}$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{mesure}} &= \frac{1}{T_{ech}} * T_{DO} + \frac{(T_{DO} - 1) * I_0}{I_{ech} - I_0} \\ \frac{1}{T_{mesure}} &= \frac{1}{T_{ech}} * T_{DO} + \frac{T_{DO} - 1}{\frac{I_{ech}}{I_0} - 1} \end{aligned}$$

Sachant que pour des filtres dont l'absorbance est supérieure à 1 : $0 < T_{DO} \leq 0,1$ deux cas de figure se présentent :

— pour un échantillon très absorbant, $I_{ech} \sim I_0$, dans ce cas :

$$\lim_{I_{ech} \rightarrow I_0} T_{mesure} = 0$$

— pour un échantillon faiblement absorbant, $I_{ech} \gg I_0$, alors il est possible de négliger le terme $\frac{T_{DO} - 1}{\frac{I_{ech}}{I_0} - 1}$

Dans le cas où l'intensité transmise par l'échantillon est largement plus importante que le signal sans lumière, on obtient :

$$\frac{1}{T_{mesure}} = \frac{1}{T_{ech}} * T_{DO}$$

En se rappelant que $A = -\log T$ on obtient :

$$\boxed{A_{ech} = A_{mesure} + A_{DO}} \quad (2.1)$$

Ainsi pour avoir l'absorbance réelle du verre, l'absorbance du filtre (mesurée sur le spectrophotomètre du laboratoire) sera additionnée à celle mesurée.

2.2.4.c Traitement du signal : raccordement des deux mesures visibles et NIR

Il est nécessaire de joindre les deux parties du spectre, ces deux parties peuvent être plus ou moins décalées en absorbance. De plus, le raccord se fait dans une gamme de faible sensibilité des spectromètres apportant un bruit important.¹

Ce traitement étant systématique et le nombre de mesures importantes, j'ai développé un code python permettant de traiter les spectres de manière semi-automatique. Le raccordement se fait de la façon suivante :

1. suppression des zones bruitées ; en général au-dessus de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge, et en dessous de $9\,800\text{ cm}^{-1}$ pour le visible.
2. ajustement d'une courbe polynomiale, en général d'ordre 2 (les ajustements d'ordre 1 ou 3 peuvent aussi être utilisés en fonction des bandes). Pour le NIR l'ajustement se fait en général entre $8\,000\text{ cm}^{-1}$ et le point de coupure, pour le visible entre le point de coupure et $12\,000\text{ cm}^{-1}$.
3. détermination du décalage entre les deux courbes en calculant la différence entre les courbes ajustées sur un point donné (en générale $9\,800\text{ cm}^{-1}$).
4. ajout du décalage sur la courbe infrarouge.

2.3 Résultats des analyses chimiques : lien avec la critique d'authenticité

Pour cette partie les verres du panneau de la transfiguration du christ sont regroupés par couleur. Les colorations liées au manganèse, regroupées sous le terme générique de pourpre, sont divisées en 3 colorations : les pourpres carnations, les pourpres marron et les pourpres violets.

Le tracé du diagramme ternaire $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ (figure 2.7) nous permet de voir que deux catégories de verre se distinguent. Des verres sodiques, uniquement les verres bleus, ainsi que des verres potassiques qui regroupent toutes les autres couleurs. On remarque qu'un verre pourpre violet se distingue du reste des verres potassiques, cela sera discuté dans la section verre pourpre. Les compositions massiques et molaires détaillées de chaque verre se trouvent en annexe K.5.1.

Il est intéressant de comparer nos compositions à celles rapportées dans la littérature.

Schalm et al.[47] analysent la composition de plus de 500 fragments de verre à vitre belge provenant d'édifices religieux ou civils et proposent des critères de classification pour distinguer les grandes familles de compositions. Bien que les compositions belges ne soient pas strictement identiques aux compositions françaises, allemandes ou anglaises, ces critères

1. Ces zones sont situées entre $10\,000\text{ cm}^{-1}$ et $9\,000\text{ cm}^{-1}$ pour le visible, entre $9\,800\text{ cm}^{-1}$ et $12\,000\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge.

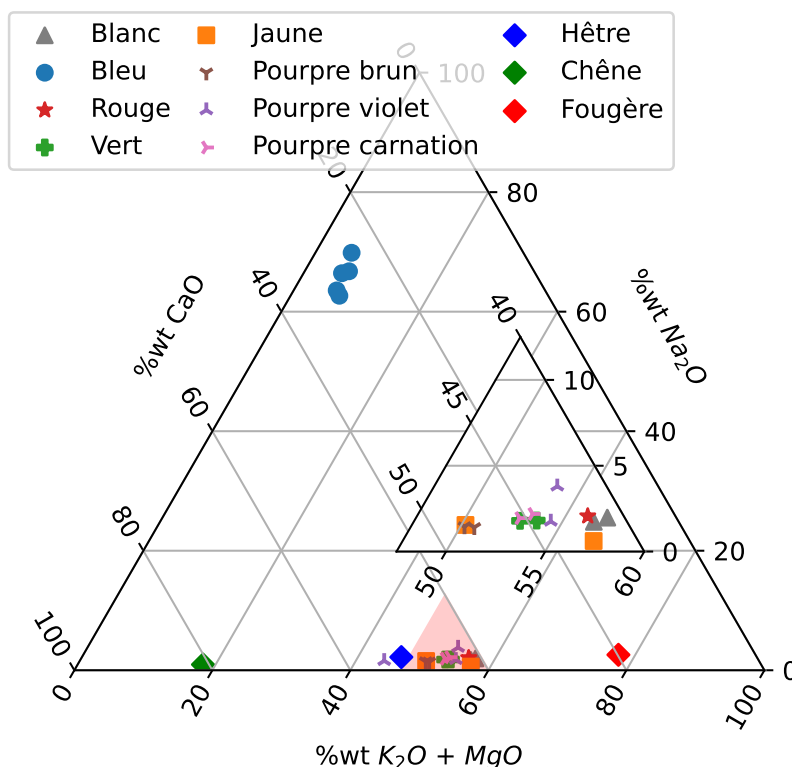


FIGURE 2.7 Diagramme ternaire des compositions majeures (hors silice et oxyde de phosphore), l'encart est un agrandissement de la zone rouge. Les symboles ♦ font référence aux compositions de verre obtenues à partir de cendre [46]

restent pertinents et peuvent être enrichis de critères sur la provenance des sources de fondant sodique [48] [49] (fig. 2.8).

Ces critères ne nous informent pas sur la source des fondants utilisés pour obtenir les verres potassiques. Sophie Lagabrielle [11] rapporte que les cendres des végétaux utilisés comme source de fondant sont difficiles à distinguer les unes des autres. Ce qui est confirmé par l'étude de Jackson et Smedley[51]. Dans une autre étude d'archéologie expérimentale[46], ces mêmes auteurs reproduisent des verres à base de cendres obtenues de trois types de végétaux provenant d'Angleterre : le bois de hêtre, le bois de chêne et les fougères, les compositions de verre ainsi obtenues sont tracées avec les compositions de nos verres pour comparaison. Cela ne permet pas de déterminer avec certitude l'origine des cendres utilisées du fait de la variation de composition des cendres en fonction de la localisation, voire de la saison[52]. Mais nos compositions sont plus proches de celles obtenues à base de cendres de hêtre que des autres types de cendres (figure 2.7, 2.9).

Natan Capobianco retrouve une distinction observée par Lagabrielle et Velde[50] pour séparer deux types de composition de verre aux alentours du XIII^{ème} siècle. Les verres de type « normand » présentent une concentration massique de plus de 1,3% de Na₂O tandis que ceux inférieurs sont de type « Île-de-France ». De plus une corrélation est observée entre le taux de magnésium et de sodium pour les verres de type normand, cette corrélation n'est pas présente

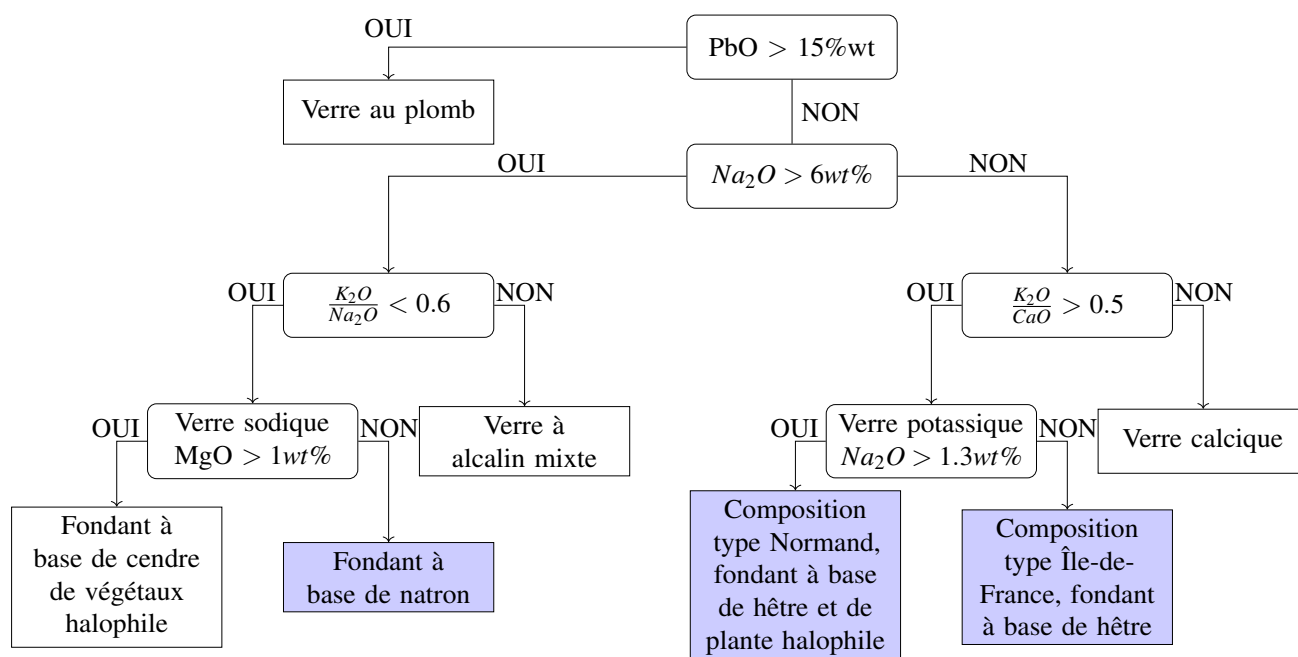


FIGURE 2.8 Classification des types de verres en fonction de leurs compositions pour des verres français du XII^{ème} au XIV^{ème} siècle. Les cases bleues indiquent les compositions qui peuvent être trouvées au XII^{ème} siècle. D'après [12] [47] [50].

pour les verres de type Île-de-France. Il explique ce comportement par le fait que les verres types Île-de-France sont obtenus à partir d'un seul fondant, des cendres de hêtre, tandis que les verres normands sont issus d'un mélange de cendres de hêtre et de plantes halophiles.

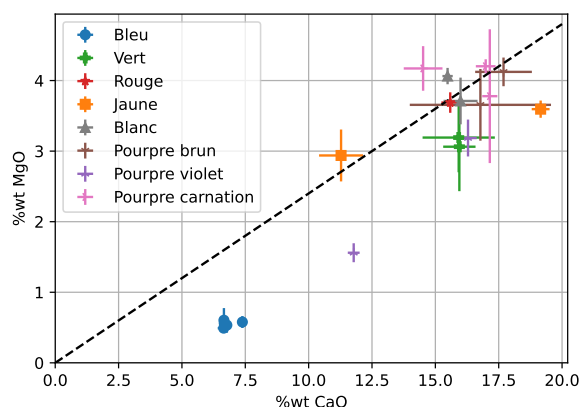


FIGURE 2.9 Comparaison des pourcentages massiques CaO et MgO, la ligne en pointillé représente la séparation $MgO/CaO=0,24$.

il est difficile de conclure. Un verre pourpre s'écarte des autres, cela est discuté dans la section dédié aux verres pourpres .

Les auteurs montrent aussi que le taux d'oxyde de phosphore est un marqueur de la provenance géographique. Un taux supérieur à 2%wt est caractéristique des verres d'Europe

L'étude d'Adlington et al. [53] s'intéresse à la différence de composition entre les verres des différentes régions d'Europe entre le XII^{ème} et le XV^{ème} siècle. En traçant le pourcentage massique de MgO en fonction de celui de CaO, une limite (pour un rapport $MgO/CaO=0,24$) sépare les verres du nord de la France et de l'Angleterre des verres rhénans et d'Europe centrale. Cette limite ne peut servir de critère totalement fiable, car de nombreux contre-exemples viennent mettre à mal cette tendance. Les compositions de nos verres se plaçant sur cette limite (figure 2.9)

de l'Ouest, tandis qu'un taux inférieur à 2%wt correspond à des verres d'Europe centrale. Nos verres potassiques se placent bien au-dessus de cette limite, ce qui est cohérent avec leur géographie. L'étude de Willem B. Stern [54] sur la présence de P_2O_5 dans les verres confirme l'apport de cet élément par les cendres de plantes non nettoyées.

Enfin des études, comme celle de Gliozzo et al. sur des verres italiens du XII^{ème} au XIV^{ème} siècle[55], ainsi celle de Meek et al. [56] sur des verres anglais du XIV^{ème} et XVI^{ème} siècle proposent d'utiliser le dosage isotopique du strontium et du néodyme pour identifier les sites de provenance des plantes (strontium) et du sable (néodyme). Ces études donnent des résultats intéressants puisqu'ils arrivent à discriminer des verres de la même époque provenant de deux régions différentes d'Angleterre. Néanmoins ces études demandent de l'appareillage lourd pour réaliser les analyses isotopiques et nécessitent un prélèvement (<0.5g) de l'œuvre. Ce qui est impossible à réaliser pour des œuvres patrimoniales telles que celles que nous avons analysées.

Pour les verres bleus, la présence d'antimoine et la faible teneur en MgO (tab. 2.3) indiquent la refusion de verres romains (vraisemblablement à base de natron) refondus [57]. Cette pratique était courante pour les verres bleus comme en témoigne le moine Théophile dans son traité *Schedula diversarum artium* (*Essai sur divers art*) du XII^{ème} siècle. Sur la base de ces considérations, nous pouvons déterminer que nous avons des **verres bleus issus de la refonte de verres romains à base de natron**.

Les verres des autres couleurs sont des **verres potassiques** à haute teneur en potassium et à très faible teneur en sodium, avec une **composition type Île-de-France**, c'est à dire fondu principalement avec des cendres de hêtre. La présence de phosphore supérieur à 5%wt et un taux de silice compris entre 50 et 60 %wt sont cohérentes avec les compositions de l'époque dans la région de Troyes [50] et avec les techniques de fabrication du XII^{ème} siècle[51].

La critique d'authenticité ne relève que le verre PJ comme étant un verre de restauration (fig. B.1). Les analyses de composition chimique d'une sélection de verre de ce panneau sont en accord avec la critique d'authenticité. La chimie de ces verres est proche de celle des vitraux du XII et XIII^{ème} siècle avec des compositions attendues pour ce bassin géographique.

2.4 Influence de l'altération sur la couleur des verres

Les verres que nous étudions sont anciens et ont subis les affres du temps, ils sont altérés, ce qui modifie la forme des signaux spectroscopiques, notamment optiques. Cela est évident lorsqu'il est réalisé deux mesures sur un même verre (le pied gauche de Moïse, fig 2.10), l'une

une zone qui est visuellement très altérée, et la seconde sur une zone qui l'est moins, détournée en rouge.

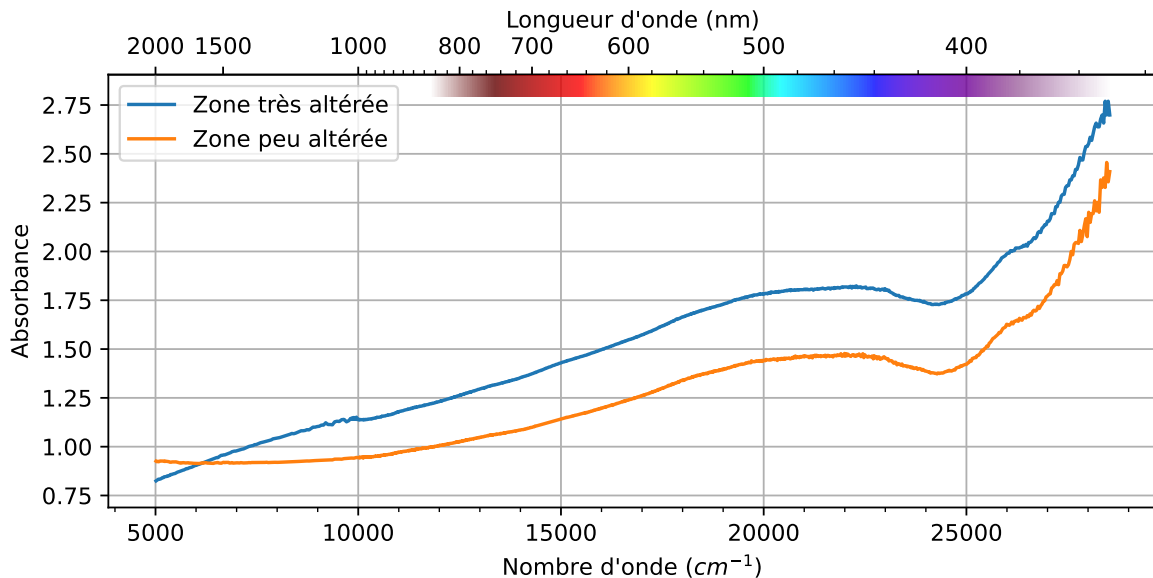


FIGURE 2.11 Spectre optique en deux-points différent d'une même pièce de verre



FIGURE 2.10 Zoom sur le pied gauche de Moïse

Les deux mesures présentent des similarités évidentes (fig. 2.11), mais ne se superposent pas. La question est de savoir quelles peuvent-être les modifications apportées aux spectres optiques par l'altération des verres. Il ne s'agit pas de caractériser la forme de la perturbation du spectre optique en fonction du temps d'altération, mais d'identifier une forme caractéristique qui pourrait être retirée de nos spectres.

2.4.1 Identification du phénomène

2.4.1.a Brunissement des vitraux médiévaux

Un phénomène tend à diminuer la transparence des vitraux : le brunissement. Ce phénomène est moins étudié que l'altération, mais des études passées [34][58] et actuelles au Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) peuvent tout de même nous éclairer. Le brunissement se manifeste par l'apparition de taches sombres sur les verres, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.10. Ces taches sombres sont enrichies en manganèse, mais le degré d'oxydation du manganèse et le mécanisme de formation de ces phases d'altération ne sont pas encore élucidés.

Pour notre étude, nous considérerons que ce phénomène réduit la transmittance du verre sans en changer la teinte ou la saturation. De plus, les tâches formées par le brunissement étant assez grosses, la taille millimétrique de nos mesures de transmission permet de focaliser en dehors de ces zones.

2.4.1.b Altération atmosphérique

L'altération atmosphérique des verres patrimoniaux est un phénomène connu[59][60] et sert d'ailleurs d'analogie pour l'étude du vieillissement des verres de stockage des déchets nucléaires[61][62]. L'altération atmosphérique est cependant moins étudiée que l'altération immergée (ou corrosion) [63] qui a des applications plus directes dans l'industrie.

Dans le milieu de la conservation-restauration, il est connu, de manière empirique, que les verres de composition potassique s'altèrent plus vite que les verres sodiques[64, p.118] Cependant, les différences de composition (taux de silice, présence d'alcalino-terreux en quantité variable) font que ces observations de cinétique d'altération sont difficilement concluantes. A ma connaissance, aucune publication dans une revue à comité de lecture ne fait une analyse précise de ce phénomène en variant uniquement l'alcalin (sodium ou potassium), toute chose égale par ailleurs.

Il est cependant possible de dire que, pour les compositions utilisées aux différentes époques de fabrication, les compositions de type "potassique" présentent une altération plus importante que les compositions "sodiques".

Une explication possible proposée par Fanny Alloteau [60] serait que, le cation de potassium étant plus gros que le cation sodium, son départ du réseau silicaté laisserait plus de place aux molécules d'eau pour pénétrer le réseau ce qui faciliterait son hydrolyse. Elle retrouve bien cette différence d'altération entre des verres potassique et sodique répliques de verre archéologique - mais la concentration de silice, d'alcalin et d'alcalino-terreux n'est pas identique entre les verres, rendant plus difficile la conclusion sur le rôle de l'alcalin.

L'altération atmosphérique se manifeste par :

- la précipitation à la surface du verre de sels alcalins et alcalino-terreux tels que des carbonates (notamment calcite), mais aussi phosphates et sulfates en fonction de la composition chimique et de l'atmosphère autour du verre[65].
- la présence de piqûres à la surface du verre (dissolution localisée du verre) qui peut mener à des cratères plus ou moins importants.

Ces dépôts d'altération amènent deux contributions à nos spectres optiques :

- une contribution **d'opacification**, qui se traduit par un fond d'absorption constant qui ne modifie pas la teinte et la saturation perçue du verre, mais qui en modifie la luminosité.
- une contribution de **diffusion** qui modifie les 3 paramètres colorimétriques perçus de nos verres, et particulièrement la chromaticité.

Dans le but de caractériser ces effets d'altération sur les spectres optiques des verres incolores (sodo-potasso-calcique) ont pu être étudiés à différents niveaux d'altérations en collaboration avec d'Odile Majérus et Thalie Law de l'équipe Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH) de l'IRCP. L'objectif de cette étude est de déterminer un exemple de contribution de cette couche d'altération au spectre optique des verres afin de mieux le prendre en compte dans nos mesures.

Les verres ont été altérés 3 et 6 mois à 35 °C et 80% d'humidité [60]. Pour chaque durée, deux verres incolores ont été altérés puis mesurés (soit 4 verres). Un verre calco-potassique modèle contenant 0,9% molaire de MnO_2 a été mis en altération 6 mois en même temps que les verres incolores. Des photos après altération, réalisées au microscope optique et présentées en figure 2.12, montrent la présence d'une couche blanchâtre en surface du verre attribué à la formation de calcite. La figure 2.13 présente les spectres optiques des verres incolores sains et altérés, ainsi que les spectres du verre contenant du manganèse avant et après altération.

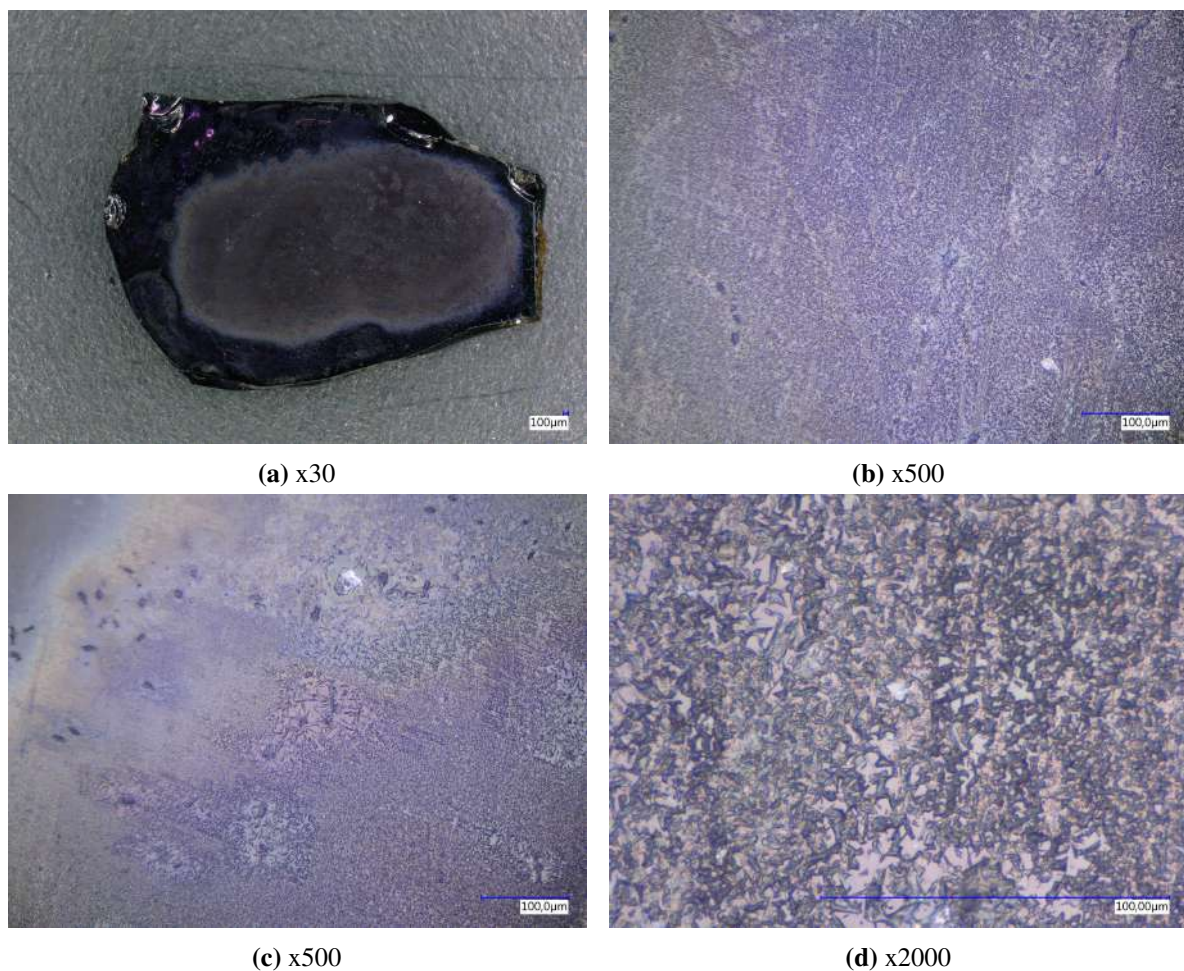


FIGURE 2.12 Microscopie optique du verre altéré

On remarque qu'après altération en chambre humide, le "fond" du spectre augmente dans tous les cas étudiés. Cette augmentation du fond d'absorbance n'est pas constatée et provient en grande partie de la diffusion de surface.

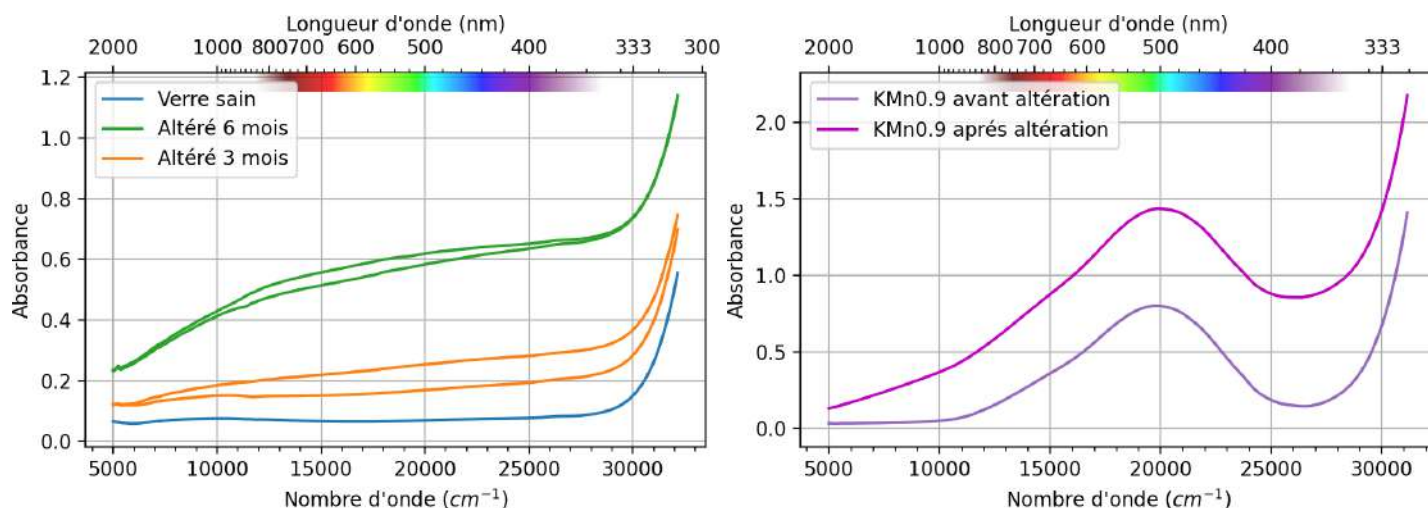


FIGURE 2.13 Spectres optiques avant et après altération des verres incolores (gauche) et du verre contenant du manganèse (gauche).

La soustraction des spectres des verres altérés et sains (figure 2.14) nous donne la contribution de l'altération au spectre optique. Cette contribution se traduit par deux régimes quasi linéaires, le premier entre 5 000 cm⁻¹ et 12 000 cm⁻¹ - 15 000 cm⁻¹. Le second s'étend de 15 000 à 30 000 cm⁻¹.

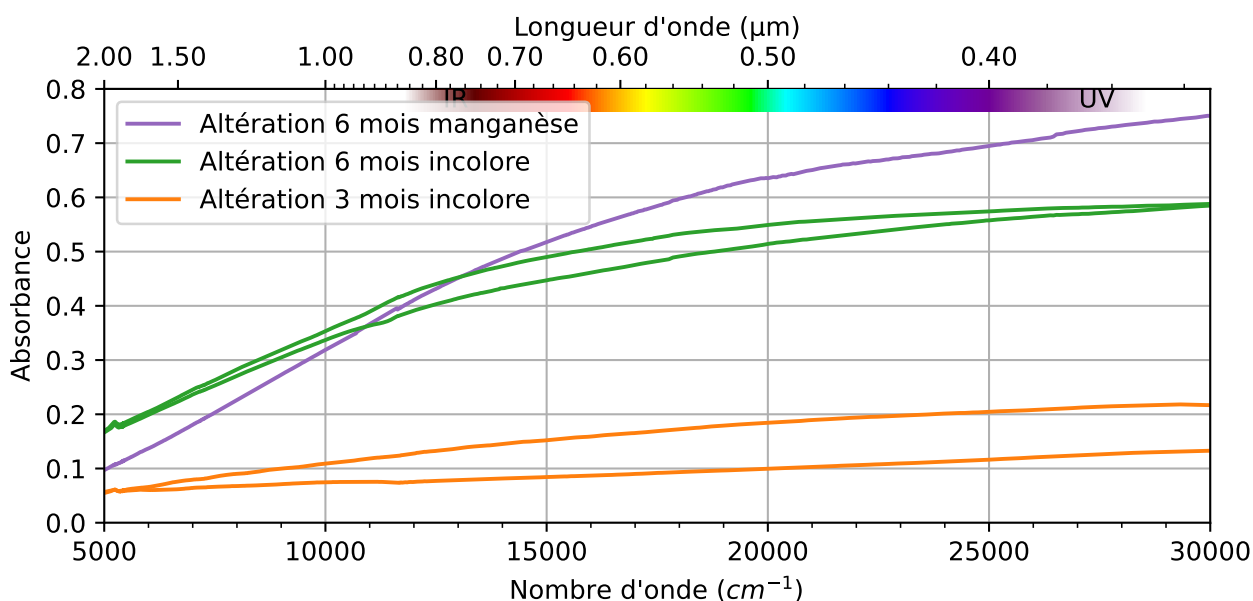


FIGURE 2.14 Contribution de l'altération au spectre optique pour les verres altérés en laboratoire (spectre d'absorbance du verre sain soustrait à celui du verre altéré)

Il est possible de vérifier que ces contributions de l'altération sur des verres en laboratoire reproduisent le comportement optique de verres anciens altérés pendant plusieurs siècles dans une atmosphère changeante. Pour cela nous pouvons utiliser les mesures réalisées sur le panneau de la Transfiguration précédemment introduite sur le pied de Moïse, le visage de

Moïse permet aussi de faire cette extraction, bien que la zone sans altération ne soit pas visible sur la photo du panneau.

La figure 2.15 montre la soustraction de la zone altérée et de la zone plus saine pour le pied (fig. 2.10), ainsi que pour le visage. La forme des deux spectres est identique à un fond d'absorbance constant près, et très similaire aux profils d'absorption mesurés sur les verres altérés en laboratoire (fig. 2.14).

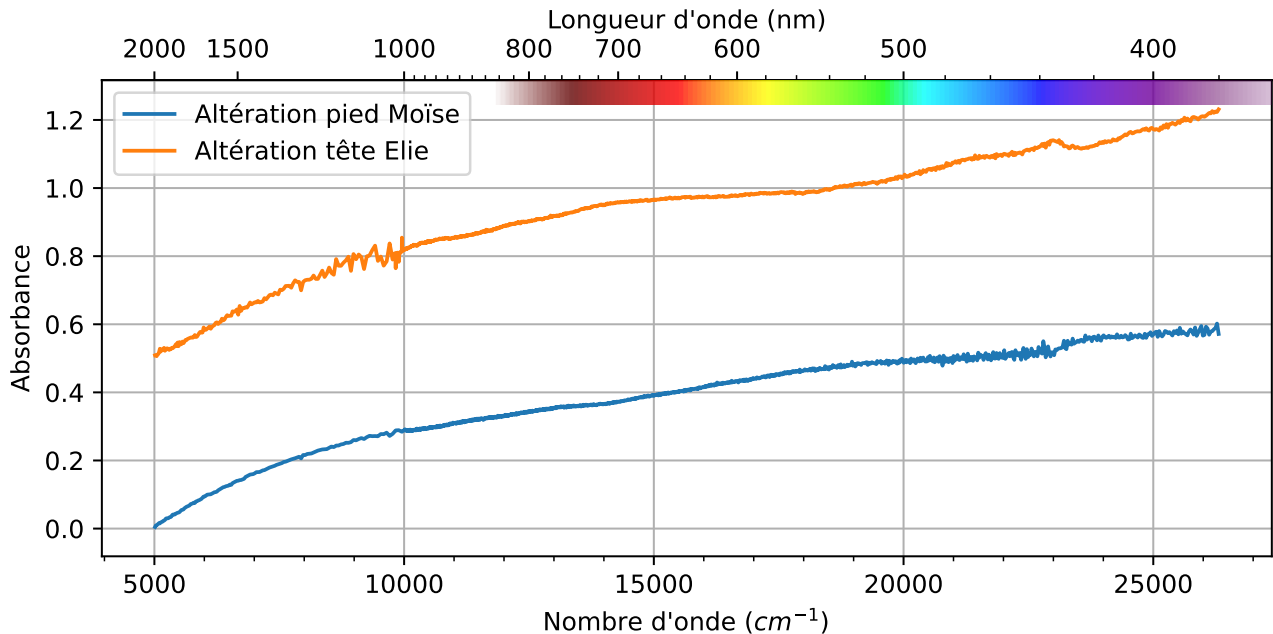


FIGURE 2.15 Spectres de la couche d'altération extraite des deux verres du panneau de la Transfiguration.

Intéressons-nous maintenant à la contribution de cette couche d'altération sur les coordonnées colorimétriques qui sont seuls juges de l'évolution de l'impression colorée. On voit sur la figure 2.17 que l'altération tend à donner aux verres initialement incolores une teinte orangée, quelque soit le mode de visualisation des données chromatiques choisi (xy ou La^*b^* , voir annexe C). L'augmentation du paramètre a traduit une teinte plus rouge, tandis que l'augmentation du paramètre b traduit une teinte plus jaune. L'altération modifie donc l'impression colorée et donne des couleurs moins lumineuses (ce qui se matérialise par la baisse du paramètre L). Les ΔE entre le verre sain et les verres altérés sont de 8 pour le moins altéré à 3 mois, et de 35 pour ceux altérés 6 mois. En se rappelant qu'un ΔE supérieur à 5 est perceptible, il n'est pas étonnant que ces changements de coloration soient observables à l'œil (fig. 2.16).

Pour les verres au manganèse (figure 2.18) l'évolution est similaire malgré la teinte violette initiale du verre. La couleur est moins bleue et aussi moins rouge, ce qui traduit un verre gagnant une teinte plus orangée. Le ΔE pour ce verre est de 28.



FIGURE 2.16 Effet de l'altération sur la couleur perçue. Le verre de gauche est celui avant altération, à droite celui après altération. La marque noire est un point de repère pour d'autres analyses.

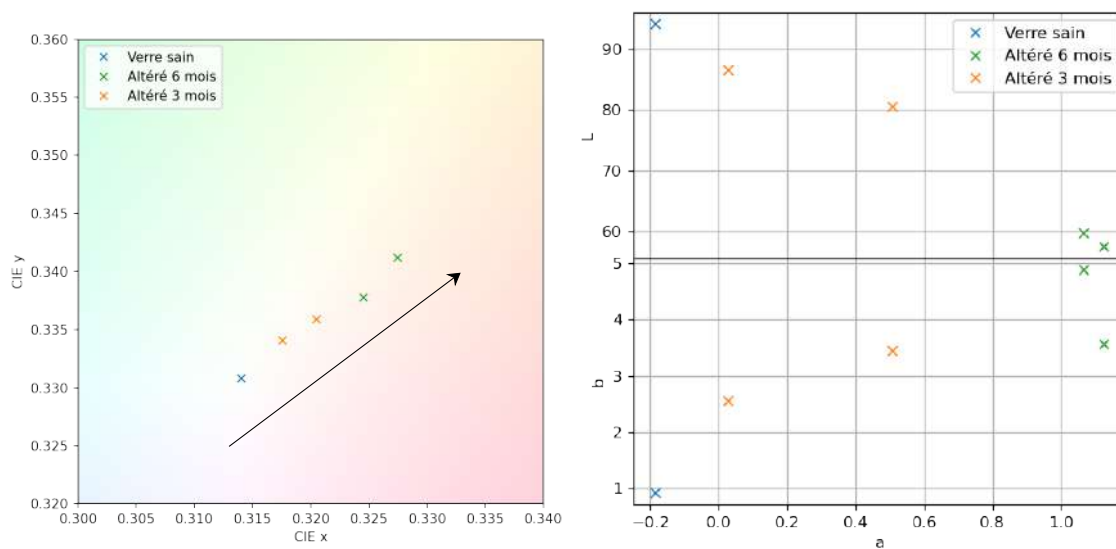


FIGURE 2.17 Caractérisation chromatique de la couche d'altération des verres incolores, la flèche indique l'évolution des coordonnées colorimétrique en fonction de l'altération. Gauche : CIE1931. Droite : LAB.

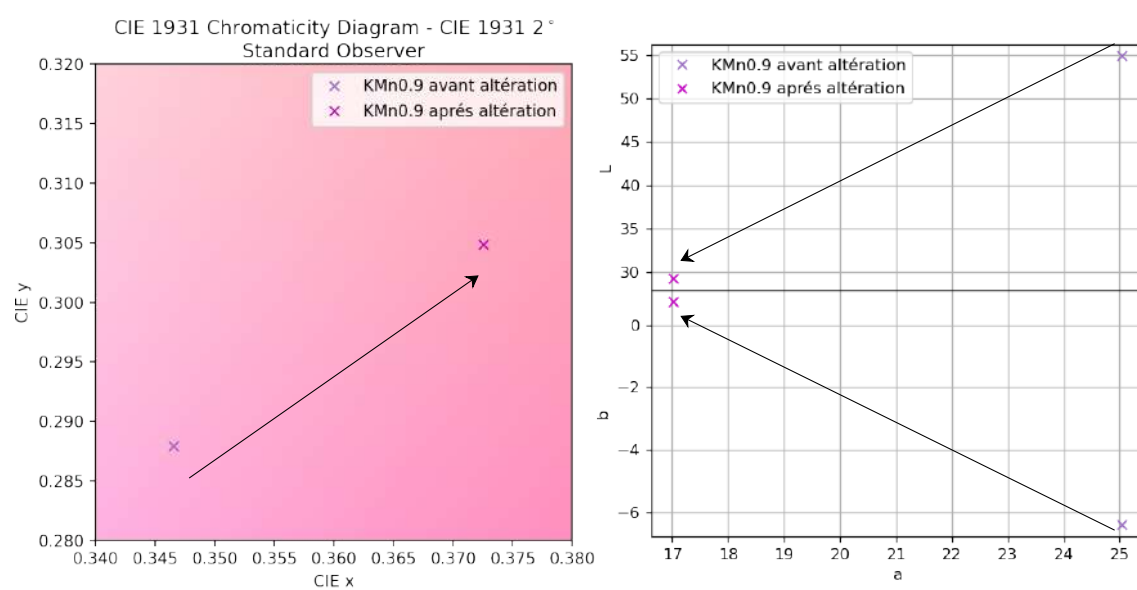


FIGURE 2.18 Caractérisation chromatique de la couche d'altération des verres modèles au manganèse, la flèche indique l'évolution des coordonnées colorimétrique en fonction de l'altération. Droite : LAB. Gauche : CIE1931.

2.4.2 Méthodologie d'extraction de la contribution diffusive de l'altération au spectre optique

Pour permettre l'étude et la comparaison des spectres mesurés sur les pièces de verre de la Transfiguration qui ont des niveaux d'altérations différents, nous avons décidé de soustraire une composante de diffusion réaliste à nos spectres. Le nombre de mesures étant important, nous avons utilisé la méthode d'extraction du fond convexe, aussi appelé méthode Rubber-Band².

L'idée est d'extraire toutes les contributions spectrales convexes présentes dans le fond des spectres. Pour schématiser cela, il est possible de se représenter un élastique qui entoure les spectres. Les points de contact entre l'élastique et la courbe sont reliés par une droite et l'ensemble de ces droites est soustrait au spectre.

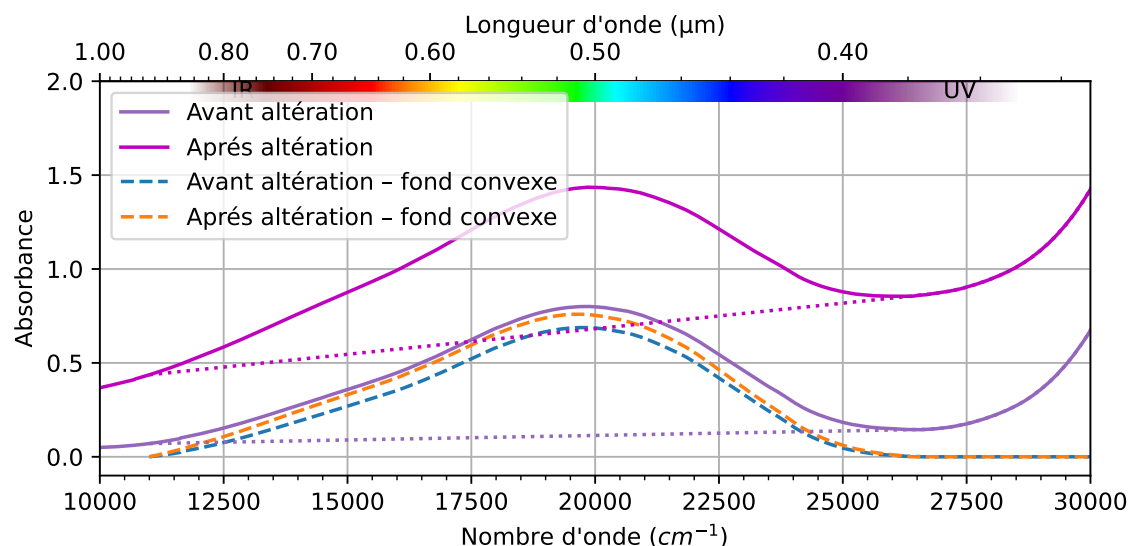
Appliquer cette méthode sur le verre modèle au manganèse, avant et après altération (figure 2.19), nous permet d'en déterminer les limites. Les deux courbes soustraites ne se superposent pas parfaitement. Les maxima d'absorption ne sont pas positionnés exactement aux mêmes énergies (encart de la figure 2.19b) et qui peuvent légèrement différer de la valeur avant altération. Néanmoins à la vue des différentes incertitudes de mesure rencontrés durant les acquisitions (poussières, planéité des interfaces, état de surface, ...), cette approximation nous semble raisonnable et nous permet de comparer des courbes à des niveaux d'altération différents.



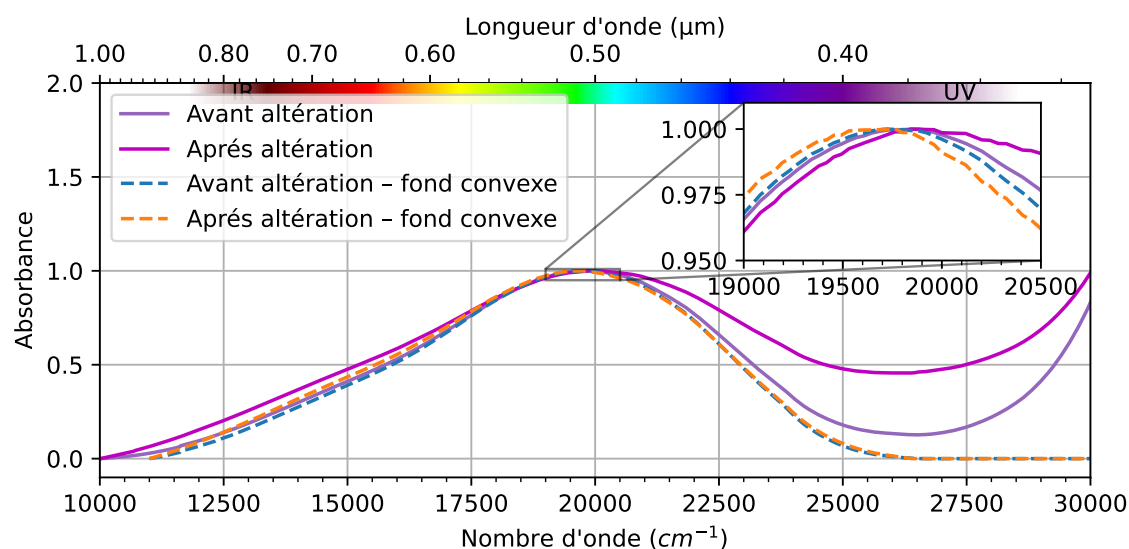
En résumé :

- les verres historiques présentent une altération qui se manifeste par la précipitation de sels en surface du verre, ainsi que la formation de cratères et de tâches brunes enrichies en manganèse.
- pour les compositions de l'époque, les verres potassiques présentent des altérations plus importantes que les verres sodiques.
- cette altération change les paramètres de chromaticité des vitraux, et pas uniquement la luminance. La perception des couleurs est légèrement modifiée vers des teintes plus orangées.
- la contribution de l'altération à l'absorbance peut s'apparenter à deux droites de pentes différentes. Il est possible de comparer des courbes d'absorbance différentes en soustrayant le fond via la méthode de soustraction du fond convexe sur la gamme $11\,000\text{ cm}^{-1}$ - $30\,000\text{ cm}^{-1}$.
- de manière générale les mesures de spectroscopie optique sont réalisées sur des zones ne présentant pas de brunissement et qui apparaissent visuellement les moins altérées (maximum de transmittance).

2. Notamment dans le package hyperSpec pour le langage R <https://hyperspec.r-forge.r-project.org/>



(a) Exemple de correction, ligne de base en pointillé fin



(b) Normalisation au maximum des bandes

FIGURE 2.19 Correction de l'effet l'altération via la méthode du fond convexe

2.5 Analyses des colorations du panneau de la Transfiguration

2.5.1 Étude des verres blancs

Les verres considérés comme blanc qui ont été étudiés sont des verres peu colorés avec une teinte légèrement verdâtre - verre d'eau. Les verres blancs du panneau sont présentés sur la figure 2.20 et les indications des différentes mesures physico-chimiques réalisées sont également données de manière schématique.

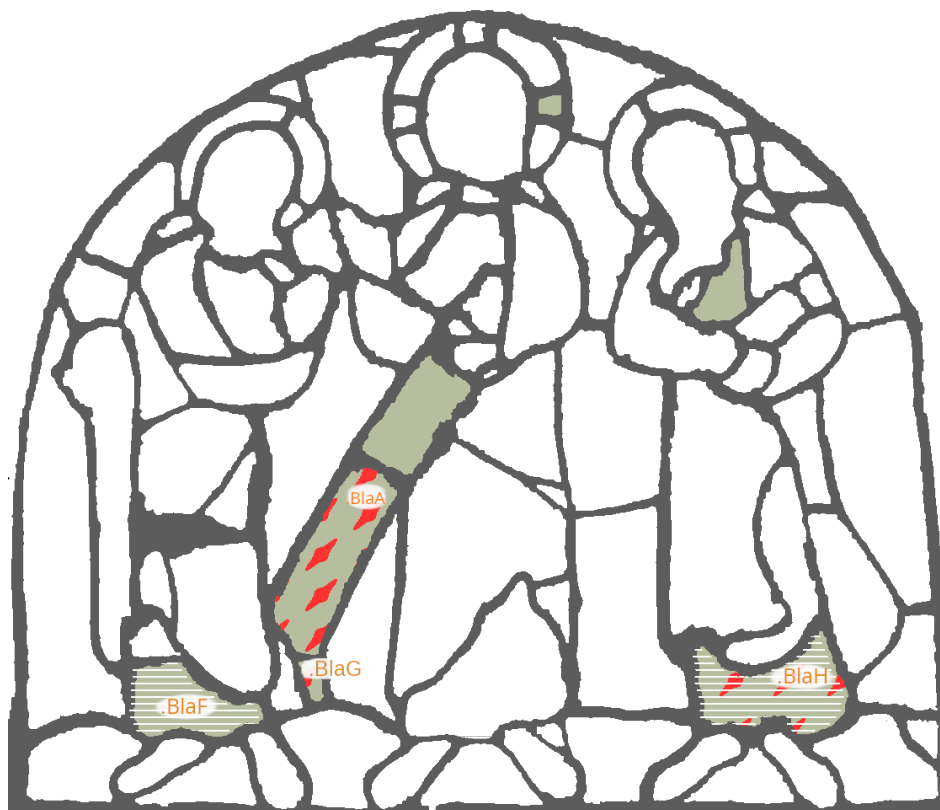


FIGURE 2.20 Mesures réalisées sur les verres du panneau de la Transfiguration considérés comme des verres blancs. Les verres de couleurs ont été mesurés en spectroscopie optique, les verres représentés avec des rayures blanches ont été mesurés en PIXE/PIGE, les verres représentés avec des ellipses rouges ont été mesurés en spectroscopie Raman.

Tous les verres blancs sont considérés comme authentiques par les historiens de l'art, ce qui est en cohérence avec la composition chimique de ceux qui ont été analysés (voir sec.2.3), cependant les mesures de spectroscopiques UV-VIS sur les différents verres du panneaux montrent des différences et peuvent remettre en cause l'authenticité d'un verre blanc. Tous les verres blancs du panneau présentent la signature spectroscopique du Fe^{3+} et du Fe^{2+} à des nuances d'altération près (fig. 2.21)³.

Cependant le verre BlaG montre une absorbance additionnelle vers $15\,000\text{ cm}^{-1}$, visible sur les spectres optiques et qui ne semble pas être visible sur les autres verres blancs (le spectre du verre blanc A présenté est représentatif des verres blancs). En raison de la faible absorption et de la forte contribution de l'altération il n'est pas possible de déterminer l'origine exacte de cette contribution supplémentaire. Mais cela pourrait être du cobalt en faible quantité, provenant d'un creuset mal nettoyé ou d'une pollution des matières premières. Si l'on regarde les spectres Raman, obtenus sur les mêmes verres, on remarque que le verre blaG ne montre pas

3. Le fait de soustraire le minimum d'absorbance n'a pas de sens physique pour les verres contenant du fer (tout comme la méthode d'extraction du fond convexe), en effet la bande du Fe^{2+} n'est pas nulle à $4\,000\text{ cm}^{-1}$ mais l'est à $20\,000\text{ cm}^{-1}$ (voir fig. 1.11). Cependant la présence de phénomène de diffusion lié à l'altération du verre rajoute un signal à $20\,000\text{ cm}^{-1}$ qui devrait être le "vrai" minimum. En raison de la forme complexe du signal diffusé, il n'a pas été possible de le corriger pour extraire une absorbance plus conforme à la réalité.

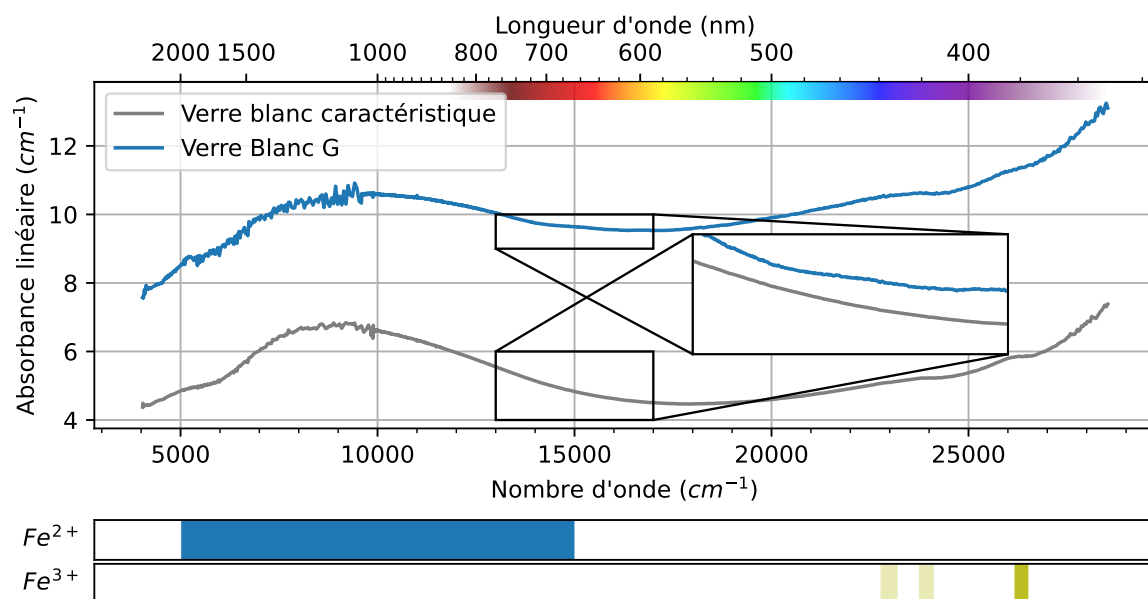


FIGURE 2.21 Spectres optiques du verre BlaA et du verre BlaG. Une contribution additionnelle est observée vers $15\,000\text{ cm}^{-1}$ (voir encart), les intensités dans l'encart sont fixées arbitrairement. Les spectres sont normalisés à l'épaisseur du verre et sont obtenus avec une densité neutre ($A=2$) pour déterminer le signal de référence.

de trace de phase altérée sur les spectres Raman, à la différence des autres verres (fig. 2.22). Notons ici que le spectre Raman de la couche altérée ne présente pas le signal de la calcite caractérisé par l'absence du pic à 1080 cm^{-1} de ce minéral. Enfin le spectre Raman d'un verre blanc considéré comme authentique (fig. 2.26) correspond bien à ce qui est attendu, à savoir un double pic du massif d'élongations (entre 820 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , voir annexe E.2). Néanmoins, le signal étant peu intense, l'extraction du spectre est complexe.

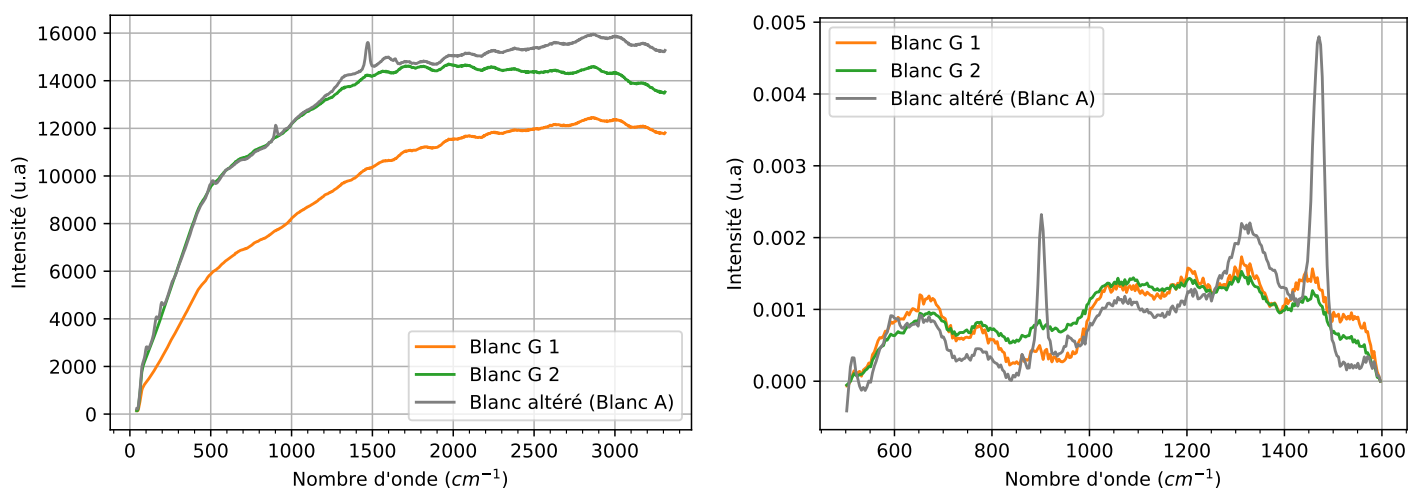


FIGURE 2.22 Spectres Raman des verres blancs sur les couches semblant altérées. Gauche : avant correction. Droite : ligne de base soustraite et spectres normalisés à l'aire. Deux mesures ont été effectuées sur le verre G, noté 1 et 2, sur deux zones différentes semblant altérées.

TABLEAU 2.1 Compositions (en %mol) des éléments majeurs et colorants des verres blanc du panneau de la Transfiguration du Christ, obtenues par PIXE/PIGE en %massique et convertie en %molaire. Les incertitudes sont données dans un intervalle de confiance de 90%

		SiO ₂	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃
BlaF	moy.	56.8	12.2	18.0	2.77	0.25	0.46	0.18
	±	0.3	0.2	0.2	0.10	0.02	0.04	0.08
BlaH	moy.	56.2	12.5	18.7	2.84	0.27	0.48	0.18
	±	1.4	0.2	0.9	0.36	0.02	0.01	0.05

En regardant la composition chimique (tab. 2.1) on se rend compte de la présence de manganèse à des taux supérieur à 0,025%wt. Selon Élisabeth Gliozzo[35] cela traduit **l’ajout volontaire** de cet élément dans le but de décolorer les verres. À l’exception d’un verre jaune, le manganèse est présent à des pourcentages molaires similaires pour tous les verres qui ne sont ni bleus (car ce sont des verres romains refondus), ni pourpres (car le manganèse est ajouté dans un but de coloration), fig. 2.23. Cela pourrait signifier que les artisans verriers faisaient (ou achetaient) un verre de base plutôt incolore, et que les colorants étaient ajoutés lors d’une seconde fusion. Mais malgré l’ajout de manganèse, le verre blanc obtenu n’est pas strictement incolore.

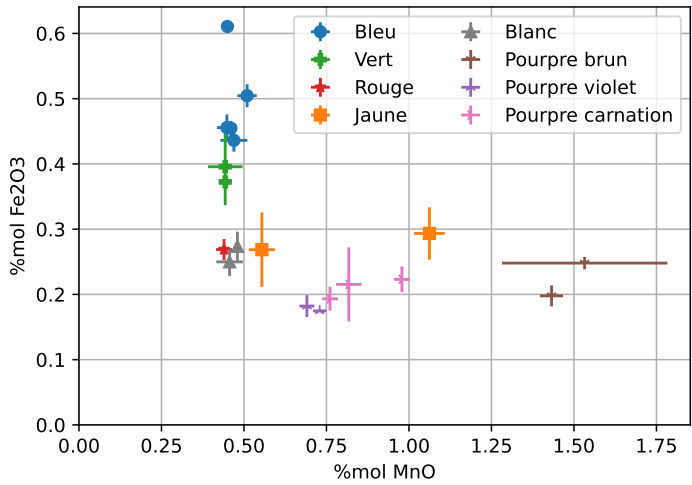


FIGURE 2.23 Pourcentage molaire en Fe₂O₃ en fonction du pourcentage molaire en MnO pour les différents verres du panneau de la transfiguration.

À l’exception du verre blanc G dont les mesures spectroscopiques peuvent mettre en doute l’authenticité (pollution du spectre UV-VIS, absence de marqueur d’altération classique sur le spectre Raman), l’ensemble des autres verres blancs sont authentiques et présentent une coloration légèrement verte due à la présence de fer.

2.5.2 Étude des verres verts

Uniquement deux verres verts sont présents sur ce panneau (fig. 2.24), tous deux considérés comme d'origine par les historiens de l'art, mais leur présence centrale sur la tenue du Christ leur donne une importance visuelle importante.



FIGURE 2.24 Mesures réalisées sur les verres du panneau de la Transfiguration considérés comme des verres verts. Les verres de couleurs ont été mesurés en spectroscopie optique, les verres représentés avec des rayures blanches ont été mesurés en PIXE/PIGE, les verres représentés avec des ellipses rouges ont été mesurés en spectroscopie Raman.

La spectroscopie optique permet de mieux comprendre leur coloration (fig. 2.25). La bande d'absorption caractéristique du Cu^{2+} centrée à $12\,000\text{ cm}^{-1}$ est présente ainsi qu'une large contribution dans le bleu qui débute vers $17\,000\text{ cm}^{-1}$ et qui s'étend au-delà de la gamme de mesure de notre appareil portable.

Cette coloration liée au cuivre a précédemment été observée pour des verres de la cathédrale de Reims [66] et pour des verres de la Sainte-Chapelle [67], les compositions chimiques (tab. 2.2) étant proches de celle attendue pour le lieu et l'époque de ces pièces, elles peuvent être considérées comme authentiques.

Hunault et Loisel [28], en élaborant des verres modèles sodo-calcique, ont montré que le rapport cuivre/fer contrôle la coloration verte et dépend des équilibres redox de ces deux espèces. Elles n'attribuent pas l'absorption dans le bleu, qui est cependant bien moins importante que celle des verres du panneau de la Transfiguration. Les deux verres au cuivre

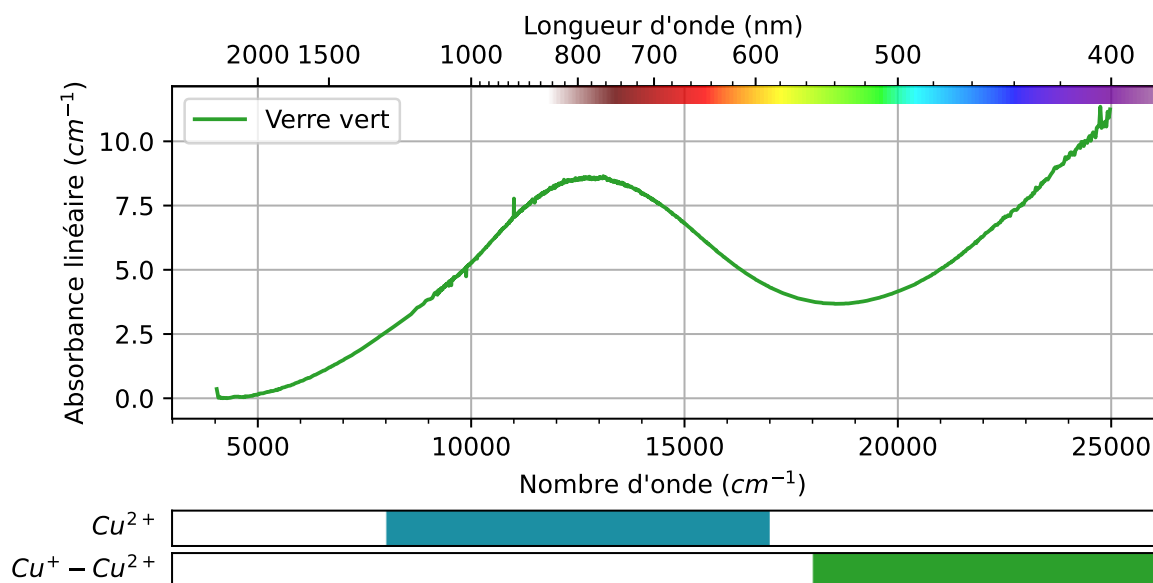


FIGURE 2.25 Spectre optique normalisé à l'épaisseur avec le minimum d'absorbance soustraite caractéristique des verres verts du panneau de la transfiguration. Sous le spectre la position des transitions optiques des éléments présents dans les verres est indiquée. La bande correspondant au transfert de charge est une supposition d'attribution. Les spectres ont été mesurés avec un filtre neutre ($A=2$) pour la mesure de référence.

TABLEAU 2.2 Compositions (en %mol) des éléments majeurs et colorants des verres vert du panneau de la transfiguration du Christ, obtenues par PIXE/PIGE en %massique et convertie en %molaire. Les incertitudes sont données dans un intervalle de confiance de 90%.

		SiO₂	K₂O	CaO	P₂O₅	Fe₂O₃	MnO	CuO	ZnO
Vert C	moy.	56.8	10.7	18.6	2.39	0.40	0.44	2.09	0.36
	±	3.7	1.3	1.7	0.08	0.06	0.05	0.22	0.03
Vert E	moy.	56.1	11.3	18.7	2.44	0.37	0.44	2.10	0.36
	±	1.9	0.4	0.7	0.07	0.01	0.02	0.03	0.01

contiennent effectivement plus de fer que les autres verres du panneau (environ 2 fois plus) (tab. 2.2). Ils contiennent aussi beaucoup plus de zinc que les verres sans cuivre (rapport molaire $[Zn]/[Cu] = 0,17$). Ces deux éléments voisins dans le tableau périodique se retrouvent en effet fréquemment associés dans les minéraux exploités dès le Moyen-Âge [68], particulièrement pour les sulfures [69].

Cette seule corrélation ne permet malheureusement pas de déterminer un gisement d'exploitation d'un minéral, ou d'exclure la possibilité d'utilisation du laiton⁴ comme source de cuivre. Il semble cependant que les verres verts romains ne contiennent pas de zinc, la présence de ce dernier n'est pas rapportée par Jackson et al. [70, et références citées] étudiant des verres verts du 1er siècle. Enfin, l'étude la plus détaillée sur des compositions de verres verts est celle

4. Un alliage cuivre/zinc connu depuis l'antiquité.

d'Hunault et al. [67], qui observent une corrélation moins claire entre zinc et cuivre, ce qui traduirait ainsi la source de cuivre utilisée.⁵

La coloration verte des vitraux médiévaux n'a pas fait l'objet d'étude poussée et reste mal comprise. En l'attente de ces études, cette absorption dans le bleu pourrait être attribuée à un transfert de charge d'intervalence entre le Cu^+ et le Cu^{2+} .

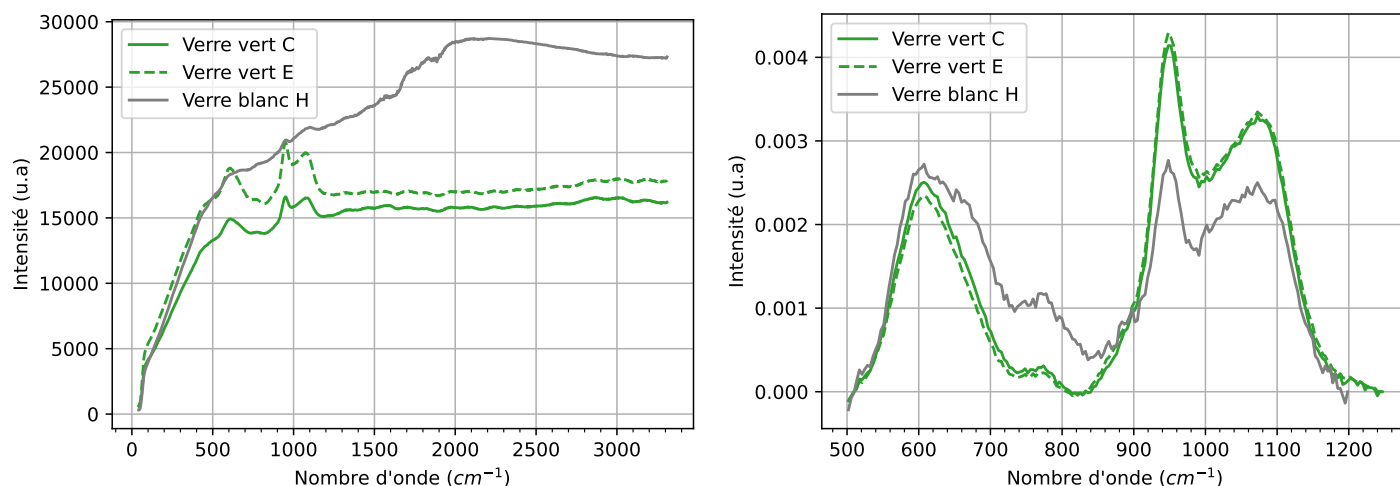


FIGURE 2.26 Spectre Raman des verres verts et d'un vert blanc. Gauche : avant correction. Droite : ligne de base soustraite et spectres normalisés à l'air.

Les spectres Raman des verres verts (donné en figure 2.26) se caractérisent par la forme en double pic des verres potassiques médiévaux, cependant le premier pic à 950 cm^{-1} est beaucoup plus élevé que pour tous les autres verres d'origine du panneau. Le phosphore qui n'est pas en plus grande quantité que dans les autres verres ne permet pas d'expliquer cela. Des études en cours au laboratoire (Thèse Cécile Bretonnet) tendent à montrer que dans un verre sodo-calco-potassique contenant du phosphore, le cuivre divalent seul ne modifie pas le signal Raman (et donne alors une couleur bleue au verre).

En se rappelant que l'excitation Raman est à $18\,800\text{ cm}^{-1}$ (532 nm), il est possible que le signal Raman obtenu soit en partie lié à un effet Raman résonnant. Cet effet, qui amplifie les signaux des espèces qui possèdent une absorption électronique à l'énergie de l'excitation Raman, a déjà été mis en évidence sur des nanoparticules de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ dans des vitraux Art nouveaux [71]. Il faudrait néanmoins confirmer cette hypothèse sur des verres patrimoniaux en les mesurant à d'autres longueurs d'ondes, ce qui n'a pas été possible dans cette étude.

5. Ces auteurs observent aussi une corrélation avec l'argent et l'arsenic et indique que le rapport ZnO/SnO_2 est particulièrement informatif pour distinguer les différentes sources, mais ces éléments sont sous la limite de quantification pour nos analyse.

Les deux verres verts de ce panneau, qui présentent une coloration encore mal comprise liée à la présence de cuivre, peuvent être considérés comme authentiques à la vue des analyses réalisées.

2.5.3 Étude des verres bleus

La figure 2.27 présente les analyses réalisées sur les verres bleus du panneau. La critique d'authenticité donne les verres représentés en bleu foncé comme des verres d'origine, ceux en bleu clair comme des verres médiévaux qui sont des réemplois, c'est-à-dire extraits d'un autre panneau ancien et utilisé comme verre de comblement lors d'une restauration au Moyen-Âge ou à la renaissance.

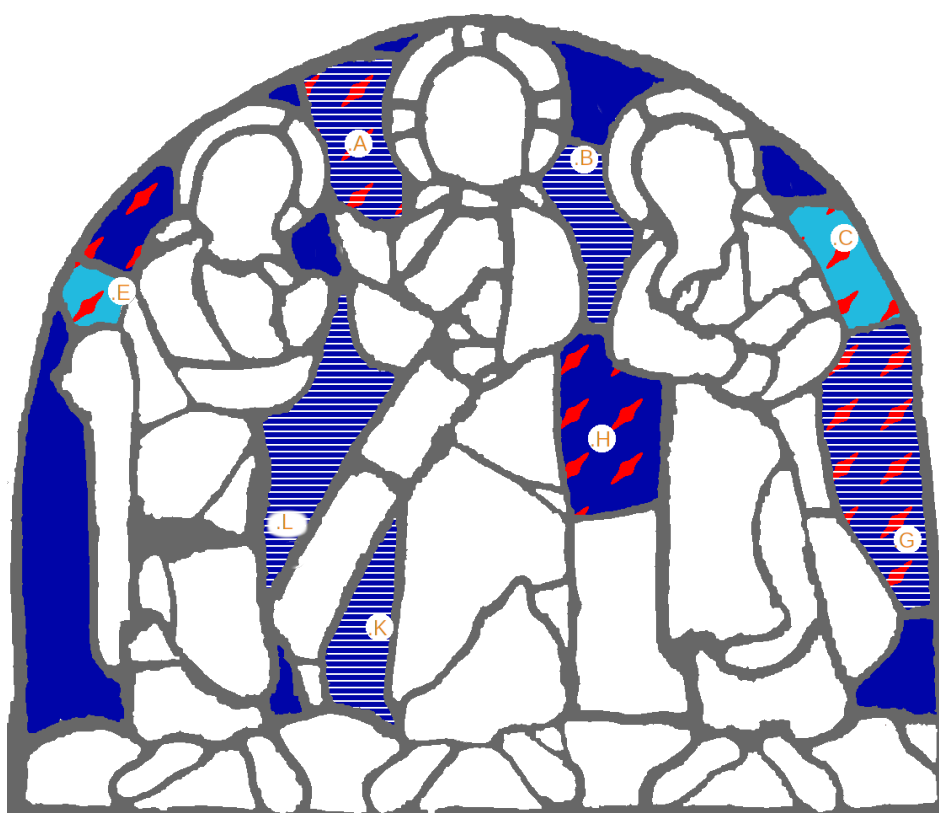


FIGURE 2.27 Mesures réalisées sur les verres du panneau de la Transfiguration considérés comme des verres bleus. Les verres de couleurs ont été mesurés en spectroscopie optique, les verres représentés avec des rayures blanches ont été mesurés en PIXE/PIGE, les verres représentés avec des ellipses rouges ont été mesurés en spectroscopie Raman.

Les résultats de spectroscopie Raman (fig. 2.29) confortent cette hypothèse, en comparant les verres romains sodiques avec un verre bleu moderne (sodo-calcique avec une forte teneur en silice) utilisé en restauration (fig. 2.28). Les spectres sont très similaires, la chimie des verres romains étant proche de celle des verres à vitre modernes. Les spectres Raman des

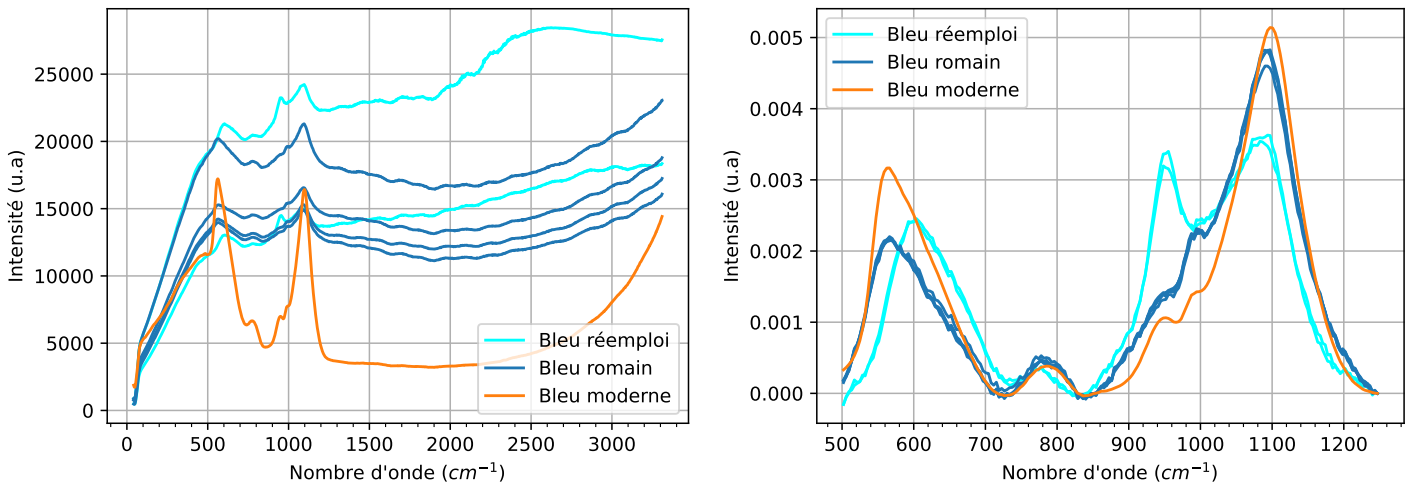


FIGURE 2.28 Spectres Raman des verres bleus, mesurés en face interne pour minimiser les effets de l'altération. Gauche : avant correction. Droite : ligne de base soustraite et spectres normalisés à l'air. A titre de comparaison, un verre moderne sodo-calcique est présenté (orange).

verres de réemploi⁶ (Bleu C et E) sont proches des spectres Raman des autres verres du XII^{ème} siècle observés sur ce panneau, ce qui traduirait un verre potassique du Moyen-Âge.

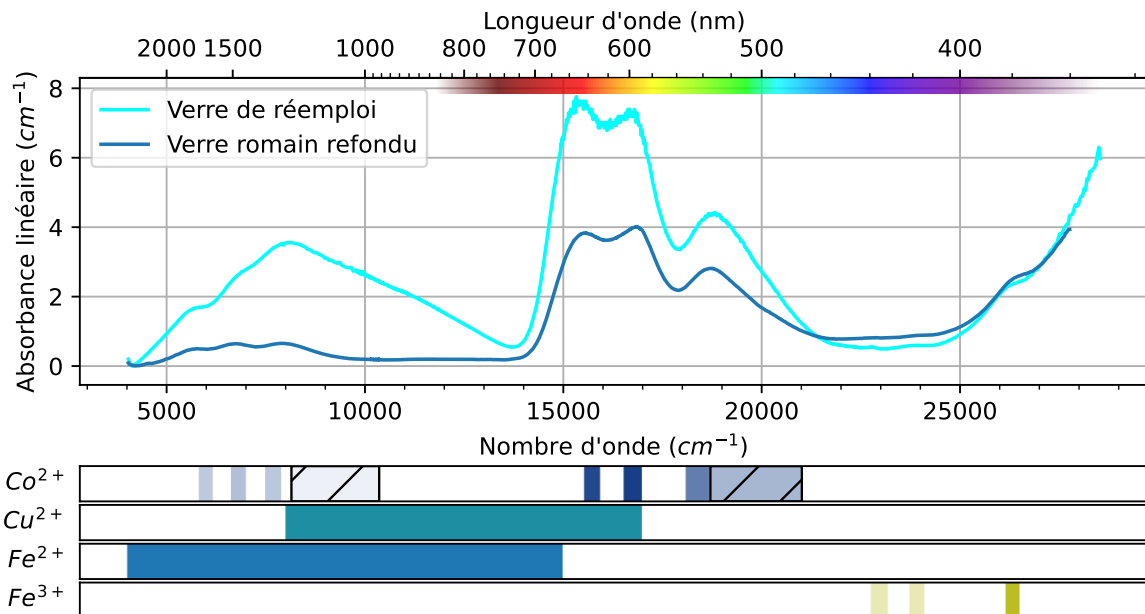


FIGURE 2.29 Spectre optique normalisé à l'épaisseur avec le minimum d'absorbance soustraite, caractéristique des verres bleus du panneau de la transfiguration. Sous le spectre la position des transitions optiques des éléments présents dans les verres est indiquée.

Les résultats de spectroscopie optique vont aussi dans ce sens (fig. 2.29) où, pour les verres de réemploi, la forme triangulaire de la bande centrée à 9 000 cm^{-1} , résultant de l'addition de

6. Il est notable que les spectres Raman obtenus soient de bien meilleure qualité que ceux des verres pourpres, le manganèse étant moins présent, le signal parasite de fluorescence est moins importants et permettent d'accumuler plus de photons avant saturation du détecteur.

l'absorption du cobalt divalent et du fer divalent, à déjà été observé précédemment pour des verres du XIII^{ème} siècle par Hunault et al. [72]. La présence d'une faible quantité de cuivre dans ces verres est envisagée au vu de l'épaulement observé à 12 000 cm⁻¹ dans de la bande du fer divalent. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse chimique PIXE/PIGE sur ces verres (tab. 2.3).

Le spectre optique (2.29) des verres romains se caractérise par la présence de Co(II), l'absence du signal du fer(II) liée à la présence d'antimoine qui oxyde ce dernier en fer(III).

TABLEAU 2.3 Compositions (en %mol) des éléments majeurs et colorants des verres bleus du panneau de la Transfiguration du Christ, obtenues par PIXE/PIGE en %massique et convertie en %molaire. Les incertitudes sont données dans un intervalle de confiance de 90%.

		SiO ₂	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	CoO	Sb ₂ O ₅	CuO
Bleu A	moy.	69.9	15.9	7.4	0.17	0.61	0.45	0.070	0.29	0.19
	±	0.8	0.5	0.1	0.06	0.01	0.00	0.004	0.03	0.01
Bleu B	moy.	69.3	16.6	7.4	0.09	0.46	0.45	0.069	0.32	0.20
	±	0.4	0.3	0.1	0.08	0.02	0.03	0.001	0.06	0.01
Bleu G	moy.	71.6	14.1	7.5	0.09	0.44	0.47	0.069	0.34	0.21
	±	2.2	2.3	0.2	0.01	0.02	0.04	0.003	0.03	0.01
Bleu K	moy.	67.2	18.8	7.4	0.13	0.45	0.46	0.068	0.34	0.20
	±	0.2	0.3	0.3	0.05	0.01	0.01	0.001	0.00	0.00
Bleu L	moy.	69.0	15.7	8.2	0.17	0.50	0.51	0.083	0.36	0.23
	±	0.4	0.3	0.0	0.06	0.02	0.03	0.002	0.03	0.01

En accord avec la critique d'authenticité, deux types de verres bleus sont présents sur ce vitrail. La majorité sont des verres romains refondus colorés au cobalt avec l'absence de fer divalent. Les deux autres sont des verres de réemploi vraisemblablement potassique colorés au cobalt et au fer.

2.5.4 Étude des verres pourpres

2.5.4.a Mise en évidence des différentes colorations pourpres

Les disinctions entre les trois groupements de couleur pourpre (marron, violet et chair) sont matérialisées sur la figure 2.30. Les lettres correspondent à la nomenclature des verres analysés (seuls les verres traités dans le manuscrit ont été nommés sur la figure). La critique d'authenticité ne relève que le verre PJ comme étant un verre de restauration.

La figure 2.31 présente les spectres optiques caractéristiques des différentes couleurs, les verres violets (PE), marron (PA) et chair (PL). Pour limiter les effets de l'altération, le minimum d'absorption est soustrait puis le spectre est normalisé à l'épaisseur (fig. 2.31a). Le spectre sans modification est présenté dans la figure 2.31b.



FIGURE 2.30 Mesures réalisées sur les verres pourpres. Les verres de couleur ont été mesurés en spectroscopie optique, les verres représentés avec des rayures blanches ont été mesurés en PIXE/PIGE, les verres avec les ellipses rouges ont été mesurés en spectroscopie Raman.

Les colorations violettes et marrons sont très proches en termes de spectre et de teinte ($\Delta E = 20$). Elles se caractérisent par la présence d'une forte bande d'absorption du Mn^{3+} dont le maximum se situe à $19\,900\text{ cm}^{-1}$ pour le violet et $20\,450\text{ cm}^{-1}$ pour le marron. L'absorbance linéaire du verre marron est plus forte que celle du verre violet.

L'absence de la bande d'absorption du Fe^{2+} et la présence du triplet Fe^{3+} à $22\,000$, $23\,000$ et $26\,000\text{ cm}^{-1}$ sont notables pour les trois colorations. Ce qui est cohérent avec la présence de Mn^{3+} et son rôle dans les équilibres redox Fe-Mn (voir sec. 1.5.4.e).

La différence d'absorbance observée entre les verres violets et marrons s'explique par une plus forte concentration en manganèse dans les verres marrons (PA et PM) que dans les verres violets (PF, PI, PP) (tab. 2.4, fig. 2.23) pour un même taux de fer.

Pour la couleur marron, le front UV est plus avancé dans le visible par rapport aux verres violets, ce qui réduit la fenêtre de transmission. Il en ressort une couleur moins saturée⁷. Cette avancée du front UV est surprenante : des mesures sur des verres modèles (voir section 5.3.1) montrent que l'augmentation de concentration du manganèse seul ne change pas la teinte des verres. La possibilité d'un effet d'interaction avec le fer pourrait être une explication, sous la

7. Le marron (ou brun) n'est pas à proprement parler une couleur. C'est le résultat de l'absorption de plusieurs longueurs d'onde, ce qui donne un mélange de couleur avec une teinte désaturée [73]. Si l'absorption était constante dans le visible, la couleur résultante serait du gris.

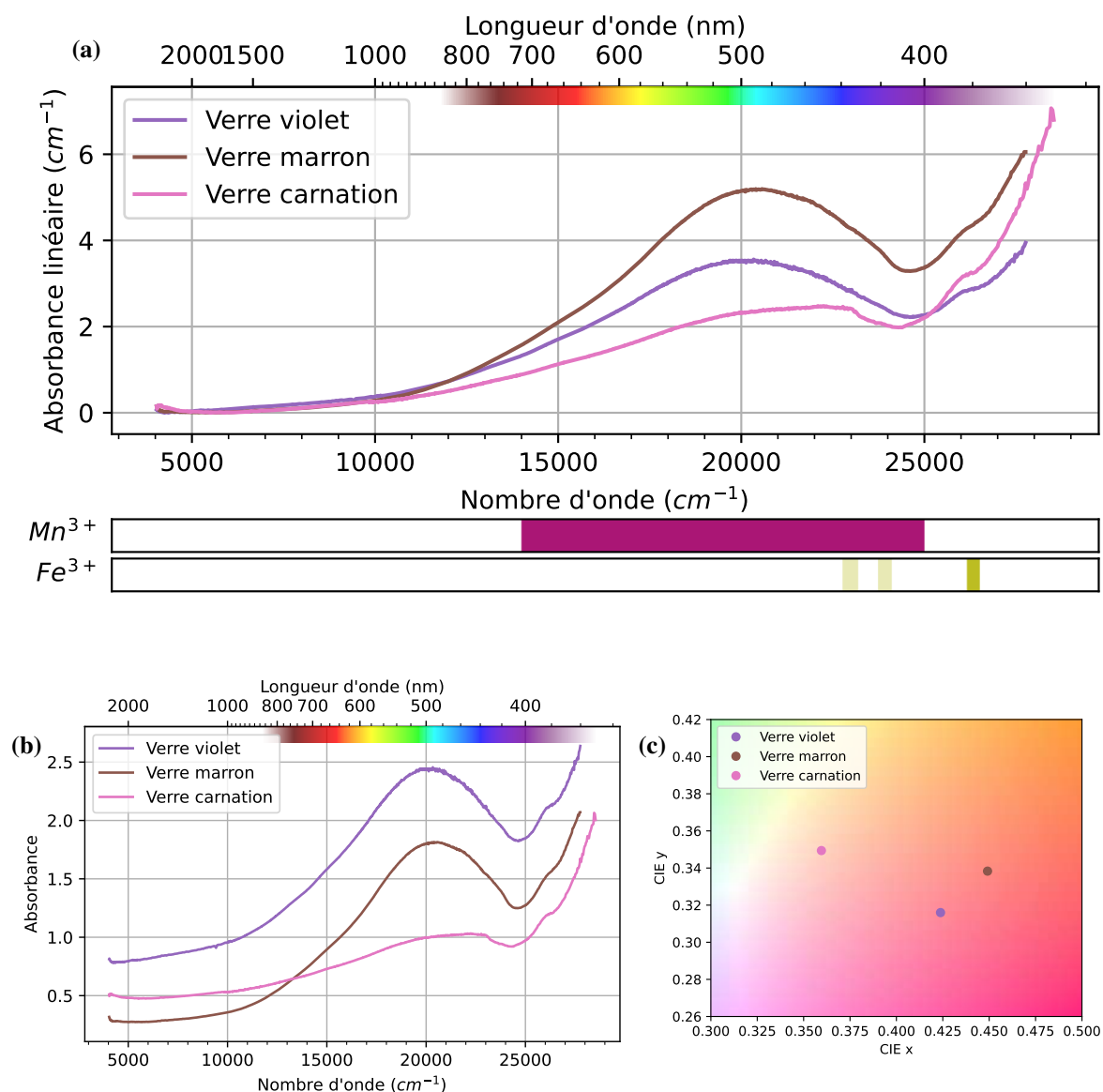


FIGURE 2.31 Caractéristiques des différentes couleurs pourpres rencontrées sur le panneau de Transfiguration. a) Spectres normalisés à l'épaisseur avec le minimum d'absorbance soustrait. b) Spectre d'absorbance bruts. c) Coordonnées colorimétriques.

forme d'un transfert de charge de faible intensité, mais suffisante pour décaler le maximum d'absorption.

Les verres violets sont extrêmement proches des verres couleur chair en terme de composition chimique (notamment concernant le rapport Fe/Mn, fig. 2.23) bien que leur couleur soit sensiblement différente ($\Delta E = 36$). En particulier, la présence marqué d'un épaulement à 23 000 cm^{-1} du spectre du verre chair et qui ne semble ne pas s'expliquer uniquement par l'absorption du fer ou du manganèse. Donald et al. [74] proposent qu'un complexe Mn-Fe soit responsable de cette augmentation d'absorption par rapport au fer seul.

TABEAU 2.4 Compositions (en %mol) des éléments majeurs et colorants des verres pourpres du panneau de la Transfiguration du Christ, obtenues par PIXE/PIGE en %massique, convertie en %molaire. Les incertitudes sont données dans un intervalle de confiance de 90% .

		SiO₂	K₂O	CaO	P₂O₅	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	BaO
Pourpre A	moy.	62.9	7.0	17.2	3.05	1.09	0.25	1.53	0.09
	±	8.5	2.6	3.7	1.30	0.25	0.01	0.25	0.02
Pourpre D	moy.	55.8	11.1	19.6	2.79	1.02	0.19	0.76	0.07
	±	1.1	0.4	0.4	0.06	0.10	0.02	0.02	0.01
Pourpre F	moy.	57.6	11.8	19.0	2.74	0.91	0.17	0.73	0.05
	±	0.5	0.2	0.4	0.15	0.06	0.01	0.02	0.01
Pourpre M	moy.	56.1	10.0	20.3	2.60	0.91	0.20	1.43	0.08
	±	2.3	0.6	1.3	0.16	0.05	0.02	0.03	0.01
Pourpre P	moy.	71.8	5.5	13.5	3.29	0.96	0.18	0.69	0.05
	±	1.0	0.6	0.3	0.11	0.04	0.02	0.02	0.01
Pourpre V	moy.	59.8	9.7	16.6	2.23	1.05	0.22	0.98	0.03
	±	1.4	0.4	0.8	0.07	0.04	0.02	0.02	0.01
Pourpre W	moy.	55.3	11.2	20.0	2.65	1.80	0.22	0.82	0.07
	±	0.4	0.8	0.1	0.06	1.91	0.06	0.04	0.01

2.5.4.b Chimie des verres pourpres

La différence entre les colorations liées au manganèse pourrait s'expliquer par une différence de matière première, Capobianco et al. [75] trouvent une corrélation entre la teneur en MnO et celle en BaO⁸. Deux tendances manganèse/baryum sont ainsi observées suivant que les verres soient colorés ou incolores. Cela peut indiquer que les verriers ont sélectionné les matières premières sources de manganèse en fonction du résultat coloré souhaité. Cela pourrait être le cas des verres de ce panneau, pour les verres pourpres le baryum est bien quantifié (à l'exception du verre PV, tab. 2.4) alors que le baryum est sous la limite de quantification (~ 0,08%massique) pour tous les non-pourpres.

Le rapport baryum/manganèse⁹ est différent pour les verres chair/pourpre et pour les verres marron (fig. 2.32), bien que le peu de points mesurés invite à la prudence. Cela pourrait indiquer une source différente de manganèse pour ces verres marron. Ainsi les verriers médiévaux n'ajusteraient pas uniquement la quantité d'une matière première, mais auraient une source spécifique de manganèse en fonction de la couleur (ou l'absence de couleur) désirée. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la coloration différente des verres chair et des verres violets :

8. Indiquant possiblement l'utilisation de deux sources de manganèse différentes contenant de la romanéchite, un minéral composé d'oxyde de baryum et de manganèse III/IV : $\text{Ba}_0 \cdot_{66}\text{Mn}_5\text{O}_{10}0.1.34 \text{H}_2\text{O}$

9. Le pourcentage massique est représenté et non molaire, car il semble plus pertinent de raisonner en apport de masse des impuretés, ces dernières étant sans doute présentes sous la forme d'autres phases minérales, et non comme composant de la formule chimique de la matière première.

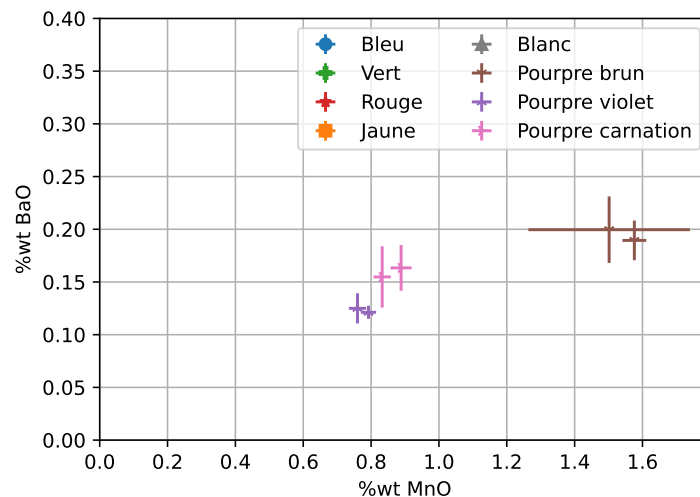


FIGURE 2.32 Pourcentage **massique** de BaO en fonction de celui en MnO pour les verres pourpres. Les verres dont la légende est présente, mais où les points ne sont pas représentés indiquent que la valeur mesurée pour ces derniers est sous la limite de quantification.

- l'hypothèse la plus probable est que les verres chair (V, W, D) ont été fondus **moins longtemps** que les verres violets et marron, ce qui est en accord avec la recette donnée par le moine Théophile[12, p. 134] pour les verres médiévaux. Dans cette hypothèse les colorants sont ajoutés en même temps que les cendres et le sable. D'un point de vue chimique, une fusion longue permet à l'atmosphère très réductrice initialement présente dans le verre de s'équilibrer avec l'atmosphère extérieure plus oxydante en augmentant la fugacité d'oxygène dans le verre (voir annexe D D). Ceci favoriserait la formation de Mn(III).
- une autre hypothèse, plus rarement considérée, serait que les verres violets soient **fondus à plus basse température** (dans un four ouvert, ou avec un pot de fusion plus loin du foyer). Favorisant ainsi les espèces oxydées [76] et attendu par le principe de Le Chatelier (voir annexe D).
- la troisième, proposée par Capobianco et al. [75], est que les verres pourpres sont des verres hors équilibre. Ils constituent une étape d'équilibre redox intermédiaire entre les verres couleur chair contenant du Mn(II), et les matières premières contenant une large quantité de Mn(III) et Mn(IV). Cette approche contredit alors la recette rapportée par le moine Théophile. Dans cette hypothèse un verre ne contenant plus de manganèse (III) (donc incolore) ne pourrait plus se recolorer en violet. Or des fusions réalisées au laboratoire démontrent la recoloration d'un verre initialement incolore, fondu à 1500°C, en violet après une fusion à 1350°C. Si, dans l'état fondu, le redox des éléments multivalents ne dépend, à priori, que de la température, de la fugacité d'oxygène et de l'activité des ions oxygènes (assimilable à la basicité, voir annexe D) une nuance peut-être apportée : l'état d'oxydoréduction des matières premières utilisées joue un rôle dans la cinétique redox. Bidegaray et al. [33] montrent que l'état redox initial

d'introduction des éléments multivalents a une importance : l'utilisation de matière première déjà oxydée favoriserait la présence de manganèse trivalent, confirmant les résultats de Paul et al. [77] sur des borates alcalins montrant que l'équilibre est atteint après 8h de fusion, quelle que soit l'origine du manganèse¹⁰. Dans cette hypothèse les colorants sont ajoutés à un verre incolore préalablement fondu. Autrement, le carbone présent dans les cendres donnerait une atmosphère trop réductrice pour pouvoir former du manganèse trivalent [33].

Ces différentes hypothèses indiquent que l'équilibre redox des verres est encore mal compris et reste complexe à appréhender.

2.5.4.c Discussions sur l'authenticité des verres

Comme indiquée précédemment, la mesure de composition chimique du verre PF est plus complexe à analyser. La composition de ce verre, clairement différente, pourrait être liée à un artefact de mesure. En effet, le verre étant petit, la zone d'analyse est très contrainte et il est probable que la mesure ait été effectuée sur une zone altérée.¹¹

En appliquant le traitement présenté en section 2.4.2 sur l'ensemble des verres pourpres mesurés et en normalisant l'absorbance à l'épaisseur, il est aisé de distinguer les différents groupes de verre¹² (fig. 2.33). Les spectres en pointillés correspondent à ceux mesurés avec une référence atténuée par un filtre neutre d'absorbance 2. La distinction a été faite pour vérifier que le traitement ne crée pas de biais.

Avec les spectres optiques ainsi représentés, quatre verres se différencient des autres. Le verre PJ qui avait été identifié comme un verre de restauration par la critique d'authenticité [1], les pourpres K et O qui n'ont pas pu être mesurés sur AGLAE en raison de leur petite taille et le pourpre P. Les verres J, K, O sont sensiblement moins épais que les autres (vers 2 cm contre 3.5 cm).

Cette différence entre les pourpres J, K, O et les autres verres est confirmée par la spectroscopie Raman (fig. 2.34).

10. La réaction d'oxydation (resp. réduction) consomme (resp. augmente) localement le dioxygène dissout ce qui est une réaction rapide, la fugacité locale en O₂ autour de l'élément de transition dans le verre diminue (resp. augmente). Une cinétique de diffusion des oxygènes s'installe alors pour rééquilibrer la fugacité au sein du verre (puis avec l'atmosphère)[78].

11. Si l'analyse d'AGLAE se fait sur une très faible surface elle se fait aussi à faible distance de la surface du verre. La géométrie des détecteurs qui forme le "nez" d'AGLAE gêne alors latéralement le positionnement à cause de l'épaisseur des plombs. Il n'est donc pas possible de mesurer les parties du verre à proximité des plombs.

12. La figure sans soustraction de la ligne de base ainsi que d'autres méthodes d'extraction sont fournies en annexe J.1.1. Si l'ensemble des méthodes de soustraction de fond permettent de discriminer les verres J, K et O, celle présentée en figure 2.33 sépare le mieux les différents verres, en particulier le verre P.

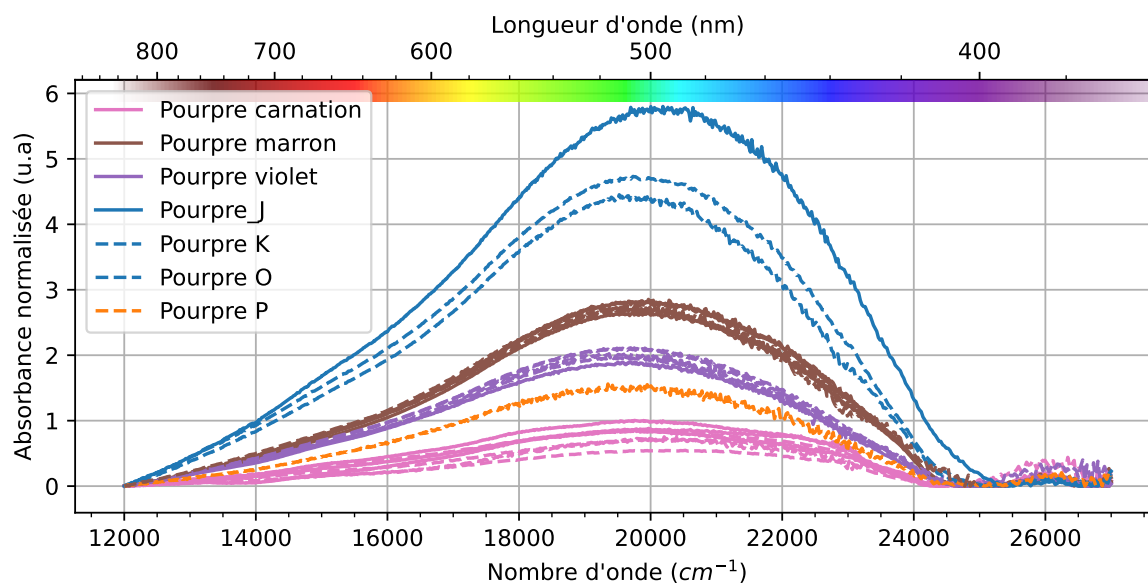


FIGURE 2.33 Absorbance normalisée à l'épaisseur, avec le fond soustrait à l'aide de la méthode de Rubberband. Les tracés en pointillés sont les verres qui ont été mesurés à l'aide d'un filtre neutre ($A=2$) lors de la mesure de référence. Les spectres représentés en bleu et orange sont attribués à des verres de restauration.

