



HAL
open science

Propriétés optiques et coloration des verres de silicates de plomb

Odile Majérus, Adèle Munoz-Bongrand, Daniel Caurant

► To cite this version:

Odile Majérus, Adèle Munoz-Bongrand, Daniel Caurant. Propriétés optiques et coloration des verres de silicates de plomb. Anne Bouquillon; Patrice Lehuédé. Le plomb dans les matériaux vitreux du patrimoine, ISTE Group, pp.101-120, 2022, Encyclopédie SCIENCES. Physique de la matière condensée. Matériaux du patrimoine culturel et industriel, 978-1-78948-076-4. <10.51926/ISTE.9076.ch4>. <hal-04301244>

HAL Id: hal-04301244

<https://hal.science/hal-04301244v1>

Submitted on 22 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Propriétés optiques et coloration des verres de silicates de plomb

Odile Majérus, Adèle Munoz-Bongrand, Daniel Caurant

Chimie ParisTech, Université PSL, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris

(IRCP), UMR 8247, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France

4.1. Introduction

Les verres de silicates de plomb colorés, qu'ils soient massifs ou minces (glaçures), ont généralement été loués pour la beauté de leur couleur. Dans sa traduction commentée de Neri, le Dr Merret écrit en 1665 : « Si cette espèce de verre avait la même solidité que le verre cristallin, il serait supérieur à tous les autres, à cause de la beauté de sa couleur » (Bontemps 1868, p. 527). Par ailleurs, les verres de silicates de plomb non colorés du système $\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ sont connus et utilisés depuis le XVIII^e siècle pour leurs propriétés optiques, sous la dénomination de « verres flint » (le terme « flint glass » donné à l'origine en Angleterre au verre blanc de type potassique et calcique, a été réservé au verre potassique et plombifère à partir de la fin du XVII^e siècle. Il désigne maintenant un verre optique dispersif et d'indice élevé).

Ce chapitre rappelle les fondements physiques des principales propriétés optiques en insistant sur la couleur. Puis il expose, dans les grandes lignes, les propriétés et applications optiques des verres transparents $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$ (M, alcalin) dont il est souvent dit qu'ils prennent une coloration jaune. Ensuite, il aborde la couleur des verres au plomb colorés par des ions de transition, cas des « glaçures transparentes colorées ». Ces verres présentent des couleurs différentes de celles des verres alcalins colorés par les mêmes ions, et nous proposerons des hypothèses pour en comprendre l'origine. Nous n'aborderons pas l'opacification et la coloration par les pigments à base de plomb (antimoniates, arseniates ou stannates de plomb), qui peuvent être ajoutés à des verres alcalins aussi bien qu'à des verres au plomb, considérant qu'il s'agit d'une opacification et coloration d'origine externe au verre au plomb à proprement parler. De même, nous ne parlerons pas de l'opacification des verres au plomb ni de leur éventuelle coloration par des particules semi-conductrices ou métalliques, car ils relèvent des mêmes agents et mécanismes que dans les verres silicatés en général, l'oxyde de plomb ne modifiant pas les phénomènes hormis l'élévation de l'indice de réfraction du verre et le rôle qu'il peut jouer dans les équilibres rédox.

4.2. Fondements physiques des propriétés optiques et origines de la couleur des verres

4.1.1. Indice de réfraction complexe et principales propriétés optiques

Lorsqu'elle traverse un milieu matériel comme un verre, la lumière est en partie réfléchi, en partie réfractée et transmise, et en partie absorbée si des espèces absorbantes sont présentes dans le verre. Ces propriétés du milieu matériel vis-à-vis de la lumière sont réunies dans l'indice de réfraction complexe (Kittel 1983) :

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

Où $\varepsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique complexe, $n(\omega)$ est l'indice de réfraction et $\kappa(\omega)$ le coefficient d'extinction.

Remarque : nous considérons ici un milieu matériel homogène et continu, c'est-à-dire dont la distribution de densité électronique peut être considérée uniforme à l'échelle des longueurs d'onde du domaine UV-visible-IR. Dans ce cas, l'indice de réfraction complexe ne dépend pas du vecteur d'onde k de la lumière.

Le vecteur d'onde k de la lumière dans le vide est changé en vecteur d'onde $(n + i\kappa)k$ dans le milieu d'indice $n + i\kappa$. Si on considère l'amplitude de l'onde incidente $E_{y,inc} = E_{inc}e^{i(kx - \omega t)}$, l'amplitude de l'onde transmise est $E_{y,trans} \propto e^{i((n+i\kappa)kx - \omega t)}$ c'est-à-dire :

$$E_{y,trans} \propto e^{-\kappa x} e^{i(nkx - \omega t)}$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ traduit donc la diminution de la vitesse de phase de la lumière par le milieu ($vitesse = k\omega = \frac{c}{n(\omega)}$), entraînant un changement de direction de la lumière au passage de l'interface (*réfraction*). La dépendance de n à la fréquence ω est la *dispersion*, elle est utilisée pour la dispersion de la lumière par un prisme, mais elle cause aussi le problème d'aberration chromatique des lentilles. Le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ correspond à l'*atténuation* de l'amplitude de la lumière traversant le milieu due aux phénomènes d'absorption. Les deux indices n et κ sont aussi appelés « constantes optiques » du milieu.

En incidence normale, l'amplitude de l'onde réfléchi relativement à l'onde incidente est :

$$\frac{E_{refl}}{E_{inc}} = \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)} = \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1}$$

Expérimentalement, on mesure le coefficient de réflexion en incidence normale, qui est le module au carré du rapport d'amplitude :

$$R(\omega) = \rho^2(\omega)$$

On perd donc l'information de la phase. Cependant, Kramers et Kronig ont montré que, étant donné la forme analytique qui peut être donnée à $\varepsilon(\omega)$ (non détaillée ici), il est possible de transformer mathématiquement $R(\omega)$ pour calculer $\theta(\omega)$. Ces « relations de Kramers Kronig » permettent donc d'accéder à $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$ à partir de la mesure quantitative du spectre de réflexion optique $R(\omega)$.

