**I.1-Définition du verre :**

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, dans le langage scientifique, le mot verre désigne un matériau amorphe (c.à.d. non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse. Alors qu’il est très difficile de définir, puis qu’il est en perpétuelle évolution.

**I.2-Transition vitreuse :**

Le phénomène de transition vitreuse Tg est expliqué en suivant l’évolution du volume en fonction de la température. La figure I- 1 montre cette variation. On observe sur cette figure que le volume décroit linéairement pour des températures inférieures à TL avec la pente du liquide. A une température inférieure à la température de fusion. Pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l’état liquide stable jusqu'à une très basse température, le liquide passe dans un domaine de température ou il se trouve dan un état de surfusion. C’est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu du verre est appelé **domaine de transition.** La température de transition vitreuse Tg est définie comme l’intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s’étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement.



**Figure I-1 :** Variation thermique du volume spécifique Vet de l’enthalpie Hlors du passage de l’état liquide à l’état solide. Tg=Température de transition vitreuse, TF=Température de fusion

**I. 3-Modèles structuraux :**

Pour expliquer la formation des verres plusieurs auteurs ont mené des tentatives de produire une théorie atomique complète de formation du verre en se basant sur la nature des liaisons chimique et la forme des unités structurales impliquées.

**I.3-1-Modèle de Goldschmidt**

A partir de ses étude sur les cristaux, Goldschmidt [1]a tenté en 1926 de prévoir l’existence des verres d’oxydes mono composants en considérant la valeur du rapport des rayons cationique et anioniques selon la relation **Rg=** .

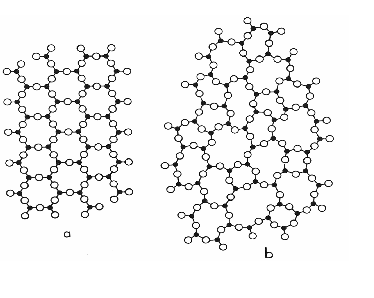
|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Oxyde** | **Rg** | **Vcr** | **Oxyde** | **Rg** |
| BeO | 0.12 | + | B2O3 | 0.09 |
| MgO | 0.53 | + | SiO2 | 0.19 |
| TiO2 | 0.45 | + | GeO2 | 0.3 |
| AlO3 | 0.39 | + | P2O5 | 0.13 |

**Tableau I-1**: Valeur du rapport Rg et vitesse critique de trempe Vcr (+vitesse élevée , - vitesse modérée) pour quelques oxydes [1].

Nous avons présenté dans ce tableau la valeur de ce rapport pour quelques oxydes. Pour des valeurs de Rg élevées (supérieures à 0.4), on observe que la vitrification est difficile. Pour les valeurs inférieures, on obtient facilement des verres. BeO, difficile à vitrifier, est cependant une exception. On voit donc que ce critère est insuffisant.

**I.3-2-Modèle de Zachariasen**

Six annés après Zachariasen [2]a prolongé les idées de Goldschmidt et a pu produire peut –être le papier le plus cité en science de verre. Zachariasen a noté que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu des 6 serrée, arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres de l’oxygène trouvés dans les cristaux d’oxygène seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formé le concept d’une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l’arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoire (Figure 2).



**Figure I-2 :** Représentation plan (a) d’une composition cristalline de A2O3 , (b) un réseau aléatoire continu de la même substance [3].

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure :

* Aucun atome d’oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
* Le nombre d’atome d’oxygène entourant n’importe quel cation doit être petit (en générale 3 ou 4).
* Les polyèdres de l’oxygène partagent seulement des coins, pas des bords ou des faces.
* Au moins trois coins de chaque polyèdre de l’oxygène doivent être partagés.

Quelques exceptions à ces règles existent, mais elles ont toujours formé la base pour la plupart des modèles employés couramment de la structure de verre depuis.

**I.4- Types de verres :**

**I.4-1-Verres naturels**

Les verres naturels sont à base de silice SiO2, et de Na2O issus de volcans ou de météorites.

**I.4-2-Verres spéciaux**

**I.4-2-1-Verres d’oxydes lourds**

Il peut être intéressent de remplacer les formateurs à base d’oxydes «légers» tel que SiO2, B2O3, P2O5, Par des oxydes «lourds» tel que Sb2O3[4], As2O3[5], TeO2[6].