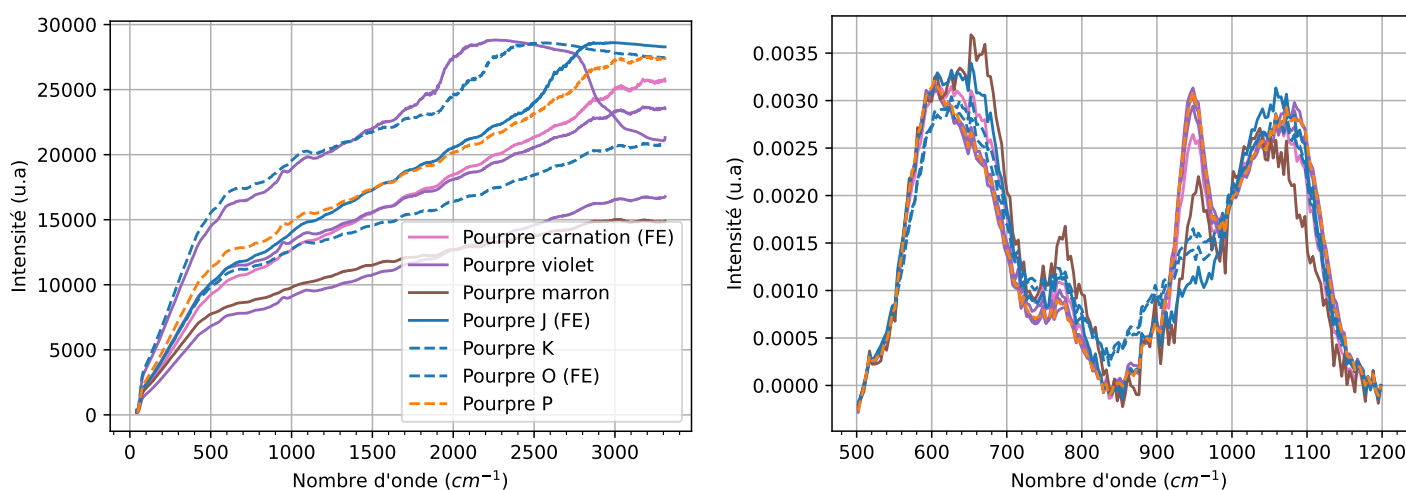


FIGURE 2.34 Spectres Raman des verres pourpres. La mention (FE) indique que le spectre a été obtenu en face externe. Gauche : avant correction. Droite : ligne de base soustraite et spectres normalisés par rapport à l'aire. Les pointillés permettent de discriminer les spectres K et O du verre J, et le verre P des autres verres violets. La légende est commune aux deux graphiques.

Les spectres Raman des pourpres carnation, violet et marron,¹³ bien que présentant des formes similaires, ne sont pas strictement identiques. Cependant, la superposition des différents verres violets est remarquable et valide la méthode d'extraction du fond convexe utilisé. La forme du massif d'élongations, entre 820 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , présentant deux pics (max à

13. Pour la couleur marron, un seul spectre Raman est exploitable, mais d'assez mauvaise qualité. Il a néanmoins été représenté, car il présente bien le double pic caractéristique des verres potassiques.

950 cm^{-1} et 1080 cm^{-1}), est bien celle attendue pour des verres potassiques contenant du phosphore (voir section E.2). La forme de ces spectres est similaire avec celle des précédentes observations sur des verres potassiques du XIII^{ème} siècle effectué par Colomban et al. [43, verre type 3].

Les spectres Raman des verres K, J et O sont similaires entre eux et très différents des autres : en particulier, ils ne présentent pas le double pic du massif d'élongations des verres potassiques, ou d'intensité très amoindrie. Ils pourraient être des verres calciques avec un mélange Na/K. La synthèse de verres modèles guidée par des résultats de fluorescence X serait nécessaire pour aller plus loin dans l'interprétation.

Le spectre Raman du verre PP est très similaire à ceux des autres verres violets. Cela montre les limites du regroupement par les spectres optiques et la nécessité de croiser les méthodes spectroscopiques.

Enfin, les spectres K, O et J ne présentent pas les pics Raman caractéristiques des phases secondaires cristallines formées lors de l'altération du verre (fig. 2.35) malgré le sondage de plusieurs zones. Lors de la focalisation du laser sur la surface du verre, le signal Raman a diminué au cours du temps avant de se stabiliser, ce qui n'était pas le cas pour les autres verres. Cette diminution de signal pourrait être liée à la volatilisation d'une couche organique qui pourrait avoir été ajoutée pour imiter l'altération des verres anciens, ou qui serait issu d'un restes de mastic mal nettoyé. Cela indiquerait une nouvelle fois que les verres K, O et sont issus de restaurations plus modernes.

L'attribution des pics d'altération de la figure 2.35 est faite dans le tableau 2.5. Les phases d'altération possibles sont celles rapportées par De Ferri et al. [79].

Phase d'altération	Formule chimique	Position des pics raman (en cm^{-1})	Source
Weddellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1465, 900 , 514, 195	RUFF [80]
Whewellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1465, 1490 , 200	RUFF [80]
Calcite	CaCO_3	1080 , 280, 150	RUFF [61, fig. c]

TABLEAU 2.5 Identification des phases d'altération trouvées sur les verres pourpres du panneau de la transfiguration, les positions en gras correspondent aux pics principaux.

La mauvaise qualité du signal causée par la fluorescence du manganèse rend complexe la détermination des positions des raies de faible intensité. La superposition probable de signaux provenant de différents composés dans les pics principaux, couplée à une qualité limitée des spectres, ne permet pas l'extraction des rapports d'intensité. De ce fait, les pics à 100 et 590 cm^{-1} n'ont pas pu être attribués. La syngénite et le gypse, régulièrement identifiés comme phases d'altération dans les verres, ne sont pas observés sur ceux-ci.

Le verre pourpre P présente bien les phases d'altération, identiques ou similaires à celles des autres verres pourpres du panneau. La continuité picturale entre les verres F et P, l'absence de

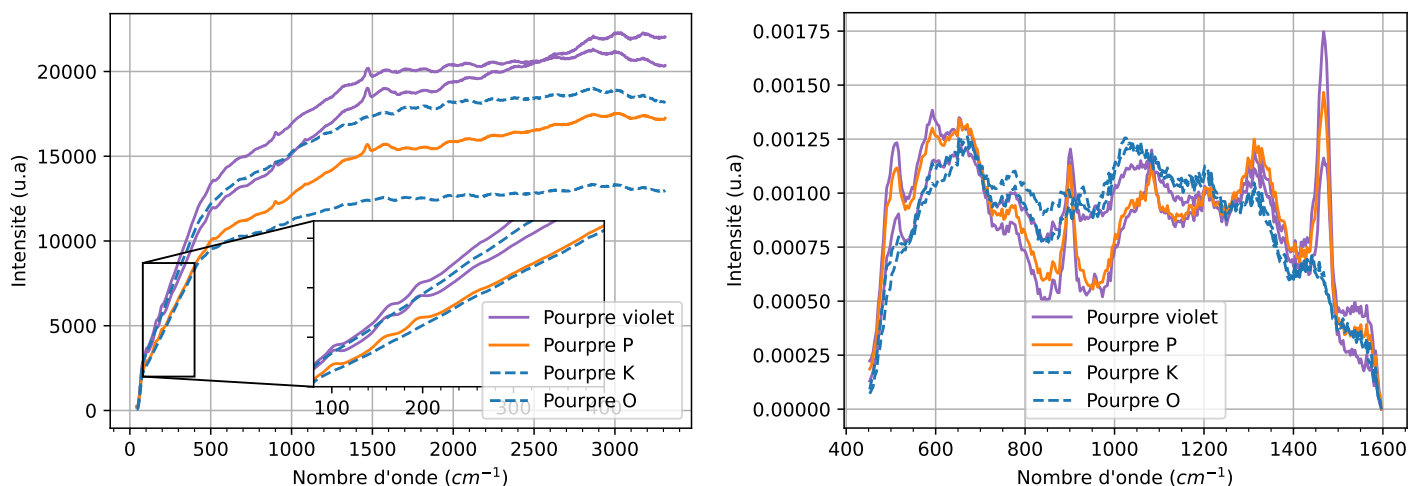


FIGURE 2.35 Spectres Raman des verres pourpres sur les couches d'aspect altéré. Gauche : avant correction, l'encart est un grossissement de la zone 80-400 cm^{-1} montrant un signal attribué à l'altération, absent des verres O et K. Droite : ligne de base soustraite et spectres normalisés par rapport à l'aire.

détérioration dans le chemin de plomb[81] et les résultats de spectroscopie Raman, permettent d'attribuer les variations des compositions chimiques à l'altération partielle du verre.

De cette analyse spectroscopique et chimique, il ressort que la différence de coloration entre les verres marrons et violets est due à une concentration de manganèse plus élevée dans les verres marron. Les verres violets et de couleur chair sont très proches chimiquement. La différence de couleur provient des conditions de synthèse et plus vraisemblablement du temps de fusion, qui permet de faire varier les équilibres redox fer/manganèse. Les verres PJ, PK, PO sont chimiquement différents des autres verres du panneau. Il est plausible de les attribuer à des restaurations effectuées à une époque ultérieure, ce que corréle l'étude des réseaux de plomb effectuée par la restauratrice.

2.6 Conclusion de l'étude des verres patrimoniaux

L'utilisation croisée des spectroscopies optiques et Raman permet la classification des verres et de discuter la critique d'authenticité sur des critères physico-chimiques.

La mesure des compositions chimiques des différents verres composant ce panneau indique l'utilisation de cendres, vraisemblablement de hêtre, pour obtenir les verres de ce chef-d'œuvre. Le très bon accord entre la critique effectuée par les historiennes de l'art et notre étude a été trouvé. Seuls trois verres (représentés en rouge sur la figure 2.36) ne paraissent pas d'origine.

En raison de la petite taille des verres, de l'absence de motif et de la présence d'une couche simulant l'altération des verres, il n'est pas étonnant que la critique d'authenticité qui se base sur des éléments stylistiques et d'état de surface du verre, n'ait pas relevé ces verres comme possiblement différents.



FIGURE 2.36 Panneau de la transfiguration. Les pièces grises sont celles identifiées comme bouche-trou par la critique d'authenticité et qui est confirmé par les analyses physico-chimiques réalisées. En gris avec des rayures noires les pièces qui n'ont pas été étudiées dans ce travail. En rouge les pièces qui n'avaient pas été identifiées comme bouche-trou, mais dont les analyses permettent de supposer que ces verres ont fait l'objet de restaurations plus tardives.

Une seule méthode n'est pas suffisante pour discuter l'origine des verres. C'est bien le croisement des différentes techniques, en lien avec la critique d'authenticité, qui permet de déterminer l'authenticité d'un verre. Le verre pourpre P en est un très bon exemple.

En caractérisant l'origine des couleurs par spectroscopie optique, il est possible d'en savoir plus sur la connaissance et la maîtrise des artisans verriers du Moyen-Âge. Les verriers qui ont travaillé sur le panneau de la Transfiguration ont donc coloré leur verre à l'aide de :

- **cobalt**, issu de verre romain refondu pour les verres **bleus**.
- **manganèse** pour les teintes **carnation**, **violette** et **marron**.
- **cuivre** pour les teintes **vertes**.

À l'avenir, pour des verrières plus complexes ayant subi de nombreuses restaurations, ce couplage de spectroscopie optique et Raman pourra être utilisés afin de préclasser les verres en lien avec l'authentification des historiens. Cela permettra de prévoir des analyses plus complexes à mettre en œuvre telles que les mesures de composition chimique sur AGLAE.

Néanmoins certaines de ces colorations restent mal comprises, en particulier la coloration pourpre au manganèse. Pour étudier en profondeur les colorations liées au manganèse, la suite de ce manuscrit se concentrera sur la synthèse de verres modèles au manganèse, ce qui

permettra de contrôler les différents paramètres de synthèse et de réaliser des mesures en laboratoire ou sur grands instruments (synchrotron), mesures impossibles à réaliser sur des verres patrimoniaux.

PARTIE II

SPÉCIATION DU MANGANÈSE DANS LES VERRES

Chapitre 3

Comment étudier les environnements locaux des éléments de transitions dans des matrices amorphes ? Bases théoriques et méthodes expérimentales.

Sommaire

3.1	La couleur, un lien fort entre structure et propriété : la théorie du champ de ligand	66
3.1.1	Prise en compte de la répulsion électronique : les termes spectroscopiques	67
3.1.2	Diagramme de Tanabe-Sugano et théorie du champ de ligand	68
3.1.3	Application des diagrammes de Tanabe-Sugano (TS) au Mn^{2+} en site octaédrique : exemple de la rhodochrosite	69
3.1.4	Application du TS aux basses symétries	71
3.1.5	Coefficient d'absorption molaire et règle de sélection	71
	Transfert de charge	74
3.1.5.a	Simulation et calculs multiplets en champs de ligand	74
3.1.5.b	Cas particulier du verre pour l'application de la théorie du champ de ligand	75
3.2	Méthodes spectroscopiques	75
3.2.1	Absorption optique	75
3.2.2	Fluorescence optique	77
3.2.2.a	Principe	77
3.2.2.b	Instrumentation	78
3.2.3	Spectroscopie X	79
3.2.3.a	Absorption au seuil K des métaux de transition (XAS) : transition 1s-3d	79
	Aspect théorique	79
	Acquisition et traitement des données	81
3.2.3.b	Fluorescence des rayons X (XES)	82

3.2.3.c	Plan RIXS	83
	Aspect théorique	83
	Normalisation des plans RIXS	87
3.2.3.d	Configuration instrumentale	88
	SOLEIL : ligne GALAXIE	88
	ESRF : ID20	89
3.2.3.e	Simulation des données de spectroscopie X	89
3.3	Remarque sur la forme des signaux observés en spectroscopie	90
3.4	Synthèse des techniques expérimentales	92

Cette seconde partie de thèse est consacrée à l'étude de verres modèles contenant du manganèse. L'objectif est de mieux comprendre la spéciation du manganèse dans des verres de compositions simplifiées pour tenter d'expliquer la diversité des couleurs apportées par le manganèse aux verres historiques étudiés en première partie de ce manuscrit.

Nous avons vu que la couleur est fonction du redox de l'élément multivalent mais aussi de son environnement, en particulier de sa symétrie de site. Pour étudier l'environnement local du manganèse dans des matrices vitreuses qui, par définition, n'ont pas d'ordre à longue distance¹ des méthodes spectroscopiques vont être utilisées sur des références cristallines où les environnements locaux sont bien connus. Les conclusions de cette étude seront ensuite utilisées sur les verres.

Pour cela, la vision simplifiée du champs cristallin présenté précédemment (sec 1.5) expliquant les mécanismes de coloration doit être complétée, pour donner la théorie du champs de ligand.

3.1 La couleur, un lien fort entre structure et propriété : la théorie du champ de ligand²

Le modèle du champ cristallin initialement développé par Bethe et Van Velck dans les années 30 est empirique. En effet, le paramètre d'éclatement du champ cristallin n'est pas directement relié à des paramètres structuraux comme la longueur de liaison métal-oxygène³ et doit être ajusté avec les paramètres expérimentaux. De plus ce modèle ne tient pas compte de la répulsion électrostatique entre les électrons ni de l'hybridation possible entre orbitales. Dans les années 50, avec les apports de Tanabe et Sugano, puis dans les années 1970 de Ballhausen et Jørgensen, cette théorie est affinée et devient **la théorie du champ de ligand**. Les interactions entre électrons sont prises en compte et on passe d'une vision **monoélectronique**

1. Ce qui rend impossible la détermination des environnement locaux par diffraction des rayons X.

2. Cette section présente un bref aperçu de la théorie du champ de ligand et de son application. Plus de détails sur les outils théoriques et des d'exemple d'application (notamment à la spectroscopie X) pourront être trouvés dans les ouvrages suivant : [82][83][84]

3. Cependant Burns développe l'approximation suivante $\Delta_O \propto \frac{1}{r^5}$, où r est la distance métal-ligand [22, p. 27]

à une vision **multiélectronique**.

3.1.1 Prise en compte de la répulsion électronique : les termes spectroscopiques

Considérons un atome dans un potentiel sphérique. Il y a n électrons à placer sur 5 orbitales, et chaque électron peut être de spin $+1/2$ ou $-1/2$. Ainsi il y a $\binom{10}{n}$ façon de placer les électrons sur les orbitales d [19, Chap 3]. Pour les ions d^5 qui ont 5 électrons d, comme Mn^{2+} ou Fe^{3+} , il y a 256 manières de placer les électrons sur ces couches, on parle de micro-états. Si on ne prend pas en compte la répulsion coulombienne entre électrons, tous ces états sont équivalents ; si on la considère, tous ces états ne le sont plus, il y a une **levée de dégénérescence** entre les **états multiplets**.

Ces différents états multiplets sont identifiés par des **termes spectroscopiques** de la forme :

$$^{2S+1}L_J \quad (3.1)$$

Où $2S+1$ est la multiplicité de spin (S étant la somme des nombres quantiques de spins sur chaque orbitale d). L est le moment angulaire orbital atomique, qui correspond à la dégénérescence des micro-états $L \in [S = 1, P = 2, D = 3, F = 4, G = 5, H = 6, I = 7]$. J donne le moment angulaire total, qui est lié au couplage spin-orbite. La levée de dégénérescence induite par ce couplage est de trop faible intensité pour les éléments d, nous n'en tiendrons pas compte (néanmoins il est prédominant pour les éléments f).

Les règles de Hund permettent de déterminer le niveau fondamental⁴. Par exemple, le niveau fondamental pour les éléments d^5 est ^6S . Les termes spectroscopiques des éléments d peuvent être trouvés dans l'ouvrage de Roger G. Burns [22, p. 53].

Griffith exprime l'énergie des termes spectroscopiques de l'ion libre en fonction des paramètres de Racah [86, p. 86], qui traduisent la répulsion électronique⁵. Le paramètre A ne sert qu'à déterminer la position absolue des niveaux d'énergies, il est rarement considéré. Pour des transitions entre niveaux, c'est l'écart entre deux états qui est pertinent. Nous prendrons donc pour référence l'état fondamental, fixé à zéro.

Les paramètres B et C peuvent être déterminés expérimentalement et seront souvent exprimées comme un rapport β de la valeur expérimentale et la valeur de l'ion libre⁶ $\beta = \frac{B}{B_0} = \frac{C}{C_0}$. Ce rapport, appelé **rapport néphélauxétique**, traduit le caractère **iono-covalent** de la liaison. Si $\beta = 1$, la répartition des électrons est identique à l'ion libre, la liaison est purement

4. voir [85, section 4]. En résumé, il faut maximiser le terme S , c'est-à-dire minimiser la création de paires d'électrons (spin up/down), puis conserver l'état avec le terme L le plus grand, soit le niveau le plus dégénéré

5. Ces paramètres de Racah sont eux-mêmes une combinaison linéaire des intégrales de Slater-Condon (voir [86, p. 83]). Ces paramètres sont au nombre de 3 : A , B , C .

6. ces valeurs pour l'ion libre sont déterminées via les méthodes Hartree-Fock comme proposées par R. Cowan [87].

ionique. Si $\beta = 0$ il n'y a aucune répulsion électronique, les électrons sont entièrement délocalisés sous la forme d'une liaison covalente. Expérimentalement ce paramètre varie entre 0,6 et 0,8.

3.1.2 Diagramme de Tanabe-Sugano et théorie du champ de ligand

Il convient maintenant de prendre en compte les deux effets, l'éclatement des orbitales dû au champ de ligand ainsi que celui lié à la répulsion électronique. C'est le travail réalisé par Tanabe et Sugano dans les années 1960 [88], pour les complexes octaédriques. Prenons un ion d^5 et le diagramme correspondant (fig 3.1).

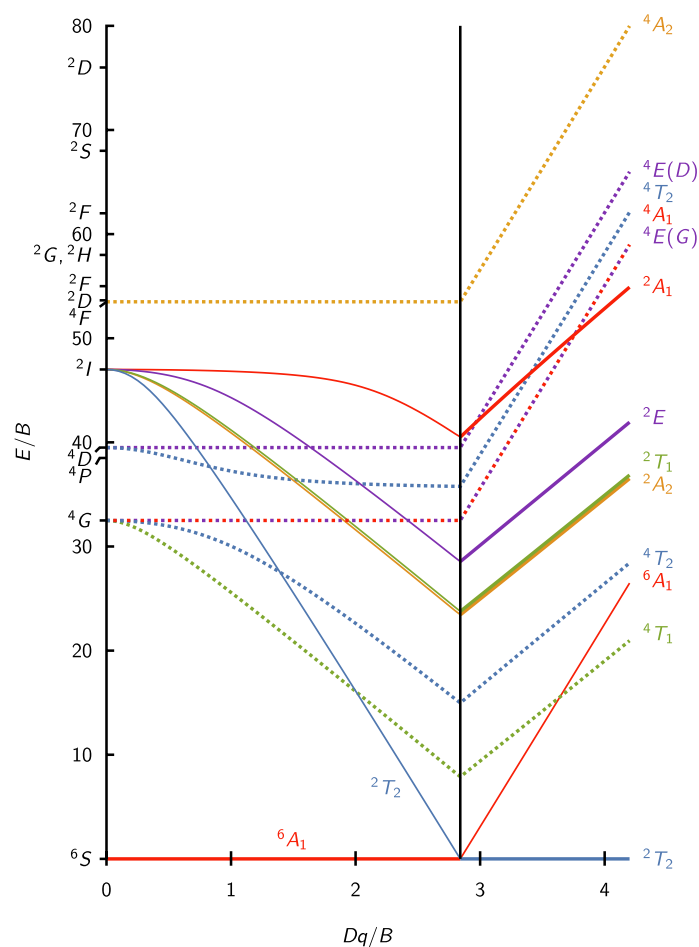


FIGURE 3.1 Diagramme simplifié de Tanabe-Sugano pour un élément d^5 avec un rapport $C=4,5B$ [89]

Un diagramme de Tanabe-Sugano représente l'énergie de la transition rapportée au paramètre B , en fonction de la force du champ de ligand (Dq) rapportée au paramètre B ⁷. Plus la force de champ augmente, plus la levée de dégénérescence entre les niveaux multiplets est grande. Cependant certains niveaux sont insensibles au champ de ligand : on parle de transitions indépendantes du champ de ligand. Ces niveaux, formant des lignes horizontales

7. Pour calculer ce diagramme, le paramètre C est usuellement fixé à un multiple du paramètre B .

dans le TS, ne sont fonction que des paramètres de Racah. C'est les cas de la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E(G)$.

Les niveaux éclatés sont représentés avec les lettres A, E, T notées en majuscule. Par convention les niveaux multiples sont notés en capitales, tandis que les niveaux de la vision monoélectronique se notent en minuscule. La dégénérescence est la même que leurs équivalents minuscules (un niveau T est dégénéré 3 fois...). Lorsque le niveau est noté sous la forme $S+1X(L)$ le L indique le niveau multiplet d'origine, ce qui permet de discriminer deux états E de même multiplicité de spin.

Pour $\Delta/B = 2,8$ on observe une transition champ fort/champ faible, c'est-à-dire que l'énergie de champ devient supérieure à l'énergie d'appariement des électrons (voir figure 3.2). Pour les éléments qui nous intéressent (première ligne des éléments de transition du tableau périodique) et dans les silicates, nous serons toujours en champ faible.

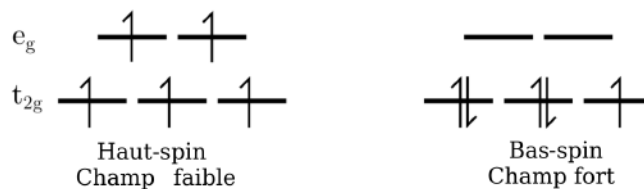


FIGURE 3.2 Configuration haut-spin / bas-spin pour un complexe d^5 , adapté de [12]

La force de ces diagrammes de Tanabe et Sugano (appelés par la suite TS) est d'être universels pour les différents ions considérés. Dans le cas des hautes symétries non octaédriques (Td, dodécaèdre, cubique), pour un élément avec n électrons d, le diagramme correspondant est le diagramme de TS d(10-n) en champ octaédrique [22, p. 61].

Ainsi dans cette approche, les transitions observées sont des **transitions** non pas entre niveaux d'énergie, mais entre différentes **configurations électroniques** de même énergie.

Des programmes implémentés dans différents langages (matlab[90], java[91], python[92]) permettent de générer ces diagrammes en utilisant le formalisme développé par Tanabe et Sugano. Dans la suite nous utiliserons celui développé en python par Anselm et qui permet de générer ces diagrammes en fonction des paramètres de Racah (ou directement des intégrales de Slater), ainsi que de tracer des diagrammes qui ne se rapportent pas au paramètre B.

3.1.3 Application des diagrammes de Tanabe-Sugano (TS) au Mn^{2+} en site octaédrique : exemple de la rhodochrosite

Pour mieux comprendre ce que représentent ces diagrammes, prenons un exemple. Les transitions d-d existent dans les verres, mais aussi dans les cristaux/minéraux. L'arrangement atomique au sein d'un cristal étant bien défini, nous utiliserons des cristaux comme composé

de référence pour mieux comprendre l'impact de la structure local de l'élément 3D sur ses propriétés et donc sur sa coloration. La rhodochrosite est un carbonate de manganèse +II de couleur rouge/rose et de formule MnCO_3 . Dans ce cristal, l'ion manganèse est en site octaédrique, Hålenius et al.[93] ont déterminé les paramètres suivants pour ce cristal : $B = 660 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3588 \text{ cm}^{-1}$, $Dq = 879 \text{ cm}^{-1}$. En calculant le diagramme de TS et en plaçant le spectre optique de façon appropriée, il est possible de visualiser facilement les transitions mises en jeu (fig. 3.3).

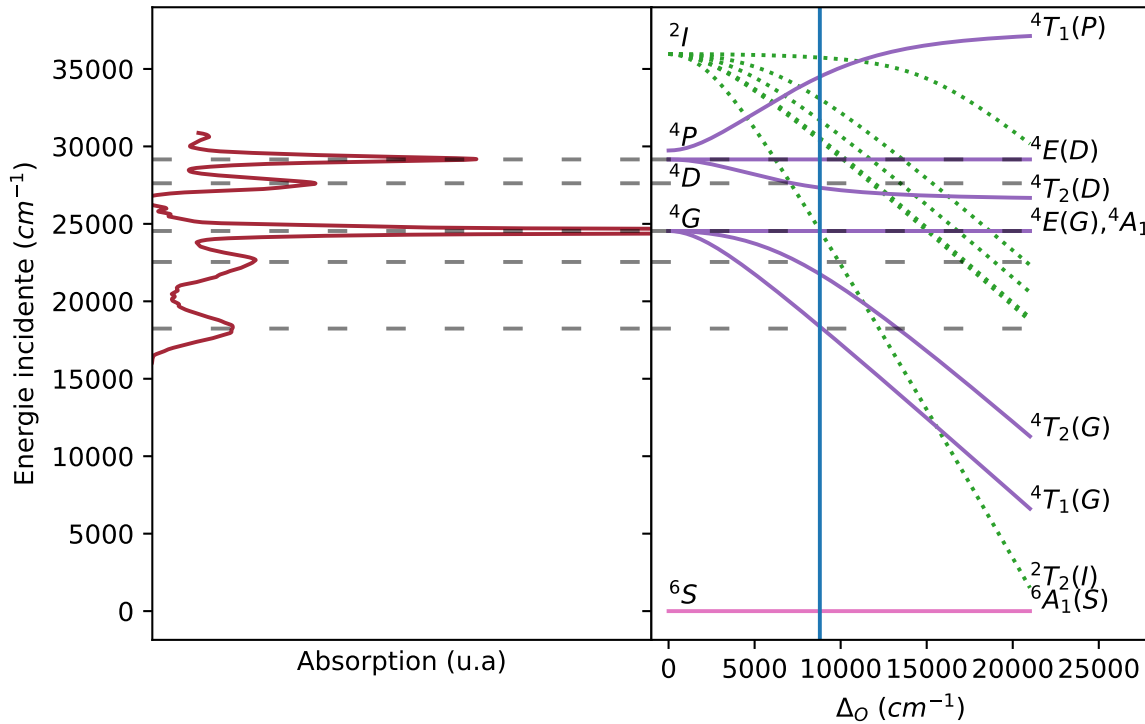


FIGURE 3.3 Gauche : spectre optique de la rhodochrosite d'après [93]. Droite : diagramme de TS partiel calculé pour $B=660 \text{ cm}^{-1}$, $C=3588 \text{ cm}^{-1}$. La ligne bleue verticale indique la position du Δ_O pour la rhodochrosite et la couleur des lignes indique leur multiplicité de spin. Pour faciliter la lecture, le nom des transitions dont la multiplicité de spin est 2 n'est pas affiché et les états dont l'énergie est supérieure à $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ ne sont pas affichés. Les lignes pointillées indiquent la position énergétique des transitions.

Chaque transition optique s'effectue à une énergie qui correspond à l'écart énergétique entre le niveau fondamental ${}^6A_1$ et un niveau excité, par exemple le niveau ${}^4E(D)$ pour la bande de plus forte énergie, qui correspond à une transition indépendante du champ. En prolongeant l'énergie de la transition sur le TS il est facile de déterminer la valeur du champ de ligand, noté Δ_O ou $10D_q$.

Nous pourrions mener un raisonnement similaire sur le manganèse dans une autre valence, par exemple le Mn^{3+} . Cependant un problème se présente : le manganèse trivalent n'existe pas dans une géométrie de site de haute symétrie, du fait de l'effet Jahn-Teller. Cet effet sera discuté dans la section 4.3.

3.1.4 Application du TS aux basses symétries

Il apparaît que le terme Δ_O ne suffit plus à décrire l'éclatement des orbitales lié au champ de ligand qui ne se scinde plus simplement en deux groupes (fig. 1.10). Pour les groupes de plus basses symétries, il faut des paramètres supplémentaires.

Pour décrire cette levée de dégénérescence, plusieurs paramètres interviennent en fonction de la géométrie de polyèdre de coordination du cation. Ils sont regroupés dans le tableau 3.1.

Géométrie	Paramètre du champ de ligand
O_h T_d	Dq
D_{4h} C_{4v}	Dq Dt Ds
C_{3v}	Dq D_μ D_v
D_{3h}	D_μ D_v

TABLEAU 3.1 Paramétrisation du champ de ligand en fonction de la symétrie de site.

Toujours en prenant en compte les états multiplets, König et Kremer [94] calculent l'équivalent des diagrammes TS pour des géométries tétraogonales⁸ (D_{4h} , C_{4v}), trigonales (C_{3v} , D_{3h}) et cylindriques. Les diagrammes sont plus complexes, ils ne sont plus rapportés au paramètre B et chaque géométrie nécessite plusieurs diagrammes pour prendre en compte les différents paramètres. Les différents groupes de symétrie sont représentés en figure 3.4.

3.1.5 Coefficient d'absorption molaire et règle de sélection

Jusqu'à maintenant, nous n'avons discuté principalement que de la position des bandes d'absorption. Cependant, pour l'étude des couleurs, l'intensité de l'absorption est aussi fondamentale que la connaissance de la partie du spectre électromagnétique qui est absorbée.

Lors d'une transition électronique qui fait passer un électron d'un état initial $|i\rangle$ dans un état final $|f\rangle$, l'intensité d'absorption est reliée à la probabilité que cette transition électronique s'effectue. La règle d'or de Fermi nous donne cette probabilité [19, eq 3.3] :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\omega \sum_{i,f} \frac{1}{d_i} |\langle f | \hat{O} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.2)$$

8. Pour ces deux géométries D_{4h} , C_{4v} les paramètres de champs cristallins sont identique, mais la perte du centre de symétrie du groupe C_{4v} permet l'hybridation p-d, des paramètres d'hybridation sont alors à prendre en compte si l'on souhaite déterminer la section efficace d'absorption.

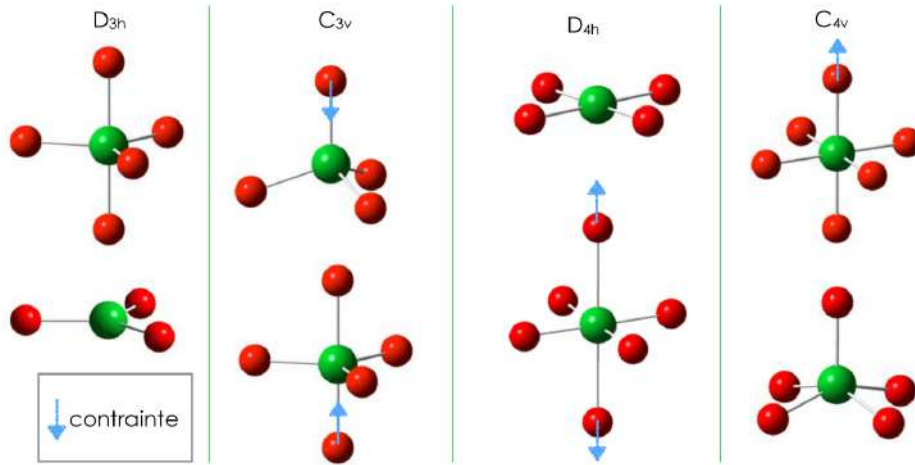


FIGURE 3.4 Groupe ponctuel de symétrie en fonction des arrangements atomiques, reproduit de [19, p. 237]. Les flèches bleues représentent le déplacement atomique responsable de la baisse de symétrie.

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, $\alpha = e/4\pi\epsilon_0\hbar$ la constante de structure fine et d_i la dégénérescence de l'état $|i\rangle$. La fonction de Dirac assure la conservation de l'énergie. $\hat{O}$ est l'opérateur de transition.

Cette formule est applicable, quelle que soit la transition considérée. Les transitions optiques se calculent via l'application de l'opérateur dipolaire électrique. Cette section efficace σ est directement proportionnelle à ϵ , le coefficient d'absorption molaire.

L'expression de cette section efficace dans le cadre des multiplets pour un opérateur dipolaire électrique est complexe, mais bien connue (voir [84, p. 30],[23, chap 3],[95, p. 36],[96, sec. 3.2]).

Voici l'idée générale de la méthode. Les états multiplets solutions de l'équation de Schrödinger pour l'état initial puis final (les états propres) sont déterminés avec un Hamiltonien prenant, notamment, en compte la répulsion électronique et l'effet du champ du ligand. Les solutions ainsi obtenues sont diagonalisées et injectées dans la formule 3.2 sous forme matricielle. Le théorème de Wigner-Eckart est ensuite utilisé pour exprimer les éléments de matrice comme le produit d'une partie angulaire (qui se présente sous la forme d'un symbole $3j$) et d'une partie radiale. L'utilisation de ce théorème implique d'exprimer les éléments de matrice dans le groupe ponctuel de l'atome absorbant et non en symétrie sphérique. Cela est fait via l'utilisation du théorème de subduction. Pour chaque groupe ponctuel, une subduction adéquate doit être trouvée.

L'expression en partie angulaire et radiale de la section efficace nous est utile, car le symbole $3j$ n'est non nul que si certaines conditions sont vérifiées. Celle qui nous intéresse est la suivante :

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.3)$$

En considérant un couplage spin orbite faible on sait que $J = S + L$ [95, p. 31] Ce qui nous amène aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta L = \pm 1 \text{ et } \Delta S = 0 \quad (3.4)$$

Dans la vision monoélectronique, la règle de Laporte $\Delta l \pm 1$ est bien connue. Elle indique que les transitions entre orbitales de même symétrie sont interdites. Ce qui est le cas des transitions d-d.

De plus, la multiplicité de spin entre l'état initial et l'état final ne doivent pas changer. Concrètement, lors d'une transition optique, on ne peut pas retourner un spin (changement de signe de s).

Ainsi les **transitions électroniques** dans la gamme du visible entre niveaux d sont donc des **transitions interdites** de Laporte.

Si nous les observons, c'est qu'il y a des manières de relaxer ce phénomène [22, p. 67] :

1. le site n'a pas de centre de symétrie (typiquement en symétrie tétraédrique), les orbitales d peuvent s'hybrider avec les orbitales p du ligand, donnant un caractère p aux orbitales d. On parlera de règle de Laporte relaxée⁹.
2. si le site a un centre de symétrie (typiquement en symétrie octaédrique), alors la présence d'un couplage vibronique¹⁰ abaissant temporairement la symétrie du site va permettre d'observer une transition. La nécessité d'avoir une vibration du réseau conjointement à l'arrivée d'un photon rend ce phénomène peu probable, donc moins intense.

Les transitions entre **niveaux de multiplicité de spin différents** sont aussi **interdites**. En observant le digramme de TS des éléments d^5 on se rend compte que seul l'état fondamental est de multiplicité 6¹¹, les transitions électroniques pour les éléments d^5 sont alors interdites par la règle de Laporte et interdites de spin, donc très peu probables, donc très peu intenses. Le fait de mesurer un spectre pour la rhodochrosite (fig. 3.3) ou pour le Fe^{3+} dans les verres (fig. 1.8) nous indique qu'un effet permet de relaxer cette règle. En effet un couplage spin-orbite a lieu et les multiplicités de spins ne sont plus exactement celles représentées sur le diagramme de Tanabe-Sugano¹².

9. Cela se comprend à l'aide de la théorie des groupes : dans un groupe non centrosymétrique, il existe une représentation irréductible commune entre les orbitales p et d et donc une interaction possible.

10. Une vision plus fine du couplage vibronique en termes de théorie des groupes peut être consulté sur *LibreTexts* [97].

11. En effet il n'existe qu'une seule manière de satisfaire les règles de Hund, tous les électrons occupent une orbitale d dans le même état de spin.

12. Il est d'ailleurs possible de calculer l'équivalent de digramme de TS en prenant en compte ce couplage, voir [94], [98, p. 12], ce qui induit une faible levée de dégénérescence des états multiplets.

Si l'on regarde de nouveau la figure 1.8, on observe une bande d'absorption intense dans le proche infrarouge qui correspond au fer divalent. C'est un élément d^6 , ainsi ses transitions sont interdites de Laporte, mais autorisées de spin, ce qui explique cette bande intense alors que le Fe^{2+} représente moins de 30% du fer total [19, p. 34]. L'absorption dans le jaune est liée au Fe^{3+} qui représente donc 70% du fer total dans le verre, mais dont l'absorption est bien plus faible, car c'est un élément d^5 et que toutes les transitions possibles sont interdites de spin.

Transfert de charge Pour rappel, on observe souvent une forte absorption qui prend place dans l'UV (dans le cas des verres contenant du fer, une partie se superpose à l'absorption du Fe^{3+}) qui est liée à une transition électronique entre une orbitale p de l'oxygène et d du fer. Cette transition est donc autorisée de Laporte ainsi que de spin, cela explique sa forte intensité. On parle alors de transfert de charge ligand métal.

Nous pouvons évoquer un autre type de transfert de charge et qui peut être rencontré dans les verres : les transferts de charge d'intervalence. Lorsque deux ions du même atome, mais de valence différente sont assez proches (particulièrement en cas de partage de face ou d'arête du polyèdre de coordination) il peut y avoir un transfert d'électron entre les deux ions. Pour plus d'informations sur les transferts de charge, le lecteur pourra se référer au chapitre *Colors in Glasses* de De Ligny et Möncke [27] ainsi que l'ouvrage de R. Burns [22].

Le tableau 3.2 synthétise les ordres de grandeur auxquels on s'attend pour les transitions optiques en fonction des différentes considérations évoquées plus haut.

Transitions	Ordre de grandeur de ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
d-d interdite de spin	0.1-1
d-d autorisée de spin, relaxée de Laporte par couplage vibronique (complexe centrosymétrique)	10
d-d- autorisée de spin, relaxée de Laporte par hybridation p-d (non centro-symétrique)	100
Transfert de charge	>1000

TABLEAU 3.2 Ordre de grandeur du coefficient d'absorption molaire (ϵ) en fonction de la transition considérée

3.1.5.a Simulation et calculs multiplets en champs de ligand

Le formalisme de la théorie des multiplets appliqué au champ de ligand rend possible l'utilisation de logiciels de simulation pour calculer des spectres d'absorption ou d'émission. Si cela se fait depuis de nombreuses années pour les rayons X¹³, il est assez difficile de

13. Notamment avec le logiciel Quanty [99] et le logiciel CRIPSY[100], qui lui ajoute une interface graphique, mais qui est plus limité

l'implémenter pour la simulation de spectres optiques. Des calculs réalisés à l'aide de Quanty, un logiciel de calcul multiplet, ont été réalisés par Vincent Vercamer. En développant le bon formalisme et en utilisant astucieusement les hybridations entre orbitales p et d, il a réussi à simuler avec succès l'absorption optique (ainsi que l'absorption X) pour le fer divalent et trivalent dans de nombreuses géométries[101]. Plus récemment, Dune André[98] s'est intéressée à la simulation de spectres d'absorption optique de Ni^{2+} et de Mn^{2+} , bien que les résultats sur le manganèse soient moins concluants, reproduisant moins fidèlement les intensités relatives observées expérimentalement. La force de ces calculs est de permettre le calcul des intensités absolues des spectres et pas uniquement la position en énergie des transitions.

3.1.5.b Cas particulier du verre pour l'application de la théorie du champ de ligand

Toutes les considérations sur la théorie du champ de ligand et des états multiplets s'appliquent directement au verre. Cependant, les verres sont des matériaux **désordonnés**. Il est alors hasardeux de parler d'un site de symétrie bien déterminée dans un matériau vitreux. Il est plus exact de parler **de distribution de symétrie autour d'une symétrie moyenne**. Cela implique un élargissement des bandes d'absorption¹⁴ par rapport aux cristaux et d'autant plus que les transitions sont dépendantes du champ de ligand (pente dans le diagramme TS). Dans ce cas une petite variation d'environnement local implique un fort écart des énergies d'absorption, c'est ce qui est attendu pour les éléments d^4 , et donc le manganèse trivalent dans les verres.

L'autre différence importante avec les cristaux/minéraux est la prévalence **de géométries distordues**. Cela a été montré, par exemple, pour le fer [19] que l'on trouve en coordinence 4, 5 et 6 pour les deux valences. La présence de la coordinence 5 a aussi été montrée sur d'autres éléments de transition insérés dans une matrice vitreuse comme le nickel ou le cobalt. Galois et Calas trouvent ainsi une coordinence 5 très majoritaire pour le nickel dans un silicate vitreux [102].

3.2 Méthodes spectroscopiques

3.2.1 Absorption optique

Les mesures d'absorption optique en laboratoire sont réalisées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR comprenant :

- deux lampes : deutérium pour la gamme 200-380nm, tungstène-halogène pour la gamme 380-2500nm.

14. Dans le cas d'une transition dépendant du champ cristallin.

- un monochromateur, placé avant l'échantillon, permettant la discrimination en longueur d'onde.
- une série de filtres coupant les dispersions d'ordre supérieur à 1 du réseau.
- deux voies de mesure, une voie pour le signal de référence (permettant de corriger le signal lié à l'intensité de la lampe) et une voie échantillon.
- deux détecteurs : un photomultiplicateur pour la gamme 200-861nm et un détecteur InGaAs pour la gamme 861-2500nm.

Avant chaque série de mesure, une mesure de transmission de référence sans échantillon (T_{blanc}) est réalisée afin de prendre en compte la différence de chemin optique entre les deux voies.

L'absorption se déduit alors via $A_{ech} = -\log\left(\frac{T_{ech}}{T_{blanc}}\right)$.

Plusieurs artefacts peuvent apparaître sur les spectres du fait des différents éléments optiques du montage. Par ordre d'importance ces artefacts apparaissent autour des longueurs d'onde suivantes :

- 860 nm (11 615 cm^{-1}), il y a un décalage en absorbance entre le signal des deux détecteurs. Cet effet, lié au changement de détecteur, est corrigé en raccordant les deux parties de la même manière que pour le montage portable : en ajustant un polynôme d'ordre 1 à 3 de part et d'autre du saut ($\pm 3\,000\text{ cm}^{-1}$) et en rehaussant la partie NIR de la différence d'absorbance entre les deux ajustements à 860 nm.

Lorsque le signal est peu intense (forte absorption, échantillon non plan) une gamme de 500 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} de part et d'autre du saut est altérée et ne peut être interprétée en raison de la limite de détection des capteurs. Dans ce cas, le rehaussement se fait de la même manière, mais la zone altérée est supprimée puis reconstruite par interpolation polynomiale (d'ordre 5 généralement).

- 380 nm (26 470 cm^{-1}), du fait de la présence d'un filtre. Ce point alors est supprimé, la partie UV est remise au même niveau d'absorption que la partie visible en ajustant (polynôme d'ordre 2 ou 3) une gamme de 4 000 cm^{-1} autour du saut et en soustrayant la différence à 378 nm.
- 320 nm (31 280 cm^{-1}), lié au changement de lampe. La zone 31 280-31 620 cm^{-1} est alors supprimée (3 points). Un polynôme (ordre 2 ou 3) est ajusté et la hauteur du saut déterminée à 31 280 cm^{-1} est soustraite de la partie du spectre située la plus dans la zone UV (supérieur à 31 280 cm^{-1}).

Un code en langage python permettant ces corrections a été écrit dans le cadre de cette thèse. La figure 3.5 présente un exemple de correction sur un verre potassique contenant 0,2%mol de manganèse (KMnO_4).

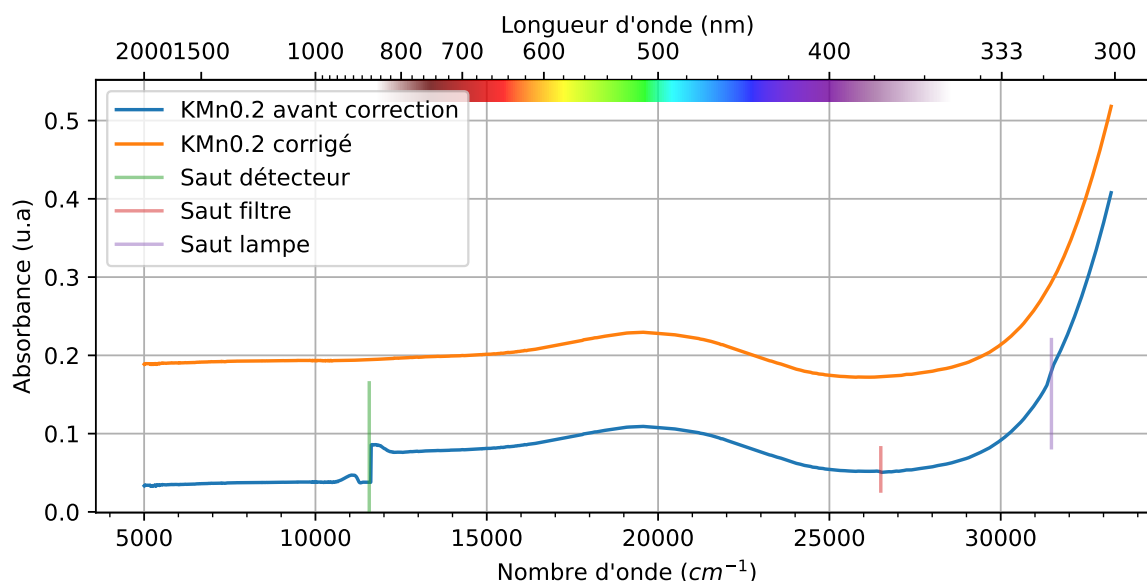


FIGURE 3.5 Correction d'un spectre optique acquis sur le spectromètre Lambda 1050 de Perkin-Elmer. Les courbes ont été décalées en absorbance pour faciliter la visualisation.

La mesure sur poudre est effectuée sur le même appareil avec un accessoire "Praying Mantis" [24, p. 61]. Le signal de référence s'obtient sur une poudre blanche de BaSO₄. Les spectres de réflectance diffuse (R) sont convertis en spectres d'absorption via l'approximation de Kubelka-Munk (parfois appelée fonction de rémission) :

$$A = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.5)$$



Les spectres obtenus avec l'approximation de Kubelka-Munk ne peuvent pas être utilisés pour déterminer un coefficient d'absorption molaire. En réflectance diffuse, la profondeur sondée de l'échantillon n'est pas aisément quantifiable. Néanmoins, les intensités relatives obtenues sont proches de celles attendues pour le spectre équivalent en transmission.

3.2.2 Fluorescence optique

Les mesures de fluorescence optique ont été réalisées à Bordeaux à l'ICMCB avec l'aide de Thierry Cardinal et Véronique Jubbera.

3.2.2.a Principe

Lors d'un phénomène d'absorption, le photon se retrouve dans un état excité (état multiplet dans le cadre des éléments d). Deux voies de désexcitation existent, celle non radiative qui consiste à "descendre" les niveaux vibrationnels (en rouge, fig. 3.6) et celle radiative où un photon est émis (en vert, fig 3.6).

En spectroscopie de fluorescence, on observera toujours la désexcitation radiative du niveau électronique de plus faible énergie vers le niveau fondamental. Si l'excitation a lieu sur un niveau de plus forte énergie, alors une ou plusieurs transitions non radiatives auront lieu jusqu'au niveau électronique de plus faible énergie.

La désexcitation du niveau électronique excité vers le niveau fondamental se fait rarement dans l'état vibrationnel le plus faible, cela cause un décalage vers les plus faibles énergies du photon émis, c'est le **décalage de Stokes**.

Pour le manganèse, seul le Mn^{2+} possède un signal de fluorescence¹⁵.

Cette technique permet d'obtenir deux types de spectres :

1. Des spectres **d'émission**, c'est-à-dire des spectres pour lesquels la longueur d'onde excitatrice est fixe et les longueurs d'onde émises sont mesurées. Le signal ainsi obtenu correspond à l'émission de toutes les espèces absorbantes à ces longueurs d'onde.
2. Des spectres **d'excitation**. Dans ces spectres, une seule longueur d'onde émise est mesurée, tandis que la longueur d'onde d'excitation est balayée. Si une seule espèce émet à la longueur d'onde étudiée, ces spectres permettent de déterminer le **spectre d'absorption optique sélectif** de l'espèce.

3.2.2.b Instrumentation

La majorité des spectres sont obtenus sur un appareil Horiba Fluorolog®-3 comprenant un double monochromateur permettant de sélectionner la longueur d'onde excitatrice, et un double monochromateur pour mesurer le spectre d'émission.

Lorsque la gamme de mesure est susceptible de faire apparaître des ordres de diffraction supérieurs à 1 du réseau, un filtre est placé pour supprimer ces ordres supérieurs.

Par exemple, pour un spectre d'émission excité à 380 nm, le réseau transmettra à l'ordre 1 la longueur d'onde de 380 nm et à l'ordre 2 une longueur d'onde de 760 nm. Un filtre coupant

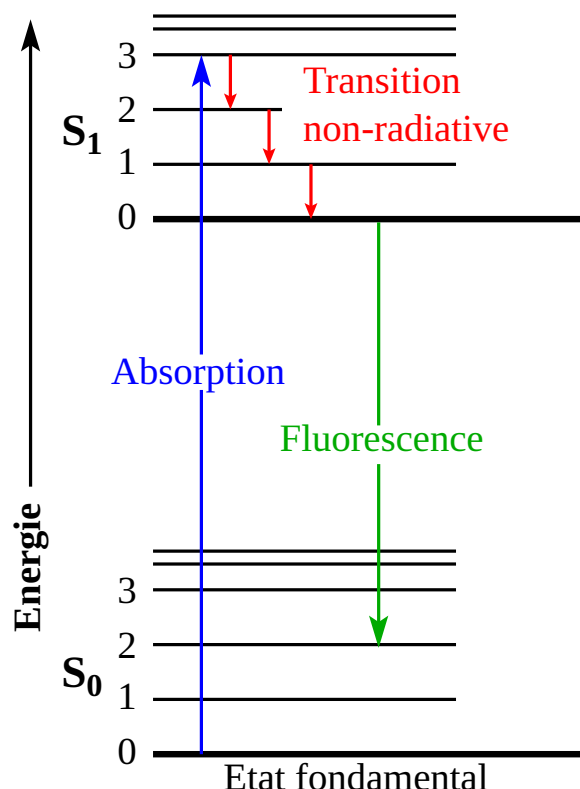


FIGURE 3.6 Principe de la spectroscopie de fluorescence optique, adapté de [103], les termes en gras indiquent les niveaux électroniques, les chiffres les niveaux vibrationnels

15. En toute rigueur il s'agit d'un signal de phosphorescence, car il y a changement de l'état de spin entre l'état excité et l'état fondamental

toutes les longueurs d'onde supérieures à 500 nm sera alors placé avant l'échantillon.

Les spectres sont corrigés de la variation d'intensité de la lampe, de la transmission des monochromateurs et de la réponse du photomultiplicateur directement sur le programme d'acquisition.

Notons que cette correction tend à déformer les spectres dans les zones de faible efficacité du photomultiplicateur, on parlera de surcorrection. De plus, la présence de fuite de lumière peut déformer les spectres peu intenses. Dans ces cas, une ligne de base est retirée, sous la forme d'une fonction affine (ou d'une spline cubique).

Un spectromètre de fluorescence Edimbourg FLS1000 a été utilisé pour l'obtention de plans 2D de fluorescence avec un traitement similaire.

Toutes les mesures sont réalisées sur poudre en "front face", avec un très faible angle par rapport au faisceau incident¹⁶.

L'absence de pollution pouvant fluorescer (notamment du papier) est vérifiée sous lampe UV avant les mesures.

3.2.3 Spectroscopie X¹⁷

Pour comprendre la méthode de diffusion inélastique résonante des rayons X, abrégé en RIXS¹⁸ utilisée ici, il est utile d'introduire l'absorption des rayons X ainsi que la fluorescence des rayons X.

3.2.3.a Absorption au seuil K des métaux de transition (XAS) : transition 1s-3d

Aspect théorique La spectroscopie d'absorption X au seuil K (appelée XAS, X-ray Absorption Spectroscopy dans la littérature anglophone) consiste à générer un trou de cœur en promouvant un électron du niveau 1s vers les niveaux non pleins du matériau¹⁹ souvent dénommé continuum, formé à partir des orbitales 4p dans le cas des premières séries des métaux de transition.

La transition 1s → 4p est dipolaire électrique, elle est donc permise par les règles de sélection, l'absorption des rayons X est alors très intense. Il est possible de diviser arbitrairement

16. Contrairement aux mesures sur liquide qui se font généralement avec un angle de 90° par rapport à l'excitation.

17. Le lecteur souhaitant plus de détails sur les possibilités de la spectroscopie X pourra se référer à la review de Henderson et al. [104] sur le XANES pour différents seuils des éléments rencontrés en science de la terre et transposables aux verres, à l'ouvrage *XAFS for Everyone*[105] très complet pour les débutants d'un point de vue pratique (mais sans discussion du formalisme du champ de ligand), ainsi qu'à l'article de De Groot et al.[106] qui traite principalement du XANES au seuil K des métaux de transitions.

18. Résonnant Inélastique X-ray scattering

19. Au contraire du XPS (X-ray photoelectron spectrometry) qui ionise l'atome en éjectant l'électron en dehors du matériau[104, p. 77].

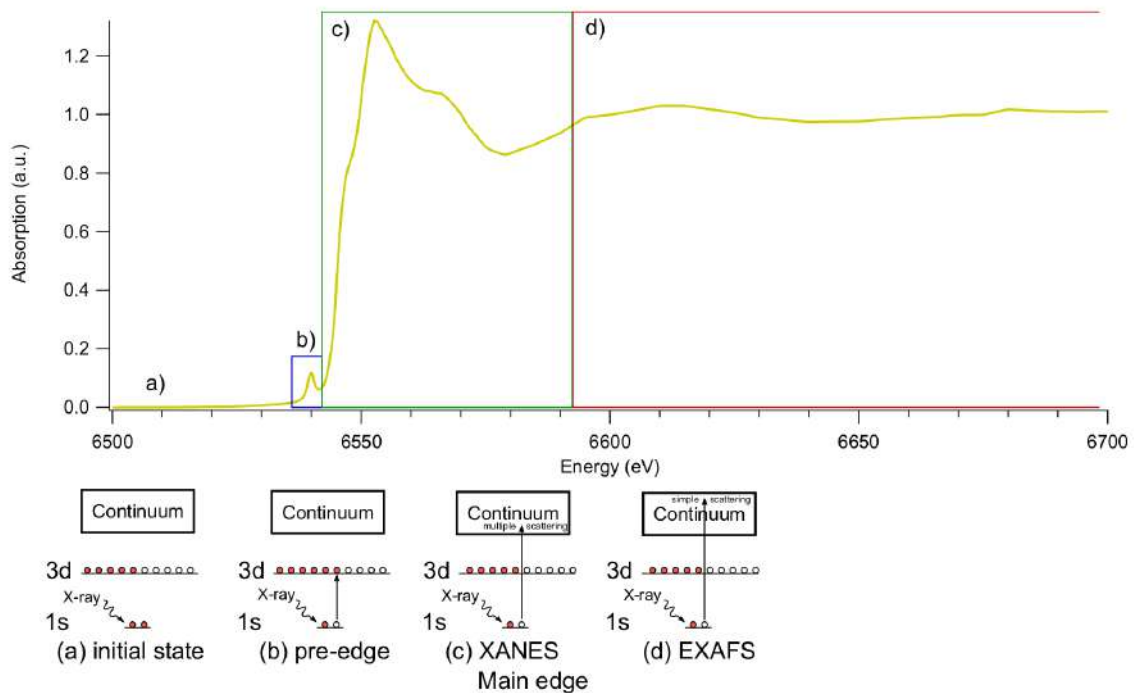


FIGURE 3.7 Exemple de spectre XAS d'un verre contenant du manganèse, au seuil K du manganèse. Les transitions représentées sont celles dans une vision monoélectronique. Reproduit de [12, p. 52]

cette absorption en deux parties. La première est nommée **XANES** (X-ray Absorption Near-Edge Structure) et correspond à une gamme en énergie allant jusqu'à 100 eV après le seuil (encart c, fig 3.7). La structuration de ce seuil est liée à l'excitation de l'électron $1s \rightarrow 4p$, puis dans la structure de bande du matériau ($1s \rightarrow$ **bande de conduction**). Les variations d'intensité dans cette zone peuvent être interprétées en termes de **diffusion multiple du photoélectron**.

La seconde partie nommée **EXAFS** (Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure) qui s'étend à plusieurs centaines d'eV après le seuil (encart d, fig 3.7) peut s'interpréter comme la **diffusion simple** du photoélectron par les nuages électroniques des atomes voisins. Après traitement approprié, l'EXAFS permet de remonter à la sphère de coordination (distance et nature des voisins) de l'atome absorbeur. Les spectres n'ayant pas été acquis dans cette gamme d'énergie, la partie EXAFS ne sera pas discutée dans ce travail.

Pour les métaux de transitions, le spectre XAS au seuil K fait aussi apparaître une signature plus faible avant la transition $1s \rightarrow 4p$. Cette région dénommée **pré-seuil** (encart b), fig 3.7) est liée à la présence de transition $1s \rightarrow 3d$. Pour un atome en géométrie centrosymétrique, sans hybridation entre les orbitales p et d, cette transition est quadripolaire et est de très faible intensité. Elle est observée du fait de la forte densité d'état des niveaux 3d [104, p.83]. De la même manière qu'en spectroscopie optique, lorsque la symétrie permet l'hybridation entre les orbitales p et d, l'intensité de ce pré seuil sera **plus forte** que dans le cas **non centrosymétrique**.

Dans une vision mono-électronique [107, p. 724], il est possible de simuler les spectres XANES via des méthodes *ab-initio*²⁰.

Ces calculs permettent de reproduire dans une moindre mesure le pré-seuil [108] car l'interaction entre les niveaux 1s et 3d est très faible et les effets multiplets peuvent être négligés en première approximation. Néanmoins, les calculs multiplets permettent de mieux rendre compte de la structure du pré seuil et les paramètres du champ de ligand peuvent être extraient des spectres optiques.

C'est donc cette approche multiélectronique qui sera utilisée par la suite pour modéliser et interpréter les transitions $1s \rightarrow 3d$.

L'influence du trou de coeur de la couche 1s étant **négligeable** sur les états multiplets, il est possible d'interpréter les transitions observées dans le pré seuil d'un élément d^n à l'aide des **notations multiplets** d^{n+1} pour prendre en compte l'électron supplémentaire[109].

Par exemple, dans le cas du manganèse +II en environnement octaédrique, qui est un élément d^5 ²¹, deux transitions sont alors attendues (Ground state (Gs) $\rightarrow {}^5T_2$ et Gs $\rightarrow {}^5E$).

De la même manière pour le manganèse +III en site octaédrique, les transitions suivantes sont attendues : Gs $\rightarrow {}^6A_{1g}(G)$, Gs $\rightarrow {}^4T_1(G)$, Gs $\rightarrow {}^4T_2(G)$, GS $\rightarrow {}^4E(G)$, ${}^4A_1$, GS $\rightarrow {}^4T_2(D)$, GS $\rightarrow {}^4E(D)$, GS $\rightarrow {}^4A_2(D)$.

Cette approche ne peut plus être utilisée pour l'interprétation des seuils L et M où l'influence du trou de cœur ne peut plus être négligé²².

Acquisition et traitement des données Il existe deux méthodes pour acquérir un spectre XAS au seuil K :

1. la mesure directe de la transmission en faisant le rapport de l'intensité incidente et transmise, de la même manière que l'absorption optique.
2. la mesure indirecte, par fluorescence X ou électronique. Les plans RIXS se mesurant en fluorescence, les spectres au seuil K en seront déduits (voir section RIXS pour la méthodologie).

Les spectres ont été mesurés sur deux lignes (ID20 à l'ESRF, et GALAXIE à Soleil) avec des géométries Von Hamos donnant accès à l'intégralité du spectre de fluorescence ($K\alpha$ sur GALAXIE et $K\beta$ sur ID20, voir ci-dessous pour les détails expérimentaux), et donc au rendement total de fluorescence (TFY).

Dans l'hypothèse d'un échantillon dilué, la TFY est proportionnelle au spectre d'absorption. Quand l'échantillon est plus concentré en élément étudié ($> 1\%wt$), des phénomènes d'auto

20. Aussi appelé first-principe calculation dans la littérature anglophone

21. il faut regarder les niveaux énergétiques dans le diagramme de Tanabe-Sugano d'un élément d^6 .

22. Il faudrait recalculer les états multiplets en prenant en compte les électrons des niveaux p ce qui donnerait des diagrammes très chargés.

absorption surviennent. Ils réduisent l'intensité des premières oscillations XANES [19, p. 41] et peuvent intensifier artificiellement la hauteur du pré seuil après normalisation.

Les données de pré seuil sont extraites en ajustant une ligne de base sous la forme de la somme d'une fonction affine et d'une lorentzienne sur le logiciel fityk (fig. 3.8).

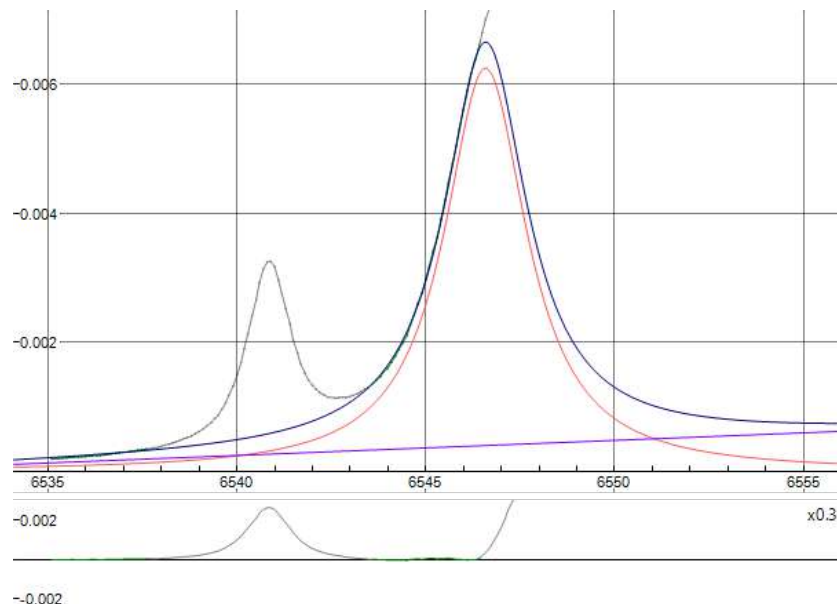


FIGURE 3.8 Exemple d'extraction de pré-seuil sur un spectre au seuil K du manganèse pour la galaxite. Ajustement d'une fonction affine (en violet) et d'une fonction lorentzienne (rouge) sur le début du seuil, la somme des deux fonctions est représenté en bleu. Seul les points verts sont ajustés, le sous-graphique correspond au résidu de l'ajustement.

3.2.3.b Fluorescence des rayons X (XES)

Un spectre de fluorescence ou d'émission des rayons X (XES dans la littérature anglophone pour X-Ray Emission spectroscopy) est obtenu lorsqu'un trou de cœur est présent, typiquement après l'excitation au seuil K d'un élément. Ce trou est comblé par un électron d'un niveau supérieur, 2p dans le cas d'un spectre XES $K\alpha_{1,2}$, 3p dans le cas d'un spectre $K\beta_{1,3}$ et 3d/4p pour les émissions $K\beta_{2,5}$ (figure 3.9). Ces émissions $K\beta_{2,5}$ qui sont de très faible intensité par rapport au $K\beta_{1,3}$ sont aussi appelées émissions VtC (valence-to-core).

Les émissions $K\alpha$ sont fortement influencées par le couplage spin-orbite, ce qui induit une levée de dégénérescence assez forte entre les orbitales p, causant 2 raies d'émissions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ distinctes (fig. 3.10, gauche).

Les émissions $K\beta_{1,3}$ et $K\beta_{2,5}$ s'effectuant depuis des orbitales plus externes, le couplage spin-orbite est plus faible, la levée de dégénérescence moins importante. Expérimentalement ces émissions (1,3 et 2,5) apparaissent dans le même massif (fig. 3.10, droite)

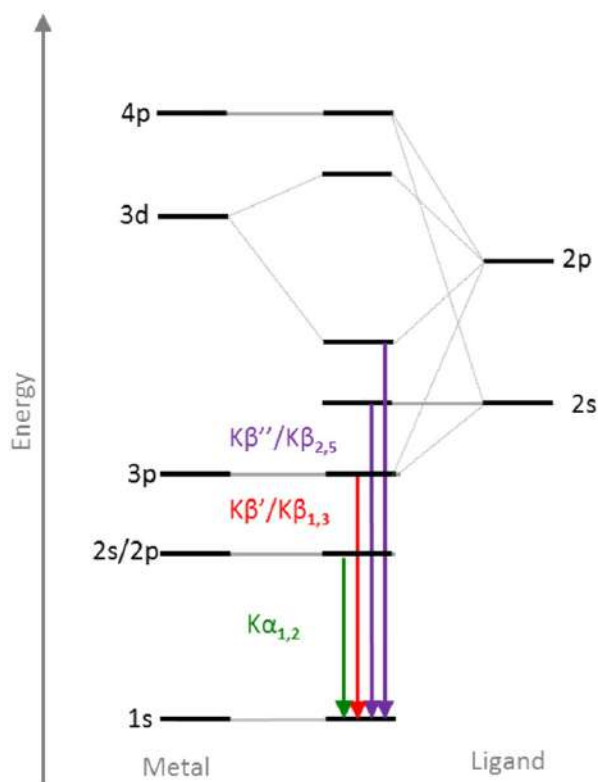


FIGURE 3.9 Diagramme d'énergie des émissions K [110]

Dans le cas des électrons non appariés²³ une interaction d'échange entre l'électron non apparié de l'orbitale 2p ou 3p²⁴ et les électrons non appariés des couches d existe. Plus les orbitales sont proches en énergie plus ce terme d'échange est important²⁵. Dans le cas des émissions $K\beta_{1,3}$ et $K\beta_{2,5}$ cela induit l'apparition des raies satellites $K\beta'$ et $K\beta''$ [111]. Les émissions $K\beta$ et dans une moindre mesure $K\alpha$ sont très informatives sur **l'état de spin des complexes** des métaux de transition. Une revue exhaustive est donnée par Lafuerza et al.[112] pour différents complexes de fer²⁶. Les émissions $K\beta_{2,5}$ sont particulièrement influencées par la nature des ligands [113].

3.2.3.c Plan RIXS

Aspect théorique Un plan RIXS s'obtient en réalisant un spectre d'émission en faisant varier l'énergie d'excitation autour du seuil d'absorption de l'élément. Les spectres sont ainsi obtenus en condition résonante. Ainsi **à chaque énergie incidente est associée un spectre d'émission**.

23. Typiquement dans les complexes hauts-spin.

24. Électron célibataire, car son voisin à combler le trou de cœur initial dans la couche 1s.

25. Pour la spectroscopie d'absorption X au seuil K cette interaction est totalement négligeable, mais elle doit être prise en compte pour les seuils L et M.

26. La différence entre les ions fer haut spin et bas spin est particulièrement marquée par la présence de la raie satellite ainsi que le décalage vers la plus haute énergie des complexes hauts spin (relativement aux bas spins).

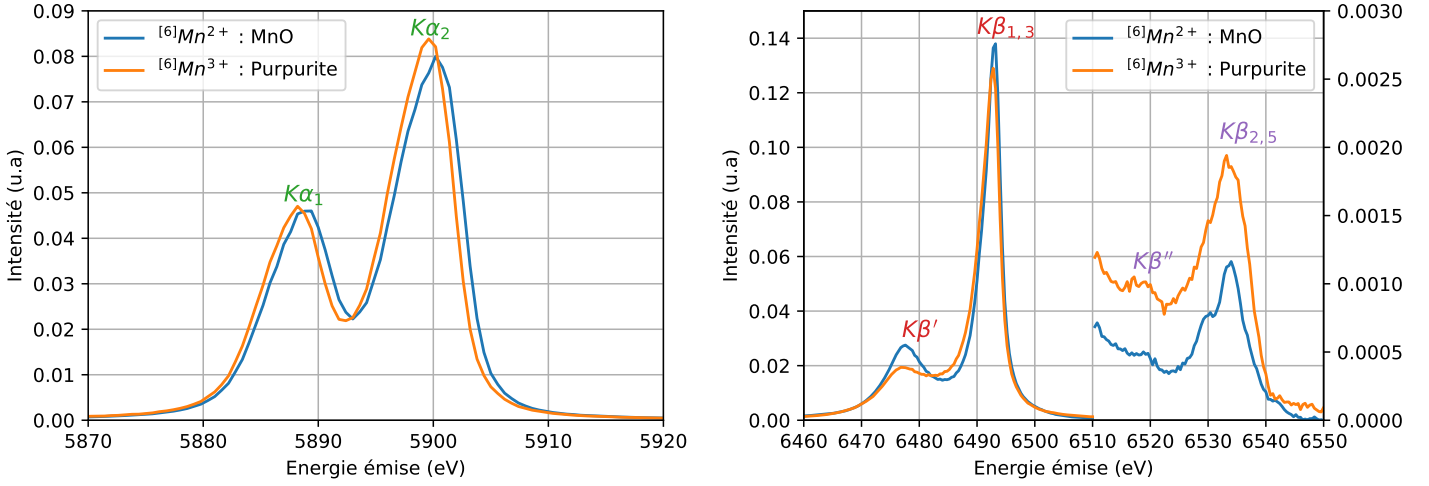


FIGURE 3.10 Spectres d'émission des rayons X du manganèse. Gauche : émission $K\alpha$. Droite : émission $K\beta$

La représentation schématique de la mesure est présentée en figure 3.11 dans les visions monoélectroniques et multi-électronique. Un plan RIXS $1s2p$ correspond à une excitation autour du seuil K de l'élément dont on mesure l'émission $K\alpha$. Un plan RIXS $1s3p$ correspond à une excitation autour du seuil K de l'élément dont on mesure l'émission $K\beta$.

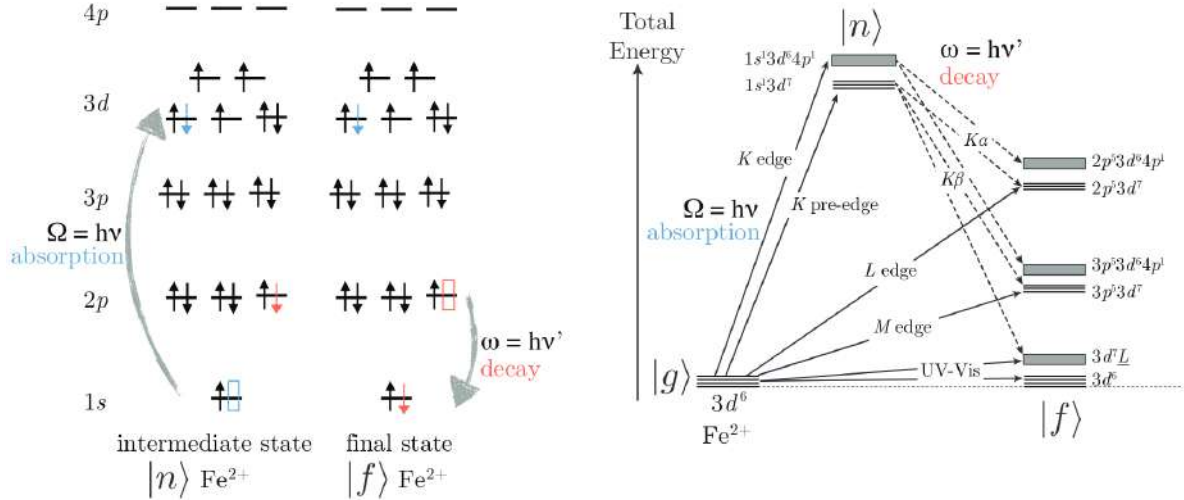


FIGURE 3.11 Visions monoélectronique (gauche) et multiélectronique (droite) des transitions électroniques d'un élément d^6 (Fe^{2+}) dans un processus RIXS. Ω est l'absorption d'énergie, ω l'énergie de fluorescence et $\Omega - \omega$ le transfert d'énergie. Reproduit de [19]

Deux représentations sont possibles pour les plans RIXS, la première en énergie absorbée et énergie émise (fig. 3.12). La projection du plan sur l'axe des énergies incidentes, qui consiste à sommer toutes les énergies émises pour une énergie d'excitation, correspond au spectre d'absorption X obtenu par rendement total de fluorescence (TFY). La projection sur l'axe des énergies émises permet d'obtenir l'équivalent d'un spectre de fluorescence ($K\alpha$ pour un plan

RIXS 1s2p). Ce spectre est en conditions non résonantes, car il mêle les désexcitations issues des orbitales 3d et 4p.

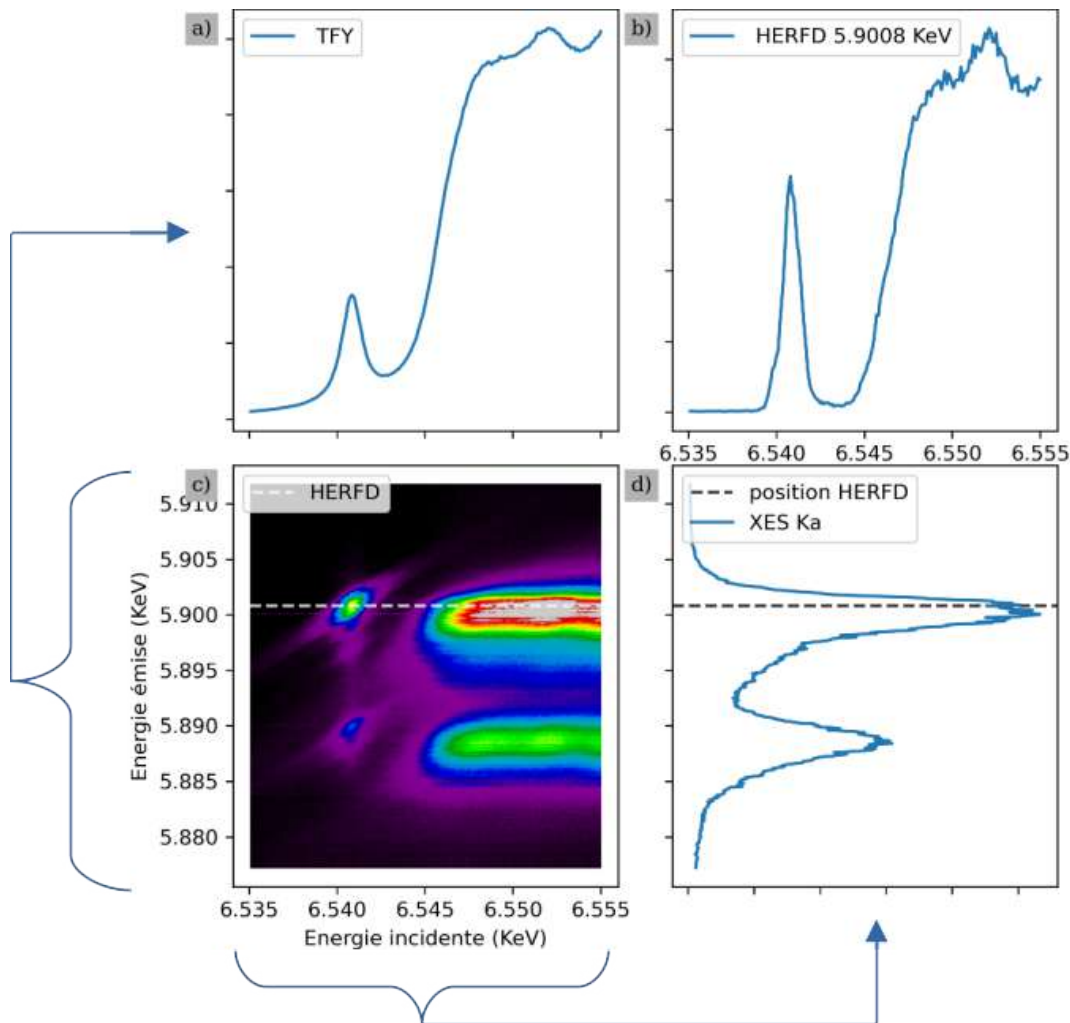


FIGURE 3.12 Plan RIXS 1s2p de la Galaxite ($[^{Td}]Mn^{2+}$). Les lignes pointillées indiquent la position de la coupe à énergie d'émission constante (HERFD) représentée en haut à droite (b). Les énergies sont données en keV. a) Projection sur l'axe des énergies incidentes, équivalent à la TFY. d) Projection sur les énergies émises, équivalent à un spectre d'émission. Les accolades indiquent les projections réalisées.

La deuxième manière de représenter les plans RIXS consiste à afficher l'énergie incidente en fonction du transfert d'énergie, c'est-à-dire la différence entre l'énergie incidente et l'énergie émise (fig. 3.13). La projection sur l'axe en énergie incidente donne le même spectre d'absorption qu'avec la représentation précédente. La projection sur l'axe des énergies transférées n'a pas de sens ainsi, il faut délimiter des bornes d'intégration en énergie, cela est discuté dans le paragraphe suivant.

Par la suite c'est la présentation des plans RIXS en énergie incidente-transfert d'énergie qui sera utilisée.

Plusieurs coupes peuvent être effectuées sur ces plans[114][115].

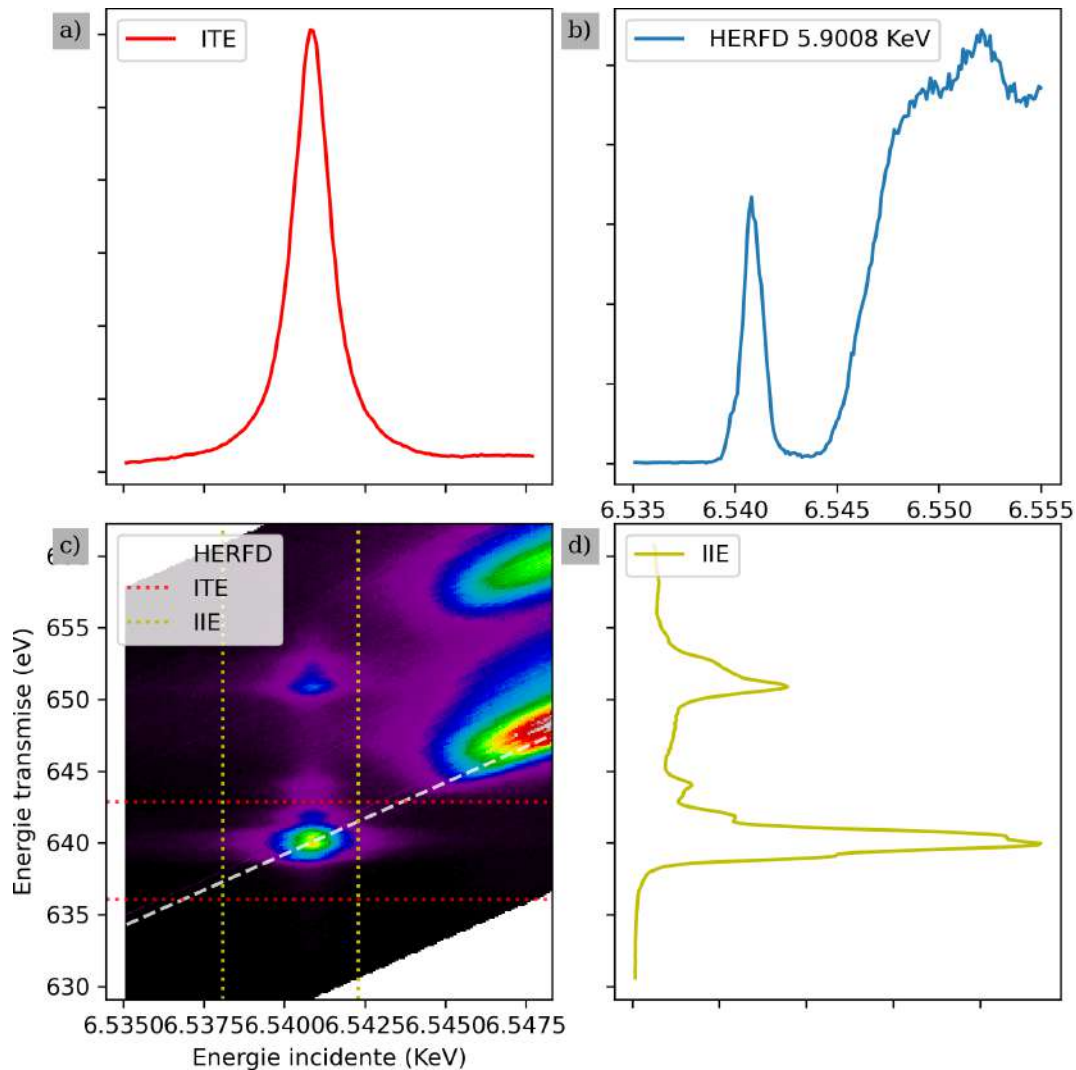


FIGURE 3.13 Plan RIXS 1s2p de la Galaxite ($[T^d]Mn^{2+}$) représenté en énergie incidente (keV) et énergie transférée (eV). La ligne pointillée indique la position de la coupe à énergie d'émission constante (CEE ou HERFD) représentée en haut à droite (b). Les lignes pointillées rouges délimitent la zone d'intégration de la courbe ITE (intégration sur le transfert d'énergie) en haut à gauche (a) ; les lignes en jaune celle du signal IIE (intégration en énergie incidente) en bas à droite (d), équivalente à l'absorption d'un seuil L.

La coupe à **énergie émise constante (CEE)** aussi appelée HERFD (High Energy Resolution Fluorescence Detected). Cette coupe permet d'obtenir l'équivalent **d'un spectre d'absorption**, mais en sondant le trou de l'orbitale 2p (ou 3p) qui a un temps de vie bien plus long que le trou cœur des couches 1s. Cela induit un affinement des pics et une meilleure séparation entre les transitions 1s $\rightarrow$ 3d (qui constitue le pré seuil) et 1s $\rightarrow$ 4p (qui forme le seuil). Cette coupe, représentée en pointillés blancs, est horizontale dans le premier mode de représentation du plan RIXS et diagonale dans le second.

La coupe à **énergie incidente constante (CIE)**, cela consiste à **fixer l'état intermédiaire** (une seule transition est sondée, par exemple $GS \rightarrow {}^5T_2$) et à étudier les chemins de désé-

citation provenant de cet état. La coupe donne un spectre qui se rapproche d'un spectre de fluorescence.

La coupe à **transfert d'énergie constante (CET)** consiste à **fixer un état final** et à sonder les excitations conduisant à cet état. Cette coupe se rapproche d'un spectre d'excitation.

Il est aussi possible de sommer plusieurs coupes, ce qui revient à intégrer numériquement une partie du plan RIXS.

L'intégration d'une **bande d'énergie transférée (ITE)**, représentée entre les lignes rouges sur la figure 3.13, si les limites d'intégration sont placées avant la raie blanche, permet l'obtention d'un spectre de fluorescence partiel sans contribution des transitions vers les orbitales 4p. Cette intégration revient à extraire le pré seuil du signal sans réaliser de soustraction du seuil.

L'intégration d'une **bande à énergie incidente (IIE)**, entre les lignes jaunes fig. 3.13) permet, si elle contient uniquement les transitions 1s → 3d, l'obtention d'un signal interprétable comme un spectre d'absorption au seuil L (ou M pour les plans 1s3p)²⁷. En condition résonnante, le transfert d'énergie entre l'état intermédiaire et l'état final est identique à l'excitation d'un seuil L (ou M). Du fait de la présence de l'état intermédiaire, les règles de sélections sont différentes et donc les intensités relatives des différents pics ne sont pas directement comparables avec l'absorption au seuil L. La mesure d'un plan RIXS permet donc d'accéder à l'aide de rayons X de forte énergie à des seuils correspondant à des rayons X de plus faible énergie (qui nécessiteraient autrement de travailler sous un vide poussé).

Normalisation des plans RIXS Pour normaliser les plans RIXS, ces derniers sont divisés par l'intégrale double du plan (suivant les énergies transférée et incidente), ce qui correspond à la sommation de tout le plan. Ce traitement est utilisé dans la littérature [116], en utilisant des règles de sommes elles aussi précédemment décrite [117], [118].

La quantité obtenue par l'intégration de tout le plan RIXS est directement proportionnel section efficace σ . Cette dernière peut s'exprimer ainsi [84, p. 31] :

$$\sigma = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} f \quad (3.6)$$

Où f est la force d'oscillateur.

Via l'application des règles de somme (sum rule), il est possible de montrer que cette force d'oscillateur est une constante, proportionnelle au nombre de trous dans les orbitales d.

On normalise donc le plan RIXS par une quantité proportionnelle à la concentration en élément (nombre de trous). Lorsqu'il y a plusieurs valences, la normalisation se fait donc sur une combinaison linéaire des forces d'oscillateur.

27. Une autre possibilité revient à soustraire le seuil puis de faire la projection sur toutes les énergies incidentes

Notons que c'est la même méthode qui est utilisée pour les spectres XES lorsque l'aire est normalisée, néanmoins le lien avec la force d'oscillateur est très rarement mentionné.

Quelques points d'attention sont à relever :

- normalement la valeur f se déduit sur toutes les énergies incidentes (c'est-à-dire pour $E_{in} \rightarrow +\infty$). Nos plans sont coupés juste après le seuil, mais des études au laboratoire²⁸ montrent que les intensités relatives sont bien reproduites en normalisant à l'intensité des plans qui ne contiennent que le pré seuil et le début du seuil.
- les signaux sont acquis en fluorescence. Les phénomènes d'autoabsorption doivent être considérés. Sans correction, ils augmentent artificiellement l'absorption du pré seuil, bien que cela soit plus faible que pour la normalisation classique du XANES²⁹.
- si le signal est bruité, l'intégrale double du plan RIXS sera surévaluée, ce qui tend à diminuer l'intensité du pré seuil.

La comparaison en intensité des plans RIXS des références concentrées en manganèse avec celle des échantillons vitreux dilués devra donc être effectuée avec des réserves.

3.2.3.d Configuration instrumentale

Les références cristallines sont mesurées sous forme de poudre broyée à la main en mortier d'agate (sans contrôle de la granulométrie) et pastillée en 5mm sous 1,5 bar sans contrôle de l'épaisseur.

Les échantillons vitreux sont mesurés sous forme brute.

SOLEIL : ligne GALAXIE La ligne de lumière GALAXIES est dédiée à la diffusion inélastique des rayons X (IXS) et à la photoémission de haute énergie (HAXPES). La ligne de lumière est optimisée pour travailler dans le domaine en énergie de 2.3 à 12 keV avec une excellente résolution et un faisceau micro-focalisé³⁰.

Les mesures ont été réalisées avec l'aide des scientifiques de ligne Jean Pascal Rueff et James M. Ablett.

La configuration suivante a été utilisée :

- Un double monochromateur (Si (111), Si(333)) auquel est adjoint un double monochromateur haute résolution (2* Si(222)) est utilisé.
- La séparation en énergie de fluorescence se fait à l'aide d'un analyseur type Von Hamos (4*Ge(333)), l'angle de Bragg variant de 73,90° à 77,12° dispersant les longueurs d'onde émises.
- La détection est effectuée sur un détecteur merlin quad.

28. Réalisé par Heba Elnaggar, non publié

29. En effet l'auto-absorption modifiera plus l'intensité du signal que son aire.

30. <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/galaxies>

Les données sont ensuite traitées en utilisant le langage python via des codes fournis par la ligne et développés par Jean Pascal Rueff et James M. Ablett.

ESRF : ID20 ID20 est une ligne de lumière se consacrant à l'étude des excitations électroniques et magnétiques dans la matière en utilisant la diffusion inélastique résonante et non résonante des rayons X ainsi que la spectroscopie d'émission dans une gamme de 4keV à 20keV³¹.

Les mesures ont été réalisées avec l'aide de Déa Jaïs et des scientifiques de ligne Emmanuelle de Clermont Gallerande et Christoph Sahle.

La configuration suivante est utilisée :

- L'anneau est en mode 16 bunch, 75 mA.
- Un monochromateur Si(111) est utilisé, adjoint d'un post-monochromateur Si(311).
- les spectres de fluorescence sont obtenus à l'aide d'un détecteur type Von Hamos (1*Si(400) + 2*Si(333))[119].

La calibration en énergie est assurée par la mesure d'émission d'une feuille de titane. Les données sont traitées en python via le package IXSTool développé à l'ESRF. Pour les émissions $K\beta$ du manganèse, le signal provenant des deux cristaux analyseurs est légèrement décalé sur le détecteur. Ces signaux sont alignés (via un décalage du tableau de données effectué avec la fonction `np.roll(2)`) avant d'être sommés.



Malgré une calibration effectuée sur les deux lignes, un écart subsiste entre les positions des absorptions des mêmes composés mesurés sur les deux lignes de lumières. Ainsi, tous les plans 1s2p seront décalés de -1eV en énergie incidente afin que les projections sur les énergies incidentes (TFY) soient alignées avec celles issues des plans 1s3p.

3.2.3.e Simulation des données de spectroscopie X

Pour aider à l'interprétation des données, des calculs multiplets seront utilisés. Le but n'est pas de reproduire à l'identique les spectres ou les plans expérimentaux, mais d'aider à leur interprétation en décrivant les tendances observées.

Pour cela le logiciel quanty[99] est utilisé via l'interface graphique Crispy[100] développé à l'ESRF. L'utilisation de Crispy permet une utilisation simple et un affichage direct des simulations. Différents paramètres sont nécessaires aux calculs multiplets.

Ces paramètres, calculés pour l'ion libre avec des méthodes type Hartree-Fock (voir [87], [23]) sont les suivants :

- les valeurs de **répulsion électronique**, fournies sous la forme des **intégrales de Slater** F_2 et F_4 . Ces valeurs sont calculées pour les répulsions 3d-3d, mais aussi 2p/3d et 3p/3d.

31. <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID20.html>

- les phénomènes d'**échanges entre orbitales**, fournis sous la forme des paramètres G_2 pour les échanges électroniques 1s, 3d (ces derniers sont cependant très faibles). G_1 et G_3 pour les échanges 2p/3d et 3p/3d.
- le **couplage spin-orbite**, sous la forme du **paramètre ζ** .

Ces valeurs sont fournies pour les différents états possibles (effet des trous et des électrons supplémentaire pris en compte en fonction du type d'excitation).

Ces paramètres étant calculés pour l'ion libre, il faut prendre en compte l'effet de mise en commun des électrons lors d'une liaison chimique, cela est usuellement pris en compte via des facteurs de réduction des paramètres mentionnés précédemment :

- La réduction F_k s'applique au paramètre F , et amoindrit la répulsion électronique. Cette réduction est identique au rapport nephéloxétique β précédemment introduit, et traduit l'aspect iono-covalent de la liaison. Plus la liaison est covalente, moins l'électron est localisé sur l'atome et moins il subit de répulsion électronique.
- La réduction G_k s'applique au paramètre d'échange G .
- La réduction ζ s'applique au paramètre de spin-orbite.

Crispy permet aussi de prendre en compte l'effet de délocalisation électronique via le formalisme du transfert de charge (LMCT ou MLCT), dans ce cas la réduction F_k est inchangée et d'autres paramètres rentrent en compte, mais cela n'a pas été exploré dans ce travail.

Enfin les **paramètres de champ cristallin** sont directement saisis, les valeurs sont rentrées en électron-volt (eV). De manière générale toutes les valeurs saisies dans Crispy sont en eV, à l'exception des facteurs de réduction, sans dimensions et comprises entre 0 et 1.

Notons que toutes les symétries ne sont pas implémentées dans Crispy, et que toutes les symétries ne permettent pas de réaliser des calculs avec les paramètres d'hybridation entre orbitale p et d.

3.3 Remarque sur la forme des signaux observés en spectroscopie

Pour tirer un maximum d'informations des spectres expérimentaux, il est souvent utile d'ajuster les signaux avec des courbes « en cloche », représentant les phénomènes d'émission / absorption.

Quelque soit la méthode spectroscopique, un phénomène d'émission (resp. d'absorption) emmettrait (resp. absorberait) l'énergie selon une distribution en Dirac. Cependant le principe d'incertitude temps-énergie [120, Sec. Occurrence and applications] induit un élargissement de ce Dirac. Ce dernier prend alors la forme d'une fonction lorentzienne (fonction $L(x)$) donc la largeur est inversement proportionnelle au temps de vie[121] du phénomène étudié.

En l'absence d'autre cause d'élargissement, les signaux expérimentaux sont ajustables avec des fonctions $L(x)$ ³², ce qui est le cas de la spectroscopie Raman pour des composés bien cristallisés.

À ces élargissements lorentziens s'ajoutent généralement des élargissements gaussiens liés à la résolution instrumentale, c'est la raison pour laquelle les signaux de spectroscopie X sont ajustés à l'aide d'une fonction Voigt, convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne.

Pour les spectroscopies plus sensibles aux distributions d'environnement (optique, RPE...), dans le cas d'une distribution de site, deux cas de figure se présentent :

1. la répartition des sites est indépendante (la géométrie d'un site de manganèse n'influence pas celle du voisin) et la distribution des sites est identique (pour la distribution du site concerné, une géométrie aura toujours la même probabilité d'exister, quelles que soient les différentes sphères de coordination du manganèse). Ainsi l'apparition d'un site du manganèse parmi la distribution du site concerné peut s'associer à une variable aléatoire indépendante et identiquement distribuée. Etant donné le nombre d'atomes mis en jeu, il est raisonnable d'appliquer le théorème central limite. Il sera alors observé une distribution **gaussienne d'environnement**. Avec les mêmes hypothèses, le signal d'émission (resp. d'absorption) suivra lui aussi une distribution gaussienne si l'élargissement (écart type) de cette distribution est largement supérieur à l'élargissement lorentzien. Le signal d'émission (resp. d'absorption) sera ajustable pour une gaussienne. Dans les verres, il est facilement supposable que les environnements des atomes soient identiquement distribués, ce qui explique que beaucoup d'ajustement de signaux des matériaux vitreux s'effectuent avec des gaussiennes (notamment la spectroscopie Raman).
2. les environnements ne sont pas indépendants (phénomène de clustering, de précipitation) ou pas identiquement répartis (séparation de phase, environnement préférentiel de certaines géométries). Alors le signal obtenu n'est plus assimilable à une gaussienne, mais devrait **être ajusté avec des lois adaptées** (gaussienne asymétrique ...).

32. Notons que d'autres effets induisent des élargissements lorentzien, la loi de Scherrer pour la DRX, etc

3.4 Synthèse des techniques expérimentales

Technique	Mesuré par	Gamme énergétique	Type de transition (vision monoélectronique)	Sélectivité chimique	Influencé par
XAS (pré-seuil)	Fluorescence	~keV	$1s \rightarrow 3d$ (3d,4p) si hybridation	Mn	Etat redox (léger) Symétrie (moyen) Distorsion (faible) Centro-symétrie (fort)
XES non résonnant	Fluorescence	~keV	$K\alpha : 2p \rightarrow 1s$	Mn	Champs cristallin (léger) Etat de spin (léger)
			$K\beta_{1,3} : 3p \rightarrow 1s$	Mn	Géométrie (léger) Etat de spin (fort)
			$K\beta_{2,5} : (3d, 2pL) \rightarrow 1s$	Mn	Nature du ligand
RIXS 1s2p/1s3p (pré-seuil)	Fluorescence	~keV	Excitation : $1s \rightarrow 3d$	Mn	Identique XAS et XES
	Perte d'énergie	~600 eV (1s2p) ~60eV (1s3p)	Emission : $2/3p \rightarrow 1s$	Mn	
RIXS KB2,5 (pré-seuil)	Fluorescence	~keV	Excitation : $1s \rightarrow (3d, 2pL)$	Mn	Identique XAS et XES $K\beta_{2,5}$
	Perte d'énergie	~10 eV	Emission : $3p \rightarrow 1s$	Mn	
Absorption optique	Absorption	~eV	$3d \rightarrow 3d$ (3d,4p) si hybridation	Mn ³⁺ Mn ²⁺ (faible) Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Etat redox (fort) Symétrie (fort) Distorsion (moyen) Centro-symétrie (fort)
Fluorescence optique	Fluorescence	~eV	$3d \rightarrow 3d$ (3d,4p) si hybridation	Mn ²⁺	Symétrie (fort) Distorsion (fort)
Raman	Perte d'énergie	~0.1 eV	Transitions vibrationnelles	Matrice	Polymérisation du réseau
RPE	Absorption	$\sim 10^{-2}$ meV	Transitions entre état de spin électronique	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	Distorsion (très fort)

TABEAU 3.3 Tableau récapitulatif des techniques expérimentales utilisées pour cette partie. La colonne "influencé part" indique de manière qualitative les phénomènes physiques apportant le plus de modification aux signaux expérimentaux.