La figure 4.1 donne les indices n et κ en fonction de la longueur d'onde λ de la lumière de l'UV à l'IR pour le verre de silice. Des absorptions ont lieu dans l'UV lointain (vers 150 nm) et dans l'IR (vers 9 μm). Ces absorptions sont de différente nature : électronique pour

l'UV et vibrationnelle pour l'IR. Elles causent des variations fortes des indices : à l'approche de ces absorptions, la réflexion et la dispersion sont fortes toutes les deux. Cependant, dans le domaine du visible étendu (entre 1 µm et 0,3 µm), l'indice κ est nul et l'indice n est quasiment constant autour de 1,5. Le verre de silice est donc un milieu parfaitement transparent et peu dispersif dans le visible, proche UV et proche IR.

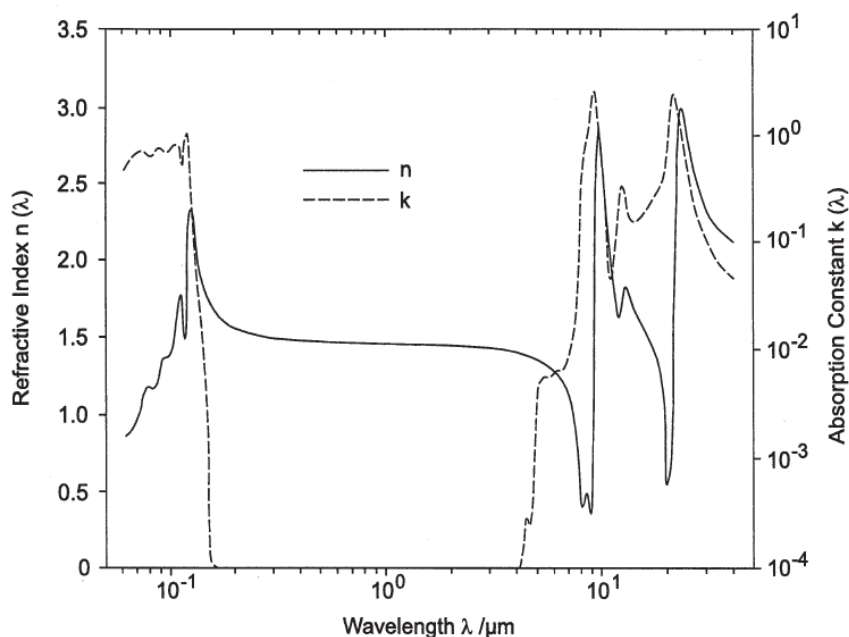


Figure 4.1. Indice de réfraction et coefficient d'extinction du verre de silice mesurés par réflexion optique. Figure extraite de (Lentes 1998, p. 23).

Les verres incolores et transparents sont les verres qui ne contiennent aucune espèce absorbante dans le visible ni aucune espèce diffusante. Leur utilisation pour des applications optiques nécessite la connaissance très précise de leur indice de réfraction et de leur dispersion. Comme il a été déjà mentionné dans le chapitre 1, on définit plusieurs propriétés optiques caractéristiques dont les suivantes :

L'indice de réfraction principal n_d est l'indice de réfraction mesuré à 587,56 nm (une raie de He)

Le pouvoir dispersif réciproque ou nombre d'Abbe ν_d , est le rapport :

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

Où n_F et n_C sont les indices de réfraction mesurés respectivement à 486,13 nm (une raie de H) et à 656,27 nm (une autre raie de H). Plus le nombre d'Abbe est faible et plus le pouvoir dispersif est élevé.

Les *verres colorés* contiennent des espèces absorbantes dans une partie du spectre visible. Le phénomène d'absorption soustrait à la lumière une partie du spectre visible, la lumière transmise n'est donc plus « blanche » mais colorée. La couleur que nous percevons finalement va dépendre du spectre de la lumière éclairante (ce n'est pas toujours de la lumière blanche), de son absorption par le verre et de la sensibilité de notre œil. Ces données sont rassemblées dans les trois coordonnées colorimétriques calculées à partir du spectre de

transmission ou du spectre de réflexion, en postulant un éclairage standard ou « illuminant » et une sensibilité standard pour l'œil humain. Il existe différents systèmes de coordonnées colorimétriques, chacun combinant dans trois nombres les trois perceptions que sont la nuance (*hue* en anglais), la clarté (*lightness* en anglais), et la saturation (*saturation* en anglais, reliée à l'existence d'absorptions très dominantes).

Lorsque le coefficient d'extinction κ reste petit au moins dans une partie du domaine visible, et en l'absence de toute espèce diffusante, le verre coloré est dit « transparent coloré ». Pour un verre massif (objet, vitrail...), la couleur est perçue en transmission. Pour un émail ou une glaçure transparente, la lumière est d'abord transmise, puis réfléchi de façon plus ou moins diffuse par le substrat (une surface de métal ou de céramique), puis à nouveau transmise et ressort du verre jusqu'à notre œil. La réflexion par le substrat s'ajoute donc à la couleur perçue. Lorsqu'on cherche à mesurer les coordonnées colorimétriques à partir d'un spectre de réflexion, il faut faire attention à choisir un substrat parfaitement réfléchissant ou parfaitement diffusant, *ie*, n'absorbant pas dans le visible.

Le verre n'est plus transparent lorsque le coefficient d'extinction κ est très élevé dans tout le domaine visible (cas des verres de chalcogénures par exemple) ou quand des hétérogénéités en son sein provoquent le phénomène de *diffusion*. En effet, des particules d'indice différent de celui du verre et de taille a très petite ou proche des longueurs d'onde du visible vont se comporter comme des objets diffusants, le traitement complet étant donné par la théorie de Rayleigh ($a \ll \lambda$) ou de Mie ($a \sim \lambda$). Selon la taille de ces particules et leur différence d'indice avec le verre, l'intensité et le spectre de la lumière diffusée varie du bleuté pâle (très petites tailles de l'ordre de 10 nm, l'intensité diffusée variant alors en $1/\lambda^4$), au « blanc » (tailles plus grosses, 0,1-10 μm , l'intensité diffusée ne varie plus avec la longueur d'onde). On dit alors que les verres sont opalescents ou opacifiés, respectivement.

4.1.2. *Espèces colorantes dans les verres*

Le domaine du visible correspond aux énergies des électrons de valence. Les absorptions dans le visible sont donc toujours liées à des excitations électroniques résonnantes au niveau des électrons les plus externes. Ces excitations peuvent être de plusieurs natures et sont reliées à différentes espèces.