Ce sont des verres qui possèdent un indice de réfraction plus élevé et transmettent plus loin, jus qu’a 6-7 µm [4]. Les verres d’oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

**I.4-2-2-Verre de chalcogénures**

Les verres se forment dans les systèmes binaires As-S, As-Se, P-Se, Ge,Se ; des verres plus complexes peuvent être formés en associant des sulfures et séléniures divers ainsi que des élément Si, Ge, Ga, In, Sn, Te, Bi, Pb, Sb, etc.

**I.4-2-3-Verres halogénés**

Les seuls halogénures qui forment des verres isolément sont : BeF2 et ZnCl2 .On peut associer divers fluorures à BeF2 pour former des verres de fluoro-beryllates complexes, isomorphes des séries de silicates.

**I.4-2-4-Verres fluorés**

En 1975, Marcel et Michel Poulain, chercheurs au laboratoire de chimie minérale de Renne 1 découvraient par hasard des verres fluorés **[7]** par exemple flurozirconate, fluoroalimunate, verres dérivés de ThF4, UF4, ZnF2, MnF2, etc.

Le verre fluoré présentent des caractéristiques mécaniques et chimiques convenables et une transparence optique jusqu'à 10 Um ; mais touts les problèmes de pureté de fluorures.

On distingue, selon le domaine d’application, plusieurs grandes familles de verre **[Tableau 2]**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Catégorie | Domaine typique de composition | Applications |
| Sodocalcique | SiO2, CaO, NaO2 | Vitrage  Bouteilles  flaconnage  Gobelèterie |
| Borosilicate | SiO2, B2O3, NaO2 | Pharmacie  Culinaire  Laboratoire |
| Alumino-silicate | SiO2, Al2O3, CaO, B2O3 | Fibre de renforcement |
| Verre au plomb | SiO2, PbO, K2O | Verrerie d’art  Flaconnage de luxe  Ecrans de protection |
| Silice | SiO2 | Fibre optique |
| Zircone | SiO2, ZrO2, Na2O | Renforcement de ciment |
| Bioverres | SiO2, CaO, Na2O, P2O5 | Médicales |
| Verre Fluorés | ZrF4 Combiné à d’autres fluorures | Fibres optiques de courte distance |
| Vitrocéramique | Li2O, Al2O3, SiO2 | Culinaires  Optiques |
| Chalcogénures | S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes | Optique infrarouge |
| Métallique | Métal de transition + non-métal ou deux métaux de rayon atomique d | Renforcement béton  Industrie électrique |