Chapitre 4

Spéciation du manganèse dans les références cristallines

Sommaire

4.1	Références cristallines	94
4.2	Environnement du Mn^{2+} dans les minéraux	95
	Effet de la symétrie de site sur les paramètres de champ de ligand	95
4.2.1	$^{[6]}\text{Mn}^{2+}$ en géométrie octaédrique, exemple du MnO et de la rhodochrosite	98
4.2.1.a	MnO	98
	Spectroscopie optique	98
	Spectroscopie d'absorption X au seuil K du Mn	100
	Plan RIXS	101
4.2.1.b	Rhodochrosite	104
	Spectroscopie optique	104
	Plan RIXS	105
4.2.1.c	Comparaison rhodochrosite et MnO	107
4.2.2	$^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ en géométrie tétraédrique, exemple de la galaxite	108
	Spectroscopie optique	108
	Spectroscopie X	109
	Comparaison avec la jacobsite	110
4.2.3	$^{[8]}\text{Mn}^{2+}$ en géométrie cubique, exemple de la spessartine	112
4.3	Environnement du Mn^{3+} dans les cristaux	114
	L'effet Jahn-Teller : exemple du Mn^{3+}	114
	Effet de la distorsion sur les spectres optiques	115
4.3.1	$^{[6]}\text{Mn}^{3+}$ en octaèdre distordu, exemple de la purpurite et de la piémontite	117

4.3.1.a	Purpurite	119
	Spectre d'absorption au seuil K du Mn	119
	Plan RIXS	120
4.3.1.b	Comparaison avec la piémontite	123
4.3.2	$^{55}\text{Mn}^{3+}$ en bipyramide à base triangulaire (D_{3h}), exemple du YMnO_3	124
	Spectroscopie optique	124
	Spectroscopie d'absorption X	126
4.4	Résumé graphique de l'influence de la connectivité et du redox sur les plans RIXS	127
4.5	Conclusion du chapitre	130

La structure d'un verre est par nature désordonnée, il n'est donc pas possible de définir un environnement local du manganèse bien défini. Afin de mieux comprendre la structure du verre autour du manganèse, qui est notre élément d'intérêt, nous allons nous intéresser à toute une série de cristaux dans lesquels l'environnement du manganèse est connu. Cette étude nous permettra par la suite de mieux comprendre la spéciation du manganèse.

4.1 Références cristallines

Des minéraux de structure cristalline connue sont utilisés comme composés de références du manganèse dans un site donné, pour une valence donnée.

Le tableau 4.1 présente les références utilisées dans cette étude, leur provenance, leur symétrie exacte et celle approchée qui sera utilisée pour l'interprétation via la méthode multiplet.

La majorité de ces cristaux provient de la collection de Minéralogie de Sorbonne Université et a été obtenue avec l'aide de Jean-Claude Bouillard et Paola Giura. La phase cristalline a été vérifiée par Diffraction des Rayons X (DRX) (plateforme de diffraction de l'IMPMC).

En plus de ces échantillons naturels, les oxydes de manganèse (MnO et Mn_2O_3) ont été achetés chez VWR (pureté $\geq 98\%$). La galaxite et l' YMnO_3 ont été synthétisés via les méthodes décrites dans la littérature [122]¹, [123, sup. inf.] à l'aide d'oxydes de pureté $\geq 98\%$.

1. Pour des raisons techniques la synthèse a été effectuée à 1450°C et non 1500°C

Nom	Formule chimique	Etat red/ox (Coordinance)	Symétrie local Exact (Approximé)	Distance Mn-O (pm)	Source	Référence ICSD
Galaxite	MnAl ₂ O ₄	+II (4)	Td	2,004	Synt	252228
Rhodochrosite	MnCO ₃	+II (6)	Oh	2,194	Coll. Min Hatagel S.A	8433
Manganosite	MnO	+II (6)	Oh	2,223	VWR	9864
Spessartine	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	+II (8)	D2 (Cubique)	(2x) 2,245 ; (2x) 2,399	Coll. Part. L. Galois	83457
Hausmannite	Mn ₃ O ₄	+II (4) +III (6)	Mn ²⁺ : 4a Mn ³⁺ : 8d	/	Coll. Min. Allemagne 3153	133014
Purpurite	MnPO ₄	+III (6)	Cs (C _{4v})	1,946 ; 1,898 ; 2,043 ; 2,043 ; 2,150 ; 2,150	Coll. Min. Namibi 648	154120
Piemontite	Ca ₂ Al ₂ Mn (Si ₃ O ₁₂)(OH)	+III (6)	Cs (C _{4v}) [M3]	(2x) 2,275 ; (2x) 2,031 ; 1,900 ; 1,861	Coll. Min. St Marcel Piémont 8718	26354
YMnO ₃	YMnO ₃	+III (5)	C _{3v}	1,904 ; 1,787 ; 1,945 ; 2,210 ; 2,121	Synt	250880

TABLEAU 4.1 Références cristallines utilisées dans ce travail. Les distances Mn-O sont calculées à partir des structures dont le code ICSD est donnée. Pour les échantillons provenant de la collection des minéraux de Sorbonne-Université, les numéros correspondent au code d'inventaire.

4.2 Environnement du Mn²⁺ dans les minéraux

Le manganèse divalent se trouve majoritairement en coordiance 4 (tétraédrique, T_d) ou 6 (octaédrique O_h) dans les minéraux. Une autre coordiance, assez exotique, mais bien connue, est celle du manganèse Mn²⁺ dans les grenats, et notamment la spessartine, en symétrie cubique (coordiance 8). Quelques minéraux (Davreauxite et Manaksite par exemple)[124] possèdent un seul site de Mn²⁺ en coordiance 5, ils sont cependant assez rares et n'ont pas pu être utilisés dans notre étude. Certains phosphates présentent également du manganèse en coordiance 5, mais doivent être synthétisés par voie hydrothermale, ce qui n'a pas été possible pour ce travail.

Les trois symétries T_d , O_h et cubique ont des points communs : les orbitales d se dégènèrent en deux blocs, dont le nom et la position relative dépendent de la symétrie.

L'état fondamental du manganèse divalent en champ faible est un état sextuplet de spin ($^6A_{1g}$) quelle que soit sa géométrie. Chaque orbitale d est remplie par un électron, cela implique que toutes les transitions entre orbitales d sont interdites, car il faudrait inverser un spin lors de la transition. Ces transitions interdites sont alors à l'origine de la coloration des minéraux à base de manganèse divalent.

Effet de la symétrie de site sur les paramètres de champ de ligand

Absorption optique Le même nombre de transitions optiques est attendue pour les symétries Oh, Td et cubique. En effet, ces trois symétries partagent le diagramme de Tanabe Sugano d^5 , introduit dans le chapitre 3. Cinq transitions sont attendues. En notant, v_i le centre de la bande d'absorption correspondante, ces transitions sont reliées au paramètre de champ cristallin ($10D_q$) et de répulsion électronique (B et C) de la manière suivante [125] [82, p. 126] :

$$v_1 : {}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G) = -10D_q + 10B + 6C - 26B^2/10D_q \quad (4.1)$$

$$v_2 : {}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G) = -10D_q + 18B + 6C - 38B^2/10D_q \quad (4.2)$$

$$v_3 : {}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G) = 10B + 5C \quad (4.3)$$

$$v_4 : {}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(D) = 13B + 5C + x \quad (4.4)$$

$$v_5 : {}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E_g(D) = 17B + 5C \quad (4.5)$$

Où x est un paramètre prenant en compte des termes supplémentaires pour mieux tenir compte de la répulsion électronique.



Ces équations sont une **simplification** des descriptions matricielles introduites par Tanabe et Sugano. En toute rigueur, il faudrait recalculer les énergies des différent niveaux en diagonalisant les éléments de matrice représentant les états multiplets.

Pour la symétrie Td, la notation g des niveaux n'a pas de sens au vu de l'absence de centre d'inversion et sera donc retirée pour cette symétrie.

On en déduit alors très facilement de 4.3 et 4.5 :

$$B = \frac{v_5}{7} - \frac{v_3}{7} \quad (4.6)$$

$$C = \frac{17v_3}{35} - \frac{2v_5}{7} \quad (4.7)$$

Ces équations sont couramment utilisées dans la littérature pour déterminer B et C [82, p. 448]. En effet les transitions vers ces niveaux sont indépendantes du champ de ligand, elles sont généralement assez intenses et bien définies, car elles sont peu sensibles à la distorsion qui se manifeste principalement sur le paramètre D_q .

La détermination du paramètre D_q est plus complexe, en effet le système d'équations est surcontraint. Plusieurs méthodes existent. La première consiste à résoudre chaque équation indépendamment.

De l'équation 4.1, on déduit :

$$D_{q1} = \frac{1}{20}(10B + 6C - v_1) \pm \frac{1}{20} \sqrt{-4B^2 + 120B * C - 20B * v_1 + 36C^2 - 12C * v_1 + v_1^2} \quad (4.8)$$

Et de l'équation 4.2, on déduit :

$$D_{q2} = \frac{1}{20}(18B + 6C - v_2) \pm \frac{1}{20} \sqrt{-172B^2 + 216B * C - 36B * v_2 + 36C^2 - 12C * v_2 + v_1^2} \quad (4.9)$$

Ainsi, pour chaque équation 2 valeurs de D_q sont possibles². C'est la valeur la plus grande qui sera considérée. Ces 2 valeurs de D_q obtenues des deux équations 4.8, 4.9 sont ensuite moyennées.

L'autre méthode consiste à prendre les valeurs de B et C déterminées précédemment et de minimiser l'écart quadratique moyen entre les équations 4.1 et 4.2.³

Absorption X Comme indiquée précédemment (page 81), deux transitions sont attendues en spectroscopie X pour ces environnements de haute symétrie : l'une vers le niveau T_{2g} et l'autre vers le niveau E_g , l'écart entre les deux est égal à la valeur du champ cristallin $10Dq$. Pour les symétries cubique et tétraédrique, l'ordre entre les niveaux est inversé (voir 1.10). En effet l'écart entre les deux niveaux n'est pas influencé par les paramètres de répulsion électronique. Cela se comprend aisément en se plaçant du point de vue de l'électron de cœur éjecté : pour atteindre une orbitale d les seules possibilités sont les 3 orbitales t_{2g} , toutes équivalentes car remplies d'un électron, et les 2 orbitales e_g , elles aussi équivalentes (voir 3.2, haut-spin).

La symétrie Td n'étant pas centrosymétrique, une hybridation avec les orbitales 4p est possible et fait drastiquement augmenter l'intensité d'absorption du niveau T_2 qui acquiert une contribution dipolaire.

Les positions absolues des bandes d'absorption dépendent des paramètres de répulsion électronique, mais expérimentalement il est difficile d'être assuré de la position absolue de ces bandes (comme le montre l'écart de 1 eV entre les mesures des lignes Galaxie et ID20). Ainsi il ne sera pas possible de comparer les valeurs des paramètres de Racah entre ces deux spectroscopies.

2. Dans ce cas D_q est la solution d'une équation du 2nd degré.

3. Méthode aisément implémentable en python avec la fonction *minimize* du module *scipy* (utilisée avec l'algorithme *Nelder-Mead*). Au vu de la surcontrainte de tout le système, il aurait aussi été envisageable de résoudre numériquement les 5 équations du système en utilisant une fonction de minimisation. Cette méthode a été testée, mais donne des résultats assez différents de la littérature en raison de la difficulté à déterminer D_q de manière univoque.

4.2.1 $[\text{Mn}^{2+}]$ en géométrie octaédrique, exemple du MnO et de la rhodochrosite

4.2.1.a MnO

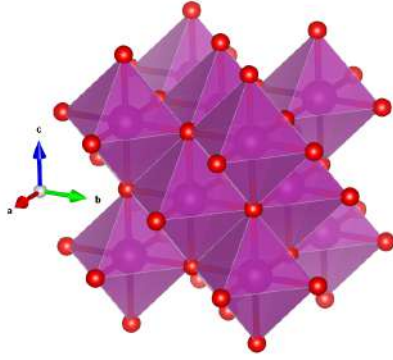


FIGURE 4.1 Structure du MnO (ICSD 9854). Atomes d'oxygène en rouge, manganèse en violet.

Le MnO utilisé ici provient de VWR, c'est une poudre verte contenant des octaèdre de manganèse connecté par leurs arrêtes.

Spectroscopie optique Le spectre du MnO utilisé dans cette thèse est présenté en figure 4.2. En raison de l'intensité du transfert de charge $\text{Mn}^{2+} - \text{O}$, les absorptions ν_4 et ν_5 vers les niveaux ${}^4T_{2g}$ et ${}^4E_g$ ne sont pas bien définies, de plus l'absorption ν_4 se fait à la longueur d'onde du changement de lampe. Le spectre d'absorption déterminé par Huffman et al. [126] est également présenté pour comparaison.

L'ajustement du spectre par cinq gaussiennes pour les transitions, ainsi qu'une gaussienne de transfert de charge, est présenté en figure 4.3.

Les paramètres de champ cristallin $10D_q$ ainsi que les paramètres B et C sont déduits de la position des bandes (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5) extrait de l'ajustement, donnée dans le tableau 4.2.

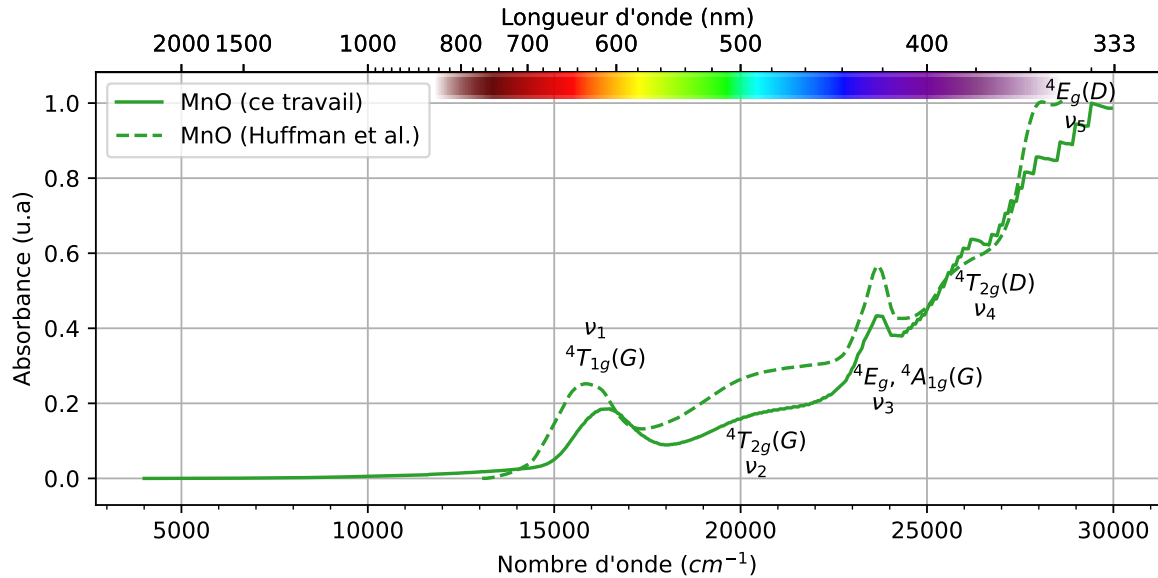


FIGURE 4.2 Spectre optique du MnO, mesuré en réflectance diffuse et tracé dans l'approximation de Kubelka-Munk pour ce travail, et comparé au spectre obtenue par Huffman et al. [126]. L'intensité maximale des spectres est normalisée à 1. Les termes spectroscopiques des états finaux sont indiqués sur chaque transition.

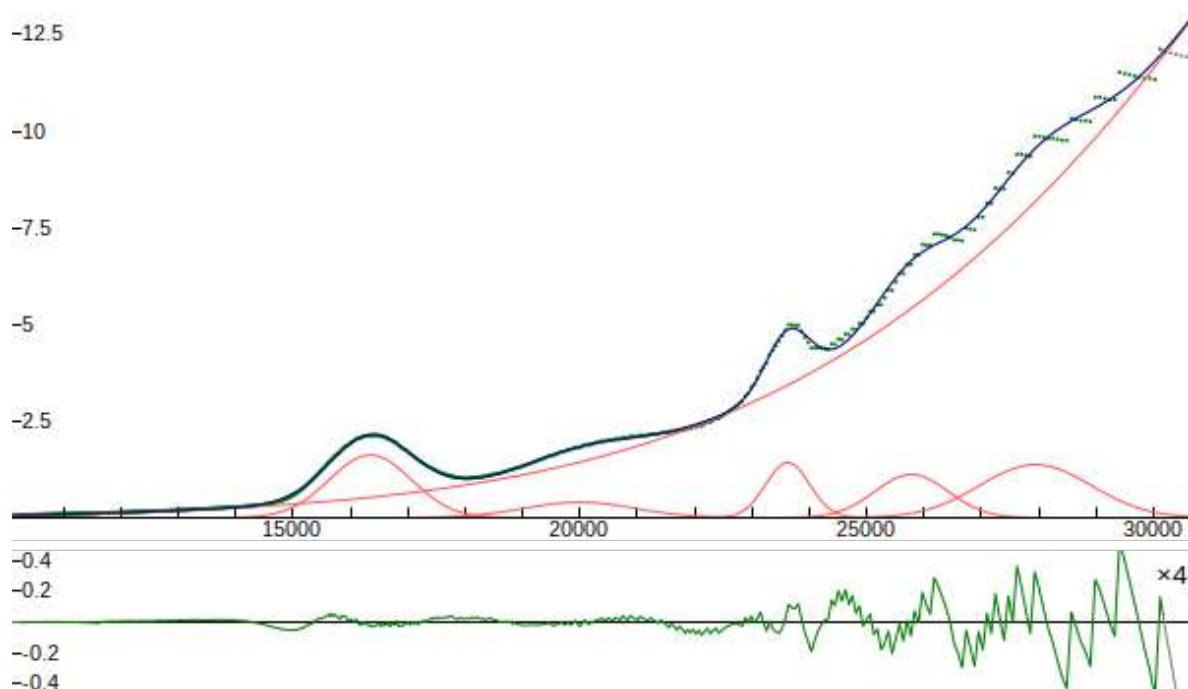


FIGURE 4.3 Ajustement de 5 gaussiennes et d'un fond de transfert de charge gaussien sur le spectre du **MnO**. La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales (vert) et l'ajustement (bleu). La courbe rouge représente les composantes de l'ajustement.

Échantillon		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	B	C	$10D_{q1}$	$10D_{q2}$	$10D_{q.moy}$	$10D_{q.mini}$
Keester [127]	cm ⁻¹						786	3210			9790	
	eV						0,10	0,40			1,21	
Yokogawa [128]	cm ⁻¹	15532		23322	25659		560	3640			10860	
	eV	1,93		2,90	3,18		0,07	0,45			1,35	
Huffman [126]	cm ⁻¹	15890	20210	23708	25910	27912	601	3540	10460	10540	10500	10460
	eV	1,97	2,51	2,94	3,21	3,46	0,07	0,44	1,30	1,31	1,30	1,30
Ce travail	cm ⁻¹	16347	19992	23625	25782	27946	617	3490	9750	10710	10230	10170
	eV	2,03	2,48	2,93	3,20	3,46	0,08	0,43	1,21	1,33	1,27	1,26

TABLEAU 4.2 Transitions optiques observées pour le MnO et paramètres de champs cristallin et de répulsion électronique déduits. Pour Huffman et al. les valeurs des positions des transitions sont reprises mais celles de champ cristallin sont recalculées. Pour Keester et al. et Yokogawa les valeurs sont celles rapportées par les auteurs.

L'absorption ν_1 a lieu à plus forte énergie dans notre cas, ce qui induit un fort écart entre D_{q1} et D_{q2} et indique que notre ajustement est de mauvaise qualité. Les valeurs de B (617 cm⁻¹) et C (3490 cm⁻¹) sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Huffman et al. mais diffèrent de celles rapportées par Keester et al. [127] et se rapprochent de celles obtenues par Yokogawa et al. [128].

Les valeurs de champ cristallin diffèrent elles aussi. Avec les mêmes positions de transitions, le $10D_q$ rapporté par Huffman et al. est de 10 100 cm⁻¹, cette valeur ayant été obtenue à l'aide d'un algorithme d'optimisation sans plus de précision.

La différence notable entre les mesures de Huffman et les nôtres s'explique par le MnO utilisé : dans leur cas il est monocristallin et obtenu à l'aide d'une croissance épitaxiale, mesuré en transmission. En revanche, le MnO utilisé pour notre étude est mesuré sur poudre d'une référence commerciale, un écart à la stœchiométrie idéale peut exister et déformerait légèrement la structure, induisant un décalage des bandes d'absorption.

Tout cela illustre la difficulté de déterminer avec justesse les valeurs de champ cristallin (dont on peut estimer une valeur de $1,3 \pm 0,1 \text{ eV}$).

Le rapport $\beta = B/B_0 = 0,56$, où B_0 est la valeur de l'ion libre, indique que le manganèse est impliqué dans des liaisons de caractère covalent marqué avec vraisemblablement une délocalisation importante des électrons $3d^4$.

Le rapport $C/C_0 = 0,85$, indique pour ce matériau que l'approximation d'une même réduction du paramètre B et C n'est pas applicable, ce qui a déjà été montré pour le Mn^{2+} [127].

Spectroscopie d'absorption X au seuil K du Mn Sur la projection du plan RIXS $1s2p$ (fig. 4.4), équivalent à un spectre XAS au seuil K du manganèse, chaque transition est ajustée avec une fonction Voigt et la montée du seuil avec une fonction linéaire additionnée à une fonction lorentzienne. Cela permet de déterminer le paramètre $10D_q = 0,96 \text{ eV}$. Cette valeur correspond à 75% de celle trouvée par spectroscopie optique.

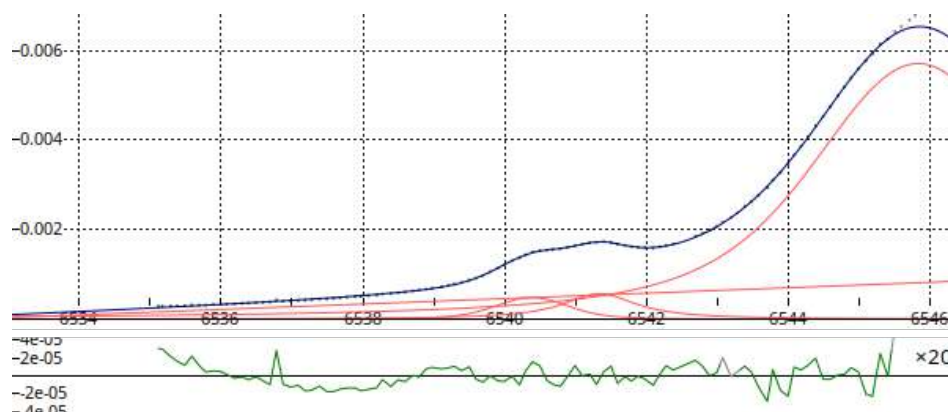


FIGURE 4.4 Absorption au seuil K expérimental du Mn (projection $1s2p$, pointillé vert). Les deux bandes d'absorption (T_{2g} et E_g) sont ajustées à l'aide de fonction voigt (rouge), la montée du seuil est ajustée à l'aide d'une fonction lorentzienne et d'une droite (rouge). L'ajustement total est coloré en bleu. Le résidu est présenté sous la figure principale .

De la même manière sur la projection du plan RIXS $1s3p$, aussi équivalent à un spectre XAS au seuil K du manganèse, on trouve $10D_q = 0,95 \text{ eV}$, valeur très proche de celle du plan $1s2p$ (les TFY sont présentes en figure 4.6, gauche). Pour le même matériau, Farges et al. [129] trouvent une valeur de $0,90 \text{ eV}$ entre les deux bandes d'absorption, valeur légèrement plus faible que la nôtre.

4. Les valeurs de l'ion libre sont calculées à partir de valeurs issues des intégrales de Slatter disponibles dans crispy. Les valeurs calculées ainsi sont plus élevées que celles rapportées ailleurs dans la littérature.

Une baisse du paramètre de champ cristallin de l'ordre de 5% à 15% est attendue en absorption X liée à la présence du trou de cœur qui **réduit** la répulsion électronique et **rapproche** toutes les orbitales du noyau. Cet effet est normalement faible, car compensé par la répulsion électronique produite par l'électron supplémentaire dans les orbitales d (effet d'écrantage).

Il ne semble pas que cet effet d'écrantage ait lieu ici, cela traduirait que les niveaux d du manganèse dans cette structure sont fortement délocalisés. Ainsi l'effet de répulsion électronique est plus faible, l'électron ne se localisant pas sur les orbitales d qui subissent l'attraction du trou de cœur.

Plan RIXS En comparant les plans RIXS, il est observé que le plan 1s2p est plus résolu, la structuration du pré seuil y est plus visible et la séparation entre le seuil et le pré seuil est plus nette. Cette meilleure séparation est visible sur les coupes CEE (fig. 4.6, centre).

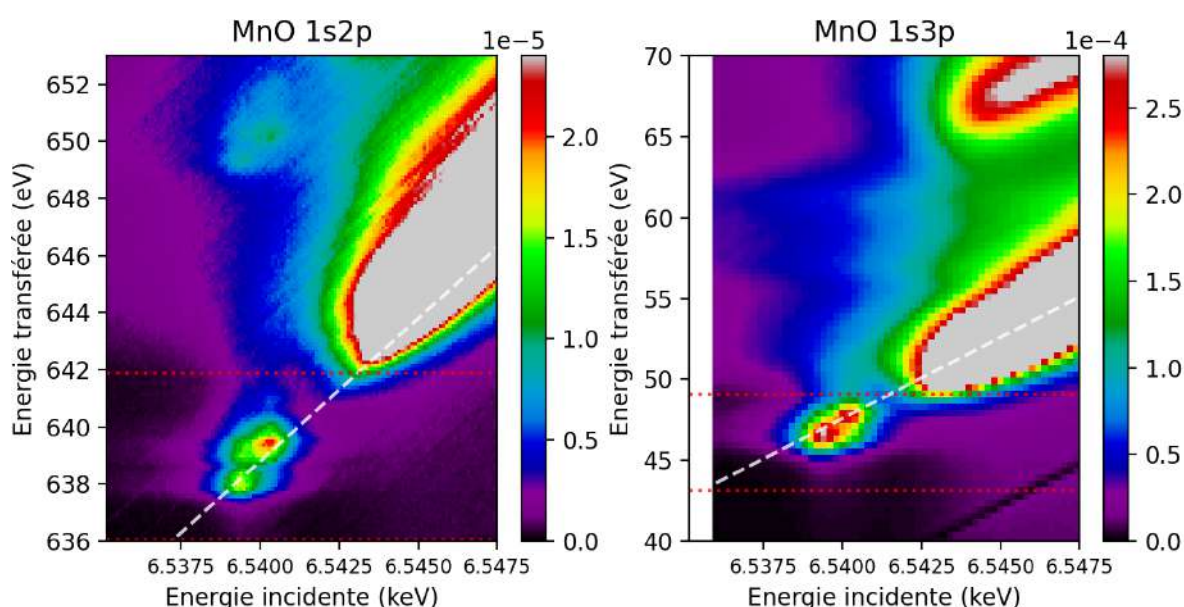


FIGURE 4.5 Gauche : Plan RIXS 1s2p du MnO. Droite : Plan RIXS 1s3p du MnO. Les pointillés blancs indiquent la position de la coupe CEE, les rouges indiquent la zone de l'intégrale ITE.

Les coupes CEE (fig. 4.6, centre) permettent d'obtenir des informations similaires au spectre XAS au seuil K (TFY), mais avec comme « point de vue » le trou de la couche p. Ceci explique la meilleure séparation entre le pré seuil et le seuil, ainsi qu'entre les T_{2g} et E_g , l'élargissement lorentzien lié au temps de vie du trou de cœur étant plus faible. De ces coupes CEE on peut appliquer le même traitement que pour les TFY, ajuster deux courbes voigt pour déterminer le paramètre de champ cristallin, mais avec un trou dans les orbitales p et non plus dans la couche 1s.



L'ajustement sur les coupes CEE est à interpréter avec des réserves. En effet la forme de la coupe ne peut pas simplement être considérée comme un voigt (il s'agit d'une coupe d'une voigt 2D). Ainsi la forme et l'écart entre les deux bandes d'absorption dépendent du choix de l'énergie de la coupe. Ces valeurs sont à prendre comme un ordre de grandeur. La valeur ne sera juste que si elle passe par le centroïde des bandes d'absorption.

En prenant deux coupes CEE différentes sur le plan 1s2p, on trouve une valeur de $10D_q = 1,11 \text{ eV}$ pour la première et $10D_q = 1,05 \text{ eV}$ pour la seconde. De la coupe CEE du plan 1s3p, on détermine $10D_q = 1,05 \text{ eV}$. Ces valeurs sont assez proches de celles trouvées par Glatzel et al. ($10D_q = 1,1 \text{ eV}$) [130][131] qui comparent la simulation et la mesure de plan RIXS 1s2p. Leurs plans sont cependant moins résolus que les nôtres en émission.

La valeur de $10D_q$ intermédiaire entre le XAS au seuil K et l'optique est cohérente avec le fait que le trou du niveau 2/3p attire moins les électrons 3d qu'un trou dans la couche 1s. Cette valeur est cependant plus élevée que celle de $0,09 \pm 0,01 \text{ eV}$ déterminée par Herrera et al.[132] en absorption au seuil $L_{2,3}$ du Mn.

De la même manière, il est possible de réaliser cet ajustement sur les intégrations ITE, qui correspondent à une extraction du pré seuil du XAS, on trouve alors $10D_q = 0,93 \text{ eV}$ et ce pour les deux plans, ce qui est plus faible que la valeur trouvée sur la TFY. Cela montre la forte influence du seuil sur le pré seuil et l'intérêt de la spectroscopie RIXS pour étudier les éléments de transitions.

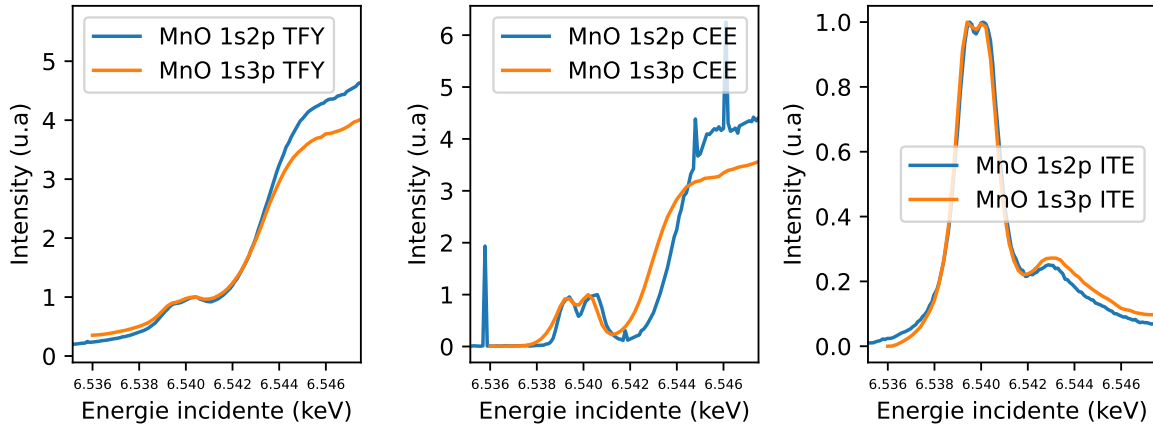


FIGURE 4.6 Comparaison entre les coupes des plans RIXS expérimentaux 1s2p et 1s3p. Gauche : TFY. Centre : coupe CEE. Droite : ITE. . Toutes les courbes sont normalisées à l'intensité maximale du pré seuil.

Ces valeurs permettent alors de simuler les plans RIXS (fig. 4.7) à l'aide du programme crispy. Les réductions suivantes sont utilisées : $F_k = 0,6$, $G_k = 0,8$ et $\zeta = 0,9$ et les valeurs suivantes de champs cristallins sont utilisées :

1. $10D_q$ initial (correspondant à l'optique) : $1,3 \text{ eV}$.

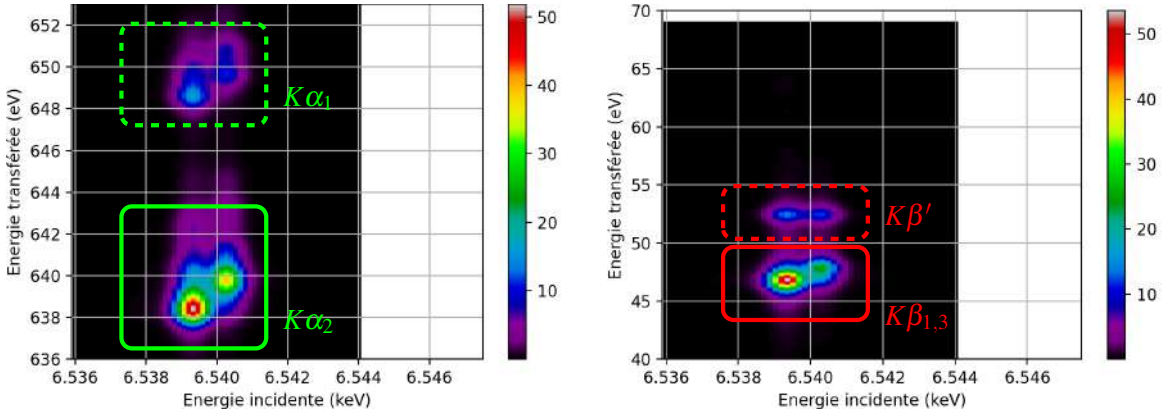


FIGURE 4.7 Spectres RIXS simulé pour le MnO, pour une réduction $F_k = 0,6$, $G_k = 0,8$ et $\zeta = 0,9$ avec un élargissement gaussien de $0,7\text{eV}$ pour les deux dimensions. Gauche : plan RIXS 1s2p. Droite : plan RIXS 1s3p. Les rectangles colorés indiquent le type d'émission observé, en trait plein les transitions principales, en trait pointillé celle de plus faible intensité.

2. $10D_q$ intermédiaire (correspondant au XAS seuil K, trou dans la couche $1s$, $1s^1 3d^{5+1}$) : $0,95\text{ eV}$.
3. $10D_q$ final (correspond au trou dans la couche $2p$, $2p^5 3d^{5+1}$, déterminée sur la coupe CEE) : $1,05\text{ eV}$.

Si l'aspect est similaire à celui observé sur les plans expérimentaux, les intensités relatives sont mal reproduites, en particulier sur le plan 1s2p. Les paramètres de simulations ont été modifiés pour essayer de reproduire au mieux les plans.

Les modifications des paramètres induisent les changements suivants sur les spectres :

- faire varier la valeur du $10D_q$ initiale ne change pas les positions ou les intensités relatives des bandes.
- changer la valeur du $10D_q$ intermédiaire change l'intensité relative entre les deux massifs (centrer autour de 638 eV en transfert d'énergie pour le premier et autour de 640 eV pour le second, fig. 4.7), mais ne permet pas de retrouver le bon rapport entre les deux.
- le $10D_q$ final change la position relative du second massif (centré à 640 eV transféré).
- le facteur F_k modifie la position absolue des énergies, sans en changer l'écart relatif. Ceci était attendu, les absorptions considérées étant uniquement sensibles aux champs de ligand.
- le facteur G_k change légèrement les intensités relatives sur le plan 1s2p et change la position des émissions satellites sur le plan 1s3p.
- le facteur ζ change l'écart entre les émissions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

Ces difficultés à reproduire des intensités relatives entre bandes T_{2g} et E_g pour un élément d^5 avaient déjà été observées [19]. Notons que l'échelle de couleur utilisée pour représenter les plans RIXS est très contrastée pour de faibles écarts en intensité, ce qui donne une plus

forte impression d'écart entre expérience et simulation.

Sur le plan 1s3p simulé, l'écart entre les émissions $K\beta_{1,3}$ (entre 45 et 50 eV transférés) et $K\beta'$ (entre 50 et 55 eV) est faible et ces émissions $K\beta'$ sont difficilement observées sur le plan expérimental, car d'intensité manifestement plus faible que celles simulées, et masquées par des émissions autres que celle provenant des états 3d.

Toujours sur le plan 1s3p expérimental, un large massif entre 55 eV et 65 eV est observé et n'est pas reproduit par la simulation (la variation du paramètre G_k ne permet pas d'obtenir un signal $K\beta'$ à ces énergies).

Des interprétations sont proposées dans la section suivante en comparant avec la rhodochrosite.

4.2.1.b Rhodochrosite

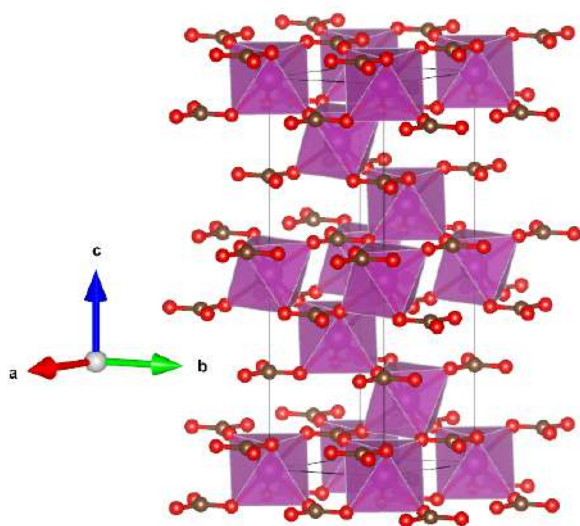


FIGURE 4.8 Structure de la Rhodochrosite (ICSD 8433). Atomes d'oxygène en rouge, manganèse en violet, carbone en marron.

La rhodochrosite est un autre exemple de manganèse divalent en symétrie Oh mais où les polyèdres de coordination ne sont reliés que par leurs sommets.

Spectroscopie optique Le spectre optique (fig. 4.9) de ce carbonate de manganèse MnCO_3 à la couleur rosée a été mesuré en réflectance diffuse. Il présente bien les cinq transitions attendues comme discuté précédemment.

Les positions des bandes et les valeurs de champs cristallin sont données dans le tableau. A titre de comparaison, les valeurs de ces mêmes paramètres tirés d'autres études sont présentées [125, 127].

Une valeur de $10Dq$ de $8\,600\text{ cm}^{-1}$ est obtenue, l'accord entre les deux méthodes de détermination (moyenne et minimisation) est très bon. Notons également la cohérence de nos résultat avec la littérature [125] aux variabilités de composition près des échantillons.

On note la présence de bandes d'absorption à haute énergie rarement rapportées, en particulier celle correspondant à la transition ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{2g}$ à $39\,820\text{ cm}^{-1}$ et dont l'énergie de transition est attendue à $22B + 7C$, soit $39\,630\text{ cm}^{-1}$ avec les paramètres déterminés ici [82].

L'attribution des bandes à $36\,500\text{ cm}^{-1}$ et $38\,780\text{ cm}^{-1}$ est plus incertaine, elle pourrait être liée à des impuretés ou à des transitions vers des niveaux de doublet de spins. Cette dernière

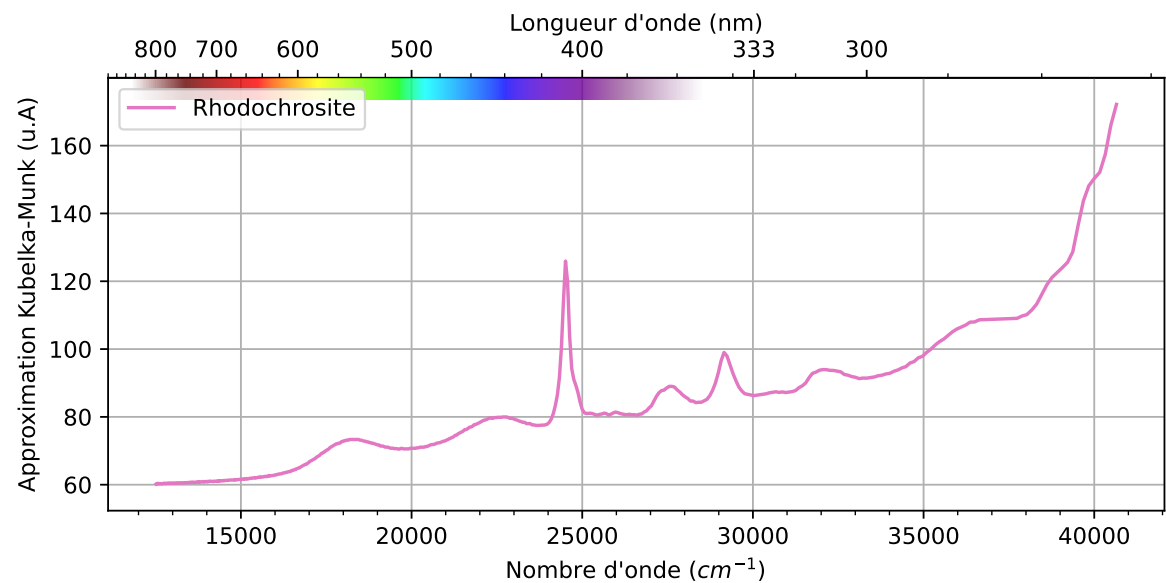


FIGURE 4.9 Spectre optique de la Rhodochrosite, mesurée en réflectance diffuse et tracé dans l’approximation de Kubelka-Monk.

Echantillon		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	B	C	$10D_{q1}$	$10D_{q2}$	$10D_{q\text{moy}}$	$10D_{q\text{mini}}$
Ce travail	cm ⁻¹	18290	22600	24510	27540	29170	666	3571	8423	8918	8670	8586
	eV	2,27	2,80	3,04	3,41	3,62	0,08	0,44	1,04	1,11	1,07	1,06
Halenius [93]	cm ⁻¹	18240	22540	24540	27620	29160	660	3588	8566	9036	8801	8721
	eV	2,26	2,79	3,04	3,42	3,62	0,08	0,44	1,06	1,12	1,09	1,08
Keester	cm ⁻¹						636	3678			7500	
	eV						0,08	0,46			0,93	
Walker [133]	cm ⁻¹						800	3000			8300	
	eV						0,10	0,37			1,03	

TABLEAU 4.3 Transitions optiques observées pour la rhodochrosite et paramètres de champs cristallin et de répulsion électronique déduit. Pour Halenius et al. [93], les valeurs des positions des transitions sont reprises mais celle de champs cristallin sont recalculées. Pour Keester et al. [127] et Walker et al. [133] les valeurs sont celles rapporté par les auteurs.

hypothèse est assez peu probable étant donné qu’une transition vers un état S=2 nécessiterait un processus à deux photons pour inverser le spin de deux électrons simultanément.

Plan RIXS De la même manière que pour le MnO, la projection du plan 1s2p (fig. 4.11) permet d’obtenir le spectre d’absorption au seuil K. On déduit de ce spectre un $10D_q = 0,91\text{ eV}$, qui est proche de la valeurs de 0,86eV obtenue par Farges [129].

En comparant les plans RIXS du MnO et de la rhodochrosite qui présentent toute deux du Mn²⁺ en site octaédrique, (fig. 4.10) on se rend compte que la forme générale est similaire mais des différences apparaissent. Ces différence se manifeste par la présence d’un large signal d’émission entre 640 et 648 eV transféré, des différences entres les deux cristaux avait déjà été observée par Farges [129].

Si les plans sont extrêmement proches en termes de forme du pré seuil, le MnO, où les polyèdres partagent des arêtes, présente une séparation seuil/pré seuil moins nette. Ceci est

particulièrement visible sur les coupes CEE (fig. 4.11) ainsi qu'une intensité de pré seuil légèrement supérieure comparé à la rhodochrosite.

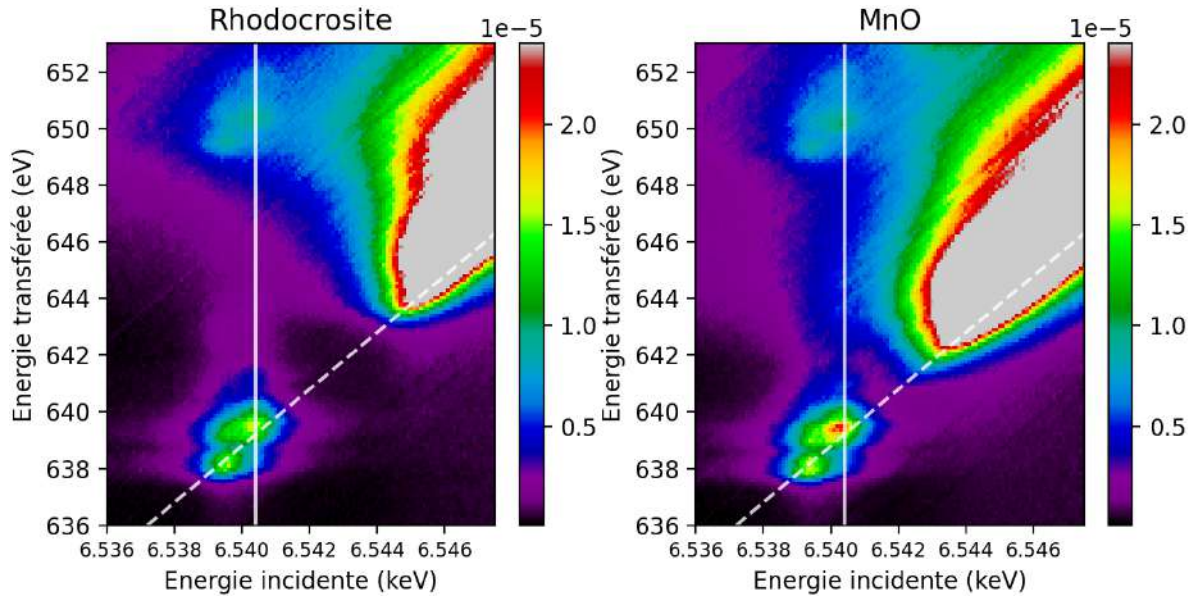


FIGURE 4.10 Comparatif des plans RIXS $1s2p$ de deux structures Mn^{2+} en site Oh. Gauche : Plan RIXS $1s2p$ de la Rhodochrosite. Droite : Plan RIXS $1s2p$ du MnO. Les pointillés blancs indiquent la position de la coupe CEE, la ligne verticale blanche celle de la coupe CIE.

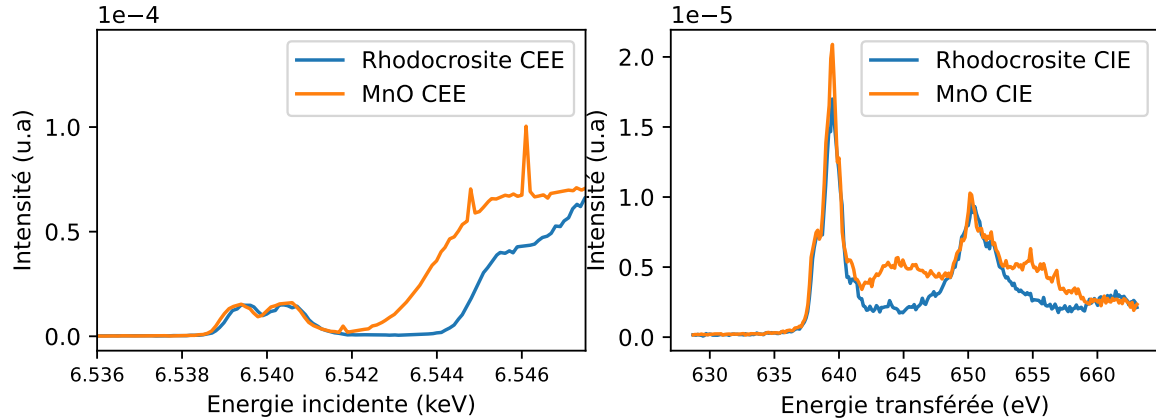


FIGURE 4.11 Comparaison entre les coupes des plans RIXS du MnO et de la Rhodochrosite. Gauche : coupe CEE. Droite : coupe CIE. Les courbes ne sont pas normalisées et les intensités sont directement celles issues du plan RIXS.

L'ajustement de la coupe CEE avec des gaussiennes sur les bandes T_{2g} et E_g permet de déterminer un $10D_q = 1,10 \text{ eV}$ pour l'état ($2p^5 3d^5$), identique à la valeur du MnO.

On retrouve un écart entre les valeurs de champ cristallin de l'état initial (transition optique), intermédiaire (XAS au seuil K, trou dans la couche $1s$) et final (XES, trous dans la couche $2p$ ou $3p$).

4.2.1.c Comparaison rhodochrosite et MnO

Ces écarts sont cependant plus faibles que pour le MnO, ce qui traduirait une plus faible délocalisation des électrons d pour la rhodochrosite.

Le rapprochement du seuil (visible sur les coupes CEE) pour le MnO par rapport à la rhodochrosite, traduit la présence d'une **transition non locale**, que l'on peut attribuer à une **transition dipolaire intersite manganèse-manganèse** par mélange des orbitales 3d/4p via l'hybridation du ligand. Cet effet a précédemment été observé par Farges et al. [129] pour le MnO et la rhodochrosite, croisant l'approche *ab-initio* et multiplets. Une explication plus détaillée de cet effet, reproduisant des données XANES par calcul DFT, est donnée par Gougoussis et al. [134] pour le NiO mettant bien en avant le transfert de charge entre atomes de nickel voisin.

Ces effets ont aussi pu être observés sur des plans RIXS 1s2p du cobalt [135]⁵. Ces derniers auteurs trouvent trois résultats importants :

- la connectivité des polyèdres joue un rôle fondamental : pour un polyèdre isolé, ces effets d'interaction entre voisins nécessitent une **connectivité des polyèdres**. Notons qu'à la différence de notre étude, ils trouvent un effet non local plus important lorsque les polyèdres partagent des sommets plutôt que des arêtes.
- la **distance métal-ligand** joue un rôle crucial pour observer ces effets non locaux : lorsque cette distance est trop grande, le recouvrement ne peut pas s'effectuer et le caractère dipolaire disparaît.
- des mesures résolues en angle montrent un **comportement de bande électronique** et de transition local localisé sur l'atome absorbeur.

Cet effet non local est aussi visible sur les chemins de désexcitation : en prenant une coupe CIE à 6,5404 keV (fig. 4.11) pour les deux plans, la présence d'un signal d'émission large entre 640 et 650 eV ainsi qu'entre 653 et 660 eV pour le MnO indique un chemin de désexcitation supplémentaire, attribuable à ce transfert de charge intersites.

La largeur de l'émission semble indiquer la présence de l'électron dans une bande électronique, il n'est pas attendu de transitions discrètes dans le cas d'états délocalisés. Ainsi l'état final n'est plus un état $3d^{n+1}3p^5$ mais $3d^{n+1}*3p^5$, où le symbole * traduit cet état final délocalisé.

Un signal large et peu intense entre 640 et 660 eV est aussi observé sur la rhodochrosite, ce qui semble indiquer que ce phénomène de délocalisation existe pour la rhodochrosite, mais est beaucoup moins marqué.

Des mesures en fluorescence optique ont été réalisées. Si un faible signal a pu être observé pour la rhodochrosite (mais non représenté, car trop bruité) aucun photon n'a été détecté pour le MnO, ce qui corrèle bien avec la présence de canaux de désexcitation supplémentaires pour cette structure. Ces canaux d'émission résultant de ce transfert de charge intersite sont aussi

5. voir en particulier la figure 1 qui explique remarquablement cet effet.

particulièrement visible sur les plans 1s3p du MnO, ce qui explique le large signal entre 50 et 65 eV.

Ces **interactions d'échange** ont déjà été observées en spectroscopie optique dans le cas du manganèse, tant entre Mn(II)[136] qu'entre Mn(II)-Mn(III)[137], et sont toujours associées à une connectivité des polyèdres de coordination (voir [22, sec. 3.7.3]).

Ces échanges sont responsables d'une augmentation du coefficient d'absorption molaire sans modifier l'énergie des transitions, contrairement à ce qui est observé en spectroscopie X où une partie de ces transitions non locales est observée à plus forte énergie. Ces effets non locaux sont moins influencés par le trou de cœur qui abaisse les énergies de transition [135]. Dans la mesure où l'absorption optique ne modifie que très faiblement les répulsions électroniques, il est attendu que cette contribution dipolaire des effets non locaux apparaissent aux mêmes énergies que les transitions uniquement locales.

4.2.2 $[4]Mn^{2+}$ en géométrie tétraédrique, exemple de la galaxite

La galaxite ($Mn^{2+}Al_2O_4$) est un minéral assez rare, de structure spinelle et comprenant du manganèse dans un seul site tétraédrique considéré comme parfait.

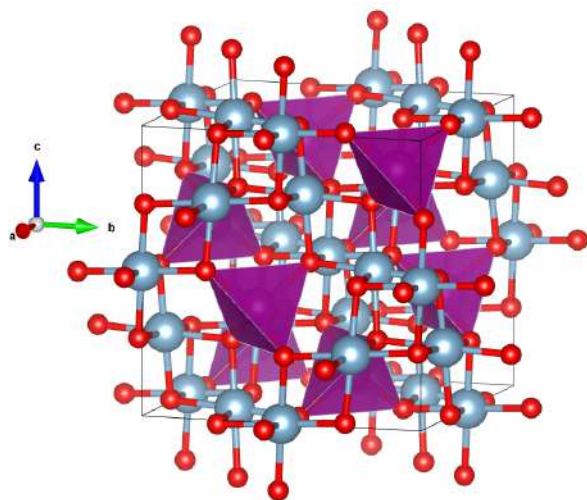


FIGURE 4.12 Structure de la Galaxite (ICSD 252228). Atomes d'oxygène en rouge, manganèse en violet, aluminium en bleu clair.

Spectroscopie optique Le spectre optique de la galaxite issu de travaux de Halenius et al. [125] est reproduit en figure 4.13, il se caractérise par la présence de 5 transitions à $20\,500\text{ cm}^{-1}$, $22\,300\text{ cm}^{-1}$, $23\,200\text{ cm}^{-1}$, $26\,000\text{ cm}^{-1}$ et $27\,500\text{ cm}^{-1}$. Dans cette étude Halenius et al. confirme que le manganèse en site tétraédrique de la galaxite ($\epsilon_{V_3} = 1,90\text{ L.mol}^{-1}$) est plus absorbant que celui en site octaédrique de la rhodochrosite ($\epsilon_{V_3} = 0,68\text{ L.mol}^{-1}$)

Les paramètres suivants sont rapportés : $B = 627\text{ cm}^{-1}$ (0,08 eV), $C = 3424\text{ cm}^{-1}$ (0,42 eV), $10D_q = 592\text{ cm}^{-1}$ (0,73 eV).

Cependant, avec les positions rapportées par l'étude (fig. 4.13) il est déterminé via la méthode utilisée précédemment :

$B = 531\text{ cm}^{-1}$ (0,07 eV) $C = 3387\text{ cm}^{-1}$ (0,42 eV) et un $10D_{q,moy} = 740\text{ cm}^{-1}$ (0,91 eV).⁶.

L'auteur n'explicitant pas sa manière de résoudre le système d'équations, cet écart très fort entre les valeurs de B et de $10D_q$ n'est pas interprétable.

6. Avec $10D_{q1} = 651\text{ cm}^{-1}$, $10D_{q2} = 829\text{ cm}^{-1}$ et $10D_{q,mini}$.

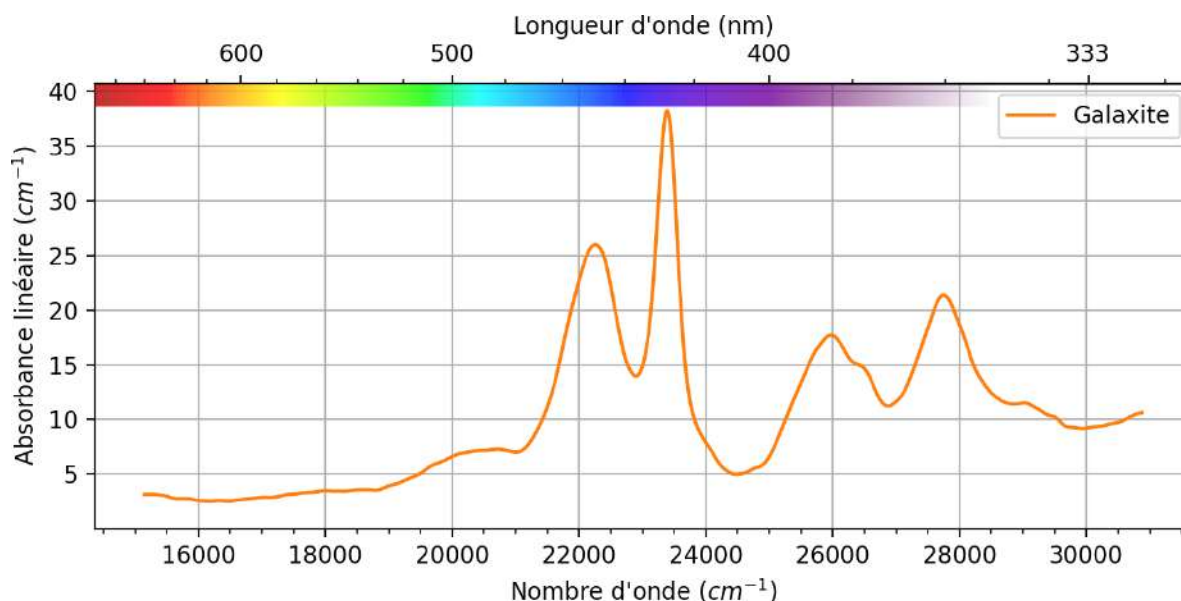


FIGURE 4.13 Spectre d'absorption optique de la galaxite, d'après [125].

Spectroscopie X Les plans RIXS $1s2p$ et $1s3p$ sont représentés en figure 4.14. Par rapport au MnO le pré seuil correspondant aux transitions $1s \rightarrow 3d$ est beaucoup plus intense et on ne distingue qu'un seul massif. C'est bien le comportement attendu au vu de l'hybridation du niveau $^5T_2$, qui gagne en caractère p ce qui fait augmenter la section efficace augmente d'autant. Le niveau ^5E n'est pas distinguable sur le plan, mais est attendu à plus faible énergie incidente.

La séparation entre le seuil et le pré seuil est remarquable pour cet échantillon : les polyèdres de coordination n'étant pas connectés, il n'est pas attendu d'effet intersite.

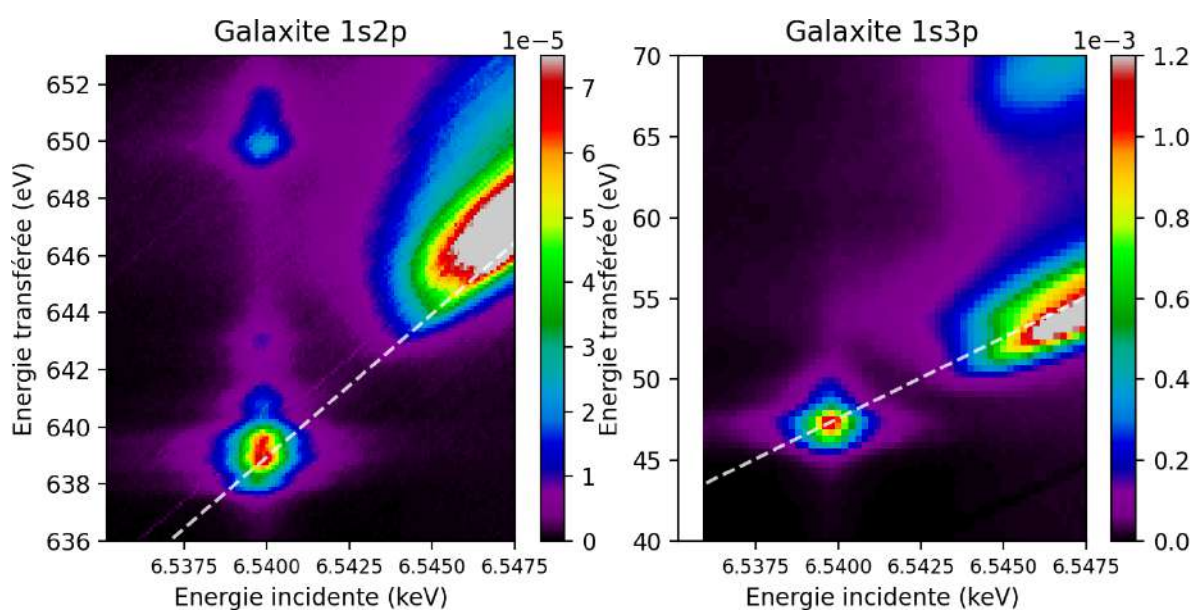


FIGURE 4.14 Plan RIXS de la galaxite. Gauche : RIXS $1s2p$. Droite : $1s3p$.

Sur les coupes CEE (fig. 4.15) on distingue un épaulement qu'il est possible d'ajuster avec deux gaussiennes⁷.

Cet ajustement permet de déterminer $10D_q = 1,0 \text{ eV}$ pour les deux plans. Néanmoins cette valeur de champ cristallin semble élevée pour une symétrie tétraédrique. De la même manière que pour le MnO ces ajustements sont à interpréter avec prudence. L'ajustement sur d'autres coupes CEE donne des valeurs allant de 0,7 eV à 1,15 eV.

Cette valeur indiquerait que la valeur de champ cristallin proposée par Halenius [125] est sous-évaluée.

L'émission satellite $K\beta'$ sur le plan RIXS 1s3p, qui devrait avoir lieu pour des énergies transférées entre 50 et 55 eV par analogie avec le MnO, n'est pas observée (ou a lieu à une très faible intensité). Il semble donc que l'**interaction d'échange** entre les couches 3p et 3d soit fortement **amoindrie** par rapport à l'ion libre. Ce phénomène se comprend dans la mesure où les orbitales 3d du métal sont hybridées avec les orbitales 4p. Les électrons ne sont alors **plus localisés** sur les mêmes niveaux énergétiques, ce qui diminue l'interaction d'échange qui apparaît ainsi plus faible sur le plan 1s3p. La seconde émission des plans 1s2p (à 650 eV) étant liée au couplage spin-orbite des orbitales 2p, elle n'est pas influencée par ce phénomène d'hybridation.

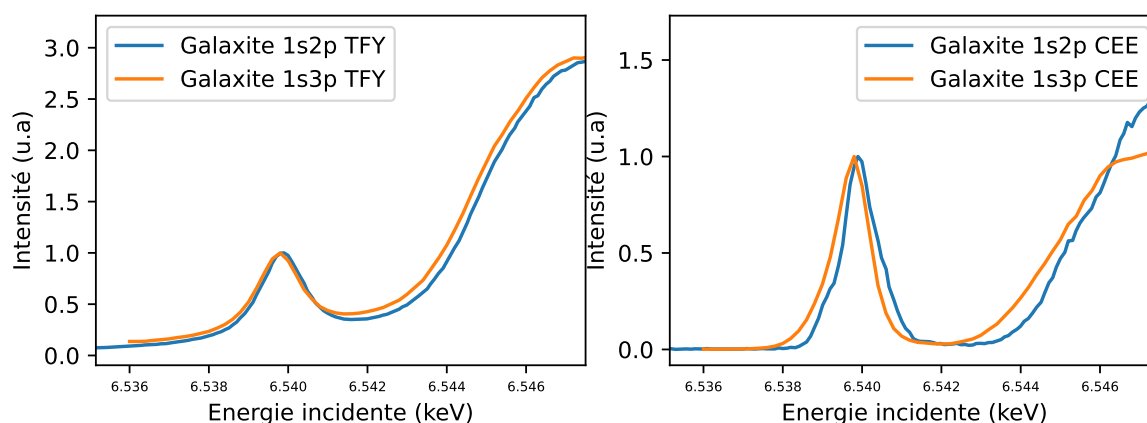


FIGURE 4.15 Comparaison entre les coupes des plans RIXS 1s2p et 1s3p. Gauche : TFY. Droite : CEE. Toutes les courbes sont normalisées à l'intensité maximale du pré seuil.

Comparaison avec la jacobsite La jacobsite ($\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$) est un minéral noir, de structure spinelle où le Fe(III) remplace le Al(III) par rapport à la galaxite. Le manganèse occupe un site tétraédrique considéré parfait.

Les plans RIXS 1s2p de la jacobsite et de la galaxite sont présentés en figure 4.16. L'échelle de couleur est identique pour les deux figures et la plage de valeurs est réduite par rapport au graphique précédent pour mettre en évidence le signal de la jacobsite.

7. Cette forme de pic d'absorption est choisie arbitrairement, car elle donne les ajustements les plus réalistes.

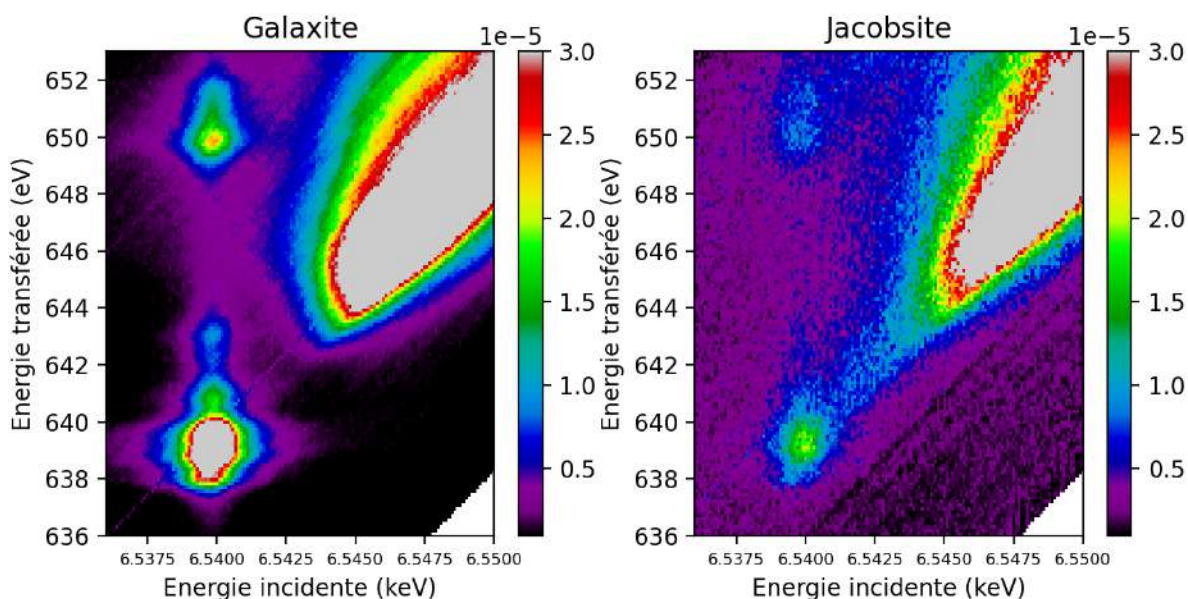


FIGURE 4.16 Comparatif des plans RIXS 1s2p de deux structures spinelle Mn^{2+} : Td. Gauche : Plan RIXS 1s2p de la galaxite. Droite : Plan RIXS 1s2p de la jacobsite. Les échelles de couleurs sont identiques pour les deux plans.

Le plan de la jacobsite est bruité et est beaucoup moins intense que pour la galaxite bien qu'ayant le même nombre d'acquisitions (12). Étant donné la structure similaire, il serait attendu un signal de même intensité - la spectroscopie X montre bien un intense signal d'absorption du pré seuil attendu pour du manganèse tétraédrique [129, fig. 2].

Deux explications peuvent être données :

- l'échantillon n'étant pas dilué, l'**absorption du fer** (qui représente la majorité de la masse de la structure) est extrêmement importante et diminue considérablement le signal de fluorescence (Daffe et al. [138] travaillant sur des particules dans des liquides obtiennent des plans de bien meilleures qualités).
- la présence d'une contribution non locale est visible sur le plan de la jacobsite (6,541-6,545 keV). Cela traduit donc un échange intersite. Cet échange est attribuable à un transfert d'intervallence $\text{Mn}^{2+} \curvearrowright \text{Fe}^{3+8}$. Ce transfert d'intervallence entre fer et manganèse est sans doute à l'origine de la couleur noire de la jacobsite. La présence de cet échange permet alors de supposer l'existence de chemins de désexcitation supplémentaires, en dehors des gammes énergétiques étudiées, diminuant d'autant le signal observé.

Le plan RIXS permettrait donc, tout comme la spectroscopie optique, d'étudier des **transferts électroniques d'intervallence hétéroatomique**. Cela devra être confirmé sur d'autres composés présentant une connectivité entre polyèdres de coordination de métaux de transition

8. Une autre hypothèse serait que certains sites octaédriques du fer soient occupés par du manganèse comme proposé par [139, p. 179], le signal observé correspondrait alors à un transfert intersite Mn-Mn.

différents.

Cette comparaison entre galaxite et jacobsite illustre aussi la prudence nécessaire à l'interprétation des données de fluorescence : le signal de TFY de la jacobsite n'est, dans ce cas, **pas équivalent à un spectre d'absorption**.

4.2.3 $^{[8]}\text{Mn}^{2+}$ en géométrie cubique, exemple de la spessartine

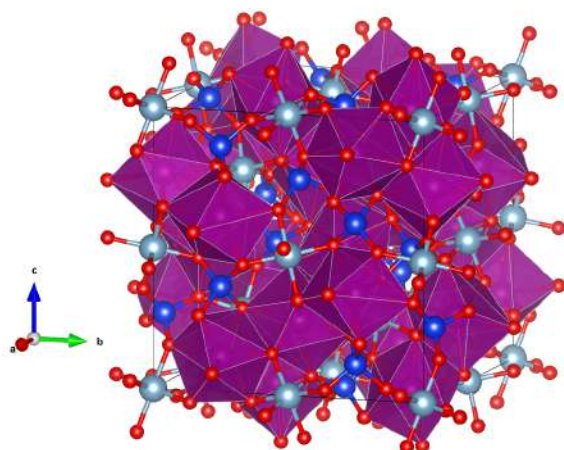


FIGURE 4.17 Structure de la spessartine (ICSD 83457). Atomes d'oxygène en rouge, manganèse en violet, aluminium en bleu clair, silicium en bleu foncé.

Un environnement avec une coordinence aussi élevée n'est pas attendu dans les verres. So et al.[140], qui ont réussi à vitrifier un mélange de même composition, montre la disparition de cette coordinence huit. Le spectre optique de la spessartine et de la spessartine vitreuse est aussi rapporté par So et al. [140], celui de la spessartine cristalline est présenté en figure 4.18, nous observons bien les cinq transitions optiques attendues pour la symétrie cubique.

La spessartine est intéressante à étudier, les polyèdres de coordination du manganèse y partagent des arêtes et la distance manganèse-oxygène est élevée. Les plans

RIXS 1s2p et 1s3p sont visibles en figure 4.19. Contrairement aux autres, le plan 1s2p a été acquis sans monochromateur haute résolution, l'élargissement gaussien associé y est donc plus important, et avec peu d'acquisitions, ce qui rend le plan RIXS plus bruité et moins résolu.

Malgré la connectivité des polyèdres de manganèse par leurs arêtes, les plans RIXS (fig. 4.19) de la spessartine ne présentent pas de continuité entre le préseuil et le seuil dans la coupe CEE (fig. 4.20) qui caractériserait des transitions non-locales. Ces dernières ont été observées sur des plans RIXS 1s3p pour des composés à base de cobalt[141].

Cet effet n'est pas observé en raison de la distance Mn-O élevé dans cette structure, augmentant l'énergie nécessaire pour le transfert de charge Mn–O–Mn[135]. Il est probable que, si ce transfert existe, il prenne place aux mêmes énergies que le seuil et soit donc totalement masqué par ce dernier.

Une large émission entre 50 et 65 eV est observée. Cette émission n'est pas attendue dans le cas d'un effet monoatomique, elle n'apparaît pas dans le plan RIXS 1s3p de la galaxite (fig. 4.14), mais ce type de signal est visible pour le MnO (fig. 4.5).

Ces émissions traduiraient donc la présence d'états électroniques non localisés, comme pourrait l'être une structure de bande. Des calculs DFT aideraient à confirmer cette hypothèse.

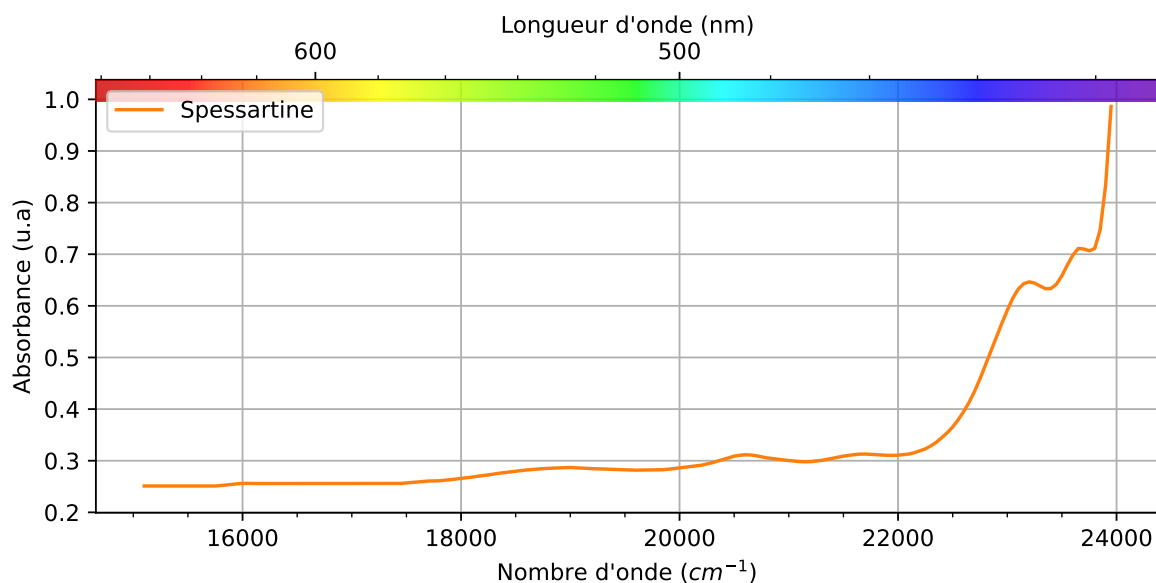


FIGURE 4.18 Spectre d'absorption optique de la spessartine d'après So et al. [140]

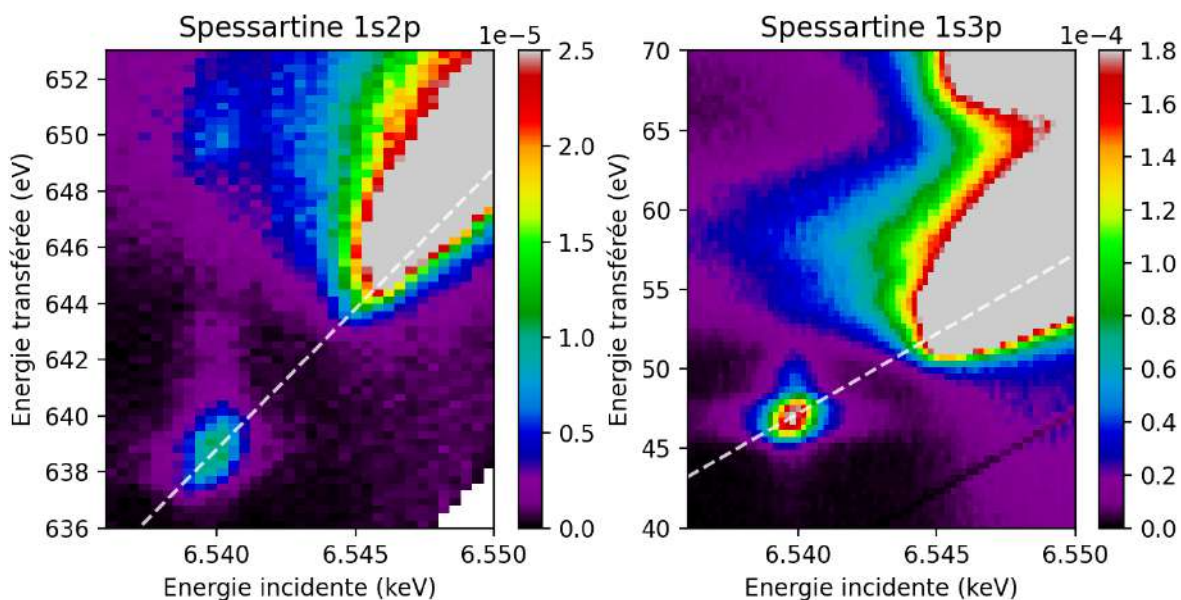


FIGURE 4.19 Plans RIXS de la spessartine. Gauche : RIXS 1s2p mesuré sans monochromateur haute résolution (voir texte). Droite : RIXS 1s3p.

Si ces émissions correspondent à un transfert de charge avec l'oxygène, des calculs multiplets prenant en compte le transfert de charge avec l'oxygène serait une bonne manière de le vérifier.

Nous retiendrons que la **connectivité des polyèdres** de coordination induit des **transferts de charge**, qui ne se voient pas uniquement sur la **coupe CEE** passant par le maximum du pré seuil. Les **émissions** des plans RIXS 1s3p sont aussi une manière de détecter cette connectivité.

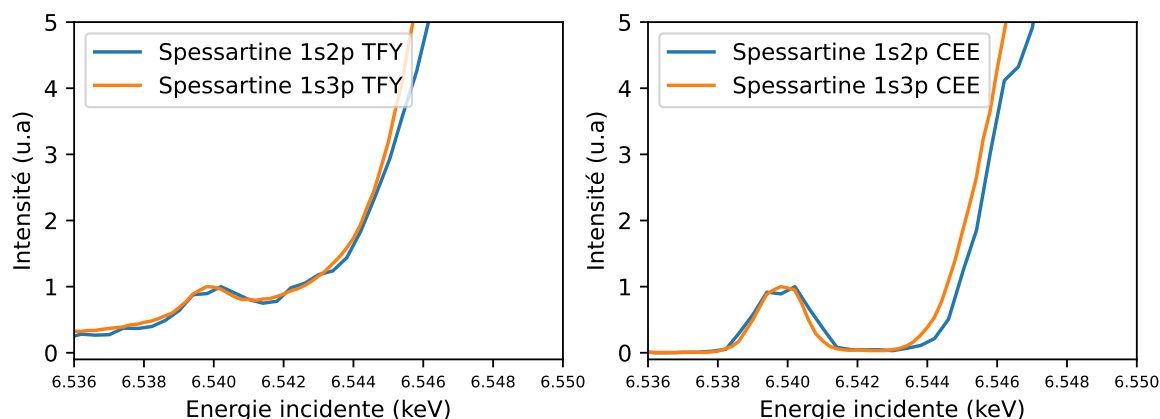


FIGURE 4.20 Coupes et projections des plans RIXS de la spessartine. Gauche : TFY. Droite : coupe CEE

4.3 Environnement du Mn^{3+} dans les cristaux

Le manganèse trivalent est thermodynamiquement instable [22, p. 18] et tend à se dismuter en Mn^{2+} et Mn^{4+} . Le Mn^{3+} en champ faible et en coordination octaédrique possède un électron non apparié, il est donc sujet à une déformation type Jahn-Teller qui abaisse l'énergie de stabilisation en champ cristallin. Quand l'énergie de stabilisation est plus faible que l'enthalpie de réaction de dismutation⁹, le manganèse sera sous forme trivalente en géométrie octaédrique distordue.

L'effet Jahn-Teller : exemple du Mn^{3+} L'effet Jahn-Teller, nommé d'après les chercheurs qui l'ont identifié dans les années 40 [142], prédit dans un certain nombre de cas un abaissement de la symétrie d'un complexe moléculaire pour des raisons énergétiques. Des arguments de théorie des groupes associés à des calculs de chimie quantique permettent de comprendre cet effet. Pour la description de ce phénomène via la théorie des groupes, on se référera à l'article d'Assfeld et Volatron[143]. Dans le cadre de notre étude, nous ne nous intéresserons qu'à l'effet Jahn-Teller du premier ordre.

Cet effet du premier ordre s'exprime ainsi : « lorsqu'une molécule non linéaire présente un état fondamental dégénéré, il existe toujours une déformation qui abaissera l'énergie de la molécule »[143]. Le Mn^{3+} en symétrie Oh, en champ faible, possède 3 électrons sur les niveaux t_{2g} et 1 sur les e_g . Ce dernier étant dégénéré 2 fois, l'effet Jahn-Teller prédit un abaissement de symétrie pour lever la dégénérescence de l'état e_g et abaisser l'énergie de l'électron célibataire, **sans toutefois préciser la symétrie** qui va permettre cette stabilisation.

Cependant, on comprend qu'une manière simple d'abaisser la symétrie est d'étirer ou de comprimer l'octaèdre. C'est ce qui est représenté en figure 4.21, avec l'effet sur la position des

9. $\Delta G^0 = -109 kJ.mol^{-1}$ en solution aqueuse [22, p. 18].

orbitales. Cette déformation est nommée déformation tétragonale, la symétrie du site passant de O_h à C_{4v} ou D_{4h} . C'est ce qui est généralement observé pour le manganèse trivalent [22, p. 34].

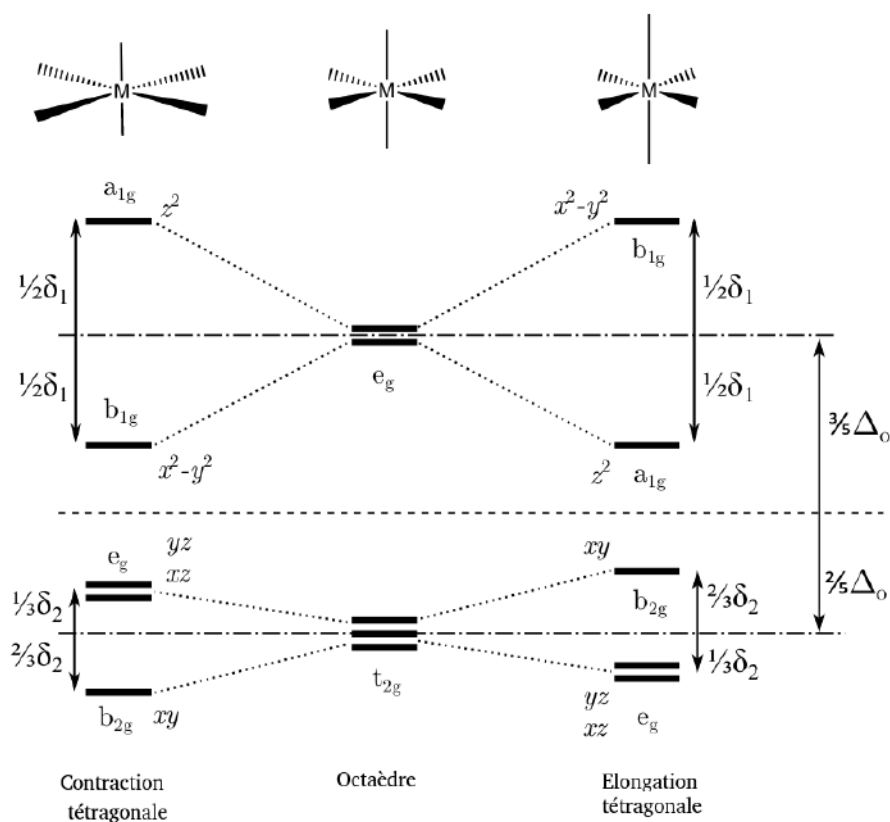


FIGURE 4.21 Effet d'une déformation tétragonale (D_{4h}) sur un complexe octaédrique, reproduit de [12].

En termes de diagramme énergétique, une simplification existe pour les éléments d^4 et d^6 en champs faibles, l'état fondamental est un état ^5D et c'est le seul état quintuplet de spin de cette configuration. En nous intéressant uniquement aux transitions autorisées de spin, il est possible de ne considérer que les états dérivés du fondamental et ainsi d'exprimer l'énergie entre les états multiplets uniquement avec les paramètres de champ cristallin. La figure 4.22 représente cette levée de dégénérescence de l'état ^5D pour un ion d^4 .

Il est intéressant de noter que la nomenclature des niveaux multiplet obtenus est inversée par rapport à celle des orbitales d dans la vision monoélectronique (fig 4.22). Cela se comprend si on considère, non pas l'électron, mais le **trou** de l'orbitale e_g : ainsi la vision monoélectronique s'applique au trou qui transitera vers les orbitales de plus basse énergie.

Effet de la distorsion sur les spectres optiques Dans le cas d'une distorsion tétragonale (D_{4h} ou C_{4v}), un spectre optique composé de 3 transitions est attendu. En notant, ν_i le centre de la bande d'absorption, ces transitions entre niveaux sont reliées aux paramètres du champ de ligand via les formules suivantes [82, p.19, eq. 1.29] :

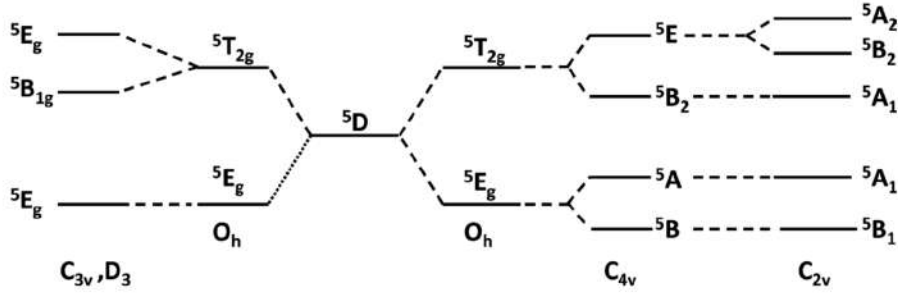


FIGURE 4.22 Levée de dégénérescence de l'état ^5D d'un ion d^4 pour différentes géométries[144].

$$v_1 : ^5B_{1g}(^5E) \rightarrow ^5A_{1g}(^5E) = 4D_s + 5D_t \quad (4.10)$$

$$v_2 : ^5B_{1g}(^5E) \rightarrow ^5B_{2g}(^5T_2) = 10D_q \quad (4.11)$$

$$v_3 : ^5B_{1g}(^5E) \rightarrow ^5E_g(^5T_2) = 3D_s - 5D_t + 10D_q \quad (4.12)$$

Si D_t et D_s sont de même signe, alors l'octaèdre a subi un étirement, si ils sont de signes opposés l'octaèdre a subi une compression[144].

Il est alors possible de remonter au paramètre de champ cristallin, ce qui permet de déterminer l'énergie de stabilisation de champ cristallin de l'atome dans sa symétrie locale.

$$D_q = v_2/10 \quad (4.13)$$

$$D_s = \frac{1}{7}(v_3 + v_1 - v_2) \quad (4.14)$$

$$D_t = \frac{3}{35}v_1 - \frac{4}{35}v_3 + \frac{4}{35}v_2 \quad (4.15)$$

Roger Burns donne une interprétation physique de ces paramètres [22, p. 83] :

- Le D_q ici mesuré correspond au D_q subi par les ligands équatoriaux (perpendiculaires à l'axe d'élongation).
- D_s correspond à la différence d'un paramètre C_p entre ligands équatorial et axial : $D_s = C_{p(eq)} - C_{p(ax)}$, ce paramètre C_p est relatif à l'asymétrie du champ de ligand.
- D_t est la mesure de la différence entre les D_q équatorial et axial, $D_t = \frac{4}{7}(D_{q(eq)} - D_{q(ax)})$

Pour calculer la stabilisation de champ cristallin, il est nécessaire de déterminer le paramètre $D_{q(av)} = \frac{1}{6}(4D_{q(eq)} + 2D_{q(ax)})$ ainsi que la valeur δ_1 qui est considérée comme égale à v_1^{10} . Ainsi l'énergie de stabilisation en champs cristallins (CFSE) pour le manganèse trivalent

10. En regardant les transitions électroniques du manganèse comme un saut de trou, la valeur δ_1 correspond à la différence d'énergie des deux orbitales du niveau E_g qui sont maintenant éclatées (cf fig. 4.21).

en site octaédrique distordu par élongation vaut [22, p. 218] :

$$CFSE = 6D_{q(av)} + \frac{1}{2}\delta_1 \quad (4.16)$$

4.3.1 $[^6]\text{Mn}^{3+}$ en octaèdre distordu, exemple de la purpurite et de la piémontite

La purpurite ($\text{Mn}^{3+}\text{PO}_4$) et la piémontite ($\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Mn}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$), qui ont toutes les deux une couleur violette, contiennent du manganèse trivalent dans un site octaédrique distordu (fig. 4.24)¹¹. En première approximation ces sites seront considérés comme tétragonalement distordus en géométrie D_{4h} .

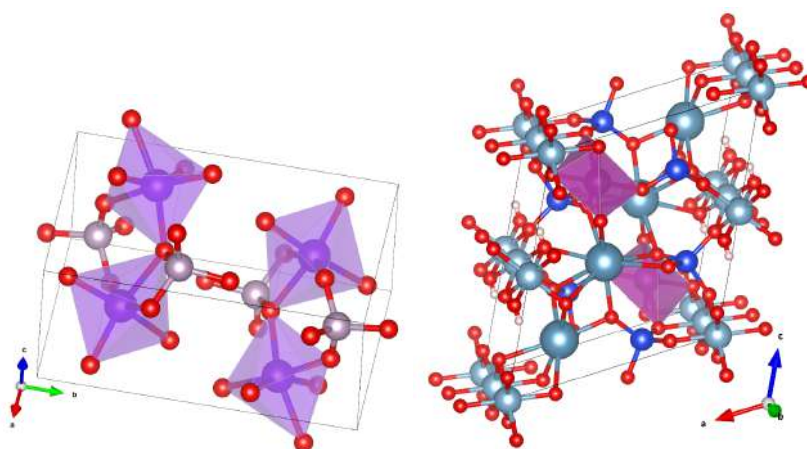


FIGURE 4.23 Gauche : structure de la purpurite (ICSD : 154120). Droite : structure de la piémontite (ICSD 26354). Atomes d'oxygène en rouge, manganèse en violet, phosphore en blanc, aluminium en bleu clair, silicium en bleu foncé, calcium en vert clair

Leurs spectres optiques obtenus en réflectance diffuse sont représentés en figure 4.24.

Pour ces deux spectres, il est possible d'ajuster 3 bandes d'absorption associées au manganèse trivalent dans un octaèdre étiré. Une bande à plus fort nombre d'onde est aussi ajustée, elle correspond à la contribution du transfert de charge $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ (et possiblement d'un fonds de diffusion non collecté par l'accessoire, en effet l'accessoire "Praying Mantis" n'intègre par l'intégralité des angles solides possibles, contrairement à une sphère d'intégration).

Deux ajustements sont possibles pour la purpurite (fig. 4.25), cependant la simulation du spectre XAS (fig 4.27) permet de déterminer qu'un des ajustements donne les paramètres de champ cristallin qui reproduisent le mieux le spectre. L'ajustement du spectre de la piémontite est montré en figure 4.26.

11. La structure présentée ici est celle de l'hétérosite ($(\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+})\text{PO}_4$), aucune structure contenant uniquement du manganèse n'a été trouvée. [145] et [146] rapportent des phosphates mélangeant fer et manganèse, mais hydratés et dont les polyèdres ne sont pas connectés.

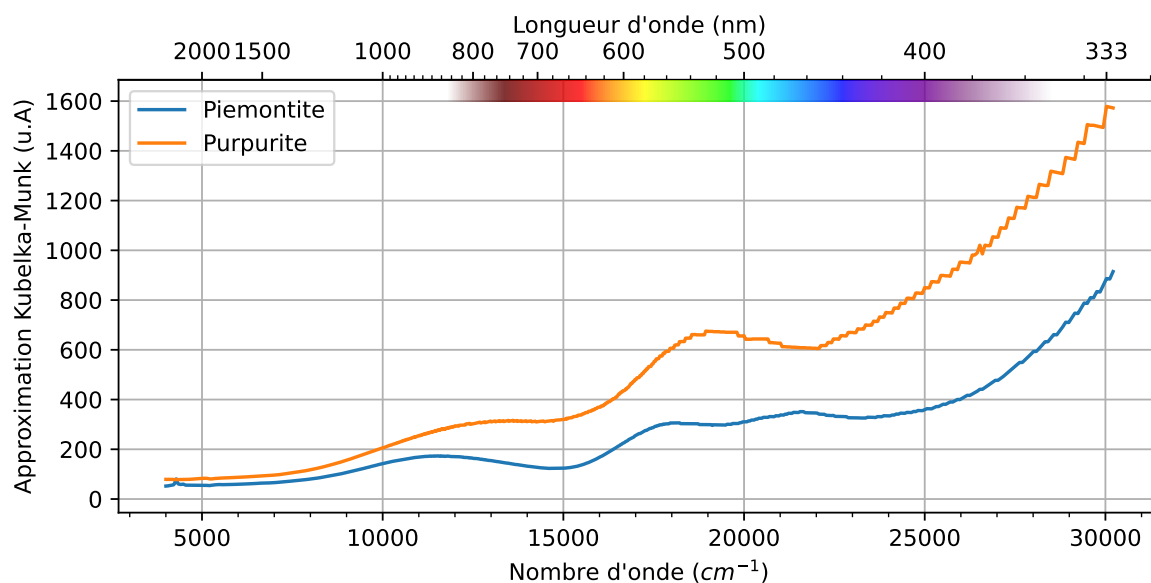


FIGURE 4.24 Spectre optique en réflectance diffuse de la purpurite et de la piémontite.

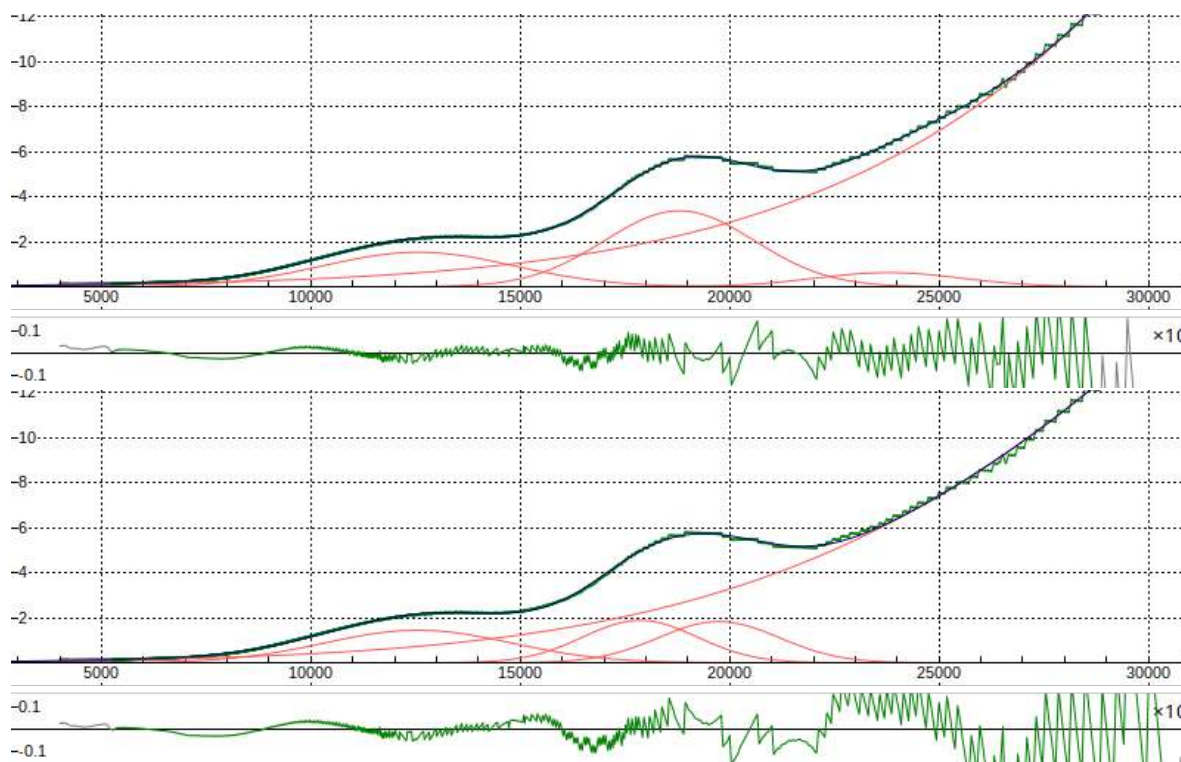


FIGURE 4.25 Ajustement de 3 gaussiennes et d'un fond de transfert de charge et de diffusion sur le spectre de la **purpurite**. Haut : 1er ajustement, considéré comme bon. Bas : 2ème ajustement possible. La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales et l'ajustement.

Les paramètres extraits des spectres optiques sont donnés dans le tableau 4.4 et sont comparés à ceux rapportés par Burns[22, p. 96] pour la piémontite et Boonchom[145] pour la purpurite (il faut noter que cette étude porte sur la serrabrancaite, qui est un phosphate hydraté, légèrement différent de la purpurite). Nos valeurs sont en bon accord avec celles de la

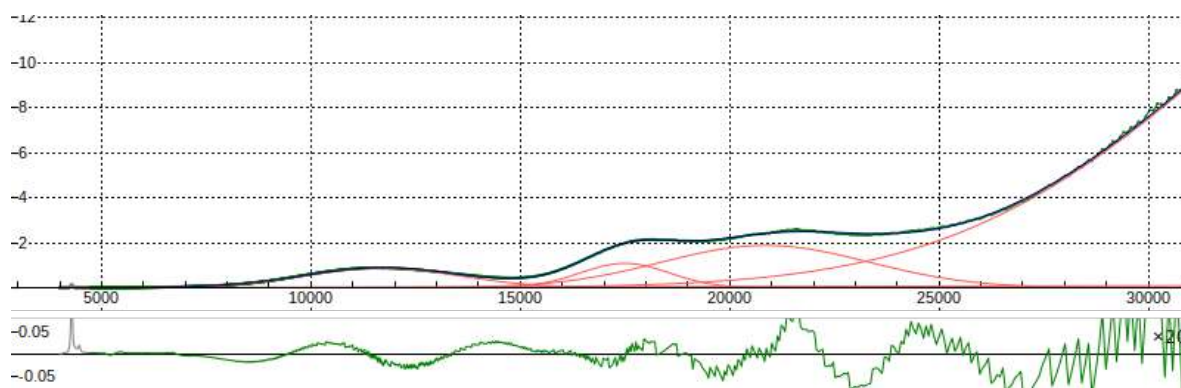


FIGURE 4.26 Ajustement de 3 gaussiennes et d'un fond de transfert de charge et de diffusion sur le spectre de la **piémontite**. La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales (vert) et l'ajustement (bleu). Les courbes rouges représentent les composantes de l'ajustement.

littérature, à l'exception de la position de la bande ν_1 de la purpurite. Cette différence pourrait être liée à l'hydratation de leur phosphate, ou à la présence de fer dans notre échantillon (l'hétersite, un phosphate de manganèse et fer, forme en effet une solution solide avec la purpurite).

Pour la piémontite, Burns propose une occupation majoritaire du manganèse dans le site M3 de la structure type épidote, ce qui est mis en doute par Smith et al. [147]. Les spectres optiques polarisés de ces deux auteurs montrent des variations non négligeables de la position des absorptions en fonction de la polarisation, l'identification des bandes est donc à considérer comme indicative et traduisant manifestement la réponse d'au moins deux sites différents du manganèse. Burns rapporte un ϵ_{max} allant de 90 à 140 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ en fonction de la polarisation. Malheureusement aucune publication donnant un coefficient d'absorption molaire pour la purpurite n'a été trouvée.

Echantillon		ν_1	ν_2	ν_3	$D_q(eq)$	D_s	D_t	D_q (moyen)	CFSE (cm^{-1})	CFSE (kJ/g.ion)
Purpurite (ce travail)	cm^{-1}	12494	18771	23726	1877	2493	505	1583	15743	187,66
	eV	1,55	2,33	2,94	0,23	0,31	0,06	0,20		
Purpurite (Boonchom)	cm^{-1}	15040	17730	22026	1773	2762	798	1307	15364	183,14
	eV	1,86	2,20	2,73	0,22	0,34	0,10	0,16		
Piémontite (ce travail)	cm^{-1}	11701	17495	20851	1750	2151	619	1388	14180	169,02
	eV	1,45	2,17	2,59	0,22	0,27	0,08	0,17		
Piémontite (Burns)	cm^{-1}	12000	18167	22000	1817	2262	590	1472	14833	176,81
	eV	1,49	2,25	2,73	0,23	0,28	0,07	0,18		

TABLEAU 4.4 Position des bandes d'absorptions optiques et paramètres de champ cristallin déduit.

4.3.1.a Purpurite

Spectre d'absorption au seuil K du Mn Le spectre d'absorption X expérimental est déduit de la projection du plan RIXS 1s3p sur les énergies incidentes (fig. 4.27). Grâce aux paramètres de champ cristallin trouvés par l'absorption optiques, nous pouvons simuler le spectre XAS au seuil K du Mn à l'aide du programme *crispy*.