4.1.2.1. *Les transitions d-d ou f-f*

Les ions de transition, dont le niveau de valence est un niveau d (3d, 4d...) partiellement occupé, sont les espèces les plus courantes de coloration des verres depuis la haute antiquité (ions fer, cuivre, cobalt, manganèse...). Sous l'effet de la symétrie non sphérique du champ électrique produit par les voisins oxygène (chargés négativement), le niveau d est éclaté en plusieurs niveaux. C'est l'éclatement dû au « champ cristallin ». Les interactions électrons-électrons à l'intérieur de la configuration d ajoutent un terme d'éclatement supplémentaire. Ces éclatements et les énergies des différents niveaux sont décrits par les diagrammes de Tanabe Sugano pour chacune des configurations d^n ($n = 1$ à 9) placées dans un champ cristallin de symétrie octaédrique ou tétraédrique, en fonction de la force du champ cristallin et des interactions électrons-électrons. Les différences d'énergie entre les niveaux d supérieurs et le niveau d le plus bas se situent dans le visible et proche IR : la lumière visible peut donc être absorbée par transition d'un électron d vers un niveau d supérieur, on parle alors de « transition d-d ». Les bandes d'absorption des transitions d-d sont peu intenses, car elles sont interdites par la règle de Laporte qui impose un changement de parité entre l'orbitale de départ et celle d'arrivée. D'autre part, elles sont très larges, à la fois à cause du couplage vibronique lié à la contribution des orbitales d à la liaison chimique métal-oxygène, et à cause de la distribution d'environnement et donc de champ cristallin dans les verres.

Les ions lanthanides, dont le niveau de valence est le niveau f partiellement occupé, donnent lieu à des transitions f-f dans le visible, peu intenses et très fines car les niveaux f sont des niveaux de cœur participant peu à la liaison chimique et donc aux vibrations. L'utilisation de ces ions pour la coloration des verres est apparue au XX^e siècle (voir chapitre 7).

4.1.2.2. *Les transitions de « gap optique » et les transitions de transfert de charge*

La lumière peut exciter les électrons de valence des ligands (anions oxydes, sulfures...) et les placer dans les orbitales inoccupées les plus basses des centres métalliques. Dans le solide, selon le degré de recouvrement des orbitales de valence entre elles, on va parler de transition de transfert de charge (pas ou peu de recouvrement) ou de transition de gap optique entre bande de valence et bande de conduction (fort recouvrement, délocalisation des électrons). Ces transitions sont totalement autorisées et les absorptions sont donc très intenses.

Dans le verre de silice pure, l'absorbance dans l'UV lointain (vers 150 nm) correspond ainsi à la transition de gap optique entre le haut de la bande de valence, principalement formé du niveau 2p des oxygènes, et le bas de la bande de conduction, principalement formé du niveau hybridé 3s-3p des siliciums.

Dans les verres silicatés alcalins, l'introduction d'oxygènes non-pontants (notés ONP par la suite) isolés les uns des autres crée des niveaux 2p occupés situés au-dessus de la bande de valence. La transition depuis ces niveaux 2p conduit à une absorbance qui se situe dans l'UV proche (vers 350 nm).

Dans les verres silicatés alcalins qui contiennent des ions de transitions, ces ions ont leurs niveaux d situés sous le bas de la bande de conduction. La transition électronique des niveaux 2p des oxygènes non-pontants vers les niveaux d inoccupés de l'ion métallique auquel ces oxygènes sont reliés n'est pas une transition de gap optique, car ces niveaux sont localisés. C'est à proprement parler une transition de transfert de charge du ligand vers le centre métallique, comme dans un complexe de coordination.

Généralement, les transitions de transfert de charge entre les ligands et les orbitales d des ions de transition se situent dans l'UV proche mais elles peuvent déborder dans le visible. Une coloration jaune peut alors apparaître (cas des verres très riches en TiO₂, par exemple). Les oxoanions sont des entités moléculaires isolées formées entre des ions métalliques très chargés et leurs ligands oxygènes : chromates, vanadates... Dans ces entités, la transition de transfert de charge se situe dans le visible et cause des colorations très intenses (jaune pour les oxoanions chromates ou vanadates). Par ailleurs, les anions sulfure peuvent aussi se lier aux ions métalliques en substitution des anions oxydes. Le transfert de charge de S²⁻ vers l'ion métallique est lui aussi déplacé dans le visible. Il cause par exemple la coloration ambre des verres contenant le chromophore Fe³⁺ - S²⁻ formé par réduction des ions sulfates dans la fonte de verre (Chopinnet 2002).

Notons ici que la couleur des pigments cristallins, tels que ceux à base de plomb (antimoniates, arséniates, stannates) ou les chalcogénures métalliques (CdS, CdSe...) provient de la transition de gap optique dans ces particules, auquel il faut ajouter l'effet de diffusion.

4.1.2.3. *Les résonances plasmon*

Les résonances plasmon sont les excitations collectives résonantes des électrons libres de la surface de nanoparticules métalliques (or, argent, cuivre colloïdaux). Ces résonances causent des absorptions fines et fortes dans le visible, le domaine de longueurs d'onde absorbées

dépendant de la taille des nanoparticules. Ce phénomène est par exemple à l'origine du rouge de cuivre (nanoparticules de Cu^0) ou du jaune d'argent (nanoparticules d' Ag^0) des vitraux.

4.2. Propriétés optiques et couleur des verres transparents $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$

Les verres $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$ forment une très vieille famille de verres transparents utilisés en optique, appelée « flint ». Leurs propriétés optiques générales sont un indice de réfraction élevé et une forte dispersion dans le visible (nombre d'Abbe plutôt faible) (voir chapitre 1). La densité électronique élevée des ions Pb^{2+} et la polarisabilité de leur orbitale 6s occupée par deux électrons expliquent l'indice de réfraction élevé. Quant à la forte dispersion, elle est reliée à l'existence d'une absorbance dans le proche UV dues à la transition $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Pb}(6p)$ où le niveau $\text{O}(2p)$ est modifié par le recouvrement avec le niveau 6s du plomb. C'est la nature de cette absorbance et la couleur jaune qu'elle confère en présence d'impuretés métalliques, que nous décrivons rapidement dans ce paragraphe. Une discussion plus détaillée de la littérature est présentée ailleurs (Majérus *et al.* 2021).