**Tableau I-2 :** Les différentes catégories de verres industriels

**I-5- Les métaux de transition :**

On appelle métal de transition un élément chimique du bloc d du tableau périodique qui n'est ni un lanthanide ni un actinide.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| [H](http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrog%C3%A8ne) |  | | | | | | | | | | | | | | | | | [He](http://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9lium) |
| [2](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ments_de_la_p%C3%A9riode_2) | [Li](http://fr.wikipedia.org/wiki/Lithium) | [Be](http://fr.wikipedia.org/wiki/B%C3%A9ryllium) |  | | | | | | | | | | | [B](http://fr.wikipedia.org/wiki/Bore) | [C](http://fr.wikipedia.org/wiki/Carbone) | [N](http://fr.wikipedia.org/wiki/Azote) | [O](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyg%C3%A8ne) | [F](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fluor) | [Ne](http://fr.wikipedia.org/wiki/N%C3%A9on) |
| [3](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ments_de_la_p%C3%A9riode_3) | [Na](http://fr.wikipedia.org/wiki/Sodium) | [Mg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9sium) |  | | | | | | | | | | | [Al](http://fr.wikipedia.org/wiki/Aluminium) | [Si](http://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium) | [P](http://fr.wikipedia.org/wiki/Phosphore) | [S](http://fr.wikipedia.org/wiki/Soufre) | [Cl](http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlore) | [Ar](http://fr.wikipedia.org/wiki/Argon) |
| [4](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ments_de_la_p%C3%A9riode_4) | [K](http://fr.wikipedia.org/wiki/Potassium) | [Ca](http://fr.wikipedia.org/wiki/Calcium) |  | [Sc](http://fr.wikipedia.org/wiki/Scandium) | [Ti](http://fr.wikipedia.org/wiki/Titane) | [V](http://fr.wikipedia.org/wiki/Vanadium) | [Cr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome) | [Mn](http://fr.wikipedia.org/wiki/Mangan%C3%A8se) | [Fe](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fer) | [Co](http://fr.wikipedia.org/wiki/Cobalt) | [Ni](http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel) | [Cu](http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre) | [Zn](http://fr.wikipedia.org/wiki/Zinc) | [Ga](http://fr.wikipedia.org/wiki/Gallium) | [Ge](http://fr.wikipedia.org/wiki/Germanium) | [As](http://fr.wikipedia.org/wiki/Arsenic) | [Se](http://fr.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9l%C3%A9nium) | [Br](http://fr.wikipedia.org/wiki/Brome) | [Kr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Krypton) |
| [5](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ments_de_la_p%C3%A9riode_5) | [Rb](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rubidium) | [Sr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Strontium) |  | [Y](http://fr.wikipedia.org/wiki/Yttrium) | [Zr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Zirconium) | [Nb](http://fr.wikipedia.org/wiki/Niobium) | [Mo](http://fr.wikipedia.org/wiki/Molybd%C3%A8ne) | [Tc](http://fr.wikipedia.org/wiki/Techn%C3%A9tium) | [Ru](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ruth%C3%A9nium) | [Rh](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rhodium) | [Pd](http://fr.wikipedia.org/wiki/Palladium_(chimie)) | [Ag](http://fr.wikipedia.org/wiki/Argent) | [Cd](http://fr.wikipedia.org/wiki/Cadmium) | [In](http://fr.wikipedia.org/wiki/Indium) | [Sn](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89tain) | [Sb](http://fr.wikipedia.org/wiki/Antimoine) | [Te](http://fr.wikipedia.org/wiki/Tellure) | [I](http://fr.wikipedia.org/wiki/Iode) | [Xe](http://fr.wikipedia.org/wiki/X%C3%A9non) |
| [6](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ments_de_la_p%C3%A9riode_6) | [Cs](http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9sium) | [Ba](http://fr.wikipedia.org/wiki/Baryum) | \* | [Lu](http://fr.wikipedia.org/wiki/Lut%C3%A9cium) | [Hf](http://fr.wikipedia.org/wiki/Hafnium) | [Ta](http://fr.wikipedia.org/wiki/Tantale_(chimie)) | [W](http://fr.wikipedia.org/wiki/Tungst%C3%A8ne) | [Re](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rh%C3%A9nium) | [Os](http://fr.wikipedia.org/wiki/Osmium) | [Ir](http://fr.wikipedia.org/wiki/Iridium) | [Pt](http://fr.wikipedia.org/wiki/Platine) | [Au](http://fr.wikipedia.org/wiki/Or) | [Hg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Mercure_(chimie)) | [Tl](http://fr.wikipedia.org/wiki/Thallium) | [Pb](http://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb) | [Bi](http://fr.wikipedia.org/wiki/Bismuth) | [Po](http://fr.wikipedia.org/wiki/Polonium) | [At](http://fr.wikipedia.org/wiki/Astate) | [Rn](http://fr.wikipedia.org/wiki/Radon) |
| [7](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ments_de_la_p%C3%A9riode_7) | [Fr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Francium) | [Ra](http://fr.wikipedia.org/wiki/Radium) | \* | [Lr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Lawrencium) | [Rf](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rutherfordium) | [Db](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dubnium) | [Sg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Seaborgium) | [Bh](http://fr.wikipedia.org/wiki/Bohrium) | [Hs](http://fr.wikipedia.org/wiki/Hassium) | [Mt](http://fr.wikipedia.org/wiki/Meitnerium) | [Ds](http://fr.wikipedia.org/wiki/Darmstadtium) | [Rg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Roentgenium) | [Cn](http://fr.wikipedia.org/wiki/Copernicium) | [Uut](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ununtrium) | [Uuq](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ununquadium) | [Uup](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ununpentium) | [Uuh](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ununhexium) | [Uus](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ununseptium) | [Uuo](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ununoctium) |
|  | | | ↓ |  | | | | | | | | | | | | | | | |
|  | | | \* | [La](http://fr.wikipedia.org/wiki/Lanthane) | [Ce](http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9rium) | [Pr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Pras%C3%A9odyme) | [Nd](http://fr.wikipedia.org/wiki/N%C3%A9odyme) | [Pm](http://fr.wikipedia.org/wiki/Prom%C3%A9thium) | [Sm](http://fr.wikipedia.org/wiki/Samarium) | [Eu](http://fr.wikipedia.org/wiki/Europium) | [Gd](http://fr.wikipedia.org/wiki/Gadolinium) | [Tb](http://fr.wikipedia.org/wiki/Terbium) | [Dy](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dysprosium) | [Ho](http://fr.wikipedia.org/wiki/Holmium) | [Er](http://fr.wikipedia.org/wiki/Erbium) | [Tm](http://fr.wikipedia.org/wiki/Thulium) | [Yb](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ytterbium) |  | |
|  | | | \* | [Ac](http://fr.wikipedia.org/wiki/Actinium) | [Th](http://fr.wikipedia.org/wiki/Thorium) | [Pa](http://fr.wikipedia.org/wiki/Protactinium) | [U](http://fr.wikipedia.org/wiki/Uranium) | [Np](http://fr.wikipedia.org/wiki/Neptunium) | [Pu](http://fr.wikipedia.org/wiki/Plutonium) | [Am](http://fr.wikipedia.org/wiki/Am%C3%A9ricium) | [Cm](http://fr.wikipedia.org/wiki/Curium) | [Bk](http://fr.wikipedia.org/wiki/Berk%C3%A9lium) | [Cf](http://fr.wikipedia.org/wiki/Californium) | [Es](http://fr.wikipedia.org/wiki/Einsteinium) | [Fm](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fermium) | [Md](http://fr.wikipedia.org/wiki/Mend%C3%A9l%C3%A9vium) | [No](http://fr.wikipedia.org/wiki/Nob%C3%A9lium) |  | |

