

# CINÉTIQUE DE LA DÉCOLORATION D'UNE AMÉTHYSTE DE MADAGASCAR

PAR

R. JACQUIER, J. SERRE et R. REISS

(Laboratoire de Physique)

## RÉSUMÉ

L'ordre de la cinétique de la décoloration isothermique des bandes d'absorption optique 3 600 Å et 5 400 Å a été déterminé par deux méthodes, l'une directe, l'autre différée. Les modèles de centres de couleur et les mécanismes réactionnels proposés par KATS et STEVELS sont en très bon accord avec les résultats obtenus.

## ABSTRACT

The kinetic of the decoloration of two absorption bands of an amethyst quartz crystal has been found of first order. The result is in good agreement with the theory of KATS and STEVELS.

## INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés d'étudier, à l'aide de moyens optiques, le mécanisme réactionnel de deux types de centres de couleur d'un cristal de quartz « améthyste ». Nous avons choisi les bandes d'absorption optique situées à 3 600 Å et 5 400 Å, qui sont attribuées par KATS et STEVELS (1) à des modèles  $\left[ \begin{array}{c} 2\text{Fe} \\ \text{A}_2^+ \end{array} \right]$  et  $\left[ \begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{B}_- \end{array} \right]$  respectivement.

Les échantillons utilisés étaient taillés en parallélépipèdes rectangles d'environ 8 millimètres d'épaisseur suivant l'axe optique, ne présentant ni macle optique, ni macle électrique. Le spectre d'absorption du cristal à l'état naturel est donné en figure 1.

L'irradiation aux rayons X a été effectuée à l'aide d'un tube à anticathode de tungstène alimenté sous une tension de 220 KV et traversé par un courant de 12 mA. Le temps d'irradiation a été fixé à 2 heures, et nous nous sommes assurés que l'imprécision sur la dose d'irradiation n'entraînait pas, d'une irradiation à l'autre, de variation notable dans l'amplitude du spectre d'absorption optique.

La décoloration isothermique a été suivie de deux manières :

1° Le cristal est maintenu à la température T pendant les mesures; c'est la cinétique directe;

2° Le cristal est porté à la température T pendant un temps  $t_1$ , puis ramené à la température ambiante pour les mesures de densité optique et de pourcentage de transmission, puis reporté à la température T pendant un temps  $t_2$ , et ainsi de suite; c'est la cinétique différée.

Nous avons adopté, pour les deux cinétiques, la température  $T = 485^\circ \text{C}$ . Les fluctuations autour de cette valeur ont été réduites à  $\pm 0,5^\circ \text{C}$  d'une part par l'introduction dans le four d'un cœur en bronze de grande capacité calorifique augmentant l'inertie du four, d'autre part par le choix de l'emplacement

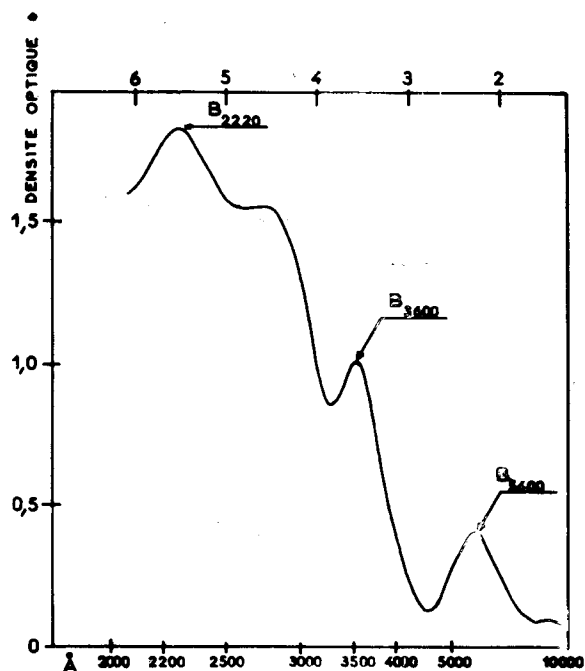


FIGURE 1

Spectre d'absorption d'une améthyste « pure » à l'état naturel, en lumière naturelle et perpendiculairement à l'axe optique.

du thermocouple qui ne régulait que la température de la zone chauffante et de faible inertie thermique du four.

Pour les mesures de cinétiques directes, deux dispositifs d'enregistrement ont été connectés en ligne, l'un avec le spectrophotomètre pour l'enregistrement direct du pourcentage de transmission à longueur d'onde fixe, l'autre avec un thermocouple Pt/Pt-Rh solidaire du cristal et donnant la température de celui-ci.