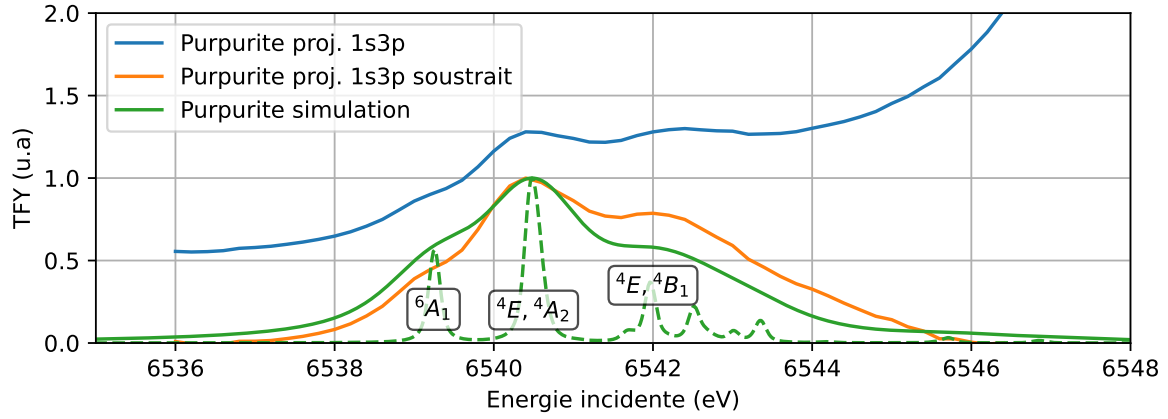


FIGURE 4.27 Absorption au seuil K expérimental et simulé de la purpurite. Les données sont normalisées au maximum de l'intensité du pré seuil. Le spectre simulé est obtenu avec un paramètre $\beta = 0,72$ et un élargissement gaussien de 0,7 eV. Le spectre en pointillé correspond au spectre simulé avec un faible (0,1 eV) élargissement gaussien et lorentzien. La nomenclature des niveaux est déduite des diagrammes énergétiques de [94, p. 237].

Le spectre simulé présenté dans la figure 4.27 est en bon accord avec le spectre expérimental en termes de position des énergies absorbées, ce qui indique que la variation des paramètres de champ cristallin induite par le trou de cœur est faible pour ce composé. Néanmoins, les intensités relatives entre les pics ne sont pas parfaitement reproduites. Ces écarts peuvent être liés à différentes causes :

- l'environnement local du manganèse dans la purpurite est le groupe non centrosymétrique C_s . Le spectre est simulé en symétrie D_{4h} qui est centrosymétrique et qui ne permet pas l'hybridation p-d. La première transition observée est une transition vers un niveau A_1 . En symétrie C_{4v} , la table de caractère indique que cette représentation est commune aux orbitales p et d, ce niveau pourrait donc avoir une composante p et voir son absorption être plus intense, ce qui collerait mieux à l'expérience. Notons que l'intensité des niveaux E devrait elle aussi augmenter pour les mêmes raisons.
- l'extraction du fond, réalisé avec la somme d'une lorentzienne et d'une fonction affine, est assez imprécise.
- sur les plan RIXS et les coupes CEE, une contribution supplémentaire dans la zone 6542-6546 eV est visible. Elle est vraisemblablement attribuable à un effet dipolaire intersite, et explique l'intensité plus importante de l'expérience par rapport à la simulation.

Plan RIXS Les plans RIXS sont présentés en figure 4.28. Le plan 1s2p est assez bruité, car les références cristallines Mn(III) ont été acquises moins longtemps afin d'optimiser le temps de faisceau. Le plan 1s3p simulé avec les paramètres utilisés pour la simulation du XAS, ainsi qu'un paramètre $G_k = 0,73$, est présenté en figure 4.29.

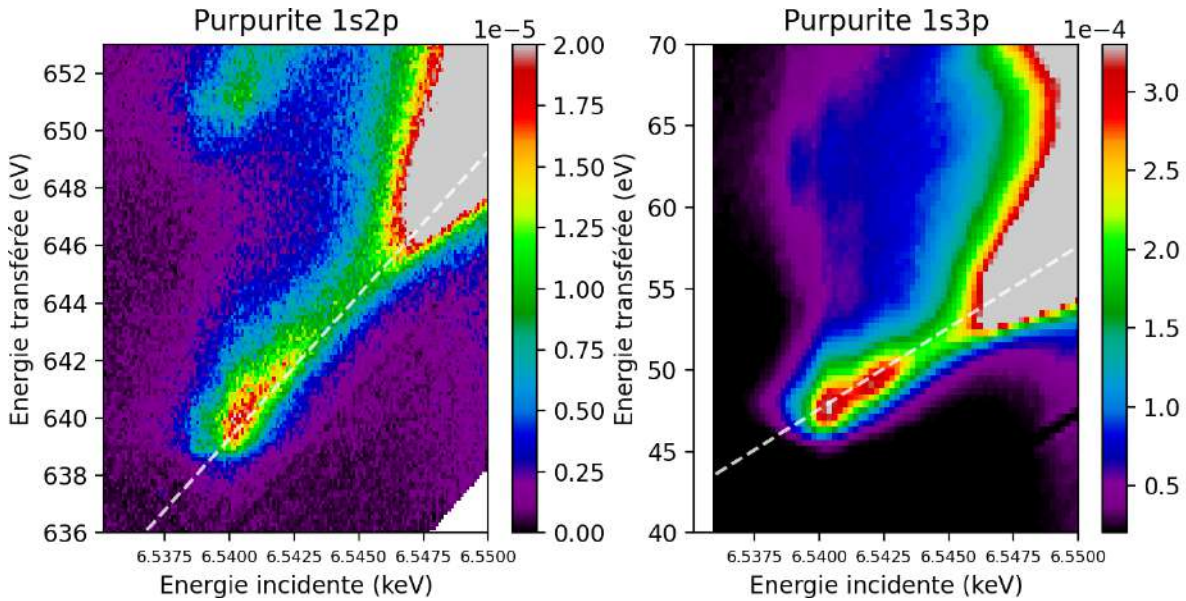


FIGURE 4.28 Plans RIXS de la Purpurite. Gauche : RIXS 1s2p. Droite : RIXS 1s3p.

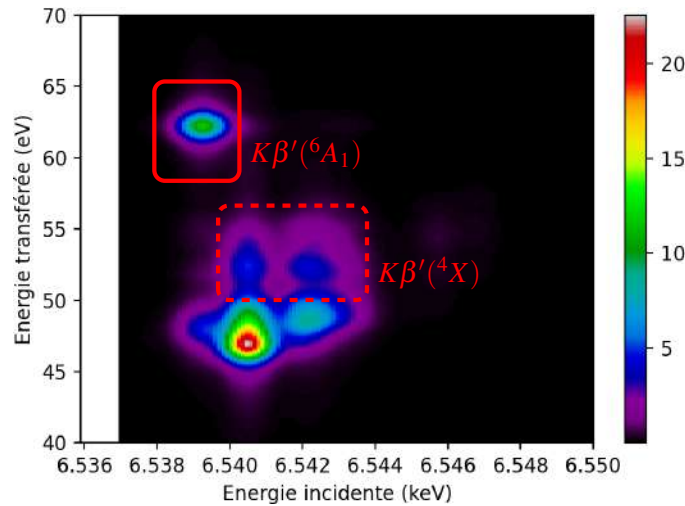


FIGURE 4.29 Plan RIXS 1s3p simulé pour la purpurite. Le carré rouge en traits pleins indique les émissions satellites de l'état sextuplets de spin, celui en pointillés indique ceux issus des états quadruplet de spin.

La coupe CEE (fig. 4.30) indique nettement une contribution entre 6,542 et 6,546 keV qui n'est pas reproduite par la simulation. De la même manière que pour le MnO, ce signal traduit la présence d'un effet intersite entre manganèses voisins.

La simulation montre des émissions satellites à des niveaux d'énergie différents en fonction de l'état intermédiaire. Les émissions correspondant à la première transition *GroundState*(GS) $\rightarrow$ $^6A_1$ se font à plus fort transfert d'énergie¹² que celle vers états les issus des niveaux quadruplet (noté ^4X , ou $X=A_2, E...$).

En conditions résonantes, l'électron provenant du niveau 1s se localise sur les orbitales d (en l'absence de phénomène non local), ce qui amène à deux états de spin différents. Si

12. Et donc à plus faible énergie émise.

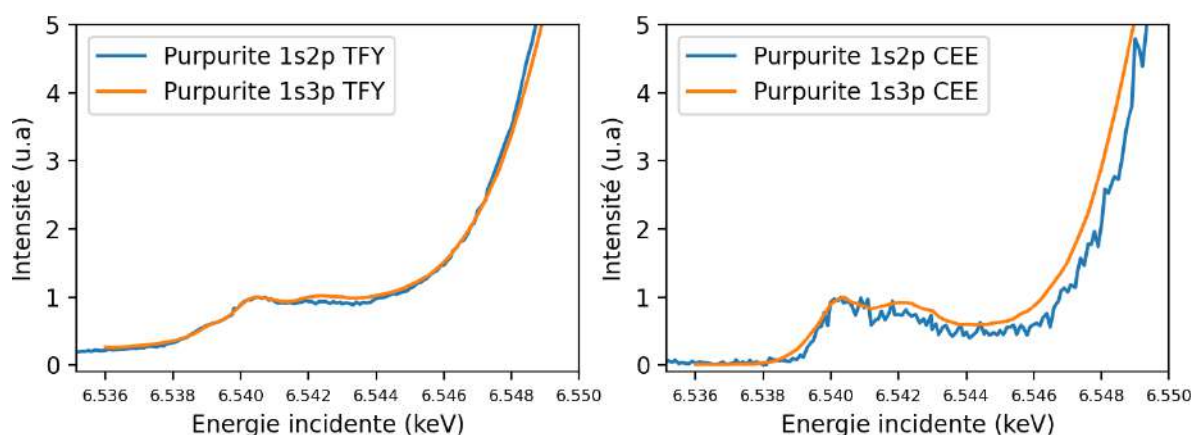


FIGURE 4.30 Coupes et projections des plans RIXS pour la purpurite. Gauche : TFY. Droite : coupe CEE

l'électron se localise sur l'orbitale e_g vide, la configuration électronique est alors identique à celle du manganèse dans l'état fondamental, sextuplet de spin. Une forte interaction avec les orbitales 3p est alors attendue, c'est celle visible entre 60 et 65 eV transférés. Si l'électron arrive sur une orbitale occupée, il s'apparie avec celui déjà présent (ce qui explique que la transition vers ces états quadruplets apparaisse à plus forte énergie incidente) et forme un état quadruplet dont les échanges avec les orbitales 3p doivent être plus faibles.

Sur le plan 1s3p expérimental (fig. 4.28), un signal large est observé entre 55 et 70 eV transférés. Il est aussi remarquable que :

- le signal $K\beta'$ du niveau ${}^6A_1$ dont l'intensité est diminuée par rapport à la simulation, est confondu avec une émission plus large. Cela traduit la présence d'un état final non localisé $3p^5 3d^5*$, de type structure de bande. Le fait d'observer ce signal superposé à celui des états non-localisés indique que l'interaction d'échange est cependant assez forte et reste un canal de désexcitation important.
- un signal large d'émission provenant des états quadruplets de spin et des transitions intersites, sans que les émissions $K\beta'$ soient distinguables. Comme pour le MnO ces transitions indiquent des canaux de désexcitation via des états non localisés.

Le plan 1s2p, bien que bruité, ne semble pas montrer des signaux larges aussi intenses que ceux qui avait pu être observés pour le MnO (partage d'arête) et se rapproche de celui de la rhodochrosite (partage de sommet). Pour la galaxite (site isolé) le signal non local entre les $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ est encore plus faible. Il semble que plus les polyèdres sont **connectés**, plus ces **signaux larges** apparaissent avec une forte intensité.

La comparaison des plans expérimentaux et simulés indique sans ambiguïté la présence de transitions dipolaires non locales, prévue en raison du partage de sommet des octaèdres de manganèse trivalent. Cet effet est aussi visible en comparant les plans RIXS de la piémontite et de la purpurite.

4.3.1.b Comparaison avec la piémontite

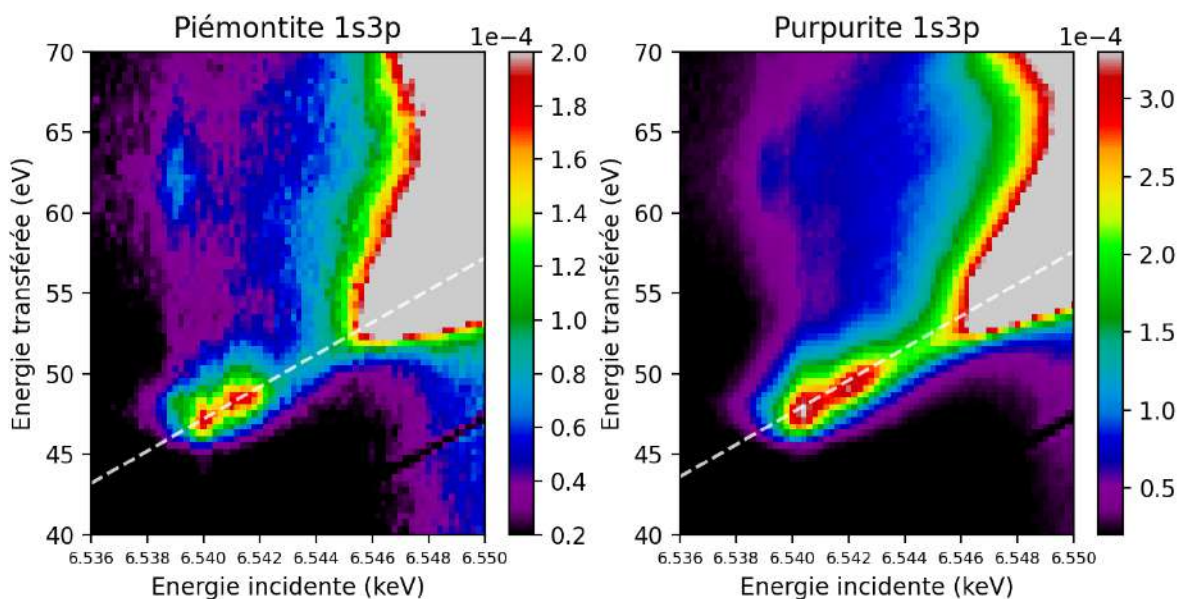


FIGURE 4.31 Plan RIXS 1s3p. Gauche : de la piémontite. Droite : de la purpurite. L'échelle des couleurs est différente pour les deux plans, pour permettre de mieux voir la structuration de chacun.

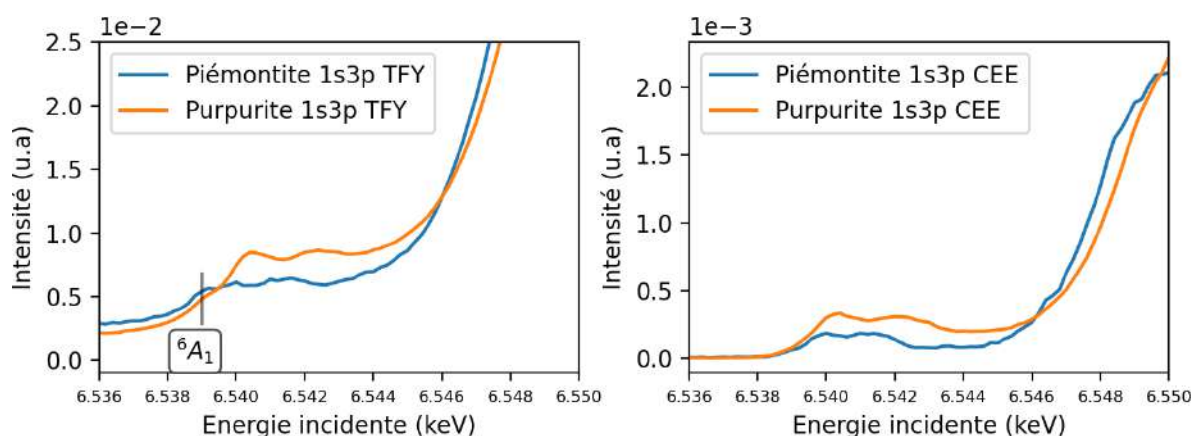


FIGURE 4.32 Coupes et projections des plans RIXS pour la purpurite et la piémontite. Gauche : TFY. Droite : coupe CEE. Les intensités sont celles extraites du plan RIXS.

En comparant entre plans 1s3p de ces deux structures (fig. 4.31) il est intéressant de constater que la piémontite ne présente pas, à priori, de connectivité entre les octaèdres distordus de manganèse.

Malgré le bruit important sur le plan RIXS de la piémontite, le large signal d'émission des transitions non locales (entre 50 et 70 eV transférés) du pré seuil est plus faible que pour la purpurite. Cela est particulièrement observé pour le signal $K\beta'(^6A_1)$ dont l'intensité relative s'approche de ce qui est attendu pour des effets multiplets (fig. 4.29).

Néanmoins, une contribution entre le pré seuil et le seuil (6 542 eV- 6 546 eV) est visible sur la coupe CEE (fig. 4.32) de la piémontite. Deux explications sont possibles :

1. cette contribution serait liée à des transitions entre états multiplet, la simulation du spectre XAS de la purpurite montre des transitions de faible intensité entre 6 544 eV et 6 547 eV. Ces transitions pourraient voir leur intensité fortement augmenter si les orbitales d gagnent un caractère p par hybridation.
2. le manganèse n'est vraisemblablement par uniquement en site M3 de la structure épidote[22, p. 98]. S'il se retrouve dans d'autres sites, notamment les sites M2 qui forment des chaînes de polyèdres reliés par leurs sommets, il est probable que des effets non locaux apparaissent.

Le signal observé est sans doute lié à un mélange de ces effets, des mesures supplémentaires sur monocristal en faisceau polarisé pourraient permettre de vérifier cette hypothèse. Une autre manière, toujours sur monocristal, serait de réaliser des mesures résolues en angle, la différence entre absorption dipolaire non locale et quadripolaire multiplet sera alors marquée [135].

Enfin, la présence d'effets intersites plus présents pour la purpurite se manifeste sur l'intensité de la TFY. La présence de ces contributions dipolaires liées au transfert de charge entre manganèses voisins augmente l'absorption de la purpurite, à l'exception de la transition $GS \rightarrow {}^6A_1$ pour laquelle l'intensité est similaire pour les deux structures. Cela conforte l'idée que, pour la purpurite, cette transition se fait majoritairement sur des niveaux localisés sur le manganèse initialement excité.

4.3.2 $[5]Mn^{3+}$ en bipyramide à base triangulaire (D_{3h}), exemple du $YMnO_3$

Le $YMnO_3$ cristallise dans une structure type pérovskite, où les polyèdres de coordination du manganèse sont reliés par les sommets. Ce matériau présente des propriétés de ferroélectricité à température ambiante.

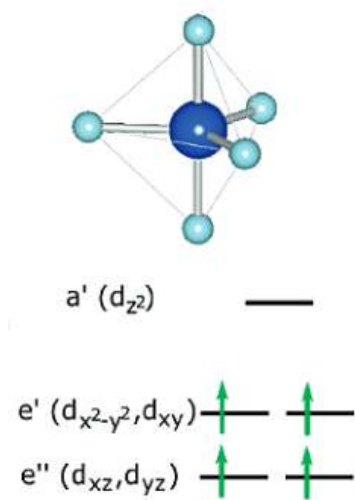


FIGURE 4.33 Symétrie du site du manganèse en symétrie D_{3h} et niveaux des orbitales électroniques, reproduits de [123]. Manganèse en bleu foncé, oxygène en bleu clair.

Spectroscopie optique De la même manière que précédemment, en ne prenant en compte que les transitions autorisées de spin il est possible d'assigner les transitions optiques de la manière suivante[94, eq. 9.48] :

$$v_1 = A'_1 \rightarrow E' = -D_\mu + 10D_v \quad (4.17)$$

$$v_2 = A'_1 \rightarrow E'' = D_\mu + 5D_v \quad (4.18)$$

On en déduit :

$$D_v = -\frac{v_2 + 4v_1}{30} \quad (4.19)$$

$$D_\mu = -v_1 - \frac{1}{3}(v_2 + 4v_1) \quad (4.20)$$

La position des niveaux est inversée par rapport à la vision monoélectronique (fig. 4.33) pour les mêmes raisons que précédemment et se comprend en se plaçant du point de vue du trou de l'orbitale A' .

Le spectre optique de $YMnO_3$ (noir) a été mesuré par réflectance diffuse, ainsi que le composé $YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ (de couleur bleue) de même symétrie. Ce dernier présente une elongation des ligands apicaux de la bipyramide [123]. Ces spectres sont représentés en figure 4.34 et leur ajustement en annexe (fig. J.4 et J.5). En symétrie D_{3h} seule la transition ν_1 est autorisée de Laporte (caractère irréductible commun entre les orbitales p et d).

Une seule transition intense est anticipée mais le fait d'en observer 2 indique que la symétrie réelle autour du Mn^{3+} est plus basse que D_{3h} et a priori non centrosymétrique (C_{3v} ou C_{2v} , de fait les données cristallographiques indiquent une symétrie locale C_s autour du manganèse). Le manganèse n'est alors pas au centre de la bipyramide, ce qui est confirmé par les propriétés ferroélectriques de ce composé [148]¹³.

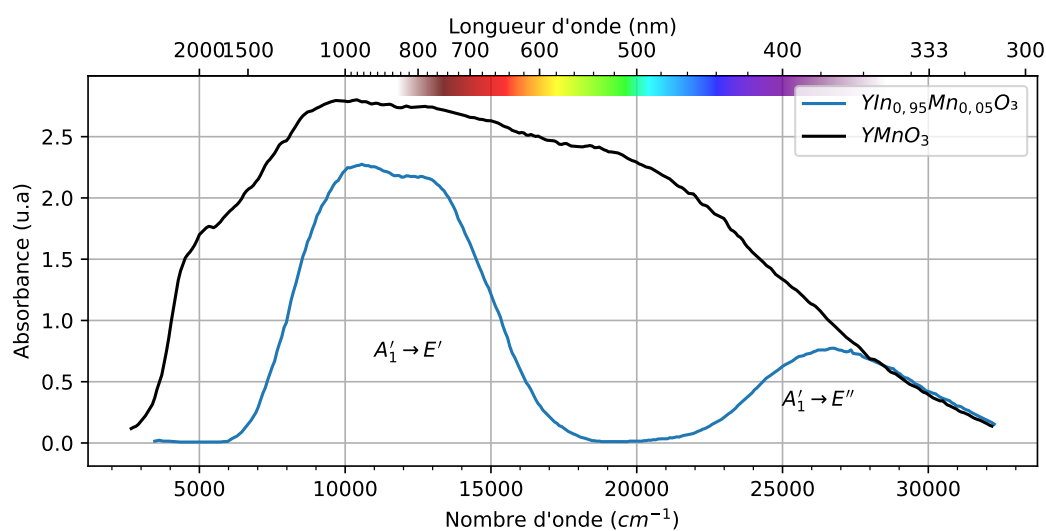


FIGURE 4.34 Spectre optique du manganèse en environnement D_{3h} , d'après [123]

La position des bandes d'absorption et les paramètres de champ cristallin déduits sont visibles sur le tableau 4.5. Notons que les ajustements sont assez peu satisfaisants. Pour la solution solide indium-manganèse le dédoublement de la bande à 13 000 cm^{-1} pourrait indiquer :

- un abaissement de la symétrie rendant impossible l'hypothèse d'un site D_{3h} . Néanmoins on s'attendrait à ce que la dégénérescence des niveaux E'' soit aussi levée.
- la présence de deux sites non équivalents dans la structure, comme proposée par Verca-mer pour la grandidierite [19, p. 84].

Ces paramètres de champ cristallin seront cependant utilisés comme point de départ pour l'interprétation des spectres X.

13. Le principe Curie permet de comprendre cette nécessaire diminution de symétrie[149].

Echantillon		ν_1	ν_2	D_μ	D_ν
$YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	cm^{-1}	11614	27053	-425	2663
	eV	1,440	3,355	-0,053	0,330
$YMnO_3$	cm^{-1}	8850	18583	-98	1848
	eV	1,097	2,304	-0,012	0,229

TABLEAU 4.5 Position des absorptions optiques et paramètres de champ cristallin déduits.

Spectroscopie d'absorption X Ces paramètres de champ cristallin sont utilisés pour simuler le spectre X (fig. 4.35). Avec un facteur de réduction $F_k = 0,65$, la position des bandes d'absorption semble bien reproduite, mais les intensités relatives le sont assez mal. Dans ce calcul nous n'avons pas mis de paramètre d'hybridation, car crispy ne le permet pas pour la symétrie D_{3h} , or ces paramètres d'hybridation sont nécessaires pour reproduire l'allure des spectres [19]. Néanmoins les paramètres de champ cristallin déterminés en spectroscopie optique semblent cohérents avec les positions des absorptions observées sur les spectres au seuil K.

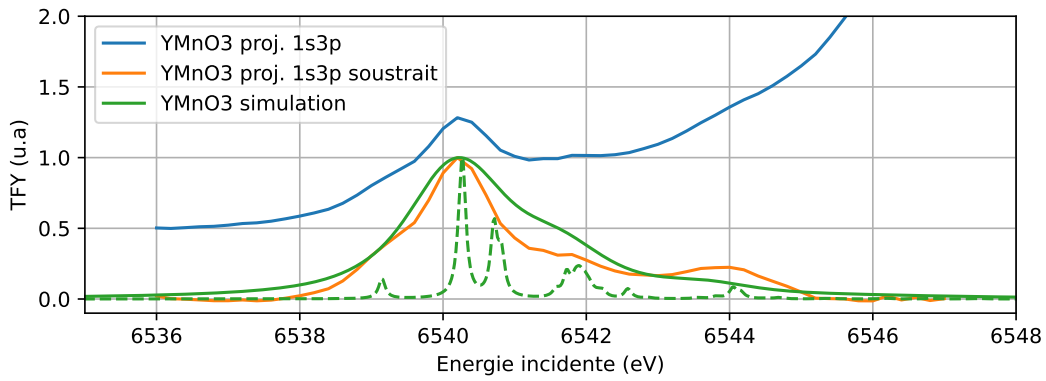


FIGURE 4.35 Absorption au seuil K du manganèse expérimental et simulé du $YMnO_3$. Les données sont normalisées au maximum de l'intensité du pré seuil. Le spectre simulé est obtenu avec un paramètre $\beta = 0,65$ et un élargissement gaussien de $0,7eV$. Le spectre en pointillé correspond au spectre simulé avec un faible ($0,1eV$) élargissement gaussien et lorentzien

On note la présence d'absorptions entre $6\,542\,eV$ et $6\,545\,eV$ qui sont reproduits sur la simulation (avec une intensité bien moindre), cette contribution se retrouve sur les plans RIXS (fig. 4.36), et s'observe sur les coupes CEE (fig. 4.37). Avec seulement la TFY et la coupe CEE il serait complexe de trancher sur la présence d'états délocalisés, néanmoins l'absence de l'émission $K\beta'$ sur le plan 1s3p et la présence d'un fond très large d'émission conforte l'existence de canaux de désexcitation via des états non localisés, et ces canaux semblent majoritaires contrairement à ce qui avait été observé pour la purpurite où subsistait une émission $K\beta'$.

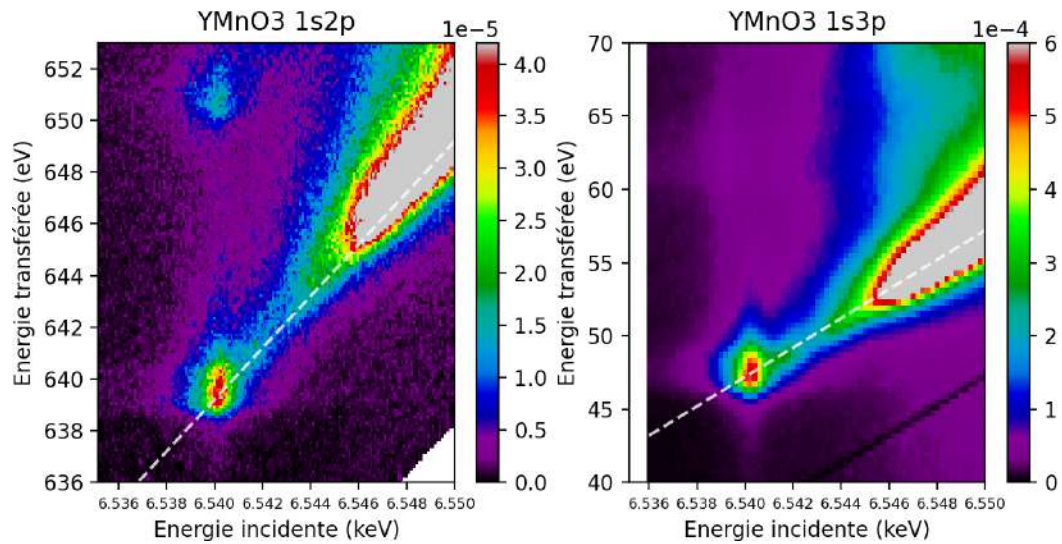


FIGURE 4.36 Plan RIXS du YMnO₃. Gauche : RIXS 1s2p. Droite : 1s3p.

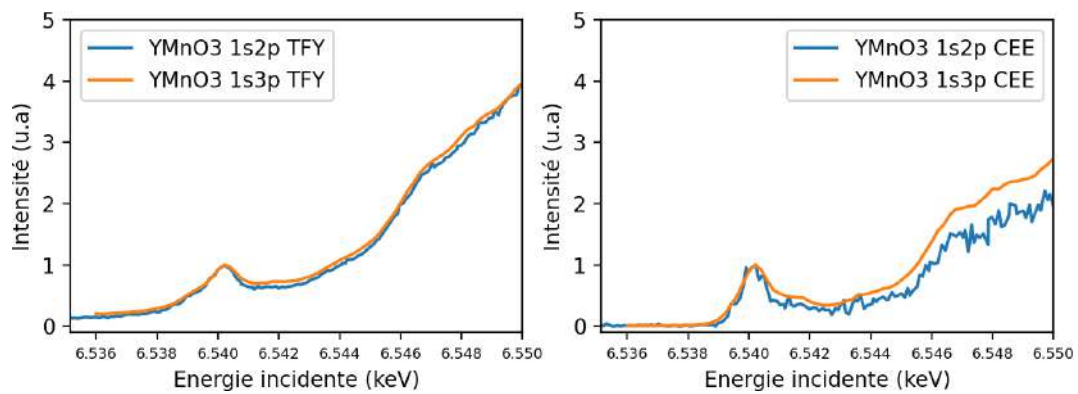
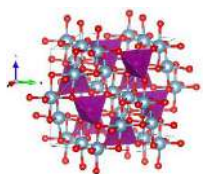


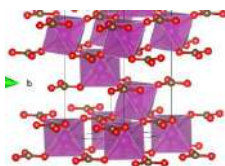
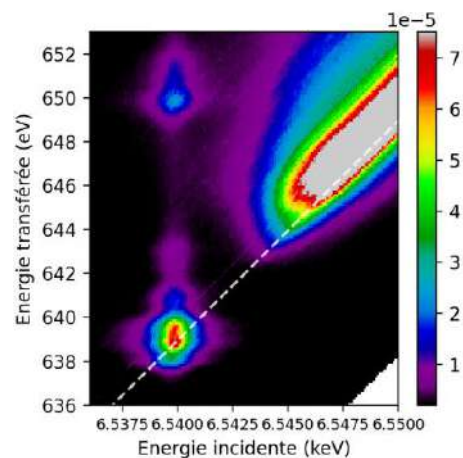
FIGURE 4.37 Coupes et projections des plans RIXS du YMnO₃. Gauche : TFY. Droite : coupe CEE

4.4 Résumé graphique de l'influence de la connectivité et du redox sur les plans RIXS



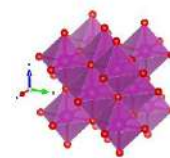
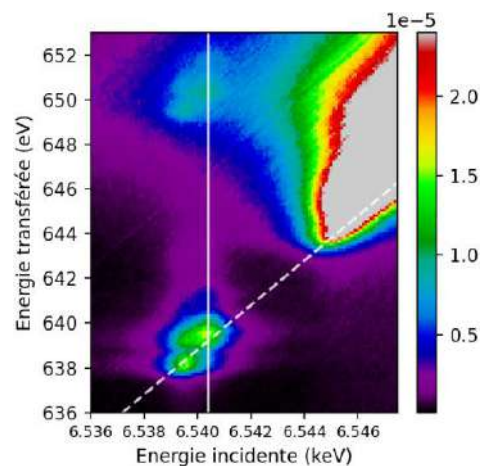
Galaxite

Tétraèdres de Mn^{2+}
non connectés



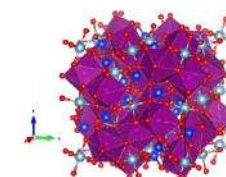
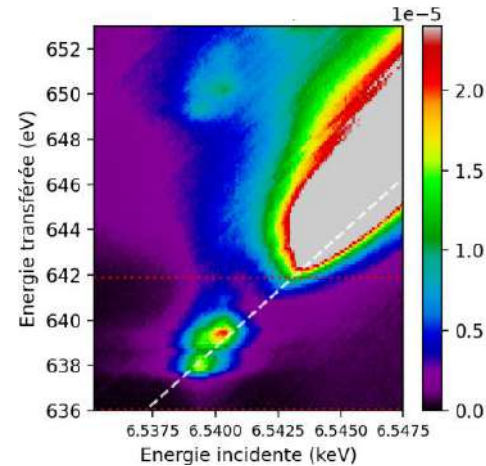
Rhodochrosite

Octaèdres de Mn^{2+}
connectés par sommets



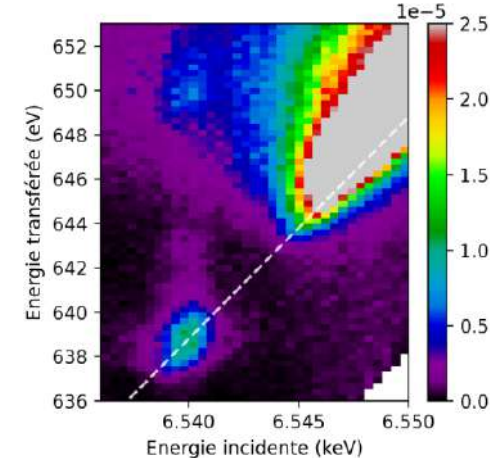
MnO

Octaèdres de Mn^{2+}
connectés par arêtes



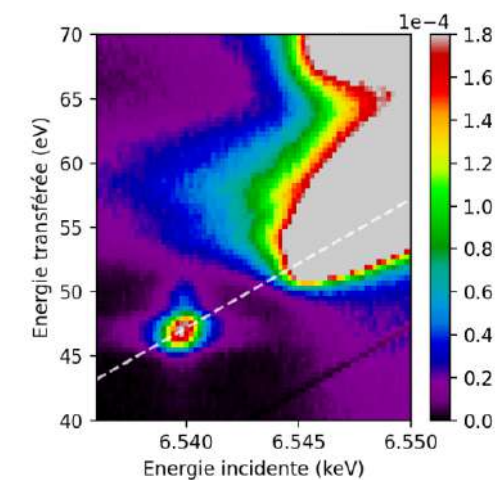
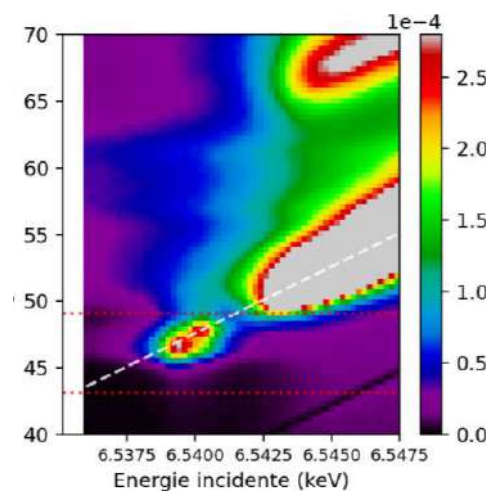
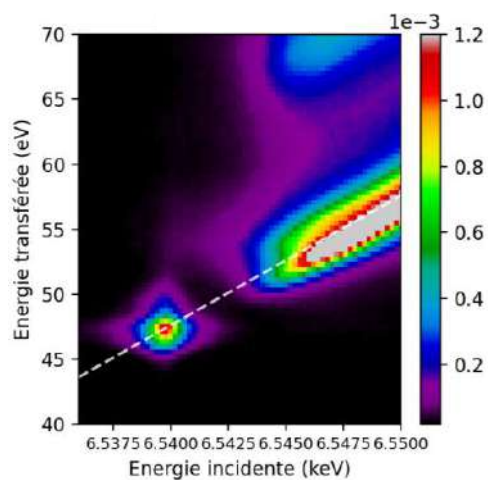
Spessartine

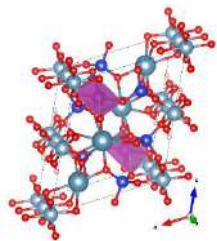
Dodécaèdres de Mn^{2+}
connectés par arêtes



RIXS
1s2p

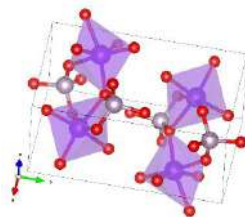
RIXS
1s3p





Piémontite

Octaèdres distordus de Mn^{3+}
non connectés



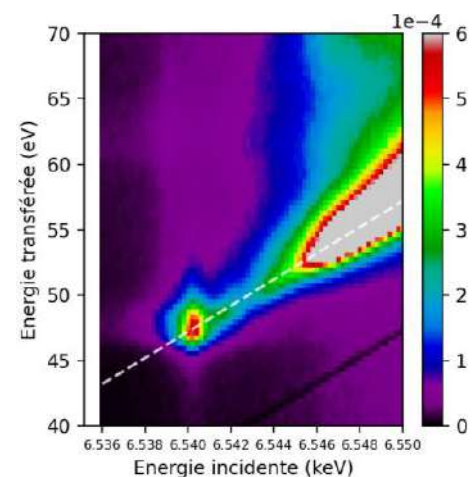
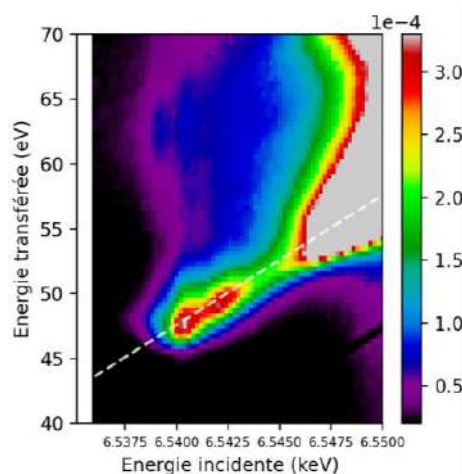
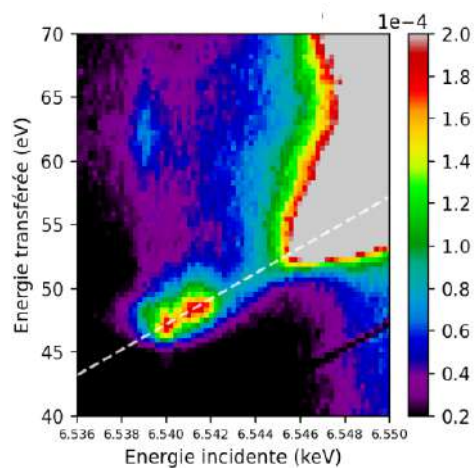
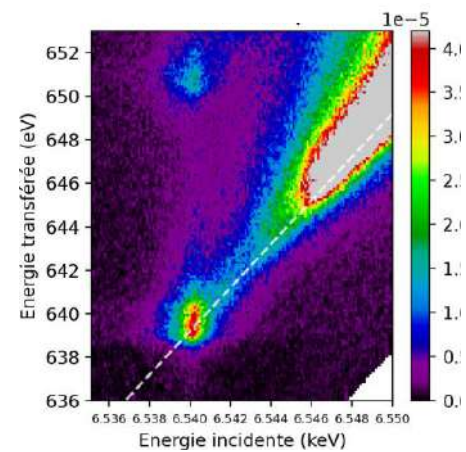
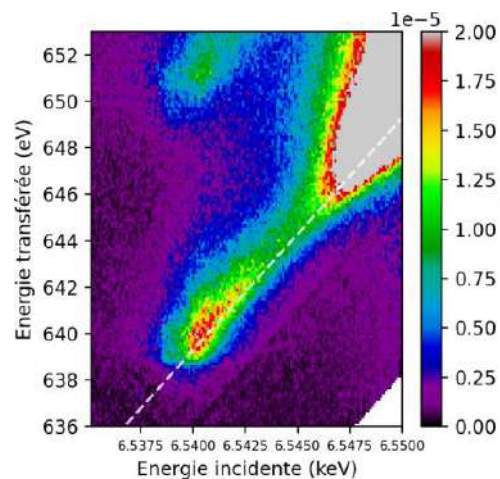
Purpurite

Octaèdres distordus de Mn^{3+}
connectés par **sommets**



YMnO₃

Bipyramides à base triangulaire de Mn^{3+}
connectées par **sommets**



RIXS
1s2p

RIXS
1s3p

4.5 Conclusion du chapitre

Il ressort de cette étude que les spectroscopies optiques et X sont des méthodes pertinentes et complémentaires pour l'étude de **l'environnement local** du manganèse dans les structures cristallines. En effet les mêmes niveaux d'énergies 3d sont sondés de plusieurs manières, les spectres optiques permettent de déterminer les paramètres de champ cristallin qui sont ensuite injectés dans Crispy pour la simulation des spectres XAS et RIXS. Ainsi il est possible de vérifier que la symétrie de l'élément de transition que l'on pense responsable de la coloration du minéral est plausible ou non. La sensibilité des spectroscopies X et optique à l'état redox étant différente, il devrait être possible de séparer les contributions des différentes valences.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces spectres, plusieurs pistes pourraient être envisagées :

- **extraire** la contribution des transitions $1s \rightarrow 3d$ du seuil K comme proposé par Glatzel [114].
- effectuer de nouvelles simulations en modélisant l'effet du ligand non plus par une réduction des paramètres de l'ion libre, mais en **simulant explicitement les transferts de charges** entre le métal et le ligand (voir [84, chap. 4]).
- développer un **algorithme** permettant d'optimiser la détermination des paramètres d'ajustement. Herrera-Yáñez et al. [132] proposent une méthode pour l'ajustement de spectres d'absorption au seuil $L_{2,3}$ des métaux de transitions. L'ajustement d'un plan et non d'un spectre sera cependant d'une plus forte difficulté technique.
- modéliser les effets non locaux du Mn(II) en symétrie Td ou Oh. Dans la mesure où l'écart entre les deux niveaux énergétiques ne dépend pas de la répulsion électronique, **une approche DFT** considérant un ensemble d'atomes (et non un site local) pourrait permettre de reproduire le comportement du matériau et d'étudier plus finement les canaux de désexcitation associés. Wang et al. [150] proposent une boîte à outils pour réaliser ce type de simulation. Cela permettrait d'attribuer avec plus de certitude à des effets de bandes électroniques les émissions supplémentaires visibles sur les plan 1s3p.

Néanmoins les mesures réalisées permettent de remarquer que pour le Mn^{3+} il n'y a **pas de variation** des paramètres de champ cristallin entre l'état initial et l'état final, indiquant que l'effet d'attraction du trou de cœur est bien compensé par l'électron supplémentaire des couches d, et ce également pour les structures présentant des effets non locaux. Les structures du Mn^{2+} dont les paramètres de champ cristallin ont pu être déterminés avec confiance (MnO et rhodochrosite) présentent des **variations** assez fortes entre état initial et état final, traduisant l'effet très fort de délocalisation de l'électron ne pouvant pas compenser l'attraction du trou de cœur.

La nouveauté de notre étude réside dans l'étude des **canaux de désexcitation** électroniques via les plans RIXS pour une large gamme de structures. Ces différents canaux de désexcitation

n'étaient généralement pas étudiés car les plans RIXS sont acquis avec deux monochromateurs. La géométrie Von Hamos du détecteur permet des mesures dispersives où tout le spectre de fluorescence est acquis en une seule fois. Cette étude permet d'identifier :

- que l'effet de l'hybridation p/d fait **disparaître** l'émission $K\beta'$ des plans 1s3p. Cette hybridation ne modifie pas le plan 1s2p (voir galaxite).
- que la connectivité des polyèdres de coordination joue un rôle majeur :
 1. via la présence d'effets non locaux visibles à travers des **contributions supplémentaires** de la coupe CEE entre le seuil et le pré seuil traduisant un transfert de charge Mn-Mn via l'oxygène connectant les polyèdres lorsque la distance Mn-O est faible. Ces effets ne peuvent pas être vus aisément en XAS.
 2. via la présence d'émissions traduisant la délocalisation de l'électron dans une structure électronique typique d'une bande électronique, particulièrement visible sur les plans 1s3p.

Ces effets non locaux ont pu être mis en évidence via les simulations multiplets, modélisant les effets monoatomiques. Les traces spectroscopiques de ces effet pourront être recherchés dans les mesures réalisées sur des verres. Cela permettra de détecter une connectivité des polyèdres de coordinations des éléments de transitions dans une matrice amorphe ce qui n'est pas possible autrement. Ces effets non-locaux pouvant être responsables d'une intensification des bandes d'absorptions, leurs détections sur des plans RIXS pourraient permettre d'expliquer le pouvoir colorant du manganèse dans les verres.

Chapitre 5

Spéciation du manganèse dans les verres silicatés

Sommaire

5.1	Synthèse de verres modèles	134
5.1.1	Matrice incolore	134
5.1.2	Ajout des colorants	135
5.1.3	Synthèse en atmosphère réductrice	136
5.2	Détermination de l'équilibre redox du manganèse dans les verres	137
5.2.1	Dosage dans la littérature	137
5.2.2	Dosage par RPE	138
5.2.3	Dosage par spectroscopie X	139
5.3	Le manganèse trivalent dans les verres	141
5.3.1	Spectroscopie optique des verres contenant du Mn^{3+}	142
	Mesure par transmission	142
	Mesure en réflectance diffuse	145
5.4	Le manganèse divalent dans les verres	146
5.4.1	Spectroscopie optique des verres réduits	147
5.4.2	Fluorescence optique	148
5.4.2.a	Étude des verres NaMn	148
	Mise en évidence de la présence de plusieurs distributions d'environnements	148
	Identification de la coordinence des distributions de sites du manganèse	151
	Effet de la concentration en manganèse	154
	Effet de la réduction	156
5.4.2.b	Comparaison avec un verre potassique	157
5.4.2.c	Étude des plans de fluorescence : mise en évidence du rôle du fer	159

	Décomposition NMF pour le verre NaMn0.9 en condition standard	162
	Décomposition NMF pour le verre NaMn0.9 réduit	164
	Décomposition NMF d'un verre historique comprenant du fer et manganèse	165
5.5	Spectroscopie X appliquée aux verres contenant du manganèse	167
5.5.1	Plan RIXS 1s2p des verres modèles standard	167
5.5.2	Plan RIXS 1s2p d'un verre réduit	169
5.5.3	Plan RIXS 1s3p des verres modèles	170
5.5.4	Plan RIXS de verres historiques	171
5.6	Étude du transfert de charge O—Mn	172
5.6.1	Spectroscopie optique	172
5.6.2	Plan RIXS : Valence to Core	174
5.7	Conclusion du chapitre	177

Comme nous avons pu le voir précédemment, les verres historiques ne permettent pas une étude approfondie en raison de l'utilisation de techniques de caractérisations portatives et également non destructives. Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la coloration pourpre, nous avons décidé de réaliser des verres répliques présentant une composition simplifiée d'un verre du XII^{ème} siècle.

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude de verres modèles contenant du manganèse. Ces verres seront étudiés par différentes techniques spectroscopique dont le RIXS introduit précédemment.

5.1 Synthèse de verres modèles

5.1.1 Matrice incolore

Comme nous l'avons vu dans la première partie, deux compositions de matrice verrière sont largement répandues au Moyen-Age, l'un potasso-calcique et l'autre sodo-calcique. Ce sont donc ces 2 compositions qui seront étudiées dans ce chapitre. Notons que ces compositions pourront aussi être nommées potassique et sodique dans la suite du manuscrit, l'influence du calcium n'étant pas évalué.

Les oxydes de sodium, de potassium et calcium sont introduits sous forme de carbonate Na_2CO_3 et K_2CO_3 séchés à 250°C et CaCO_3 séché à 350°C, la silice est introduite sous forme d'oxyde SiO_2 préalablement séché à 1000°C. Toutes ces poudres ont une pureté $\geq 99\%$. Les compositions attendues pour les verres sodiques et potassiques sont données dans le tableau 5.1.

Pour assurer une homogénéité de composition entre les différents verres de concentration différente en colorant, un lot de 50 g de verre incolore qui sert de base est fondu de la manière suivante :

1. les précurseurs sont pesés puis mélangés dans un grand mortier en agate.
2. le mélange de poudre est décarbonaté pendant 8 h à 850°C dans un creuset en alumine.
3. après vérification de la décarbonation (via la mesure de la perte de masse), le mélange de poudre est fondu 4 h à 1350°C dans un creuset de platine.
4. le verre ainsi formé est broyé au mortier d'agate mécanique durant 10 min.
5. le mélange est refondu 4 h à 1350°C pour homogénéisation.
6. le verre est de nouveau broyé au mortier mécanique durant 10 min pour obtenir une poudre blanche fine.

Type de verre		SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Sodique	%wt	63,9	23,4	12,6	0
	%mol	63,1	24,8	12,1	0
Potassique	%wt	60	22	0	18
	%mol	63,1	24,8	0	12,1

TABLEAU 5.1 Composition nominale des verres incolores

5.1.2 Ajout des colorants

A ces compositions sont rajoutées des quantités croissantes de manganèse sous forme de MnO₂ poudre (pureté $\geq 90\%$) : 0,1%wt, 0,25%wt, 0,5%wt, 1%wt, 1,5%wt, 5%wt et 10%wt.

Chaque série de verre est nommée par l'alcalin suivi du pourcentage molaire attendu de manganèse sous la forme AMnX, où A est l'alcalin. Il y a donc une série NaMnX et une série KMnX. Les valeurs des pourcentages molaire et massique de MnO et FeO sont données dans le tableau 5.2.

La poudre de MnO₂ est ajoutée dans les quantités désirées à 5 g de verre blanc dans un creuset de platine. Le verre est fondu 2 h à 1350°C puis le creuset est sorti du four et son fond est plongé dans l'eau pour réaliser la trempe du verre.

Deux creusets sont utilisés parallèlement, de sorte que chaque série contenant le même pourcentage de manganèse soit fondue dans les mêmes conditions.

Les verres NaMn0.1 et NaMn0.3 ne sont pas présentés, car ils ont été contaminés et sont ressortis du four avec un aspect incolore, inhomogène, et présentant des parties bleutées. Cette contamination est attribuée à une faible quantité de cuivre (dont la présence est confirmée par RPE) qui a été relarguée par le creuset de platine. Ils ne seront pas étudiés, mais il est notable qu'une **faible quantité** de cuivre **réduise** le manganèse trivalent en manganèse divalent.

Les compositions détaillées des différentes verres obtenues par microsonde sont données en annexe (tab. K.4). Une contamination en fer de l'ordre de $[Fe]/[Mn] \approx 4\%$ est présente.

Hormis la contamination au fer, toutes les compositions sont bien proches de celles attendues. Notons que pour les compositions AMn3 et AMn6, le manganèse ayant été rajouté à la composition, et non substitué, la proportion relative des autres éléments baissent.

Série KMnX		Oxide (%mol)		Oxide (%wt)		Série NaMnX		Oxide (%mol)		Oxide (%wt)	
		MnO	FeO	MnO	FeO			MnO	FeO	MnO	FeO
KMn0	Moy.	0	0	0	0	NaMn0	Moy.	0	0	0	0
	σ	0	0	0	0		σ	0	0	0	0
KMn0.1	Moy.	0,05	0,00	0,06	0,00						
	σ	0,07	0,03	0,07	0,04						
KMn0.2	Moy.	0,20	-0,01	0,22	-0,01	NaMn0.2	Moy.	0,15	0,01	0,18	0,01
	σ	0,06	0,06	0,07	0,07		σ	0,00	0,00	0,00	0,00
KMn0.3	Moy.	0,32	0,01	0,36	0,01						
	σ	0,04	0,06	0,05	0,06						
KMn0.6	Moy.	0,69	0,03	0,78	0,03	NaMn0.6	Moy.	0,58	0,02	0,69	0,03
	σ	0,01	0,00	0,00	0,00		σ	0,01	0,00	0,01	0,00
KMn0.9	Moy.	0,89	0,04	1,01	0,04	NaMn0.9	Moy.	0,88	0,04	1,06	0,04
	σ	0,01	0,00	0,01	0,00		σ	0,01	0,00	0,01	0,00
KMn3	Moy.	2,89	0,11	3,25	0,12	NaMn3	Moy.	2,67	0,12	3,19	0,15
	σ	0,08	0,00	0,09	0,00		σ	0,03	0,00	0,03	0,00
KMn6	Moy.	6,20	0,26	6,87	0,29	NaMn6	Moy.	5,89	0,24	6,94	0,29
	σ	0,06	0,00	0,03	0,00		σ	0,03	0,00	0,02	0,00

TABLEAU 5.2 Compositions molaire et massique mesurées en microsonde pour les verres des séries NaMnX et KMnX, chaque verre est mesuré en 10 points puis les valeurs sont moyennées.

Une photographie des échantillons (fig. 5.1) permet de se rendre compte de la variation colorée en fonction de la concentration en manganèse.

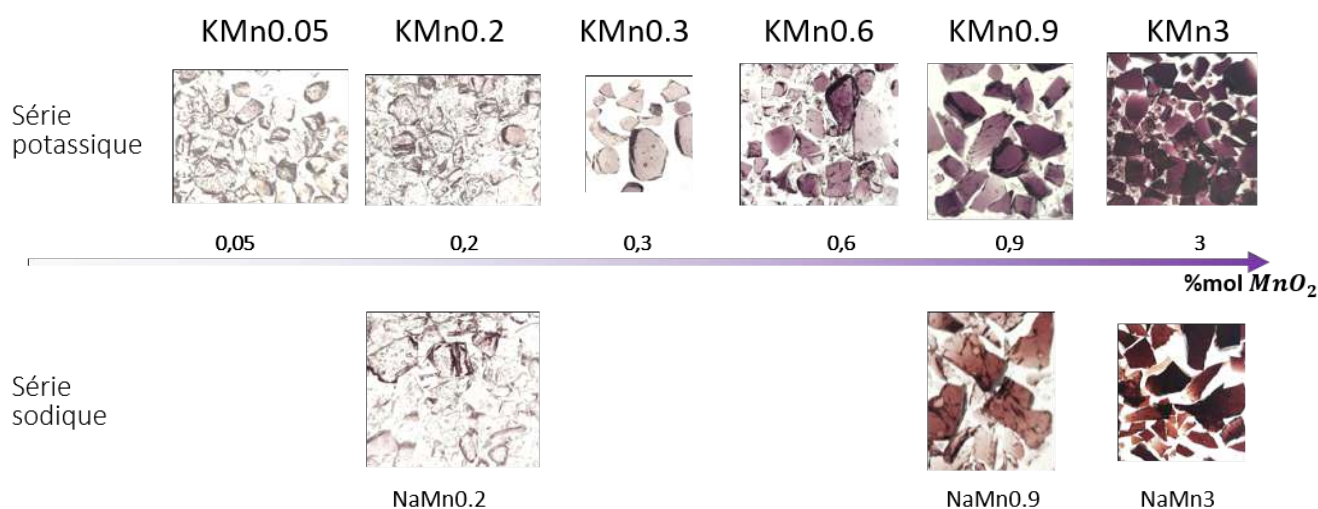


FIGURE 5.1 Photographies des verres modèles contenant du manganèse.

5.1.3 Synthèse en atmosphère réductrice

Dans le but de regarder les effets de l'atmosphère sur le redox du manganèse, des synthèses en atmosphère réductrice ont été réalisées en creuset de graphite. Le verre est

introduit sous forme de poudre dans le creuset, chauffé pendant 15 min à 1300°C puis coulé sur plaque de cuivre.

La difficulté de la réduction de ces verres est double :

1. si les verres ne sont pas refondus assez longtemps le verre ressort violet avec des traces violettes liées à des inhomogénéités.
2. si les verres sont refondus trop longtemps, on observe une partie noire qui subsiste après polissage, ce qui pourrait être du carbone mélangé dans le verre ou du manganèse métallique.

Le risque d'inhomogénéité chimique est donc présent, les verres sortant rarement avec une coloration homogène. Les verres sont considérés comme bien réduits lorsqu'ils sont incolores et avec le moins de traces noires possible.

5.2 Détermination de l'équilibre redox du manganèse dans les verres

5.2.1 Dosage dans la littérature

Comme introduit dans le chapitre 1, peu d'études déterminent le rapport redox du manganèse dans les verres. Seul un dosage par voie humide pour les verres silicatés a été rapporté[32] sans en développer les aspects méthodologiques. Ils montrent notamment que le rapport redox $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}]$ reste inchangé pour des concentrations faibles en manganèse, et obtiennent un rapport redox $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}]=92,7 \pm 1,4\%$.

Toujours par voie chimique, mais sur des **borates alcalins**, un redox de $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}]$ allant de 99% à 60% a été déterminé par Paul et al. [77]. Le pourcentage le plus élevé de manganèse trivalent ayant été obtenu pour le borate potassique contenant le plus d'alcalins (30%mol de K_2O) et fondu à la température la plus basse (900°C). Un verre très basique (dans le sens de donneur d'oxygène) est donc nécessaire pour avoir une quantité significative de Mn(III), ce qui est rarement le cas des verres silicatés.

En supposant les effets de matrice et de température de fusion faible, la figure en annexe D.1, prévoit un rapport redox de $\approx 95\%$ pour une pression partielle d'oxygène de 0,21 bar¹. D'après, Henderson [104, p. 87] la variation de la position du seuil est indicative du rapport redox². Cependant, ce paramètre semble être peu pertinent en raison des interférences constructives et destructives (diffusion simple et multiple) issues des différentes sphères de coordination du manganèse central qui peuvent impliquer de fortes variations de la position du seuil[129] [151].

1. Notons que ce graphique, utilisé pour des verres qui n'ont pas la même composition et fondu à 200°C de plus, ne peut donner qu'une valeur entachée d'une forte incertitude.

2. Le blindage des électrons d n'étant pas le même pour les différentes valences.

Un décalage vers les plus hautes énergies du pré-seuil pour le fer et le titane été observé [104]. Cette technique, utilisé pour l'étude de vitraux médiévaux, permet de proposer un dosage $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}] \approx 96\%$ [75].

Il faut cependant nuancer cette détermination par XANES. Nous avons en effet mis en évidence la présence de phénomènes non-locaux modifiant grandement les intensités du pré-seuil et donc la position du centroïde du pré seuil. Chalmin et al.[151, fig. 1] montrent la faible variation de la position du pré-seuil entre MnO (Mn(II)) et MnOOH (Mn(III)). La comparaison de la variation du centroïde du pré-seuil doit donc se faire sur des échantillons pour lesquels les polyèdres ne sont pas connectés.

Le dosage du manganèse dans les verres par spectroscopie XANES au seuil K du manganèse est donc complexe, d'autant qu'on s'attend à une très faible contribution du manganèse trivalent, considérant sa très faible quantité supposée dans le verre.

5.2.2 Dosage par RPE

Le dosage RPE est effectué par la méthodologie décrite en annexe, sec. I.1.1.a sur les spectres à base température. Le verre réduit est considéré comme 100% réduit et est utilisé comme référence. Les données sont présentées dans le tableau 5.3 pour différents échantillons.

Échantillon	$[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}]$ 300K	$[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}]$ 100K
KMn0.1	0,48	0,87
KMn0.2	0,88	1,00
NaMn0.2	1,11	0,97
NaMn0.9	1,19	1,20
NaMn3	2,49	1,00

TABLEAU 5.3 Détermination du rapport redox pour les verres contenant uniquement du manganèse pour les mesures RPE effectuées à 300K et 100K.

Une ligne de base devrait être soustraite, mais aucun modèle n'existe pour la prédire et le signal du manganèse étant très complexe, la soustraction d'un signal de fond apporterait plus d'incertitudes que de justesse. Nous considérerons que les variations de ligne de base entre les échantillons sans contrôle de l'atmosphère et ceux réduits sont similaires.

Les échantillons comparés étant identiques à l'exception de l'atmosphère de fusion, on s'attendrait à ce que les sources d'incertitudes sur les compositions soient identiques et la ligne de base similaire.

Une manière d'estimer l'incertitude sur la mesure est de regarder la variation du rapport d'aire entre les deux échantillons en fonction du champ. Pour faire cela, il est nécessaire de calculer l'évolution de l'aire de l'intégrale du signal RPE en fonction du champ (ce qui correspond à la somme cumulative du signal d'absorption), puis d'effectuer la division du signal de l'échantillon sans contrôle de l'atmosphère par celui réduit. Un exemple est donné en figure 5.2 pour les échantillons KMn0.2 et NaMn0.2.

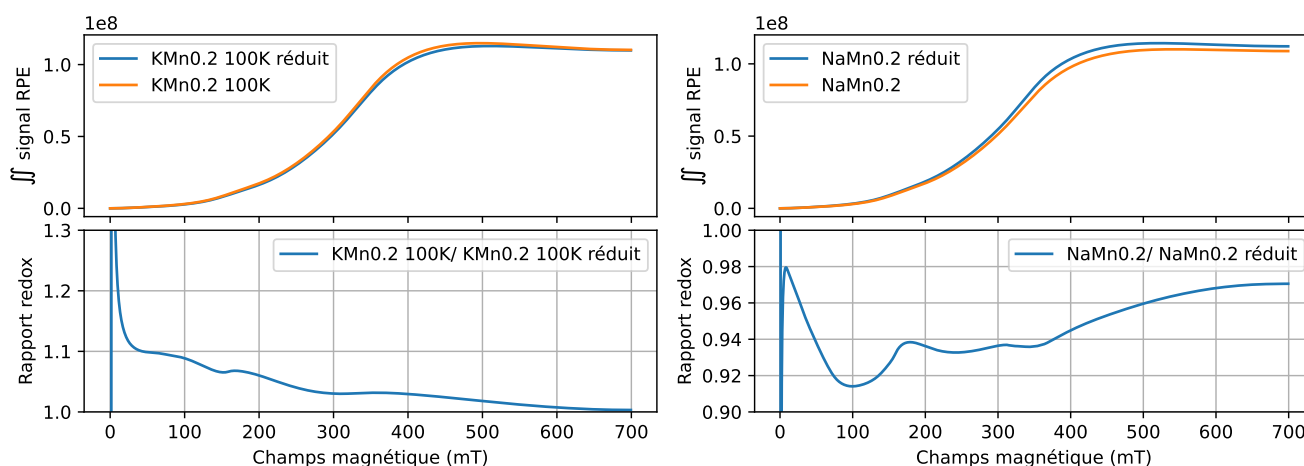


FIGURE 5.2 Évolution du rapport de l'intégrale double du signal RPE et du rapport redox $[Mn^{2+}]/[Mn]$ en fonction du champ pour deux verres contenant 0,2%mol de manganèse.

Si le dosage était parfait, le rapport d'intensité entre les intégrales doubles serait constant en fonction du champ. En effet, les signaux devraient être identiques (à un rapport d'intensité près) puisque ce sont les mêmes transitions dans la même matrice qui sont sondées.

La présence de Fe^{3+} , visible en RPE (voir annexe I.2), apporte une première source de différence entre les deux échantillons, en particulier autour de 150mT. De la figure 5.2, il est possible d'estimer graphiquement une incertitude liée à ce signal de « ligne de base » et la présence de $Fe(III)$ est de $\pm 10\%$.

À cela s'ajoutent les incertitudes sur la mesure des masses et des hauteurs de remplissage de tube, et le risque d'inhomogénéité chimique lié à la méthode d'élaboration de l'échantillon réduit. Les valeurs d'incertitude de RPE rapportées précédemment de $\pm 15\%$ à $\pm 30\%$, semblent pertinentes.

Enfin, il est observé des résultats qui n'ont pas de sens physique avec des rapports redox supérieur à 1, particulièrement à température ambiante. À ces températures, et pour ces concentrations, il est fort probable que des effets magnétiques non proportionnels à la concentration (type superparamagnétisme) apparaissent, rendant impossible la détermination du rapport redox.

Ces résultats confirment que le manganèse est majoritairement sous forme divalente, mais la technique RPE ne permet pas de déterminer un rapport redox précis ni une tendance de rapport redox entre les échantillons potassiques et sodiques.

5.2.3 Dosage par spectroscopie X

Afin de quantifier la part de Mn^{3+} dans le verre, les coupes CEE, les intégrations ITE (correspondant à l'extraction du pré-seuil) et les TFY peuvent être utilisées. En considérant que le signal de fluorescence observé est bien directement proportionnel à l'absorption (ce qui est une hypothèse raisonnable dans le cadre de la comparaison de verres de même composition, mais pour lesquels l'atmosphère de synthèse varie), le rapport d'intensité du pré-seuil entre le verre

réduit et celui formé en atmosphère standard, donne directement le dosage d'oxydoréduction. Dans cette hypothèse, seul le manganèse divalent donne un signal sur les plans RIXS (voir section suivante).

Pour les TFY, la contribution du seuil est ajustée à l'aide d'une droite et d'une lorentzienne, de la même manière que pour les références cristallines.

Pour les coupes CEE, le maximum du signal est déterminé en ajustant la coupe à l'aide d'une pseudo-voigt, pour les signaux de faible intensité des verres peu concentrés (NaMn0.9), le paramètre de forme est fixé arbitrairement à 0,5. Notons qu'ajuster le signal du manganèse par une voigt 2D sur plan RIXS aurait été plus robuste.

Pour les ITE, le signal est ajusté à l'aide d'une voigt et d'un fond linéaire (fonction affine). Le signal ITE est obtenu entre 636 et 643 eV transférés pour les plans 1s2p, et entre 44 et 49,5 eV transférés pour les plan 1s3p.

		Pseudo-Voigt pré seuil	Rapport d'intensité Std/red	Variation centroïde (eV) Std-red
Échantillon	Signal	Intensité (u.a)		
NaMn6	TFY 1s2p	9,13E-04	86,84	0,10
NaMn6 réduit	TFY 1s2p	1,05E-03		
NaMn6	CEE 1s2p	2,00E-05	83,86	0,10
NaMn6 réduit	CEE 1s2p	2,38E-05		
NaMn6	ITE 1s2p	3,83E-04	86,48	
NaMn6 réduit	ITE 1s2p	4,43E-04		
NaMn0,9 nitrate	TFY 1s2p	6,72E-04	91,82	0,12
NaMn0,9	TFY 1s2p	7,19E-04	98,25	0,08
NaMn0,9 réduit	TFY 1s2p	7,32E-04		
NaMn0,9 nitrate	CEE 1s2p	1,53E-05	85,99	0,14
NaMn0,9	CEE 1s2p	1,70E-05	95,43	
NaMn0,9 réduit	CEE 1s2p	1,78E-05		
NaMn0,9 nitrate	ITE 1s2p	2,94E-04	80,63	
NaMn0,9	ITE 1s2p	3,27E-04	89,71	
NaMn0,9 réduit	ITE 1s2p	3,65E-04		

TABEAU 5.4 Intensité de pré-seuil et dosage redox $\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn]}$ réalisé par spectrométrie X.

Le tableau 5.4 présente les résultats pour les plans 1s2p. Les résultats obtenus sur les plans 1s3p sont incohérents, mais sont néanmoins rassemblés, avec l'ensemble des paramètres d'ajustement, en annexe (J.1).

Le dosage des rapports redox par rapport d'intensité sur les différentes coupes et intégrales du plan RIXS indique :

- Le verre NMn0.9 contient majoritairement du manganèse divalent, comme attendu au vu des mesures RPE et de la littérature. Les différentes méthodes d'extraction permettent

d'estimer une incertitude de $\pm 10\%$ avec ce dosage. En effet, les plans expérimentaux sont assez bruités.

- En plus des verres introduits précédemment, un verre synthétisé avec un précurseur nitrate (NaNH_4) est mesuré, mais la chimie n'est pas exactement identique³. Ce verre sert de témoin de verre plus oxydé. Il semble que le dosage issu des intensités des plan RIXS permette de différencier des verres plus ou moins oxydés. Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette observation.
- Les verres contenant beaucoup de manganèse (NaMn6) paraissent plus oxydés que ceux en contenant une plus faible concentration. La présence d'une forte concentration en manganèse favoriserait alors la forme oxydée, ce qui devra être confirmé par de futures études.

La spectroscopie X permet donc de déterminer des tendances sur l'état redox du manganèse dans le verre en comparant l'intensité de pré-seuil des verres réduits et de ceux fondus sans contrôle de l'atmosphère, mais avec une forte incertitude. Deux manières de réduire cette incertitude sont envisagées :

- réaliser plusieurs mesures permettant d'établir des statistiques pertinentes. Cela sera difficile à réaliser sur des plans RIXS étant donné l'importance de la durée d'acquisition et la faible sensibilité des mesures aux faibles concentrations, mais pourra être envisagé en XANES par absorption avec une méthode de normalisation adaptée.
- prendre en compte l'effet du faisceau sur l'échantillon. Les verres réduits incolores présentent une tâche violette à l'endroit de la mesure. Cette tâche indique la photo-oxydation du manganèse des échantillons sous le faisceau de mesure, ce qui a déjà été rapporté par de nombreux auteurs.



Les techniques de dosage mises en œuvre permettent de déterminer une présence largement majoritaire du Mn^{2+} dans les verres, mais sont imprécises et échouent à en donner une valeur fiable.

5.3 Le manganèse trivalent dans les verres

Le manganèse trivalent, s'il s'identifie très facilement par la couleur violette/marron qu'il apporte au verre, est complexe à étudier.

Cet ion n'a pas de signal de fluorescence, ne donne pas signal RPE, et sa très faible présence dans le verre empêche de mesurer un signal exploitable en spectrométrie X. Pour que la spectroscopie X soit applicable au manganèse dans les verres, il faudrait pouvoir tendre vers 100% de Mn^{3+} , ce qui nécessiterait des synthèses sous forte pression d'oxygène. Singh et Kumar [32] citant Mottif et al. [152]⁴ rapportent la synthèse d'un verre 100% oxydé sous

3. Le verre contient 6%mol Na_2O et 25%mol de CaO contre 11%mol et 23%mol nominale.

4. Publication de 1933 qu'il n'a pas été possible de trouver.

250 bar d'oxygène, mais nuancent ces résultats et indiquent qu'aucune preuve de l'oxydation totale du manganèse n'est fournie.

La méthode la plus efficace pour étudier cet ion est donc la spectroscopie optique.

5.3.1 Spectroscopie optique des verres contenant du Mn^{3+}

Mesure par transmission Les échantillons NaMnX présentent une couleur tirant sur le marron tandis que les échantillons KMnX présentent une très belle couleur violette. Confirmant une observation de Bontemps[13] rapporté par Capobancio [12, p. 137] sur l'impossibilité de réaliser des verres violets de composition sodique.⁵

En raison de la méthode de trempe, sans recuisson pour ne pas modifier les équilibres redox, certains verres ont explosé en morceaux trop fins pour être convenablement polis, ce qui donne naissance à un effet de diffusion et réflexion, rendant impossible l'interprétation des variations d'intensité observée. Il était attendu que, normalisé par l'épaisseur et par la concentration de manganèse⁶, l'ensemble des courbes d'absorption se superpose puisque les équilibres d'oxydoréduction ne semblent pas influencés par la concentration de manganèse (voir ci-dessus).

L'ensemble des spectres pour chaque famille de verres est présenté en figure 5.3. Bien qu'au sein de chaque série les spectres ne se superposent pas pour les raisons évoquées, ils présentent bien la même allure, signe d'un environnement identique pour toutes les concentrations. De fait, ces verres présentent visuellement la même teinte.



Le ϵ des courbes tracées ici n'est **qu'apparent**. Seule la connaissance de l'équilibre $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ permettrait de remonter à un vrai coefficient d'absorption molaire.

De la même manière que pour les références cristallines, il est possible de décomposer ces spectres en composantes gaussiennes (sec. 4.3). Ces décompositions sont faites sur les verres AMn0.9 et AMn3 . Ces derniers échantillons ont des dimensions telles qu'elles permettent des mesures de meilleure qualité.

L'ajustement se fait en plusieurs étapes sur Fityk⁷ :

1. l'ajustement d'un fond constant, représentant les pertes par réflexion, et d'un pied gaussien (en vert) pour le transfert de charge $\text{O}-\text{Mn}^{3+}$. Pour commencer l'ajustement, ce transfert est fixé à $39\,000\text{ cm}^{-1}$, ce qui est la valeur déterminée sur l'échantillon dilué.

5. Il est possible de faire des verres violets sodiques en ajoutant du cobalt à un verre contenant du manganèse, pour en ajuster la teinte.

6. Voir [19, Appendix B.2]

7. Ce logiciel permet de fixer des valeurs lors de l'ajustement, comme la position, la largeur à mi-hauteur ou l'intensité.

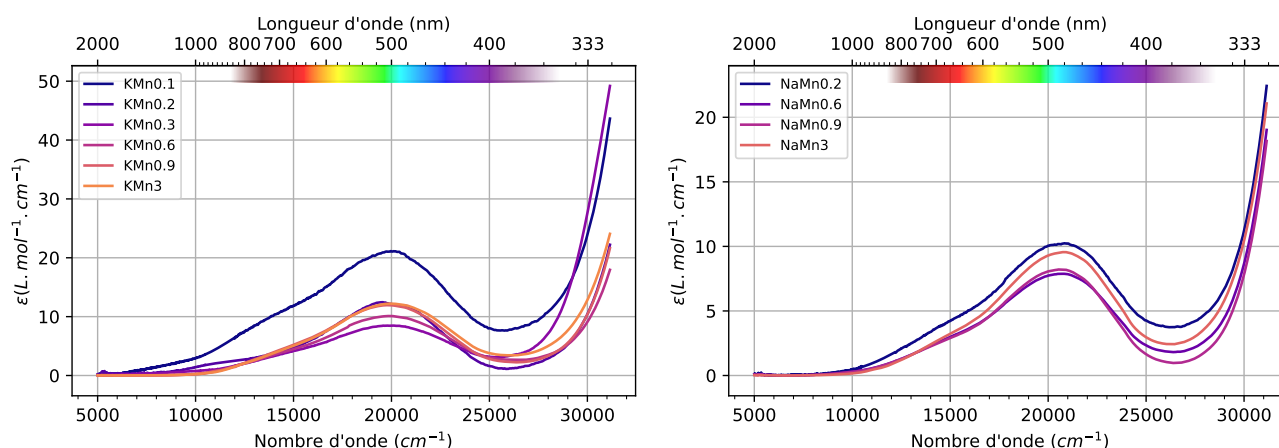


FIGURE 5.3 Spectre d'absorption optique de verres au manganèse. Le minimum d'absorption est soustrait, les spectres sont normalisés par l'épaisseur et la concentration de manganèse totale. Gauche : série potassique (KMnX). Droite : série sodique (NaMnX).

2. les paramètres de fond et du transfert de charge sont fixés. Trois gaussiennes sont ajustées pour représenter les transitions d-d du Mn^{3+} . À cette étape, on se rend compte qu'il est nécessaire d'ajouter une gaussienne supplémentaire (représentée en violet).
3. les positions des 4 gaussiennes sont fixées et celle modélisant le transfert de charge est relâchée.
4. pour les compositions sodiques, toutes les contraintes sont relâchées, indiquant que l'ajustement est fiable. Pour les compositions potassiques, il n'a pas été possible de relâcher la bande du transfert de charge, à moins de la laisser tendre vers des valeurs peu physiques ($60\,000\text{ cm}^{-1}$). Les ajustements sont alors à considérer avec prudence.

Deux exemples de décomposition sont présentés en figure 5.4. Le centre des positions des gaussiennes et les paramètres de champ cristallin déduits sont donnés dans le tableau 5.5.

La présence d'une bande large entre $25\,000$ et $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (en violet) n'était pas attendue, plusieurs hypothèses sont possibles :

- elle pourrait correspondre aux absorptions du Fe^{3+} et du Mn^{2+} , mais cela paraît peu probable au vu de la très faible présence du premier (en impureté) et de l'absorption très faible du second.
- elle pourrait aussi traduire la présence d'une transition d-d du manganèse, avec un abaissement de symétrie supplémentaire levant la dégénérescence du niveau E (voir fig. 4.22) qui serait assez probable dans les verres, mais les transitions résultant de cet abaissement de symétrie ne sont pas attendues à aussi haute énergie d'après ce qui est observé dans les minéraux [153, 144, 154].
- dans certains cristaux, que nous n'avons pas étudiés, une transition d-d du Mn^{3+} peut se trouver à ces énergies, comme dans les euclases [155]) mais nous nous attendrions alors 3 transitions, et non 4.

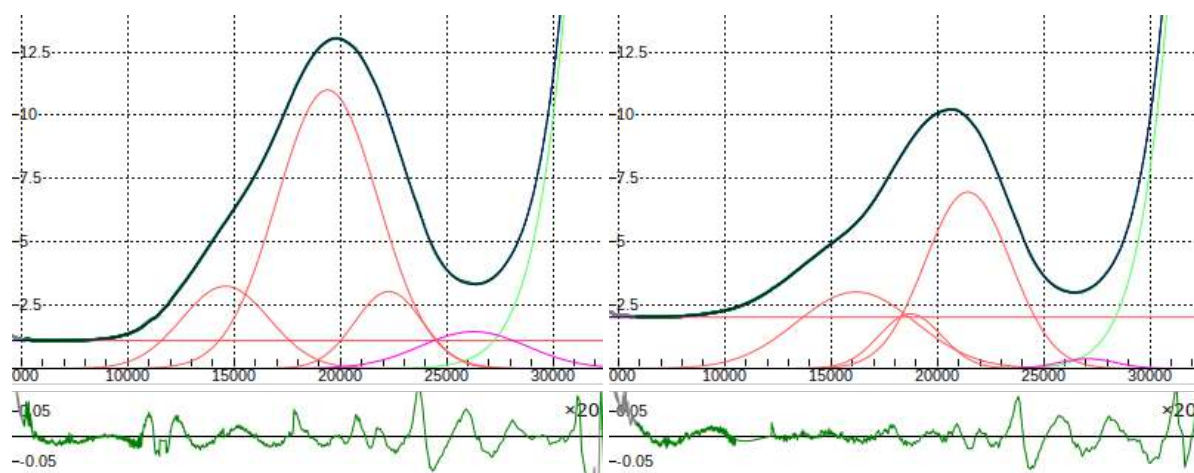


FIGURE 5.4 Spectre d'absorption optique des verres au manganèse. Le minimum d'absorption est soustrait. Les transitions d-d sont représentées en rouge, le transfert de charge O—Mn³⁺ en vert et le transfert d'intervalence suspecté en violet. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur et la concentration de manganèse totale. Gauche : série potassique (KMnX). Droite : série sodique (NaMnX).

- ce serait une transition interdite de spin vers un niveau $S=3$ dont l'intensité serait augmentée par une interaction d'échange entre manganèses voisins (ce qui nécessiterait une connectivité entre Mn³⁺), qui a pu être identifiée par Kurtz et al. [156] dans les elbaïtes. Mais d'autres transitions seraient alors attendues.
- elle correspond à une contribution relative au transfert de charge O—Fe³⁺, mais elle apparaîtrait à trop basse énergie au vu de la concentration en fer [19, sec. 5.3.1].
- cette absorption se trouve dans une gamme énergétique qui correspond à des transferts de charge d'intervalence [22, tab. 4.2]. Nous pouvons alors supposer qu'elle correspond à un phénomène de cluster / liaison préférentielle entre éléments multivalents. Ces phénomènes seraient alors plus présents dans les verres potassiques. Des indices supplémentaires confortant cette hypothèse sont apportés dans les sections suivantes. La spectroscopie d'absorption optique à basse température pourrait donner une preuve de la présence de ce transfert de charge d'intervalence, considérant le fait que les transferts d'intervalence dus à des clusters de fer [157] s'intensifient à basse température.

La position du maximum des bandes d'absorption permet d'estimer la stabilisation de champ cristallin du Mn³⁺ dans les verres (tab. 5.5). Cette dernière semble identique dans les verres potassiques et sodiques et s'approche de la valeur trouvée pour la purpurite. Cette stabilisation, plus importante que pour la piémontite, peut se comprendre : le verre étant en environnement moins contraint, il peut accepter des distorsions plus importantes. Lorsqu'une méthode de détermination précise des équilibres d'oxydoréduction aura été mise en point, il sera intéressant de comparer les enthalpies de réaction avec ces valeurs de stabilisation de champ cristallin.

Enfin, la comparaison des verres sodiques et potassiques de même concentration en manganèse (fig. 5.5) met en évidence la plus forte présence de Mn³⁺ dans les compositions

Echantillon	OMCT	Intervallence	ν_1	ν_2	ν_3	$D_{q,eq}$	D_s	D_s	$D_{q,moyen}$	CFSE (cm^{-1})	CFSE kJ/g.ion
NaMn0.9	39997	27045	16173	18728	21436	1873	2697	1077	1249	15578	186
NaMn3	38886	27294	15889	18688	21455	1869	2665	1046	1246	15420	184
KMn0.9	41378	26271	14595	19399	22277	1940	2496	922	1293	15057	179
KMN3	41000	26492	14353	19203	22107	1920	2465	898	1280	14858	177

TABLEAU 5.5 Positions des centres des gaussiennes ajustées sur différents verres, données en cm^{-1} , et paramètres de champ cristallin déduits.

potassiques, via le ϵ apparent plus fort. Cela se comprend, car le potassium est un oxyde plus basique dans le verre [158, tab. 1], favorisant donc la formation de Mn^{3+} (voir D). La variation de couleur (i.e, de fenêtre de transmission) s'explique alors par le déplacement du maximum d'absorption, du fait des variations de champ cristallin et par l'intensification de la bande attribuée à un transfert de charge d'intervallence.

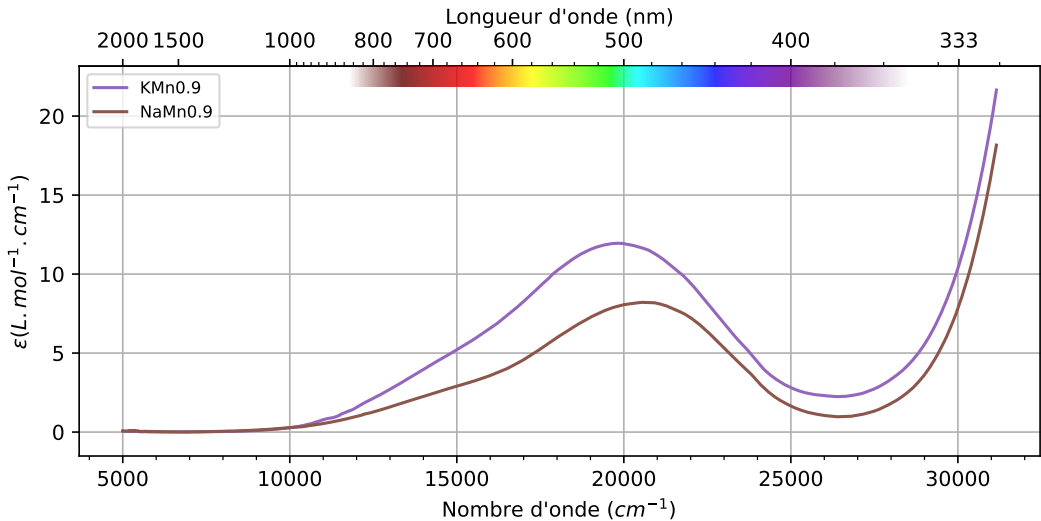


FIGURE 5.5 Comparaison de verres sodiques et potassiques contenant 0,9%mol de manganèse. Le minimum d'absorption est soustrait et les spectres sont normalisés par l'épaisseur et la concentration des échantillons correspondants.

Mesure en réflectance diffuse Des mesures en réflectance diffuse ont été réalisées sur le verre NaMn0.9 (fig. 5.6) et, de manière très surprenante, cette mesure fait apparaître le signal attribué au transfert de charge d'intervallence identifié au paragraphe précédent (encadré en vert).

Aucune explication évidente ne semble rationaliser cette observation. Nous pouvons supposer que les rayons UV de plus haute énergie ont tendance à être plus absorbés par le verre, ressortant moins du matériau, et donc se voir atténuer sur des mesures en réflexion. Cela renforce la crédibilité de l'ajustement proposé précédemment.

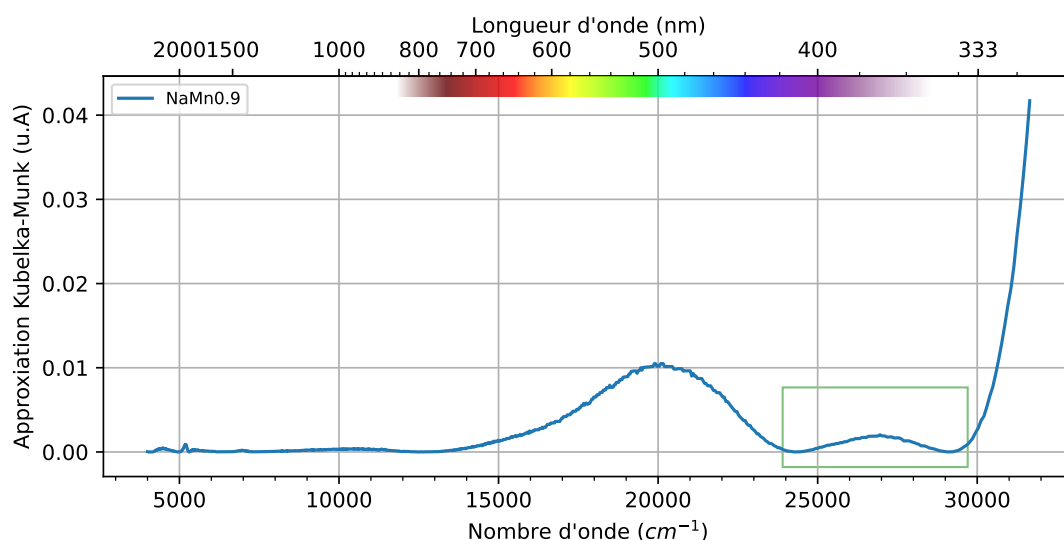


FIGURE 5.6 Spectre en réflectance diffuse du verre NaMn0.9. L'encadré vert indique le transfert de charge d'intervalence.

5.4 Le manganèse divalent dans les verres

Au contraire du manganèse trivalent, le manganèse divalent a un très fort signal de fluorescence caractéristique, tout comme une réponse RPE équivoque. De nombreuses publications s'intéressent donc à ses propriétés magnétiques et de luminescence.

De plus, sa présence majoritaire dans les verres fait qu'il est aisément possible de l'étudier par spectroscopie X. C'est ce qu'ont fait Kohn et al. [159] par absorption X au seuil K du manganèse dans les verres, rapportant des distances Mn-O de $\sim 2,06 \text{ \AA}$ et concluant en la présence de manganèse divalent en coordinence 4. Ceci semble cohérent au vu des distances rapportées, mais l'intensité observée pour le pré-seuil est deux fois plus faible que celle de leur référence cristalline tétraédrique. A l'époque de la publication de leur étude, la coordinence 5 semble ne pas avoir été considérée. Plus récemment, dans des borosilicates [124], des distances Mn-O similaires sont obtenues permettant aux auteurs de conclure en la présence de sites tétraédriques majoritaires dans les verres, accompagnés d'une proportion minoritaire de sites penta-coordonnés.

Enfin, dans le cadre de cette thèse, un échantillon de **téphroïte vitreuse** ($v\text{-Mn}_2\text{SiO}_4$) a pu être réalisé. Le manganèse étant un composant majoritaire de cette espèce relativement simple (car constituée d'uniquement de 3 éléments), l'étude de cet échantillon par diffusion aux grands angles (WAXS dans la littérature anglophone) est alors possible. Couplée à de la simulation par dynamique moléculaire, cette étude disponible en annexe F permet de déterminer une présence majoritaire du manganèse divalent en coordinence 5 dans ce verre, avec une distance moyenne Mn-O, toutes coordinences confondues, de $2,25 \text{ \AA}$.

Cette distance semble élevée par rapport à celles rapportées usuellement dans les verres, bien que la forte présence de manganèse en modifie la physique par rapport à une présence habituellement diluée dans le verre. Néanmoins, [140], vitrifiant de la spessartine ($v\text{-Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), détermine une distance Mn-O de 2,10 Å et l'attribue à une coordinence 6. Cette distance Mn-O paraît petite pour une telle coordinence et pourrait correspondre à un environnement plus compact comme un environnement tétraédrique, une coordinence 5 ou bien un mélange d'environnements 4/5/6 comme pour le verre de téphroïte (voir [160] pour une revue exhaustive des distances métal de transition - oxygène).

Tous ces résultats de spectroscopie X indiquent une présence de manganèse divalent en site de coordinence 4 et 5 dans les verres silicatés.

5.4.1 Spectroscopie optique des verres réduits

En spectroscopie d'absorption optique il n'a pas été possible de mettre en évidence l'absorption du Mn^{2+} , nos verres sont soit trop peu concentrés (fig. 5.36) soit ne sont pas totalement réduits. Néanmoins des épaulements dans le spectre du verre $\text{NaMn}0.9$ (fig. 5.7) permettent d'attester la présence de manganèse divalent (encadré rouge), très faiblement colorant. Les positions de ces absorptions ($24\,000\text{ cm}^{-1}$ et $28\,000\text{ cm}^{-1}$) sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [30] et celles obtenues par fluorescence (sec. 5.4.2).

Sur ce spectre il est aussi visible du Mn^{3+} qui n'est pas totalement réduit (aussi par la présence de bande O– Mn^{3+} dans l'UV, non montrés), ainsi que ce qui semble être du fer divalent bien qu'il ne soit présent qu'en très faible quantité (0,04% molaire). La présence de Fe^{2+} et de Mn^{3+} simultanément est très surprenante et traduit sans doute une inhomogénéité du verre, mise en évidence par spectroscopie Raman.

Enfin la présence de Fe^{3+} ne peut être exclue malgré les infimes quantités qui devraient être présentes du fait de la présence d'une absorption à $24\,000\text{ cm}^{-1}$ pouvant se superposer à celle du Mn^{2+} et d'une bande présente à $26\,500\text{ cm}^{-1}$ (rectangle vert). Ce signal qui pourrait s'étendre jusqu'à $30\,000\text{ cm}^{-1}$, correspond alors au transfert de charge suspecté des sections précédentes.

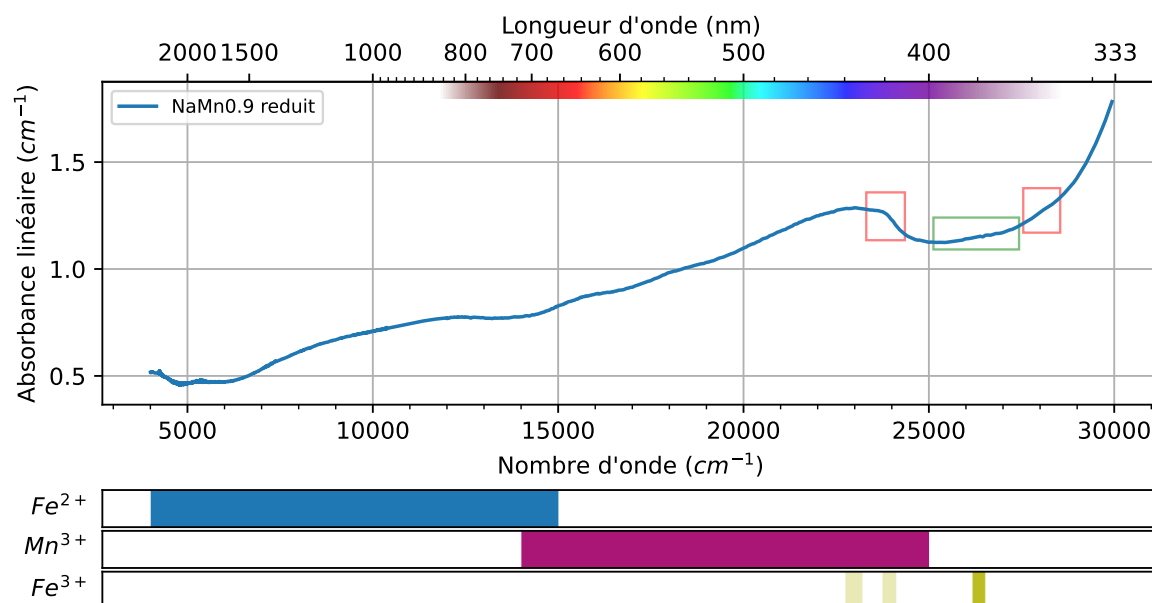


FIGURE 5.7 Spectre d'absorption optique du verre NaMn0.9 réduit en creuset de graphite

5.4.2 Fluorescence optique

Dans les verres silicatés, depuis l'étude de Turner et Turner [30], la luminescence du manganèse divalent n'a pas fait l'objet de nouvelles études aussi poussées. Cette étude constate deux bandes d'émission distinctes (une dans le vert et la seconde dans le rouge) et conclut que ces émissions ne peuvent pas simplement traduire la présence d'un site tétraédrique et octaédrique. Les auteurs proposent que l'émission à basse énergie soit le fait d'interactions de super-échange antiferromagnétique. Néanmoins, ces échanges nécessiteraient une connectivité des polyèdres. Moncke et al. ont montré que, pour des métaphosphates $\text{Mn}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_3)_2$, cette connectivité n'apparaît que pour des concentrations élevées de manganèse (bien que l'extrapolation de résultats obtenus sur des métaphosphates à des silicates soit discutable) [161, fig. 8].

L'objectif de cette partie est de mieux comprendre l'origine de ces deux signaux de fluorescence dans les silicates.

5.4.2.a Étude des verres NaMn

Mise en évidence de la présence de plusieurs distributions d'environnements

La capacité de la luminescence pour l'identification de sites de manganèse entre plusieurs matrices a déjà pu être observée [162]. Il a aussi été montré que cette technique permet de distinguer des sites différents au sein d'une même matrice [163].

Rappelons que dans les verres, il est nécessaire de considérer des distributions de sites, et non des sites bien définis. Pour mettre en évidence la présence de différentes distributions de

sites du manganèse dans nos verres, commençons par étudier le verre NaMn0.6. Les spectres d'émissions et d'excitations (fig. 5.8) sont obtenus sur le dispositif présenté en section 3.2.2.

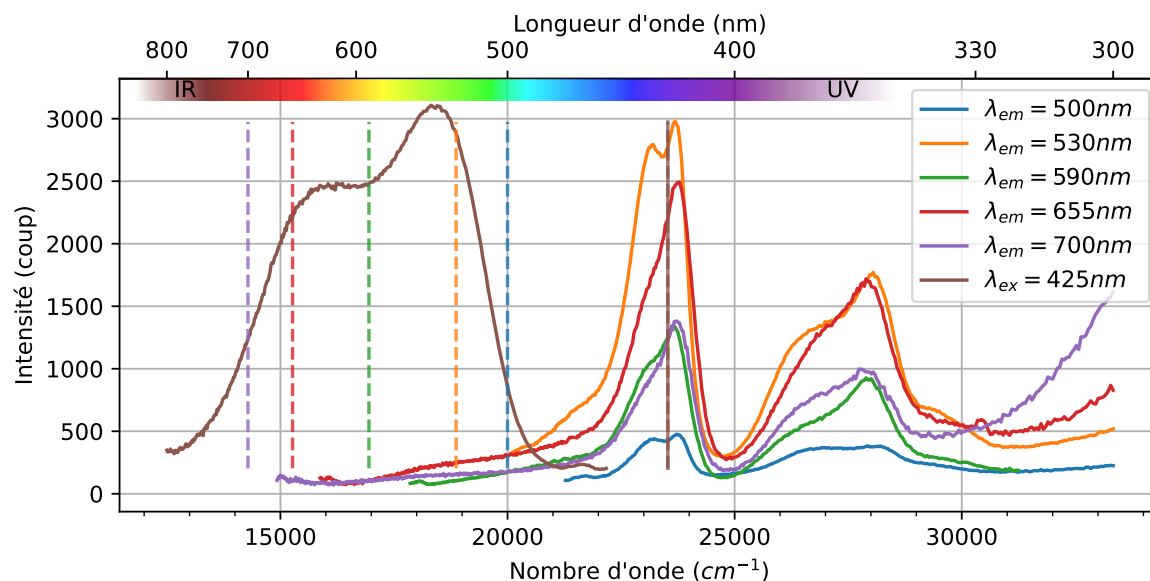


FIGURE 5.8 Spectre d'excitation et d'émission pour le verre NaMn0.6. Les lignes en pointillés indiquent les longueurs d'onde d'émission pour les spectres d'excitation.

Sur le spectre d'excitation à 425 nm ($23\,500\text{ cm}^{-1}$) en marron, nous distinguons aisément un signal d'émission comprenant au moins deux composantes, l'une dans le rouge (maximum à $16\,000\text{ cm}^{-1}$) et l'autre dans le vert (maximum à $18\,500\text{ cm}^{-1}$). Sa décomposition en gaussienne (fig. 5.9) indique que 2 gaussiennes ne suffisent pas à bien reproduire la forme du signal. Au moins trois distributions de sites sont nécessaires (voir 3.3 pour une discussion sur le choix des modèles d'ajustement).

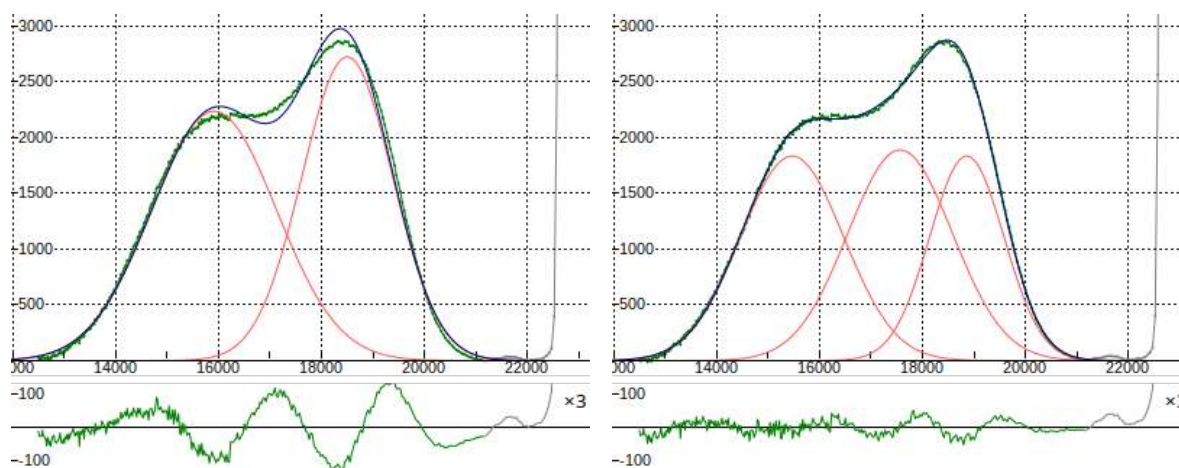


FIGURE 5.9 Ajustement de la bande d'émission ($\lambda_{ex} = 425\text{ nm}$) avec 2 contributions gaussiennes (gauche), et 3 contributions (droite). En vert la courbe expérimentale, en rouge les contributions gaussiennes, en bleu le modèle, en gris les points qui ne sont pas ajustés. Le sous-graphique de chaque figure représente le résidu. Un fond linéaire est soustrait avant ajustement.

Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer cela :

- Il existe **au moins trois distributions** de sites distinctes dans le verre. Ainsi, chaque spectre d'excitation d'un site (équivalent au spectre d'absorption sélectif du site) devrait différer. Les spectres réalisés à 700 nm et 655 nm (violet et rouge) sont proches entre eux, ceux réalisés à 500 nm et 530 nm (bleu et orange) sont aussi proches, et celui réalisé à 590 nm (vert) semble être un mélange des deux précédemment identifiés. Ces remarques qualitatives rendent l'hypothèse de trois sites moins probable.
- Il existe **deux distributions** de sites, mais dont les répartitions en leurs seins ne sont pas indépendantes ou ne sont pas identiquement distribuées. Ceci semble être en adéquation avec les signaux observés. Par exemple, le signal d'émission s'ajuste remarquablement bien avec deux courbes suivant une loi log-normale (fig. 5.10), qui possède une forme fortement asymétrique.

L'énergie d'émission est reliée au paramètre de champ cristallin [30][162], lui-même dépendant de la distance métal-ligand [22]. La connaissance de la distribution de distance manganèse-oxygène permettrait de choisir un modèle de composition de la bande d'émission.