**Tableau I-3 :** Tableau périodique

Il existe plusieurs élément de métaux de transition par exemple Ni, Cr, Co, Cu…..

Dans ce mémoire nous nous somme intéressé à l’étude des verres a base d’oxyde d’antimoine dopé par le cuivre. Le cuivre admet la configuration électronique suivante :

**Cu : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s1 3d10**

Généralement les verres à base d’oxyde d’antimoine sont de couleur jaune. Alors, que le cuivre pourra exister sous forme de Cu+ monovalent ou bien sous forme de Cu+2 divalent. Le cuivre monovalent présente des bandes d’absorption d-d dans l’ultraviolet, et donc la couleur du verre n’est pas affecté par le cuivre, tandis que le cuivre divalent présente des bandes d’absorption dans le visible donnant une couleur bleu. Les deux états de présence du cuivre sont nettement influencés par l’environnement autour des ions de Cu dans le verre.

Selon les recherches récentes, Cu+2 est considéré comme un octaèdre coordonné par six atomes d’oxygène**[8].**

Les métaux de transition possèdent quelques propriétés physiques et chimique communes :

* Ce sont de bons conducteurs de l’électricité et de la chaleur.
* Ils forment des alliages importants se combinant entre eux ou avec d’autres métaux.
* La taille des atomes des métaux de transition est pratiquement semblable.

**I-6-Couleurs dues aux ions des métaux de transition :**

Si le cation métallique est placé au centre d’un environnement octaédrique, il y a six ligands autour du cation qui vont créer un champ électrostatique dont l’influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de leur orientation. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents : il y a levée de dégénérescence.

\* Les orbitales dxy, dyz et dxz sont stabilisées car elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l’énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t2g.

\* Les orbitales dx2-y2 et dz2 sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un, électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l’énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées eg.