L'étude du spectre d'absorption après irradiation (fig. 2) et sa décomposition en courbes de Gauss (2) a montré que la bande d'absorption optique 3 600 Å était isolée et que la contribution de la bande la plus voisine était au plus de l'ordre de 2 %. Nous avons donc choisi cette bande pour les mesures de cinétiques directes, en maintenant la longueur d'onde à la valeur fixe de 3 600 Å.

Pour les mesures de cinétiques différées, nous avons relevé le spectre d'absorption complet du cristal entre 10.000 et 2.000 Å après chacun des traitements thermiques successifs.

### RAPPEL THÉORIQUE (3)

Si les doses d'irradiation sont assez faibles pour éviter les effets de saturation, le nombre  $n$  de centres absorbants par unité de volume du type qui correspond à la bande d'absorption étudiée, est proportionnel à l'amplitude de celle-ci.

Le processus de décoloration est régi par l'équation

$$\dot{\mu} = \frac{d\mu}{dt} = -K(T) f(\mu)$$

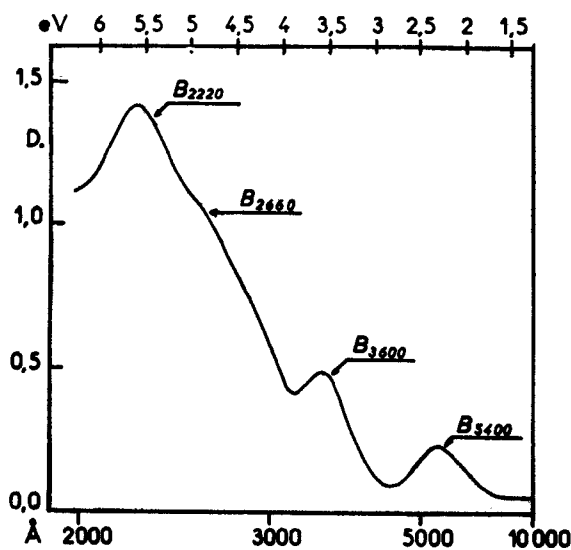


FIGURE 2

Spectre d'absorption du même cristal après décoloration puis irradiation aux rayons X.

où  $t$  est le temps,  $T$  la température absolue,  $\mu$  le coefficient d'absorption du cristal (mesuré par différence entre l'état irradié du cristal et l'état décoloré), et où  $K(T)$  représente la fonction :

$$K(T) = \exp(-E/kT)$$

où  $E$  est l'énergie d'activation fournie au système et  $k$  la constante de Boltzmann.

C'est l'expression de la fonction  $f(\mu)$  qui permet de déterminer l'ordre de la cinétique de la décoloration.

Dans le cas d'une cinétique du premier ordre, on a :

$$\dot{\mu} = -K(T) k' \mu \quad dt$$

où  $k'$  est la constante de vitesse. En intégrant, on a :

$$\text{Log} \frac{\mu_0}{\mu} = K(T) k' t$$

$\text{Log} \frac{\mu_0}{\mu}$  est une fonction linéaire du temps, ce résultat caractérise les vitesses d'ordre un.

Dans le cas d'une cinétique du 2<sup>e</sup> ordre, où les modèles A et B réagissent entre eux selon le schéma  $A + B \rightarrow AB$ , si on appelle  $[X]$  le nombre de centres entrés en réaction à l'instant  $t$  et  $[A]_i$  et  $[B]_i$  les nombres de centres des modèles A et B à l'instant initial, il est évident que :

$$\frac{d[X]}{dt} = [X] = -K(T) k_0 ([A]_i - [X])([B]_i - [X])$$

— Premier cas : si  $[A]_i = [B]_i$ , l'équation devient :

$$[\dot{X}] = -K(T) k_0 ([A]_i - [X])^2$$

qui s'intègre immédiatement, et on a :

$$K(T) k_0 t = \frac{1}{[A]_i - [X]} + \text{Cte}$$

Le coefficient d'absorption étant proportionnel au nombre de centres, on a :

$$K(T) k_0 Ct = \frac{1}{\mu} + \text{Cte}$$

et la courbe représentant  $\frac{1}{\mu}$  en fonction du temps est une droite caractérisant l'ordre 2 de la cinétique.