La composition étudiée n'a pas fait l'objet de mesures ou de simulation de dynamique moléculaire, mais la simulation d'un verre de téphroïte ($v\text{-Mn}_2\text{SiO}_4$), présentée en annexe F, nous indique que les distributions de distance Mn-O ne suivent pas une loi gaussienne (et semblent pouvoir être modélisées par une loi log-normale). En généralisant ce résultat à notre verre, l'ajustement avec des courbes suivant des lois log-normales paraît raisonnable.

L'inversion de l'asymétrie des distributions log-normales est surprenante. Dans le cas d'une géométrie de haute symétrie pour un ion d^5 , les longues distances Mn-O abaissent l'énergie du niveau de plus basse énergie (droite décroissante dans le TS), ce qui est le cas de l'émission dans le vert. La queue d'émission dans le rouge est inversée par rapport à ces considérations (i.e de grandes distances induisent un décalage vers les fortes énergies d'émission), ce qui indiquerait un niveau dont l'énergie augmente avec les variations de paramètre champ cristallin (droite croissante dans les diagrammes d'énergies). Si aucun diagramme d'énergie fourni par [94] pour les ions d^5 ne présente ce type de variation en fonction des paramètres de champ cristallin, il faut se rappeler qu'il n'existe par de lien évident entre la distance métal-oxygène et les paramètres de champ cristallin pour de basses symétries. Ainsi, il serait possible qu'en cas de géométries distordues, la variation de distance (et certainement d'angle),

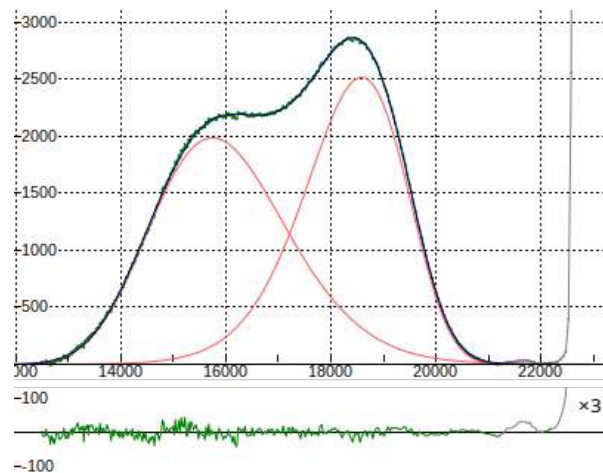


FIGURE 5.10 Ajustement de la bande d'émission (vert, $\lambda_{ex} = 425$ nm) avec 2 contributions suivant une loi log-normale (rouge). Un fond linéaire est soustrait avant ajustement.

induit un jeu de paramètres augmentant l'énergie des niveaux électroniques. Des améliorations dans la simulation des paramètres de champ cristallin pourraient permettre de justifier ce comportement.

Cette asymétrie du signal de fluorescence, pour ce qui semble être un seul site de manganèse, est aussi visible sur les spectres d'émission publiés pour divers types de verre [164, 165, 166], mais ne semble pas discutée par les auteurs et n'est jamais reliée à une variation de paramètre de champ cristallin. Les spectres d'émission du manganèse dans les minéraux sont ajustés avec de gaussienne [162, 163], confortant l'idée que la dissymétrie observée est liée au désordre structural dans les verres.

Une autre approche consiste à ne pas travailler sur des spectres isolés, mais considérer un ensemble de spectres et leur appliquer un traitement statistique comme l'analyse en composante principale (PCA) ou la factorisation en matrices non négatives (NMF).

Cette méthode est appliquée sur les plans 2D de fluorescence, exploités en section 5.4.2.c. Quatre composantes sont obtenues, dont deux traduisent clairement le signal du manganèse divalent.

Malheureusement, nos plans ne sont pas assez échantillonnés en énergie incidente (le pas entre deux spectres d'émission est de 3nm) pour permettre de décomposer clairement les différents sites du manganèse, bien que la tendance de séparation en deux contributions soit visible. La trop faible résolution implique que les spectres d'excitation sont trop similaires pour être séparés par combinaison linéaire. Ce manque d'échantillonnage est illustré en annexe (fig. J.8).

Il n'est donc pas possible de trancher avec certitude sur un nombre de distributions de sites, mais les résultats expérimentaux permettent de **considérer deux distributions asymétriques de site** du manganèse.

La légère différence entre les spectres d'excitation à $\lambda_{em} = 530nm$ et $\lambda_{em} = 500nm$ pourrait alors s'expliquer par une faible contribution du deuxième environnement à 530nm. Dans la suite de l'étude, nous nous concentrerons sur les spectres d'excitation à 530nm et 655nm, en considérant qu'il sont caractéristiques des deux environnements du manganèse présents dans les verres.

Identification de la coordinence des distributions de sites du manganèse

Les spectres d'excitation sont comparés au spectre d'absorption UV-VIS de la galaxite (référence $[^4]Mn^{2+}$) et de la rhodochrosite (référence $[^6]Mn^{2+}$) sur la figure 5.11.

Aucune correspondance évidente ne semble se distinguer. Néanmoins, une certaine similarité entre les spectres d'absorption de la galaxite et celui d'excitation à 530nm se dégage, en

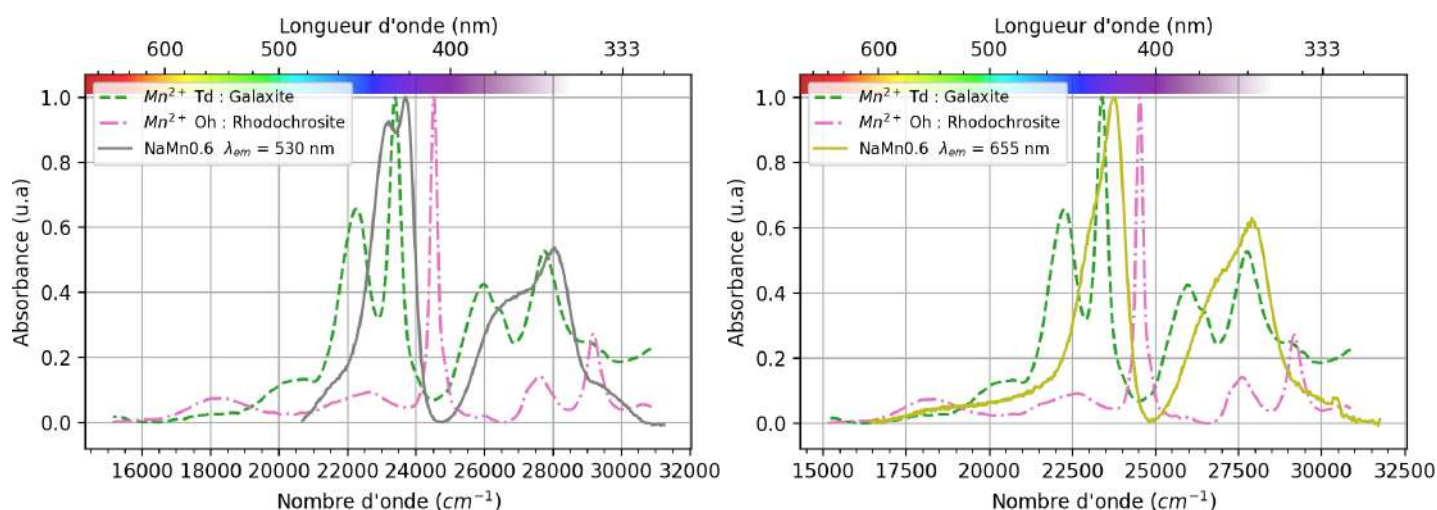


FIGURE 5.11 Comparaison des spectres d'absorption optiques des références cristallines avec des spectres d'excitations du verre NaMn0.6 pour deux longueurs d'onde d'émission. Un fond linéaire est soustrait des spectres d'excitation et les spectres sont normalisés à l'intensité maximum. Les spectres de référence sont tirés de [125].

particulier pour le massif entre $25\,500\text{ cm}^{-1}$ et $30\,000\text{ cm}^{-1}$, clairement absent de la rhodochrosite.

Le spectre d'excitation à 655 nm perd l'aspect de massif double du spectre à 530 nm (entre $22\,000\text{ cm}^{-1}$ et $25\,000\text{ cm}^{-1}$) et les bandes semblent moins résolues, plus larges. Ce spectre fait aussi apparaître des absorptions à basse énergie et se rapproche de la rhodochrosite sur ce point, ce qui traduit un champ de ligand plus important⁸.

Pour tenter de décomposer ce signal en gaussiennes il faut déterminer le groupe de symétrie potentiel de ces distributions de sites.

En considérant que la géométrie idéale soit un tétraèdre, la réduction de symétrie la plus directe implique d'obtenir une géométrie trigonale C_{3v} ⁹ (voir [168]¹⁰). Une perturbation de cette géométrie idéale induit alors une distorsion trigonale. Les niveaux énergétiques de ces symétries sont donnés par [94, p. 261]. Considérant les niveaux énergétiques et transitions électroniques introduites à la section 4.2 : les niveaux ${}^4A_1(G)$ et ${}^4E(G)$ ne sont plus identiques, ce qui implique un dédoublement de la bande ν_3 .

8. En effet, plus le champ cristallin est élevé, plus des absorptions ont lieu à faible énergie (i.e grande longueur d'onde, voir les diagrammes de Tanabe-Sugano du chapitre introductif pour s'en convaincre), réduisant ainsi l'énergie d'émission. Il faut se rappeler qu'en fluorescence l'émission se fait depuis le niveau électronique de plus basse énergie.

9. Cette symétrie conserve l'axe de rotation d'ordre 3 du tétraèdre. Une symétrie D_{2d} peut aussi découler d'une distorsion du tétraèdre, mais cela semble intuitivement moins probable dans un verre où seul l'axe 2 serait conservé, ce qui rendrait moins direct un passage vers les coordinences 5, voir fig. 3.4 ou [167] pour des exemples de molécules pour chaque symétrie.

10. Le graphique issu de ce travail est difficilement lisible. Celui proposé par [169, fig. 2.10] est plus clair, mais les notations des groupes des deux dernières lignes de plus basse symétrie semble erronée par rapport à [168].

Il est aussi attendu un éclatement des niveaux T en E+A, et donc un dédoublement des bandes ν_1 , ν_2 et ν_4 . Le niveau $^4E(D)$ reste identique et indépendant du champ, l'absorption ν_5 n'est alors pas modifiée.

La transition $^6A_1(S) \rightarrow ^4E(G)$, ν'_3 est aussi indépendante du champ (et d'écart énergétique identique à ν_3 précédemment introduit).

Ces considérations permettent de proposer l'ajustement par des gaussiennes présenté en figure 5.12.

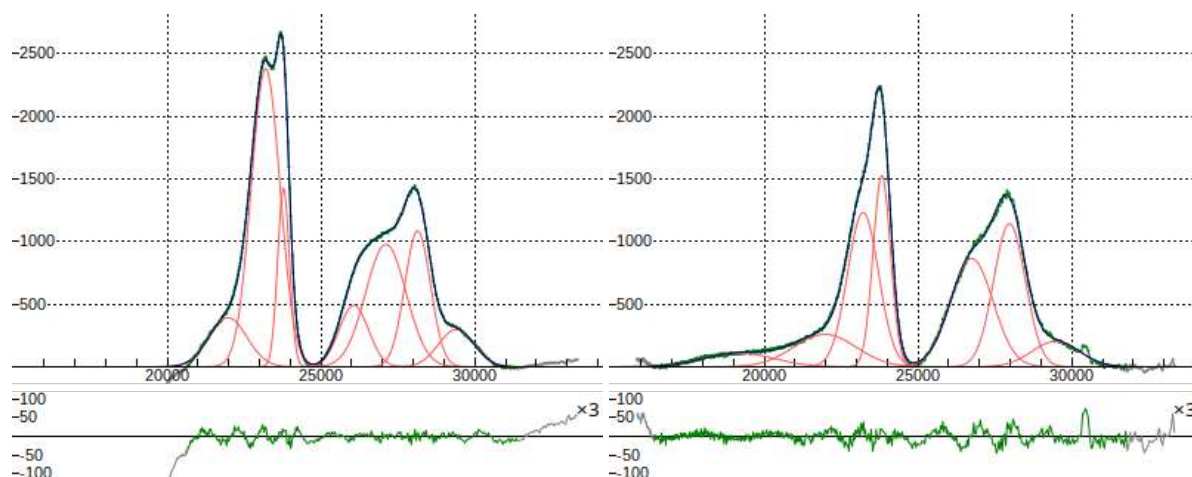


FIGURE 5.12 Décomposition en gaussiennes des spectres d'excitation. Un fond linéaire est soustrait. Gauche : spectre à 530nm. Droite : spectre à 655 nm.

Sur ces ajustements, en raison de la multiplication des bandes et de leur superposition relative, il ne sera pas possible de déterminer les paramètres de champ cristallin¹¹. En effet, il n'est pas possible d'associer chaque transition à une bande d'absorption ajustée, chaque gaussienne étant vraisemblablement un mélange de plusieurs bandes d'absorption qui se superposent du fait de la distribution de valeur de champ de ligand. Les bandes du spectre à 655 nm paraissent plus larges, et traduisent une distribution de paramètre de champ cristallin plus importante.

Ces ajustements permettent d'obtenir les positions des transitions ν'_3 et ν_5 et ainsi estimer les paramètres B et C (tab. 5.6).

Spectre d'excitation	ν'_3 (cm^{-1})	ν_5 (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})
$\lambda_{em} = 530\text{nm}$	23782	28141	622	3510
$\lambda_{em} = 655\text{nm}$	23824	27973	593	3579

TABLEAU 5.6 Position des bandes d'absorption ν'_3 et ν_5 et paramètres de Racah déduits.

Avec ces éléments nous pouvons supposer que :

11. La simulation de spectre optique en géométrie trigonale pourrait permettre d'en donner une estimation.

- Le spectre d'excitation à 530 nm traduit une distribution de site avec un faible champ cristallin, moyennement distribué. Ceci pourrait correspondre à **une distribution de coordinence 4** qui prendrait la forme d'une distribution de tétraèdres faiblement distordus et serait cohérent avec la luminescence verte du manganèse en structure tétraédrique [170, 162]. C'est aussi d'autant plus probable que les valeurs des paramètres de Racah sont très proches de celles rapportées par [125, tab. 4] pour la galaxite.
- Le spectre d'excitation à 655 nm, traduit une distribution de sites à plus fort champ cristallin et donc ce dernier est plus distribué. Il est raisonnable de l'attribuer à du **manganèse en coordinence 5**. En effet, cette coordinence est attendue dans les verres et la diversité de géométries possibles (et donc de champ cristallin) est compatible avec l'élargissement des bandes d'absorption. Mais la valeur de B est plus faible que pour la coordinence 4, ce qui est surprenant. En l'absence de mesures sur des structures cristallines de référence présentant des sites de coordinence 5, des simulations type Hartree-Fock prenant en compte les ligands dans le calcul des répulsions électroniques pourrait permettre de discuter ces valeurs de paramètres de Racah.

La présence de ces deux contributions au spectre d'émission semble être principalement rencontrée dans les verres silicatés. Deux environnements sont trouvés dans un borosilicate[161], mais un seul dans les méta- et fluoro- phosphates[161]. Reisfeld et al. [165] sont les seuls rapportant deux contributions du manganèse pour deux verres de phosphate de zinc/magnésium, le reste des phosphates ne présentant qu'une seule émission.

Cette présence de deux distributions de sites dans les verres silicatés traduirait deux comportements différents du manganèse. Le $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ prend un rôle de **formateur de réseau** et s'insère dans le réseau vitreux, tandis que le $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$ a un rôle de **modificateur de réseau** et se retrouve dans les chemins percolant formés par les modificateurs (voir 1.3.2). Ce résultat est conforté par différents travaux [171, 172] qui proposent de classer MnO comme oxyde intermédiaire, c'est-à-dire pouvant être formateur **ou** modificateur de réseau.

Le Fe^{3+} , de même structure électronique et qui se présente aussi dans des coordinences 4 et 5 [19], est connu pour avoir ce comportement de formateur/modificateur [173].

Effet de la concentration en manganèse

La comparaison des spectres d'émission¹² (fig. 5.14) montre deux effets distincts.

Premièrement, une diminution de l'intensité d'émission proportionnelle à la concentration de manganèse. Cet effet est bien connu en fluorescence, c'est l'effet d'extinction (quenching dans la littérature anglophone) : l'augmentation de la concentration de l'élément considéré

12. En raison du faible signal de fluorescence, les spectres (d'excitation et d'émission) des verres NaMn3 et NaMn6 ont été mesurés en doublant la bande passante (en ouvrant les fentes après le monochromateur), ce qui induit une augmentation de signal, mais une baisse de la résolution.

augmente la probabilité de désexcitation non radiative, tuant donc la fluorescence [174, sec. 3.4.8]. Cela a précédemment été observé, mais non expliqué [30]. En normalisant les spectres au maximum d'émission, le signal dans le vert associé au $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ diminue plus rapidement que celui du $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$. Il est possible de l'interpréter comme la présence d'une connectivité des tétraèdres de manganèse avec un métal (liaison Mn-O-M ou M est un métal de transition) induisant des transferts non radiatifs (vibrationnels par exemple). La discussion sur la nature du métal est faite au paragraphe suivant.

Secondement, une variation du maximum d'émission vers les plus faibles énergies des bandes d'émission et d'excitation (fig. 5.15). L'ajustement de ces émissions par deux courbes log-normales permet de déterminer le maximum d'émission, qui peut maintenant être tracé en fonction de la concentration (fig. 5.13). La tendance à la diminution des énergies d'émission se confirme et est plus importante pour les émissions relatives à la coordination 5 qu'à la 4. À l'exception de variations d'intensité attribuables au très faible signal de fluorescence (voir sec. 3.2.2.b), les spectres d'excitation sont identiques (fig. 5.15). Ceci indique qu'il n'y pas de changement significatif des paramètres de champ cristallin. Ce changement dans le maximum d'émission pourrait s'expliquer par l'augmentation du déplacement de Stokes, les propriétés vibrationnelles des verres à forte teneur en manganèse étant différentes de celles à basse teneur (voir H). Le $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$ serait alors plus sensible à ces changements structuraux, car il n'est pas inséré dans le réseau vitreux.

Une autre hypothèse proposée par Moncke et al. [161] serait que la variation du maximum d'émission entre des verres de phosphate et de fluorure soit liée à des liaisons plus covalentes qui abaisseraient le maximum d'émission. Dans la mesure où nos spectres d'excitation sont identiques (et donc les paramètres de Racah similaires) cela ne semble pas être le cas ici. De plus, les deux émissions (verte et rouge) devraient suivre la même tendance.

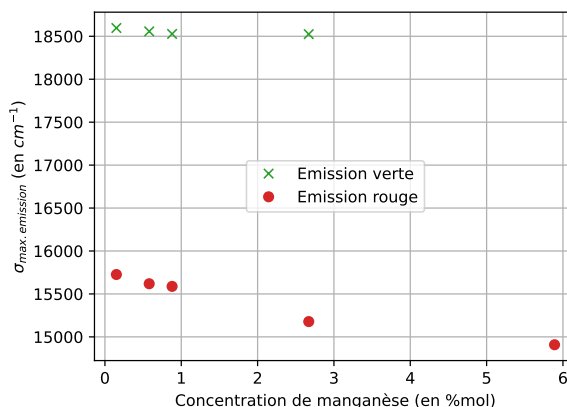


FIGURE 5.13 Évolution du maximum d'émission des deux environnements du manganèse divalent en fonction de la concentration.

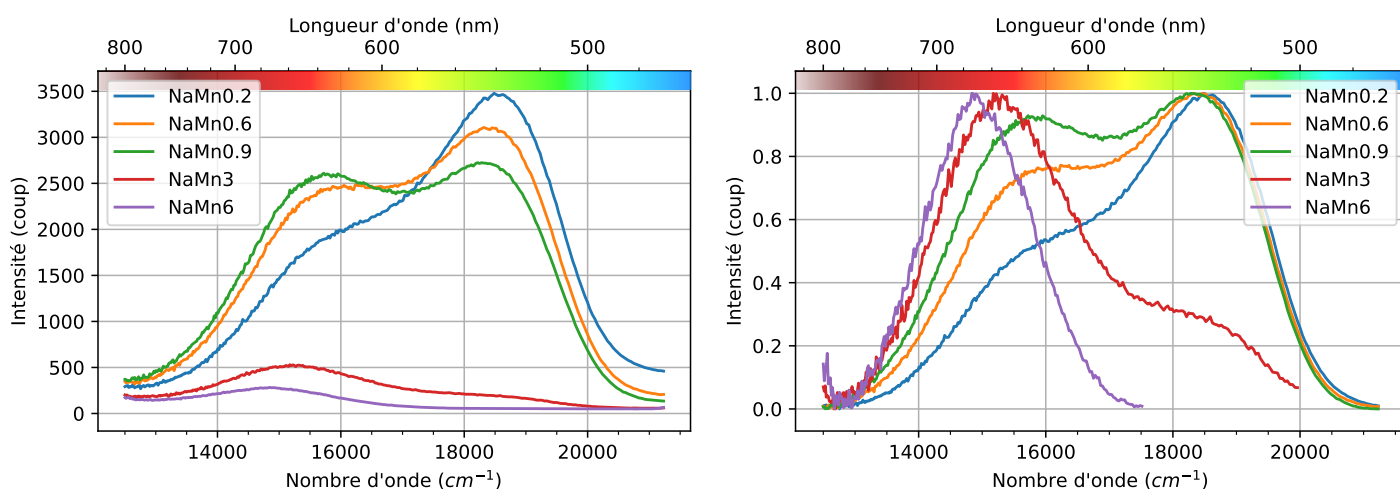


FIGURE 5.14 Spectres d'émission du Mn^{2+} à différentes concentrations de manganèse pour la série NaMnX . $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$. Gauche : spectres bruts. Droite : spectres normalisés au maximum de l'intensité et soustraits d'un fond linéaire.

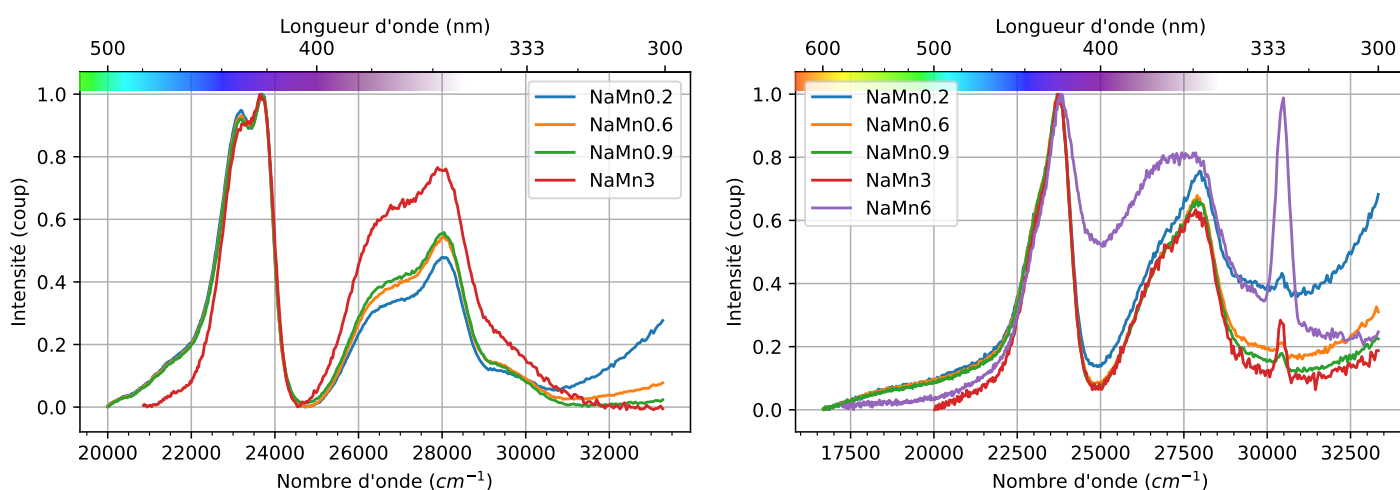


FIGURE 5.15 Spectres d'excitation du Mn^{2+} à différentes concentrations de manganèse pour la série NaMnX . Gauche : $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$. Un fond linéaire est soustrait, à l'exception du verre NaMn5 où une spline cubique est soustraite. Droite : $\lambda_{\text{em}} = 655 \text{ nm}$, le pic à $30\,500 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une harmonique mal filtrée. Tous les spectres sont normalisés au maximum de leur intensité.

Effet de la réduction

Les spectres des verres NaMn0.9 et NaMn3 ¹³ montrent un gain très fort de l'intensité de fluorescence après réduction, en particulier pour l'émission du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ (5.16).

Le signal obtenu pour les verres réduits s'ajuste mal avec deux lois Log-normales, sans doute à cause des inhomogénéités structurales ou chimiques du verre (voir H). Il sera donc dif-

13. Pour ce verre, des mesures d'absorption en réflexion diffuse non représentée montrent que la réduction n'est pas totale et qu'il subsiste du Mn^{3+} , et donc du Fe^{3+} .

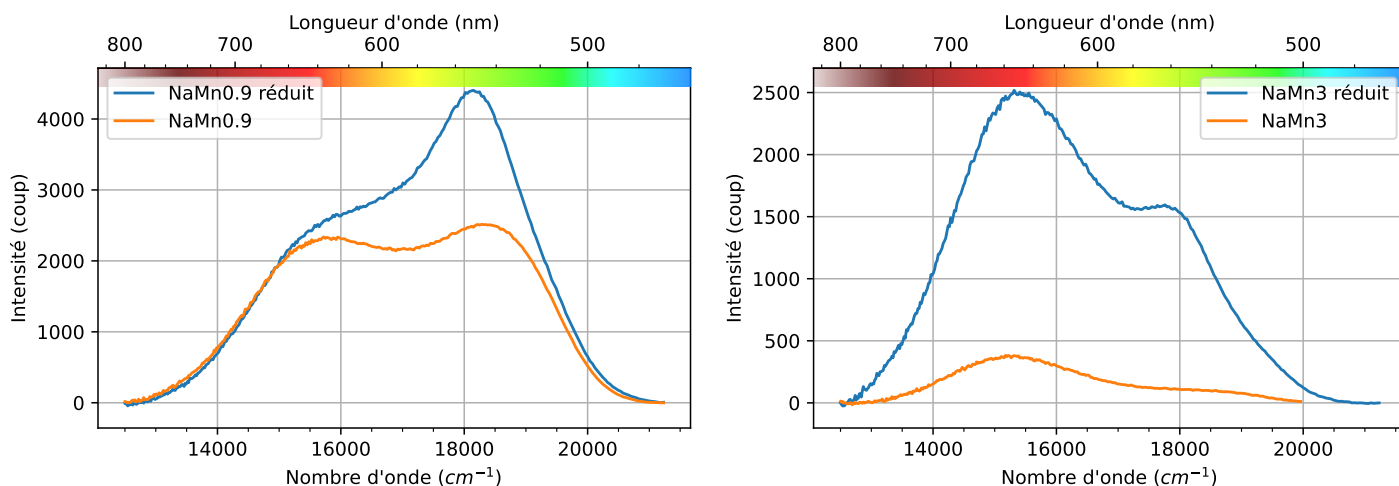


FIGURE 5.16 Comparaison des spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 425nm$) mesurés sur les verres NaMnX réduits et synthétisés sans contrôle de l'atmosphère. Un fond linéaire est soustrait et les données ne sont pas normalisées.

ficile d'aller plus loin dans l'interprétation des changements de forme. Néanmoins, l'émission dans le vert semble plus fine.

Nous pouvons évoquer trois hypothèses pour expliquer l'augmentation du signal d'émission dans le vert, par ordre de vraisemblance :

- la présence de Fe^{3+} dans le verre (attestée par microsonde et par RPE), connue comme tueur de luminescence[175, 176], éteint la luminescence via des canaux de désexcitation non radiatifs. Le fait que le $[^4]Mn^{2+}$ soit préférentiellement éteint indiquerait une liaison $Fe^{3+}-O-[^4]Mn^{2+}$. Ce fer ferrique disparaît après réduction, redonnant du fer ferreux.
- un environnement réducteur favorise la présence de manganèse sous la forme $[^4]Mn^{2+}$.
- le Mn^{3+} s'insère préférentiellement proche du $[^4]Mn^{2+}$ et éteint la fluorescence. Cela semble cependant peut probable, car le Mn^{3+} est présent en coordinence 6. Ainsi, il est attendu qu'il soit localisé préférentiellement dans les zones enrichies en modificateurs.

C'est probablement un mélange de ces trois hypothèses que nous observons ici. Dans l'attente de résultats complémentaires, nous pouvons supposer que la fluorescence indique bel et bien une liaison $Fe^{3+}-O-Mn^{2+}$ pour de faibles concentrations de fer (présent sont forme d'impureté).

5.4.2.b Comparaison avec un verre potassique

Deux verres (NaMn0.2 et KMn0.2) de même concentration en manganèse (0,2%mol de Mn) mais dont le fondant alcalin change du sodium au potassium sont comparés.

Le verre potassique présente une plus faible intensité de fluorescence (fig. 5.17) et le maximum d'émission est décalé vers les plus fortes énergies ($18\,530 \rightarrow 18\,750\text{ cm}^{-1}$). Au vu de la présence de fer en tant qu'impureté, modifiant les intensités de fluorescence, il n'est

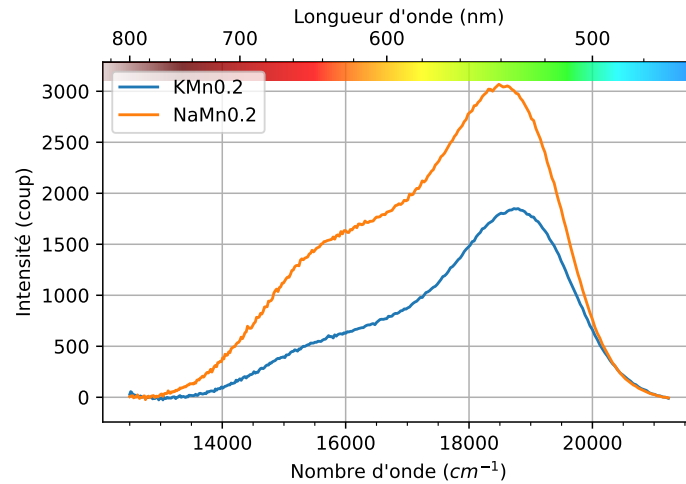


FIGURE 5.17 Spectres d'émission pour une excitation à $\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ pour les verres NaMn0.2 et KMn0.2

pas possible d'expliquer simplement cette diminution de signal. La basicité optique des verres étant différente, les équilibres redox du manganèse, mais aussi du fer, sont modifiés.

Les spectres d'excitation (fig. 5.18) montrent un décalage vers les basses énergies pour la bande ν'_3 indiquant une augmentation des paramètres de Racah, permettant d'expliquer l'augmentation de l'énergie du maximum d'émission du Mn^{2+} (une diminution du champ cristallin est aussi probable).

La variation étant très faible et la technique de décomposition en gaussienne étant limitée (fig. 5.12), le calcul des paramètres de Racah n'a pas été effectué. Ces variations seront donc interprétées de manière qualitative. Enfin, les spectres d'excitation montrent que l'absorption UV est plus proche pour les verres potassiques que pour les verres sodiques.

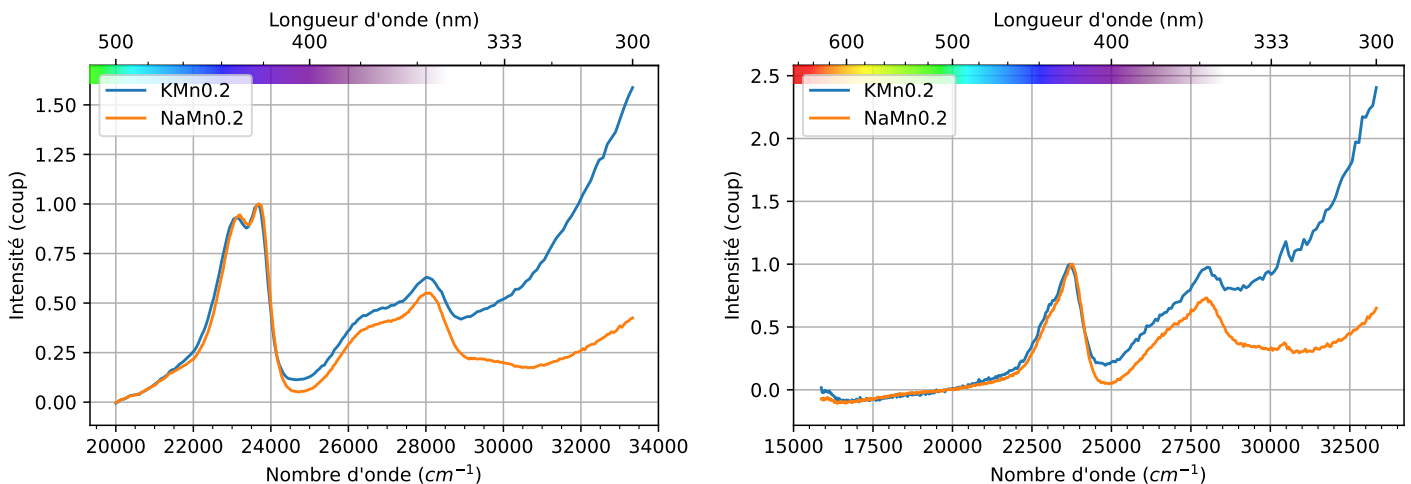


FIGURE 5.18 Comparaison des spectres d'excitation de deux verres potassique et sodique. Droite : $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$. Gauche : $\lambda_{em} = 655 \text{ nm}$. Les spectres sont normalisés au maximum de la bande ν'_3 .



L'étude des verres modèles par fluorescence indique la présence de deux distributions de sites de manganèse dans les verres ($^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ et $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$). L'augmentation du signal du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ peut indiquer la présence d'une liaison $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ responsable d'une extinction de la fluorescence dans les verres contenant du fer.

5.4.2.c Étude des plans de fluorescence : mise en évidence du rôle du fer

De la même manière que pour la spectroscopie X, il est possible de tracer des plans émission/fluorescence pour les mesures de spectroscopie optique. Ces plans sont obtenus pour le verre NaMn0.9 en conditions standard et réduit en creuset de graphite (fig. 5.20 pour spectre 3D, fig. 5.19 projection 2D).

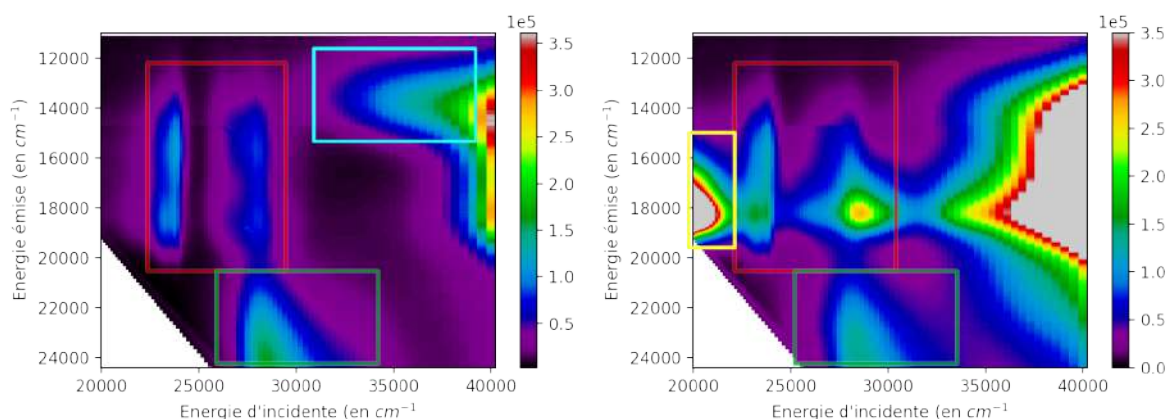


FIGURE 5.19 Plan de fluorescence projeté. Droite : verre NaMn0.9 en conditions standard. Gauche : verre NaMn0.9 réduit. Bien que la comparaison des intensités soit à interpréter avec prudence en fluorescence, les échelles de couleur sont identiques pour les deux plans.

Ces plans représentant beaucoup de phénomènes, les inserts colorés désignent les zones qui seront mentionnées par la suite. Le plan du verre réduit est tronqué pour des raisons de lisibilité. Le plan entier est visible en annexe (fig. J.9), tout comme un plan supplémentaire pour le verre standard permettant de mieux identifier la contribution jaune.

Il est remarquable :

- sur les deux plans, pour les émissions liées au Mn^{2+} (**rectangle rouge**, fig. 5.19) et comme vu au paragraphe précédent, l'intensité du signal du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ est plus importante pour les verres réduits. Ces émissions sont aussi visibles pour une excitation dans l'UV, mais se superposent à d'autres signaux.
- une émission centrée vers 13 000 cm^{-1} (**rectangle bleu ciel**, fig. 5.19) disparaît après réduction. Cette gamme d'émission **correspond au Fe^{3+}** . Peu d'études s'intéressent à la luminescence de cet ion, car elle est généralement éteinte par le fer divalent ¹⁴[177].

14. Ce dernier pourrait avoir une émission dans l'infrarouge, mais cela n'est pas clairement identifié dans la littérature, les détecteurs suffisamment sensibles pour mesurer la luminescence dans l'infrarouge étant assez récents.

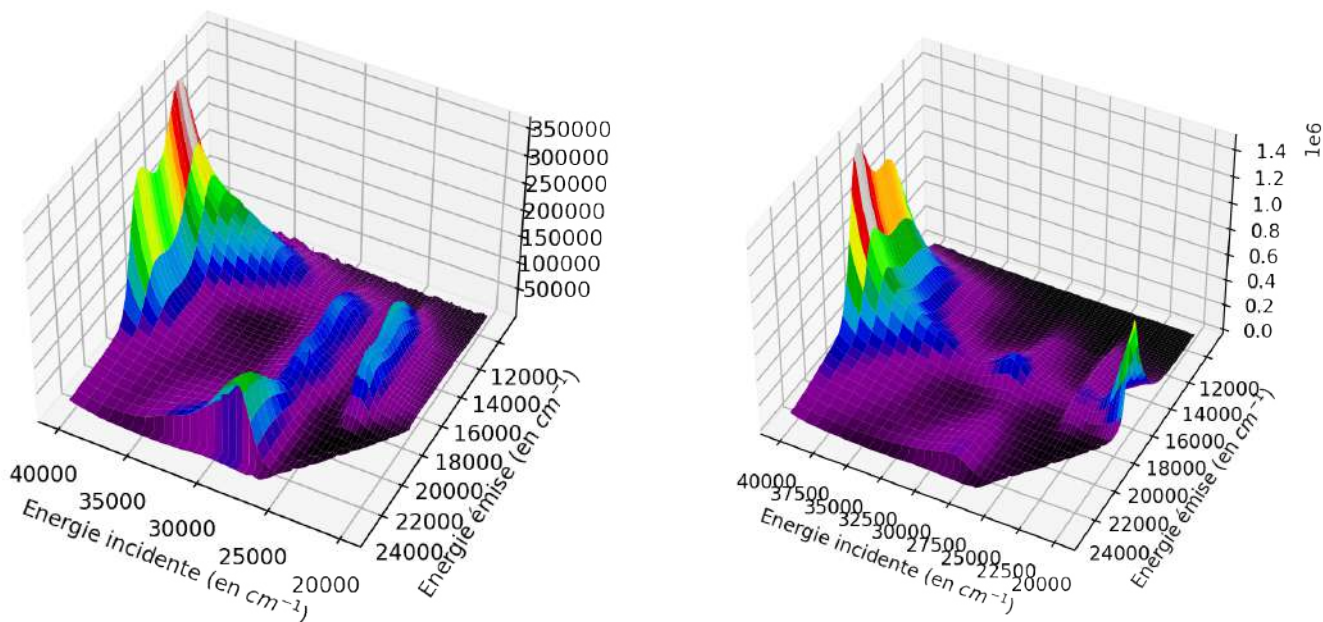


FIGURE 5.20 Plan de fluorescence visualisé en 3D. Gauche : verre NaMn0.9 en conditions standard. Droite : verre NaMn0.9 réduit.

Les valeurs rapportées dans la littérature correspondent à celles obtenues (bien que légèrement plus élevées [178, 179]). La disparation du signal après réduction permet en outre de justifier cette attribution.

- sur le plan du verre réduit, une émission du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ pour une excitation entre 20 000 et 23 000 (**rectangle jaune**, fig. 5.19) est particulièrement marquée. Elle se voit aussi pour le verre non réduit, mais avec une intensité beaucoup plus faible (fig. J.9). Ce signal caractérise une voie **indirecte d'excitation du manganèse**. La projection des plans sur les énergies incidentes (fig. 5.21)¹⁵ Semble montrer que cette émission pourrait être liée aux absorptions du Fe^{2+} ; voir [19, fig. 5.10] pour la mise en évidence des absorptions du fer divalent dans cette gamme.
- sur les deux plans, un signal d'émission (24 000-20 000 cm^{-1}) (**rectangle vert**, fig. 5.19) qui n'a pas d'attribution évidente. Il semble être relié à une absorption autour de 28 000 cm^{-1} (fig. 5.21), et pourrait être lié à du Fe^{3+} . L'émission serait alors en lien avec un complexe Mn/Fe identifié au précédent paragraphe. Ce signal correspondrait alors à celui identifié à 26 500 cm^{-1} dans le spectre optique du verre réduit 5.7.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces plans, il est nécessaire de les décomposer pour tenter d'isoler chaque contribution. Les ajustements traditionnels pourraient être faits,

15. Cette projection, dans l'hypothèse où tout ce qui absorbe fluorescent, est identique au spectre d'absorption. Les émissions infrarouges n'étant pas acquises et de nombreuses voies de désexcitation non radiative existante, cette projection peut correspondre à l'absorption relative aux sites fluorescents, à savoir le Mn^{2+} et le Fe^{3+} . Les intensités ne sont pas comparables au spectre d'absorption, le rendement de fluorescence n'étant pas uniquement proportionnel à la section efficace d'absorption.

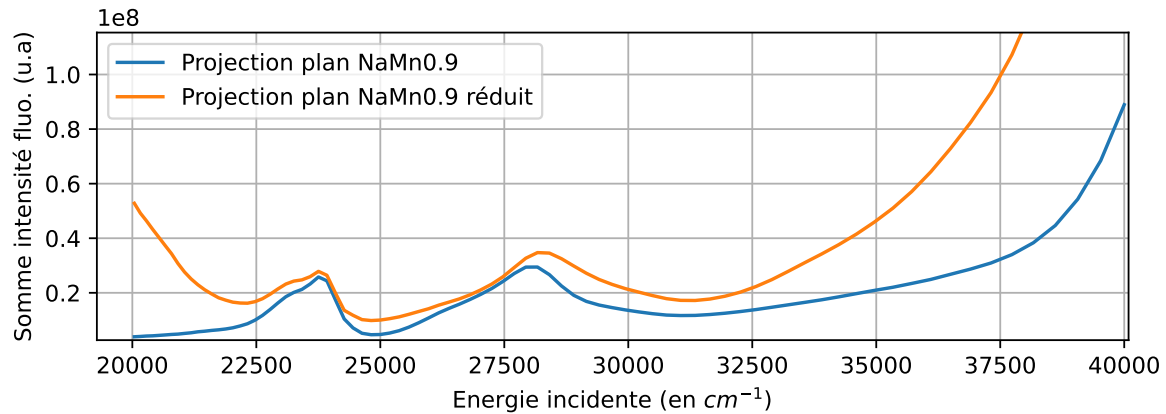


FIGURE 5.21 Projection des plans de fluorescence sur les énergies incidentes pour le verre NaMn0.9 avant et après réduction.

mais cela serait laborieux au vu de la complexité des signaux. Des méthodes statistiques peuvent alors être appliquées.

L'analyse en composante principale, PCA¹⁶ consiste à trouver les directions de plus forte variance dans un espace matriciel, ce qui revient à changer de base avec des composantes indépendantes entre elles (orthogonalité) selon les directions de forte variance.

La factorisation en matrice non négative, NMF, est une méthode permettant de déterminer des composantes qui, par combinaison linéaire (avec un facteur multiplicatif de pondération), reproduisent une matrice.

Ces deux méthodes ne font **aucune** hypothèse sur le sens physique des composantes ainsi obtenues. Le seul critère est une **orthogonalité** des composantes pour la PCA et leur représentation de la variance (le signe de ces composantes n'ayant aucun sens physique) et une **non-négativité** des composantes pour la NMF.

Ces méthodes ont déjà été appliquées aux résultats de spectroscopie X en température, [24, p. 55]. La NMF a aussi pu être appliquée à la spectroscopie Raman [181].

La PCA et son interprétation permet de déterminer le nombre de composantes nécessaires [24]. Celui-ci peut s'interpréter, avec des réserves, comme le nombre de sites contribuant au spectre. Ainsi la PCA est appliquée pour déterminer le nombre de composantes qui seront extraites avec la NMF¹⁷.

16. Une introduction à la PCA appliquée aux méthodes spectroscopiques est fournie par [180].

17. Les deux techniques sont utilisées via la module Scikit-learn[182], les paramètres de décomposition sont laissés par défaut et le plan de fluorescence est rentré sous la forme d'un dataframe.



Ces deux méthodes ne font **aucune** hypothèse sur le sens physique des composantes ainsi obtenues. Le seul critère est une **orthogonalité** des composantes pour la PCA (le signe de ces composantes n'ayant aucun sens physique) et une **non-négativité** des composantes pour la NMF. Ces méthodes sont des méthodes se basant sur des combinaisons linéaires, c'est à dire qu'elles ne permettent pas de séparer des signaux physiquement différents mais qui varient de la même manière.

Décomposition NMF pour le verre NaMn0.9 en condition standard

L'analyse PCA indique que 4 composantes suffisent pour expliquer la variance des plans expérimentaux.

4 composantes sont donc calculées via la NMF, qui sépare le plan en composantes et coefficients. Le produit matriciel des composantes et des coefficients reproduit la matrice initiale. Chaque composante peut alors être tracée en la multipliant par son coefficient, ce qui donne un plan (fig. 5.22). La somme de l'ensemble des composantes sous forme de plan redonne le plan de fluorescence initial.

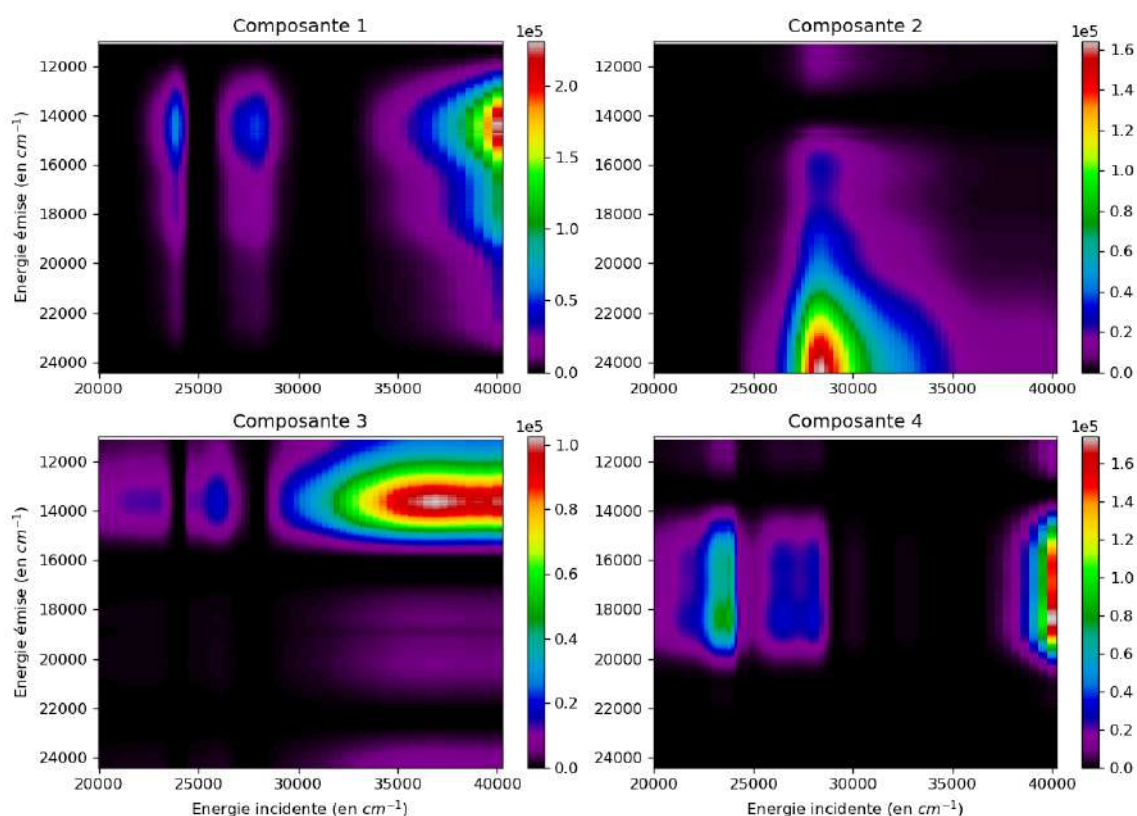


FIGURE 5.22 Composantes sous forme de plan projeté obtenues par NMF pour le verre NaMn0.9.

L'autre manière de procéder est de tracer les composantes et les coefficients séparément (fig. 5.23). Ainsi, les composantes peuvent s'interpréter comme des spectres d'excitation et les coefficients comme des spectres d'émission.

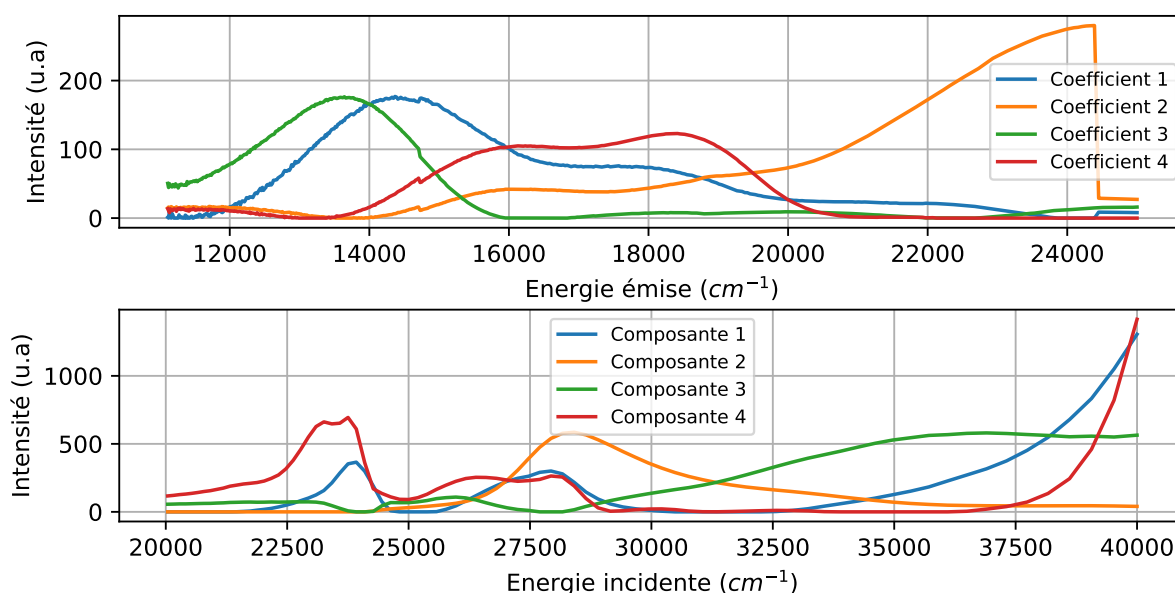


FIGURE 5.23 Décomposition obtenue par NMF pour le verre NaMn_{0.9}. Haut : coefficients, équivalents à des spectres d'émission. Bas : composantes, équivalentes à un spectre d'excitation.

De l'ensemble de ces représentations, il est possible de déduire que :

1. **la composante 1** est majoritairement relative au $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$ et présente une partie d'émission relative au Fe^{3+} . C'est aussi particulièrement visible dans le spectre d'excitation, avec une absorption à 26 000 cm^{-1} caractéristique. Les spectres d'excitation présentent sans doute trop de similitudes pour pouvoir être bien séparés avec notre échantillonnage.
2. **la composante 2** est liée au signal d'attribution inconnu qui présente donc une absorption maximale vers 28 300 cm^{-1} . Cette décomposition ne permet pas d'attribuer ce signal.
3. **la composante 3** correspond à l'émission du Fe^{3+} . Les lacunes dans le spectre d'excitation correspondent à la partie du signal qui est extraite dans la composante 1 pour les raisons déjà évoquées.
4. **la composante 4** traduit sans ambiguïté la réponse du manganèse dans les deux distributions de sites.

Si les composantes 1 et 4 permettent de mettre en évidence la présence de 2 distributions de sites du Mn^{2+} , les spectres d'excitations sont trop peu résolus pour permettre à la NMF de les séparer. Néanmoins, le spectre d'excitation de la composante 1 se rapproche du spectre du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ identifié précédemment et la composante 4 se rapproche du spectre du $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$.

Cette séparation par NMF permet de justifier les attributions effectuées au paragraphe précédent.

Décomposition NMF pour le verre NaMn0.9 réduit

De la même manière, il est possible de décomposer le plan de fluorescence du verre NaMn0.9 réduit, en représentant les composantes par plan (fig. 5.24) ou en lien avec leurs coefficients (fig. 5.25). La PCA indique que 3 composantes sont suffisantes.

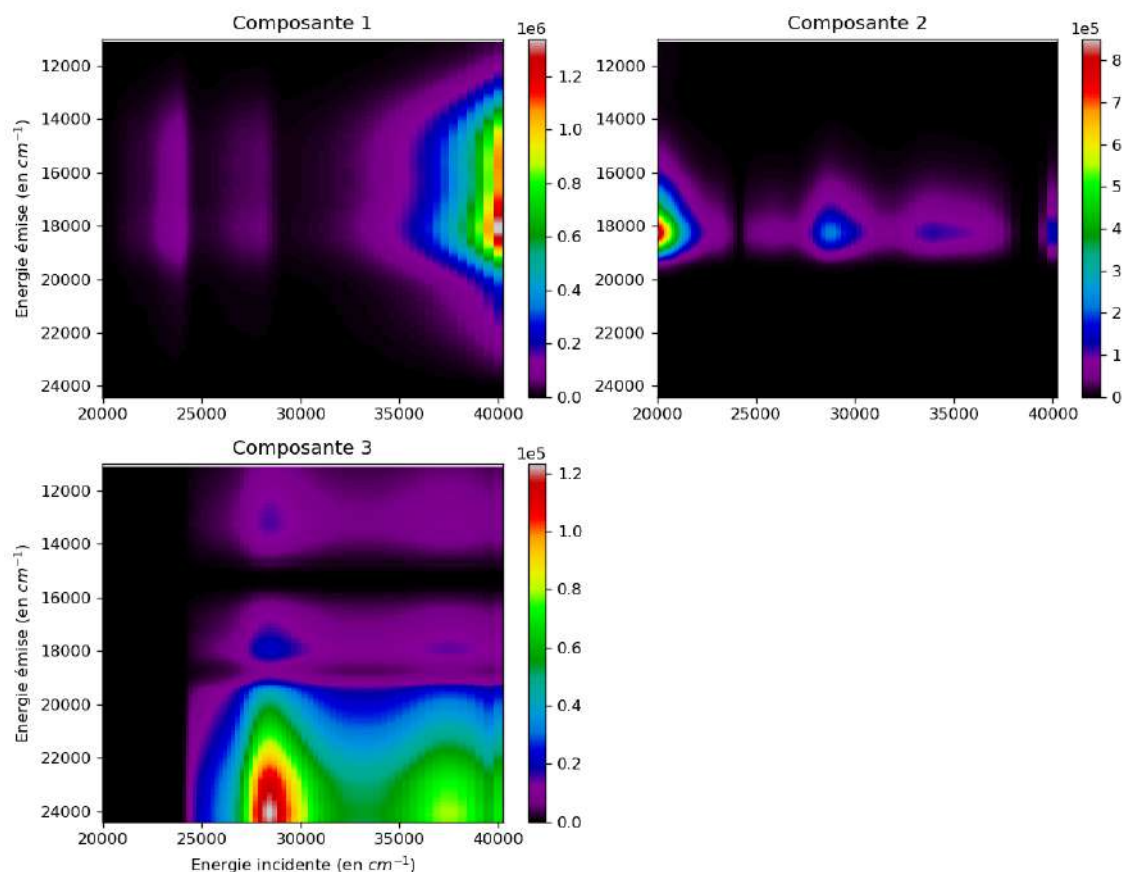


FIGURE 5.24 Composantes sous forme de plan projeté obtenues par NMF pour le verre NaMn0.9 réduit.

La première composante traduit sans aucun doute les signaux des $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ et $^{[5]}\text{Mn}^{2+}$, qui ne sont donc pas séparés.

La seconde composante est relative à l'émission du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ mais **excité indirectement** par transfert de charge. En effet, le spectre d'excitation correspond assez peu à celui du manganèse, mais présente des absorptions entre 20 000 et 22 500 que l'on est tenté de rapprocher du Fe^{2+} (bien que cet élément soit plus connu comme poison de fluorescence). L'absorption entre 25 000 et 30 000 cm^{-1} peut être attribuée à la paire Mn/Fe dont une partie de l'énergie absorbée serait ré-émise par le manganèse. Cette hypothèse devra néanmoins être confirmée par des analyses plus poussées.

La troisième composante est liée à l'excitation et à l'émission de la paire Mn/Fe.

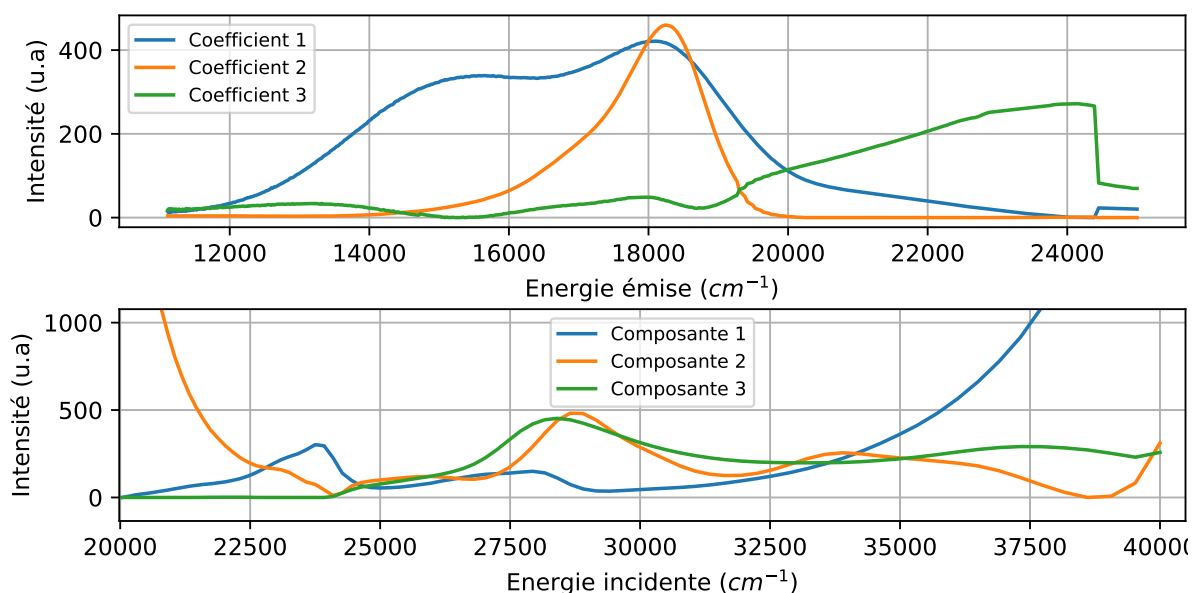


FIGURE 5.25 Décomposition obtenue par NMF pour le verre NaMn_{0.9} réduit. Haut : coefficients, équivalents à des spectres d'émission. Bas : composantes, équivalentes à un spectre d'excitation.

Contrairement au verre avant réduction, la contribution du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ est particulièrement importante sur le plan de fluorescence, renforçant l'hypothèse d'un lien $\text{Mn}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ éteignant la désexcitation du manganèse.

Décomposition NMF d'un verre historique comprenant du fer et manganèse

Pour terminer cette étude, il est utile d'étudier un verre contenant plus de fer. Pour cela, un verre historique **potassique** contenant 2,11%wt de MnO et 0,7%wt de Fe_2O_3 mis à disposition par le LRMH (voir annexe G) a été mesuré (Verre 1).

Sur ce plan (fig. 5.26), la contribution du fer trivalent est particulièrement visible (émission à $13\,000\text{ cm}^{-1}$), tout comme la présence du signal associé au transfert de charge Fe/Mn. D'après la PCA, il est nécessaire d'ajuster 3 composantes par NMF (fig. 5.27 et 5.28).

La première composante correspond alors aux signaux du Fe^{3+} (et un peu de Mn^{2+}), particulièrement visibles sur le spectre d'excitation avec la bande caractéristique à $26\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette composante indique bien que le front UV (transfert de charge oxygène métal) intervient plus tôt pour le Fe^{3+} que pour le Mn^{2+} .

La seconde composante est relative au signal attribué à la paire Mn/Fe, avec un faible transfert de charge qui amène une contribution de fluorescence due au Fe^{3+} et au Mn^{2+} .

La troisième composante est celle du Mn^{2+} . La lacune dans le signal d'excitation est liée à la présence d'une partie du signal du Mn^{2+} confondu à celui du Fe^{3+} dans la composante une.

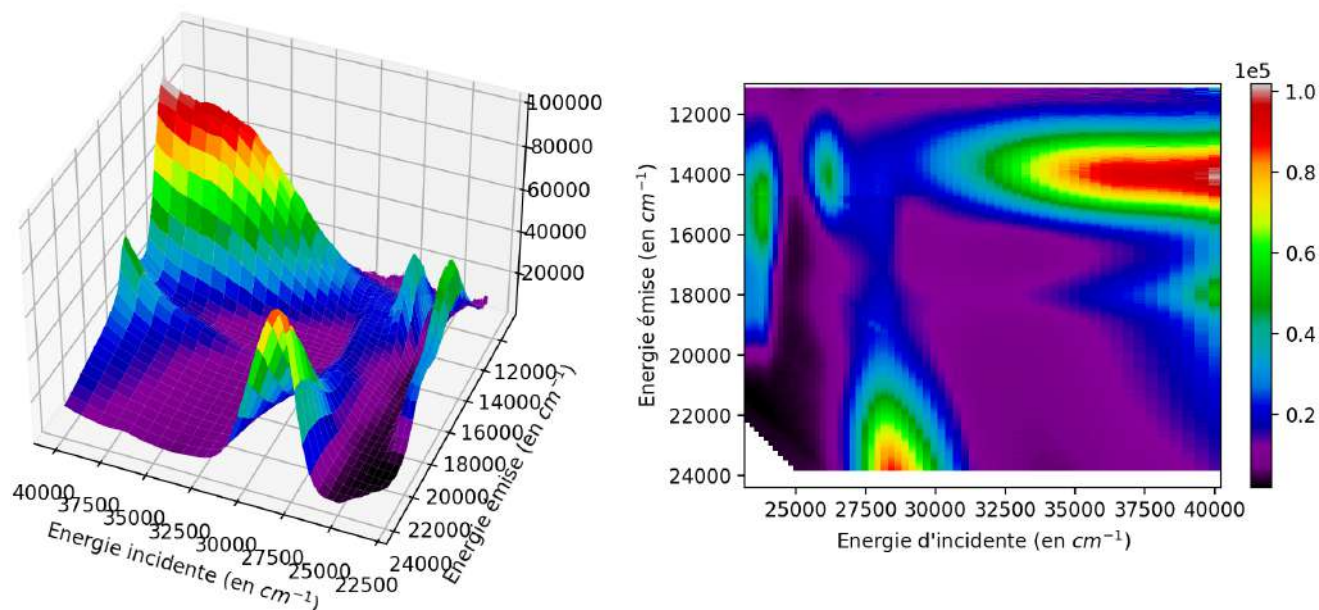


FIGURE 5.26 Plan de fluorescence pour l'échantillon T25 Verre 1. Gauche : visualisation 3D. Droite : projection 2D.

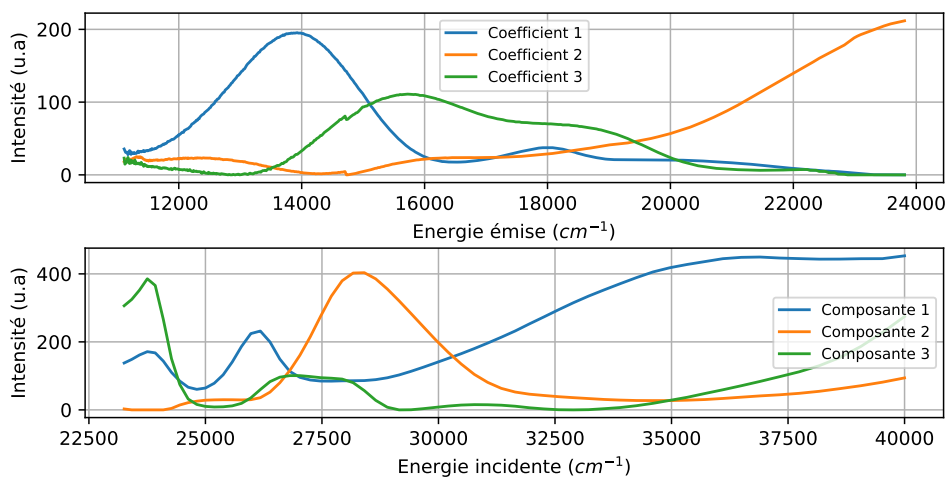


FIGURE 5.27 Décomposition obtenue par NMF pour le verre historique 1. Haut : coefficient, équivalent à un spectre d'émission. Bas : Composante, équivalent à un spectre d'excitation.



L'étude des plans de fluorescence fait ressortir une contribution entre 24 000 et 20 000 cm⁻¹ pour une absorption entre 26 000 cm⁻¹ et 32 000 cm⁻¹ qui n'avait jamais été rapportée. Ce signal corrèle bien avec l'absorption optique des verres au manganèse identifiée dans les précédentes sections. Ce signal est attribué à une paire Mn/Fe.

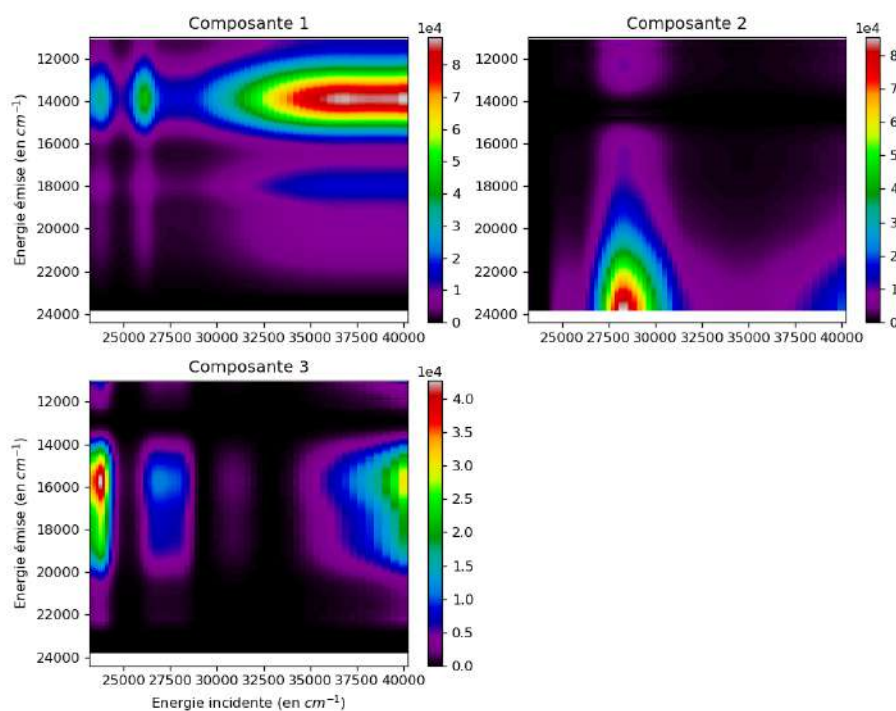


FIGURE 5.28 Composante sous forme de plan projeté obtenue par NMF pour le verre NaMn_{0.9} réduit

5.5 Spectroscopie X appliquée aux verres contenant du manganèse

5.5.1 Plan RIXS 1s2p des verres modèles standard

Les plans RIXS 1s2p (fig. J.11) des verres NaMn_{0.9}, KMn_{0.9}, KMn₆ et NaMn₆ sont identiques (à l'exception du bruit plus important pour les verres AMn_{0.9}). Les spectres des verres AMn_{0.9} étant très bruités, nous travailleront sur les plans AMn₆.

Les coupes CEE (fig. 5.30, gauche) ont une intensité très faible après le signal du pré-seuil. Aucun effet non-local, qui pourrait traduire une connectivité des polyèdres de coordination du manganèse (comme cela a pu être observé avec le fer [19]), ne se voit de manière évidente. Cependant, la position du seuil est plus rapprochée pour les verres que pour les références¹⁸, sans que l'on puisse la relier à une délocalisation des électrons, traduisant ou non une connectivité des polyèdres multivalents.

Le plans RIXS des verres (fig. 5.30) se rapprochent énormément de celui de la galaxite (référence ^[4]Mn²⁺, 5.30 : coupe CEE), sauf en terme d'intensité relative. Ceci est en partie lié à l'auto-absorption de la galaxite (voir 3.2.3.c) mais aussi à la présence d'un site moins absorbant que l'on attribue à du ^[5]Mn²⁺ (cette différence d'intensité entre verre et référence ^[4]Mn²⁺ a déjà été mise en évidence, voir 5.4).

18. Cette observation n'étant pas modifiée sur les verres réduits, elle n'est pas liée à la présence du Mn³⁺.

La présence d'une partie du manganèse en coordinence 5 est aussi visible sur les intégrales IIE : à 639 eV, un épaulement est nettement visible sur le spectre de la galaxite, qui ne figure par sur les verres. De plus, l'épaulement à 638 eV est plus marqué pour les verres que pour la galaxite, traduisant un mélange de distribution de sites.

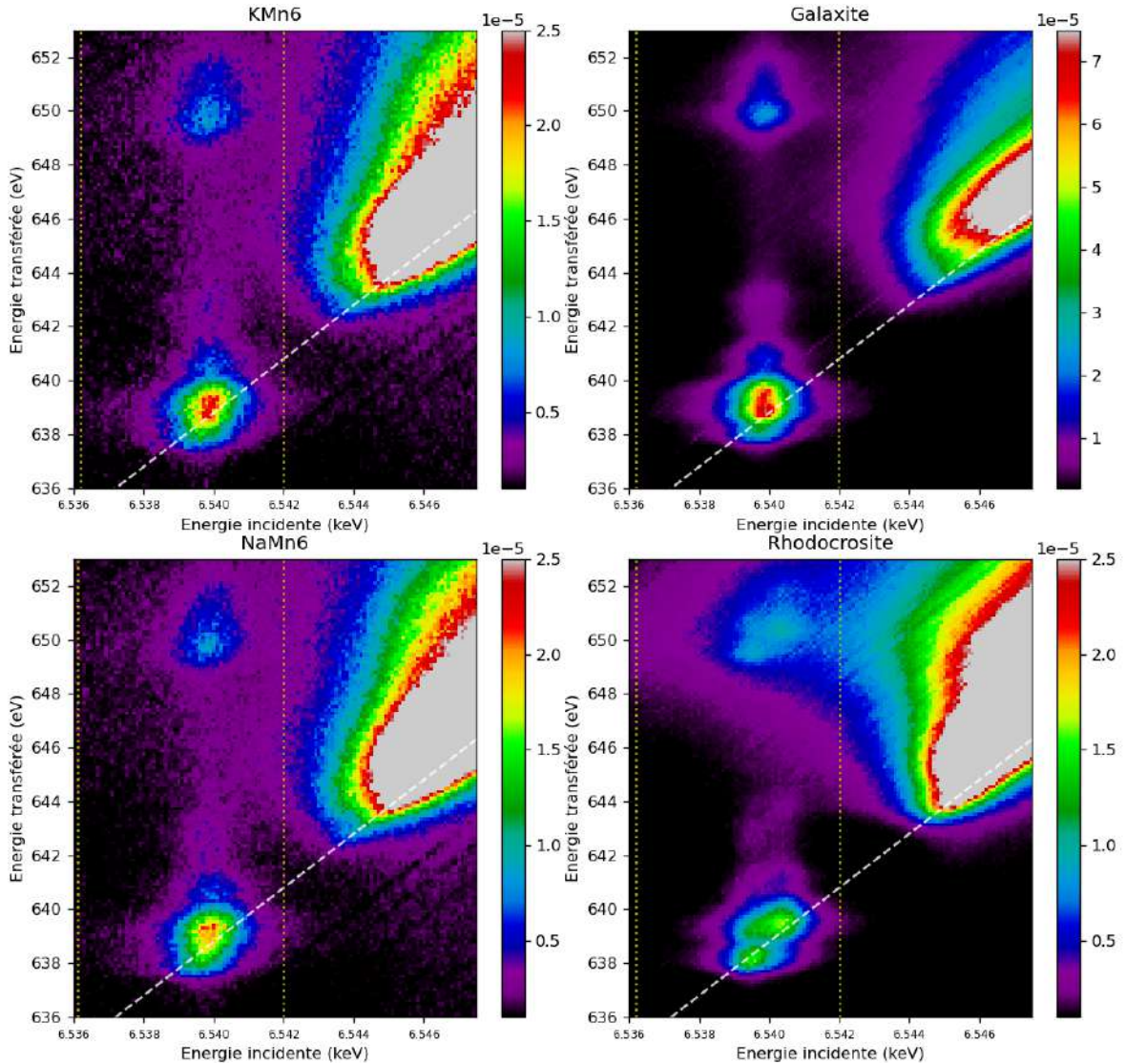


FIGURE 5.29 Plan RIXS 1s2p de verres modèles comparés à des références cristallines. Les courbes en pointillés blancs indiquent la position de la coupe CEE. Celle en jaune indique les bornes d'intégration pour les IIE. Pour des raisons de lisibilité, l'échelle de couleur pour la Galaxite est différente de celle utilisée pour les autres plans.

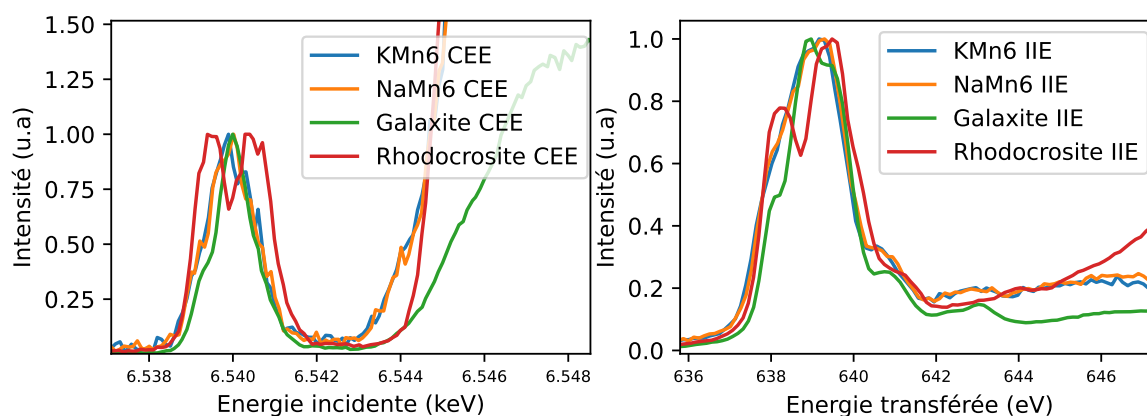


FIGURE 5.30 Coupes CEE (gauche) et intégrales IIE (droite) déduites des plans RIXS 1s2p des verres modèles, comparées à des références cristallines. Les spectres sont normalisés à leur intensité maximale.

5.5.2 Plan RIXS 1s2p d'un verre réduit

La comparaison entre les verres NaMn6 et NaMn6 réduit fait apparaître une intensité plus importante dans le plan RIXS du verre réduit (fig. 5.31). Cette différence d'intensité a été utilisée dans la section dosage. On détermine alors un redox $\approx 0.85\%$.

En considérant que le plan RIXS du verre standard est une combinaison linéaire du verre totalement réduit et du verre totalement oxydé, nous pouvons soustraire les deux plans (en multipliant les intensités du verre réduit par 0.85).

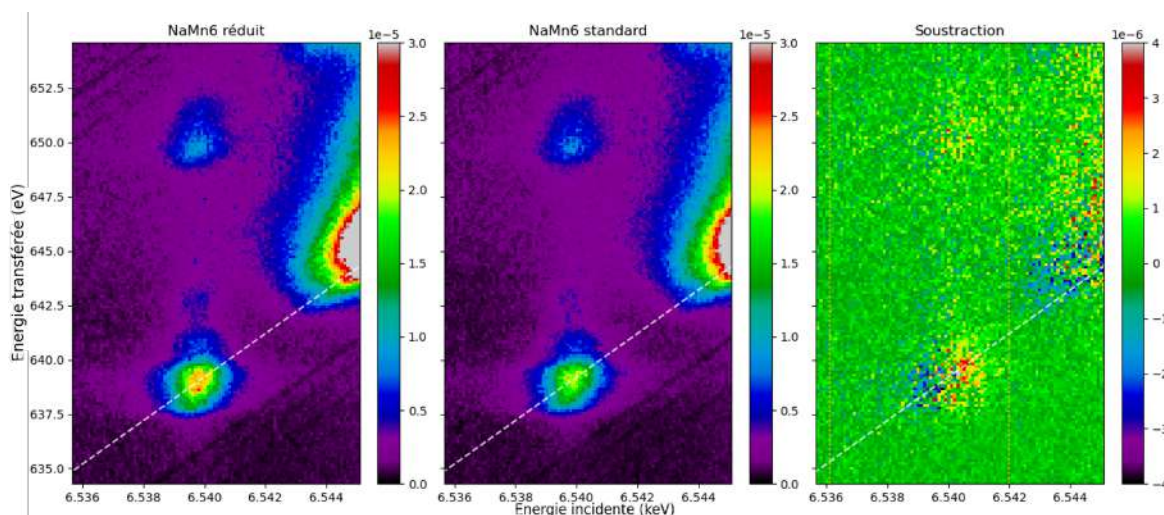


FIGURE 5.31 Plan RIXS 1s2p du verre NaMn6 réduit (gauche), du verre NaMn6 standard (centre) et soustraction des deux plans (droite, $\text{NaMn6} - 0.85\text{NaMn6 réduit}$). Les courbes en pointillés blancs indiquent la position de la coupe CEE.

Cette différence, que ce soit sur les plans RIXS (fig. 5.31) ou les extractions (fig. 5.32), fait apparaître une faible contribution entre 6,540 et 6,542 keV que l'on attribue au Mn^{3+} . Ce signal est néanmoins extrêmement faible, traduisant à la fois la faible présence de Mn^{3+} dans

le verre, mais aussi sa faible absorption du fait de sa présence en octaèdre distordu. Il ne sera donc pas possible d'interpréter cette faible contribution.

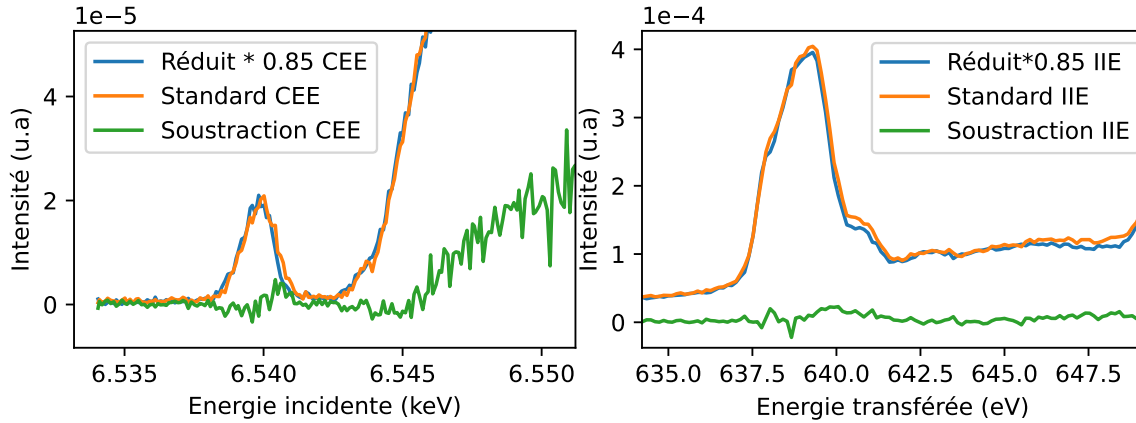


FIGURE 5.32 Comparaison des coupes CEE et intégrales IIE pour les verres NaMn6, NaMn6 réduit et leur soustraction. Pour le verre réduit, les intensités sont multipliées par 0.85.

5.5.3 Plan RIXS 1s3p des verres modèles

La comparaison des plans 1s3p des verres (fig. 5.33) montre un plus fort signal pour le verre KMn0.9, sans explication évidente. Le signal du verre KMn10 est plus fort que celui du verre KMn0.9 pour les raisons évoquées en section 3.2.3.c.

La similitude entre le plan du verre KMn6 et celui de la galaxite est frappante. Les émissions $K\beta'$ ne sont pas identifiables, signe d'une hybridation entre niveaux 3d et 4p. Aucun signal d'émission pouvant traduire une délocalisation n'est observé.

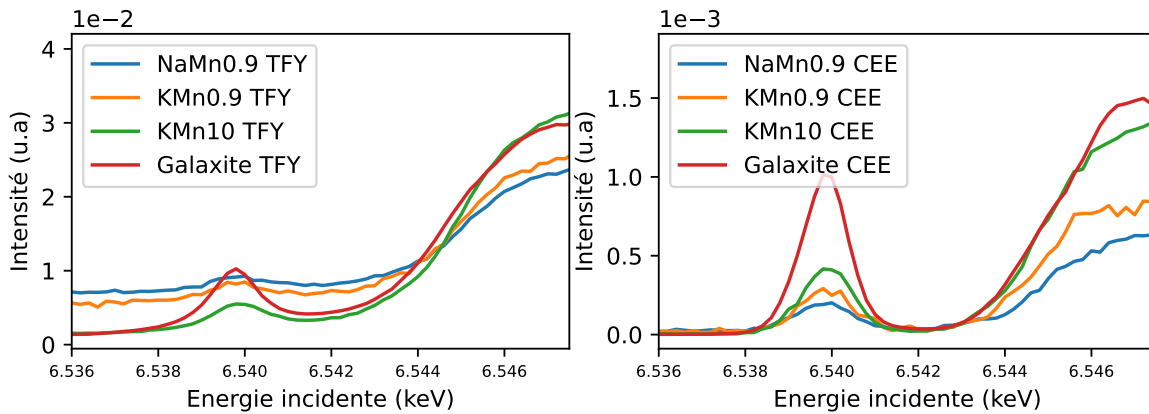


FIGURE 5.34 Coupes CEE (gauche) et intégrales IIE (droite) déduites des plans RIXS 1s3p des verres modèles, comparées à la galaxite.

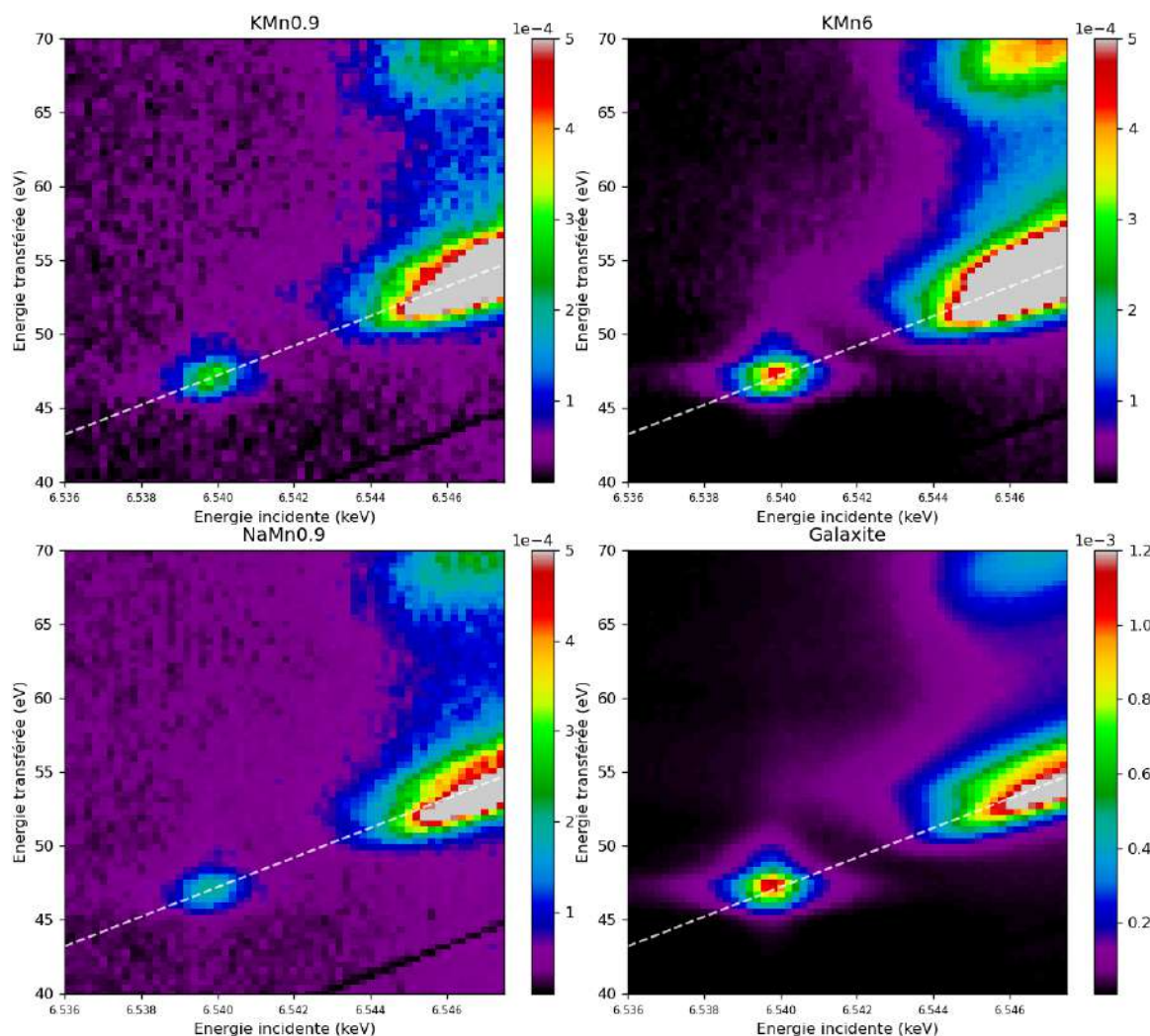


FIGURE 5.33 Plan RIXS 1s3p de verres modèles comparés à des références cristallines. Les courbes en pointillés blancs indiquent la position de la coupe CEE. Pour des raisons de lisibilité, l'échelle de couleur pour la Galaxite est différente de celle utilisée pour les autres plans.

5.5.4 Plan RIXS de verres historiques

Pour vérifier que nos verres modèles ont un comportement similaire à ceux du XII^{ème} étudiés précédemment, des verres historiques sont mis à notre disposition par le LRMH (voir annexe G). Ceux-ci contiennent nettement plus de fer. Le plan 1s2p du verre 3 est obtenu, ainsi que le plan 1s3p pour le verre 1 (fig. 5.35). Ces plans ne sont pas différents de ceux mesurés sur les verres modèles, preuve que le manganèse dans nos verres présente bien des caractéristiques similaires à celui présent dans les verres patrimoniaux.

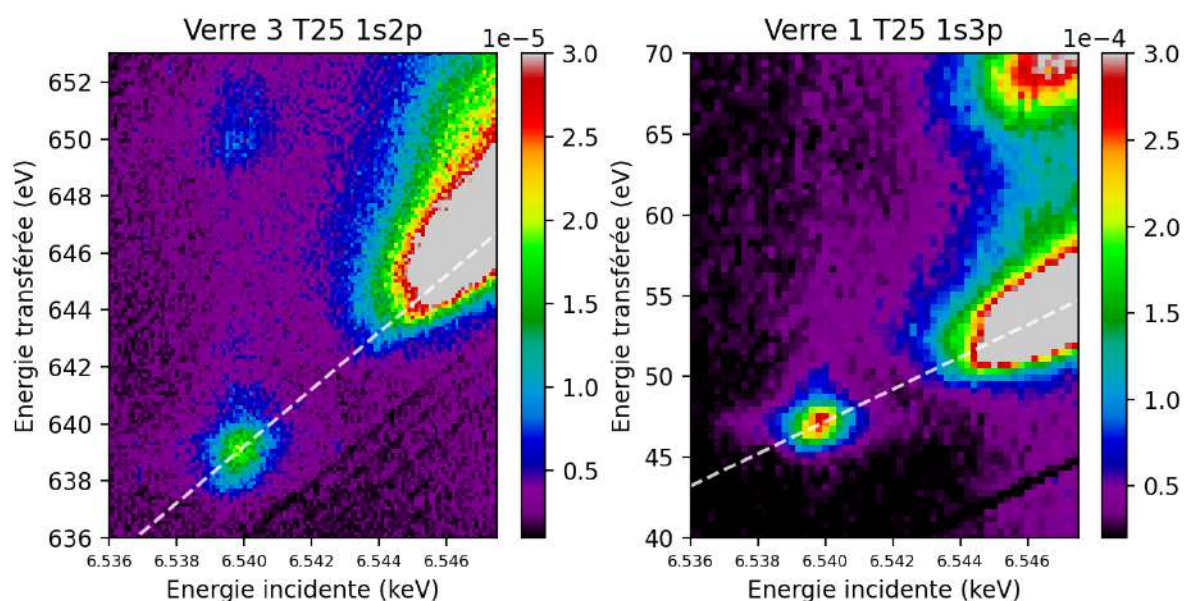


FIGURE 5.35 Gauche : Plan RIXS 1s2p du verre historique T25V3. Droite : plan 1s3p du verre T25V1.



Les plans RIXS 1s2p et 1s3p indiquent que le Mn^{2+} est dans deux distributions de sites non-centrosymétriques, et ne présente pas de connectivité avec d'autres polyèdres. Si le signal du Mn^{3+} est suspecté, il est trop faible pour pouvoir être interprété.

5.6 Étude du transfert de charge O–Mn

Le transfert de charge entre oxygène et manganèse est important à étudier pour pouvoir proposer une décomposition des signaux optique observés en spectroscopie UV-VIS. La connaissance de la forme et la position du transfert de charge permet de proposer une décomposition des signaux dans la gamme énergétique où les transitions d-d et les transfert de charge métal-oxygène se superposent ($25\,000\text{ cm}^{-1}$ - $35\,000\text{ cm}^{-1}$). Il est possible d'étudier ce transfert de charge directement (UV-VIS) ou indirectement (extraction des plans RIXS).

5.6.1 Spectroscopie optique

Les transferts de charge ligand-métal dans les verres ont fait l'objet de peu d'études. Steele and Douglas et de Sigel and Ghinter [19, sec. 5.3.1]) ont montré que le transfert de charge O– Fe^{2+} a lieu vers $47\,000\text{ cm}^{-1}$ (210 nm) tandis que le transfert de charge O– Fe^{3+} a lieu vers $42\,000\text{ cm}^{-1}$ (230 nm). En raison de leur très forte absorption ($\sim 7000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l'étude de ces transferts nécessite la mesure d'échantillons dilués.

Moncke et al. [25, tab. 2], dans une approche systématique, rapportent une position du transfert de charge O– Mn^{2+} à $43\,500\text{ cm}^{-1}$ pour un fluoroaluminate, ainsi que le décalage du

pieu de la bande du transfert de charge vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation augmente. Cette valeur n'est pas directement extrapolable au verre silicaté, le fluor étant un ligand très différent de l'oxygène.

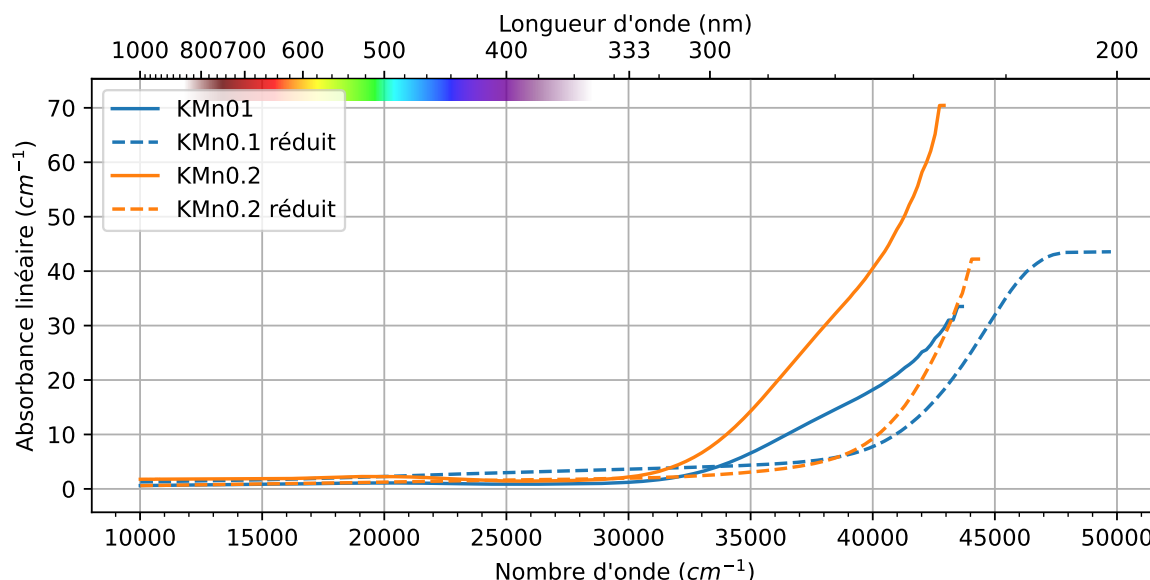


FIGURE 5.36 Mise en évidence du transfert de charge Mn-O dans les verres potassiques. Les spectres en pointillés correspondent aux verres réduits. Les verres de même teneur en manganèse sont représentés de la même couleur. Les spectres des verres réduits présentent des pertes par diffusion du fait de la petite taille des échantillons.

La figure 5.36 présente une comparaison des spectres des verres KMn0.1 et KMn0.2 mesurés avant et après refusion réductrice en creuset de graphite, ils montrent sans ambiguïté la présence d'une bande d'absorption centrée vers $39\,000\text{ cm}^{-1}$, qui disparaît après réduction - les ajustements des spectres avant réduction sont présentés en annexe (fig. J.6 et J.7), modélisés avec une gaussienne pour la bande à $39\,000\text{ cm}^{-1}$, une droite pour les pertes par réflexion et une décroissance exponentielle pour la bande de transfert de charge qui n'est pas résolue).

En raison du risque d'inhomogénéité chimique et de la petite taille des échantillons réduits¹⁹, les spectres des verres réduits ne seront interprétés que de manière qualitative.

La disparition de la bande à $39\,000\text{ cm}^{-1}$ (4,8 eV) lors de la réduction indique qu'elle traduit un transfert de charge O-Mn³⁺. L'absorption résiduelle, modélisée par une exponentielle décroissante, est attribuée au transfert O-Mn²⁺. Le choix d'une exponentielle est lié à l'hypothèse couramment utilisée dans le domaine vitreux d'une transition vers un continuum. Ce phénomène type semi-conducteur amorphe est modélisé par une loi exponentielle, la loi

19. Ces derniers explosant lors du coulage sur cuivre, les morceaux polis sont très peu larges et donnent un effet loupe, induisant des pertes par diffusion de la lumière.

d'Urbach [183]²⁰. La même tendance que pour le fer [19, 184] est retrouvée : le transfert de charge du manganèse trivalent précède celui du manganèse divalent.

Sur le spectre du verre KMn_{0.1} réduit, la présence d'un plateau entre 45 000 cm⁻¹ (5,6 eV) et 50 000 cm⁻¹ (6,2 eV) est surprenante et nécessiterait des mesures complémentaires sur des échantillons plus fin et mesurés sous vide pour limiter l'absorption du dioxygène atmosphérique.

Comme pour le fer, il semble que la contribution principale dans le visible soit celle du manganèse trivalent, c'est donc **une seule composante gaussienne** qui sera utilisée pour l'ajustement des spectres optiques.

5.6.2 Plan RIXS : Valence to Core

Une autre manière d'étudier le transfert de charge entre le manganèse et l'oxygène est d'utiliser les plans RIXS. L'excitation du pré-seuil se fait des niveaux 1s vers les niveaux 3d du métal, les émissions VtC $K\beta_{2,5}$ s'effectuent des niveaux formés par le recouvrement des orbitales 3d du métal avec celles 2p du ligand. L'écart entre ces deux niveaux correspond au transfert de charge O-Mn. Les $K\beta''$ proviennent quant à elles des orbitales 2s du ligand.

Les plans RIXS nous donnent donc accès, de manière indirecte, à ce transfert de charge. Les plans RIXS de plusieurs composés contenant du manganèse sont présentés dans la figure 5.37. L'intégrale du pré-seuil sur les énergies transférées (IIE) est présentée en figure 5.38 et le signal entre 0 et 3 eV correspond à une émission Rayleigh (émission à même énergie que l'incidente).

L'intégrale IIE permet de mettre nettement en évidence les différences des positions des transferts de charge en fonction de la valence du manganèse. Pour le manganèse +III, la bande du transfert est maximale à 7 eV, tandis que celles du manganèse +II sont maximales entre 9 eV (galaxite) et 10 eV (MnO). L'écart entre les longueurs d'onde obtenues pour le MnO et la galaxite est notable, mais attendu : l'écart entre les orbitales est plus faible en géométrie tétraédrique qu'en octaédrique.

Pour le Mn₃O₄, mélange de Mn²⁺ et Mn³⁺, le maximum est situé vers 8 eV avec une bande très large, ce qui correspondrait au mélange des bandes de transfert de charge des deux valences. Nous retrouvons bien l'ordre O–Mn³⁺ < O–Mn²⁺ observé en spectroscopie optique.

De nombreux épaulements visibles sur l'intégrale indiquent la contribution de plusieurs bandes d'absorption différentes, qu'il serait possible d'attribuer en étudiant plus finement les chemins de désexcitation via des coupes à énergie incidente constante (CIE), comme il a déjà été fait sur des composés au manganèse, les auteurs s'aidant de modélisation mono-électronique (DFT) pour interpréter les données[185]. Cependant, cette étude ne représente pas les données en fonction du transfert d'énergie et la comparaison avec ces résultats n'est

20. Notons qu'un pied de gaussienne peut aussi se modéliser par une exponentielle décroissante.

donc pas aisée.

