

VARIATION ISOTHERMIQUE DU SPECTRE D'ABSORPTION OPTIQUE D'UN CRISTAL DE QUARTZ DE TYPE AMÉTHYSTE PURE.

PAR

R. JACQUIER, J. SERRE et R. REISS

(Laboratoire de Physique)

RÉSUMÉ

La variation du spectre d'absorption optique d'une Améthyste pure a été étudiée en fonction d'un traitement thermique. La montée de la bande 2 245 Å lors de ce traitement nous a permis de lui attribuer le modèle (${}^{\text{Fe}}\text{A}_+$) conformément aux travaux de KATS et STEVELS. Un schéma réactionnel est proposé.

ABSTRACT

The variation of the absorption spectrum of an Amethyst Quartz in function of the heating time at a fixed temperature is given. An interpretation in agreement with the color center models of KATS and STEVELS is proposed.

INTRODUCTION

Le cristal étudié ici, de type Améthyste pure, provenant de la région du lac Alaotra, est celui qui avait fait l'objet d'une publication antérieure (1). Les mesures de densité optique ont été faites suivant un axe perpendiculaire à l'axe optique du cristal.

La courbe d'absorption à l'état naturel (figure 1) présente tous les pics caractéristiques des Améthystes pures. Afin de situer avec précision la longueur d'onde de leur maximum, nous avons décomposé la courbe d'absorption optique en bandes (2) d'allure gaussienne, chaque bande élémentaire étant caractéristique d'un type de centre de couleur. Cette décomposition fait apparaître une bande d'amplitude relativement faible vers 4 200 Å. Cette bande déjà citée antérieurement (3) semble caractéristique des Améthystes de Madagascar et n'apparaît pas dans les résultats des travaux de KATS et STEVELS (4).

D'après la théorie de KATS et STEVELS (4), les centres responsables de la bande d'absorption optique 5 400 Å sont constitués par une lacune

d'oxygène ayant capté un électron, dans un tétraèdre où Fe^{3+} remplace Si^{4+} ; ces centres sont notés symboliquement (${}^{\text{Fe}}\text{B}_-$). Ces mêmes auteurs ont attribué la bande 3 600 Å à des centres constitués par deux tétraèdres adjacents ayant chacun un ion Fe^{3+} substitutif du Si^{4+} avec un trou piégé sur l'oxygène commun; ces centres sont notés symboliquement (${}^{\text{Fe}}\text{A}_{2+}$).

Après un traitement thermique de 15 mn. à la température de 520°C, le cristal était devenu par faitement incolore. La courbe d'absorption (figure 2) présente un palier négatif que nous avons attribué à une différence de diffusion dans le cristal et dans

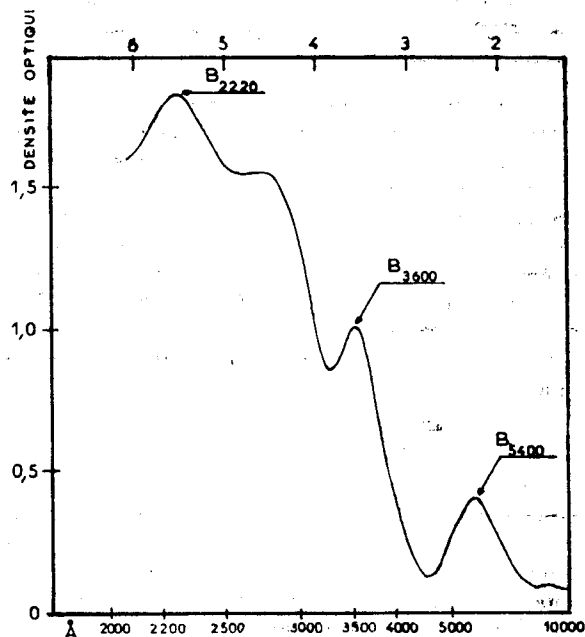


FIGURE 1

Spectre d'absorption d'un Quartz de type Améthyste pure pris à l'état naturel. Lumière naturelle perpendiculairement à l'axe optique du cristal.

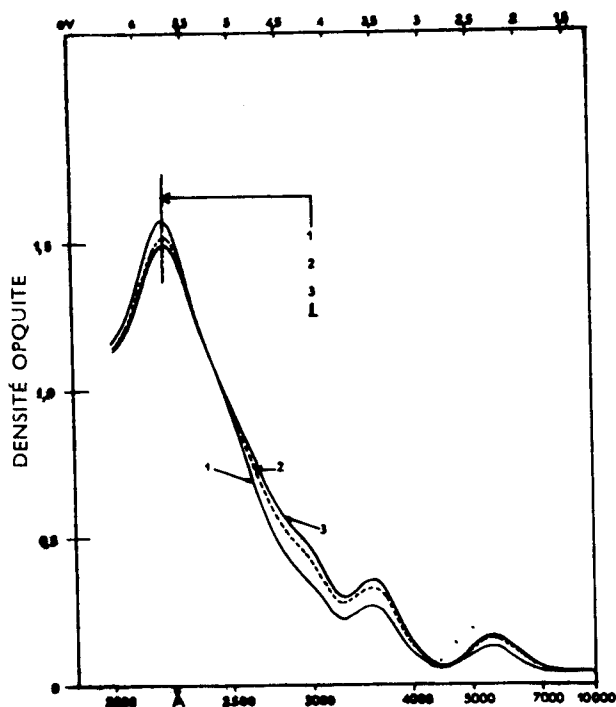


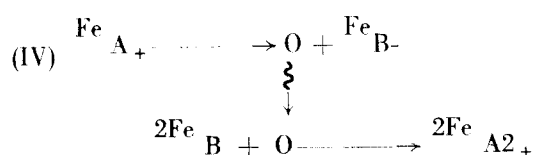
FIGURE 4

Variation du spectre d'absorption optique du cristal irradié lors du traitement thermique. Les chiffres 1, 2, 3 situés au milieu de la figure indiquent l'ordre des courbes au sommet de la bande 2245 Å. La courbe 1 correspond au commencement de l'expérience, les courbes 2 et 3 correspondent dans l'ordre de leur numéro à deux traitements successifs.