— Deuxième cas : si  $[A]_i \gg [X]$ , alors  $[A]_i - [X] \approx [A]_i$

et l'équation devient :

$$[\dot{X}] = -K(T) k_0 [A]_i ([B]_i - [X])$$

En intégrant, on obtient :

$$\text{Log} \frac{[B]_i - [X]}{H} = -K(T) k_0 [A]_i t$$

donc  $[B]_i - [X] = H \exp \left\{ -K(T) k_0 [A]_i t \right\}$  et  $H = [B]_i$

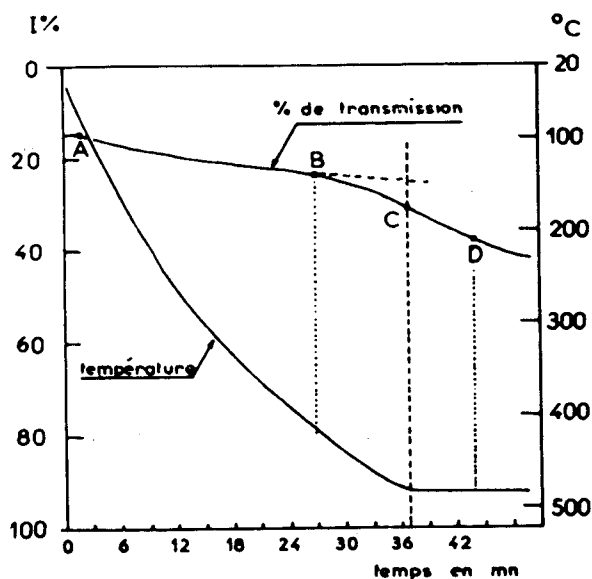


FIGURE 3

Variation du pourcentage de transmission du cristal pendant la phase de chauffage précédant la mesure de la cinétique directe pour la bande 3600 Å.

En remplaçant  $[B]_i$  par  $\mu$ , l'équation devient :

$$\text{Log } \frac{\mu_0}{\mu} = K(T) k' t$$

Comme  $\text{Log } \frac{\mu_0}{\mu}$  est une fonction linéaire du temps

bien que la réaction soit bimoléculaire, l'excès de l'un des réactifs entraîne une dégénérescence de l'ordre qui doit être considéré égal à un.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### CINÉTIQUE DIRECTE DU PIC 3600 Å

Le cristal, placé dans le four, a été éclairé en lumière polychromatique, un monochromateur sélectionnant la longueur d'onde de la lumière ayant traversé le cristal.

La figure 3 représente l'enregistrement de la température et du pourcentage de transmission à 3600 Å lors de la phase de chauffage qui fait passer le cristal de la température ambiante à la température de mesure.

Entre les points A et B, le pourcentage de transmission subit des variations principalement dues au chauffage de la colonne d'air située dans le four. A partir du point B et jusqu'au point C la vitesse de décoloration du cristal augmente dans des proportions considérables et impose sa variation au pourcentage de transmission. A partir du point C et jusqu'au point D, le cristal se stabilise en tempéra-

ture et la vitesse de décoloration subit encore quelques fluctuations. Au-delà du point D se trouve la zone de mesure.

En choisissant une température suffisamment élevée permettant la décoloration complète du cristal, et en mesurant le spectre d'absorption optique après le traitement, nous avons pu corriger la variation intervenue pendant la période de chauffage du four.

La figure 4 représente l'enregistrement corrigé du pourcentage de transmission lors de la cinétique directe du pic 3600 Å. La figure 5 représente les graphes de  $\text{Log } \mu$  et de  $1/\mu$  en fonction du temps pour la bande 3600 Å. La courbe donnant  $\text{Log } \mu$  en fonction du temps étant une droite avec une très bonne approximation, nous avons conclu à une cinétique d'ordre un pour cette bande.

### CINÉTIQUE DIFFÉRÉE DU PIC 5400 Å

La méthode de cinétique différée est d'une application beaucoup plus délicate pour deux raisons :

D'abord la reproductibilité parfaite de la courbe de montée en température du four qui passe alternativement de la température ambiante à la température T, est difficile à réaliser.

Ensuite les changements alternatifs de température doivent être réalisés progressivement pour éviter la détérioration du cristal. De ce fait le cristal se décolore non seulement pendant les divers temps pendant lesquels il est porté à la température T, mais aussi pendant les diverses montées et descentes en température.