4.2.1. Structure électronique et couleur des oxydes de plomb PbO

Les couleurs des oxydes de plomb sont issues de l'absorption de gap optique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Expérimentalement, le gap optique est en effet donné à 1,9 eV pour la litharge $\alpha\text{-PbO}$, rouge, et 2,5 eV pour le massicot $\beta\text{-PbO}$, jaune (Radhakrishnan *et al.* 1983). La structure électronique de PbO et la composition orbitalaire des bandes de valence et de conduction ont fait l'objet de nombreuses études et de débat dans la littérature. Il s'agissait moins de comprendre la couleur que la nature de la paire libre dont l'activité stéréochimique aboutit à la distorsion de l'environnement de l'ion Pb^{2+} dans ces oxydes. Une première interprétation a été d'attribuer le gap optique à une transition entre des niveaux hybridés 6s-6p du plomb, en recouvrement faible avec les orbitales 2p des oxygènes. Ces niveaux hybridés responsables du gap optique étaient associés à la paire libre. Leur recouvrement plus ou moins fort dans la direction z de la structure expliquait la couleur différente dans $\alpha\text{-PbO}$ et dans $\beta\text{-PbO}$.

Des calculs ab-initio avec la méthode DFT (Terpstra *et al.* 1995 ; Watson et Parker 1999) ont remis en question la nature de la paire libre et la contribution des différentes orbitales dans la bande de valence. En effet, l'hybridation interne 6s-6p ne permettait pas de comprendre pourquoi l'environnement de Pb^{2+} est distordu dans PbO , tandis qu'il est parfaitement sphérique dans PbS . L'anion devait donc bien jouer un rôle (Du *et al.* 2014).

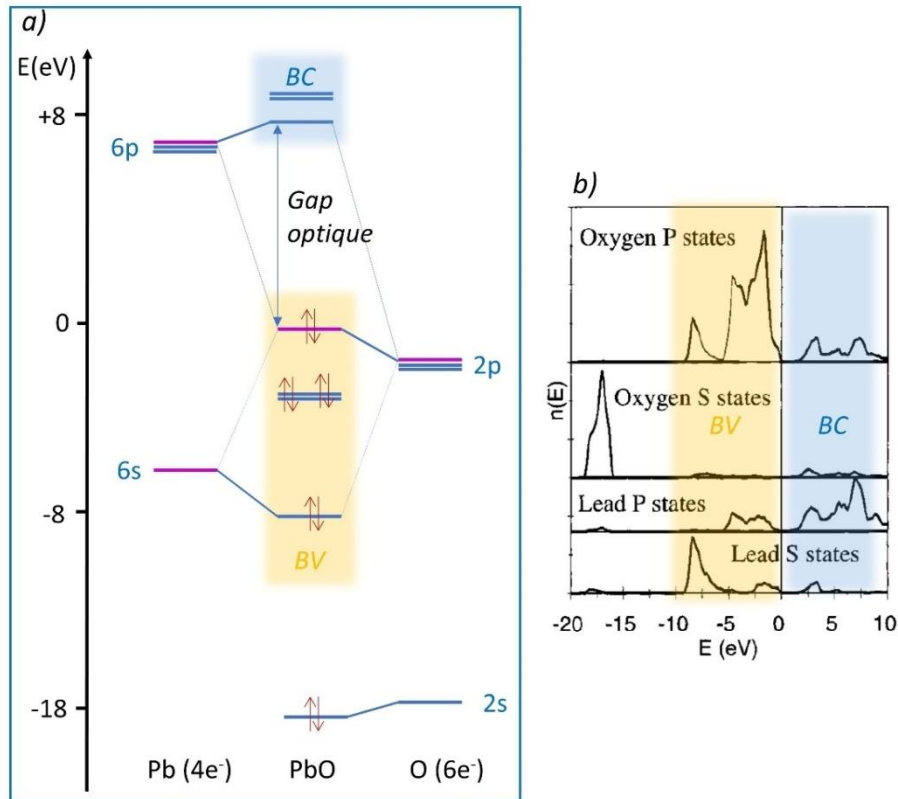


Figure 4.2. a) Schéma très simplifié de la liaison chimique dans le composé PbO d'après les densités d'états partielles calculées par méthode *ab-initio* (DFT) pour α -PbO par Watson et al représentée dans b) (Watson et Parker 1999). Les orbitales contribuant au haut de la bande de valence, qu'on peut assimiler à la « paire libre » présentant une activité stéréochimique, sont représentées en violet, les autres orbitales en bleu. Dans ces calculs, le haut de la bande de valence est essentiellement formé des orbitales $2p_z$ des oxygènes, avec une contribution mineure des orbitales $6s$ et $6p_z$ du plomb. BV = Bande de Valence. BC = Bande de Conduction. e^- = électrons de valence

D'après ces calculs, qui ont reçu une validation expérimentale dans les années 2000 (Payne *et al.* 2006), le haut de la bande de valence dans l'oxyde PbO est principalement formé des niveaux $2p$ des oxygènes, avec une contribution très faible des orbitales $6s$ et $6p$ du plomb. Le gap optique s'assimile donc à une transition $O(2p) \rightarrow Pb(6p,6s)$ où le niveau $O(2p)$ est en faible recouvrement avec les orbitales $6s$ et $6p$ du plomb (figure 4.2). Cette information est importante pour la compréhension des transitions électroniques à la borne UV du spectre dans les verres contenant PbO.

4.2.2. Structure électronique, propriétés optiques et couleur et des verres SiO_2 -PbO(- M_2O)

Relativement peu d'études ont été consacrées à la structure électronique des verres binaires SiO_2 -PbO ou des verres ternaires plombifères alcalins. Si le verre de silice n'absorbe pas en-dessous de 9 eV, des absorptions apparaissent à environ 6,7 eV ; 5,3 eV et 4,2-4,6 eV quand PbO est ajouté à la silice (Ellis *et al.* 1979). Ces absorptions expliquent l'augmentation considérable de l'indice de réfraction et de la dispersion de ces verres par rapport au verre de silice dans le domaine proche UV du spectre.