**Figure I-4 :** Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l’effet des ligands en géométrie octaédrique

Si le cation métallique est placé au centre d’un environnement tétraédrique, les niveau d’énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d’énergie e et t2. Cette coordination est liée de prés à la géométrie cubique. Dans cette disposition tétraédrique, les ligands ne s’approchent directement d’aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus prés des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (dxy, dyz et dxz) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (dz2 et dx2-y2).

Les orbitales déstabilisées sont donc dxy, dyz et dxz appelées orbitales t2, et les orbitales stabilisées sont dx2-y2 et dz² appelées orbitales e.

Le dédoublement Δt dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu’il n’y a que 2/3 des ligands et que leur effet sur les orbitale est moins direct (Δt = 4/9Δo environ).

****

**Figure I-5 :** Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l’effet des ligands en géométrie tétraédrique

**I-7-VERRES DE TRIOXYDES D’ANTIMOINE :**

**I-7-1-Intérêt des verres de Sb2O3**

L’intérêt porté à la synthétisations des verres d’oxyde d’antimoine réside essentiellement dans :

1. Température de synthèse au alentour de 700-900C° , Suffisamment base comparativement aux verres d’oxyde de silice ou les température atteignent 1700°C .
2. Qualité optique optimale, puis que les verres de Sb2O3 sont transmissibles jusqu'à 8um dans le spectre d’infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications .
3. Applications comme matériaux actifs ou passif : lasser, amplificateur .
4. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

& Masse molaire : 291.52 g.mole-1

& Point de fusion : 656°C (en l’absence d’oxygène)

& point d’ébullition : 1425°C (la substance se sublime partiellement avant d’atteindre cette température )

& densité : 5.2(cubique) ;5.67(orthorhombique)

& tension de vapeur : 133Pa à 574°C

& Densité de vapeur (air=1) : 19.8 à 1560°C

**I-7-2-Oxyde d’antimoine :**

**Introduction**

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine Sb2O3, le tetroxyde d'antimoine Sb2O4, et le pentoxyde Sb2O5.

Le Sb2O3 apparaît soit sous forme cubique, ou bien orthorhombique, ce qu'on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que le Sb2O4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent, orthorhombique (cervantine). le tetroxyde d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions : Sb3+, et Sb5+ dans son réseau cristallin **[9],** il est stable jusqu'à 1000°C **[10]** .

La variété cubique cristallise sous forme d’octaèdre comme dans le cas de l’arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb4O6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones **[11].** La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d’un atome d’antimoine et d’un atome d’oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d’oxygènes, situés entre deux atomes d’antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure I-6 **[12]**.

*\** ***Transition sénarmontite valentinite*** *:* Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme la plus stable polymorphe de trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique (sénarmontite la forme la plus stable à basse température) a été le sujet de plusieurs auteurs . Jones et al **[13]** ont calculé une valeur de 650°C à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarqué à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner plus stable thermodynamiquement sénarmontite.

***\* Oxydation*** *:* par chauffage à l’air, l’oxyde d’antimoine Sb2O3, est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte Sb2O4 qui peut être considéré comme un composé classique d’inter-valence Sb **[11].** Sb2O4 se décompose au-delà de 900ºC en redonnant Sb2O3 plus de l’oxyde. Cet oxygène sert d’agitateur gazeux permettant d’éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.

***\* Point de fusion*** *:* il n'y a pas assez d'études sur le point de fusion de Sb2O3, mais dans la littérature, il est référé que la température de fusion est de 655°C **[14,15].** Cependant Golem ski et al **[16]** ont rapporté une température de 643 °C dans leurs travail, tandis qu'autres **[9]** ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640 et 655 °C en dépendant de la vitesse de chauffage.