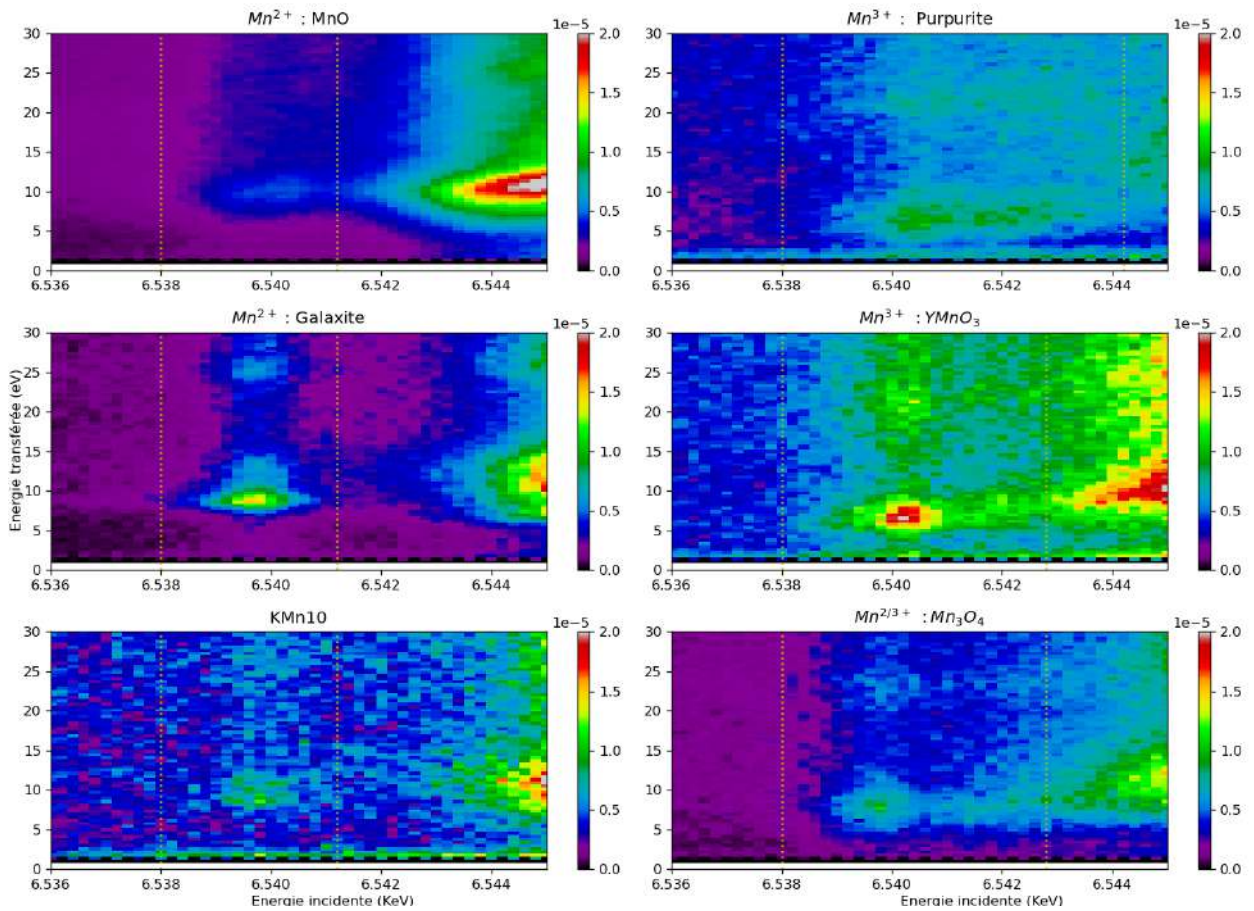


FIGURE 5.37 Plans RIXS VtC du manganèse pour différents rapports redox. Les pointillés jaunes indiquent les bornes de l'intégrale en énergie incidente (IIE).

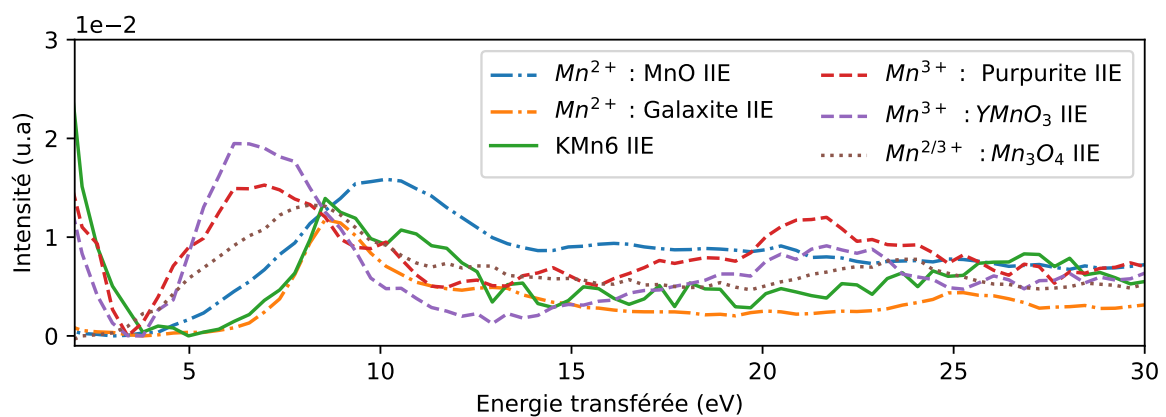


FIGURE 5.38 Intégration en énergie incidente (IIE) des plans RIXS VtC. L'intensité des spectres est normalisée au maximum de l'émission $K\beta_{1,3}$, non représenté ici.

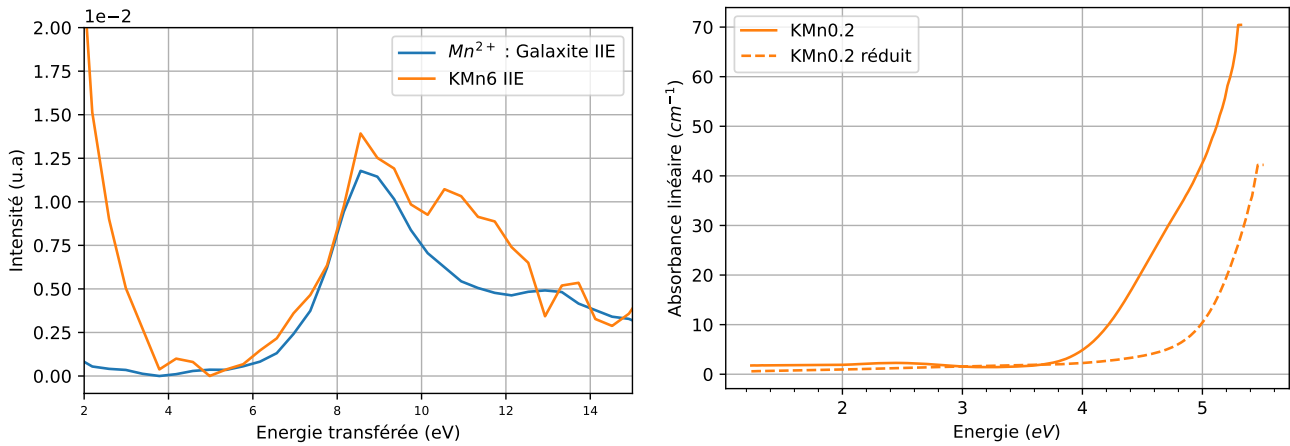


FIGURE 5.39 Comparaison des intégrales IIE des plans RIXS de la galaxite et du verre KMn10, et spectres d'absorption optiques du verre KMn0.2.

En s'intéressant au spectre du verre KMn10²¹, malgré le bruit lié à la faiblesse du signal, on remarque bien les similitudes avec celui de la galaxite. Une contribution supplémentaire entre 10 et 13 eV semble se dégager pour le verre KMn10, ce qui pourrait indiquer la présence d'un second site du manganèse dans le verre. La comparaison des spectres optiques avec les spectres IIE (5.39) permet de retrouver les mêmes informations. Un transfert de charge vers le Mn^{2+} , qui commence à partir de 5 eV, et celui vers le Mn^{3+} , qui prend place entre 4 et 5 eV, sont repérables. De même qu'en optique, cette bande semble beaucoup moins intense dans le cas du verre, ce qui traduit manifestement la très faible présence de manganèse trivalent (voir 5.2).

La résolution assez faible des données et la présence de l'émission Rayleigh rendent complexe une interprétation plus fine. Les données obtenues sont tout de même cohérentes avec celles rapportées sur des oxydes de manganèse en réalisant des plans RIXS au seuil $L_{2,3}$ du manganèse [186, fig. 3]. Leur dispositif étant mieux résolu, et partant d'un seuil où les transitions vers les orbitales p sont autorisées, les auteurs de cette étude parviennent à identifier la présence de transitions d-d.

Cela illustre bien la capacité des mesures RIXS à accéder à de faibles écarts énergétiques avec des rayons X de forte énergie. Par exemple, des mesures au seuil M du NiO permettent d'observer les transitions d-d [187] de ce composé en retrouvant des valeurs de transitions optiques [188] [189] mais avec des règles de sélection différentes²². La même correspondance optique/RIXS a aussi été mise évidence pour le cobalt en réalisant des plans RIXS au seuil L (2p3d) [190].

21. Les verres de concentrations plus faibles ne donnent pas de signaux exploitables.

22. Les intensités relatives entre les bandes ne sont plus les mêmes au seuil M, ces mesures n'y sont pas influencées par le transfert de charge O-Ni.



Les mesures optiques, tout comme les projections issues des plans RIXS, indiquent que le transfert de charge $O-Mn^{3+}$ est situé à plus faible énergie ($\sim 39\,000\text{ cm}^{-1}$) que le transfert $O-Mn^{2+}$. Ce dernier semble traduire la présence de deux environnements du Mn^{2+} .

5.7 Conclusion du chapitre

L'ensemble des données exploitées dans ce chapitre permet de conclure que :

- le Mn^{3+} est responsable de la coloration très forte des verres dans les teintes pourpres, malgré une présence largement minoritaire dans les verres (entre 5 et 10%). La teinte communiquée au verre par le manganèse change légèrement entre fondant potassique et sodique. Contrairement aux mesures d'absorption optique, le Mn^{3+} n'a pas de réponse significative en spectroscopie X.
- le Mn^{2+} est présent dans **deux distributions de sites** : $[^4]Mn^{2+}$ et $[^5]Mn^{2+}$. Ceci est particulièrement visible sur les spectres d'émission, mais cette distribution est aussi mise en évidence par spectroscopie X. La synthèse de verres extrêmement purs (i.e., sans fer) et la réduction avec une méthode mieux contrôlée que le creuset de graphite (four tubulaire...) permettrait de mieux identifier ces deux sites et de vérifier l'influence de la présence de fer sur la forme des signaux.
- pour le Mn^{2+} , les verres calco-potassiques et calco-sodiques présentent un **comportement similaire**, mais le fondant potassique induit une hausse des valeurs des paramètres de Racah, ce qui indique une liaison plus ionique entre le Mn^{2+} et l'oxygène.
- le Fe^{3+} et le $[^4]Mn^{2+}$ **formeraient une paire**, responsable de l'extinction de fluorescence du $[^4]Mn^{2+}$. La distribution non homogène du fer dans les verres, ainsi que sa capacité à former des clusters a déjà été mise en évidence[191], mais il est surprenant que ces possibles clusters se voient sur le signal du $[^4]Mn^{2+}$ car les clusters impliquant des tétraèdres sont énergétiquement défavorables[192]. La synthèse d'une série de verres à concentration de manganèse fixe et à concentration de fer variable permettrait de renforcer cette hypothèse. On s'attendrait à ce que l'augmentation de l'extinction soit reliée à l'augmentation de la quantité de fer présente.
- les techniques de décomposition de signaux types PCA/NMF semblent particulièrement adaptées à l'étude des plans de fluorescence et permettent, sans faire d'hypothèses, de mettre en évidence les différentes signatures des ions présents dans le verre.
- nos verres modèles présentent bien des comportements spectroscopiques proches de ceux observés pour des verres historiques qui nous ont été mis à disposition par le LRMH.

Ces données nous permettent aussi d'émettre un certain nombre d'hypothèses sur la présence d'une liaison Mn/Fe dans les verres, qui contribue aux signaux d'absorption et d'émission dans la gamme du visible.

Le signal émettant entre 24 000 et 20 000 cm^{-1} pour une absorption entre 26 000 cm^{-1} et 32 000 cm^{-1} est attribué à la présence d'une paire Mn^{2+} -Fe et donc d'un **transfert de charge d'intervalence**. Ce transfert de charge est aussi suspecté sur les spectres d'absorption optique (fig. 5.4 bande violette, et fig. 5.7, encart vert). La décomposition des plans de fluorescence, du verre NaMn0.9 réduit, par la méthode NMF indique une nouvelle fois que c'est le $^{41}\text{Mn}^{2+}$ qui serait impliqué dans cet échange. Ce transfert de charge semble se renforcer avec l'augmentation de la concentration en fer au détriment de la luminescence du Mn^{2+} (fig. 5.26). Cette formation de paires ou de clusters a déjà été proposée pour expliquer des résultats de spectroscopie optique[74] mais n'est pas mise en évidence par l'étude des équilibres redox fer/manganèse dans des silicates fondus[37], ni via les plans RIXS acquis ici. Un indice supplémentaire de ce transfert de charge pourrait provenir de la mesure du temps de vie de fluorescence. La fluorescence (en réalité phosphorescence) du Mn^{2+} et du Fe^{3+} est longue au vu de l'interdiction de spin de la transition. Cette interdiction n'existant pas pour un transfert de charge, le temps de vie devrait être drastiquement diminué[193]. Ces luminescences associées à des transferts de charge ont pu être montrées dans la littérature, mais s'observent généralement à plus faible énergie que celle des ions seuls [194][195]. Des études sur des terres rares mettent en évidence la luminescence à haute énergie associée à un transfert de charge [196] et une fluorescence associée à un transfert $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ a déjà été rapportée [197, fig. 19].

L'existence de cette paire pourrait par aussi être responsable d'une émission extrêmement forte du $^{41}\text{Mn}^{2+}$ sur le verre réduit, à partir de 22 500 cm^{-1} d'excitation, que l'on attribue à un transfert de charge entre Fe^{2+} et Mn^{2+} . Ainsi, la paire Fe-Mn subsisterait aussi pour le fer divalent. Si l'existence de clusters de fer apparaissant en conditions réductrices a déjà été mise en évidence [157], c'est la première fois que ce type de liaison est mis en évidence pour le fer et le manganèse dans le verre. De la même manière, la mesure du temps de vie sera d'une aide cruciale pour valider cette hypothèse.

Conjeturons que si ces clusters Mn/Fe existent, **ils sont peu présents**, ce qui d'une part explique leur non-détection par spectroscopie X, peu sensible aux espèces diluées, ainsi que leur faible présence dans les spectres optiques, et d'autre part leur forte influence en fluorescence optique, très sensible aux faibles concentrations. **La synthèse d'un verre sans aucune impureté de fer**, qui n'est pas triviale avec les méthodes standards de préparation d'échantillon, est fondamentale pour confirmer le rôle du fer dans les propriétés optiques observées.

Chapitre 6

Vers l'état fondu : mesure d'absorption optique à haute température

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'état redox du Mn est fortement influencé par la température de fusion. Deux méthodes s'offrent à nous :

- étudier les verres à froid pour essayer de comprendre l'équilibre redox à posteriori.
- étudier le liquide à haute température afin de comprendre les équilibres redox et la structure autour des éléments de transition.

Cette deuxième solution, la plus originale, a été choisie pour comprendre la structure du liquide chaud. Une grande partie de ce travail de thèse a donc été consacrée à la mise au point d'une méthodologie pour mesurer des spectres d'absorption optique dans l'état fondu. Ce chapitre présentera brièvement le montage et les premiers résultats obtenus.

6.1 Contexte

La spectroscopie d'absorption UV-VIS nous renseigne sur l'environnement et la valence des éléments de transition responsables des colorations observées dans les verres. Les mesures *in situ* permettent de suivre les évolutions de ces bandes d'absorption en fonction du forçage externe appliqué et d'en déduire les évolutions structurales à l'échelle locale autour de chacun des ions absorbeurs. La haute température affecte les propriétés optiques des matériaux, mais elle est difficilement appréhendable au-delà de 700-800°C par des expériences d'absorption optique conventionnelles, car le signal disparaît dans le rayonnement du corps noir. Afin de surmonter cette limitation, différents montages ont été proposés basés principalement sur l'utilisation conjointe de hacheurs optiques et d'une détection synchrone entre le faisceau incident et le faisceau transmis [198, 199].

La combinaison lumière hachée et détection synchrone permet :

- d'améliorer le rapport signal sur bruit.

- de discriminer le signal provenant des transitions électroniques dans l'échantillon de sa propre émission du corps noir.

Grâce à ces améliorations techniques, des mesures à plus haute température ont pu être réalisées, mais le flux de photon des lampes halogènes reste une limitation pour des mesures au-delà de 1000-1100°C. Depuis quelques années, une nouvelle génération de sources ultralumineuses a vu le jour avec l'avènement des lasers blancs de type supercontinuum qui présentent le grand avantage de couvrir une gamme spectrale étendue allant de l'ultraviolet au proche infrarouge et d'être extrêmement brillants [200]. Ces lasers polychromatique, pulsés à l'échelle de la picoseconde, une fois couplés à une détection synchrone présentant une fenêtre temporelle de l'ordre de la nanoseconde, permettent de réaliser des mesures ultracourtes résolues en temps. Les rares exemples disponibles dans la littérature sur ce type de montage montrent la faisabilité et les potentialités exceptionnelles de ces mesures [201, 202].

6.2 Développement du montage expérimental : HIGHCAM

De nombreuses difficultés liées à l'environnement échantillon coexistent pour les mesures dans l'état fondu :

1. lorsqu'on chauffe un corps, il émet de la lumière (rayonnement du corps noir). Au-delà de 900°C, ce rayonnement empêche les mesures d'absorption avec les dispositifs classiques.
2. un verre dans l'état fondu coule. La mesure nécessite donc un environnement échantillon adapté pour garder le verre dans la zone de mesure.
3. les liquides n'ont généralement pas d'interface plane, ce qui complique les mesures de transmission, idéalement réalisées en incidence normale sur un échantillon à deux faces parallèles. Aux températures de fusion des silicates, il n'existe pas de récipient transparent permettant de contenir un silicate fondu sans que celui-ci ne le détériore.

Ces difficultés sont en partie levées par l'utilisation du montage dénommé HIGHCAM, représenté en figure 6.1.

Un laser pulsé supercontinuum est utilisé comme source lumineuse polychromatique, sortant un faisceau collimaté de 8 mm de diamètre. Une lame séparatrice permet d'acheminer le faisceau lumineux sur l'objectif d'injection dans les fibres optiques. De manière similaire au montage portable, deux spectrophotomètres avec une entrée fibre sont utilisés, l'un pour la gamme 400-750nm, l'autre pour la gamme 800-1800nm.

Mesurer les liquides chauds Sur le schéma de mesure, la zone rouge correspond à l'environnement échantillon.

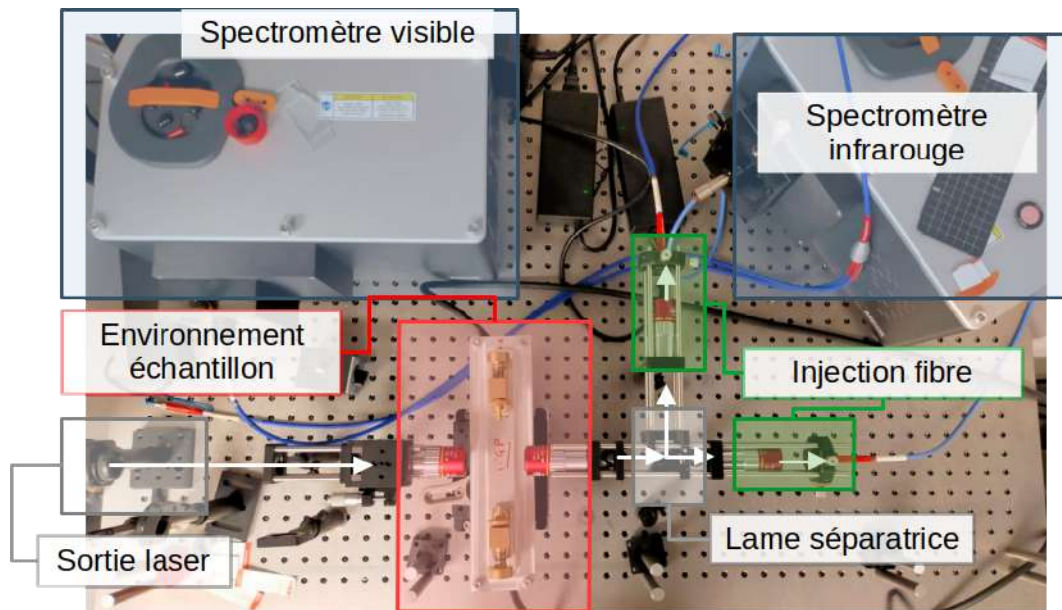


FIGURE 6.1 Dispositif expérimental HIGHCAM. Les flèches blanches indiquent le chemin du faisceau laser.

Dans cette zone est placé un microfour qui nous est mis à disposition par Daniel R. Neuville de l'équipe Physique des Minéraux et Magmas de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Le dispositif¹ est visible en figure 6.2.

Pour réaliser les mesures, le verre est introduit sous forme de poudre sur un fil de platine iridié, préalablement aplati et percé en son centre (diamètre $\sim 400 \mu m$). Le fil de platine est chauffé par effet joule (jusqu'à 30A) pour fondre le verre, qui est maintenu sur le fil par effet de la tension de surface. Cette tension de surface induit la formation d'un ménisque de verre, c'est-à-dire une interface courbe entre l'air et le fil de platine. L'épaisseur de verre sondé est faible, légèrement supérieur à l'épaisseur du fil ($400 \mu m$) du fait de la présence d'un ménisque. La température du fil est déterminée à l'aide d'une calibration préalable du fil sur différents sels inorganiques de température de fusion connue. Deux objectifs sont montés en confocalité, l'un pour focaliser le signal dans le verre, l'autre pour retrouver un faisceau collimaté. Malgré la présence d'un spot micrométrique sur le verre, des effets de perte par réfraction (effet loupe) sont présents, liés au ménisque. Pour limiter cela, il est nécessaire de régler la position du fil et son inclinaison.

Passer outre le rayonnement du corps noir Pour s'affranchir du rayonnement du corps noir, deux effets sont utilisés :

- la détection synchrone est utilisée avec le spectromètre visible. L'idée est que la caméra ne mesure que lorsqu'un pulse laser arrive. Une liaison coaxiale permet au laser et à la caméra de se synchroniser.

1. Pour plus de détail sur le microfour, se référer à [203].

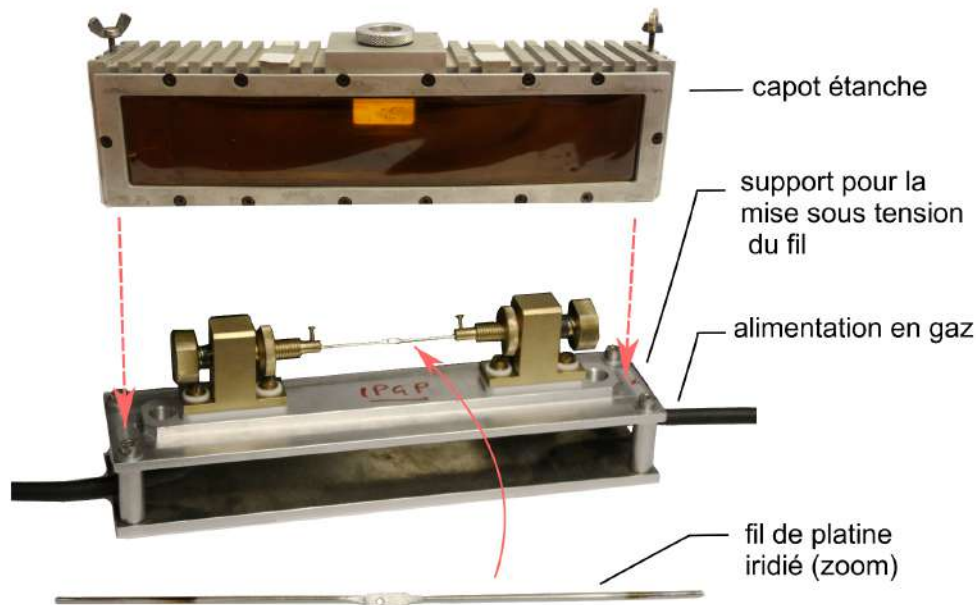


FIGURE 6.2 Microfour utilisé pour les mesures optiques à haute température. Reproduit de [24].

- l'utilisation d'un laser permet d'avoir une source extrêmement brillante. Associée à la confocalité des mesures, le signal du corps noir mesuré est considéré comme négligeable devant celui du laser.

6.3 Validation du montage : mesures sur des verres au nickel

Le but de cette partie est de vérifier que notre montage est capable de suivre des évolutions de spectres optiques en température. Pour cela, des verres au nickel sont utilisés. En effet le nickel est connu pour n'avoir qu'un seul degré d'oxydation dans les verres, à savoir le Ni^{2+} , mais il peut également accommoder une grande variabilité d'environnements, que ce soit dans les verres de borates [204] ou dans les silicates vitreux [205].

Les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées par Mariame SAKHO dans le cadre de son stage de M2 réalisé du 20 février 2023 au 13 juillet 2023. C'est notamment elle qui a effectué la synthèse des verres étudiés.

6.3.1 Borate alcalin

L'une des premières études utilisant la spectroscopie d'absorption optique à haute température est celle de Lin et al.[206], identifiant le passage du nickel d'une géométrie octaédrique à tétraédrique. La synthèse d'un verre de même composition, un borate alcalin (25%mol K_2O , 75% mol B_2O_3), avec une concentration en nickel plus élevée (3%mol) est réalisée.

Actuellement, le montage ne permet des mesures que sur des verres présentant de fortes absorbances (entre 1 et 2) : c'est pourquoi nous travaillons sur des verres concentrés en éléments colorants en raison de la faible épaisseur de verres sondés.

Les spectres sont présentés en figure 6.3, le minimum d'absorbance est soustrait car un fond, considéré constant, est rajouté par les problèmes de focalisation sur l'échantillon et la dilatation thermique du verre. Les spectres sont aussi normalisés au maximum de leur absorbance dans la gamme 14 000-26 000 cm⁻¹ pour mieux identifier la variations de positions des maxima d'absorption. Notre verre de départ, à température ambiante, présente la signature caractéristique du nickel en coordinence 6 (bande intense à 24 000 cm⁻¹, fig. 6.3). Dans l'état fondu cette coordinence disparaît et est remplacée par un mélange de coordinences 4 (notamment visible par le pic à 15 500 cm⁻¹) et 5, l'insert sous la figure 6.3 permet d'identifier aisément les transitions électroniques attendues pour le nickel en fonction de sa géométrie de site. Ce changement de coordinence s'explique par la modification du rôle des alcalins dans le verre et dans le liquide.

Les mesures de Lin et al., superposées aux nôtres, sont représentés en figure 6.3. Si les spectres à haute température sont similaires, ceux à basse température traduisent une géométrie de site du nickel très différente. Cela pourrait venir directement de la différence de concentration en nickel ou bien d'un léger écart par rapport à la composition nominale, le nickel présentant de fortes variations d'environnement pour de légers écarts de composition [204, fig. 4]. De futures mesures et la détermination des compositions chimiques permettront d'expliquer ces différences.

À température ambiante les alcalins jouent un rôle de **compensateur de charge** et stabilisent le bore tétravalent (B en coordinence 4). À haute température, les alcalins adoptent un rôle de **modificateur de réseau** [207], le bore passe sous forme trigonale (coordinence 3, eq. 6.1), et l'alcalin compense ainsi la charge du nickel qui adopte une symétrie de plus faible coordinence².



où NBO représente un oxygène non pontant.

6.3.2 Silicate

Nous avons aussi pu étudier un autre système vitreux, un silicate de composition NS2 (66%mol SiO₂, 33%mol Na₂O) contenant 3%mol de NiO. Les spectres en température sont représentés en figure 6.4 avec le minimum soustrait et normalisé au maximum de leur intensités pour les mêmes raisons que précédemment. La mesure à température ambiante est réalisée

2. Il n'est pas aisé de se représenter facilement cette compensation de charge, un ion potassium ne compensant pas uniquement un ion nickel, l'équilibre des charges via les lois de Pauling s'effectue en prenant en compte différentes sphères de coordination.

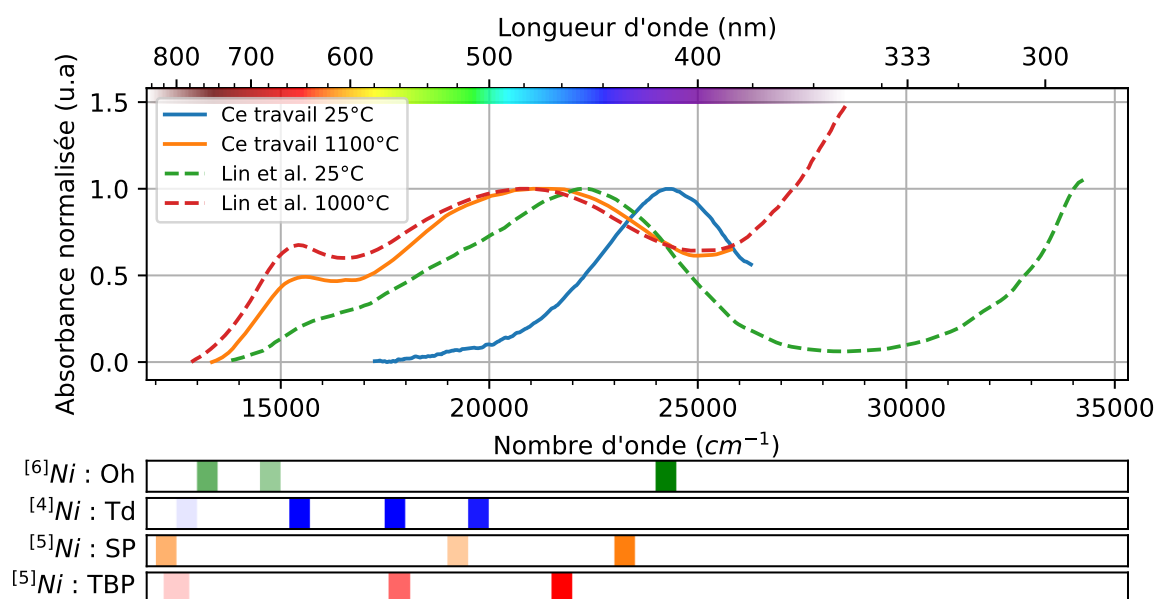


FIGURE 6.3 Évolution de l'absorption optique en fonction de la température pour un borate potassique contenant 3%mol de nickel. Comparaison aux données rapportées dans la littérature par Lin et al.[206]. Les spectres sont normalisés à leur intensité maximale. Les positions des transitions pour les différentes coordinations sont issues de [204]. TBP indique un bipyramide à base triangulaire, SP indique une pyramide à base carrée.

avant et après la série de mesure en température pour vérifier que le signal est identique (un signal différent traduirait la volatilisation d'éléments modifiant la structure du verre).

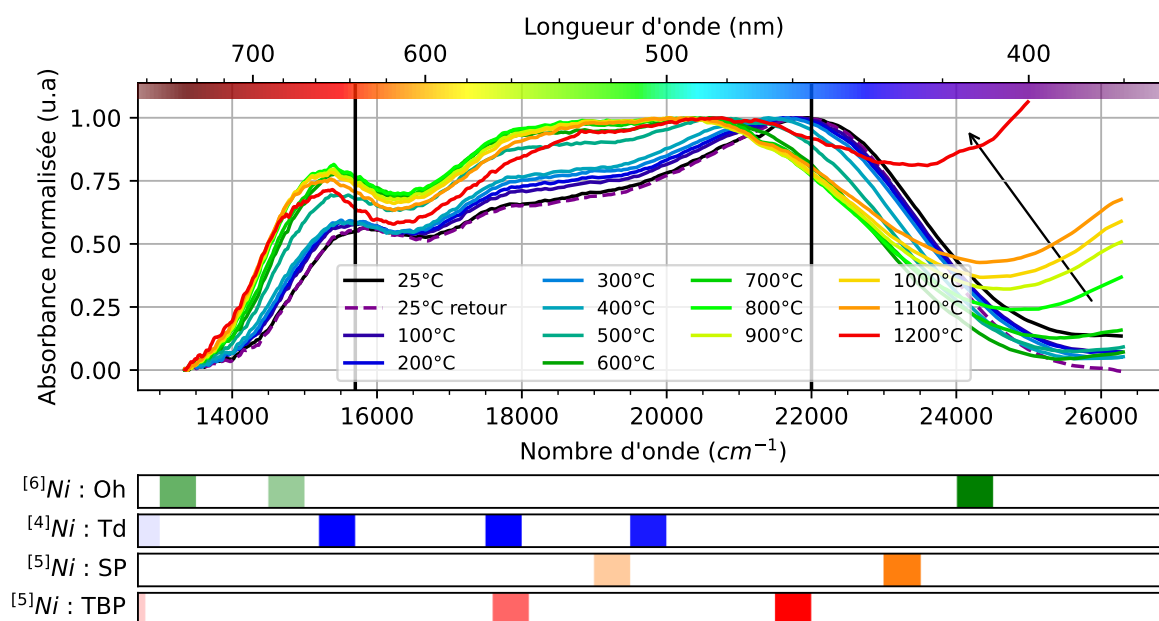


FIGURE 6.4 Évolution de l'absorption optique en fonction de la température pour le verre NS2 contenant 3%mol de nickel. Les spectres sont normalisés à leur intensité maximale. Les lignes noires verticales sont des repères pour suivre le décalage du maximum des bandes à 15 700 cm^{-1} (coordinence 4) et 22 000 cm^{-1} (coordinence 5). La flèche représente l'intensification du front UV (OMCT O–Ni²⁺).

Ces mesures permettent de distinguer deux comportements. Avant 500°C, les spectres sont très similaires et seule la position du maximum d'absorption change légèrement. Il est possible de relier ce changement à la variation de champ cristallin induite par l'étirement de la liaison Ni-O avec la température [22, sec. 2.9.5]. Ce comportement a déjà permis de déterminer le coefficient d'expansion du site du Cr^{3+} dans une matrice silicatée [208].

Au-delà de 500°C, ce qui correspond à la température de transition vitreuse de ce verre, les atomes gagnent en mobilité et on observe une diminution d'intensité à 22 000 cm^{-1} (correspondant à du $^{[5]}\text{Ni}^{2+}$) au profit d'une augmentation d'intensité de la bande à 15 000 cm^{-1} caractéristique du nickel tétraédrique. Ces observations sont conformes à celles rapportées par Farges et al. [209] obtenues par EXAFS et Kepple et al. [210] par spectroscopie optique à haute température, indiquant la formation de $^{[4]}\text{Ni}^{2+}$.

L'augmentation de l'intensité du signal entre 24 000 et 26 000 cm^{-1} à partir de 800°C est aussi notable. Elle correspond à l'avancée du signal du transfert de charge O–Ni.

6.4 Mesures sur des verres modèles contenant du fer et du manganèse

Le montage HIGHCAM permet bien d'étudier la variation de coordinence d'un élément monovalent. La question du changement de valence d'un élément se pose alors. Qu'advient-il d'un verre contenant du fer ou du manganèse ?

6.4.1 Verre contenant du fer

Pour étudier la variation de signal du fer, la matrice KMnO_3 est utilisée, 2,5% massiques de Fe_2O_3 sont ajoutés à ce verre, la vérification de composition chimique n'a pas été effectuée. Les mesures dans la gamme du visible (fig. 6.5) sont pauvres en information, en effet la signature spectroscopique du Fe^{3+} est trop faible pour permettre de la distinguer avec notre montage. L'avancée du front UV est cependant notable, comme pour le nickel.

Le spectromètre infrarouge prend ici toute son utilité, car il permet de mesurer le domaine énergétique du Fe^{2+} . Si des mesures préliminaires ont été effectuées, il reste à déterminer un jeu de paramètres instrumentaux optimums pour la réalisation de ces mesures.

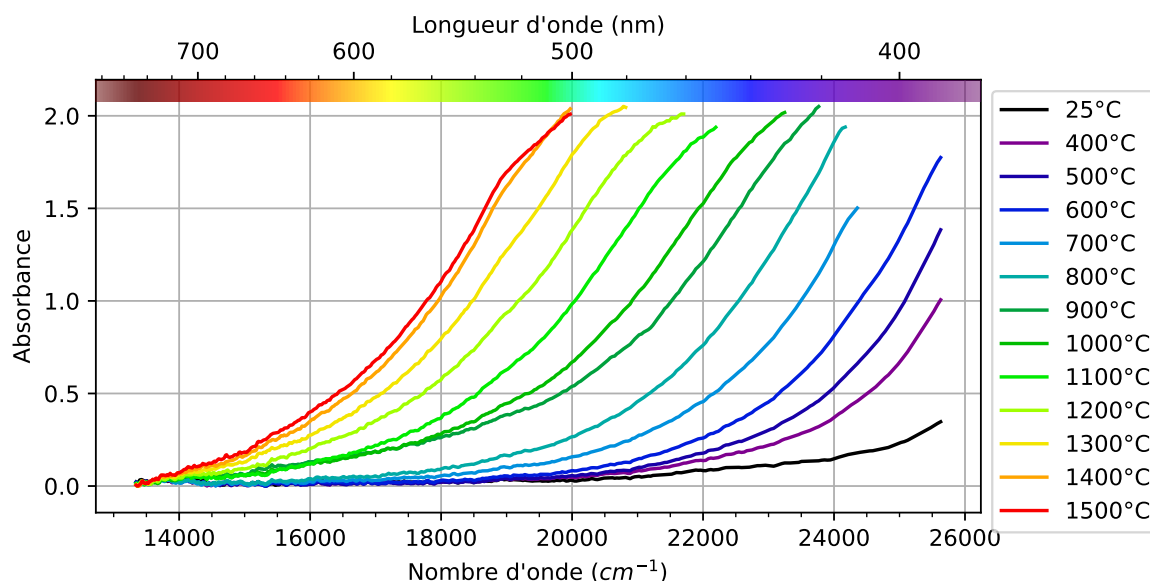


FIGURE 6.5 Évolution de l'absorption optique en fonction de la température pour un verre potassique (KMn0) contenant 2,5% massiques de Fe_2O_3 . Le minimum d'absorption est soustrait, compte tenu des variations de focalisation du faisceau qui varie avec les températures de chauffe.

6.4.2 Verre contenant du manganèse : KMn3

L'évolution du spectre d'absorption optique d'un verre potassique contenant 3% molaires de manganèse (KMn3, fig. 6.6) montre aussi l'avance du front UV avec la température. Ceci est à priori lié à la variation de la longueur de liaison Mn-O. On remarque également qu'à des décalages liés au front UV près, l'absorption du manganèse semble constante entre 100°C et 1000°C. Au-delà l'intensification du transfert de charge O-Mn est trop importante pour conclure sans décomposer les signaux. On peut conjecturer que la variation du redox du manganèse est assez faible et dépend peu des températures de fusion au vu de la faible variation des signaux optiques observés.

Néanmoins, les mesures dans le fil chauffant se font sur des épaisseurs qui ne sont pas contrôlées ; la dilatation thermique, et la variation du mouillage avec la température rendent des interprétations quantitatives hasardeuses. Des progrès devront être faits dans le contrôle de l'environnement de l'échantillon pour rationaliser ces résultats.

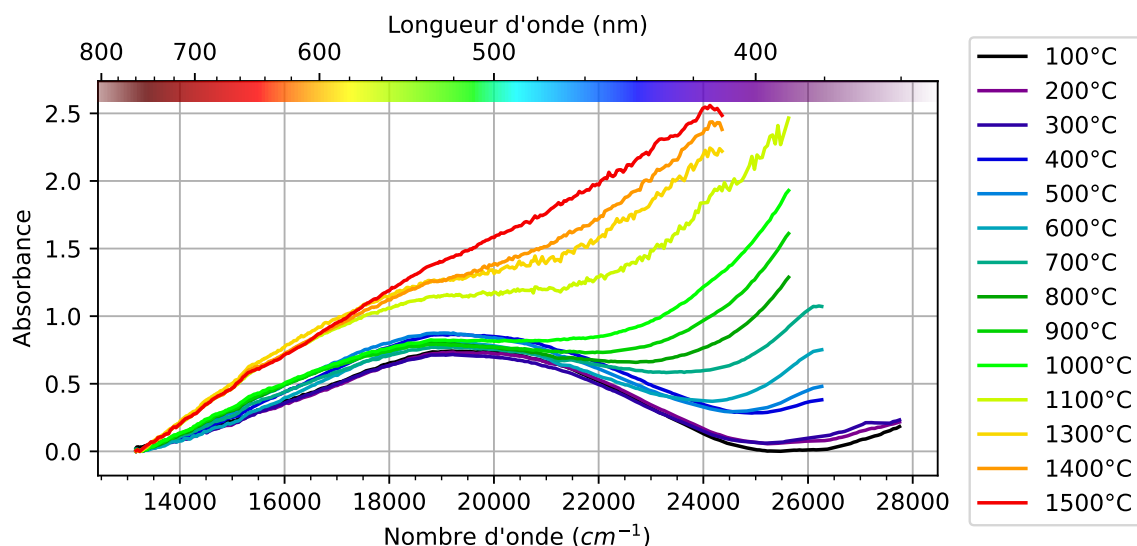


FIGURE 6.6 Évolution de l'absorption optique en fonction de la température pour un verre potassique (KMn0) contenant 3% molaires de manganèse (KMn3). Le minimum d'absorption est soustrait compte tenu des variations de focalisation du faisceau avec les températures de chauffe.

6.5 Conclusion du chapitre

Ce montage permet donc bien d'étudier des variations d'absorption optique en température et, ainsi, de les relier à des considérations structurales sur des ions d'éléments de transition présents dans les silicates fondus. C'est ce que nous avons pu voir dans le cas du nickel.

L'étude d'autres ions, le fer et le manganèse en particulier, montre que les transferts de charge métal-ligand de ces deux éléments ont lieu à plus faibles énergies que pour le nickel et empiètent donc énormément sur les bandes d'absorption du visible avec l'augmentation de la température.

Des améliorations de l'environnement de l'échantillon doivent aussi être apportées afin de garder une épaisseur d'échantillon constante et de limiter la diffusion du signal, pour permettre d'observer des variations absolues d'intensité, et pas seulement relatives.

Enfin des mesures à haute température de verres contenant à la fois du fer et du manganèse pourront être réalisées pour évaluer qualitativement leur influence relative sur leurs états redox respectifs.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier et d'expliquer la coloration d'un superbe panneau du XII^{ème} siècle : la Transfiguration du Christ. En particulier, il était question d'expliquer la diversité des colorations pourpres observées.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons pu voir l'intérêt d'utiliser conjointement les spectroscopies optiques et Raman pour **discuter l'authenticité des verres**. Couplées aux analyses chimiques réalisées sur AGLAE, cela nous a permis d'**identifier les chromophores** responsables des différentes couleurs visibles sur ce panneau.

Si la coloration bleue au cobalt du panneau de la Transfiguration est bien comprise, ce n'est pas encore le cas des colorations vertes au cuivre. Ainsi, de futures études pourront tenter de les expliquer, et de mettre en évidence, ou non, la présence d'un transfert de charge d'intervalence $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+$.

Les colorations pourpres, quant à elles, sont dominées par l'**interaction entre le fer et le manganèse**. Nous avons identifié trois types de colorations pourpres. Parmi celles-ci, les carnations et les verres violets des draperies sont extrêmement proches en terme de composition. Ce sont donc les conditions de synthèse et les équilibres d'oxydoréduction qui dictent la coloration de ces verres. Les verres marron du sol contiennent plus de manganèse que les verres violets, la seule augmentation de concentration de manganèse ne permet pas d'expliquer ce changement de teinte. Notre hypothèse, confortée par les résultats de la seconde partie du manuscrit, est que ce changement de fenêtre de transmission serait lié à un **transfert de charge fer-manganèse**.

Cette première partie a aussi été l'occasion de mettre en lumière le rôle de l'altération atmosphérique des verres sur la teinte que nous en percevons. **Les verres altérés apparaissent plus rouges** (et plus opaques) que les verres sains, ce qui en complexifie l'analyse par spectroscopie d'absorption optique. La méthode d'extraction de fond convexe semble être une bonne piste pour la comparaison des verres altérés. Enfin, cette partie a aussi permis de clarifier le rôle du phosphore dans les spectres Raman, avec une très nette intensification du signal dans la zone des énergies associées à la bande de vibration Q^2 , celle-ci étant liée à la vibration du tétraèdre PO_4^{3-} . De futures études sont nécessaires pour permettre d'utiliser la spectroscopie Raman pour classer les verres en fonction de leur composition, notamment au sujet de la différence entre verres potassiques et calciques, qui ne semble pas tranchée dans la littérature.

La seconde partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude de la spéciation du manganèse dans les structures cristallines et les verres. La spectroscopie X, avec la mesure de plans RIXS et la simulation de ces spectres via des calculs multiplets, a permis de mettre en évidence le rôle de la connectivité des polyèdres de coordination. Lorsque les polyèdres sont connectés, des signaux non locaux apparaissent. Ils se manifestent par la présence d'une absorption entre le seuil et le préseuil sur les coupes CEE, ce qui avait déjà été identifié. La nouveauté de notre étude est de mettre en évidence cette connectivité par l'identification **de voies de désexcitation électronique supplémentaires**, particulièrement visibles en étudiant les plans 1s3p. Les simulations effectuées étant très exploratoires, il pourra être envisagé de réaliser de nouvelles simulations en calculant la section efficace de manière absolue et non relative. L'implémentation de l'hybridation p-d dans le calcul des plans RIXS sera nécessaire.

Si les plans RIXS des verres ne mettent pas en évidence de connectivité entre les polyèdres, la décomposition des spectres d'absorption optique, des mesures en réflectance diffuse et la mesure de plans de fluorescence optique, indiquent un signal supplémentaire entre 26 000 et 32 000 cm^{-1} . Ce signal est attribué à un **transfert de charge fer-manganèse**, mais des analyses supplémentaires (RPE, mesure des temps de vie, synthèse de verres sans traces de fer) sont nécessaires pour l'identifier avec certitude. Les mesures de fluorescence ont aussi mis en évidence la présence de deux distributions de sites du Mn^{2+} : une distribution de sites de coordinence 4, où le manganèse se place en position de formateur de réseau, et une distribution de sites de coordinence 5, agissant cette fois comme modificateur. Ces attributions pourront être confortées par des analyses RPE.

D'après les mesures d'absorption optique, le Mn^{3+} est présent sous la forme d'un octaèdre distordu. Pour pouvoir étudier de manière plus fine l'effet du manganèse, des verres ne contenant que du Mn^{3+} devront être synthétisés (matrice plus oxydante, type verre de borate, synthèse sous pression d'oxygène). L'analyse de plans RIXS à d'autres seuils, où les transitions du Mn^{3+} sont permises (excitations aux seuils L ou M), pourra aussi être pertinente pour l'étude du Mn^{3+} dans les verres.

Dans le dernier chapitre, nous avons pu mettre en évidence la capacité d'un nouveau montage d'absorption optique à suivre le changement de coordinence du nickel en fonction de la température ainsi que des résultats préliminaires sur le comportement du fer et du manganèse à haute température dans les silicates fondus. Ceci ouvre la possibilité à de nombreuses mesures dans les silicates en fusion et permettra notamment le suivi *in-situ* des équilibres d'oxydoréduction du fer et du manganèse.

Pour conclure ce manuscrit, il est intéressant de résumer les perspectives ouvertes par ce travail :

1. la méthodologie d'analyse multitechnique couplant spectroscopies UV-VIS et Raman et d'analyse chimique avec AGLAE permet d'analyser finement l'origine de la coloration.

Le développement d'une classification Raman sur des compositions proches de celles des verres historiques doit être poursuivi. Une fois finalisée, cette classification permettra de faire un premier tri des verres avec une méthode portative pour optimiser les mesures réalisées sur grand instrument, en particulier avec AGLAE.

2. pour étudier la coloration des verres pourpres et donc l'environnement du manganèse dans ces verres, les mesures effectuées doivent être complétées (temps de vie de fluorescence, RPE à basse température) pour affirmer ou infirmer la présence d'un transfert de charge. D'autres techniques de caractérisation pourront aussi être mises en place en profitant des propriétés magnétiques des ions manganèses. Les techniques de dichroïsme circulaire magnétique en spectroscopie X (RIXS-XMCD) ou optique seraient d'un grand intérêt pour distinguer les différents environnements du manganèse.
3. Nos résultats montrent une lacune dans la connaissance des transferts de charge au sein des verres. Si nous suspectons un transfert de charge impliquant du manganèse dans les verres pourpres, et impliquant du cuivre dans certains verres verts, le manque de méthodologie fiable pour la détermination de ces transferts de charge rend complexe l'étude de ces phénomènes. De nouvelles méthodes d'analyse doivent donc être développées afin de les mettre en évidence et des les caractériser finement.
4. les résultats prometteurs sur les mesures d'absorption optiques dans l'état fondu rendent possible le suivi des équilibres d'oxydoréduction des éléments multivalents dans le verre lors de son élaboration. La création d'un environnement de mesure d'échantillon où l'épaisseur d'échantillon est contrôlée serait d'une grande aide pour réaliser des mesures quantitatives en proposant un dosage spectroscopique in situ.

Bibliographie générale

- [1] K. BOULANGER et S. BALCON-BERRY. “Découverte d’un panneau de la Transfiguration du dernier tiers du XII^e siècle provenant de Troyes”, *Revue de l’art*, 2021-4, 4^e trimestre 2021, p. 128-133”. In : *Revue de l’Art* (2021) (Cité en pages 4, 56, 216).
- [2] W. H. ZACHARIASEN. “THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS”. In : *Journal of the American Chemical Society* 54.10 (oct. 1932), p. 3841-3851. DOI : 10.1021/ja01349a006 (Cité en page 6).
- [3] L. LICHTENSTEIN, M. HEYDE et H.-J. FREUND. “Crystalline-Vitreous Interface in Two Dimensional Silica”. In : *Physical Review Letters* 109.10 (6 sept. 2012), p. 106101. DOI : 10.1103/PhysRevLett.109.106101 (Cité en page 6).
- [4] S. jpg: JDREWITT. *The Amorphous Structure of Glassy Silica (SiO₂) in Two-Dimensions. (Svg Version)*. 24 mai 2008 (Cité en page 6).
- [5] WIMMEL. *English: Chemical Structure of Quartz*. 24 mai 2008 (Cité en page 6).
- [6] C. LE LOSQ et al. “Silicate Glasses”. In : *Springer Handbook of Glass*. Sous la dir. de J. D. MUSGRAVES, J. HU et L. CALVEZ. Springer Handbooks. Cham : Springer International Publishing, 2019, p. 441-503. ISBN : 978-3-319-93728-1. DOI : 10.1007/978-3-319-93728-1_13 (Cité en pages 7, 225, 226, 233).
- [7] E. M. LEVIN. *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, Ohio : American Ceramic Society, 1956. v. P. URL : <https://catalog.hathitrust.org/Record/000572432> (visité le 16/06/2023) (Cité en page 8).
- [8] B. O. MYSEN et P. RICHET. *Silicate Glasses and Melts*. Second edition. Amsterdam Oxford Cambridge, MA : Elsevier, 2019. 708 p. ISBN : 978-0-444-63709-3 978-0-444-63708-6 (Cité en page 7).
- [9] J. BARTON et C. GUILLEMET. *Le verre, science et technologie*. Matériaux. Les Ulis : EDP sciences, 2005. 440 p. ISBN : 978-2-86883-789-9 (Cité en page 7).
- [10] A. TOURNIÉ. “Analyse Raman Sur Site de Verres et Vitraux Anciens : Modélisation, Procédure, Lixiviation et Caractérisation”. Thèse de doctorat. Paris 6, 1^{er} jan. 2009 (Cité en pages 8, 9, 23, 228).
- [11] S. LAGABRIELLE. “La Verrerie Du XII^e à La Fin Du XVe Siècle : Évolution d’une Technique”. In : *Médiévales* 19.39 (2000), p. 57-78. DOI : 10.3406/medi.2000.1494 (Cité en pages 9, 31).
- [12] N. CAPOBIANCO. “La couleur des vitraux au XIII^e siècle”. 2018 : Sorbonne Université. 247 p. (Cité en pages 9, 13, 17, 18, 32, 55, 69, 80, 115, 142, 217, 228, 245).
- [13] G. (-1. A. du texte BONTEMPS. *Guide du verrier : traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux, vitraux / par G. Bontemps,...* 1868 (Cité en pages 9, 142).
- [14] A. FURCHNER et al. “High-Sensitivity IR to UV Broadband Ellipsometry and Transmission Characterization of High-Purity Glasses”. In : *Thin Solid Films* 774 (1^{er} juin 2023), p. 139819. DOI : 10.1016/j.tsf.2023.139819 (Cité en page 10).

- [15] *Fresnel Equations*. In : *Wikipedia*. 2 juin 2023 (Cité en page 11).
- [16] *Diffusion des ondes*. In : *Wikipédia*. 13 déc. 2022 (Cité en page 11).
- [17] W. MÄNTELE et E. DENIZ. “UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded”. In : *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 173 (15 fév. 2017), p. 965-968. DOI : 10.1016/j.saa.2016.09.037 (Cité en page 11).
- [18] *Loi de Beer-Lambert*. In : *Wikipédia*. 22 jan. 2023 (Cité en page 11).
- [19] V. VERCAMER. “Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses”. Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 5 fév. 2016 (Cité en pages 12, 14, 67, 71, 72, 74, 75, 82, 84, 103, 125, 126, 142, 144, 154, 160, 167, 172, 174, 247).
- [20] L. J. P. AMENT et al. “Resonant Inelastic X-Ray Scattering Studies of Elementary Excitations”. In : *Reviews of Modern Physics* 83.2 (24 juin 2011), p. 705-767. DOI : 10.1103/RevModPhys.83.705 (Cité en page 11).
- [21] J. LAMEIRA. *Orbitais d* (Cité en page 12).
- [22] R. G. BURNS. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. 2^e éd. Cambridge University Press, 16 sept. 1993. ISBN : 978-0-521-43077-7 978-0-521-01785-5 978-0-511-52489-9. DOI : 10.1017/CBO9780511524899 (Cité en pages 12, 13, 66, 67, 69, 73, 74, 108, 114-118, 124, 144, 150, 185, 236).
- [23] M. HUNAULT. “Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge”. Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 29 sept. 2014 (Cité en pages 15, 18, 24, 72, 89).
- [24] C. NOIROT. “Colorations Rouge et Orange de Verres et Glaçures Sur Céramique : Étude Du Redox et de La Cristallisation Du Cuivre”. These de doctorat. Sorbonne université, 17 nov. 2022 (Cité en pages 15, 16, 77, 161, 182, 249).
- [25] D. MÖNCKE et D. EHRT. “Charge Transfer Transitions in Glasses - Attempt of a Systematic Review”. In : *Optical Materials: X* 12 (déc. 2021), p. 100092. DOI : 10.1016/j.omx.2021.100092 (Cité en pages 15, 172).
- [26] D. MANIKANDAN et al. “Blue Shift of Plasmon Resonance in Cu and Ag Ion-Exchanged and Annealed Soda-Lime Glass: An Optical Absorption Study”. In : *Physica B: Condensed Matter* 325 (1^{er} jan. 2003), p. 86-91. DOI : 10.1016/S0921-4526(02)01453-9 (Cité en page 16).
- [27] D. DE LIGNY et D. MÖNCKE. “Colors in Glasses”. In : 18 sept. 2019, p. 297-343. ISBN : 978-3-319-93728-1. DOI : 10.1007/978-3-319-93728-1_9 (Cité en pages 16, 74).
- [28] M. O. J. Y. HUNAULT et C. LOISEL. “Looking through Model Medieval Green Glasses: From Color to Recipe”. In : *International Journal of Applied Glass Science* 11.3 (2020), p. 463-470. DOI : 10.1111/ijag.15134 (Cité en pages 16, 46).
- [29] C. R. BAMFORD. *Colour Generation and Control in Glass*. 1. ed., 2. impression. Glass Science and Technology 2. Amsterdam : Elsevier, 1984. 224 p. ISBN : 978-0-444-41614-8 (Cité en page 16).
- [30] W. H. TURNER et J. E. TURNER. “Absorption Spectra and Concentration-Dependent Luminescence of Mn²⁺ in Silicate Glasses”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 53.6 (1970), p. 329-335. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12118.x (Cité en pages 16, 17, 147, 148, 150, 155).
- [31] S. KUMAR et P. NATH. “Absorption Spectra of Mn²⁺ Ion in Glasses”. In : *Transactions of the Indian Ceramic Society* 25.1 (1^{er} jan. 1966), p. 12-19. DOI : 10.1080/0371750X.1966.10855548 (Cité en page 16).

- [32] S. SINGH et A. KUMAR. "Absorption Spectrum of Mn³⁺ and Redox Equilibria of Iron and Manganese in Sodium Silicate Glass". In : *undefined* (1992) (Cité en pages 16, 17, 137, 141).
- [33] A.-I. BIDEGARAY et al. "To Be Purple or Not to Be Purple? How Different Production Parameters Influence Colour and Redox in Manganese Containing Glass". In : *Journal of Archaeological Science: Reports* 27 (1^{er} oct. 2019), p. 101975. DOI : 10.1016/j.jasrep.2019.101975 (Cité en pages 17, 18, 55, 56).
- [34] J. FERRAND. "Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux: critères d'identification et nature de la phase d'altération". Autre. Université Paris-Est, 2013 (Cité en pages 18, 34).
- [35] E. GLIOZZO. "The Composition of Colourless Glass: A Review". In : *Archaeological and Anthropological Sciences* 9.4 (1^{er} juin 2017), p. 455-483. DOI : 10.1007/s12520-016-0388-y (Cité en pages 18, 45).
- [36] K. H. WEDEPOHL. "Chemical Composition of Medieval Glass from Excavations in West Germany". In : *Glass science and technology* (1997) (Cité en page 18).
- [37] A.-I. BIDEGARAY et al. "An In-Situ XANES Investigation of the Interactions between Iron, Manganese and Antimony in Silicate Melts". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 502 (15 déc. 2018), p. 227-235. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.015 (Cité en pages 18, 178).
- [38] A. CEGLIA et al. "Colour and Chemistry of the Glass Finds in the Roman Villa of Treignes, Belgium". In : *Procedia Chemistry* 8 (2013), p. 55-64. DOI : 10.1016/j.proche.2013.03.008 (Cité en page 18).
- [39] A. CEGLIA et al. "Light through Glass: The Spectrum of Late Antique Glass from Cyprus". In : *Journal of Archaeological Science: Reports* 7 (juin 2016), p. 614-624. DOI : 10.1016/j.jasrep.2015.09.024 (Cité en page 18).
- [40] J. DELGADO et al. "Characterisation of Medieval Yellow Silver Stained Glass from Convento de Cristo in Tomar, Portugal". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269.20 (oct. 2011), p. 2383-2388. DOI : 10.1016/j.nimb.2011.02.059 (Cité en page 18).
- [41] S. CAGNO et al. "Comparison of Four Mobile, Non-invasive Diagnostic Techniques for Differentiating Glass Types in Historical Leaded Windows: MA-XRF, UV-Vis-NIR Raman Spectroscopy and IRT". In : *X-Ray Spectrometry* 50.4 (7 août 2021), p. 293-309. DOI : 10.1002/xrs.3185 (Cité en page 18).
- [42] T. PALOMAR et al. "Analysis of Chromophores in Stained-Glass Windows Using Visible Hyperspectral Imaging in-Situ". In : *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 223 (5 déc. 2019), p. 117378. DOI : 10.1016/j.saa.2019.117378 (Cité en page 18).
- [43] P. COLOMBAN et A. TOURNIÉ. "On-Site Raman Identification and Dating of Ancient/Modern Stained Glasses at the Sainte-Chapelle, Paris". In : *Journal of Cultural Heritage* 8.3 (1^{er} juill. 2007), p. 242-256. DOI : 10.1016/j.culher.2007.04.002 (Cité en pages 23, 58, 228).
- [44] C. L. LOSQ. *Rampy: A Python Library for Processing Spectroscopic (IR, Raman, XAS...) Data*. Version 0.4.6. Zenodo, 7 fév. 2018. DOI : 10.5281/ZENODO.1168729 (Cité en page 23).
- [45] M. HUNAULT et al. "Assessment of Transition Element Speciation in Glasses Using a Portable Transmission Ultraviolet-Visible-Near-Infrared (UV-Vis-NIR) Spectrometer". In : *Applied Spectroscopy* 70.5 (mai 2016), p. 778-784. DOI : 10.1177/0003702816638236 (Cité en page 24).

- [46] C. M. JACKSON et J. W. SMEDLEY. “Medieval and Post-Medieval Glass Technology: Melting Characteristics of Some Glasses Melted from Vegetable Ash and Sand Mixtures”. In : 45.1 (2004) (Cité en page 31).
- [47] O. SCHALM et al. “Composition of 12–18th Century Window Glass in Belgium: Non-figurative Windows in Secular Buildings and Stained-Glass Windows in Religious Buildings”. In : *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. A Collection of Papers Presented at the 18th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM 2005) 62.6 (1^{er} juill. 2007), p. 663-668. DOI : 10.1016/j.sab.2007.03.006 (Cité en pages 30, 32, 228).
- [48] J. HENDERSON. *The Science and Archaeology of Materials*. 0^e éd. Routledge, 15 avr. 2013. ISBN : 978-1-135-95310-2. DOI : 10.4324/9780203630143 (Cité en page 31).
- [49] E. V. SAYRE et R. W. SMITH. “Compositional Categories of Ancient Glass”. In : *Science* 133.3467 (9 juin 1961), p. 1824-1826. DOI : 10.1126/science.133.3467.1824 (Cité en page 31).
- [50] S. LAGABRIELLE et B. VELDE. “Le verre des vitraux de la Sainte-Chapelle (1243-1248) : l’apport des analyses”. In : (2015) (Cité en pages 31-33).
- [51] C. M. JACKSON et J. W. SMEDLEY. “Theophilus and the Use of Beech Ash as a Glassmaking Alkali”. In : () (Cité en pages 31, 33).
- [52] C. JACKSON. “Jackson, C.M. and Smedley, J.W. 2008. Medieval and Post-Medieval Glass Technology: The Chemical Composition of Bracken from Different Habitats through a Growing Season. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 49(5), 240–245.” In : () (Cité en page 31).
- [53] L. ADLINGTON et al. “Regional Patterns in Medieval European Glass Composition as a Provenancing Tool”. In : *Journal of Archaeological Science* 110 (oct. 2019), p. 104991. DOI : 10.1016/j.jas.2019.104991 (Cité en page 32).
- [54] W. B. STERN. “Phosphate: A Neglected Argument in Studies of Ancient Glass Technology”. In : *Swiss Journal of Geosciences* 110.3 (2017), p. 725. DOI : 10.1007/s00015-016-0242-3 (Cité en page 33).
- [55] E. GLIOZZO et al. “New Geochemical and Sr-Nd Isotopic Data on Medieval Plant Ash-Based Glass: The Glass Collection from San Lorenzo in Carmignano (12th-14th Centuries AD, Italy)”. In : *Microchemical Journal* 168 (1^{er} sept. 2021), p. 106371. DOI : 10.1016/j.microc.2021.106371 (Cité en page 33).
- [56] A. MEEK, J. HENDERSON et J. EVANS. “Isotope Analysis of English Forest Glass from the Weald and Staffordshire”. In : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27.5 (1^{er} mai 2012), p. 786-795. DOI : 10.1039/c2ja10364h (Cité en page 33).
- [57] I. C. FREESTONE. “The Recycling and Reuse of Roman Glass: Analytical Approaches”. In : *Journal of Glass Studies* 57 (2015), p. 29-40. JSTOR : 24726946 (Cité en page 33).
- [58] V. VALBI. “Brunissement des vitraux médiévaux : approche biogéochimique pour la compréhension d’un phénomène d’altération complexe”. Thèse de doct. Université Paris-Est, 9 déc. 2020 (Cité en page 34).
- [59] R. H. BRILL. “CRIZZLING – A PROBLEM IN GLASS CONSERVATION”. In : *Studies in Conservation* 20 (sup1 jan. 1975), p. 121-134. DOI : 10.1179/sic.1975.s1.021 (Cité en page 35).

- [60] F. ALLOTEAU. "Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc. Application à la conservation des objets en verre du patrimoine culturel." Thèse de doct. Université de recherche Paris Sciences et Lettres - PSL Research University, 20 oct. 2017 (Cité en pages 35, 36).
- [61] O. MAJÉRUS et al. "Glass Alteration in Atmospheric Conditions: Crossing Perspectives from Cultural Heritage, Glass Industry, and Nuclear Waste Management". In : *npj Materials Degradation* 4.1 (1 27 août 2020), p. 1-16. DOI : 10.1038/s41529-020-00130-9 (Cité en pages 35, 58).
- [62] J. STERPENICH. "Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement". Thèse de doct. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 30 juin 1998 (Cité en page 35).
- [63] L. BRUNSWIC et al. "Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations". In : *Matériaux & Techniques* 110.4 (4 2022), p. 402. DOI : 10.1051/mattech/2022024 (Cité en page 35).
- [64] J. STERPENICH. *Altération des vitraux médiévaux*. OMN.UNIV.EUROP. Éditions Universitaires Européennes, 2010. 456 p. ISBN : 978-613-1-55189-5 (Cité en page 35).
- [65] T. LOMBARDO et al. "Characterisation of Complex Alteration Layers in Medieval Glasses". In : *Corrosion Science* 72 (1^{er} juill. 2013), p. 10-19. DOI : 10.1016/j.corsci.2013.02.004 (Cité en page 35).
- [66] N. CAPOBIANCO et al. "The Grande Rose of the Reims Cathedral: An Eight-Century Perspective on the Colour Management of Medieval Stained Glass". In : *Scientific Reports* 9.1 (1 1^{er} mars 2019), p. 3287. DOI : 10.1038/s41598-019-39740-y (Cité en page 46).
- [67] M. O. J. Y. HUNAULT et al. "Thirteenth-Century Stained Glass Windows of the Sainte-Chapelle in Paris: An Insight into Medieval Glazing Work Practices". In : *Journal of Archaeological Science: Reports* 35 (2021), p. 102753. DOI : 10.1016/j.jasrep.2020.102753 (Cité en pages 46, 48).
- [68] A. S. EK et I. RENBERG. "Heavy Metal Pollution and Lake Acidity Changes Caused by One Thousand Years of Copper Mining at Falun, Central Sweden". In : *Journal of Paleolimnology* 26.1 (1^{er} juin 2001), p. 89-107. DOI : 10.1023/A:1011112020621 (Cité en page 47).
- [69] L. TORRÓ et al. "Trace Element Geochemistry of Sphalerite and Chalcopyrite in Arc-Hosted VMS Deposits". In : *Journal of Geochemical Exploration* 232 (1^{er} jan. 2022), p. 106882. DOI : 10.1016/j.gexplo.2021.106882 (Cité en page 47).
- [70] C. M. JACKSON et S. COTTAM. "'A Green Thought in a Green Shade'; Compositional and Typological Observations Concerning the Production of Emerald Green Glass Vessels in the 1st Century A.D." In : *Journal of Archaeological Science* 61 (sept. 2015), p. 139-148. DOI : 10.1016/j.jas.2015.05.004 (Cité en page 47).
- [71] C. FORNACELLI, Ph. SCIAU et Ph. COLOMBAN. "CdSSe Quantum Dots as Colouring Agents of Art Nouveau and Contemporary Stained Glass: A Combined Transmission Electron Microscopy and Raman Study". In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374.2082 (13 déc. 2016), p. 20160045. DOI : 10.1098/rsta.2016.0045 (Cité en page 48).
- [72] M. HUNAULT et al. "Spectroscopic Investigation of the Coloration and Fabrication Conditions of Medieval Blue Glasses". In : *Journal of the American Ceramic Society* 99.1 (jan. 2016). Sous la dir. d'I. LLOYD, p. 89-97. DOI : 10.1111/jace.13783 (Cité en page 51).

- [73] J. W. S. B. RAYLEIGH. *Scientific Papers*. T. 1. University Press, 1899 (Cité en page 52).
- [74] S. B. DONALD, A. M. SWINK et H. D. SCHREIBER. "High-Iron Ferric Glass". In : *Journal of Non-Crystalline Solids*. New Functionality of Glasses 352.6 (15 mai 2006), p. 539-543. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.042 (Cité en pages 53, 178).
- [75] N. CAPOBIANCO et al. "The Representation of Skin Colour in Medieval Stained Glasses: The Role of Manganese". In : *Journal of Archaeological Science: Reports* 38 (1^{er} août 2021), p. 103082. DOI : 10.1016/j.jasrep.2021.103082 (Cité en pages 54, 55, 138).
- [76] S. ROSSANO et al. "Glass Colourations Caused by Mn-Fe Redox Pair : Application to Ancient Glass Technology". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 594 (15 oct. 2022), p. 121710. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121710 (Cité en page 55).
- [77] A. PAUL et D. LAHIRI. "Manganous-Manganic Equilibrium in Alkali Borate Glasses". In : *Journal of the American Ceramic Society* 49.10 (1966), p. 565-568. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13164.x (Cité en pages 56, 137).
- [78] D. S. GOLDMAN et P. K. GUPTA. "Diffusion-Controlled Redox Kinetics in a Glass-melt". In : *Journal of the American Ceramic Society* 66.3 (1983), p. 188-190. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10014.x (Cité en page 56).
- [79] L. DE FERRI, P. P. LOTTICI et G. VEZZALINI. "Characterization of Alteration Phases on Potash–Lime–Silica Glass". In : *Corrosion Science* 80 (1^{er} mars 2014), p. 434-441. DOI : 10.1016/j.corsci.2013.11.068 (Cité en page 58).
- [80] R. L. FROST et M. L. WEIER. "Raman Spectroscopy of Natural Oxalates at 298 and 77 K". In : *Journal of Raman Spectroscopy* 34.10 (oct. 2003), p. 776-785. DOI : 10.1002/jrs.1052 (Cité en page 58).
- [81] F. VINCENT-PETIT. *Aide à La Prise de Décision Pour La Restauration* (Cité en page 59).
- [82] A. B. P. (B. P. LEVER. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Avec la coll. d'INTERNET ARCHIVE. Amsterdam ; New York : Elsevier, 1984. 890 p. ISBN : 978-0-444-42389-4. URL : <http://archive.org/details/inorganicelectro0000leve> (visité le 17/07/2023) (Cité en pages 66, 96, 104, 115).
- [83] B. N. FIGGIS et M. A. HITCHMAN. *Ligand Field Theory and Its Applications*. Special Topics in Inorganic Chemistry. New York : Wiley-VCH, 2000. 354 p. ISBN : 978-0-471-31776-0 (Cité en page 66).
- [84] F. M. F. de GROOT, A. KOTANI et F. de GROOT. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science 6. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2008. 490 p. ISBN : 978-0-8493-9071-5 (Cité en pages 66, 72, 87, 130).
- [85] S. LAKSHMI, T. ENDO et G. SIVA. "Electronic (Absorption) Spectra of 3d Transition Metal Complexes". In : *Advanced Aspects of Spectroscopy*. Sous la dir. de M. AKHYAR FARRUKH. InTech, 29 août 2012. ISBN : 978-953-51-0715-6. DOI : 10.5772/48089 (Cité en page 67).
- [86] J. S. GRIFFITH. *The Theory of Transition-Metal Ions*. Reprint., digitally printed version. Cambridge : Cambridge University Press, 1961. 455 p. ISBN : 978-0-521-05150-7 978-0-521-11599-5 (Cité en page 67).
- [87] R. D. COWAN. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Sept. 1981. 650 p. ISBN : 978-0-520-03821-9 (Cité en pages 67, 89).
- [88] Y. TANABE et S. SUGANO. "On the Absorption Spectra of Complex Ions, III The Calculation of the Crystalline Field Strength". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 11.8 (15 août 1956), p. 864-877. DOI : 10.1143/JPSJ.11.864 (Cité en page 68).

- [89] TUNGSTENEINSTEINIUM. *English: The Tanabe–Sugano Diagram for a D5 Transition Metal Ion. The Energies Are Calculated Using a Racah C = 4.5 B, and Only Selected States Are Depicted. The Multiplicity of the Ground State Switches from a Sextet to a Doublet at the Vertical Line. Quartet States Have Dotted Lines and Transitions to These Are Spin Forbidden No Matter the Crystal Field Strength. Thick Solid Lines Show States Sharing a Multiplicity with the Ground State. Thin Solid Lines Show States with a Multiplicity Differing from the Ground State. Therefore, Only Transitions between Thick Solid Lines Are Spin-Allowed.* 1^{er} juill. 2021 (Cité en page 68).
- [90] *Tanabe-Sugano Diagrams Matlab.* 15 juill. 2023. URL : <https://fr.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/117420-tanabe-sugano-diagrams> (visité le 15/07/2023) (Cité en page 69).
- [91] *Tanabe Sugano Diagram JAVA Applets | VIPER.* URL : <https://www.ionicviper.org/web-resources-and-apps/tanabe-sugano-diagram-java-applets> (visité le 15/07/2023) (Cité en page 69).
- [92] A. W. HAHN, THEBADGERCHEMIST et IMGBOT. *TanabeSugano.* Version 1.4.1. Mars 2023. DOI : 10.5281/zenodo.7751230. URL : <https://github.com/Anselmoo/TanabeSugano/tree/v1.4.1> (visité le 15/07/2023) (Cité en page 69).
- [93] U. HALENIUS, F. BOSI et H. SKOGBY. “Galaxite, MnAl₂O₄, a Spectroscopic Standard for Tetrahedrally Coordinated Mn²⁺ in Oxygen-Based Mineral Structures”. In : *American Mineralogist* 92.7 (1^{er} juill. 2007), p. 1225-1231. DOI : 10.2138/am.2007.2481 (Cité en pages 70, 105).
- [94] E. KÖNIG et S. KREMER. *Ligand Field : Energy Diagrams.* Boston, MA : Springer US, 1977. ISBN : 978-1-4757-1531-6 978-1-4757-1529-3. DOI : 10.1007/978-1-4757-1529-3 (Cité en pages 71, 73, 120, 124, 150, 152).
- [95] M.-A. ARRIO. “Dichroïsme Circulaire Magnétique d’aimants à Base Moléculaire Par Absorption Des Rayons x”. These de doctorat. Paris 11, 1^{er} jan. 1995 (Cité en pages 72, 73).
- [96] A. JUHIN. “Propriétés Électroniques et Structurales Du Chrome En Impureté Dans Les Cristaux : Approche Expérimentale et Théorique”. These de doctorat. Paris 6, 1^{er} jan. 2008 (Cité en page 72).
- [97] *Selection Rules and Transition Moment Integral.* Chemistry LibreTexts. 2 oct. 2013 (Cité en page 73).
- [98] D. ANDRÉ. *Calcul de Spectres d’absorption Optique de Métaux de Transition En Géométrie Octaédrique Par La Théorie Des Multiplets En Champ de Ligands.* Rapport de Stage M2. 2022 (Cité en pages 73, 75).
- [99] M. W. HAVERKORT, M. ZWIERZYCKI et O. K. ANDERSEN. “Multiplet Ligand-Field Theory Using Wannier Orbitals”. In : *Physical Review B* 85.16 (9 avr. 2012), p. 165113. DOI : 10.1103/PhysRevB.85.165113 (Cité en pages 74, 89).
- [100] M. RETEGAN. *Crispy: V0.7.4.* 2019. DOI : 10.5281/zenodo.1008184 (Cité en pages 74, 89).
- [101] V. VERCAMER et al. “Calculation of Optical and K Pre-Edge Absorption Spectra for Ferrous Iron of Distorted Sites in Oxide Crystals”. In : *Physical Review B* 94.24 (7 déc. 2016), p. 245115. DOI : 10.1103/PhysRevB.94.245115 (Cité en page 75).
- [102] L. GALOISY et G. CALAS. “Spectroscopic Evidence for Five-Coordinated Ni in CaNiSi₂O₆ Glass”. In : *American Mineralogist* 76.9-10 (1^{er} oct. 1991), p. 1777-1780 (Cité en page 75).
- [103] *English: Jablonski Diagram of Absorbance, Non-Radiative Decay, and Fluorescence.* 7 déc. 2021 (Cité en page 78).

- [104] G. S. HENDERSON, F. M. de GROOT et B. J. MOULTON. "X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy". In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78.1 (1^{er} jan. 2014), p. 75-138. DOI : 10.2138/rmg.2014.78.3 (Cité en pages 79, 80, 137, 138).
- [105] S. CALVIN. *XAFS for Everyone*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2013. 427 p. ISBN : 978-1-4398-7864-4 978-1-4398-7863-7 (Cité en page 79).
- [106] F. de GROOT, G. VANKÓ et P. GLATZEL. "The 1s X-Ray Absorption Pre-Edge Structures in Transition Metal Oxides". In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.10 (fév. 2009), p. 104207. DOI : 10.1088/0953-8984/21/10/104207 (Cité en page 79).
- [107] S. JAHN et P. M. KOWALSKI. "Theoretical Approaches to Structure and Spectroscopy of Earth Materials". In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78.1 (1^{er} jan. 2014), p. 691-743. DOI : 10.2138/rmg.2014.78.17 (Cité en page 81).
- [108] D. CABARET et al. "First-Principles Calculations of X-ray Absorption Spectra at the K -Edge of 3d Transition Metals: An Electronic Structure Analysis of the Pre-Edge". In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.21 (2010), p. 5619-5633. DOI : 10.1039/B926499J (Cité en page 81).
- [109] T. E. WESTRE et al. "A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s f 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes". In : *s f ()* (Cité en page 81).
- [110] J. K. DEBEER Serena. *Deutsch: Energielevel Diagramm Der K-Linien*. Juin 2015 (Cité en page 83).
- [111] G. PENG et al. "High-Resolution Manganese x-Ray Fluorescence Spectroscopy. Oxidation-state and Spin-State Sensitivity". In : *Journal of the American Chemical Society* 116.7 (avr. 1994), p. 2914-2920. DOI : 10.1021/ja00086a024 (Cité en page 83).
- [112] S. LAFUERZA et al. "Chemical Sensitivity of K β and K α X-ray Emission from a Systematic Investigation of Iron Compounds". In : *Inorganic Chemistry* 59.17 (8 sept. 2020), p. 12518-12535. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.0c01620 (Cité en page 83).
- [113] C. J. POLLOCK et S. DEBEER. "Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy: A Sensitive Probe of the Nature of a Bound Ligand". In : *Journal of the American Chemical Society* 133.14 (13 avr. 2011), p. 5594-5601. DOI : 10.1021/ja200560z (Cité en page 83).
- [114] P. GLATZEL et al. "The Electronic Structure of Mn in Oxides, Coordination Complexes, and the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Studied by Resonant Inelastic X-ray Scattering". In : *Journal of the American Chemical Society* 126.32 (1^{er} août 2004), p. 9946-9959. DOI : 10.1021/ja038579z (Cité en pages 85, 130).
- [115] F. M. F. de GROOT et al. "1s2p Resonant Inelastic X-ray Scattering of Iron Oxides". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.44 (1^{er} nov. 2005), p. 20751-20762. DOI : 10.1021/jp054006s (Cité en page 85).
- [116] J. NISKANEN et al. "Compatibility of Quantitative X-ray Spectroscopy with Continuous Distribution Models of Water at Ambient Conditions". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.10 (5 mars 2019), p. 4058-4063. DOI : 10.1073/pnas.1815701116 (Cité en page 87).
- [117] D. L. JOHNSON. "Local Field Effects and the Dielectric Response Matrix of Insulators: A Model". In : *()* (Cité en page 87).

- [118] R.-P. WANG et al. "Saturation and Self-Absorption Effects in the Angle-Dependent 2p3d Resonant Inelastic X-ray Scattering Spectra of Co³⁺". In : *Journal of Synchrotron Radiation* 27.4 (1^{er} juill. 2020), p. 979-987. DOI : 10.1107/S1600577520005123 (Cité en page 87).
- [119] C. J. SAHLE et al. "A Compact von H mos Spectrometer for Parallel X-ray Raman Scattering and X-ray Emission Spectroscopy at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility". In : *Journal of Synchrotron Radiation* 30.1 (1 1^{er} jan. 2023), p. 251-257. DOI : 10.1107/S1600577522011171 (Cité en page 89).
- [120] *Cauchy Distribution*. In : *Wikipedia*. 17 oct. 2023 (Cité en page 90).
- [121] *Spectral Line*. In : *Wikipedia*. 18 sept. 2023 (Cité en page 90).
- [122] S. ZHAI et al. "Raman Spectroscopic Study of MnAl₂O₄ Galaxite at Various Pressures and Temperatures". In : *Physics and Chemistry of Minerals* 44.3 (mars 2017), p. 163-170. DOI : 10.1007/s00269-016-0845-2 (Cité en page 94).
- [123] A. E. SMITH et al. "Mn³⁺ in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore". In : *Journal of the American Chemical Society* 131.47 (2 d c. 2009), p. 17084-17086. DOI : 10.1021/ja9080666 (Cité en pages 94, 124, 125).
- [124] D. A. MCKEOWN et al. "X-Ray Absorption Studies of Manganese Valence and Local Environment in Borosilicate Waste Glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 328.1 (15 oct. 2003), p. 71-89. DOI : 10.1016/S0022-3093(03)00482-4 (Cité en pages 95, 146).
- [125] U. HÅLENIUS, F. BOSI et H. SKOGBY. "Galaxite, MnAl₂O₄, a Spectroscopic Standard for Tetrahedrally Coordinated Mn²⁺ in Oxygen-Based Mineral Structures". In : *American Mineralogist* 92.7 (1^{er} juill. 2007), p. 1225-1231. DOI : 10.2138/am.2007.2481 (Cité en pages 96, 104, 108-110, 152, 154, 236).
- [126] D. R. HUFFMAN, R. L. WILD et M. SHINMEI. "Optical Absorption Spectra of Crystal-Field Transitions in MnO". In : *The Journal of Chemical Physics* 50.9 (mai 1969), p. 4092-4094. DOI : 10.1063/1.1671670 (Cité en pages 98, 99).
- [127] K. KEESTER et W. WHITE. "Crystal Field Spectra and Chemical Bonding in Manganese Minerals." In : *Papers and Proceedings of the Fifth General Meeting, International Mineralogical Association*. T. 1066. Cambridge, England, 30 ao t-3 sept. 1966 (Cité en pages 99, 100, 104, 105).
- [128] M. YOKOGAWA, K. TANIGUCHI et C. HAMAGUCHI. "Fine Structures in Optical Absorption Spectra of MnO". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 42.2 (15 f v. 1977), p. 591-595. DOI : 10.1143/JPSJ.42.591 (Cité en page 99).
- [129] F. FARGES. "Ab Initio and Experimental Pre-Edge Investigations of the Mn K -Edge XANES in Oxide-Type Materials". In : *Physical Review B* 71.15 (15 avr. 2005), p. 155109. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.155109 (Cité en pages 100, 105, 107, 111, 137).
- [130] P. GLATZEL et al. "Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) Spectroscopy at the Mn K Absorption Pre-Edge—a Direct Probe of the 3d Orbitals". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66.12 (d c. 2005), p. 2163-2167. DOI : 10.1016/j.jpcs.2005.09.012 (Cité en page 102).
- [131] P. GLATZEL et al. "Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) by Using a Crystal Analyzer at the K Pre-edge of Transition Metal Complexes". In : () (Cité en page 102).
- [132] M. G. HERRERA-Y  NEZ et al. "Fitting Multiplet Simulations to L-Edge XAS Spectra of Transition-Metal Complexes Using an Adaptive Grid Algorithm". In : *Inorganic Chemistry* 62.9 (6 mars 2023), p. 3738-3760. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.2c02830 (Cité en pages 102, 130).

- [133] G. WALKER, O. E. ABUMERE et B. KAMALUDDIN. "Luminescence Spectroscopy of Mn^{2+} Rock-Forming Carbonates". In : *Mineralogical Magazine* 53.370 (avr. 1989), p. 201-211. DOI : 10.1180/minmag.1989.053.370.07 (Cité en page 105).
- [134] C. GOUGOUSSIS et al. "Intrinsic Charge Transfer Gap in NiO from Ni K -Edge x-Ray Absorption Spectroscopy". In : *Physical Review B* 79.4 (23 jan. 2009), p. 045118. DOI : 10.1103/PhysRevB.79.045118 (Cité en page 107).
- [135] G. VANKÓ et al. "Intersite 4p-3d Hybridization in Cobalt Oxides: A Resonant x-Ray Emission Spectroscopy Study". Version 1. In : (2008). DOI : 10.48550/ARXIV.0802.2744 (Cité en pages 107, 108, 112, 124).
- [136] U. HÅLENIUS. "Absorption of Light by Exchange Coupled Pairs of Tetrahedrally Coordinated Divalent Manganese in the Helvite-Genthelvite Solid Solution". In : () (Cité en page 108).
- [137] U. HÅLENIUS et F. BOSI. "Color of Mn-bearing Gahnite: A First Example of Electronic Transitions in Heterovalent Exchange Coupled IVMn^{2+} – VIMn^{3+} Pairs in Minerals†". In : *American Mineralogist* 99.2-3 (1^{er} fév. 2014), p. 261-266. DOI : 10.2138/am.2014.4670 (Cité en page 108).
- [138] N. DAFFÉ et al. "Bad Neighbour, Good Neighbour: How Magnetic Dipole Interactions between Soft and Hard Ferrimagnetic Nanoparticles Affect Macroscopic Magnetic Properties in Ferrofluids". In : *Nanoscale* 12.20 (28 mai 2020), p. 11222-11231. DOI : 10.1039/D0NR02023K (Cité en page 111).
- [139] B. D. CULLITY et C. D. GRAHAM. *Introduction to Magnetic Materials*. 1^{re} éd. Wiley, 19 nov. 2008. ISBN : 978-0-471-47741-9 978-0-470-38632-3. DOI : 10.1002/9780470386323 (Cité en page 111).
- [140] B. SO et al. "Cation Speciation, Compactness, and Structure-property Correlations in Manganese Aluminosilicate Glasses". In : *Journal of the American Ceramic Society* 105.12 (déc. 2022), p. 7171-7185. DOI : 10.1111/jace.18640 (Cité en pages 112, 113, 147).
- [141] M. AL SAMARAI et al. "1s3p Resonant Inelastic X-ray Scattering of Cobalt Oxides and Sulfides". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 120.42 (27 oct. 2016), p. 24063-24069. DOI : 10.1021/acs.jpcc.6b06444 (Cité en page 112).
- [142] H. A. JAHN, E. TELLER et F. G. DONNAN. "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States - I—Orbital Degeneracy". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 161.905 (jan. 1997), p. 220-235. DOI : 10.1098/rspa.1937.0142 (Cité en page 114).
- [143] F. VOLATRON et X. ASSFELD. "L'effet Jahn-Teller : retour sur cette notion « basique » faussement simple - L'Actualité Chimique". In : (), p. 9 (Cité en page 114).
- [144] M. CZAJA et al. "The Absorption- and Luminescence Spectra of Mn^{3+} in Beryl and Vesuvianite". In : *Physics and Chemistry of Minerals* 45.5 (1^{er} mai 2018), p. 475-488. DOI : 10.1007/s00269-017-0934-x (Cité en pages 116, 143).
- [145] B. BOONCHOM et al. "Nanocrystalline Serrabrancaite ($\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Prepared by a Simple Precipitation Route at Low Temperature". In : *Journal of Alloys and Compounds* 454.1 (24 avr. 2008), p. 78-82. DOI : 10.1016/j.jallcom.2006.12.064 (Cité en pages 117, 118).
- [146] N. BELFGUIRA et al. "Hydrothermal Synthesis and Structure of the Solid Solution ($\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.46}$)(PO_4). $2\text{H}_2\text{O}$ ". In : *Journal of Chemical Crystallography* 41.3 (1^{er} mars 2011), p. 370-374. DOI : 10.1007/s10870-010-9891-7 (Cité en page 117).

- [147] G. SMITH, U. HÅLENIUS et K. LANGER. “Low Temperature Spectral Studies of Mn³⁺ Bearing Andalusite and Epidote Type Minerals in the Range 30000–5000 Cm⁻¹”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 8.3 (1^{er} juill. 1982), p. 136-142. DOI : 10.1007/BF00311284 (Cité en page 119).
- [148] Y. SELMANI et al. “Structural, Electronic and Magnetic Properties of the Perovskite Ymno₃”. In : *Solid State Communications* 328 (1^{er} avr. 2021), p. 114254. DOI : 10.1016/j.ssc.2021.114254 (Cité en page 125).
- [149] P.-P. SHI et al. “Symmetry Breaking in Molecular Ferroelectrics”. In : *Chemical Society Reviews* 45.14 (2016), p. 3811-3827. DOI : 10.1039/C5CS00308C (Cité en page 125).
- [150] Y. L. WANG et al. “EDRIXS: An Open Source Toolkit for Simulating Spectra of Resonant Inelastic x-Ray Scattering”. In : *Computer Physics Communications* 243 (1^{er} oct. 2019), p. 151-165. DOI : 10.1016/j.cpc.2019.04.018 (Cité en page 130).
- [151] E. CHALMIN, F. FARGES et G. E. BROWN. “A Pre-Edge Analysis of Mn K-edge XANES Spectra to Help Determine the Speciation of Manganese in Minerals and Glasses”. In : *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157.1 (jan. 2009), p. 111-126. DOI : 10.1007/s00410-008-0323-z (Cité en pages 137, 138).
- [152] H. MÖTTIG et W. WEYL. “Composition of Glass-Forming Oxides under High Oxygen Pressures”. In : *Glastech. Ber.* 11.2 (1933), p. 67-70 (Cité en page 141).
- [153] U. HÅLENIUS et H. SKOGBY. “Crystal Field Spectra of Trivalent Manganese in Synthetic and Natural (Na⁺-Mn³⁺)-Substituted Diopside”. In : *European Journal of Mineralogy* (8 jan. 1997), p. 1231-1240. DOI : 10.1127/ejm/8/6/1231 (Cité en page 143).
- [154] U. HÅLENIUS. “Stabilization of Trivalent Mn in Natural Tetragonal Hydrogarnets on the Join ‘Hydrogrossular’—Henritermierite, Ca₃Mn₂³⁺[SiO₄]₂[H₄O₄]₂”. In : *Mineralogical Magazine* 68.2 (avr. 2004), p. 335-341. DOI : 10.1180/0026461046820190 (Cité en page 143).
- [155] L. GILLES-GUÉRY et al. “Mn³⁺ and the Pink Color of Gem-Quality Euclase from Northeast Brazil”. In : *American Mineralogist* 107.3 (1^{er} mars 2022), p. 489-494. DOI : 10.2138/am-2021-7838 (Cité en page 143).
- [156] D. A. KURTZ, G. R. ROSSMAN et B. M. HUNTER. “The Nature of the Mn(III) Color Centers in Elbaite Tourmalines”. In : *Inorganic Chemistry* 59.14 (20 juill. 2020), p. 9618-9626. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.0c00722 (Cité en page 144).
- [157] L. CORMIER et al. “From Nanoscale Heterogeneities to Nanolites: Cation Clustering in Glasses”. In : *Comptes Rendus. Physique* 24.S1 (2023), p. 1-15. DOI : 10.5802/crphys.150 (Cité en pages 144, 178).
- [158] J. A. DUFFY. “Optical Basicity: Theory and Application”. In : *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. Sous la dir. de P. RICHET et al. 1^{re} éd. Wiley, fév. 2021, p. 597-608. ISBN : 978-1-118-79942-0 978-1-118-80101-7. DOI : 10.1002/9781118801017.ch5.7 (Cité en pages 145, 222).
- [159] S. C. KOHN et al. “The Structural Environments of Trace Elements in Dry and Hydrous Silicate Glasses; a Manganese and Strontium K-edge X-ray Absorption Spectroscopic Study”. In : *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105.3 (1^{er} août 1990), p. 359-368. DOI : 10.1007/BF00306545 (Cité en page 146).
- [160] O. C. GAGNÉ et F. C. HAWTHORNE. “Bond-Length Distributions for Ions Bonded to Oxygen: Results for the Transition Metals and Quantification of the Factors Underlying Bond-Length Variation in Inorganic Solids”. In : *IUCrJ* 7.4 (1^{er} juill. 2020), p. 581-629. DOI : 10.1107/S2052252520005928 (Cité en pages 147, 238, 239).

- [161] D. MÖNCKE et al. "Bonding and Ion-Ion Interactions of Mn^{2+} Ions in Fluoride-Phosphate and Boro-Silicate Glasses Probed by EPR and Fluorescence Spectroscopy". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 357.14 (juill. 2011), p. 2542-2551. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.017 (Cité en pages 148, 154, 155, 250).
- [162] M. CZAJA et al. "Luminescence Properties of Tetrahedral Coordinated Mn^{2+} ; Genthelvite and Willemite Examples". In : *Minerals* 11.11 (30 oct. 2021), p. 1215. DOI : 10.3390/min11111215 (Cité en pages 148, 150, 151, 154).
- [163] A. EL ALI et al. " Mn^{2+} -Activated Luminescence in Dolomite, Calcite and Magnesite: Quantitative Determination of Manganese and Site Distribution by EPR and CL Spectroscopy". In : *Chemical Geology* 104.1-4 (f v. 1993), p. 189-202. DOI : 10.1016/0009-2541(93)90150-H (Cité en pages 148, 151).
- [164] S. PARKE. "Effect of Temperature on the Fluore-Scence of Divalent Manganese in Glasses". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32.3 (jan. 1971), p. 669-675. DOI : 10.1016/S0022-3697(71)80407-9 (Cité en page 151).
- [165] R. REISFELD, A. KISILEV et C. K. JØRGENSEN. "Luminescence of Manganese(II) in 24 Phosphate Glasses". In : *Chemical Physics Letters* 111.1 (26 oct. 1984), p. 19-24. DOI : 10.1016/0009-2614(84)80430-3 (Cité en pages 151, 154).
- [166] G. RAVI KUMAR, S. UDAY BASKAR et M. C. RAO. "Role of Mn^{2+} Ions on Optical and Luminescent Properties of CaF_2 - Y_2O_3 - ZnO - B_2O_3 - SiO_2 Glasses". In : *Results in Physics* 10 (1^{er} sept. 2018), p. 546-557. DOI : 10.1016/j.rinp.2018.05.046 (Cité en page 151).
- [167] *Symétrie moléculaire*. In : *Wikipédia*. 30 juill. 2023 (Cité en page 152).
- [168] J. DUDEK et al. "Geometrical Symmetries in Atomic Nuclei: From Theory Predictions to Experimental Verifications". In : *Journal of Physics Conference Series* 413 (1^{er} f v. 2013), p. 2001. DOI : 10.1088/1742-6596/413/1/012001 (Cité en page 152).
- [169] X. CHENG. "Multiplet Computation Methods for Core Level X-ray Spectroscopy of Transition Metal and Rare Earth Elements". In : () (Cité en page 152).
- [170] V. MORAD et al. "Manganese(II) in Tetrahedral Halide Environment: Factors Governing Bright Green Luminescence". In : *Chemistry of Materials* 31.24 (24 d c. 2019), p. 10161-10169. DOI : 10.1021/acs.chemmater.9b03782 (Cité en page 154).
- [171] N. BOUBATA, A. ROULA et I. MOUSSAOUI. "Thermodynamic and Relative Approach to Compute Glass-Forming Ability of Oxides". In : *Bulletin of Materials Science* 36.3 (juin 2013), p. 457-460. DOI : 10.1007/s12034-013-0494-8 (Cité en page 154).
- [172] W. VOGEL,  d. *Glass Chemistry*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1994. ISBN : 978-3-642-78725-6 978-3-642-78723-2. DOI : 10.1007/978-3-642-78723-2 (Cité en page 154).
- [173] B. COCHAIN et al. "Effects of the Iron Content and Redox State on the Structure of Sodium Borosilicate Glasses: A Raman, Mössbauer and Boron K-Edge XANES Spectroscopy Study". In : *Journal of the American Ceramic Society* 95.3 (2012), p. 962-971. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2011.05020.x (Cité en page 154).
- [174] G. BOULON. "Luminescence cristalline appliquée aux sources lasers". In : (2016) (Cité en page 155).
- [175] D. SM et al. "Luminescence Quenching by Iron in Barium Aluminoborate Glasses". In : *Physical review. B, Condensed matter* 49 (1^{er} mars 1994), p. 3760-3765. DOI : 10.1103/PhysRevB.49.3760 (Cité en page 157).
- [176] L. THORINGTON, R. RUSSELL JR. et A. SILVERMAN. "Effect of Iron on Fluorescence in Glass*". In : *Journal of the American Ceramic Society* 29.6 (1946), p. 151-158. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1946.tb11572.x (Cité en page 157).

- [177] D. S. KNIGHT et W. B. WHITE. "Ferric Iron Species in Alkali Aluminosilicate Glasses During Fusion". In : *Journal of the American Ceramic Society* 71.7 (1988), p. C-342-C-344. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05936.x (Cité en page 159).
- [178] P. A. BINGHAM et al. "Local Structure and Medium Range Ordering of Tetrahedrally Coordinated Fe³⁺ Ions in Alkali-Alkaline Earth-Silica Glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 353.24 (15 juill. 2007), p. 2479-2494. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2007.03.017 (Cité en page 160).
- [179] P. A. BINGHAM et al. "Novel Structural Behaviour of Iron in Alkali-Alkaline-Earth-Silica Glasses". In : *Comptes Rendus Chimie* 5.11 (nov. 2002), p. 787-796. DOI : 10.1016/S1631-0748(02)01444-3 (Cité en page 160).
- [180] S. EUROPE. *Back to Basics: The Principles of Principal Component Analysis*. URL : <https://www.spectroscopyeurope.com/td-column/back-basics-principles-principal-component-analysis> (visité le 01/02/2023) (Cité en page 161).
- [181] W. WOELFFEL et al. "Analysis of Soda-Lime Glasses Using Non-Negative Matrix Factor Deconvolution of Raman Spectra". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 428 (nov. 2015), p. 121-131. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.016 (Cité en page 161).
- [182] F. PEDREGOSA et al. "Scikit-Learn: Machine Learning in Python". In : *Journal of Machine Learning Research* 12 (2011), p. 2825-2830 (Cité en page 161).
- [183] A. N. TRUKHIN. "Localized States in Wide-Gap Glasses. Comparison with Relevant Crystals". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 189.1 (2 août 1995), p. 1-15. DOI : 10.1016/0022-3093(95)00207-3 (Cité en page 174).
- [184] D. EHRT. "UV-absorption and Radiation Effects in Different Glasses Doped with Iron and Tin in the Ppm Range". In : *Comptes Rendus Chimie* 5.11 (1^{er} nov. 2002), p. 679-692. DOI : 10.1016/S1631-0748(02)01432-7 (Cité en page 174).
- [185] E. R. HALL et al. "Valence-to-Core-Detected X-ray Absorption Spectroscopy: Targeting Ligand Selectivity". In : *Journal of the American Chemical Society* 136.28 (16 juill. 2014), p. 10076-10084. DOI : 10.1021/ja504206y (Cité en page 174).
- [186] M. F. TESCH et al. "Evolution of Oxygen-Metal Electron Transfer and Metal Electronic States during Mn-oxide Catalyzed Water Oxidation Revealed with in Situ Soft X-ray Spectroscopy". In : () (Cité en page 176).
- [187] P. S. MIEDEMA et al. "Strain Analysis from M-edge Resonant Inelastic X-ray Scattering of Nickel Oxide Films". In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.38 (2019), p. 21596-21602. DOI : 10.1039/C9CP03593A (Cité en page 176).
- [188] R. KARSTHOF et al. "Light Absorption and Emission by Defects in Doped Nickel Oxide". In : *Advanced Photonics Research* 3.11 (2022), p. 2200138. DOI : 10.1002/adpr.202200138 (Cité en page 176).
- [189] K. MIEDZINSKA, B. HOLLEBONE et J. COOK. "Optical Properties and Assignment of the Absorption Spectra of Sputtered Mixed Valence Nickel Oxide Films". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49.11 (jan. 1988), p. 1355-1362. DOI : 10.1016/0022-3697(88)90219-3 (Cité en page 176).
- [190] M. M. van SCHOONEVELD et al. "A Multispectroscopic Study of 3 d Orbitals in Cobalt Carboxylates: The High Sensitivity of 2p3d Resonant X-ray Emission Spectroscopy to the Ligand Field". In : *Angewandte Chemie International Edition* 52.4 (2013), p. 1170-1174. DOI : 10.1002/anie.201204855 (Cité en page 176).
- [191] V. VERCAMER et al. "Diluted Fe³⁺ in Silicate Glasses: Structural Effects of Fe-redox State and Matrix Composition. An Optical Absorption and X-band/Q-band EPR Study". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 428 (15 nov. 2015), p. 138-145. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.010 (Cité en pages 177, 251).