Ces transitions électroniques à basse énergie dans le domaine UV ont principalement été attribuées à la transition interne $6s \rightarrow 6p$ de Pb^{2+} dans l'ensemble des études depuis les années 1970 jusqu'au début des années 2000 (Bourdillon *et al.* 1978 ; Ellis *et al.* 1979 ; Robertson 1980 ; Gubanov *et al.* 1991 ; Weinstein *et al.* 2001). Ces interprétations n'ont pas été reprises et remises en question jusqu'à présent, à notre connaissance. Toutefois, à la

lumière des récents résultats sur la structure électronique de PbO décrits plus haut, et des connaissances sur l'ordre local autour de Pb^{2+} dans les verres, il est vraisemblable que ces transitions possèdent en réalité un caractère $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Pb}(6p)$ prédominant sur $\text{Pb}(6s) \rightarrow \text{Pb}(6p)$. En effet, l'environnement local des ions Pb^{2+} dans les verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ est proche de celui dans les oxydes (voir chapitre 3, section 3.3.3.2.). Ces environnements de faible coordinence et distordus traduisent des interactions fortes de recouvrement des orbitales 6s et 6p du plomb avec les orbitales 2p des oxygènes, comme dans l'oxyde PbO (figure 4.2). Nous proposons donc pour ces verres une structure électronique simplifiée inspirée de l'oxyde PbO dans la figure 4.9a.

Nous pouvons maintenant considérer l'effet de ces transitions sur la couleur. Il a été souvent relevé que les verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ ou $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$, au-delà d'une certaine teneur en plomb, présentent dans leur épaisseur une coloration jaune (Hampton 1946 ; Stroud 1971 ; Cohen *et al.* 1973). L'origine de cette coloration a fait débat, il s'agissait de savoir si elle était intrinsèque et provenait d'un déplacement et élargissement thermique des transitions du proche UV, ou si elle était liée à des impuretés. En montrant qu'un verre flint au plomb d'indice de réfraction 1,90 est incolore sur 5 cm d'épaisseur s'il est assez pur, Hampton a permis de trancher et d'établir le rôle essentiel des impuretés (Hampton 1946). Ces impuretés peuvent être des ions de transition d (Fe^{3+} typiquement) mais aussi du platine si le verre est élaboré en creuset de platine.

La très grande sensibilité de la coloration des verres plombifères à la présence d'impuretés est cependant remarquable et non équivalente à celle des verres alcalins, comme l'a très bien établi Stroud dans une étude portant sur 10 espèces colorantes (les ions V^{5+} , $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, U^{6+} et les métaux Rh, Pd, Pt avec leurs espèces ionisées) (Stroud 1971). Par ailleurs, Cohen *et al.* ont fait remarquer que la longueur d'onde de coupure dans le proche UV augmente régulièrement avec la teneur en PbO : autrement dit, les verres plombifères sont d'autant plus jaunes (absorbance UV débordant vers le violet) que leur teneur en PbO augmente. Ils suggèrent donc que « la présence en concentrations variables d'impuretés d'ions métalliques n'est pas la seule source de la couleur jaune des verres riches en PbO » (Cohen *et al.* 1973).

Un « mystère » existe donc, clairement formulé par Stroud et Cohen, sur cette coloration jaune dont l'origine semble tenir *à la fois* dans la présence d'impuretés et dans la teneur en PbO. Ce point va être discuté plus en détail dans le paragraphe suivant portant sur la couleur des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO(-M}_2\text{O)}$ colorés par des ions de transition.

4.3. Verres $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$ colorés par des ions de transition

Une propriété remarquable des verres plombifères est leur couleur en présence d'éléments de transition, et celle-ci est présente dans la plupart des chapitres de cet ouvrage. Les glaçures plombifères ont des couleurs chaudes et intenses que n'ont pas leurs analogues sodocalciques ou borosilicatés alcalins colorés avec les mêmes ions de transition. Cela est bien connu des potiers de terre vernissée qui désespèrent de reproduire, avec les glaçures commerciales sans plomb, les couleurs ocre-jaune (avec Fe^{3+}) et vert végétal (avec Cu^{2+}) si caractéristiques de leur art céramique (figure 4.3). Au contraire, les mêmes ions dans les glaçures borosilicatées offrent de pâles et froids substituts à ces couleurs, au mieux de blanc-crème et de bleu-vert.



Figure 4.3. Deux pichets de terre vernissée d'Agnès Cabaret, céramiste dans la Sarthe. Les glaçures colorées vertes et ocres sont à base de mélange glaçant plombifère et oxyde de cuivre (vert) ou oxyde de fer (ocre). La glaçure transparente plombifère recouvrant l'ensemble des pichets est légèrement colorée en jaune par un peu d'oxyde de fer.

Dans le but d'étudier l'origine de la couleur des verres au plomb, nous avons élaboré neuf compositions de verre au laboratoire, par fusion-trempe sous air. Ces neuf compositions correspondent à trois matrices vitreuses : une matrice uniquement plombifère (% mol) ($57 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 38 \text{ PbO}$), une matrice identique mais où tout l'oxyde PbO a été remplacé par Na_2O ($57 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 38 \text{ Na}_2\text{O}$) et une matrice mixte plombifère et sodique ($57 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Na}_2\text{O} - 18 \text{ PbO}$), combinées à deux oxydes colorants (Fe_2O_3 , CuO , ou verre « incolore » par absence de colorant). Il a été nécessaire de modifier la température de fusion pour tenir compte des variations de viscosité, les températures de fusion étant reportées dans la figure 4.4. Les couleurs de ces verres sont visibles sur les photographies de la figure 4.5.

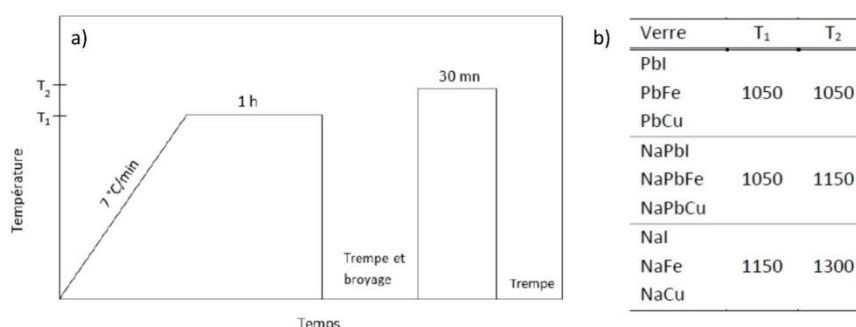


Figure 4.4. a) Procédé d'élaboration des verres avec deux fusions aux températures T_1 et T_2 , reportées dans le tableau b). Les verres sodiques étant plus visqueux que les verres plombifères, il a été nécessaire d'élever ces températures.