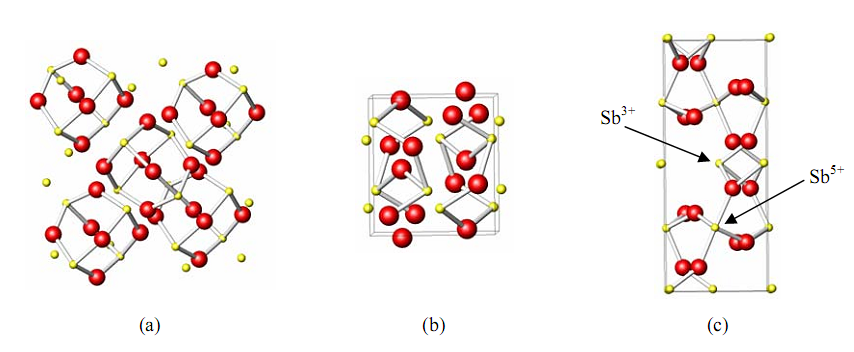


Figure I-6 : structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite

**I-7-3- Rappel historique**

La vitrification de l’oxyde d’antimoine pure fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que SiO2, P2O3 et B2O3, depuis les formateurs règles éditées par Zachariasen en 1932 **[17].**

En 1939, Kordes **[18]** fut le premier qui a pu obtenir des fragment s de verre de Sb2O3 par usage d’une hyper trempe d’un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petites proportion s d’oxydes alcalins, Hedden et Askilini **[19]** ont obtenu des systèmes ternaires Sb2O3- Al2O3- R2O ( R= Na , K). D’autres systèmes ternaires virent le jour avec l’utilisation de 5% (mole) de bore tels que Sb2O3 – B2O3  - R2O (R = Li, Na , K) **[20].** Verres d’antimoine se caractérisent par une large fenêtre de transmission dans l’infrarouge comme ont démontré les verres Sb2O3-TlO3 ou Sb2O3-CsO3**[21].**

Depuis 1984, les verres d’oxyde d’antimoine halogénés furent attribués à Dubois**[22]** avec la mise en œuvre des systèmes binaires Sb2O3- RmXn ( avec R = cation monovalent ou divalent ; X = F , Cl , Br , ou I ) . Par leurs qualités physiques supérieures, les verres Sb2O3- PbCl2 représentent cette famille de verre d’oxyde d’antimoine halogéné. Simultanément Ahmed et Polland **[23]** présentent les verres Sb2O3- PbCl2 – ZnCl2 et M. Legouera **[24]** qui présente les verres Sb2O3 – ZnBr2, les verres Sb2O3 – ZnBr2 - WO3 et les verres Sb2O3 – ZnBr2 – MoO3. Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le professeur Marcel Poulain, plusieurs compositions de verres d’oxyde d’antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence Sb2O3- CuI – PbX2 tel que ( X= Br , Cl ou I ) **[25],** et le système (Sb2O3 - MnCl2 – PbCl2 ) effectués dans les laboratoires de Saint Gobain recherche par J.F Cottrant **[26],** des combinaisons d’oxyde d’antimoine et les halogènes incluant PbCl2 et d’autres chlorures **[23],** les phosphates de sodium et d’antimoine **[25]** et des recherches ont été menés sur la combinaison TeO2- Sb2O4 ont été aussi mise en évidence **[27].**

**I-7-4- Propriétés chimiques:**

Le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition du verre et de la solution altérante. Ce mécanisme est lent à température ambiante. Le trioxyde d’antimoine est amphotère. Dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly antimoniques complexes ; dans les solutions basiques, il se dissout avec formation d’antimoniates.

**I-8-Diagrammes de Tanabe et Sugano**

Pour traiter complètement les problèmes de l'interprétation des spectres d’absorption, on utilise couramment les diagrammes dits de Tanabe-Sugano, qui proposent une autre façon de décrire la variation d'énergie avec la force du champ. De plus, on peut en tirer plus aisément des informations quantitatives.

Dans ces diagrammes, les états sont portés sur le graphe en fonction de l'état fondamental pris comme origine. L'énergie E et la force du champ Δ sont exprimées en fonction du paramètre B respectivement par E/B et Δ/B.

Les diagrammes de Tanabe-Sugano sont établis selon les règles suivantes :

1. Les unités des axes sont rapportées au paramètre B. La valeur de B choisie dépend de l'ion métallique considéré.
2. L'énergie de l'état fondamental est prise égale à zéro pour toute valeur de Δ. Pour les configurations d4, d5, d6 et d7, l'état fondamental changera lors de la transition spin haut – spin bas. Ceci cause l'apparition de points de rebroussement artificiels.
3. Lorsque Δ/B = 0, on retrouve les termes de l'ion libre (ordonnée gauche). Pour la valeur la plus élevée de ce rapport, on est dans la situation du champ fort. L'origine des niveaux spectroscopiques est donnée entre parenthèses.