- [192] J. .-, DELAYE et al. "Investigation of Multicomponent Silicate Glasses by Coupling WAXS and Molecular Dynamics". In : *Journal of Non-Crystalline Solids*. 8th Int. Conf. on Non-Crystalline Materials 293–295 (1^{er} nov. 2001), p. 290-296. DOI : 10.1016/S0022-3093(01)00680-9 (Cité en page 177).
- [193] A. P. VINK et al. "Luminescence of Exchange Coupled Pairs of Transition Metal Ions". In : *Journal of The Electrochemical Society* 148 (1^{er} juill. 2001). DOI : 10.1149/1.1375169 (Cité en page 178).
- [194] P. BOUTINAUD et al. "Red Luminescence Induced by Intervalence Charge Transfer in Pr³⁺-Doped Compounds". In : *Journal of Luminescence* 122–123 (jan. 2007), p. 430-433. DOI : 10.1016/j.jlumin.2006.01.198 (Cité en page 178).
- [195] Z. CHEN et al. "Tunable Multiple Emissions in Manganese-Concentrated Sulfide through Simultaneous Tailoring of Mn-site Coordination and Mn-Mn Pair Geometry". In : *Journal of Applied Physics* 122.21 (7 déc. 2017), p. 213102. DOI : 10.1063/1.4999542 (Cité en page 178).
- [196] L. van PIETERSON et al. "Charge Transfer Luminescence of Yb³⁺". In : *Journal of Luminescence* (2000) (Cité en page 178).
- [197] P. DORENBOS. "Charge Transfer Bands in Optical Materials and Related Defect Level Location". In : *Optical Materials* 69 (juill. 2017), p. 8-22. DOI : 10.1016/j.optmat.2017.03.061 (Cité en page 178).
- [198] R. S. MCWILLIAMS et al. "Opacity and Conductivity Measurements in Noble Gases at Conditions of Planetary and Stellar Interiors". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.26 (30 juin 2015), p. 7925-7930. DOI : 10.1073/pnas.1421801112 (Cité en page 179).
- [199] L. KIDO, M. MÜLLER et C. RÜSSEL. "Redox Reactions during Temperature Change in Soda-Lime–Silicate Melts Doped with Copper and Iron or Copper and Manganese". In : *Journal of Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS* 352 (1^{er} oct. 2006), p. 4062-4068. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.027 (Cité en page 179).
- [200] R. R. ALFANO. *The Supercontinuum Laser Source*. New York, NY : Springer, 2016. ISBN : 978-1-4939-3324-2 978-1-4939-3326-6. DOI : 10.1007/978-1-4939-3326-6 (Cité en page 180).
- [201] S. S. LOBANOV, N. HOLTGREWE et A. F. GONCHAROV. "Reduced Radiative Conductivity of Low Spin FeO₆-octahedra in FeCO₃ at High Pressure and Temperature". In : *Earth and Planetary Science Letters* 449 (1^{er} sept. 2016), p. 20-25. DOI : 10.1016/j.epsl.2016.05.028 (Cité en page 180).
- [202] T. J. SHANKLAND, U. NITSAN et A. G. DUBA. "Optical Absorption and Radiative Heat Transport in Olivine at High Temperature". In : *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 84.B4 (1979), p. 1603-1610. DOI : 10.1029/JB084iB04p01603 (Cité en page 180).
- [203] D. R. NEUVILLE et al. "In Situ High-Temperature Experiments". In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78.1 (1^{er} jan. 2014), p. 779-800. DOI : 10.2138/rmg.2013.78.19 (Cité en pages 181, 236).
- [204] L. GALOISY et G. CALAS. "Role of Alkali Field Strength on the Speciation of Ni²⁺ in Alkali Borate Glasses: Comparison with Crystalline Ni-borates". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 577 (1^{er} fév. 2022), p. 121320. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121320 (Cité en pages 182-184).

- [205] L. GALOISY et G. CALAS. "Structural Environment of Nickel in Silicate Glass/Melt Systems: Part 1. Spectroscopic Determination of Coordination States". In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57.15 (1^{er} août 1993), p. 3613-3626. DOI : 10.1016/0016-7037(93)90143-K (Cité en page 182).
- [206] T.-C. LIN et C. A. ANGELL. "Electronic Spectra and Coordination of Ni²⁺ in Potassium Borate Glass and Melt to 1000°C". In : *Journal of the American Ceramic Society* 67.2 (1984), p. C-33-C-34. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1984.tb09618.x (Cité en pages 182, 184).
- [207] G. LELONG et al. "Lithium Borates from the Glass to the Melt: A Temperature-Induced Structural Transformation Viewed from the Boron and Oxygen Atoms". In : *Inorganic Chemistry* 60.2 (18 jan. 2021), p. 798-806. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.0c02844 (Cité en page 183).
- [208] G. CALAS et al. "Determination of the Thermal Expansion of Cr³⁺ Sites in Glasses". In : *Applied Physics Letters* 88.12 (20 mars 2006), p. 121918. DOI : 10.1063/1.2189111 (Cité en page 185).
- [209] F. FARGES et al. "Structural Transformation in Ni-bearing Na₂Si₂O₅ Glass and Melt". In : *Geophysical Research Letters* 21.18 (1994), p. 1931-1934. DOI : 10.1029/94GL01079 (Cité en page 185).
- [210] H. KEPPLER et N. BAGDASSAROV. "The Speciation of Ni and Co in Silicate Melts from Optical Absorption Spectra to 1500°C". In : *Chemical Geology* 158.1 (3 juin 1999), p. 105-115. DOI : 10.1016/S0009-2541(99)00021-2 (Cité en page 185).
- [211] R. CONRADT. "Thermodynamics and Kinetics of Glass". In : *Springer Handbook of Glass*. Sous la dir. de J. D. MUSGRAVES, J. HU et L. CALVEZ. Springer Handbooks. Cham : Springer International Publishing, 2019, p. 51-77. ISBN : 978-3-319-93728-1. DOI : 10.1007/978-3-319-93728-1_2 (Cité en page 214).
- [212] D. R. UHLMANN. "Polymer Glasses and Oxide Glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 42.1 (1^{er} oct. 1980), p. 119-142. DOI : 10.1016/0022-3093(80)90014-9 (Cité en page 214).
- [213] H. K. CAMMENGA et B. ZIELASKO. "Glasses of Sugars and Sugar Substitutes". In : *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 100.9 (1996), p. 1607-1609. DOI : 10.1002/bbpc.19961000952 (Cité en page 214).
- [214] SCHOLZE HORST. *Le Verre: nature, structure et propriétés / Horst Scholze ; [publié par l']Institut du verre*. Avec la coll. d'INSTITUT DU VERRE PARIS. 2e édition revue et corrigée. Paris : Institut du verre, 1980. 364 p. ISBN : 978-2-85714-013-9 (Cité en page 214).
- [215] ZARZYCKI JERZY. *Les verres et l'état vitreux*. Paris : Masson, 1982. 391 p. ISBN : 978-2-225-69036-5 (Cité en pages 215, 226).
- [216] J. D. MACKENZIE et W. F. CLAUSSEN. "Crystallization and Phase Relations of Boron Trioxide at High Pressures". In : *Journal of the American Ceramic Society* 44.2 (1961), p. 79-81. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15354.x (Cité en page 215).
- [217] E. D. ZANOTTO et J. C. MAURO. "The Glassy State of Matter: Its Definition and Ultimate Fate". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 471 (1^{er} sept. 2017), p. 490-495. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019 (Cité en page 215).
- [218] J. W. P. SCHMELZER et T. V. TROPIN. "Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy". In : *Entropy* 20.2 (2 fév. 2018), p. 103. DOI : 10.3390/e20020103 (Cité en page 215).
- [219] A. I. POPOV. "What Is Glass?" In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 502 (15 déc. 2018), p. 249-250. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.039 (Cité en page 215).

- [220] B. GUISELIN, G. TARJUS et L. BERTHIER. "Is Glass a State of Matter?" In : *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 63.5 (2022), p. 136-144. DOI : 10.13036/17533562.63.5.15. arXiv : 2207.14204 [cond-mat, physics:physics] (Cité en page 215).
- [221] *Eskimo Words for Snow*. In : *Wikipedia*. 21 avr. 2023 (Cité en page 217).
- [222] R. W. G. HUNT et M. R. POINTER. *Measuring Colour*. ISBN : 978-1-119-97537-3 (Cité en page 217).
- [223] R. SÈVE. *Science de la couleur: aspects physiques et perceptifs*. Marseille, France : Chalagam éd., 2009. viii+374. ISBN : 978-2-9519607-5-6 (Cité en page 217).
- [224] T. MANSENCAL et al. *Colour 0.4.2*. Zenodo, 29 nov. 2022. DOI : 10.5281/zenodo.7367239 (Cité en page 217).
- [225] D. L. MACADAM. "Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight*". In : *JOSA* 32.5 (1^{er} mai 1942), p. 247-274. DOI : 10.1364/JOSA.32.000247 (Cité en page 219).
- [226] NILSJOHAN. *English: The Concept of Chroma in CIELAB Colour Space. The Arrow Shows How the Chroma of a Colour Increases as Further Away the Colour Is from the Achromatic L*-Axis (Where a* and b* Are Zero)*. 30 August 2014, 21:01:27 (Cité en page 220).
- [227] NILSJOHAN. *English: The Concept of Hue Angle and Different Hues in the CIELAB Colour Space. The Arrow Shows How the Hues Change within the Colour Space*. 30 August 2014, 21:01:12 (Cité en page 220).
- [228] W. MOKRZYCKI et M. TATOL. "Color Difference Delta E - A Survey". In : *Machine Graphics and Vision* 20 (1^{er} avr. 2011), p. 383-411 (Cité en page 220).
- [229] M.-H. CHOPINET, D. LIZARAZU et C. ROCANIÈRE. "L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre". In : *Comptes Rendus Chimie* 5.12 (déc. 2002), p. 939-949. DOI : 10.1016/S1631-0748(02)01455-8 (Cité en pages 221, 223).
- [230] W. D. JOHNSTON. "Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass". In : *Journal of the American Ceramic Society* 48.4 (1965), p. 184-190. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14709.x (Cité en page 221).
- [231] P. PERROT. "Équilibres thermodynamiques en sidérurgie - Métal – non métal". In : (2011), p. 14 (Cité en page 221).
- [232] R. F. COOPER. "Redox Thermodynamics and Kinetics in Silicate Melts and Glasses". In : *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021, p. 581-596. ISBN : 978-1-118-80101-7. DOI : 10.1002/9781118801017.ch5.6 (Cité en page 221).
- [233] C. RÜSSEL. "Electrochemistry of Oxide Melts". In : *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. Sous la dir. de P. RICHEL et al. 1^{re} éd. Wiley, fév. 2021, p. 619-627. ISBN : 978-1-118-79942-0 978-1-118-80101-7. DOI : 10.1002/9781118801017.ch5.9 (Cité en pages 222, 223).
- [234] A. A. WONDERGEM-DE BEST. "Redox Behaviour and Fining of Molten Glass". Technische Universiteit Eindhoven, 1994 (Cité en pages 222-224).
- [235] R. MORETTI. "Polymerisation, Basicity, Oxidation State and Their Role in Ionic Modelling of Silicate Melts". In : *Annals of Geophysics* 48.4-5 (18 déc. 2009). DOI : 10.4401/ag-3221 (Cité en page 222).
- [236] H. D. SCHREIBER. "Redox Processes in Glass-Forming Melts". In : *Journal of Non-Crystalline Solids. The Physics and Chemistry of Glass and Glass Making* 84.1 (2 juill. 1986), p. 129-141. DOI : 10.1016/0022-3093(86)90770-2 (Cité en page 223).

- [237] H. D. SCHREIBER et G. BRYAN BALAZS. "An Electromotive Force Series for Redox Couples in a Borosilicate Melt: The Basis for Electron Exchange Interactions of the Redox Couples". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 71.1-3 (mai 1985), p. 59-67. DOI : 10.1016/0022-3093(85)90274-1 (Cité en page 223).
- [238] A. J. BERRY et al. "A Furnace Design for XANES Spectroscopy of Silicate Melts under Controlled Oxygen Fugacities and Temperatures to 1773 K". In : *Journal of Synchrotron Radiation* 10.4 (1^{er} juill. 2003), p. 332-336. DOI : 10.1107/S0909049503007556 (Cité en page 224).
- [239] R. DUPREE, D. HOLLAND et D. S. WILLIAMS. "The Structure of Binary Alkali Silicate Glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 81.1 (1^{er} avr. 1986), p. 185-200. DOI : 10.1016/0022-3093(86)90269-3 (Cité en page 225).
- [240] J. F. STEBBINS. "Identification of Multiple Structural Species in Silicate Glasses by ²⁹Si NMR". In : *Nature* 330.6147 (6147 déc. 1987), p. 465-467. DOI : 10.1038/330465a0 (Cité en page 225).
- [241] J. F. STEBBINS. "Effects of Temperature and Composition on Silicate Glass Structure and Dynamics: ²⁹Si NMR Results". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 106.1-3 (déc. 1988), p. 359-369. DOI : 10.1016/0022-3093(88)90289-X (Cité en page 225).
- [242] L. CORMIER. "Introduction to the Structure and the Structural Role of Elements in Glasses" (Oral, Ecole GDR Verres Cargèse). 2017 (Cité en page 226).
- [243] G. N. GREAVES. "EXAFS and the Structure of Glass". In : *Journal of Non-Crystalline Solids*. Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass 71.1 (1^{er} mai 1985), p. 203-217. DOI : 10.1016/0022-3093(85)90289-3 (Cité en page 227).
- [244] C. LE LOSQ. "Rôle Des Éléments Alcalins et de l'eau Sur Les Propriétés et La Structure Des Aluminosilicates Fondus et Vitreux : Implications Volcanologiques". These de doctorat. Paris 7, 1^{er} jan. 2012 (Cité en pages 227, 228).
- [245] C. BRETONNET. *La Couleur Des Vitraux de Notre-Dame de Paris*. Rapport de Stage M2. 2023 (Cité en pages 227, 228).
- [246] P. A. U. L. MCMILLAN. "Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy". In : *RAMAN SPECTROSCOPY* () (Cité en page 228).
- [247] K. BAERT et al. "Raman Spectroscopy as a Rapid Screening Method for Ancient Plain Window Glass". In : *Journal of Raman Spectroscopy* 42.5 (2011), p. 1055-1061. DOI : 10.1002/jrs.2799 (Cité en page 228).
- [248] L. ROBINET et al. "Raman Spectrometry, a Non-Destructive Solution to the Study of Glass and Its Alteration". In : ICOM Committee for Conservation 15th Triennial Meeting. 2008 (Cité en page 228).
- [249] R. H. BRILL et P. PONGRACZ. "Stained Glass from Saint-Jean-des-Vignes (Soissons) and Comparisons with Glass from Other Medieval Sites". In : *Journal of Glass Studies* 46 (2004), p. 115-144. JSTOR : 24190935 (Cité en page 228).
- [250] L. de FERRI et al. "Raman Study of Model Glass with Medieval Compositions: Artificial Weathering and Comparison with Ancient Samples". In : *Journal of Raman Spectroscopy* 43.11 (2012), p. 1817-1823. DOI : 10.1002/jrs.4103 (Cité en page 228).
- [251] P. COLOMBAN, A. TOURNIE et L. BELLOT-GURLET. "Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide". In : *Journal of Raman Spectroscopy* 37.8 (2006), p. 841-852. DOI : 10.1002/jrs.1515 (Cité en pages 228, 229, 234).

- [252] D. A. WHITAKER et K. HAYES. “A Simple Algorithm for Despiking Raman Spectra”. In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 179 (août 2018), p. 82-84. DOI : 10.1016/j.chemolab.2018.06.009 (Cité en page 231).
- [253] N. C. PHD. *Removing Spikes from Raman Spectra with Anomaly Detection*. Medium. 13 avr. 2020 (Cité en page 231).
- [254] S. REISBERG. *Cours de Spectroscopie, IUT Paris Diderot*. (Cité en page 232).
- [255] C. LIU et al. “Quantification of Phosphorus Structures in CaO–SiO₂–P₂O₅ Glasses via Raman Spectroscopy”. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 557 (1^{er} avr. 2021), p. 120579. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120579 (Cité en page 232).
- [256] D. R. NEUVILLE. “Viscosity, Structure and Mixing in (Ca, Na) Silicate Melts”. In : *Chemical Geology. Physics, Chemistry and Rheology of Silicate Melts and Glasses* 229.1 (16 mai 2006), p. 28-41. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2006.01.008 (Cité en page 233).
- [257] T. F. COONEY et S. K. SHARMA. “Structure of Glasses in the Systems Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄, Mn₂SiO₄–Fe₂SiO₄, Mg₂SiO₄–CaMgSiO₄, and Mn₂SiO₄–CaMnSiO₄”. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 122.1 (juin 1990), p. 10-32. DOI : 10.1016/0022-3093(90)90220-G (Cité en page 236).
- [258] Sandip K. SUR et Thomas F. COONEY. “Electron Paramagnetic Resonance Study of Iron(III) and Manganese(II) in the Glassy and Crystalline Environments of Synthetic Fayalite and Tephroite”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 16.7 (sept. 1989). DOI : 10.1007/BF00223319 (Cité en page 236).
- [259] Q. WILLIAMS, P. McMILLAN et T. COONEY. “Vibrational Spectra of Olivine Composition Glasses: The Mg–Mn Join”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 16.4 (1989) (Cité en page 236).
- [260] J. D. MUSGRAVES, J. HU et L. CALVEZ, éd. *Springer Handbook of Glass*. Springer Handbooks. Cham : Springer International Publishing, 2019. ISBN : 978-3-319-93726-7 978-3-319-93728-1. DOI : 10.1007/978-3-319-93728-1 (Cité en page 236).
- [261] I. T. TODOROV et al. “DL_POLY_3: New Dimensions in Molecular Dynamics Simulations via Massive Parallelism”. In : *Journal of Materials Chemistry* 16.20 (2006), p. 1911-1918. DOI : 10.1039/B517931A (Cité en page 236).
- [262] A. PEDONE et al. “A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses”. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.24 (1^{er} juin 2006), p. 11780-11795. DOI : 10.1021/jp0611018 (Cité en page 236).
- [263] S. ROUX, V. PETKOV et S. LE. “ISAACS—Interactive Structure Analysis of Amorphous and Crystalline Systems”. In : *J. Appl. Cryst. J. Appl. Cryst* 43 (1^{er} fév. 2010), p. 181-185. DOI : 10.1107/S0021889809051929 (Cité en page 237).
- [264] B. COCHAIN et al. “Determination of Iron Redox Ratio in Borosilicate Glasses and Melts from Raman Spectra”. In : (2008) (Cité en page 241).
- [265] C. LE LOSQ et al. “Determination of the Oxidation State of Iron in Mid-Ocean Ridge Basalt Glasses by Raman Spectroscopy”. In : *American Mineralogist* 104.7 (1^{er} juill. 2019), p. 1032-1042. DOI : 10.2138/am-2019-6887 (Cité en page 241).
- [266] A.-M. WELSCH, J. L. KNIPPING et H. BEHRENS. “Fe-Oxidation State in Alkali-Trisilicate Glasses - A Raman Spectroscopic Study”. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 471 (sept. 2017), p. 28-38. DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.033 (Cité en page 241).
- [267] D. TUSCHEL. “Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes”. In : () (Cité en page 242).

- [268] D. TUSCHEL. "Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part II: Application of Polarization". In : *Spectroscopy* 29 (1^{er} mars 2014), p. 14 (Cité en page 242).
- [269] E. I. SOLOMON et A. B. P. LEVER, éd. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy: Methodology*. Volume I edition. Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 17 fév. 2006. 752 p. ISBN : 978-0-471-97124-5 (Cité en page 242).
- [270] G. CALAS. "Electron Paramagnetic Resonance". In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 18.1 (1^{er} jan. 1988), p. 513-571 (Cité en pages 245, 249).
- [271] A. ABRAGAM et B. BLEANEY. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Repr. The International Series of Monographs on Physics. Oxford : Oxford Univ. Press, 2013. 911 p. ISBN : 978-0-19-965152-8 (Cité en page 245).
- [272] G. R. EATON et al. *Quantitative EPR*. Vienna : Springer Vienna, 2010. ISBN : 978-3-211-92947-6 978-3-211-92948-3. DOI : 10.1007/978-3-211-92948-3 (Cité en pages 245, 249).
- [273] *Spin Hamiltonian*. URL : <https://easyspin.org/easyspin/documentation/hamiltonian.html> (visité le 17/09/2023) (Cité en page 246).
- [274] S. STOLL et A. SCHWEIGER. "EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR". In : *Journal of Magnetic Resonance* 178.1 (jan. 2006), p. 42-55. DOI : 10.1016/j.jmr.2005.08.013 (Cité en page 248).
- [275] S. STOLL. "CW-EPR Spectral Simulations". In : *Methods in Enzymology*. T. 563. Elsevier, 2015, p. 121-142. ISBN : 978-0-12-802834-6. DOI : 10.1016/bs.mie.2015.06.003 (Cité en page 248).
- [276] D. LE CORNEC. "Étude de La Structure Des Laitiers Vitrifiés de Hauts-Fourneaux et de Leur Réactivité à l'eau En Milieu Basique". These de doctorat. Sorbonne université, 18 déc. 2019 (Cité en page 249).
- [277] R. S. D. BIASI. "Influence of Iron Concentration and Particle Size on the ESR Line-width of Al₂O₃: Fe³⁺ Powders". In : () (Cité en page 250).
- [278] J. KLIAVA et J. PURANS. "Simulation of EPR Spectra of Mn²⁺ in Glasses". In : *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 40.1 (juill. 1980), p. 33-45. DOI : 10.1016/0022-2364(80)90227-9 (Cité en page 251).
- [279] V. ČERNÝ, B. PETROVÁ et M. FRUMAR. "EPR Spectra of Mn²⁺ Doped CdX₂PbY₂KI (X, Y = Cl, Br) Glasses". In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 125.1 (1^{er} nov. 1990), p. 17-24. DOI : 10.1016/0022-3093(90)90318-G (Cité en page 251).
- [280] J. W. H. SCHREURS. "Low Field Hyperfine Structure in the EPR Spectra of Mn²⁺ Containing Glasses". In : *The Journal of Chemical Physics* 69.5 (1^{er} sept. 1978), p. 2151-2156. DOI : 10.1063/1.436815 (Cité en page 251).

ANNEXES

Annexe A

Le verre : vers une définition ?

Plusieurs auteurs essaient de donner une définition de ce qu'est l'état vitreux, et donc de ce que sont les verres. Ces définitions ne font pas toujours consensus et régulièrement des articles tentent de résoudre ce débat en apportant des éléments nouveaux, ou invalides de précédentes discussions.

Reinhard Conradt [211] dans *The handbook of glass* nous en donne deux définitions.

La première adaptée des définitions classiques en science des matériaux, qui se place d'un point de vue microstructural, est la suivante : « Les verres sont des solides denses (non-fractal), isotropes, homogènes et non cristallins caractérisés par l'absence de limite de phase interne¹ ». Ce qui reprend la définition couramment admise d'un verre qui se définit comme **un solide non cristallin**, le problème est que certains composés s'y retrouvent sans être des verres (notamment les gels). Certains auteurs rajoutent le fait que la composition d'un verre est minérale (ou inorganique), mais cela exclut les verres organiques tels que les polymères[212], les verres de sucres [213]...

La seconde définition rapportée par Conradt, issue des travaux de Haase puis de Scholze[214], se place d'un point de vue thermodynamique : « Les verres sont des liquides surfondus figés ». Ainsi un verre est défini par le figeage d'un liquide en surfusion (liquide dont la température est inférieure à la température de cristallisation, donc instable thermodynamiquement, on parle de **métastabilité**), cela implique une transition entre l'état surfondu, qui peut cristalliser, et l'état de verre où les atomes sont figés. On appelle cela **la transition vitreuse**, qui correspond au moment où la viscosité du liquide surfondu devient telle que le mélange se solidifie et retrouve des propriétés proches de celles du cristal (capacité thermique, expansion thermique, modules élastiques...) sans que cela implique une transition de phase ou une discontinuité dans les paramètres considérés.

1. En langue originale : *Glasses are dense (nonfractal) isotropic and homogeneous noncrystalline solids characterized by the absence of any internal phase boundaries.*

Cela rejoint une autre définition, celle donnée par Zarzycki[215] : « *Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse* ». Pour cet auteur c'est le critère de stabilité interne qui est important, l'état vitreux est **un état hors équilibre**².

Pour ces différents auteurs, c'est bien cette transition vitreuse qui fait des systèmes vitreux une sous-catégorie particulière des systèmes amorphes. Ces derniers se définissant simplement par leur absence d'ordre à longue distance (donc leur non-cristallinité).

Contrairement à une transition de phase, cette transition vitreuse n'a pas lieu à une température définie. Bien que couramment employé, le terme de température de transition vitreuse est impropre. Il est plus exact de parler de domaine de température de transition vitreuse, l'histoire thermique du verre (vitesse de refroidissement...) à une influence sur la température de transition vitreuse.

C'est cette définition du verre que nous retiendrons. Cependant, Zanotto et Mauro [217] dans un article de 2017 proposent une nouvelle définition de l'état vitreux comme un état dont la finalité est la cristallisation. Cela est critiqué par Schmelzer et Tropin [218] ainsi que par Popov[219]. Plus récemment Guiselin et al.[220] discutent de l'état vitreux comme d'un état de la matière à part entière, sur la base de calculs numériques.

La définition stricte d'un verre est donc encore sujette à débat.

2. Cela ne présume aucunement de la faisabilité du procédé, en effet certain verre sont plus durs à cristalliser qu'à vitrifier, c'est notamment le cas de B_2O_3 pur[216])

Annexe B

Critique d'authenticité du panneau de la Transfiguration

La critique d'authenticité reproduite ici est celle réalisée par Karine Boulanger et Sylvie Balcon-Berry [1].

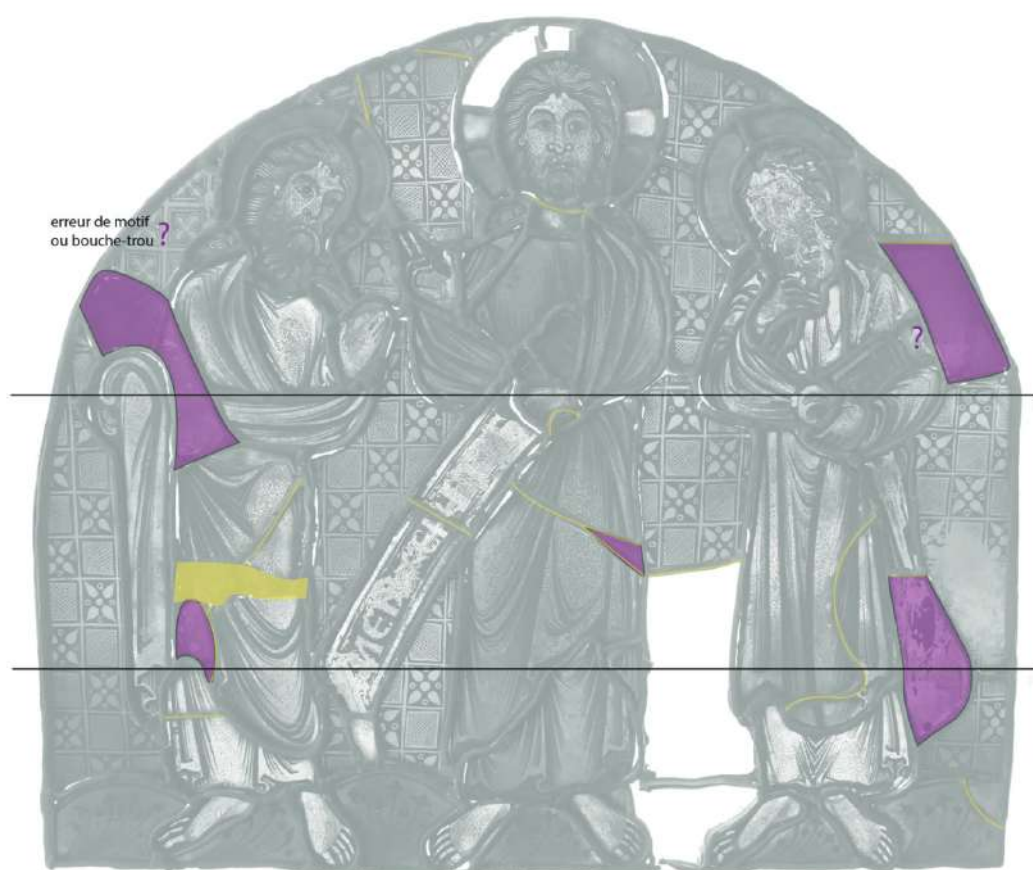


FIGURE B.1 Critique d'authenticité du panneau de la Transfiguration [1]. Les plombs de casse en jaune, pièces bouche-trous en violet. Les traits horizontaux indiquent l'emplacement supposé des vergettes.

Annexe C

Les espaces colorimétriques

Un spectre d'absorption permet donc d'expliquer la couleur d'un verre en identifiant les transitions électroniques (entre niveaux d ou par transfert de charge). Cependant cela ne nous permet pas de nommer la couleur qui résulte de cette absorption. Certaines légendes urbaines au sujet du nombre de mots qu'auraient les Esquimaux pour décrire le blanc de la neige¹ illustrent la nécessité d'avoir des outils quantifiables pour mesurer la couleur. C'est la tâche à laquelle s'est attelée la commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1913 (et qui est régulièrement mise à jour). Je ne présenterai dans ce paragraphe que les idées générales et les outils développés par la CIE qui me permettront de présenter des données colorimétriques.

Pour une introduction à la méthode de calcul des coordonnées colorimétriques et les différents espaces associés, le chapitre introductif de la thèse de Natan Capobianco est très instructif [12, Chap. 1]. Pour plus de détails, les ouvrages spécialisés suivants pourront être consultés [222][223]. Dans ce manuscrit toutes les données de colorimétries présentées auront été calculées et tracées sur la base du module *Colour*[224], implémenté en python et qui permet moult opérations colorimétriques.

Trois facteurs vont influencer la perception colorée, chacun de ces facteurs va se modéliser avec un ou plusieurs paramètre(s) dans le calcul des coordonnées colorimétriques :

- **la source lumineuse** (voir [12, p. 15] pour un exemple). Cette dernière est modélisée par une distribution spectrale ($S(\lambda)$). À chaque type d'éclairage est associé une distribution spectrale définissant un illuminant. Par exemple, l'illuminant D_{65} correspond à la distribution spectrale du soleil à midi.
- **l'observateur**. La vision humaine étant trichromatique, la CIE définit 3 fonctions de réponse $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}(\lambda)$ pour un observateur standard (noté observateur standard 2°²).

1. Cette anecdote, initialement utilisée pour illustrer un concept linguistique (l'hypothèse de Sapir-Whorf, aujourd'hui sujette à controverse) a depuis été déformée et amplifiée. La formulation originale faisait mention de 4 mots différents pour la neige, régulièrement déformée en 50 mots différents[221]

2. Ces fonctions sont ajustées sur la vision fovéale de la rétine, là où sont concentrés les cônes, la vision périphérique étant surtout sensible à la luminosité, car majoritairement composée de bâtonnet.

- **l'objet coloré** qui transmet ou réfléchit différemment les longueurs d'onde. C'est la mesure de transmittance (resp. réflectance) $T(\lambda)$ (resp. $R(\lambda)$).

Ces différents paramètres permettent de calculer un tristimulus XYZ tels que $A = X, Y$ ou Z , et $\bar{a} = \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$:

$$A = \int_{380}^{750} S(\lambda)T(\lambda)\bar{a}(\lambda) d\lambda \quad (C.1)$$



Comme ces intégrales sont évaluées numériquement, il est important de savoir le pas d'intégration utilisé en nm pour les calculer. La CIE donne des tables de calcul pour des pas de 20nm, 10nm, 5nm et 1nm. Les calculs présentés ici donneront les coordonnées colorimétriques avec un pas de 1nm.

Ainsi la couleur se définira toujours par une variation de ces paramètres et formera un espace vectoriel. Ces valeurs XYZ ne sont pas très parlantes. En les exprimant sous la forme :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (C.2)$$

Il est possible de définir un premier espace colorimétrique appelé espace CIE 1931. En remarquant qu' Y est relatif à la luminance, la CIE définit un diagramme de chromaticité³ en "fer à cheval", représenté en figure C.1.

Sur ce diagramme, la courbure extérieure correspond aux coordonnées chromatiques des lumières monochromatiques. La ligne à la base correspond à la ligne des pourpres, mélange de bleu et de rouge. Le point de coordonné (0.33, 0.33) indique la position de l'illuminant, prise pour référence correspondant donc au blanc de référence. L'écart par rapport à ce point traduit la **saturation** de la couleur, c'est-à-dire sa proximité avec la couleur monochromatique de même teinte. L'angle formé entre le point blanc et le bord du diagramme donne la **teinte** de la couleur. En prolongeant la droite entre le point de mesure et le centre du diagramme, l'interception avec le bord du diagramme correspond à la longueur d'onde dominante, c'est une autre manière de définir la teinte dans les diagrammes chromatiques. Les ellipses correspondent aux zones du diagramme où l'humain ne perçoit pas de différence entre les couleurs. Elles ont été déterminées par MacAdam expérimentalement en demandant à des cobayes de déterminer si des couleurs proches étaient différentes ou non.

Ce diagramme est très pratique, car il permet de représenter en deux dimensions des variations colorées, mais présente deux limites majeures :

1. il ne présente pas la luminance, ainsi un bleu foncé lié à une faible luminosité ne sera pas distinguable d'un bleu clair de même chromaticité.
2. si ce diagramme est une combinaison linéaire du tristimulus X, Y, Z , il traduit mal la perception des couleurs par l'homme. Cela se remarque via la taille différente des

3. L'adjectif chromaticité indique qu'on ne prend pas en compte la luminance

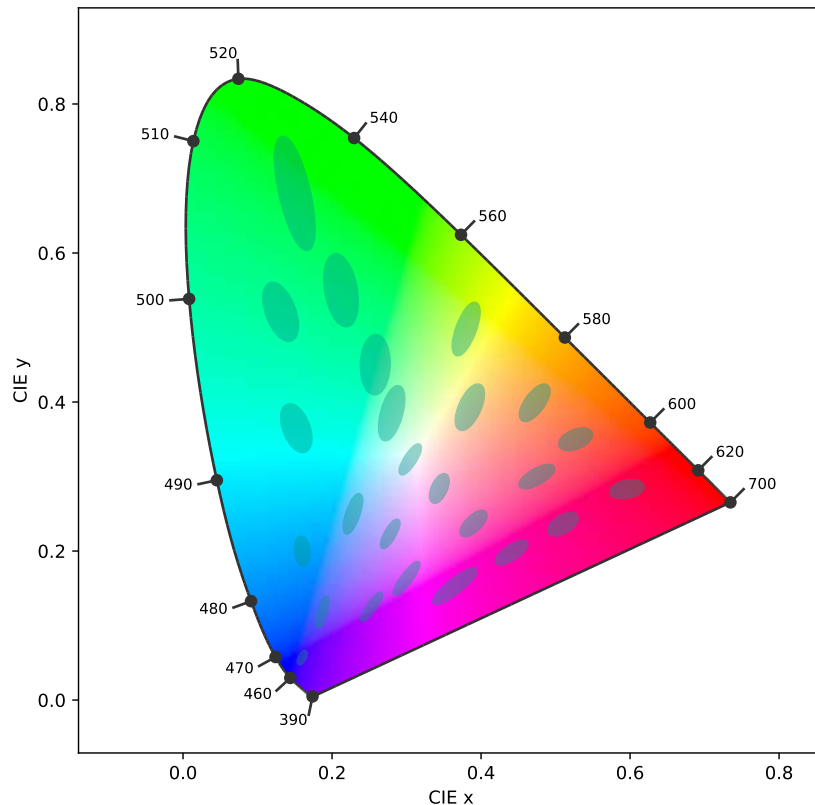


FIGURE C.1 Diagramme de chromaticité CIE 1931 pour un observateur standard 2°, les ellipses correspondent aux coordonnées colorimétriques indistinguables d'après MacAdam (observateur PGN)[225] et sont grossi 10 fois.

ellipses, les distances euclidiennes entre couleurs ne sont pas directement reliées à leur perception chez l'homme.

Bien que d'autres diagrammes de chromaticité ont été proposés pour prendre en compte de manière plus fidèle la perception humaine des couleurs, c'est le diagramme CIE 1931 qui est couramment utilisé.

Pour prendre en compte la luminosité et retranscrire la perception des couleurs, un autre espace a été défini, l'espace $L^*a^*b^*$ CIE 1976 (abrégié en CIELAB). Le calcul des ces différents paramètres ne s'expriment plus comme une combinaison linéaire de X,Y,Z, l'espace est représenté en figure C.2. La direction suivant a^* indique un changement du vert au pourpre, un changement de b^* traduit un changement du bleu au jaune. Une coupe à L constant correspond à un espace à deux dimensions dans lequel on retrouve la saturation (écart par rapport au centre) ainsi que la teinte (angle dans le plan)⁴.

4. Cela revient à exprimer les coordonnées sous forme cylindrique en coordonnées polaires, l'espace ainsi formé est nommé CIEHLC

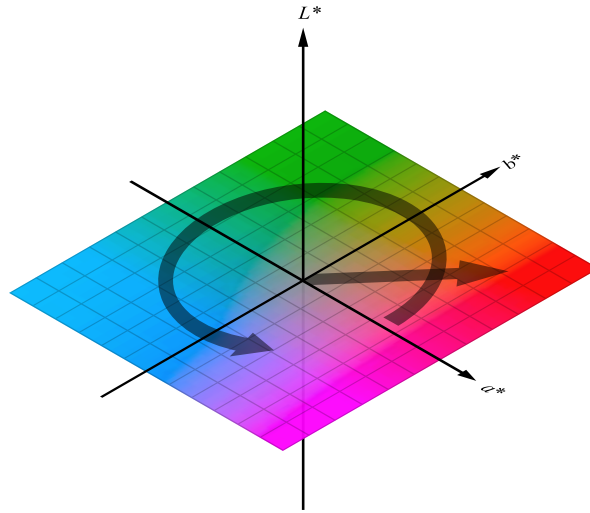


FIGURE C.2 Diagramme de chromaticité CIELAB, la flèche courbe représente la teinte, la flèche droite la saturation. Adapté de [226][227]

Dans cet espace est défini l'écart entre deux couleurs, qui s'exprime comme la distance euclidienne à 3 dimensions⁵ : $\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$. Un ΔE^* inférieur à 4 est difficilement perceptible par une personne non entraînée, inférieure à 2 l'écart de couleur est imperceptible. La formule $\Delta E_{chroma} = \sqrt{(a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ sera aussi utilisée dans certain cas pour ne pas tenir compte des variations de luminosité.

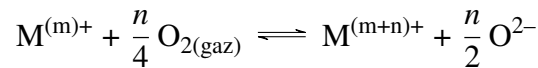
5. En toute rigueur le ΔE ainsi calculé correspond à celui introduit en 1976, d'autres formules ont depuis vu le jour pour mieux tenir compte de la non-uniformité de la perception colorée[228]. Cependant elles sont moins intuitives et ne seront pas utilisées pour calculer les écarts de couleur assez restreint de ce travail

Annexe D

Équilibre d'oxydoréduction dans les verres

D.1 Notion de thermodynamique

En considérant un ion métallique d'une valence m en équilibre avec sa valence $m+n$ selon la réaction suivante [229, eq. 1][230] :



La constante d'équilibre de la réaction s'écrit alors :

$$K_T = \frac{a(M^{(n+m)+})}{a(M^{m+})} \cdot \frac{a(O^{2-})^{n/2}}{a(O_2)^{n/4}} \quad (D.1)$$

Où $a(X)$ représente l'activité de l'espèce X . Dans le cas du dioxygène gazeux $a(O_2) = f_{O_2}$ où f est la fugacité en dioxygène. Dans l'approximation d'un gaz parfait, la fugacité est égale à la pression partielle de dioxygène p_{O_2} (ce qui est une approximation forte)¹.

Pour les espèces X en solution $a(x) = \gamma_x * [x]$ ou $[x]$ est la concentration de l'espèce i et γ_x le coefficient d'activité, traduisant les interactions de l'espèce avec le milieu. En chimie des solutions, pour une espèce diluée il est généralement considéré $\gamma_x = 1$.

Ainsi avec ces simplifications, nous trouvons :

$$K_T = \frac{[M^{(n+m)+}]}{[M^{m+}]} \frac{1}{P_{O_2}^{n/4}} \cdot a(O^{2-})^{n/2} \frac{\gamma(M^{(n+m)+})}{\gamma(M^{m+})} = K'_T * a(O^{2-})^{n/2} \frac{\gamma(M^{(n+m)+})}{\gamma(M^{m+})} \quad (D.2)$$

1. En considérant des solides purs, dont l'activité vaut alors 1, et en approximant la capacité calorifique comme constante en fonction de la température, ces considérations permettent de déterminer les digrammes d'Elingham, bien connus dans la corrosion sèche des métaux[231]. Cependant, ces derniers ne sont pas applicables au verre, notamment car l'activité des espèces ne vaut pas 1. Néanmoins Reid F. Copper [232] propose une correction du terme $\Delta_r G$ prenant en compte l'activité des différents oxydes dans le verre. Cela lui permet d'appliquer ces diagrammes aux verres en contact avec un bain d'étain fondu.

À l'équilibre de la réaction :

$$\Delta_r G_T^0 = -R.T. \ln K_T \quad (\text{D.3})$$

Si le terme $a(\text{O}^{2-})^{n/2} \frac{\gamma(\text{M}^{(n+m)+})}{\gamma(\text{M}^{m+})}$ est constant alors :

$$\Delta_r G_T^0 = -R.T. \ln K'_T \quad (\text{D.4})$$

Il est aussi possible de retrouver la vision électrochimique (obtenue via la formule de Nernst) où la tension d'équilibre E_0 du couple redox vaut :

$$E_0(T) = -\frac{\Delta_r G_T^0}{nF} \quad (\text{D.5})$$

Où F est la constante de Faraday et n le nombre d'électron transféré.

Notons qu'en augmentant la température, la réaction est décalée vers la droite, c'est-à-dire vers la réduction du métal et la formation de dioxygène gazeux, [233], en accord avec le principe de Le Chatelier.

D.2 Limitation dans les verres

La difficulté d'appliquer ce formalisme aux verres est liée à plusieurs facteurs :

- Dans les verres, les éléments M^{n+} ne sont pas "libres", ils forment des complexes avec l'oxygène [234, p. 59]. En toute rigueur il faudrait noter $\text{M}(\text{N})\text{O}_x$ [235] le complexe correspondant pour expliciter le rôle des ligands. On comprend alors que l'activité du complexe est fonction de sa géométrie et de sa fonction dans le réseau silicaté. Le fer divalent en position de modificateur a peu de raison d'avoir la même activité que le fer trivalent tétraédrique qui prend place dans le réseau.
- L'impossibilité de déterminer aisément l'activité des ions O^{2-} , qui dépend de la composition du verre et de sa polymérisation [234, p. 61]. Néanmoins l'approche empirique de John A. Duffy de basicité optique (considérant les éléments dans les verres comme des bases et acides de Lewis) permet de discuter des effets de composition sur la capacité de la matrice à échanger des oxygènes[158] : **quand la basicité augmente le métal tend à être plus oxydé**. Roberto Morreti[235] a appliqué cette approche et l'a enrichi de la notion de structons (notion approchable à celle des espèces Q^n). En l'état actuel des connaissances, ce paramètre reste complexe à modéliser.

D.3 Détermination des équilibres redox dans la littérature

Deux approches sont principalement utilisées pour la détermination des équilibres d'oxydo-réduction. Une approche électrochimique (voir par exemple [233]) qui a permis de déterminer les potentiels de nombreux couples redox dans des matrices silicatés.

Une approche thermodynamique, qui a permis à H.D Schreiber de proposer un diagramme (figure D.1, [236]) liant le rapport des espèces oxydées et réduites en fonction de la pression partielle d'oxygène pour un borosilicate à 1150°C. Les verres sont chauffés plusieurs heures pour équilibrer la fugacité en dioxygène dans l'atmosphère et dans le verre, ce qui est rarement le cas des verres industriels ou fabriqués en laboratoire. Dans le cas général, c'est la p_{O_2} dans le verre et non celle de l'atmosphère qui doit être prise en compte².

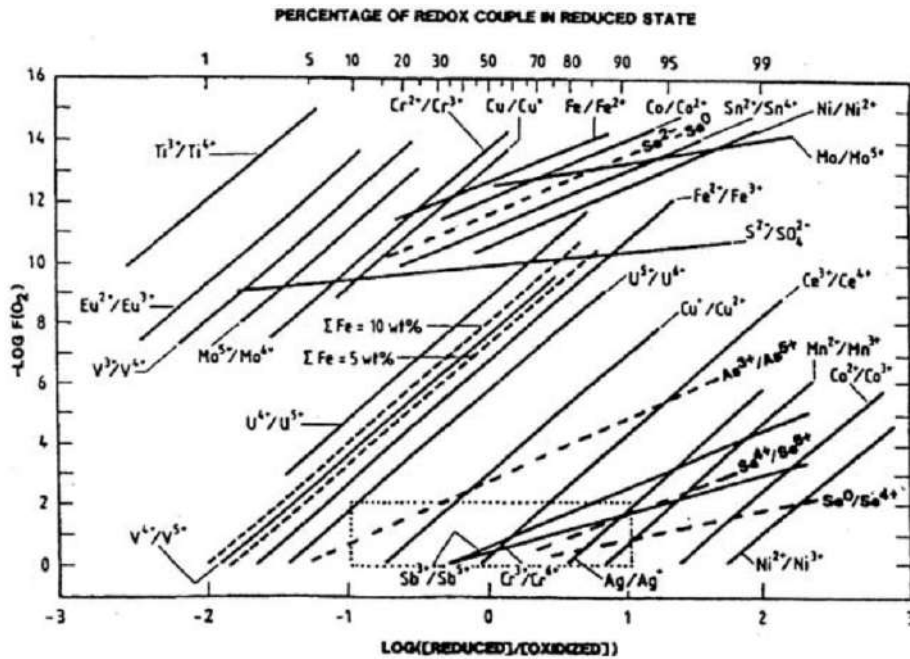


FIGURE D.1 Équilibre redox d'un borosilicate à 1150°C en fonction de la pression partielle d'oxygène, d'après [236], reproduit de [229]

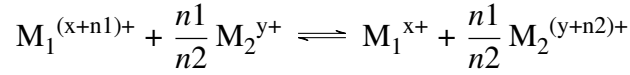
Schreiber et al. utilisent plusieurs méthodes pour calculer le redox en fonction des éléments [237]. Malheureusement la méthode décrivant le dosage du manganèse n'est pas aisément trouvable. Il semblerait que le redox du manganèse soit déterminé par son équilibre stœchiométrique avec l'uranium (ce qui impliquerait que $\gamma(Mn^x) = \gamma(U^y)$).

Ces approches ne permettent pas de prédire l'équilibre entre différents éléments multivalents au sein du verre. **Il semble que le redox d'un élément multivalent à haute température ne soit pas influencé par les autres éléments multivalents** [236][234, p. 48, et références

2. Il est d'ailleurs possible de déterminer la fugacité d'oxygène dans le verre par électrochimie [233, sec. 3]

citées]. L'équilibre entre la forme réduite et oxydée suit alors l'équation D.1 et dépend de la basicité du verre et de la pression partielle d'oxygène.

Lors de la trempe, les couples redox éléments multivalents réagissent entre eux selon l'équation [234, p. 48] :



Où M1 et M2 sont les métaux de transition, n1 et n2 les électrons échangés lors de la réaction.

Avec la constante d'équilibre suivante :

$$K_{interaction} = \frac{a(M_1^{x+}) \cdot a(M_2^{(y+n_2)+})^{n_1/n_2}}{a(M_1^{(x+n_1)+}) \cdot a(M_2^{y+})^{n_1/n_2}} \quad (D.6)$$

Les activités des espèces ioniques dans les verres n'ont pas de raison d'être identiques à celles des espèces dans le liquide chaud.

Ces évolutions d'équilibre d'oxydoréduction lors de la trempe ont été montrés pour le couple fer/cérium [234, p. 265] mais aussi pour le couple fer/chrome [238].

Il est possible de comprendre ce résultat de manière statistique. A haute température, les oxygènes (sous la forme de l'ion O^{2-}) sont mobiles et en large excès par rapport aux ions multivalents. En **en l'absence** de clustering ou de séparation de phase, les métaux de transitions (Fe, Mn, ...) vont échanger préférentiellement des électrons avec ces oxygènes environnants très mobiles, plutôt qu'avec d'autres éléments multivalents.

Lors de la trempe, l'activité des ions oxygène s'effondre car ils n'ont plus de mobilité. Étant moins disponibles, le seul moyen pour les éléments multivalent de changer d'équilibre redox est alors d'échanger un électron avec les autres éléments multivalents.

Annexe E

Spectroscopie Raman appliquée aux verres du patrimoine

E.1 Espèces Q^n et spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est sensible aux espèces Q^n , où n représente le nombre d'oxygène pontant (reliant deux Si) autour de l'atome de silice considéré. Les siliciums dont l'environnement est identique à la silice vitreuse sont entourés de 4 oxygènes pontant et seront donc notés Q^4 . Dans une structure entièrement dépolymérisée ils seront notés Q^0 , c'est par exemple l'unité structurale des nésosilicates tels que la téphroïte.

Ces espèces Q^n sont observables par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)[239, 240] et par spectroscopie vibrationnelle, notamment la spectroscopie Raman[6]. L'effet dépolymérisant, et donc l'apparition d'espèces à plus faibles connectivités, est visible sur la figure E.1. La présence de ces modificateurs implique un **changement de l'ordre à courte distance** du silicium par rapport au verre de silice, avec l'apparition d'espèces Q^{n-1} .

Comme pour les oxydes alcalins, les oxydes d'alcalino-terreux vont avoir un effet dépolymérisant pour le réseau de silice.

Il existe un équilibre entre les différentes espèces Q^n via la réaction de dismutation [240][6] :



Cet équilibre est influencé par la température[241] et la force de champ ionique ($\frac{Z}{r^2}$, avec Z la charge et r le rayon ionique). Les alcalino-terreux ayant une charge formelle plus forte que les alcalins, la force de champ ionique est plus forte et décale l'équilibre vers la droite[240].

1. Il est aussi intéressant de considérer l'ordre local autour des modificateurs, notamment leur coordinence, via l'application des règles de Pauling. Nécessairement cette coordinence doit être supérieure à 5 pour ne pas être formateur de réseaux

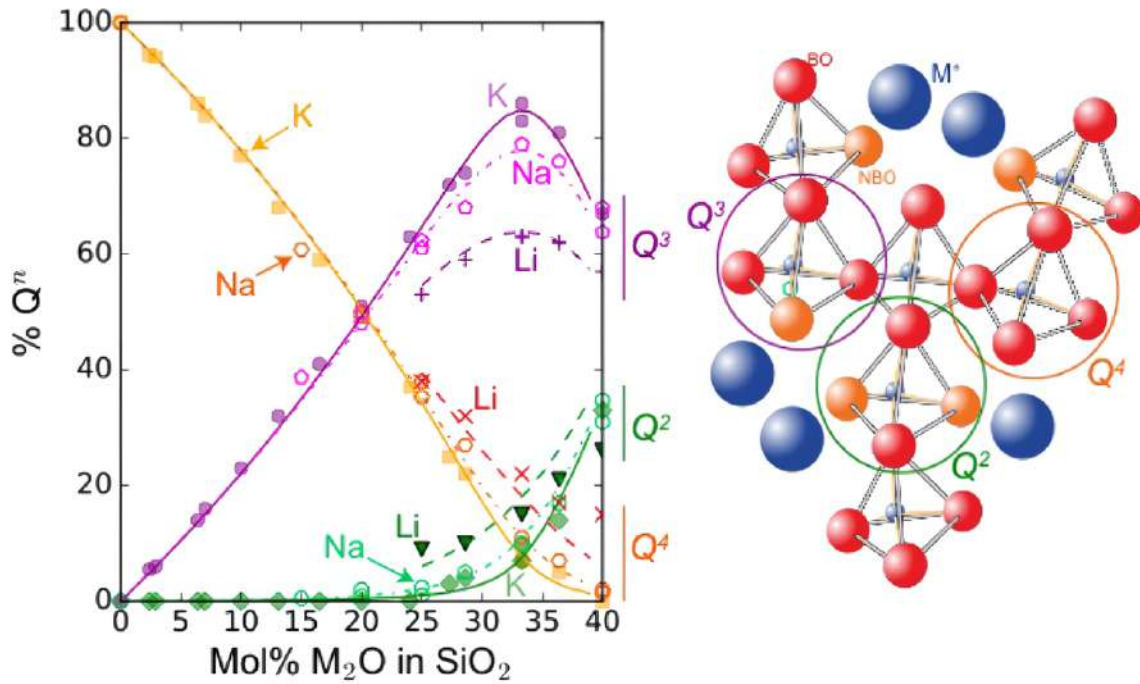


FIGURE E.1 Gauche : Évolution des espèces Q^n en fonction de la concentration en %mol des fondants. Droite : structure avec différente espèce Q^n , BO et NBO font référence aux oxygènes pontant (Bridging Oxygen) et non pontant (Non Bridging Oxygen), issu de [6, version HAL]

Ces cations (alcalin et alcalino-terreux) du fait de leurs actions de dépolymérisation sont appelés **modificateurs de réseaux** par opposition aux **formateurs de réseaux** qui constituent le réseau tridimensionnel, comme peut l'être le silicium².

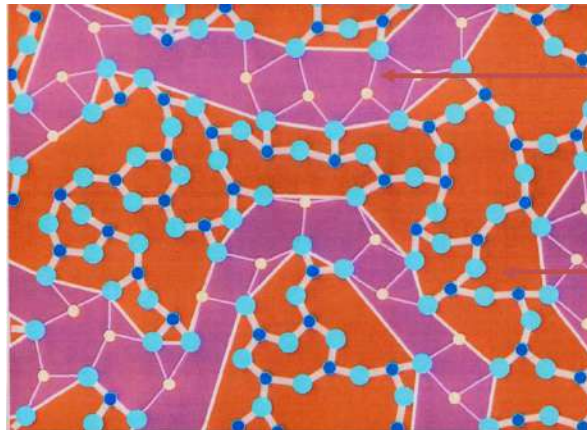


FIGURE E.2 Modèle 2D du réseau aléatoire modifié d'après Greaves, figure tirée de [242]. En rose les zones enrichies en modificateur, en orange les zones enrichies en formateur de réseau

2. Notons que certains oxydes sont appelés **oxydes intermédiaires**[242][215, Chap. 3]. En fonction de la composition du verre et de leur concentration, ils vont avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseaux. En général, quand ces oxydes ont le rôle de formateur de réseaux ils ne peuvent vitrifier seuls, c'est le cas de l'oxyde d'aluminium, mais qui peut participer aux réseaux vitreux des aluminosilicates (dans ce cas les alcalins n'ont pas uniquement le rôle de fondant, car ils peuvent compenser la charge de l'aluminium en position de formateur, mais cela sort du champ de notre étude).

La vision d'un mélange homogène de Zachariasen³ est principalement utilisée pour comprendre la structure des verres à multiples oxydes, mais des incohérences avec des résultats expérimentaux demeurent. Plusieurs autres modèles ont donc été proposés afin de pallier à ce problème. Le modèle de Greaves[243] proposé en 1986 s'imposera en se basant sur des résultats d'EXAFS⁴.

Dans ce modèle, les modificateurs de réseaux vont avoir tendance à se regrouper pour former des **chemins percolants** (voir fig. E.2) qui traversent des zones enrichies en fondants.

La spectroscopie Raman est une méthode permettant de déterminer des vibrations de liaisons atomiques ou des phénomènes phononiques. Elle se base sur la variation de polarisabilité de la liaison chimique lors de l'interaction lumière-matière[244, p. 89].

Pour être détecté par spectroscopie Raman (ie., que la vibration soit active en Raman), il est nécessaire que la vibration change la polarisabilité de la molécule (ou du complexe moléculaire) étudié. Les modes de vibration actifs et inactifs peuvent être prédits à l'aide de la théorie des groupes. Les modes de vibration du tétraèdre de silice sont présentés en figure E.3.

Il est possible de classer les vibrations du verre observées en spectroscopie Raman en deux groupes, appelés massifs (voir [244] et référence citée à l'intérieur).

D'une part, à faible énergie, entre 400 cm^{-1} - 700 cm^{-1} . Il correspond à des vibrations de déformation (bending) des structures d'anneaux du verre et est dénommé massif de déformation angulaire. Celui-ci est complexe à interpréter.

D'autre part, entre 800 et 1300 cm^{-1} , les vibrations d'élongation (stretching), modes A_1 et T_{2s} apparaissent dans un massif d'élongation. Les vibrations d'espèce Q^n , qui sont distinguables, correspondent aux modes A_1 . L'énergie des modes T_{2s} varient peu en fonction des espèces Q^n , ils seront regroupés sous une même bande. Notons que le mode T_{2s} correspond aussi à un mode de déformation bien qu'il soit légèrement décaler du massif.

La position énergétique de ces différentes vibrations est représentée schématiquement sur la figure E.4.

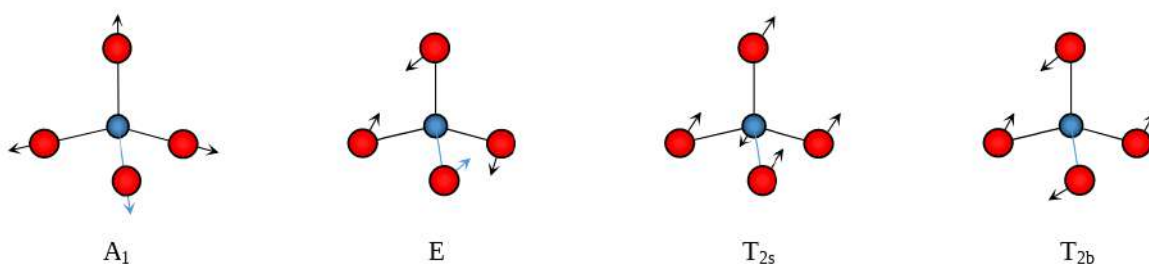


FIGURE E.3 Vibrations du tétraèdre de silice actives en Raman. Reproduit de [245]

3. Du réseau aléatoire continu, Continuous Random Network (CNR) où les modificateurs s'insèrent dans les espaces libres du réseau silicaté

4. L'EXAFS est une technique qui permet une mesure de l'ordre à courte et moyenne distance par diffusion des rayons X.

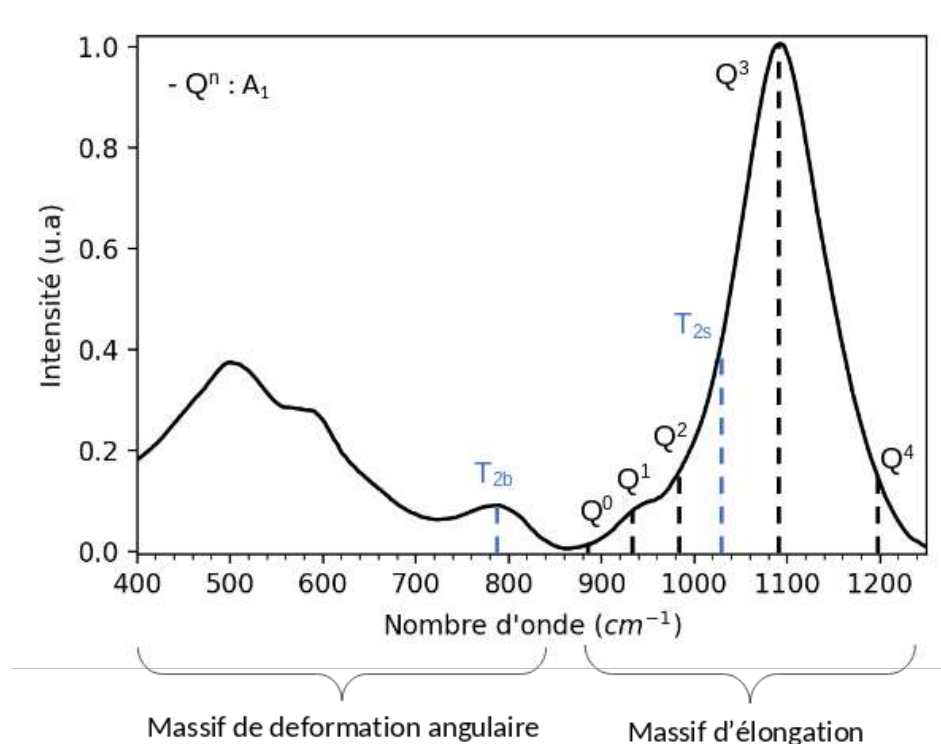


FIGURE E.4 Exemple de spectre Raman d'un verre sodo-calcique avec attribution des espèces Q^n , les intervalles sont donnés à titre indicatif et sont issus des références [246] et [244]. Reproduit de [245]

E.2 Verres modèles pour la spectroscopie Raman des verres historiques

De précédentes études en spectroscopie Raman, notamment celles de Colomban [43], de Tournié [10], de Baert [247] ou de Chopinet⁵ [248], ont été réalisées sur des vitraux médiévaux et proposent une classification des verres sodiques, calciques (aussi appelé HLLA) ou potassiques [47]. Tous les auteurs ne s'accordent pas sur la manière de les classer, certains préférant la notation des verres potassiques type I (équivalent calcique), II (intermédiaire), III (équivalent potassique) développée par Brill et Pongracz [249] sur des verres de Soissons.

Cependant, ces analyses discutent rarement du rôle des éléments présents en faibles concentrations, mais dont l'effet peut être très important sur le signal Raman. Notamment, la présence de P_2O_5 et MgO , qui proviennent des cendres de bois pour les compositions potassiques (voir sec. 2.3). De plus, les compositions calciques françaises semblent contenir plus de phosphore que celles belges ou allemandes [12, p. 87]. De Ferri et al. [250] rajoutent bien du phosphore dans leur étude de l'altération par spectroscopie Raman, mais ne comparent pas leurs résultats avec des verres de référence sans P_2O_5 .

Une méthode de discrimination intéressante est celle proposée par Colomban et al. [251]. En calculant l'indice de polymérisation I_p , qui est le rapport entre les aires du massif de

5. qui porte de manière plus globale sur les verres archéologiques

déformation angulaire et de celui d'élongation, et en le traçant en fonction de la position du maximum du massif d'élongations. Ils sont alors capables de discriminer des verres en fonction de leur composition (figure E.5). Mais ils ne s'intéressent pas à proprement parler à la différence entre les vitraux calciques et potassiques. Le groupe CaO, présent sur la figure correspond principalement à des glaçures de porcelaine à forte teneur en silice.

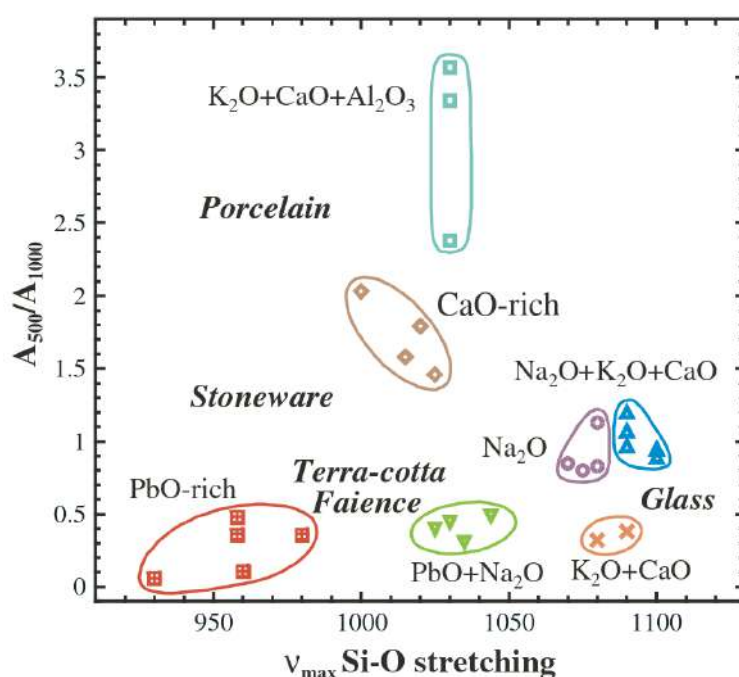


FIGURE E.5 Classification des verres patrimoniaux en fonction de l'indice de polymérisation (rapport entre l'aire du massif de déformation centré à 500 cm^{-1} et l'aire du massif d'élongation centré à $1\,000 \text{ cm}^{-1}$) et de la position du maximum du massif d'élongations, reproduit de [251]

Une étude a donc été réalisée dans le but d'investiguer les effets de la composition sur les spectres Raman et d'en trouver des paramètres de discrimination simples qu'il sera ensuite possible d'utiliser sur les verres patrimoniaux.

E.2.1 Méthodologie

Les résultats présentés ici ont été obtenus lors du stage de M2 de Cécile Bretonnet (février - juillet 2023). C'est notamment elle qui a réalisé les synthèses, mesuré les spectres Raman et les compositions chimiques. Cette étude a profité de l'aide d'Adrien Donatini pour la mise au point méthodologique, ainsi que pour l'interprétation des résultats.

Nous avons choisi de réaliser la synthèse de verres modèles dont la composition est celle de verres potassiques médiévaux simplifiés, pour étudier les paramètres suivants :

1. l'influence de la teneur en calcium et en potassium.
2. le rôle du phosphore.
3. le rôle du magnésium.

Nous avons travaillé avec un pourcentage molaire de formateur de réseaux $[\text{SiO}_2] + [\text{P}_2\text{O}_5]$ **fixe**, de 60%, et un pourcentage d'oxyde alcalin + alcalino-terreux **fixe**, de 40%. Pour évaluer l'influence des oxydes de calcium et de potassium, les compositions de la forme $0.6 \text{SiO}_2 - x\text{K}_2\text{O} - (0.4 - x)\text{CaO}$ ont été réalisées. Les compositions molaires nominales sont données dans le tableau E.1. Le pôle calcique pur n'a pas pu être synthétisé du fait de la cristallisation observée dans les verres binaires $\text{SiO}_2\text{--CaO}$.

Nom	SiO_2	K_2O	CaO	x	Rapport molaire $r = [\text{K}_2\text{O}]/[\text{CaO}]$	Rapport massique $r' = [\text{K}_2\text{O}]/[\text{CaO}]$
SCaK-0.03	60,00	3,48	36,52	0,03	0,10	0,16
SCaK-0.09	60,00	9,18	30,82	0,09	0,30	0,50
SCaK-0.15	60,00	15,00	25,00	0,15	0,60	1,01
SCaK-0.20	60,00	20,00	20,00	0,20	1,00	1,68
SCaK-0.36	60,00	36,36	3,64	0,36	10,00	16,80
SCaK-0.40	60,00	40,00	0,00	0,40	∞	∞

TABLERAU E.1 Composition molaire nominale de la série $0.6 \text{SiO}_2 - x\text{K}_2\text{O} - (0.4 - x)\text{CaO}$

Pour évaluer l'influence des oxydes de phosphore et de magnésium, nous nous basons sur la composition du verre SCaK-0.15. Nous synthétisons ainsi des verres de la forme $(0.60 - y)\text{SiO}_2 - y\text{P}_2\text{O}_5 - 0.15 \text{K}_2\text{O} - (0.25 - z)\text{CaO} - z\text{MgO}$. Les compositions molaires nominales de ces verres sont données dans le tableau E.2.

Numéro	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO	y	z
SCaK-0.15	60,00	0,00	15,00	25,00	0,00	0,00	0,00
SCaKP2	58,00	2,00	15,00	25,00	0,00	0,02	0,00
SCaKP5	55,00	5,00	15,00	25,00	0,00	0,05	0,00
SCaKMg	60,00	0,00	15,00	20,00	5,00	0,00	0,05
SCaKPMg	55,00	5,00	15,00	20,00	5,00	0,05	0,05

TABLERAU E.2 Composition nominale de la série $(0.60 - y)\text{SiO}_2 - y\text{P}_2\text{O}_5 - 0.15 \text{K}_2\text{O} - (0.25 - z)\text{CaO} - z\text{MgO}$

Les verres sont préparés à partir d'oxydes et de carbonates de haute pureté, decarbonatés 8h à 850°C et fondus 2h à 1500°C dans un creuset de platine. Le mélange est broyé puis refondu à 1500°C durant 2h pour obtenir un verre homogène. Le P_2O_5 est introduit sous la forme $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Les compositions des verres sont obtenues par microsonde de Castaing et sont présentées en annexe K.4. La composition du verre SCaK-0.40 n'a pas pu être mesurée, car il s'est hydraté et a formé un gel. Pour les mêmes raisons, le verre SCaK-0.36 ne boucle pas à 100% et sa composition ne sera pas prise en compte.

Pour les verres contenant du phosphore, on mesure entre 1 et 1,5 %mol de P_2O_5 (contre 2 et 5 %mol nominal, tab. E.3). Autrement, la composition des verres déterminée par microsonde est en bon accord avec celle attendue. L'écart de composition pour le phosphore

peut-être attribué à la volatilisation du phosphore après décomposition du précurseur durant la décarbonatation. Pour de prochaines synthèses, il faudrait soit ajouter le précurseur après cette étape, soit trouver un précurseur plus stable.

E.2.2 Effet du rapport $[K_2O]/[CaO]$

Le signal Raman sur les verres SCaK-0.36 et SCaK-0.40 est obtenu avant leur hydratation. Leur surface est polie pour retirer l'hydratation de surface. Les données sont ensuite traitées pour retirer les rayonnements cosmiques avec la méthode présentée par Whitaker et Hayes [252] et qui a été implémentée en python[253]. Une ligne de base est extraite via la méthode de rubber-band et les spectres sont normalisés de sorte que l'aire sous la courbe soit égale à 1. Ces spectres sont présentés en figure E.6 et ont été mesurés avec une excitation Raman à 532nm, sur la plateforme de spectroscopie de l'IMPMC.

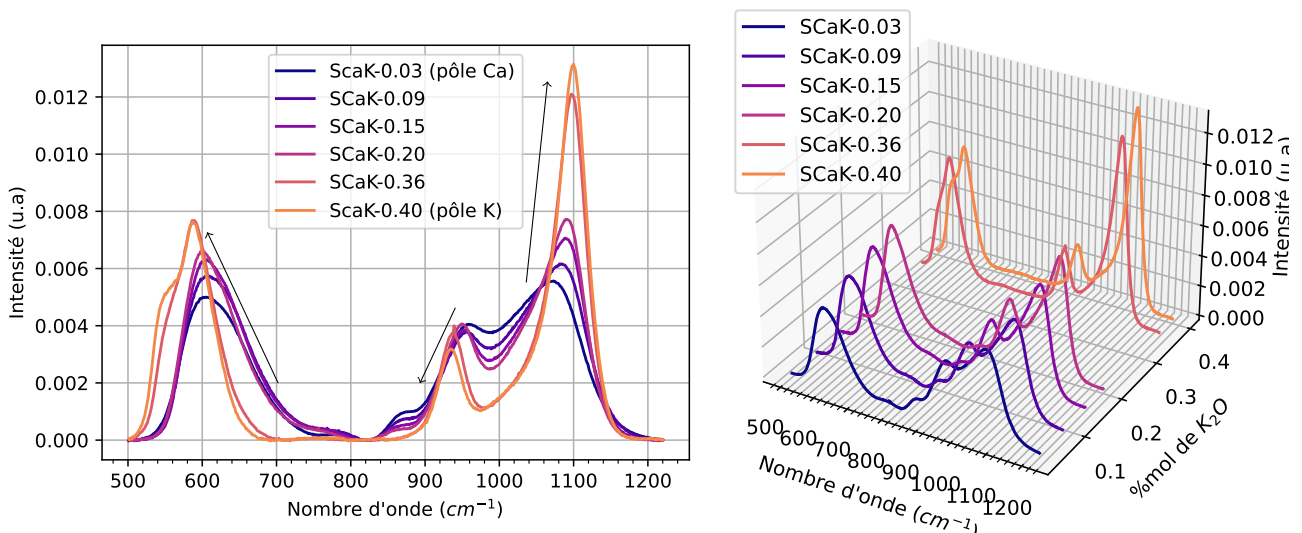


FIGURE E.6 Spectre Raman de la série $0.6 SiO_2 - xK_2O(0.4 - x)CaO$, gauche : graph 2D, droite : graph 3D. Les flèches indiquent les variations lorsque la concentration de K_2O augmente

Il est possible de décrire l'effet de la substitution de CaO par K_2O de manière qualitative. Le spectre Raman du pôle calcique présente un massif d'élancements ($800-1000\text{ cm}^{-1}$) avec, de manière évidente, trois contributions à 870 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} . Celle à 960 cm^{-1} devrait être majoritairement influencée par les vibrations des espèces Q^2 , celle à 1074 par les espèces Q^3 . Le massif de déformation angulaire est centré sur 610 cm^{-1} .

Le spectre Raman du pôle potassique présente un massif d'élancements constitué de 2 contributions à 934 cm^{-1} et 1099 cm^{-1} avec les mêmes attributions aux espèces Q^2 et Q^3 . Le massif de déformation angulaire est centré à plus bas nombre d'onde (588 cm^{-1}).

Ainsi, l'effet principal du changement Ca-K est l'augmentation de l'écart entre les deux contributions principales du massif vers 900 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} . Cela est lié au décalage du maximum du massif d'élancements vers les plus hautes énergies. Un creux se forme vers

1000 cm^{-1} qui pourrait être attribué à la disparition d'une seconde vibration Q^3 . Il en résulte un décalage apparent vers les énergies plus faibles de la contribution initialement située à 960 cm^{-1}

Ce déplacement vers les hautes énergies de la bande Q^3 peut s'interpréter avec la vision de l'oscillateur harmonique (système masse-ressort) des spectroscopies vibrationnelles. Avec une vision classique et dans l'approximation harmonique, la loi de Hooke permet de relier la fréquence de vibration ν_0 à μ , la masse réduite du système, et k , une constante de raideur :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{E.2})$$

Dans le cas d'une molécule diatomique, $k \propto N_b \left[\frac{X_A X_B}{d^2} \right]^{\frac{3}{4}}$, avec N_b l'ordre de la liaison (simple, double, triple), X , l'électronégativité de l'atome, et d , la distance entre les deux atomes, d'après [254].

Le potassium a une électronégativité plus faible que le calcium (0,82 contre 1 dans l'échelle de Pauling) : il attire moins le nuage électronique de l'oxygène, qui est donc plus dense entre le silicium et l'oxygène. Ceci augmente la constante de raideur : la présence de potassium « tend » plus les liaisons Si–O qui vibrent alors à plus haute énergie.

Pour aller plus loin dans l'interprétation structurale, il sera nécessaire de décomposer ce signal en bandes Q^n , si besoin à l'aide de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.

E.2.3 Effet de l'ajout de P_2O_5 et MgO

Les compositions chimiques, exprimées en pourcentages molaires, des verres contenant du phosphore et du magnésium sont présentées dans le tableau E.3.

Verre	P_2O_5	MgO
SCaKP2	1,49	-
SCaKP5	1.62	-
SCaKMg	-	4.76
SCaKP2Mg	1,298	5.2

TABLERAU E.3 Teneur en %mol de P_2O_5 et MgO des verres modèles, déterminés par microsonde de Castaing (voir K.4)

Les spectres correspondants sont tracés en figure E.7. L'effet du phosphore, bien que celui-ci soit présent en faible quantité (<2%mol), est très important sur la contribution à 950 cm^{-1} (il y a un shift de 10 cm^{-1} vers les basses énergies, par rapport au verre sans phosphore).

Le phosphore est un formateur de réseaux dans les verres silicatés. Liu et al. [255, tab. 2] en étudiant par spectroscopie RMN et Raman des verres du système $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ rapportent des vibrations Q^0 (925 cm^{-1}) et Q^1 (945 cm^{-1}) du tétraèdre de phosphore avec un fort coefficient de diffusion Raman (donc une intensité du pic importante). Nous attribuons

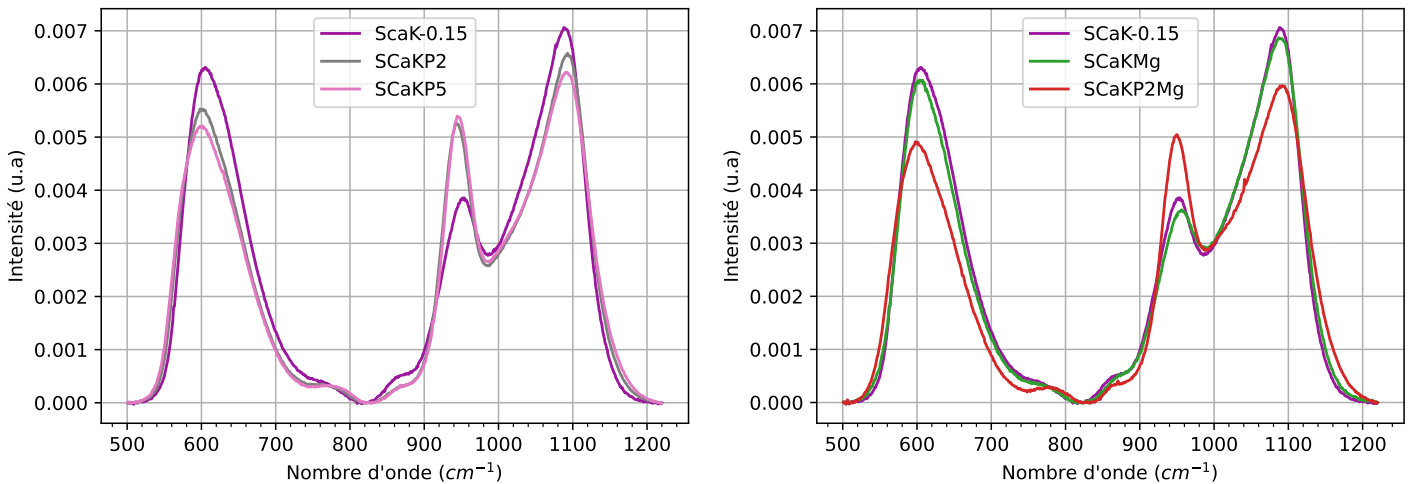


FIGURE E.7 Spectre Raman de la série $(0.60 - y)\text{SiO}_2 - y\text{P}_2\text{O}_5 - 0.15 \text{K}_2\text{O} - (0.25 - z)\text{CaO} - z\text{MgO}$. Gauche : série phosphore. Droite : séries magnésium

donc l'augmentation de l'intensité observée à la présence de vibrations de tétraèdres de phosphore Q^0 et Q^1 .



Le phosphore ajoutant des vibreurs au système, la normalisation à l'aire peut donner de fausses impressions sur le spectre. Les autres massifs semblent perdre en intensité du fait de la présence d'un signal supplémentaire.

Le magnésium a un effet moins marqué sur le signal : l'ensemble du massif d'élongations semble être décalé vers les hautes énergies (particulièrement la contribution attribuée au Q_2), alors que l'électronégativité du magnésium est plus forte que celle du calcium. Cela montre les limites du modèle simplifié d'une molécule diatomique utilisée précédemment. En effet, l'effet des alcalins et alcalino-terreux doit être pris en compte au niveau de la structure du verre et non uniquement par rapport aux liaisons Si-O. Les modificateurs de réseaux ont des effets différents en fonction des espèces Q^n .

Par exemple, Neuville et al. [256] expliquent que la substitution de Na_2O par CaO dans un silicate $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ augmente la distorsion des tétraèdres de silice (donc celle du réseau vitreux), via l'augmentation de la proportion d'espèces Q^2 .

De plus, la substitution des modificateurs de réseau est connue comme ne suivant pas une loi de mélange idéal. Cet effet est nommé "effet d'alcalin mixte" (bien qu'il existe aussi pour les mélanges alcalins/alcalino-terreux) [6, p. 460].

Le spectre Raman du verre SCaKP2Mg , contenant à la fois du magnésium et du phosphore, est majoritairement influencé par la présence du phosphore.

E.2.4 Classification des compositions par spectroscopie Raman

Il est possible d'utiliser la représentation présentée plus haut (figure E.8, gauche). Pour cela, la séparation entre les massifs d'élongations et de déformations est placée à 820 cm^{-1} . Dans cette représentation, tous les verres semblent assez rapprochés.

Les mesures sur les verres patrimoniaux sont souvent bruitées et l'extraction de la ligne de base moins simple, impliquant que les indices de polymérisation (I_p) et la position du maximum des massifs d'élongations seront obtenus avec une plus forte variabilité. Il apparaît donc que cette méthode simple ne permettra pas de discriminer aisément des verres ayant un taux de silice proche (et donc un I_p proche) ou présentant de faibles variations de composition.

Notons que la valeur de l'indice de polymérisation (I_p) dépend de l'extraction de la ligne de base (notamment sur la valeur du massif de déformation), cela pourrait expliquer pourquoi le verre SCaKP2Mg, qui représente le mieux les verres potassiques du XII^{ème} siècle, à un I_p plus grand que le groupe $\text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ dans la représentation de Colomban et al [251].

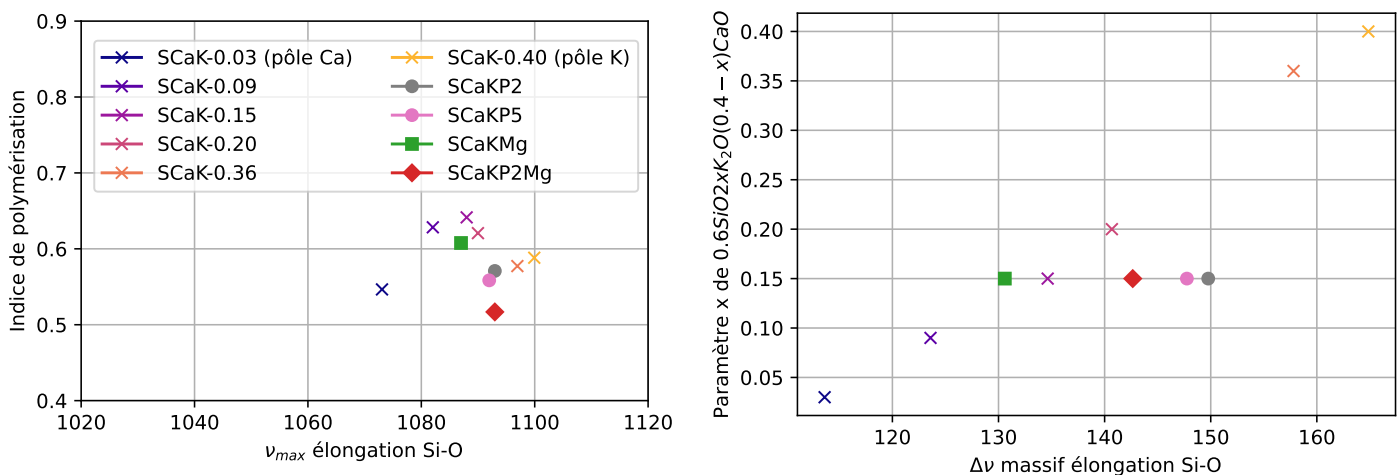


FIGURE E.8 Évolution des paramètres Raman en fonction de la composition. Gauche : représentation de Colomban et al. [251]. Droite : pourcentage atomique en fonction de l'écart entre les deux contributions maximales des bandes d'élongations. La légende est commune aux deux graphiques

En traçant l'écart entre deux maxima du massif d'élongations en fonction du pourcentage paramètre x liant l'écart entre K_2O et CaO (figure E.8, droite), il semble apparaître une relation linéaire entre ces deux grandeurs. Cependant, les verres contenant du magnésium et surtout du phosphore s'écartent largement de cette relation. Cette représentation ne permet donc pas de déterminer la part de calcium et de potassium dans les verres complexes.

Il serait intéressant de décomposer le signal Raman en Q^n pour le silicium et le phosphore et de retracer ce graphique en mesurant l'écart entre les bandes Q^2 et Q^3 de la silice, afin de passer outre l'effet du phosphore.

Cette étude préliminaire pourra être complétée en évaluant l'influence du phosphore sur l'ensemble de la série 1 et en traçant le graphique Δv en fonction du maximum de la première contribution du massif d'élongations pour discriminer l'influence du phosphore dans la substitution $K - Ca$. L'effet de la variation du taux de silice (et donc de la polymérisation du réseau) pourra aussi être investigué.

**En résumé :**

- La substitution du potassium par le calcium induit un écartement des 2 contributions maximum du massif d'élongations situé au alentour de 900 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} .
- La présence de phosphore augmente drastiquement l'intensité du signal à 960 cm^{-1} du fait des vibrations des liaisons P—O.

Annexe F

Étude structurale de la téphroïte vitreuse

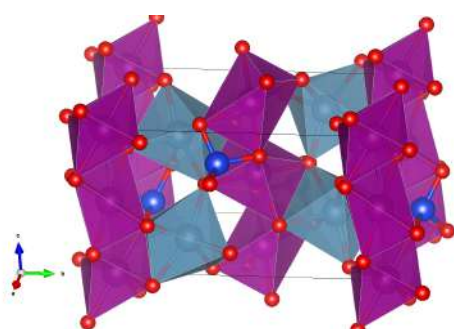


FIGURE F.1 Structure de la téphroïte cristalline, les atomes rouges représentent l'oxygène, bleu foncé la silice, en violet et bleu clair les atomes de manganèse en fonction du site occupé.

La téphroïte est un minéral de la famille des olivines, de formule Mn_2SiO_4 , sa structure cristalline est présente figure F.1.

Le manganèse divalent occupe deux sites octaédriques distordue M1 et M2 (voir [22, 125]). Ce minéral forme une série avec la forstérite (pôle magnésien) et la fayalite (pôle ferreux).

La vitrification de cette composition a déjà été rapportée ([257, 258, 259]) mais elle n'a jamais fait l'objet d'une modélisation structurale.

Le pôle pur cristallin a pu être synthétisé par Laurent Cormier¹. À l'aide de Louis Hennet, du CEMHTI, cette composition a ensuite été vitrifiée par lévitation aérodynamique, de l'argon est utilisé comme gaz porteur pour éviter l'oxydation du manganèse. L'absence de cristallisation est confirmée par l'absence de pic exothermique (ou endothermique) sur les pyromètres infrarouges de contrôle, ainsi que par DRX. Une description du montage de lévitation aérodynamique est donnée par [203].

La fonction de distribution de paire (PDF, pour Pair Distribution Fonction) est mesurée par Benoît Baptiste de la plateforme de diffraction des rayons X de l'IMPMC². Cette PDF est obtenue sous la forme d'une fonction $g(r)$, qui est la transformée de Fourier du facteur de structure total $S(Q)$ obtenu expérimentalement.

Pour tirer parti au mieux de cette PDF, une simulation de dynamique moléculaire (dans une vision classique) est réalisée avec l'aide de Laurent Cormier. Elle est effectuée à l'aide de DL.POLY4[261], les potentiels empiriques sont obtenus de [262].

1. Résultat non publié.

2. Une description théorique de la méthode est donnée par [260, chap. 30].

La stratégie de simulation est la suivante :

1. une boîte de 29,5 Å de côté, contenant 1995 atomes (285 Si, 570 Mn et 1140 O), est générée. Pour assurer une distribution aléatoire des atomes, une première simulation dans l'espace NVT (nombre de particule, volume et température fixe) à 5000K est réalisée (50 000 étapes de 1fs).³
2. une seconde étape d'homogénéisation est réalisée dans l'espace NVE (énergie fixe, 50 000 étapes).
3. la structure est trempée dans l'espace NVT. Pour cela plusieurs itérations sont effectuées sur la structure avec un nombre restreint de pas (2500 étapes). La température est diminuée de 10K à chaque itération, jusqu'à attendre 300K.
4. pour finir d'équilibrer le système, une simulation à 300K dans l'espace NVE est effectuée (50 000 étapes).

À la fin de cette simulation, la structure du verre est obtenue (fig. F.2).

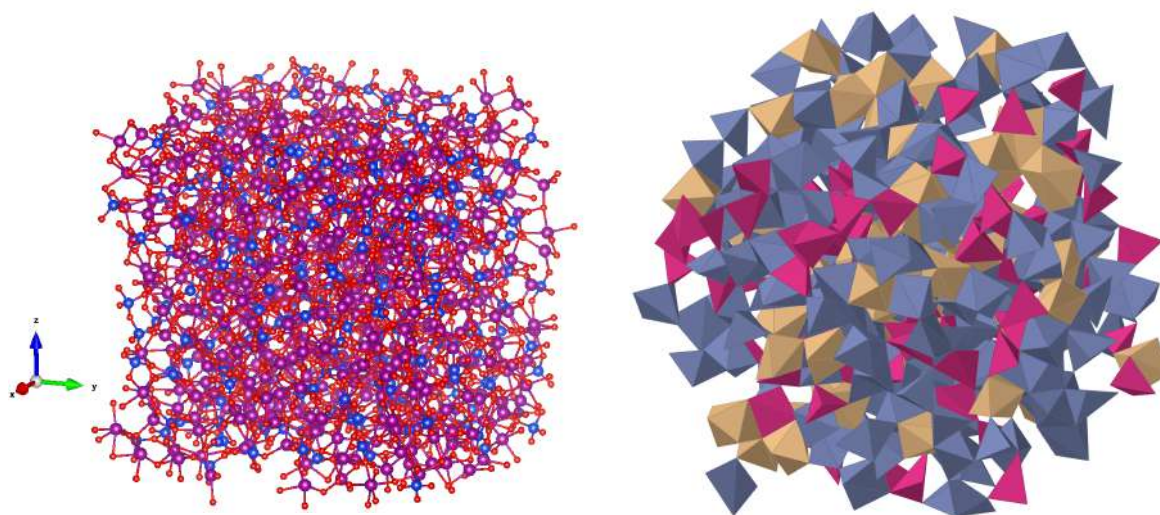


FIGURE F.2 Structure de la téphroïte vitreuse simulée par dynamique moléculaire. Gauche : visualisation atomique avec les liaisons chimiques. Droite : visualisation des polyèdres de coordination du manganèse. Rose : coordinence 4, bleue : coordinence 5, beige : coordinence 6. Les différentes coordinences semblent aléatoirement distribuées dans le réseau vitreux.

Pour vérifier la validité du modèle numérique, cette structure est rentrée dans ISSACS[263]⁴ pour en simuler la PDF (fig. F.3).

L'accord entre les données expérimentales et celles simulées est assez bon. Pour obtenir une meilleure correspondance, une simulation de Monte-Carlo inverse pourrait être effectuée pour raffiner la structure. La structure obtenue numériquement est donc vraisemblable comme

3. Une première simulation réalisée dans l'espace NPT, à pression constante, a conduit à une boîte trop grande, présentant des vides irréalistes dans la structure.

4. Une ancienne version sur mac a été utilisée, les nouvelles versions *Atomes* n'ont pas permis de réaliser cette simulation, sans que l'on comprenne le problème.

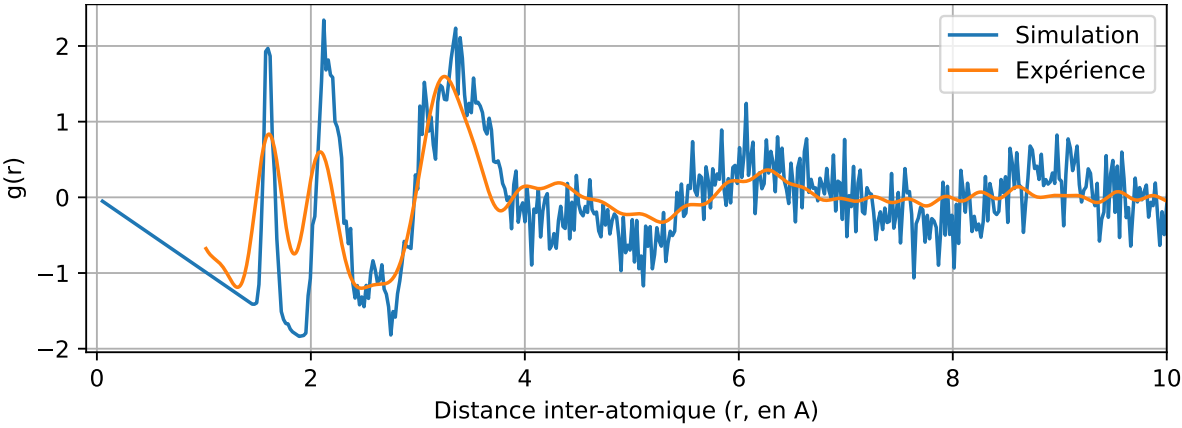


FIGURE F.3 Comparaison des $g(r)$ de la téphroïte, obtenue expérimentalement et par simulation.

modèle de la structure réelle du verre. L’aspect haché de la $g(r)$ simulé est manifestement lié au trop faible nombre d’atomes considérés dans la simulation.

Il ressort de cette simulation que la majorité du manganèse se trouve en coordinence 5 pour l’état vitreux (tab. F.1), alors que la coordinence 6 est la seule présente dans le cristal. Cela confirme une nouvelle fois la possibilité des métaux de transition à se trouver dans de faibles coordinences dans les verres et à occuper des sites de coordinence 5.

Coordinence	4	5	6
Proportion de chaque coordinence	19%	54%	26%
Distance moyenne Mn-O (Å)	2,16	2,24	2,32

TABLEAU F.1 Proportion de manganèse dans une coordinence rapportée au manganèse total, le 1% manquant correspond aux arrondis et à quelque artefact de simulation donnant du manganèse en coordinence 3 et 7.

À l’aide de CrystalMaker, les distances Mn-O sont obtenues pour chaque coordinence. Un cut-off de 2,8 Å est appliqué, correspondant à la distance maximale Mn-O [160]). Ce cut-off correspond à la distance limite pour considérer l’oxygène dans la première sphère de coordination du manganèse.

Pour chaque coordinence, les distributions de distance sont ajustées à l’aide d’une loi normale, et avec une loi log-normale pour comparaison (fig. F.4).

S’il n’est pas certain que la loi log-normale soit la loi de probabilité qui représente le mieux les données issues de la simulation, en particulier par la coordinence 6, il est sûr que la loi normale ne permet pas de reproduire l’allure de la distribution obtenue qui est asymétrique. Les distances métal-oxygène ne sont donc **pas distribuées de manière gaussienne** dans les verres, ce qui est compréhensible, car les très faibles de distances sont impossibles compte tenu des rayons ioniques relatifs des deux ions, et de la forte répulsion électronique présente (qui intervient dans le potentiel utilisé pour effectuer la simulation).

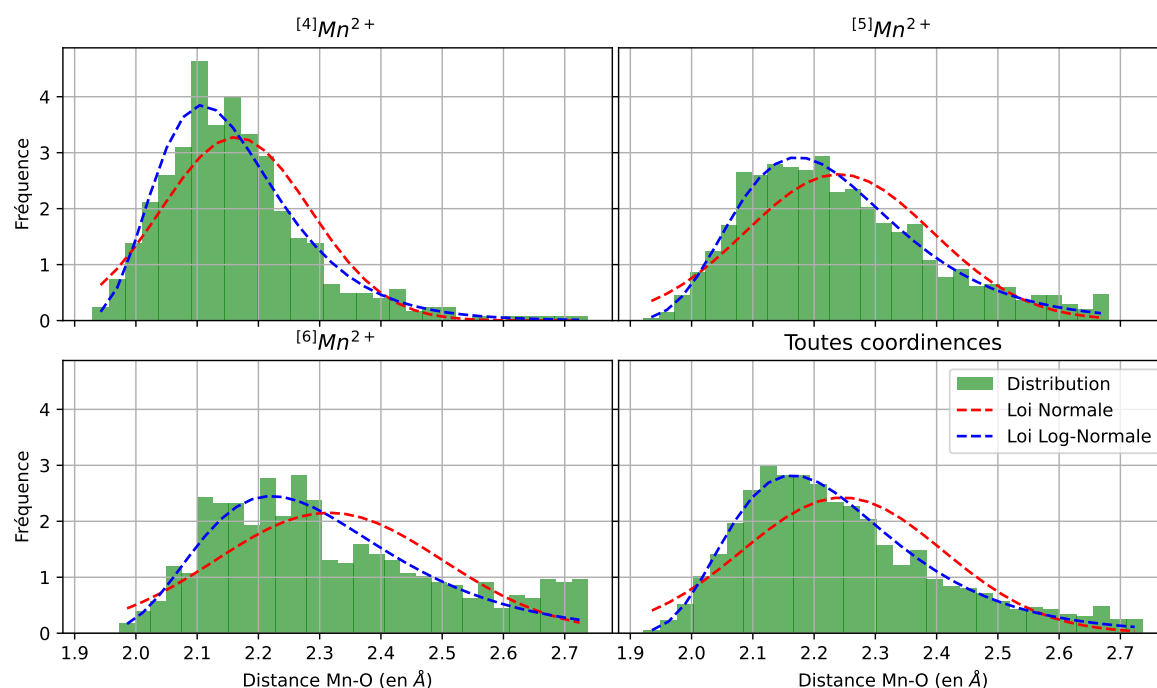


FIGURE F.4 Distribution de distance Mn-O (première sphère de coordination) pour les différentes coordinances de la téphroïte vitreuse. Ajustement de la distribution avec une loi normale (bleu) et log-normale (rouge).

Les valeurs moyennes de distance Mn-O pour chaque coordinance sont rapportées dans le tableau F.1, la distance moyenne Mn-O toutes coordinances confondues est de 2.25 Å. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celle fournie par Gagne et al. [160] mais restent cohérentes avec ce qu'ils rapportent. Il est possible que le nombre d'atomes pris en compte dans notre simulation soit trop faible pour que la distance moyenne soit obtenue avec pertinence. L'autre hypothèse est que les potentiels d'interaction sont mal choisis pour le manganèse.

Malheureusement, les auteurs d'études de dynamique moléculaire rapportent rarement les distributions de distance métal-oxygène obtenue.

La comparaison avec l'EXAFS pour vérifier la distribution de distance n'est pas non plus possible, étant donné que l'ajustement des données EXAFS suppose une répartition symétrique des distances entre le centre absorbeur et ses voisins.

Annexe G

Verre pourpre archéologique mis à disposition par le LRMH

Dans le cadre de cette thèse 5 verres pourpres nous ont été mis à disposition par le pôle vitrail du LRMH. Les compositions chimiques mesurées par AGLAE par Claudine Loisel et Barbara Trichereau sont rapportées dans le tableau K.5.

Si la datation de ces verres est inconnue, au vu de leur état et de leur composition, il est possible d'estimer qu'ils proviennent d'une période allant du XII^{ème} au XIV^{ème} siècle.

Les spectres optiques de ces verres sont présentés sur la figure G.1.

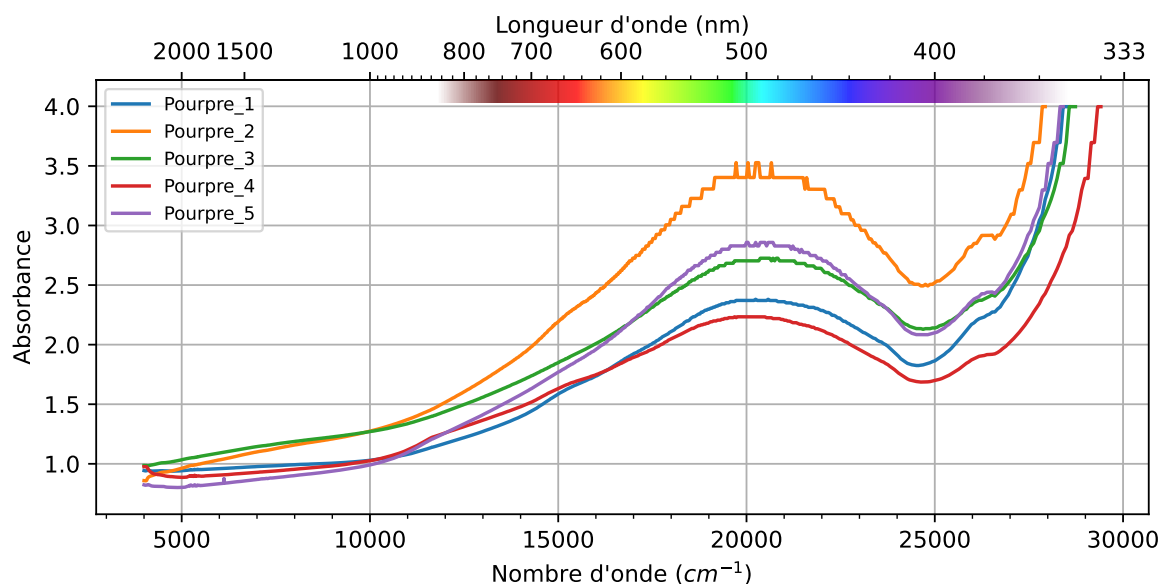


FIGURE G.1 Spectre optique des verres archéologiques

Annexe H

Spectroscopie Raman appliquées à des verres modèles contenant du manganèse

L'objectif de cette partie est d'identifier une réponse Raman qui pourrait être associée à du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$, comme cela a déjà été identifié pour le $^{[4]}\text{Fe}^{2+}$ [264, 265] via l'existence d'une vibration associée à la liaison $\text{O}_3\text{Fe}-\text{O}-\text{SiO}_3$ [266]).