Matrice \ Colorant	Matrice au plomb	Matrice mixte (plomb et sodium)	Matrice sodique
Cu²⁺	 PbCu : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 38 PbO + 0,4 CuO	 NaPbCu : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 18PbO – 20 Na ₂ O + 0,4 CuO	 NaCu : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 38 Na ₂ O + 0,4 CuO
Fe³⁺	 PbFe : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 38 PbO + 0,4 Fe ₂ O ₃	 NaPbFe : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 18PbO – 20 Na ₂ O + 0,4 Fe ₂ O ₃	 NaFe : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 38 Na ₂ O + 0,4 Fe ₂ O ₃
I : Incolore	 PbI : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 38 PbO	 NaPbI : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 18PbO – 20 Na ₂ O	 NaI : 57 SiO ₂ – 5 Al ₂ O ₃ – 38 Na ₂ O

Figure 4.5. Compositions molaires nominales et photographies des neuf verres préparés au laboratoire, désignés par un nom spécifié en gras. Les compositions ont été analysées par EDX au laboratoire, elles sont très proches de ces compositions nominales (écart inférieur à 1% molaire pour chaque oxyde).

Le verre plombifère a une couleur plus prononcée et plus verte (avec Cu²⁺) ou plus « miel » (avec Fe³⁺) que le verre sodique. L'étude de ces verres par spectroscopie d'absorption optique et par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) présentée ci-après permet de proposer une origine à ce changement de couleur.¹

4.3.1. Spectroscopie d'absorption optique et origine des changements de couleur

Dans un premier temps, les spectres d'absorption optique des verres incolores sont présentés dans la figure 4.6. Ces verres ne contenant pas d'espèce colorante (sauf des impuretés visibles par la petite bande à 27000 cm⁻¹ dans le verre NaI), leur absorbance reste près de zéro dans tout le domaine du visible et elle augmente fortement dans le proche UV sous l'effet de la transition de gap optique du verre (haut de la bande de valence, en fait constituée des niveaux isolés des ONP → bas de la bande de conduction. Notons ici qu'en toute rigueur, le terme de « gap optique » est impropre pour un verre, à cause du désordre qui empêche les recouvrements orbitaux à travers tout le solide). Lorsque Na₂O est substitué par PbO, cette transition de gap optique se déplace fortement vers le visible. Le déplacement est de 5800 cm⁻¹ environ (tableau 4.1 et figure 4.6). Dans le verre uniquement plombifère (PbI), l'absorption s'étend jusque vers 450 nm ce qui explique la coloration jaune de ce verre.

¹ Tous les spectres d'absorption optique sont présentés ici soit sous forme de l'absorbance normalisée à l'épaisseur de la lame de verre (unité cm⁻¹), soit sous forme de l'absorbance normalisée à l'épaisseur et à la concentration molaire nominale d'ion colorant (unité L.mol⁻¹.cm⁻¹). Une ligne de base a été soustraite à tous les spectres avant normalisation. Pour chaque composition de verre, cette ligne de base a été établie à partir du spectre différence entre le spectre d'une lame épaisse et le spectre d'une lame plus fine du verre, selon la procédure décrite dans (Vercamer 2017 ; Munoz-Bongrand 2018).

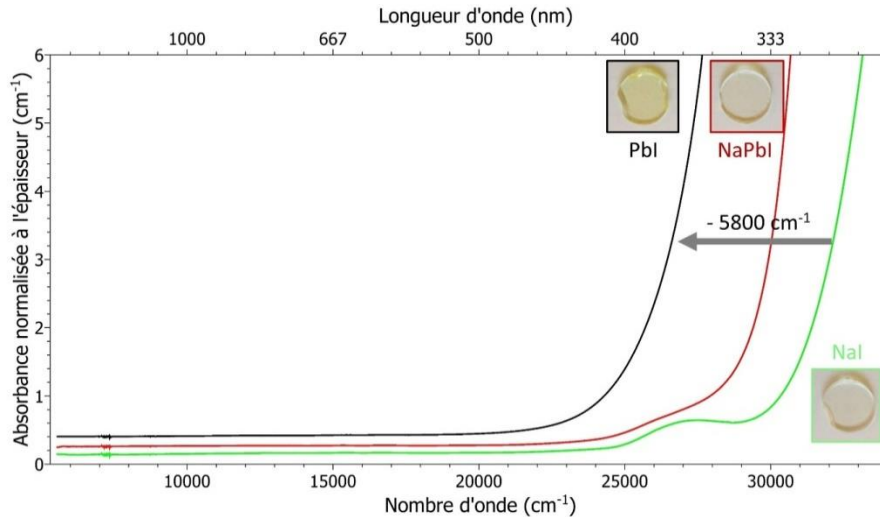


Figure 4.6. Spectres d'absorption optique des trois verres « incolores » NaI, NaPbI et PbI, montrant le déplacement de 5800 cm^{-1} vers le visible de la bande de transfert de charge quand on substitue Na_2O par PbO . Ce déplacement est à l'origine de la couleur légèrement jaune du verre PbI. La bande à 27000 cm^{-1} visible sur le spectre des verres NaI et NaPbI est attribuée à des impuretés.

Les spectres d'absorption optique du verre sodique incolore (NaI) et des verres colorés au fer (NaFe, NaPbFe et PbFe) sont représentés dans la figure 4.7. Tout d'abord, la comparaison entre le spectre du verre NaI et le spectre du verre NaFe permet d'identifier les transitions liées à l'oxyde de fer introduit dans le verre et attribuables aux deux degrés d'oxydation en présence, Fe^{2+} (large bande d'absorption à 10000 cm^{-1}) et Fe^{3+} (plusieurs bandes d'absorption entre 20500 et 27000 cm^{-1}). Ces bandes d'absorption s'étendant en grande partie dans le visible sont dues à des transitions d-d dont l'attribution est indiquée sur la figure (pour le détail de ces attributions, voir (Vercamer 2017 ; Munoz-Bongrand 2018)). Elles sont à l'origine de la couleur jaune-vert du verre sodique NaFe. En plus de ces transitions d-d, un autre effet de l'ajout de Fe_2O_3 est le déplacement de l'absorption « de gap optique » de l'UV vers le proche UV et visible. Ce déplacement traduit l'apparition de niveaux inoccupés situés sous la bande de conduction du verre : les niveaux d'inoccupés des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . L'absorption dans le proche UV change donc de nature, passant d'une transition de gap optique dans le verre incolore, à une transition de transfert de charge dans le complexe formé par l'ion de transition et ses ligands oxygènes au sein du verre NaFe (transition $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Fe}(3d)$).