Lors de la réaction (III), la diminution du nombre des centres de type $({}^2\text{Fe}_{A_{2+}})$ et (Fe_{B-}) entraîne une augmentation du nombre des centres de type (Fe_{A+}) et, de ce fait, une augmentation de l'amplitude de la bande élémentaire dont ces centres sont responsables.

Comme nous avons constaté expérimentalement la montée, lors de la décoloration isothermique, de la bande élémentaire située à 2 245 Å, nous avons attribué les centres de type (Fe_{A+}) à cette bande. Cette hypothèse est d'autant plus justifiée, qu'on sait que les centres de type (A) absorbent dans l'ultra-violet.

La théorie de KATS et STEVELS (4) prévoit que lors de l'irradiation du cristal aux rayons X, le schéma réactionnel global (III) est remplacé par le schéma suivant :

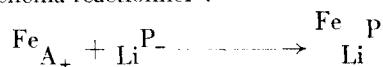


c'est-à-dire que lors de l'irradiation, le nombre des centres de type (Fe_{A+}) doit diminuer, entraînant la diminution de la bande élémentaire dont ils sont responsables, au profit des centres $({}^2\text{Fe}_{A_{2+}})$ et (Fe_{B-}) , ce qu'on constate expérimentalement sur la bande 2 245 Å.

Par analogie avec les Quartz enfumés, nous avons attribué la bande 4 185 Å à des centres de type (Li^{P-}) , formés par un tétraèdre possédant un atome interstitiel de Lithium, le centre ayant piégé un électron pour rester neutre.

En accord avec notre décomposition de la courbe d'absorption optique en ses composantes d'allure gaussienne (2), nous avons attribué le spectre d'absorption optique du cristal, entre les longueurs d'onde 10.000 Å et 3600 Å, aux centres de type (Fe_{B-}) , $({}^2\text{Fe}_{A_{2+}})$ et (Li^{P-}) . Lors du chauffage, le schéma réactionnel global devrait être le suivant : $2\text{Fe}_{A_{2+}} + \text{Fe}_{B-} + \text{Li}^{P-} \rightarrow \text{Fe}_{A+} + 2\text{Fe}_B + \text{Li}^{P-}$. Or l'amplitude de la bande 4185 Å diminue au cours du chauffage, alors que d'après ce schéma elle devrait rester sensiblement constante.

Nous avons donc envisagé la réaction des centres (Fe_{A+}) sur les centres de type (Li^{P-}) selon le schéma réactionnel :



La bande dûe aux centres (Li^{P-}) étant de faible amplitude comparée aux bandes dues aux centres de type $({}^2\text{Fe}_{A_{2+}})$ et (Fe_{B-}) , il est logique de penser que le nombre de centres de ces deux derniers types est beaucoup plus important que le nombre de centres de type (Li^{P-}) . Dans ces conditions, et malgré la réaction des centres (Fe_{A+}) avec les centres (Li^{P-}) pour donner des centres optiquement inactifs dans le domaine étudié, le nombre de centres de type (Fe_{A+}) créés est plus important que le nombre de ces centres détruits par interaction avec des centres de type (Li^{P-}) . Il y a donc excès de centres de type (Fe_{A+}) ce qui rend compte de la montée de la bande 2245 Å lors du chauffage.

Le schéma réactionnel global est alors le suivant : $2\text{Fe}_{A_{2+}} + \text{Fe}_{B-} + \text{Li}^{P-} \rightarrow \text{Fe}_{A+} + 2\text{Fe}_B + \text{Li}^P$. Ce schéma rend bien compte des réactions se produisant lors du traitement thermique et lors de l'irradiation du cristal dans la zone 10.000 Å — 3600 Å.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) REISS (R.). — *Spectres d'absorption de quelques cristaux de quartz teinté de Madagascar*. « Ann. Univ. Mad. », sér. Sci. t. 2, pp. 29-40 (1965).
- (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. Sci., t. 7, pp. (1969).
- (3) REISS (R.). — *Décoloration d'une Améthyste et effet de l'irradiation aux rayons X*. « Ann. Univ. Mad. », sér. Sci., t. 6, pp. 3-13 (1968).
- (4) KATS (A.) et STEVELS (J.M.). — *The effect of U.V. and X-Ray radiation on silicate glasses, fused silica and quartz crystals*. « Philips Res. Rep. », t. 11, pp. 115-156 (1956).
- (5) JACQUIER (R.), SERRE (J.) et REISS (R.). — *Cinétique de la décoloration d'une Améthyste de Madagascar*. « Ann. Univ. Mad. », sér. Sci, t. 7, pp. (1969).