La variation de signal Raman entre verres sodiques et potassiques ne sera pas étudiée ici.

H.1 Dispositif Raman utilisé

Les mesures de spectroscopie Raman sont effectuées à l'IPGP avec l'aide d'Adrien Donatini sur les échantillons massifs avec un spectromètre Labram HR Evolution. L'excitation est réalisée à 405 nm (laser violet) de sorte que la fluorescence du manganèse soit en dehors de la gamme de mesure ($350 - 1350 \text{ cm}^{-1}$). Le réseau utilisé possède 1800 traits/mm et la détection se fait à l'aide d'un détecteur CCD (Charge Couple Device) refroidi par effet Peltier. Un scrambler annulant¹ la polarisation de l'onde électromagnétique est placé avant le réseau. La mesure est réalisée en confocalité à l'aide d'un objectif Olympus x50.

H.2 Étude des verres standard

Les deux séries de verre présentent bien la même variation de signal lors de l'ajout du manganèse (fig. H.1), mais les spectres des verres potassiques sont plus modifiés par l'ajout de manganèse que ceux obtenus sur les verres sodiques. L'ajout de manganèse induit une baisse de la polymérisation du réseau (visible à la diminution de signal de la bande de déformation ($500-700 \text{ cm}^{-1}$) et l'augmentation d'intensité dans la zone des bas Q^n ($900-1000 \text{ cm}^{-1}$).

1. Sans ce scrambler, les spectres présentent un aspect déformé du fait de la différence d'efficacité du détecteur et du réseau entre les polarisations

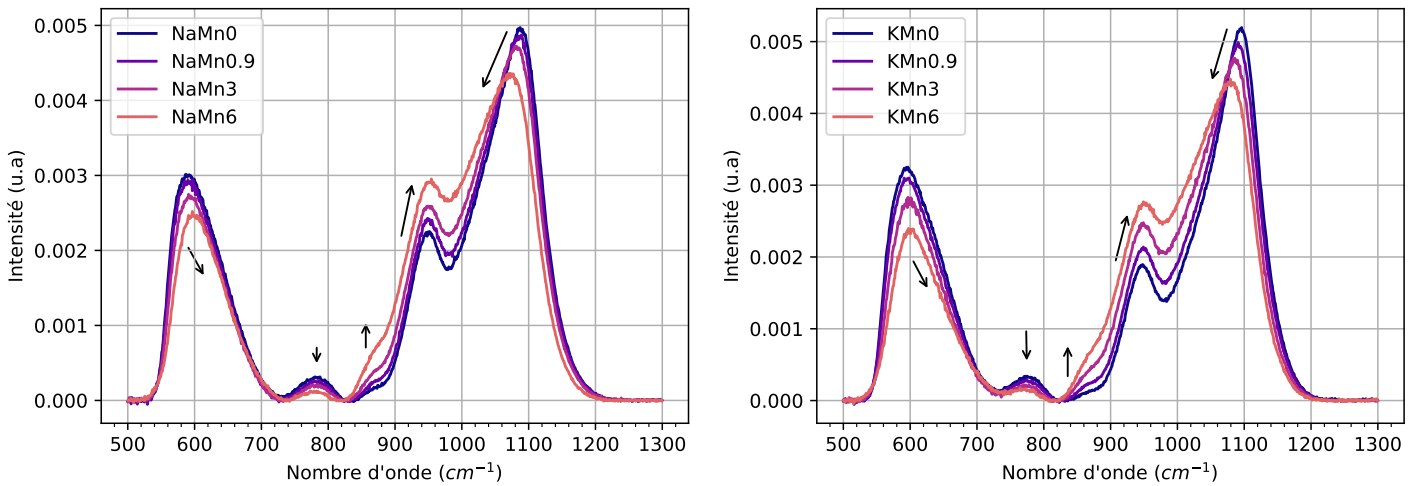


FIGURE H.1 Spectres Raman des verres modèles au manganèse. Gauche : série sodique. Droite : série potassique. Les flèches sont des guides qui indiquent les variations d'intensité. Un fond est soustrait avec la méthode Rubberband et les spectres sont normalisés à l'aire.

Pour aller plus loin dans l'interprétation des données, nous proposons les décompositions en gaussiennes présentées en figure H.2. Le verre NaMn0 est décomposé en 6 gaussiennes. Afin d'assurer un sens physique à l'ajustement, la position de la bande Q^4 est fixée à 1150 cm^{-1} . Une fois les autres gaussiennes ajustées, sa largeur à mi-hauteur est fixée et la contrainte de position est relâchée. Le spectre du verre NaMn6 est ajusté en prenant comme valeurs de départ celles obtenues pour le verre NaMn0. La position de la bande Q^4 est fixée, ainsi que la hauteur de bande T_{2s} ($\sim 1020\text{ cm}^{-1}$)².

Si les ajustements sont perfectibles, il ne mettent pas en évidence la nécessité d'ajouter une gaussienne sur le verre le plus concentré en manganèse. Il ne semble donc pas qu'une vibration impliquant du $^{[4]}\text{Mn}^{2+}$ se manifeste dans notre système.

Pour pouvoir déterminer plus finement la position des bandes et en particulier de la bande T_{2s} , il sera nécessaire de réaliser des mesures de Raman polarisé[267][268][269]. Le rapport de dépolymérisation n'étant pas le même pour les bandes Q^n et T_{2s} , cela permettrait d'identifier la position de la bande T_{2s} . Avec le dispositif utilisé, il n'a pas été possible de faire des mesures en imposant une polarisation.

2. La bande T_{2s} traduit la vibration de tous les tétraèdres. A taux de formateur égal, on s'attend à ce que sa hauteur soit identique même si le réseau est plus dépolymérisé par l'ajout de manganèse. En considérant que la section efficace de cette bande est identique pour les différentes espèces Q^n , il est possible d'en fixer l'intensité entre les différents ajustements.

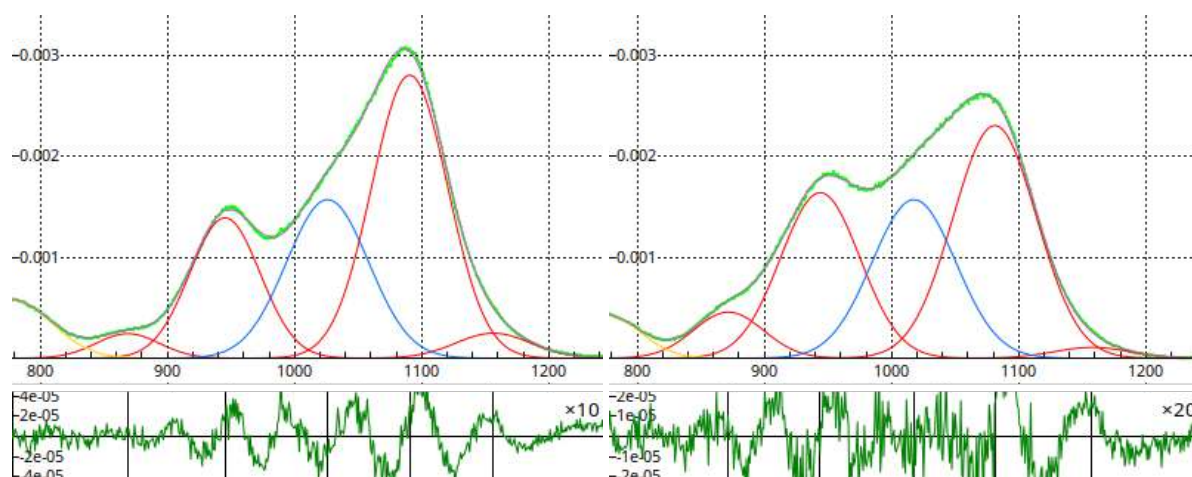


FIGURE H.2 Décomposition en gaussiennes des verres NaMn0 (gauche) et NaMn6 (droite). Une fonction affine ajustée entre 1200 et 1300 cm^{-1} est retirée comme fond. La courbe jaune correspond à un signal de fond qui ne sera pas discuté, celle en bleu est associée aux vibrations T_{2g} dont l'intensité est identique pour les deux ajustements. La position de la bande Q^4 est fixée à 1157 cm^{-1} pour les deux ajustements.

H.3 Étude des verres réduits

Les verres réduits en creuset de graphite, sans manganèse, coulés sur plaque de cuivre, n'ont pas la même réponse Raman que le même verre fait en creuset en platine. Contrairement à ce qui est obtenu pour les verres standards, les spectres Raman du verre réduit faits en différents points ne se superposent pas, traduisant une inhomogénéité des verres réduits en creuset de graphite (fig. H.3 gauche). Pour la série KMnX (fig H.3 droite), les spectres mesurés sur les verres contenant du manganèse se situent entre les deux spectres effectués sur le verre sans manganèse.

Il ne sera donc pas possible de conclure sur le rôle du manganèse trivalent sur la structure du verre, bien qu'on s'attendrait à ce que le verre réduit soit moins dépolymérisé que le verre standard (le Mn^{3+} ayant une coordinence compatible avec un rôle modificateur de réseau).

Il sera nécessaire de faire la synthèse de verres en four tubulaire avec une atmosphère réductrice pour limiter les inhomogénéités observées.

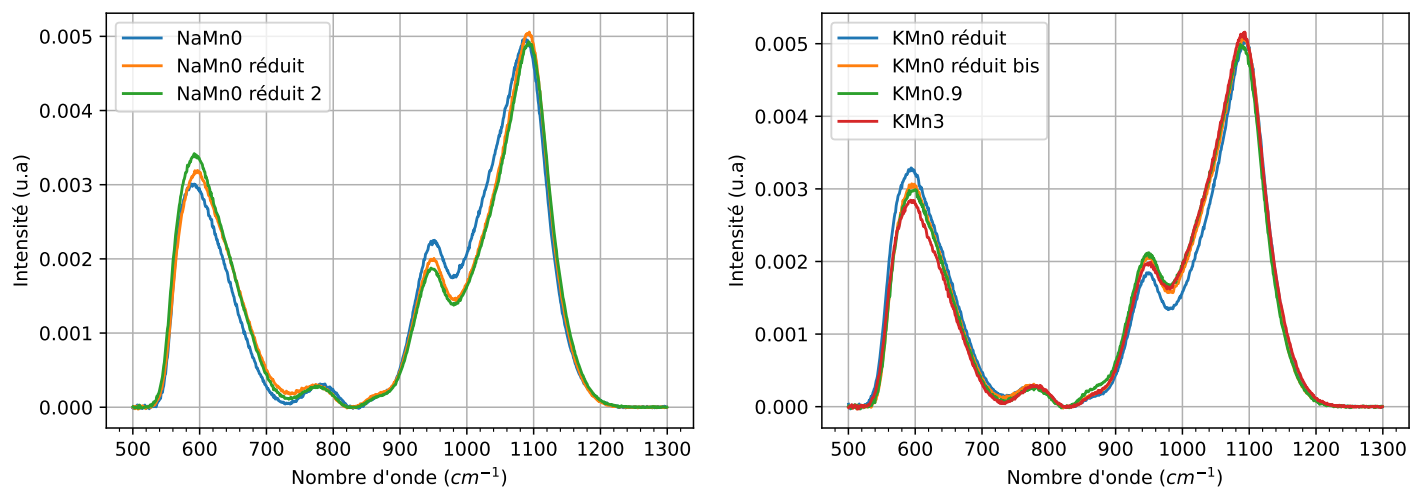


FIGURE H.3 Spectres Raman des verres modèles au manganèse. Gauche : série sodique. Droite : série potassique. Les flèches sont des guides qui indiquent les variations d'intensité. Un fond est soustrait avec la méthode de Rubberband et les spectres sont normalisés à l'aire.

Annexe I

Études des verres modèles par RPE

I.1 Théorie et mise en pratique de la RPE¹

I.1.1 Concept

La résonance paramagnétique électronique (RPE ou EPR/ESR en anglais) est une technique consistant à sonder les transitions entre différents états de spin des électrons non appariés d'un atome lors de l'application d'un champ magnétique. Si la RPE est une spectroscopie d'absorption, expérimentalement le signal obtenu est la dérivée de ce signal d'absorption².

Considérons un électron non apparié, c'est-à-dire seul sur une orbitale d : son spin peut valoir $s = -1/2$ ou $s = +1/2$, associés à un moment quantique de spin $m_s = \pm 1/2$. Les deux états de spin sont de même énergie.

L'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence entre ces deux états par interaction entre le moment magnétique de l'électron et le champ. L'écart d'énergie est alors de

$$\Delta E = g * \mu_B * B$$

où B est le champ appliqué suivant l'axe de quantification (généralement z), μ_B le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé ($g=2,0023$ dans le cas d'un électron libre). **C'est l'effet Zeeman.**

Expérimentalement, pour mesurer cette transition un champ continu B_0 est appliqué pour lever la dégénérescence entre les états et un champ magnétique B_1 oscillant à une fréquence ν (qui peut être décrit comme un photon d'énergie $h\nu$) est appliqué perpendiculairement pour sonder les transitions entre les états de spins.

1. Pour une description plus approfondie de la RPE le lecteur pourra se référer à [12, sec. 2.3], [270][271]

2. Du fait de la modulation du champ magnétique, voir [272, p. 127]

La fréquence du champ B_1 est fixe (fixé entre 9 et 9,5 GHz pour les mesures effectuées en bande X), c'est l'intensité du champ B_0 qui varie (entre 0 et 800mT en bande X)³.

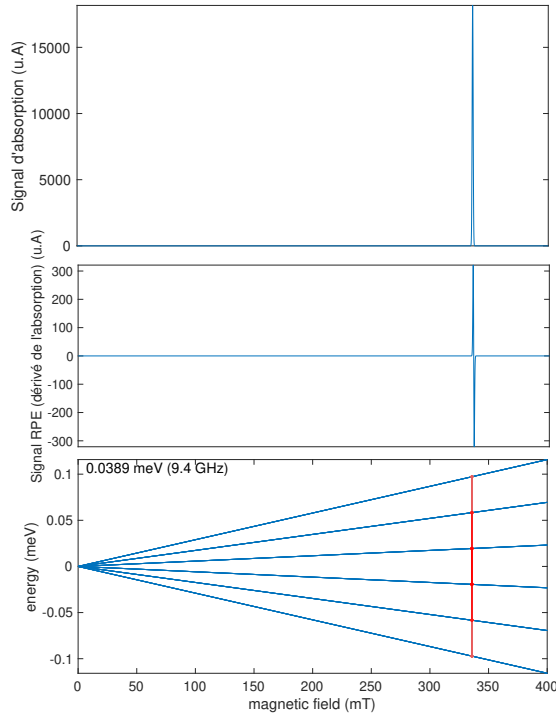


FIGURE I.1 Haut : signal d'absorption RPE. Centre : signal mesuré expérimentalement qui est la dérivée de l'absorption. Bas : éclatement des niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ magnétique, les lignes rouges indiquent que l'écart énergétique correspond à la valeur $h\nu$ du photon incident. Les spectres et le diagramme d'énergie sont simulés avec EasySpin

Lors de ce balayage en intensité, si la levée de dégénérescence ($\Delta E = g\mu_B B$) devient égale à l'énergie du photon, la condition de résonance ($\Delta E = h\nu$) est satisfaite et une transition peut s'effectuer (voir diagramme d'énergie, fig. I.1 en bas, les transitions sont indiquées en rouge). Cela donne la dérivée d'un pic d'absorption sur le signal RPE (fig. I.1, centre).

Un spectre RPE peut-être présenté en fonction du champ magnétique ou alors en fonction du facteur g apparent de la transition. La conversion entre les deux se fait par :

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}.$$

Dans le cas du manganèse divalent⁴ en champs faibles, le niveau fondamental est un état sextuplet de spin ($6A_1$). Le moment de spin quantique M_s peut alors prendre 6 valeurs ($\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$) lors de l'application d'un champ magnétique, toutes ces valeurs sont écartées de $\Delta E = g * \mu_B * B$. En l'absence d'autre effet, cela ne donnerait lieu qu'à un seul signal RPE (fig. I.1) autour de $g = 2$.

L'Hamiltonien vaut alors :

$$H = M_s g \mu_B B \quad (\text{I.1})$$

Rigoureusement g et B sont des grandeurs matricielles. En particulier, si l'atome n'est pas dans une symétrie cubique (Td, Oh,...) il faudra prendre en compte cette distorsion en notant g de manière matricielle.

Notons que seules les transitions entre états M_s consécutifs $\Delta M_s = \pm 1$ sont observées, il s'agit de la règle de sélection de la RPE.

Deux termes supplémentaires interviennent dans l'Hamiltonien[273], ils proviennent de l'éclatement en champ nul et du couplage avec le spin nucléaire.

3. À l'inverse de la RMN où le champ magnétique est fixe et où l'énergie de photon varie.

4. Bien que possédant des électrons non appariés, le manganèse trivalent ne donne pas de signal RPE à cause d'un temps de relaxation trop long pour les conditions usuelles de mesures.

1. Regular all distances are equivalent 2. C_4 axial distortion $a \neq b$ 3. Rhombic distortion $a \neq b \neq c$ 4. Trigonal distortion $a \neq b$

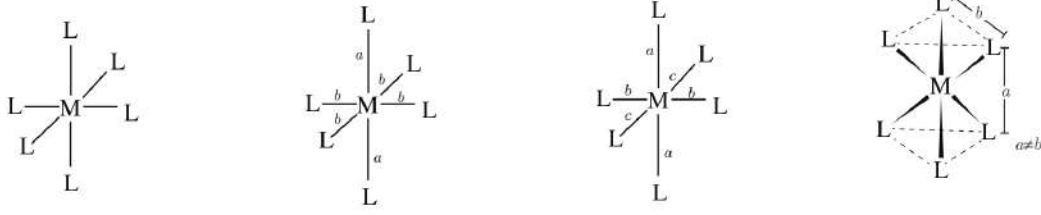


FIGURE I.3 Différentes distorsions possibles pour un octaèdre, reproduit de [19, p. 50].

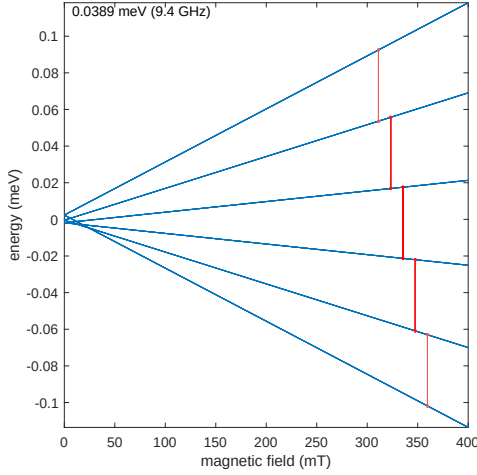


FIGURE I.2 Diagramme d'énergie pour une excitation à 9.4GHz d'un atome avec un spin électronique de 5/2 orienté suivant z avec un effet d'éclatement en champ nul. Simulés avec EasySpin

L'éclatement en champ nul a lieu pour les atomes dans les géométries non cubiques : le couplage spin-orbite s'effectue différemment sur les orbitales et induisent une levée de dégénérescence avant l'application du champ. Lors de l'application du champ B_0 levant la dégénérescence des niveaux par effet Zeeman, l'écart entre les différents niveaux n'est plus le même, la résonance n'a plus lieu à la même valeur de champ (fig. I.2). Les états ainsi formés sont nommés doublets de Kramer.

L'effet de la distorsion est généralement pris en compte avec des paramètres D et E ⁵ rajoutés dans l'Hamiltonien. Le paramètre D est relatif à une distorsion axiale du polyèdre tandis que le paramètre E traduit une distorsion rhombique (voir fig I.3), pour une distorsion rhombique maximale $E/D = 1/3$.

Dans le verre, pour les éléments d^5 l'écart énergétique de l'éclatement en champ nul devient comparable à celui de l'effet Zeeman, ce qui induit des résonances qui ont lieu à plus faible champs. Pour le Mn^{2+} dans les verres (tout comme pour le Fe^{3+}) une telle résonance est attendue autour de $g=4,3$ correspondant à un fort éclatement en champ nul associé à une distorsion axiale et/ou rhombique.

L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = M_s g \mu_B \mathbf{B} + D S_Z^2 - 1/3 S(S+1) + E(S_X^2 - S_Y^2) \quad (I.2)$$

Enfin, le manganèse ne possède qu'un seul isotope stable (^{55}Mn) de spin nucléaire 5/2. Ce spin nucléaire produit un champ magnétique qui va s'ajouter ou se soustraire aux champs magnétiques de la RPE ressentie par l'électron, ce qui rajoute $2S+1$ niveaux en termes énergétiques (fig I.4). Ce couplage ajoute des transitions qui forment ainsi la structure hyperfine

5. Ceci à l'ordre 1, il est en effet possible de prendre plus rigoureusement en compte ces effets via les opérateurs de Stevens.

du matériau. On nomme généralement les transitions issu de cette interaction avec le nombre de spin du noyau (voir figure).

Une transition RPE est ainsi autorisée si $\Delta M_s = \pm 1$ et si $\Delta M_I = 0$, ou ΔM_I et l'écart entre deux niveaux de spin nucléaire. Il est fréquemment observé des transitions "interdites" ne respectant pas la condition $\Delta M_I = 0$ dans le cas de géométries distordus.

Les transitions observées sont nommées transitions hyperfines et sont décrites par un paramètre A, constante de couplage hyperfin (paramètre qui est matriciel en cas de symétrie non cubique).

La figure I.5 résume les différents effets levant la dégénérescence des niveaux électroniques pour le manganèse divalent.

L'Hamiltonien final peut alors s'écrire :

$$H = \mu_B g \mathbf{B} \mathbf{S} + \mathbf{A} \mathbf{S} \mathbf{I} + D S_z^2 - 1/3 S(S+1) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Avec μ_B le magnéton de Borh, S la projection du spin électronique ($=5/2$) sur l'axe de quantification, I la projection du spin nucléaire ($=5/2$) sur l'axe de quantification, A le tenseur d'interaction hyperfine, D et E les paramètres d'éclatement à champs nul et g le tenseur du facteur de Landé effectif.

Ces grandeurs sont matricielles et dépendent de l'orientation du polyèdre par rapport aux champs magnétiques. Le présent travail porte sur des verres, ainsi toutes les orientations possibles des complexes doivent être prises en compte dans l'interprétation des spectres RPE de ces verres.

Pour interpréter les résultats, le logiciel Easy-spin est utilisé[274] pour la simulation des spectres RPE. Les spectres sont calculés à l'aide du module popper, utilisé pour la simulation de l'état solide. La RPE sur des matériaux vitreux se rapproche d'un spectre de poudre, c'est donc un spectre de poudre qui est simulé [275]. De la même manière que pour la spectroscopie X, le but n'est pas de reproduire les spectres à l'identique, mais de déterminer l'influence des différents paramètres sur les spectres expérimentaux.

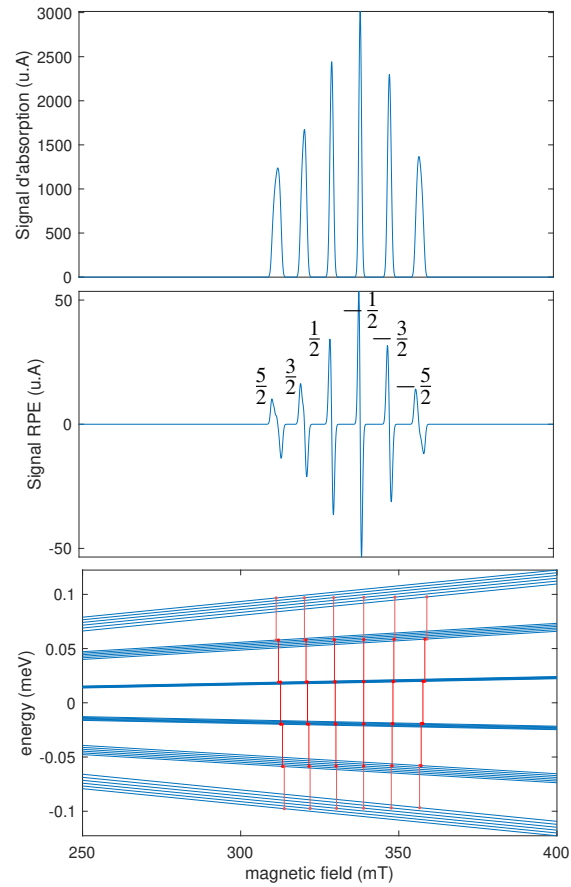


FIGURE I.4 Spectre d'absorption sur poudre, signal RPE correspondant et diagramme d'énergie selon z pour un spin électronique $5/2$ interagissant avec un spin nucléaire $5/2$ avec la constante de couplage hyperfin $A = 253$ MHz. Simulés avec EasySpin

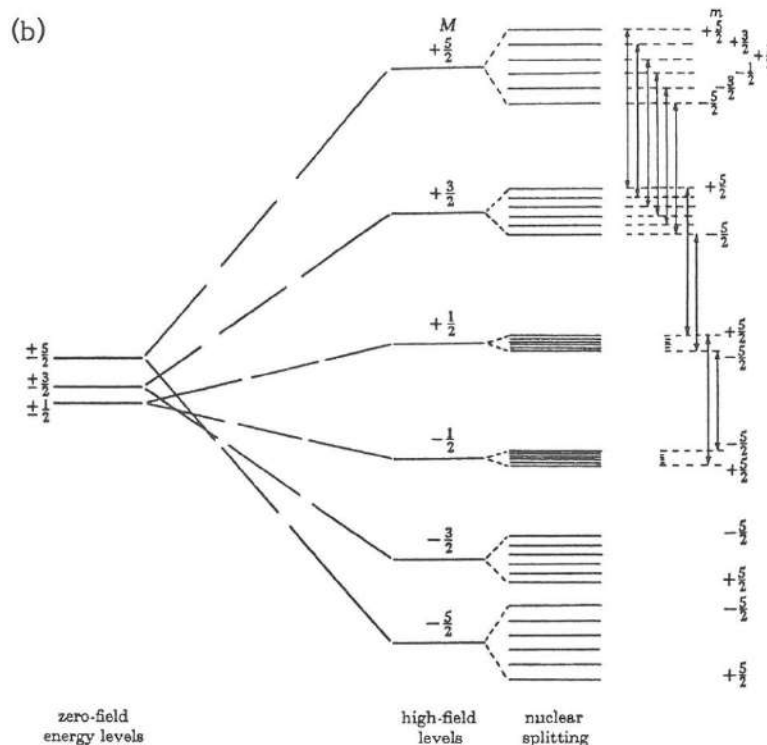


FIGURE I.5 Effet cumulé de l'éclatement en champ nul et de l'interaction avec le spin nucléaire sur le diagramme d'énergie du manganèse divalent, reproduit de [270, p. 531],

I.1.1.a Dosage RPE

La RPE est une technique quantitative, en effet le signal d'absorption (intégrale du signal expérimental) est proportionnel au nombre de spin (voir [272]).

L'intensité normalisée I_{norm} du signal RPE vaut alors :

$$I_{norm} = \frac{I_{exp}}{m.f.AM\sqrt{P}} \quad (I.3)$$

Avec I_{exp} l'intensité mesurée expérimentalement, AM l'amplitude de modulation, f le facteur de cavité (traduisant l'inhomogénéité du champ dans la cavité [24, p. 67]), G le gain du détecteur et P la puissance des micro-ondes (du champ oscillant B1). Les spectres étant tous acquis à la même puissance ce dernier facteur ne sera pas considéré.

Le dosage du manganèse nécessite la mesure d'une référence de concentration (ou de nombre de spin) connu, classiquement l'alanine ou du sulfate du cuivre hydraté. Le dosage RPE est une méthode assez peu précise avec des incertitudes relatives de 15% [24, p. 67] à 30% [276, p. 235].

Nous ne quantifierons pas directement le manganèse divalent. Nous estimerons le rapport redox en comparant un verre avec son pendant réduit (ainsi la composition des deux verres est strictement identique, s'agissant du même verre à l'origine) en considérant que tout le manganèse est sous forme +II dans le verre réduit.

Le rapport redox vaut alors :

$$\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn]} = \frac{I_{std}}{I_{red}} \quad (I.4)$$

Où I_{std} est l'intensité normalisée du verre en atmosphère standard, et I_{red} celle du verre réduit.

I.1.1.b Instrumentation

Toutes les mesures ont été réalisées par Maxime Guillaumet de la plateforme spectroscopie de l'IMPMC.

Les signaux RPE sont obtenus sur un spectromètre Bruker ESP300 avec une modulation de champs de 100kHz. Les échantillons sont mesurés sous forme de poudre finement broyée au mortier à main, sans contrôle de la granulométrie, puis insérée dans des tubes de silice pure.

Les spectres sont mesurés en bande X (fréquence du champ B1 entre 9,5 et 9,9GHz) avec une modulation d'amplitude de 3mT, entre 0 et 7000G (700mT).

Un zoom de la zone autour de $g=2$ est mesuré entre 2650G et 4700G avec une modulation d'amplitude de 6mT pour tous les spectres.

Pour les spectres à base température, une cavité frigorifique refroidie à l'azote est ajoutée dans la cavité de mesure (ce qui a pour effet de diminuer la fréquence de résonance).

Avant chaque mesure, la fréquence de mesure (ainsi que d'autres paramètres liés au système électronique de l'appareil de mesure) est optimisée à l'aide de la fonction auto tune du spectromètre pour maximiser le signal.

Pour pouvoir comparer les spectres acquis à des fréquences différentes, liée aux conditions de résonance de la cavité qui diffèrent légèrement entre chaque échantillon, tous les spectres seront affichés comme s'ils avaient été mesurés à 9,5 GHz⁶.

I.2 Résultat RPE

Les spectres RPE des séries KMnX (fig. I.6) et NaMnX (fig. I.7) montrent un effet d'élargissement en fonction de la concentration, les signaux perdent en résolution, particulièrement la structure hyperfine. Cet effet est causé par l'interaction dipolaire magnétique entre manganèses proches, sans que cela nécessite une connectivité entre eux[161, Sec. 3.3.3][277].

Les signaux à plus haute concentration n'ont pas pu être mesurés cause d'un effet de saturation. Cet effet de saturation apparaît à plus basse concentration pour les verres potassique que sodique (les spectres à température ambiante des deux séries ont pu être mesurés, mais ne sont pas représentés).

Quelles que soient la concentration de manganèse et la matrice, nous observons les mêmes signaux plus ou moins bien résolus :

6. Pour faire cela il suffit de calculer le rapport entre les deux fréquences, puis de le multiplier par le champ magnétique initialement mesuré : $B_{9.5GHz} = \frac{\nu}{9.5} * B_{exp}$ avec ν exprimé en GHz.

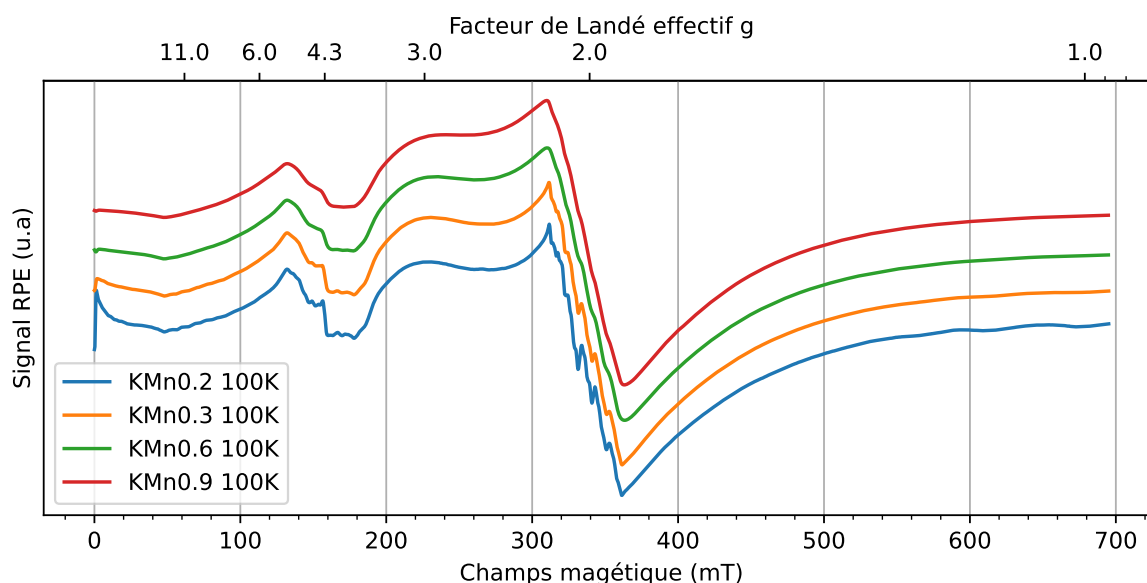


FIGURE I.6 Spectre RPE de la série KMnX mesurée à 100K

- un signal large centré autour de $g=2$, qui n'est pas bien identifié, mais qui pourrait correspondre à une interaction super-paramagnétique ou un effet d'élargissement dipolaire coupler à une distribution des valeurs de g très importante.
- superposé au signal précédent autour de $g=2$, nous observons la structure hyperfine du Mn^{2+} [278], particulièrement visible pour les échantillons les plus dilués.
- un signal autour de $g=3$, qui est attribué à un effet d'éclatement à champs nul pour une distorsion faible [279].
- un signal très net à $g=4,3$ (150mT) qui traduit la présence de Fe^{3+} [191].
- un signal large entre 50 et 200mT (autour de $g=4$) attribué à un mélange d'effet d'éclatement à champs nul, de distorsion et de structure hyperfine [280].

Ces signaux restent cependant mal compris, car ils ne présentent que très peu de similitudes avec ceux observés dans les structures cristallines. Les distorsions peuvent être beaucoup plus grandes dans les verres, apportant des effets d'éclatement en champs nul plus important.

Étant donné la présence de deux distributions de site attesté par fluorescence optique, il est aussi attendu deux contributions distinctes dans les spectres RPE. La première, issu d'un environnement faiblement distordu autour d'un site idéal de $^{4}Mn^{2+}$ responsable du signal fin observé à $g=2$. La seconde distribution serait une distribution de site $^{5}Mn^{2+}$ présentant de forte distorsion, et qui serait responsable des signaux observés entre 0 et 200mT.

La simulation de ces spectres pourra permettre d'attribuer avec plus de force les différentes contributions observées.

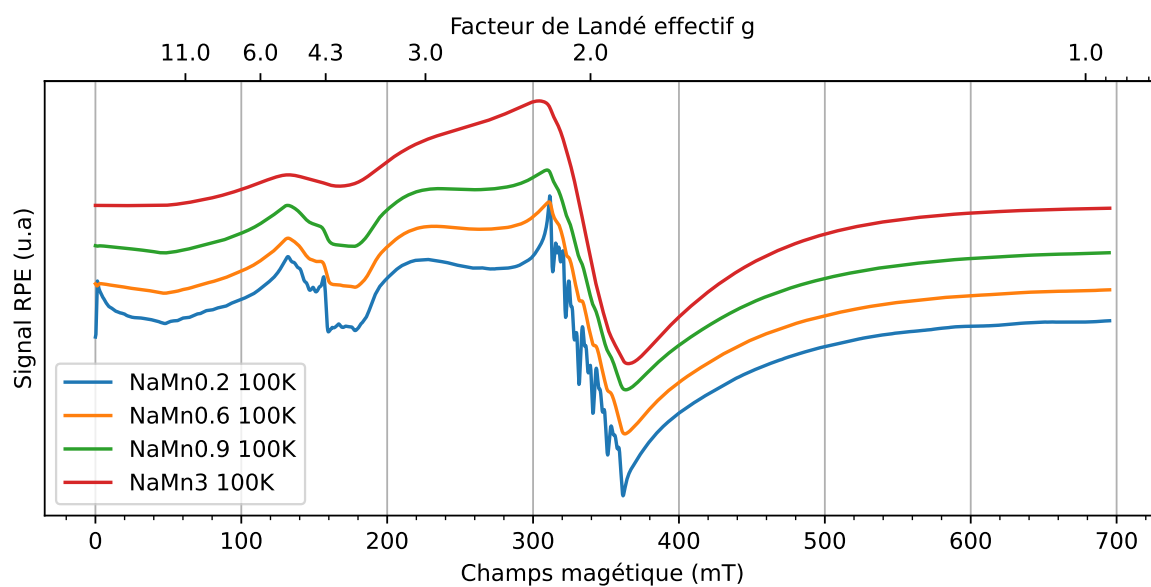


FIGURE I.7 Spectre RPE de la série NaMnX mesurée à 100K

Annexe J

Compléments aux chapitres

J.1 Compléments au chapitre 2

J.1.1 Intérêt d'extraire le fond de diffusion sur les spectres d'absorptions optiques des verres pourpres pour pouvoir les comparer

Il est possible de discriminer les verres de restauration, à savoir les verres PJ, PO et PK, avec la méthode de soustraction du fond de diffusion. Les différentes catégories de verre ne se distinguent qu'avec la soustraction d'un fond convexe (rubberband). Cela fonctionne mieux en coupant à partir de $14\,000\text{ cm}^{-1}$ quand la contribution diffusive de l'altération peut s'apparenter à une droite.

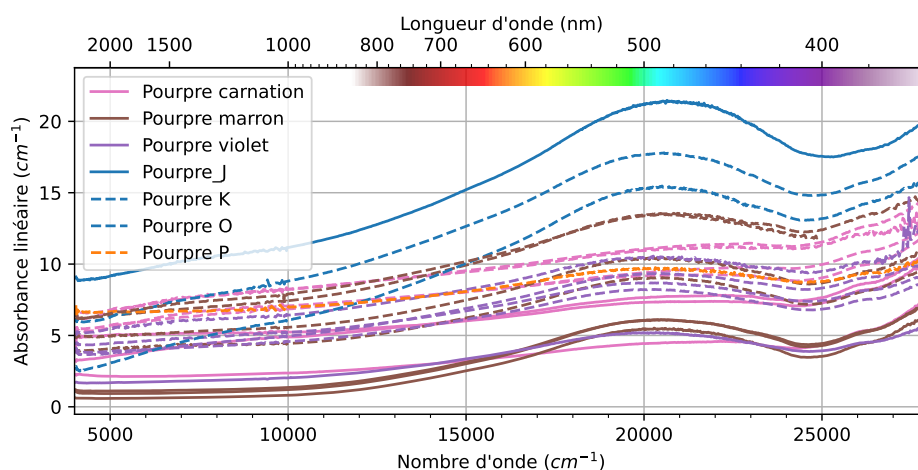


FIGURE J.1 Ensemble des verres pourpres mesurés, normalisé à l'épaisseur. Les verres en pointillés sont mesurés avec un filtre neutre ($A=2$) sur le signal de référence

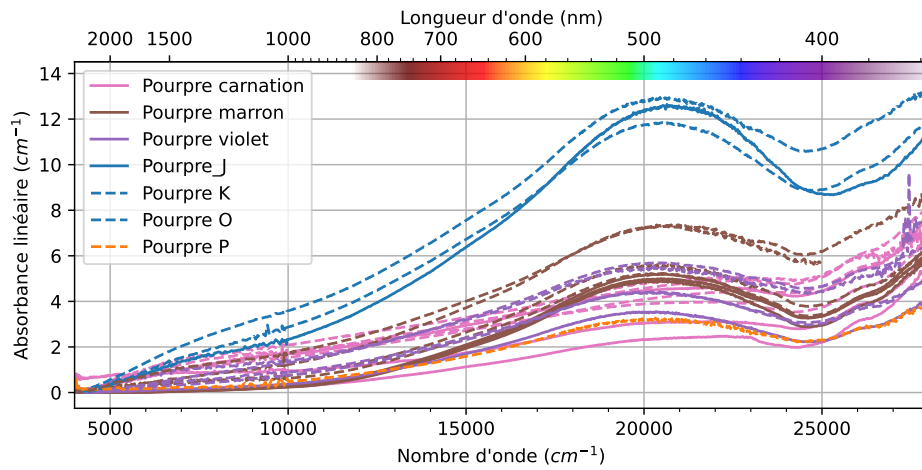


FIGURE J.2 Ensemble des verres pourpres mesurés, normalisé à l'épaisseur, minimum soustrait. Les verres en pointillés sont mesurés avec un filtre neutre ($A=2$) sur le signal de référence

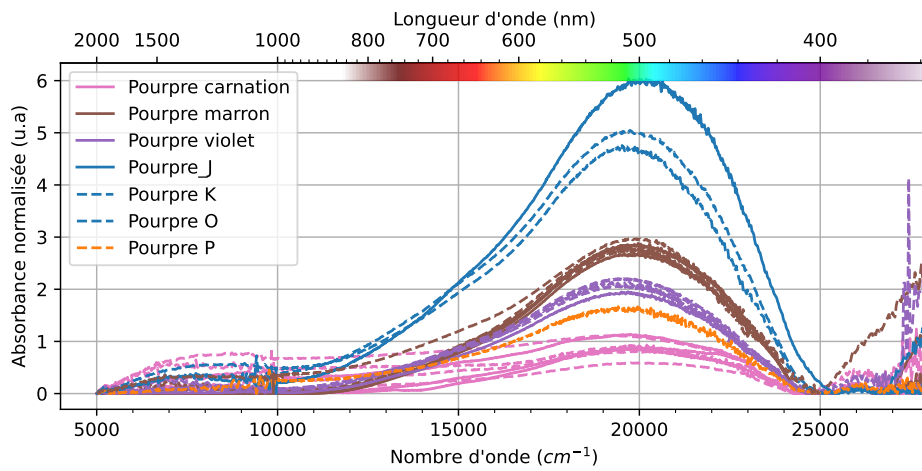


FIGURE J.3 Ensemble des verres pourpres mesurés, normalisé à l'épaisseur, un fond convexe est soustrait entre $5\,000\text{ cm}^{-1}$ et $28\,000\text{ cm}^{-1}$. Les verres en pointillés sont mesurés avec un filtre neutre ($A=2$) sur le signal de référence

J.2 Complément au chapitre 4

J.2.1 Ajustement du spectre optique de YMnO_3 et de $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

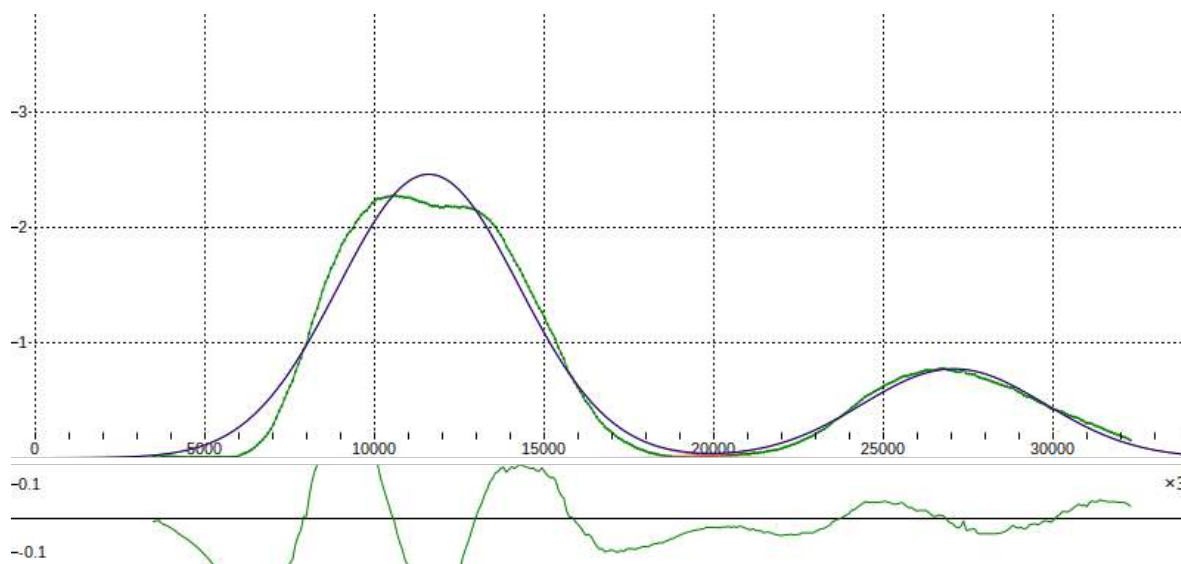


FIGURE J.4 Ajustement de 2 gaussiennes sur le spectre de $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$. La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales (vert) et l'ajustement (bleu). Les courbes rouge représentent les composantes de l'ajustement.

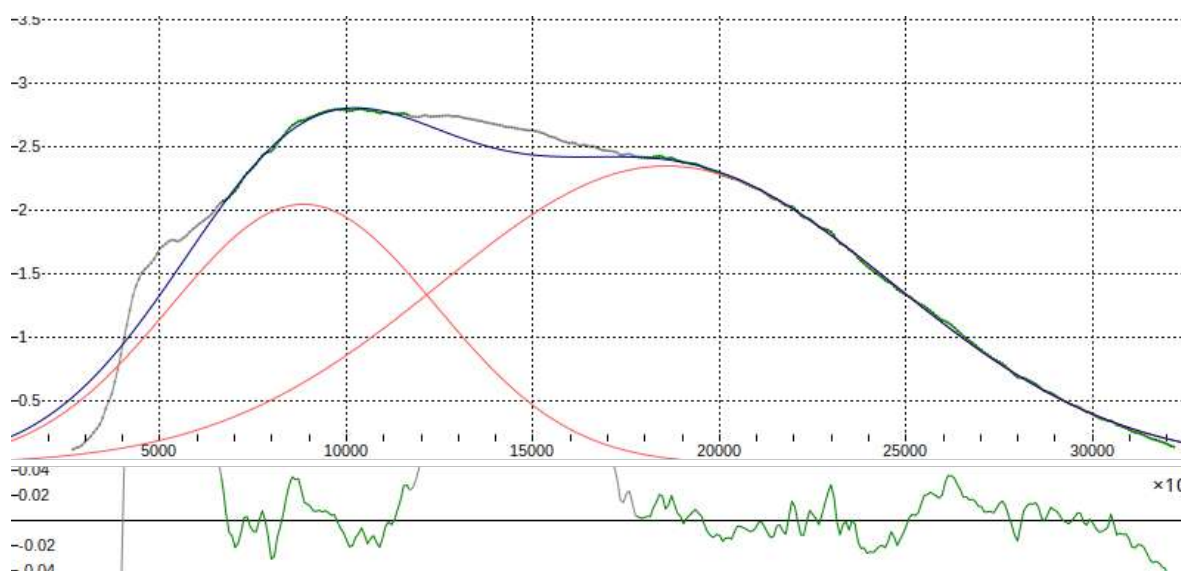


FIGURE J.5 Ajustement de 2 gaussiennes sur le spectre de YMnO_3 . La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales (vert) et l'ajustement (bleu). Les point grisés sont les point qui n'ont pas été ajusté. Les courbes rouges représentent les composantes de l'ajustement.

J.3 Compléments au chapitre 5

J.3.1 Ajustement des bandes de transfert de charge des verres KMn0.1 et KMn0.2 (section 5.6.1)

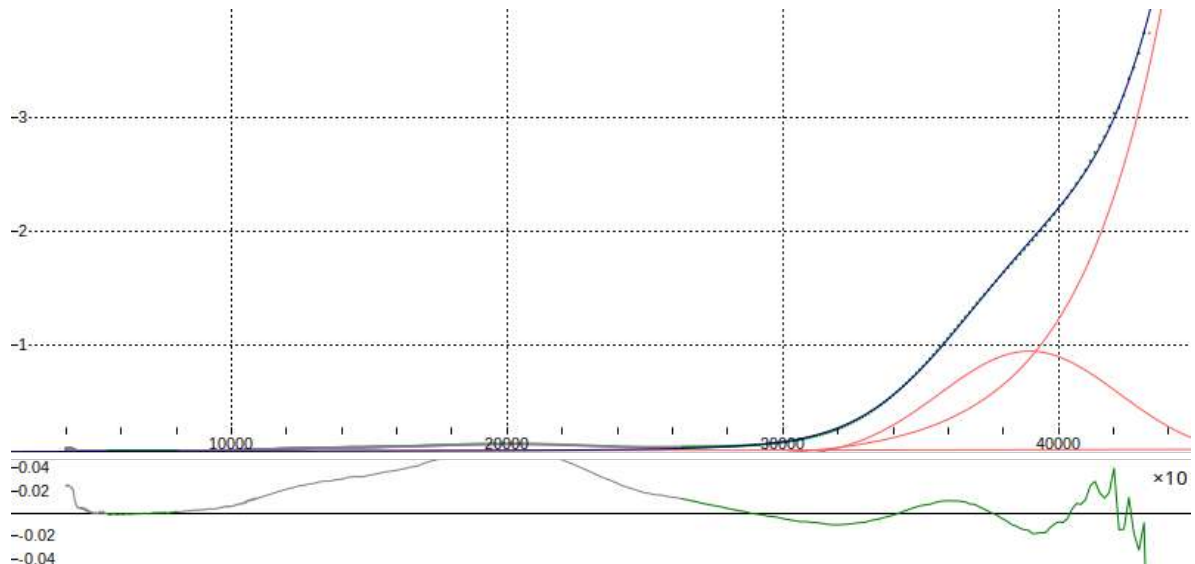


FIGURE J.6 Ajustement d'une gaussienne et d'une exponentielle décroissante sur le spectre de KMn0.1. La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales (vert) et l'ajustement (bleu). Les courbe rouges représentent les composantes de l'ajustement.

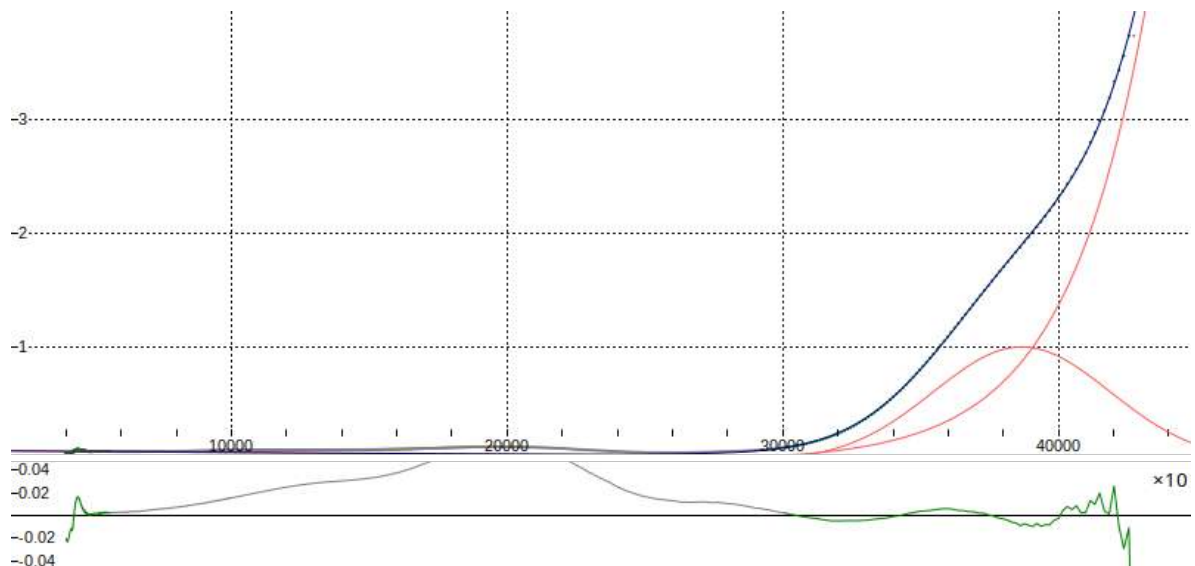


FIGURE J.7 Ajustement d'une gaussienne et d'une exponentielle décroissante sur le spectre de KMn0.2. La sous-figure présente le résidu entre les données expérimentales (vert) et l'ajustement (bleu). Les courbe rouges représentent les composantes de l'ajustement.

J.3.2 Résumé des différent paramètre d'ajustement des verres sodiques au Mn (section 5.2.3)

Échantillon	Signal	Pseudo-Voigt pré seuil				Fonction affine ax+b		Lorentzienne seuil			Rapport d'intensité Std/red	Variation centroïde (eV) Std-red
		Intensité (u.a)	Centre (eV)	FHWM	Facteur shape	b (eV)	a (u.a/eV)	Intensité (u.a)	Centre (eV)	FHWM		
NaMn6	TFY 1s2p	9,13E-04	6539,86	0,79	0,70	-7,33E-02	1,13E-05	2,10E-03	6544,42	1,22	86,84	0,10
NamN6 réduit	TFY 1s2p	1,05E-03	6539,76	0,77	0,70	-4,76E-02	7,34E-06	2,34E-03	6544,35	1,23		
NaMn6	CEE 1s2p	2,00E-05	6539,88	0,70	0,55						83,86	0,10
NamN6 réduit	CEE 1s2p	2,38E-05	6539,78	0,66	0,49							
NaMn6	ITE 1s2p	3,83E-04	6539,84	0,76	0,59	-1,30E-02					86,48	
NamN6 réduit	ITE 1s2p	4,43E-04	6539,75	0,73	0,57	-1,43E-02						
NaMn0,9 nitrate	TFY 1s2p	6,72E-04	6539,85	0,76	0,82	8,25E-04		3,06E-03	6545,33	1,46	91,82	0,12
NaMn0,9	TFY 1s2p	7,19E-04	6539,81	0,79	0,47	1,03E-03		3,58E-03	6545,46	1,30	98,25	0,08
NaMn0,9 réduit	TFY 1s2p	7,32E-04	6539,73	0,75	0,43	1,31E-03		3,49E-03	6545,27	1,23		
NaMn0,9 nitrate	CEE 1s2p	1,53E-05	6539,85	0,91	0,50						85,99	0,14
NaMn0,9	CEE 1s2p	1,70E-05	6539,88	0,91	0,50						95,43	
NaMn0,9 réduit	CEE 1s2p	1,78E-05	6539,74	0,96	0,50							
NaMn0,9 nitrate	ITE 1s2p	2,94E-04	6539,87	0,79	0,87	1,11E-04					80,63	
NaMn0,9	ITE 1s2p	3,27E-04	6539,84	0,78	0,70	1,36E-04					89,71	
NaMn0,9 réduit	ITE 1s2p	3,65E-04	6539,73	0,74	0,93	1,64E-04						
NaMn0,9	TFY 1s3p	1,75E-03	6539,83	0,81	0,29	6,79E-03		1,32E-02	6545,94	1,36	1,00	0,05
NaMn0,9 réduit	TFY 1s3p	1,74E-03	6539,78	0,84	0,28	5,87E-03		1,34E-02	6545,76	1,32		
NaMn0,9	CEE 1s3p	1,75E-04	6539,82	0,76	0,25	2,39E-05					0,84	-0,04
NaMn0,9 réduit	CEE 1s3p	2,08E-04	6539,86	0,71	0,36	1,97E-05						
NaMn0,9	ITE 1s3p	1,11E-03	6539,81	0,75	0,75	3,80E-04					0,84	0,02
NaMn0,9 réduit	ITE 1s3p	1,32E-03	6539,79	0,74	0,66	3,25E-04						

TABLEAU J.1 Paramètres d'ajustement pour le dosage par spectroscopie X du manganèse dans les verres

J.3.3 Spectre d'excitation du verre NaMn0.9 (la section 5.4.2)

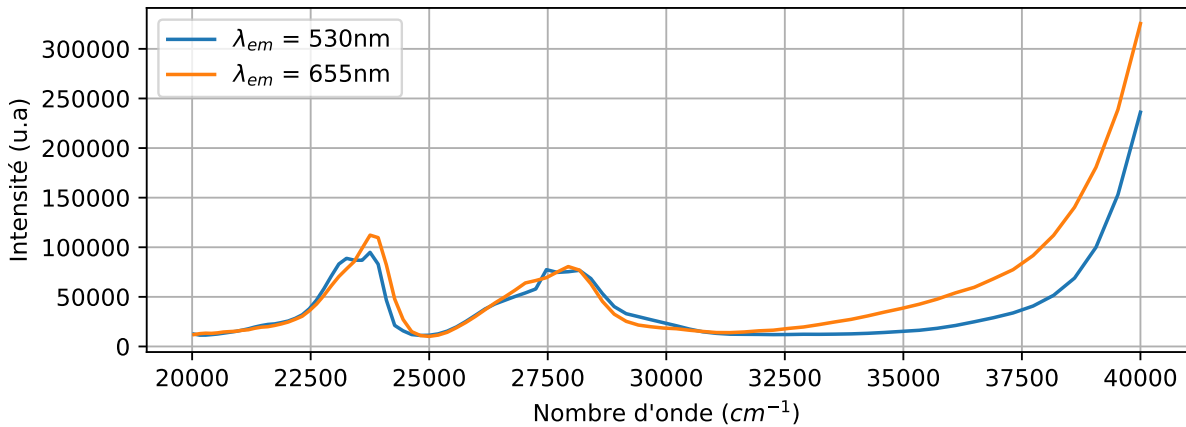


FIGURE J.8 Spectre d'excitation à deux longueurs d'onde d'émission différentes, extrait du plan de fluorescence du verre NaMn0.9.

J.3.4 Plan de fluorescence du verre NaMn0.9 (section 5.4.2.c)

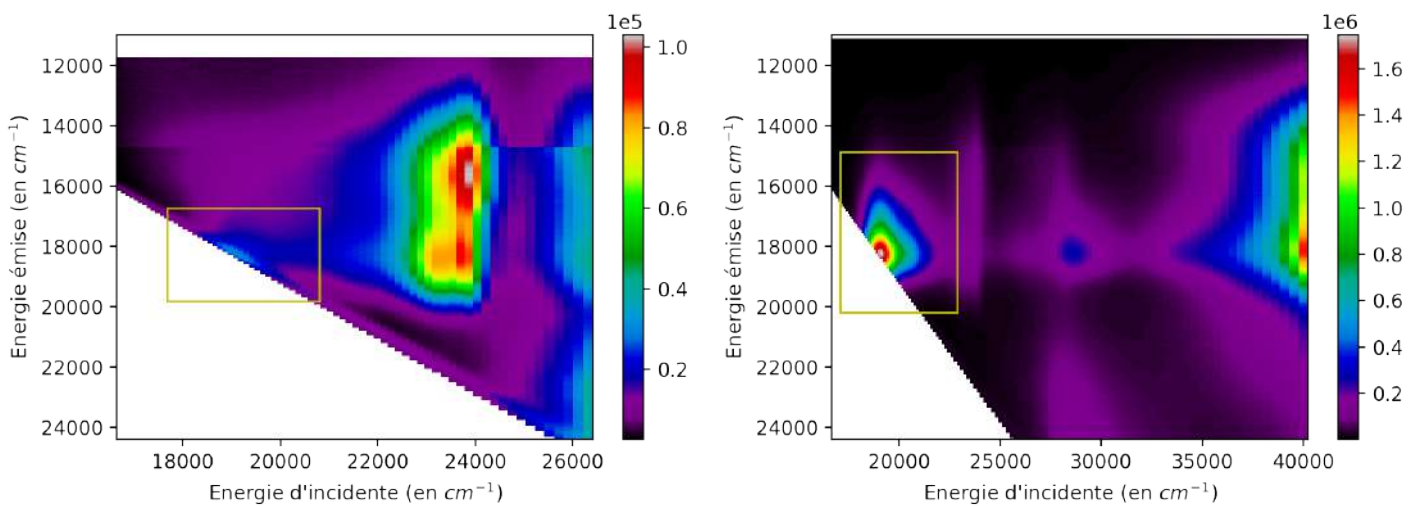


FIGURE J.9 Plan de fluorescence visualisé en 3D. Droite : verre NaMn0.9 en condition standard. Gauche : verre NaMn0.9 réduit. Le rectangle jaune indique l'émission attribué au $[^4]\text{Mn}^{2+}$ excité par le Fe^{2+} .

J.3.5 Plan RIXS de verre potasso et sodocalcique avec 2 teneurs en manganèse (section 5.5.1)

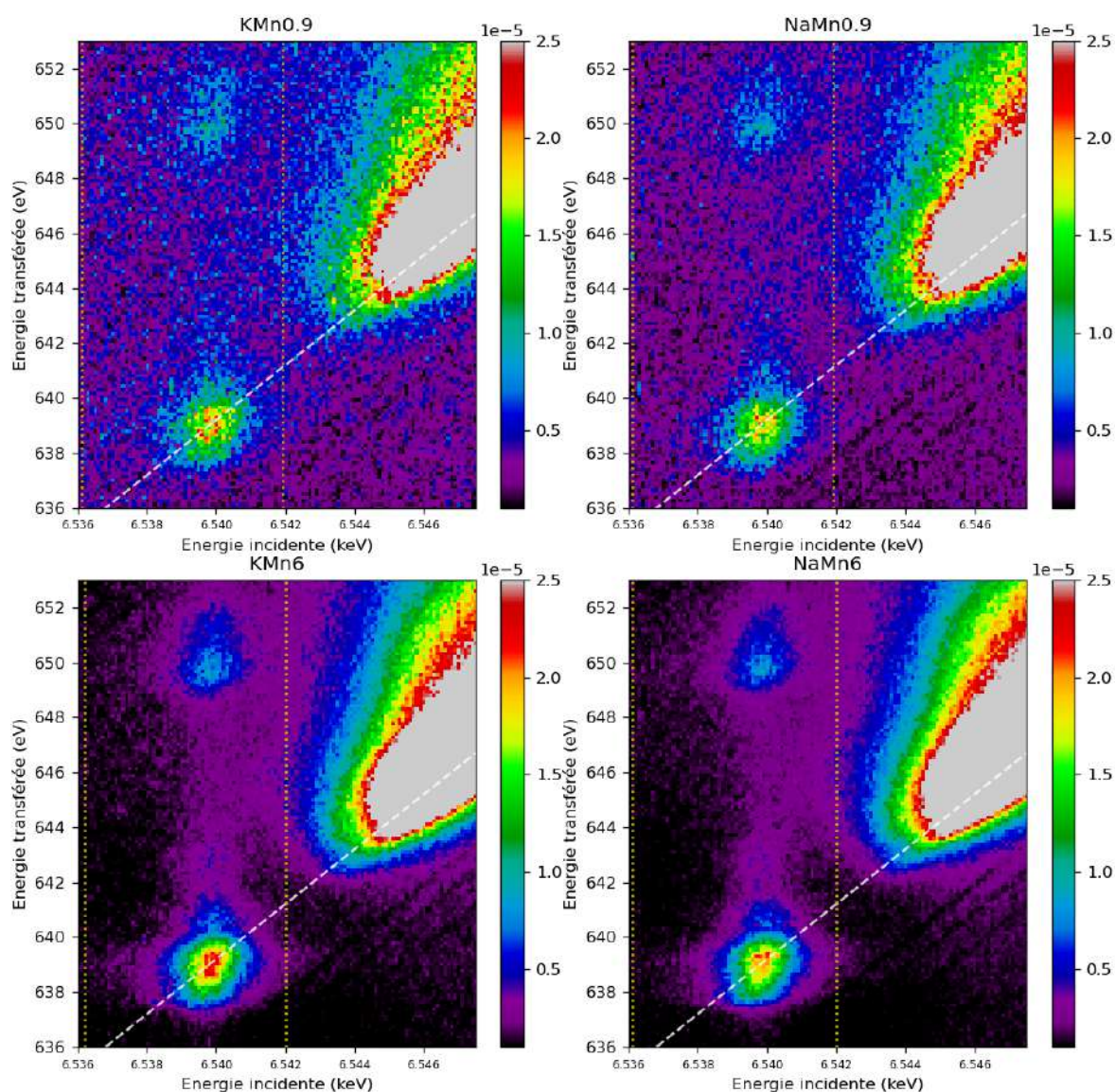


FIGURE J.10 Plan RIXS 1s2p de verres modèles au manganèse. Les courbes en pointillés blanc indique la position de la coupe CEE. Celle en jaune indique les bornes d'intégration pour les IIE. Gauche : verre potassique. Droite : verre sodique.

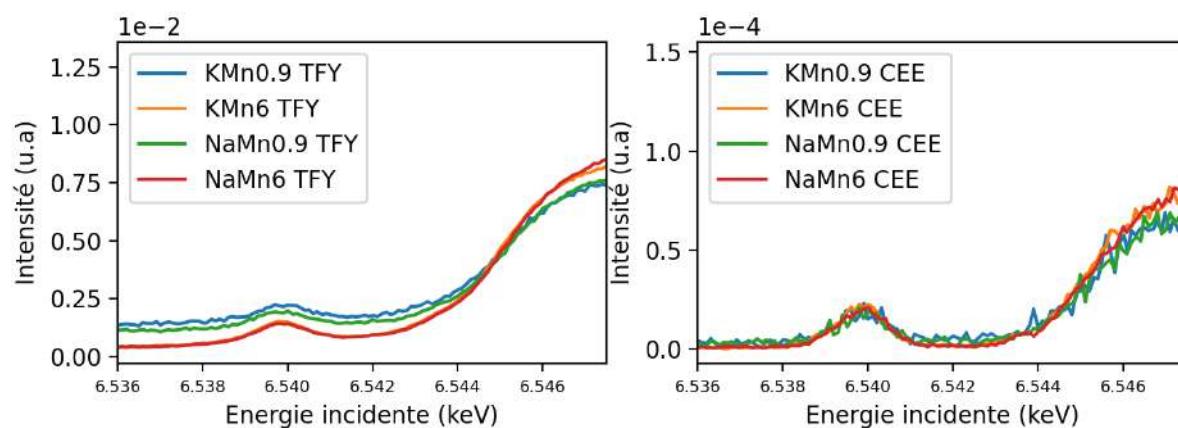


FIGURE J.11 TFY et coupe CEE des plans J.11

Annexe K

Composition chimique des verres

K.1 Détermination des compositions chimiques par microsonde

La microsonde de Castaing (ou Electron Probe MicroAnalyser en anglais) permet d'obtenir **les concentrations massiques** élémentaires des éléments du tableau périodique à partir du bore. Le fonctionnement est le suivant : le matériau, préalablement polie miroir, est bombardé par un faisceau d'électron qui provoque l'émission de rayon X. Ces photons X dont l'énergie est fonction de l'élément, sont séparés en longueur d'onde par des cristaux analyseurs puis comptés. Par comparaison avec le signal acquis sur standard de concentration connu, la concentration de l'élément dans le matériau est obtenue.

A la différence des analyseurs usuellement disponibles sur les microscopes électroniques qui fonctionnent par dispersion d'énergie, l'analyse se fait par dispersion en longueur d'onde avec une bien meilleure résolution.

Les mesures sont réalisées sur la plateforme CAMPARIS à l'aide de la microsonde SX-Five. Lorsque les éléments sont présents sous forme de **trace** ($< 0.5\%wt$), une **tension plus forte** est appliquée pour augmenter le signal de fluorescence et réduire l'incertitude de mesure.

La concentration en oxygène n'est pas mesurée, elle est déduite en considérant la masse nécessaire pour former les oxydes des métaux présents dans l'échantillon.

$$P_{oxyde} = P_{el} \cdot \frac{M_{el}}{M_{oxyde}} \quad (K.1)$$

Où p est le pourcentage massique, M_{el} la masse molaire de l'élément et M_{oxyde} la masse molaire de l'oxyde correspondant.

K.2 Conversion pourcentages molaires en pourcentages massiques

La conversion du pourcentage massique p_{mass} en pourcentage molaire (x) se fait à l'aide de la formule suivante :

$$x_i = \frac{p_{mass_i}}{M_i} * \frac{1}{\sum \frac{p_{mass_i}}{M_i}} \quad (\text{K.2})$$

De manière similaire le pourcentage massique se déduit du pourcentage molaire, la formule suivante est utilisée :

$$p_{mass_i} = x_i * M_i * \frac{1}{\sum x_i * M_i} \quad (\text{K.3})$$

Avec M_i la masse de la molécule ou de l'atome.



Cette conversion ne peut s'effectuer que si le total des pourcentages (massique ou molaire) atteint 100%, sinon la conversion n'a pas de sens et sera artificiellement normalisés à 100%

K.3 Détermination des incertitudes sur les mesures de composition effectuées sur AGLAE

L'incertitude sur les compositions est déterminée via la méthode des incertitudes de type A. Tous les points à l'exception du pourpre A ont été mesurés 3 fois (2 pour le pourpre A). L'incertitude Δ_x donnée dans un intervalle de confiance de 90% vaut alors $\Delta_x = \sigma / \sqrt{(n)} * k$. Ou σ est l'écart-type statistique, n le nombre de mesures et k est le coefficient d'élargissement déterminé de la loi de Student (2.92 pour $n = 3$, 6.31 pour $n = 2$).

K.4 Composition des verres modèles pour les mesures Raman de la section E.2

		Oxyde (% mol)							Oxyde (% wt)							
		Na ₂ O	MgO	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Total
SCaK-0.03	Moy.	0,034	0,096	61,04	3,36	35,29	0,290	0,028	0,04	0,06	60,95	5,26	32,89	0,49	0,07	99,58
	σ	0,025	0,027	0,18	0,06	0,21	0,017	0,019	0,03	0,02	0,41	0,09	0,22	0,03	0,04	0,56
SCaK-0.09	Moy.	0,152	-0,077	61,32	8,36	30,07	0,311	0,015	0,15	-0,05	59,27	12,66	27,13	0,51	0,03	99,52
	σ	0,039	0,014	0,23	0,12	0,12	0,022	0,018	0,04	0,01	0,44	0,18	0,22	0,04	0,04	0,56
SCaK-0.15	Moy.	0,166	-0,051	61,61	13,83	24,26	0,297	0,020	0,16	-0,03	57,22	20,14	21,03	0,47	0,04	98,89
	σ	0,029	0,018	0,27	0,16	0,21	0,015	0,021	0,03	0,01	0,50	0,20	0,14	0,02	0,05	0,48
SCaK-0.20	Moy.	0,238	-0,032	61,18	18,94	19,46	0,297	0,024	0,22	-0,02	54,96	26,68	16,31	0,45	0,05	98,55
	σ	0,047	0,030	0,18	0,15	0,17	0,032	0,018	0,04	0,02	0,45	0,19	0,19	0,05	0,04	0,55
SCaK-0.36	Moy.	1,837	0,957	64,21	25,02	7,64	0,331	0,083	1,25	0,42	43,52	26,38	4,73	0,38	0,13	76,75
	σ	0,935	1,119	6,28	1,76	2,80	0,045	0,120	0,59	0,48	6,64	0,99	1,53	0,07	0,17	4,37
SCaKP2	Moy.	0,125	0,093	60,13	13,67	24,32	0,296	1,490	0,12	0,06	55,57	19,81	20,98	0,46	3,25	100,11
	σ	0,018	0,012	0,13	0,14	0,16	0,013	0,074	0,02	0,01	0,55	0,22	0,22	0,02	0,18	1,00
SCaKP5	Moy.	0,102	-0,056	60,97	11,22	25,97	0,294	1,625	0,10	-0,03	56,72	16,36	22,55	0,46	3,57	99,59
	σ	0,035	0,027	0,22	0,18	0,25	0,022	0,070	0,03	0,02	0,42	0,27	0,18	0,03	0,16	0,54
SCaKMg	Moy.	0,118	4,768	61,62	13,97	19,34	0,297	0,027	0,12	3,03	58,30	20,72	17,08	0,48	0,06	99,63
	σ	0,028	0,088	0,18	0,15	0,12	0,024	0,026	0,03	0,06	0,32	0,20	0,08	0,04	0,06	0,36
SCaKP5Mg	Moy.	0,098	5,202	61,22	10,97	21,01	0,296	1,298	0,10	3,31	58,09	16,31	18,61	0,48	2,91	99,70
	σ	0,022	0,099	0,23	0,09	0,17	0,020	0,098	0,02	0,07	0,45	0,17	0,18	0,03	0,23	0,71

TABEAU K.1 Compositions molaires et massiques des verres modèles de l'étude Raman de la section E.2, les cellules en rose indiquent les valeurs qui s'écartent de la composition nominale. Ces données ont été obtenues par microsonde, chaque verre est mesuré sur 10 points distincts.

K.5 Composition des verres du panneau de la Transfiguration de la Cité du Vitrail

K.5.1 Composition massique

TABLEAU K.2 Composition (en %wt) des verres du panneau de la transfiguration du Christ, L'incertitude est donnée dans un intervalle de confiance de 90%

		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	BaO	PbO	CoO	Sb ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	TiO ₂	SO ₃	Cl	Rb ₂ O	SrO
Blanc F	moy,	52,3	0,7	17,6	15,5	4,06	1,58	6,03	0,61	0,50	< L,D	0,09	< L,D	< L,D	< L,D	0,03	0,04	0,18	0,22	0,37	0,020	0,030
	±	0,2	0,2	0,3	0,2	0,12	0,07	0,21	0,05	0,04	< L,D	0,04	< L,D	< L,D	0,0000	0,00	0,00	0,02	0,10	0,01	0,002	0,004
Blanc H	moy,	51,5	0,7	18,0	16,0	3,71	1,60	6,16	0,67	0,52	< L,D	0,09	< L,D	< L,D	< L,D	0,04	0,04	0,20	0,22	0,40	0,021	0,031
	±	1,6	0,0	0,3	0,7	0,33	0,24	0,73	0,05	0,00	< L,D	0,11	< L,D	< L,D	< L,D	0,00	0,01	0,01	0,07	0,02	0,003	0,004
Bleu A	moy,	67,2	15,8	0,8	6,7	0,56	2,69	0,39	1,56	0,51	< L,D	0,53	0,084	1,52	0,0053	0,24	0,01	0,11	0,38	0,76	< L,D	0,054
	±	0,8	0,5	0,0	0,1	0,10	0,32	0,13	0,02	0,00	< L,D	0,05	0,005	0,17	0,0006	0,02	0,00	0,01	0,13	0,04	< L,D	0,005
Bleu B	moy,	66,9	16,6	1,0	6,7	0,60	2,56	< L,D	1,17	0,51	< L,D	0,47	0,083	1,65	0,0048	0,26	0,01	0,12	0,40	0,76	< L,D	0,050
	±	0,5	0,3	0,2	0,1	0,17	0,02	0,19	0,05	0,03	< L,D	0,05	0,002	0,30	0,0004	0,01	0,00	0,02	0,11	0,06	< L,D	0,002
Bleu G	moy,	69,1	14,0	1,0	6,8	0,53	2,60	< L,D	1,12	0,54	< L,D	0,46	0,083	1,74	0,0050	0,26	0,01	0,11	0,40	0,85	< L,D	0,053
	±	2,0	2,3	0,1	0,2	0,11	0,12	0,03	0,04	0,05	< L,D	0,01	0,003	0,18	0,0015	0,01	0,00	0,03	0,08	0,04	< L,D	0,004
Bleu K	moy,	64,7	18,7	0,9	6,6	0,49	2,56	0,31	1,16	0,52	< L,D	0,52	0,081	1,74	0,0051	0,26	0,01	0,11	0,35	0,79	< L,D	0,054
	±	0,1	0,3	0,1	0,2	0,07	0,08	0,10	0,03	0,01	< L,D	0,03	0,001	0,02	0,0008	0,01	0,00	0,02	0,05	0,02	< L,D	0,008
Bleu L	moy,	66,3	15,5	0,9	7,4	0,58	2,60	0,39	1,29	0,58	< L,D	0,58	0,099	1,87	0,0054	0,30	0,01	0,12	0,42	0,82	< L,D	0,057
	±	0,4	0,3	0,1	0,0	0,08	0,09	0,13	0,04	0,03	< L,D	0,03	0,003	0,17	0,0010	0,02	0,00	0,01	0,10	0,01	< L,D	0,001
Jaune A	moy,	61,7	0,2	12,3	11,3	2,94	3,67	2,89	0,72	1,16	0,92	0,92	< L,D	< L,D	0,0070	0,03	0,05	0,27	0,71	0,12	0,023	0,095
	±	2,3	0,0	2,1	0,9	0,37	0,13	0,16	0,10	0,05	0,21	0,18	< L,D	< L,D	0,0007	0,01	0,03	0,03	0,34	0,03	0,001	0,013
Jaune I	moy,	51,2	0,6	16,3	19,2	3,59	1,47	5,29	0,66	0,61	< L,D	0,07	< L,D	< L,D	< L,D	0,01	0,04	0,16	0,22	0,39	0,019	0,036
	±	0,1	0,1	0,2	0,4	0,12	0,16	0,20	0,14	0,04	< L,D	0,04	< L,D	< L,D	< L,D	0,00	0,00	0,02	0,05	0,03	0,003	0,004
Pourpre A	moy,	53,8	0,5	13,8	16,8	3,66	1,44	6,26	0,52	1,50	0,20	0,17	0,006	0,00	0,0039	0,01	0,05	0,21	0,62	0,35	0,026	0,062
	±	9,2	0,0	3,4	2,8	0,51	0,43	2,70	0,04	0,24	0,03	0,17	0,013	0,00	0,0009	0,00	0,01	0,01	0,53	0,60	0,008	0,015
Pourpre D	moy,	51,7	0,8	16,1	17,0	4,20	1,60	6,11	0,48	0,83	0,15	0,09	< L,D	< L,D	0,0030	0,01	0,04	0,17	0,22	0,33	0,020	0,050
	±	1,0	0,1	0,6	0,4	0,10	0,16	0,12	0,04	0,03	0,03	0,06	< L,D	< L,D	0,0005	0,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,001	0,003
Pourpre F	moy,	53,0	0,7	17,0	16,3	3,19	1,42	5,96	0,43	0,79	0,12	0,19	< L,D	< L,D	< L,D	0,01	0,03	0,13	0,27	0,38	0,014	0,050
	±	0,4	0,1	0,2	0,3	0,26	0,10	0,32	0,00	0,02	0,01	0,04	< L,D	< L,D	< L,D	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,003	0,005
Pourpre M	moy,	52,3	0,5	14,6	17,7	4,12	1,43	5,73	0,49	1,58	0,19	0,31	< L,D	< L,D	0,0033	0,01	0,05	0,20	0,33	0,33	0,026	0,061
	±	2,2	0,1	0,9	1,1	0,20	0,07	0,35	0,04	0,04	0,02	0,41	< L,D	< L,D	0,0003	0,00	0,02	0,01	0,02	0,03	0,002	0,010
Pourpre P	moy,	66,9	0,3	8,0	11,8	1,56	1,51	7,25	0,45	0,76	0,12	0,14	< L,D	< L,D	< L,D	0,01	0,04	0,15	0,69	0,18	0,010	0,046
	±	1,0	0,1	0,9	0,2	0,13	0,07	0,24	0,04	0,03	0,01	0,03	< L,D	< L,D	< L,D	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,001	0,010
Pourpre V	moy,	56,0	1,3	14,2	14,5	4,17	1,67	4,93	0,56	1,08	< L,D	0,47	< L,D	< L,D	< L,D	0,02	0,03	0,19	0,24	0,47	0,025	0,037
	±	0,9	0,1	0,7	0,8	0,32	0,06	0,17	0,05	0,03	< L,D	0,96	< L,D	< L,D	< L,D	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,007	0,006
Pourpre W	moy,	50,9	0,7	16,2	17,1	3,78	2,80	5,77	0,53	0,89	0,16	0,18	< L,D	< L,D	0,0033	0,02	0,04	0,22	0,26	0,31	0,018	0,055
	±	1,1	0,2	1,3	0,3	0,95	2,93	0,17	0,13	0,03	0,02	0,21	< L,D	< L,D	0,0009	0,01	0,01	0,05	0,17	0,07	0,003	0,003
Rouge B	moy,	52,5	0,8	17,2	15,6	3,69	1,55	6,04	0,66	0,48	< L,D	0,27	< L,D	< L,D	< L,D	0,22	0,07	0,17	0,22	0,40	0,021	0,034
	±	0,7	0,1	0,6	0,4	0,15	0,09	0,15	0,04	0,03	< L,D	0,15	< L,D	< L,D	< L,D	0,02	0,01	0,01	0,05	0,03	0,004	0,002
Vert C	moy,	52,1	0,6	15,3	15,9	3,19	1,90	5,17	0,96	0,48	< L,D	0,28	< L,D	< L,D	0,0047	2,54	0,45	0,19	0,31	0,28	0,018	0,030

Continued on next page

TABLEAU K.2 Composition (en %wt) des verres du panneau de la transfiguration du Christ, L'incertitude est donnée dans un intervalle de confiance de 90%

		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	BaO	PbO	CoO	Sb ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	TiO ₂	SO ₃	Cl	Rb ₂ O	SrO
	±	3,4	0,2	1,9	1,4	0,49	0,34	0,17	0,14	0,06	< L,D	0,15	< L,D	< L,D	0,0013	0,27	0,03	0,03	0,13	0,04	0,004	0,005
Vert E	moy,	51,2	0,6	16,2	15,9	3,06	1,91	5,27	0,90	0,48	< L,D	0,37	< L,D	< L,D	0,0044	2,54	0,44	0,18	0,19	0,40	0,017	0,033
	±	1,6	0,0	0,6	0,6	0,63	0,20	0,15	0,02	0,02	< L,D	0,07	< L,D	< L,D	0,0008	0,03	0,02	0,00	0,12	0,02	0,003	0,003

K.5.2 Composition molaire

TABLEAU K.3 Composition (en %mol) des verres du panneau de la transfiguration du Christ, L'incertitude est donnée dans un intervalle de confiance de 90%

		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	BaO	PbO	CoO	Sb ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	TiO ₂	SO ₃	Cl	Rb ₂ O	SrO
Blanc F	moy,	56,8	0,8	12,2	18,0	6,58	1,01	2,77	0,25	0,46	0,03	0,03	0,002	< L,D	0,0017	0,03	0,03	0,15	0,18	0,68	0,007	0,019
	±	0,3	0,2	0,2	0,2	0,18	0,05	0,10	0,02	0,04	0,00	0,01	0,003	< L,D	0,0005	0,00	0,00	0,01	0,08	0,02	0,001	0,002
Blanc H	moy,	56,2	0,7	12,5	18,7	6,03	1,03	2,84	0,27	0,48	0,03	0,03	0,002	< L,D	0,0024	0,03	0,03	0,16	0,18	0,74	0,007	0,020
	±	1,4	0,0	0,2	0,9	0,50	0,16	0,36	0,02	0,01	0,01	0,03	0,000	< L,D	0,0010	0,00	0,00	0,01	0,05	0,05	0,001	0,002
Bleu A	moy,	69,9	15,9	0,5	7,4	0,87	1,64	0,17	0,61	0,45	0,01	0,15	0,070	0,29	0,0044	0,19	0,01	0,09	0,30	1,34	0,000	0,033
	±	0,8	0,5	0,0	0,1	0,16	0,20	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,004	0,03	0,0005	0,01	0,00	0,01	0,11	0,07	0,000	0,003
Bleu B	moy,	69,3	16,6	0,7	7,4	0,93	1,56	0,09	0,46	0,45	0,01	0,13	0,069	0,32	0,0040	0,20	0,01	0,09	0,31	1,33	0,000	0,030
	±	0,4	0,3	0,1	0,1	0,27	0,02	0,08	0,02	0,03	0,01	0,02	0,001	0,06	0,0003	0,01	0,00	0,01	0,08	0,10	0,000	0,001
Bleu G	moy,	71,6	14,1	0,7	7,5	0,83	1,59	0,09	0,44	0,47	0,01	0,13	0,069	0,34	0,0042	0,21	0,01	0,09	0,31	1,49	0,000	0,032
	±	2,2	2,3	0,1	0,2	0,16	0,08	0,01	0,02	0,04	0,01	0,00	0,003	0,03	0,0012	0,01	0,00	0,02	0,06	0,07	0,000	0,002
Bleu K	moy,	67,2	18,8	0,6	7,4	0,76	1,57	0,13	0,45	0,46	0,01	0,15	0,068	0,34	0,0043	0,20	0,01	0,09	0,28	1,39	0,000	0,032
	±	0,2	0,3	0,1	0,3	0,11	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,00	0,0007	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,001	0,005
Bleu L	moy,	69,0	15,7	0,6	8,2	0,90	1,60	0,17	0,50	0,51	0,01	0,16	0,083	0,36	0,0045	0,23	0,01	0,10	0,33	1,45	0,000	0,034
	±	0,4	0,3	0,1	0,0	0,13	0,06	0,06	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,03	0,0009	0,01	0,00	0,01	0,07	0,03	0,000	0,001
Jaune A	moy,	66,7	0,2	8,5	13,1	4,74	2,34	1,32	0,29	1,06	0,39	0,27	0,002	< L,D	0,0061	0,02	0,04	0,22	0,57	0,23	0,008	0,060
	±	2,4	0,0	1,5	1,0	0,59	0,08	0,07	0,04	0,05	0,09	0,05	0,001	< L,D	0,0006	0,00	0,02	0,02	0,28	0,06	0,000	0,008
Jaune I	moy,	55,0	0,6	11,2	22,1	5,76	0,93	2,41	0,27	0,55	0,03	0,02	0,002	< L,D	0,0016	0,01	0,03	0,13	0,17	0,72	0,007	0,022
	±	0,1	0,1	0,2	0,4	0,19	0,10	0,09	0,06	0,04	0,01	0,01	0,001	< L,D	0,0002	0,00	0,00	0,02	0,04	0,05	0,001	0,002
Pourpre A	moy,	62,9	0,4	7,0	17,2	4,44	1,09	3,05	0,25	1,53	0,09	0,10	0,005	< L,D	0,0030	0,01	0,05	0,20	1,05	0,48	0,007	0,036
	±	8,5	0,1	2,6	3,7	0,67	0,25	1,30	0,01	0,25	0,02	0,05	0,011	0,00	0,0007	0,00	0,01	0,01	0,44	1,11	0,003	0,010
Pourpre D	moy,	55,8	0,9	11,1	19,6	6,76	1,02	2,79	0,19	0,76	0,07	0,03	0,001	< L,D	0,0026	0,01	0,03	0,14	0,17	0,60	0,007	0,032
	±	1,1	0,1	0,4	0,4	0,16	0,10	0,06	0,02	0,02	0,01	0,02	0,002	< L,D	0,0004	0,00	0,01	0,01	0,02	0,09	0,000	0,002
Pourpre F	moy,	57,6	0,7	11,8	19,0	5,16	0,91	2,74	0,17	0,73	0,05	0,06	0,002	< L,D	0,0021	0,01	0,03	0,10	0,22	0,69	0,005	0,031

Continued on next page

TABLEAU K.3 Composition (en %mol) des verres du panneau de la transfiguration du Christ, L'incertitude est donnée dans un intervalle de confiance de 90%

		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	BaO	PbO	CoO	Sb ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	TiO ₂	SO ₃	Cl	Rb ₂ O	SrO
	±	0,5	0,1	0,2	0,4	0,43	0,06	0,15	0,00	0,02	0,00	0,01	0,001	< L,D	0,0004	0,00	0,00	0,01	0,03	0,11	0,001	0,003
Pourpre M	moy,	56,1	0,5	10,0	20,3	6,59	0,91	2,60	0,20	1,43	0,08	0,09	0,002	< L,D	0,0028	0,01	0,04	0,16	0,27	0,60	0,009	0,038
	±	2,3	0,1	0,6	1,3	0,34	0,05	0,16	0,02	0,03	0,01	0,12	0,001	< L,D	0,0003	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,001	0,006
Pourpre P	moy,	71,8	0,4	5,5	13,5	2,50	0,96	3,29	0,18	0,69	0,05	0,04	0,002	< L,D	0,0021	0,01	0,03	0,12	0,56	0,32	0,003	0,029
	±	1,0	0,1	0,6	0,3	0,22	0,04	0,11	0,02	0,02	0,01	0,01	0,001	< L,D	0,0004	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,001	0,006
Pourpre V	moy,	59,8	1,3	9,7	16,6	6,64	1,05	2,23	0,22	0,98	0,03	0,14	0,002	< L,D	0,0021	0,01	0,03	0,15	0,19	0,86	0,009	0,023
	±	1,4	0,1	0,4	0,8	0,46	0,04	0,07	0,02	0,02	0,01	0,28	0,001	< L,D	0,0006	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,002	0,004
Pourpre W	moy,	55,3	0,8	11,2	20,0	6,11	1,80	2,65	0,22	0,82	0,07	0,05	0,003	< L,D	0,0029	0,02	0,04	0,18	0,21	0,56	0,006	0,035
	±	0,4	0,3	0,8	0,1	1,44	1,91	0,06	0,06	0,04	0,01	0,06	0,002	< L,D	0,0008	0,01	0,01	0,04	0,14	0,11	0,001	0,003
Rouge B	moy,	57,1	0,8	12,0	18,2	5,99	1,00	2,78	0,27	0,44	0,04	0,08	0,002	< L,D	0,0022	0,18	0,06	0,14	0,18	0,73	0,007	0,021
	±	0,8	0,1	0,4	0,4	0,23	0,06	0,07	0,02	0,02	0,01	0,05	0,001	< L,D	0,0003	0,02	0,01	0,01	0,04	0,06	0,001	0,002
Vert C	moy,	56,8	0,7	10,7	18,6	5,19	1,22	2,39	0,40	0,44	0,03	0,08	0,002	< L,D	0,0041	2,09	0,36	0,16	0,25	0,52	0,006	0,019
	±	3,7	0,2	1,3	1,7	0,81	0,22	0,08	0,06	0,05	0,00	0,04	0,003	< L,D	0,0011	0,22	0,03	0,03	0,11	0,08	0,002	0,003
Vert E	moy,	56,1	0,7	11,3	18,7	5,00	1,23	2,44	0,37	0,44	0,03	0,11	0,004	< L,D	0,0039	2,10	0,36	0,15	0,16	0,75	0,006	0,021
	±	1,9	0,0	0,4	0,7	1,02	0,13	0,07	0,01	0,02	0,02	0,02	0,006	< L,D	0,0008	0,03	0,01	0,00	0,10	0,03	0,001	0,002

K.6 Composition des verre modèle (chapitre 5.1)

K.6.0.a Série KMnX et NaMnX

Nomenclature échantillon	Nomenclature manuscrit	Oxide (%mol)								Oxide (%wt)							
			Na ₂ O	MgO	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	Total
K18Ca22Mn0.1	KMn0.1	Moy.	0,11	na	63,99	11,52	24,35	0,05	0,00	0,11	na	60,20	17,00	21,38	0,06	0,00	98,84
		σ	0,05	na	0,21	0,19	0,21	0,07	0,03	0,04	na	0,57	0,28	0,27	0,07	0,04	0,85
K18Ca22Mn0.25	KMn0.2	Moy.	0,09	na	63,85	11,50	24,40	0,20	-0,01	0,09	na	60,19	16,99	21,47	0,22	-0,01	99,04
		σ	0,03	na	0,39	0,25	0,29	0,06	0,06	0,03	na	0,67	0,34	0,24	0,07	0,07	0,65
K18Ca22Mn0.5	KMn0.3	Moy.	0,10	na	63,51	11,51	24,52	0,32	0,01	0,10	na	59,27	16,84	21,34	0,36	0,01	98,06
		σ	0,05	na	0,60	0,18	0,53	0,04	0,06	0,05	na	2,10	0,41	0,52	0,05	0,06	2,78
K18Ca22Mn1	KMn0.6	Moy.	0,12	-0,05	65,07	11,05	23,23	0,69	0,03	0,12	-0,03	62,16	16,55	20,72	0,78	0,03	100,15
		σ	0,03	0,03	0,28	0,15	0,11	0,01	0,00	0,03	0,02	0,64	0,19	0,20	0,00	0,00	0,75
K18Ca22Mn1.5	KMn0.9	Moy.	0,12	-0,04	64,44	11,13	23,49	0,89	0,04	0,12	-0,03	61,64	16,69	20,97	1,01	0,04	100,54
		σ	0,04	0,03	0,26	0,09	0,14	0,01	0,00	0,04	0,02	0,34	0,13	0,14	0,01	0,00	0,35

K18Ca22Mn5	KMn3	Moy.	0,11	-0,05	63,09	10,69	23,21	2,89	0,11	0,11	-0,03	60,01	15,94	20,61	3,25	0,12	100,11
		σ	0,03	0,02	0,22	0,09	0,16	0,08	0,00	0,03	0,01	0,47	0,15	0,13	0,09	0,00	0,54
K18Ca22Mn10	KMn6	Moy.	0,11	-0,05	61,15	10,28	22,06	6,20	0,26	0,11	-0,03	57,44	15,14	19,34	6,87	0,29	99,35
		σ	0,03	0,02	0,15	0,09	0,16	0,06	0,00	0,03	0,01	0,42	0,14	0,19	0,03	0,00	0,59
Na12Ca23Mn0.25	NaMn0.2	Moy.	11,72	-0,09	64,26	0,04	23,98	0,15	0,01	12,27	-0,06	65,24	0,06	22,73	0,18	0,01	100,56
		σ	0,14	0,02	0,14	0,01	0,12	0,00	0,00	0,15	0,02	0,32	0,02	0,21	0,00	0,00	0,53
Na12Ca23Mn1	NaMn0.6	Moy.	11,58	-0,07	63,91	0,03	24,04	0,58	0,02	12,09	-0,05	64,69	0,05	22,71	0,69	0,03	100,33
		σ	0,19	0,01	0,17	0,01	0,22	0,01	0,00	0,23	0,01	0,44	0,02	0,21	0,01	0,00	0,64
Na12Ca23Mn1.5	NaMn0.9	Moy.	11,54	-0,09	63,97	0,04	23,74	0,88	0,04	12,11	-0,06	65,11	0,07	22,55	1,06	0,04	101,00
		σ	0,14	0,02	0,20	0,01	0,08	0,01	0,00	0,17	0,02	0,36	0,02	0,09	0,01	0,00	0,44
Na12Ca23Mn5	NaMn3	Moy.	11,30	-0,07	62,31	0,05	23,72	2,67	0,12	11,78	-0,05	63,00	0,07	22,38	3,19	0,15	100,68
		σ	0,17	0,02	0,26	0,01	0,24	0,03	0,00	0,18	0,01	0,41	0,02	0,20	0,03	0,00	0,35
Na12Ca23Mn10	NaMn6	Moy.	10,79	-0,07	60,72	0,05	22,46	5,89	0,24	11,11	-0,05	60,59	0,08	20,92	6,94	0,29	100,08
		σ	0,12	0,03	0,18	0,01	0,13	0,03	0,00	0,14	0,02	0,28	0,02	0,18	0,02	0,00	0,41

TABLEAU K.4 Composition molaire et massique des verres des séries KMnX et NaMnX. La nomenclature échantillon fait référence à la manière dont sont enregistré les fichier de résultats issus des différentes expérience et sont donnée pour exploité les données bruts. La nomenclature manuscrit fait référence à celle utilisé dans le manuscrit. Les compositions sont mesurées par microsonde, chaque verre est mesuré sur 10 localisations différentes.

K.7 Compositions des verres pourpres historiques mis à disposition par le LRMH

Verre	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	MnO	Fe2O3	TiO2	NiO	CuO	ZnO	Rb2O	SrO	BaO
T25 Verre 1	2,15	6,23	1,29	55,60	3,27	0,13**	0,52	15,83	11,66	2,11	0,70	0,15	0,01	0,01	0,04	0,02	0,06	0,19
	0,05	0,03	0,04	0,11	0,04	0,03**	0,01	0,04	0,02	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
T25 Verre 2	2,23	4,29	1,17	59,95	2,75	0,30	0,51	14,73	10,79	2,05	0,72	0,16	0,01	0,02	0,04	0,02	0,05	0,18
	0,07	0,26	0,06	0,71	0,08	0,03	0,01	0,22	0,12	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T25 Verre 3	2,43	5,81	1,60	56,16	3,75	0,29	0,37	13,39	12,88	2,10	0,64	0,24	0,00	0,02	0,04	0,03	0,05	0,18
	0,11	0,07	0,06	0,21	0,05	0,05	0,02	0,17	0,07	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
T25 Verre 4	1,64	6,12	1,26	55,58	3,42	0,21	0,52	16,77	11,14	2,12	0,59	0,17	0,01	0,09	0,04	0,03	0,06	0,18
	0,06	0,12	0,04	0,12	0,02	0,08	0,00	0,07	0,08	0,11	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
T25 Verre 5	1,69	2,85	1,01	65,22	2,25	0,64	0,32	12,64	10,48	1,82	0,56	0,21	0,00	0,02	0,04	0,02	0,05	0,15
	0,03	0,06	0,02	0,17	0,11	0,08	0,01	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

TABLEAU K.5 Composition (en %wt) des verres pourpre mise à disposition par le LRMH exprimé en pourcentage massique. Les analyses de compositions chimique sont réalisées sur AGLAE par le LRMH.

RÉSUMÉ

Cette thèse s'est concentrée sur l'étude de la coloration d'un précieux panneau du XIIe siècle, connu sous le nom de "Transfiguration du Christ". L'objectif était d'expliquer la diversité des nuances de pourpre observées dans ce panneau.

Dans la première partie, l'importance de l'utilisation conjointe de la spectroscopie optique et Raman pour évaluer l'authenticité des verres a été mise en avant. Cette approche, associée aux analyses chimiques, a permis de discuter l'authenticité des verres et d'identifier les chromophores responsables des diverses couleurs visibles.

La coloration bleue au cobalt est bien comprise, mais les nuances de vert au cuivre restent à élucider. Les colorations pourpres résultent de l'interaction entre le fer et le manganèse, avec trois types identifiés. Les nuances de chair et de violet sont similaires en composition, traduisant un effet des conditions de synthèse, tandis que les verres marrons contiennent plus de manganèse. Un transfert de charge fer-manganèse est suggéré pour expliquer la coloration marron.

La deuxième partie du manuscrit a exploré la spéciation du manganèse dans les structures cristallines et les verres. L'importance de la connectivité des polyèdres de coordination sur les mesures de diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS) a été identifiée. Les résultats de fluorescence permettent d'identifier deux distributions de site du manganèse divalent dans la structure de verres. Cette même spectroscopie, couplée aux mesures d'absorption optique, permet de suspecter la présence d'un transfert de charge d'intervalence fer-manganèse. Nous avons aussi pu mettre en œuvre un dispositif d'absorption optique à haute température (1500 °C) permettant des mesures dans des verres fondus.

En conclusion, cette thèse a contribué à la compréhension de la coloration des verres historiques, en particulier les colorations pourpres. Des questions subsistent, ouvrant la voie à de futures recherches et mettant en lumière de nouvelles possibilités pour l'étude des verres anciens.

Mots-clefs : verre; couleur; pourpre; oxydo-réduction; plan RIXS; manganèse, patrimoine

ABSTRACT

This thesis focused on the study of the coloration of a precious panel from the 12th century, known as the "Transfiguration of Christ." The objective was to explain the diversity of purple shades observed in this panel.

In the first part, the importance of using optical and Raman spectroscopy together to assess the authenticity of the glasses was emphasized. This approach, combined with chemical analyses, allowed for discussions on the authenticity of the glasses and the identification of the chromophores responsible for the various visible colors.

The blue coloration with cobalt is well understood, but the green shades with copper remain to be elucidated. Purple coloration results from the interaction between iron and manganese, with three types identified. The shades of flesh and violet glass are similar in composition, reflecting the effects of synthesis conditions, while brown glasses contain more manganese. A charge transfer from iron to manganese is suggested to explain the brown coloration.

The second part of the manuscript explored the speciation of manganese in crystalline structures and glasses. The importance of the connectivity of coordination polyhedra in resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) measurements were identified. The fluorescence results allow the identification of two distributions of divalent manganese sites in the glass structure. This same spectroscopy, combined with optical absorption measurements, raises suspicions of the presence of a charge transfer from iron to manganese. We were also able to implement a high-temperature optical absorption device (1500 °C) for measurements in molten glasses.

In conclusion, this thesis has contributed to the understanding of the coloration of historical glasses, particularly purple coloration. Questions remain, paving the way for future research and shedding light on new possibilities for the study of ancient glasses.

Keywords : glass; color; purple; redox; RIXS map; manganese; cultural heritage