Il est maintenant intéressant de comparer les spectres des trois verres dopés avec Fe_2O_3 . Ces spectres sont normalisés à l'épaisseur et à la concentration des ions Fe dans le verre, de sorte que leur ordonnée correspond au coefficient d'extinction linéaire et molaire ε (lié au coefficient d'extinction linéaire κ vu plus haut par la relation $\kappa = \varepsilon \times c$ avec c la concentration en mol.L^{-1} des ions dans le verre). Dans le verre PbFe par rapport au verre NaFe, la bande d-d des ions Fe^{2+} à 10000 cm^{-1} diminue fortement en absorbance et se déplace très légèrement vers les hautes énergies (déplacement de l'ordre de $+300\text{ cm}^{-1}$, non visible sur la figure 4.7). Mais surtout, la bande de transfert de charge se déplace très fortement vers le visible, de 5500 cm^{-1} environ (tableau 4.1 et figure 4.7). Elle s'étend cette fois jusqu'à plus de 600 nm , expliquant la couleur « miel » prononcée du verre PbFe.

Enfin, la figure 4.8 reporte les spectres du verre NaI et des trois verres dopés avec CuO . Ces spectres montrent une bande d'absorption d-d attribuée à la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ des ions Cu^{2+} en symétrie octaédrique vers 12500 cm^{-1} , et l'absorption de transfert de charge dans le proche

UV. La bande d-d est légèrement asymétrique à cause de l'effet Jahn-Teller, qui provoque une déformation axiale du complexe octaédrique CuO_6 et éclate la transition en plusieurs sous-transitions. Là aussi, lorsque Na_2O est substitué par PbO , cette bande se déplace très légèrement vers les hautes énergies (près de $+500\text{ cm}^{-1}$). Mais surtout, la bande de transfert de charge se déplace fortement vers le visible, de 5500 cm^{-1} environ comme dans le verre PbFe . Ce sont ces déplacements vers le visible qui causent la modification de couleur entre les verres plombifères et les verres sodiques, car les parties violette à bleue du spectre deviennent absorbées ce qui introduit une composante jaune-orangée marquée dans la couleur perçue. Les bandes d-d varient très peu et n'expliquent pas le changement de couleur.

Dans tous les cas, le spectre du verre mixte sodique et plombifère se situe entre les deux autres spectres et montre que ces changements sont liés à la substitution progressive de Na_2O par PbO .

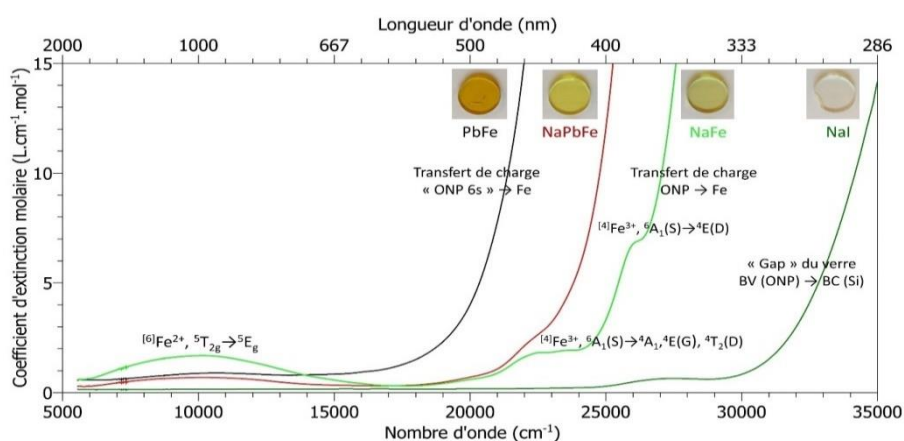


Figure 4.7. Coefficient d'extinction molaire ϵ des verres dopés au fer et comparaison avec le spectre normalisé du verre non dopé NaI .

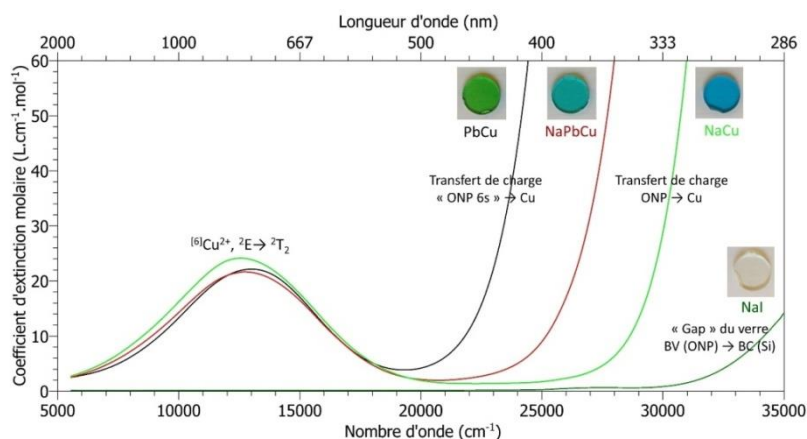


Figure 4.8. Coefficient d'extinction molaire ϵ des verres dopés au cuivre et comparaison avec le spectre normalisé du verre non dopé NaI .

Les déplacements vers le visible des absorptions du proche UV ont été évalués en relevant l'énergie pour laquelle l'absorbance normalisée à l'épaisseur prend la valeur $A = 10$ (transmission de 10^{-10}). Ces énergies sont reportées dans le tableau 4.1 et les déplacements par substitution totale de Na_2O par PbO sont calculés par différence dans la dernière colonne. Dans les verres PbFe et PbCu , ces déplacements, de 5500 cm^{-1} , peuvent être dus soit à l'abaissement en énergie des premiers niveaux d inoccupés de l'ion métallique, soit à l'élévation en énergie des niveaux donneurs des ligands O (2p), soit aux deux effets réunis.

Comme ce déplacement existe aussi dans le verre non dopé PbI (5800 cm^{-1}), cela prouve qu'il est dû, en fait, *uniquement à l'élévation en énergie des niveaux donneurs*. Les diagrammes de niveaux d'énergie de la figure 4.9 rassemblent ces conclusions.