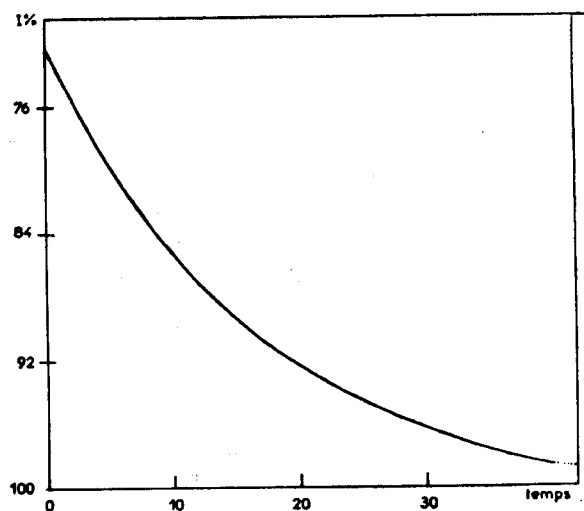


FIGURE 4

Enregistrement de la variation de la transmission du cristal pendant la mesure de la cinétique directe de la bande 3600 Å. Le temps est exprimé en minutes.



Trois cas sont à envisager :

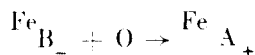
1° La diffusion de l'oxygène est longue et dans ce cas les deux réactions sont indépendantes.

2° La diffusion de l'oxygène est très rapide et la deuxième réaction est instantanée, dans ce cas c'est la première réaction qui est déterminante et qui impose l'ordre.

3° La diffusion de l'oxygène est très rapide mais la première réaction est instantanée, dans ce cas c'est la deuxième réaction qui est déterminante. Ce troisième cas est à rejeter, car si la première réaction était instantanée, la bande d'absorption 3 600 Å disparaîtrait instantanément, ce qui n'est pas constaté expérimentalement.

Dans le deuxième cas, la vitesse de disparition des centres  $\left[ \text{Fe}_{\text{B}_-} \right]$  est directement liée à la vitesse de création des oxygènes à partir de la destruction des centres  $\left[ \text{2Fe}_{\text{A}_2^+} \right]$ . Cette destruction, qui se fait selon le schéma réactionnel (1), est une réaction monomoléculaire et la cinétique d'ordre un trouvée est parfaitement compatible avec le schéma réactionnel. Comme, dans le cas considéré, cette réaction impose l'ordre à la cinétique globale, l'ordre un trouvé pour la vitesse de disparition des centres  $\left[ \text{Fe}_{\text{B}_-} \right]$  est compatible avec l'hypothèse faite dans le deuxième cas.

Si on considère maintenant que la diffusion de l'oxygène est longue (premier cas envisagé), les deux réactions sont indépendantes et l'ordre trouvé pour la première reste compatible avec le schéma réactionnel (1). Par contre, la deuxième réaction



est une réaction bimoléculaire, donc d'ordre deux, sauf si l'un des réactifs, l'oxygène par exemple, présente un excès suffisant pour que l'on puisse admettre que l'on se trouve dans le deuxième cas prévu dans le rappel théorique pour les cinétiques d'ordre deux. Comme on travaille à une température relativement élevée pour le réseau silicium-oxygène, cette hypothèse est très plausible et justifierait l'ordre un trouvé pour la cinétique.

La détermination du facteur de vitesse  $k'$  qui intervient dans la fonction  $f(\mu)$  doit permettre de distinguer les deux cas précédents. Si la valeur de  $k'$  est la même pour les deux réactions, le deuxième cas (diffusion de l'oxygène rapide) est à retenir. Si au contraire le facteur  $k'$  est nettement différent, c'est le premier cas qui est valable (diffusion de l'oxygène lente et réactions indépendantes). Nous nous proposons de déterminer le facteur  $k'$  par une étude statistique des vitesses de décoloration avec un grand nombre d'échantillons.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) KATS (A.) et STEVELS (J.M.). — *The effect of UV and X-Ray radiation on silicate glasses, fused silica and quartz crystals*. « Phil. Res. Rep », t. 11, pp. 115-156 (1956).
- (2) LAURENT-DUHAMEL (M.J.) et JACQUIER (R.). — *Décomposition d'une courbe d'absorption optique en ses composantes d'allure gaussienne*. « Ann. Univ. Mad. », sér. sciences t.x 7, pp. (1969).
- (3) PANNETIER (G.) et SOUCHAY (P.). — *Chimie Générale (Cinétique chimique)*. Masson et C<sup>ie</sup> (1964).
- (4) STEVELS (J.M.) et KATS (A.). — *The systematics of imperfections in silicon-oxygen networks* « Phil. Res. Rep. », t. 11, pp. 103-114 (1956).

Manuscrit, reçu le 25 février 1969.