La courbure des lignes représentatives de l'énergie des niveaux en fonction de Δ/B est due à l'interaction de deux niveaux ayant la même représentation irréductible, mais issus de termes différents de l'ion libre.

**I-8-1- Détermination des paramètres spectroscopiques**

**I-8-1-1- Procédure :**

1. Relevé du spectre UV / VIS/PIR de l’échantillon.
2. Dresser un tableau d'information des longueurs d'onde (nm) d’absorption observés et les classer par ordre : λ1, λ2, λ3 et les convertir en nombres d'onde (cm-1) en utilisant le calcul :  = 107 / λ.
3. Calculer le rapport expérimental de  2 /  1
4. Utiliser le cas échéant le diagramme de Tanabe-Sugano du métal de trasition considéré dans l’étude pour localiser où le rapport  2 /  1 se positionne.
5. Dresser un tableau des valeurs de  1/B,  2/B,  3/B à partir de l’interception du rapport  2 /  1 et les courbes du diagramme.
6. Calculer une valeur moyenne de B à partir de ces valeurs ordonnée à l'origine.
7. Calculer Δ en fonction de votre valeur de Δ / B.
8. Attribuer toutes les transitions de spin-vous a permis observés.
9. Déterminer le rapport nephélauxétique.

**Bibliographies :**

|  |  |
| --- | --- |
| **[1]** | V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videns kaps Akad. (OSLO) I. Math. naturwiss. KI. Nr8,7, 156, (1926). |
| **[2]** | W.H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932), 3841-3851 |
| **[3]** | A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Chapman & Hall, 1990. |
| **[4]** | B. Dubois, Thèse, Université de Bordeau I, (1984). |
| **[5]** | M. Imakoa, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, 21 2 (1980) 67. |
| **[6]** | C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, t23 (1986) 231. |
| **[7]** | M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas et P. Brun : Mat. Res. Bull. 10, 243-246 (1975). |
| **[8]** | G. Lakshminarayna, S.Buddhudu. Department of physics, Sri Venkateswara University, Tirupati 517502, |
| **[9]** | S.E. Golunski and D. Jackson, Appl. Catal. 48 (1989), 123-135. |
| **[10]** | J.A. Johnson, D. Holland, J. Bland, C.E. Johnson and M.F. Thomas, J. Phys. Cond. Mat. 15 (2003), 755-764. |
| **[11]** | M. P. Glémot, Thèse de l’université de Rennes, (1999). |
| **[12]** | P. A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford University Press,. 1987, p. 185. |
| **[13]** | S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, Thermochim. Acta 114 (1987), 61-66. |
| **[14]** | P.W. Centers, J. Solid State Chem. 72 (1988), 303-308. |
| **[15]** | V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman and G.V. Kleshchev, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz. 3 (1973), 135-137. |
| **[16]** | S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, Thermochim. Acta 51 (1981), 153-168. |
| **[17]** | Rahall. Fella, mémoire de magistère de l’université de Biskra,( ). |
| **[18]** | E. Kordes, Z. Phys. Chem., B 43 (1939) 173-190. |
| **[19]** | W. A. Hedden et B. W. King, J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956) 218. |
| **[20]** | A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongreβ, Brusel (1965). |
| **[21]** | A. Winter, Verres Refract., 36 (1982) 353. |
| **[22]** | B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non- Cryst. Solids 88 (1986) 355-365. |
| **[23]** | M. M. Ahmed et D. Holland, Glass Techn, 28 (1987) 141. |
| **[24]** | M. Legouera, Thèse de l’université d’Annaba. |
| **[25]** | M. Poulain , XI Internat. Symposium on Non Oxide and New Optical Glasses, Sheffield, (1998). |
| **[26]** | M. Nalin, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, M. Poulain, M. Poulain, and V. Brios. Proc. Int. Congr. Glass, Volume 2. Extended Abstracts, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001. |
| **[27]** | P. Charton, P. Armand, J. of Non- Crist. Solids 316 (2003) 189. |