	Pb	NaPb	Na	Différence Na - Pb
Cu^{2+}	24500	28000	31000	5500
Fe^{3+}	23000	26300	28500	5500
/	28400	31200	34200	5800

Tableau 4.1. Nombres d'onde (en cm^{-1}) auxquels l'absorbance normalisée à l'épaisseur atteint $A=10$ pour chacun des verres. Les quatre valeurs en gras sont utilisées pour les diagrammes de niveaux d'énergie de la figure 4.9.

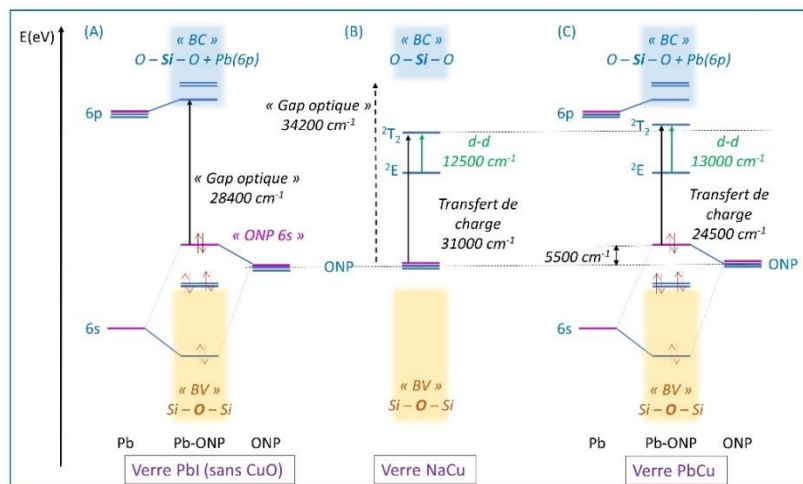
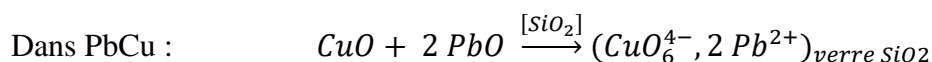
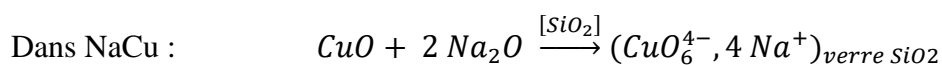


Figure 4.9. Diagrammes en niveaux d'énergie schématiques, utilisant les énergies de transition déterminées expérimentalement sur les spectres d'absorption optique des verres PbI (a), NaCu (b) et PbCu (c) et reportées dans le tableau 4.1.

Sur la figure 4.9, les termes de « bande de conduction » (BC), « bande de valence » (BV) et « gap optique » sont notés entre guillemets pour signifier que ces termes désignent, en toute rigueur, des niveaux délocalisés qui n'existent pas vraiment dans les verres (à cause du désordre, les niveaux électroniques sont plutôt localisés). Toutefois, nous utilisons ces termes par analogie directe avec les cristaux, car les transitions sont de même nature (mêmes types d'orbitales de départ et d'arrivée). Dans le diagramme du verre PbI, le niveau donneur de la transition de gap optique est formé des orbitales des ONP modifiées par le recouvrement avec le niveau 6s de Pb, notées « ONP 6s », et le niveau accepteur est formé des orbitales 6p de Pb modifiées par le recouvrement avec les O(2p), comme dans le cristal PbO. Nous considérons donc que dans le verre PbI à 38 %mol en PbO, l'ordre local autour des ions Pb^{2+} et la liaison chimique Pb-O ressemblent à ce qu'ils sont dans PbO (voir figure 4.2). Ceci est justifié par les études structurales détaillées dans le paragraphe 3.3.3.2. chapitre 3 et par l'examen comparatif des spectres d'absorption optique réalisé ici. Dans le diagramme du verre NaCu, les ions Cu^{2+} introduisent leurs niveaux 3d sous la « BC » de sorte que la première absorption dans l'UV est une absorption de transfert de charge entre les ONP (2p) et Cu (3d) dans le complexe quasi-moléculaire CuO_6 . Dans le diagramme du verre PbCu, le transfert de charge se fait cette fois entre les niveaux ONP modifiés par la présence du plomb (notés « ONP 6s » et représentés en violet) et les niveaux Cu (3d). Le décalage en énergie par rapport au même transfert de charge dans NaCu est de -5500 cm^{-1} , poussant cette transition dans la partie violet-bleu du spectre visible.

A l'échelle moléculaire, nous pouvons traduire ces positions relatives de niveaux d'énergie de la façon suivante. Dans le verre, les ions Cu^{2+} sont liés à 6 ONP, formant un complexe quasi-moléculaire CuO_6 . Ce complexe possède un excès de charge négative de -4 (Cu^{2+} entouré de 6 ONP portant chacun une charge négative formelle). Cet excès de charge est compensé par des ions de type alcalin ou Pb^{2+} situés près du complexe, de sorte que nous pouvons écrire les équations formelles suivantes :



Dans ces équations, les oxydes CuO et Na_2O ou PbO sont considérés comme modificateurs de la silice : chacun de leurs oxygènes réagit avec la silice et forme deux oxygènes non-pontants. Dans le complexe quasi-moléculaire résultant, ces oxygènes non-pontants sont liés à la fois au centre Cu^{2+} et aux ions compensateurs Na^+ ou Pb^{2+} . Ces complexes sont représentés schématiquement dans la figure 4.10, où les ONP apportés par Na_2O , PbO ou CuO sont dessinés chacun avec une couleur distincte.

La transition de transfert de charge est la transition entre le niveau 2p de ces ONP le plus haut en énergie (niveau donneur) et le niveau 3d inoccupé le plus bas en énergie de Cu^{2+} . Dans le complexe $(\text{CuO}_6^{4-}, 2 \text{Pb}^{2+})$, le recouvrement antiliant des orbitales O (2p) avec $\text{Pb}(6s)$ (comme dans PbO , figure 4.2) forme un niveau donneur noté « ONP 6s » situé bien plus haut en énergie que dans le complexe $\text{CuO}_6^{4-}, 4 \text{Na}^+$, et représenté en violet dans les diagrammes des figures 4.2 et 4.9.

Les conclusions sont bien évidemment les mêmes pour les ions Fe^{3+} .

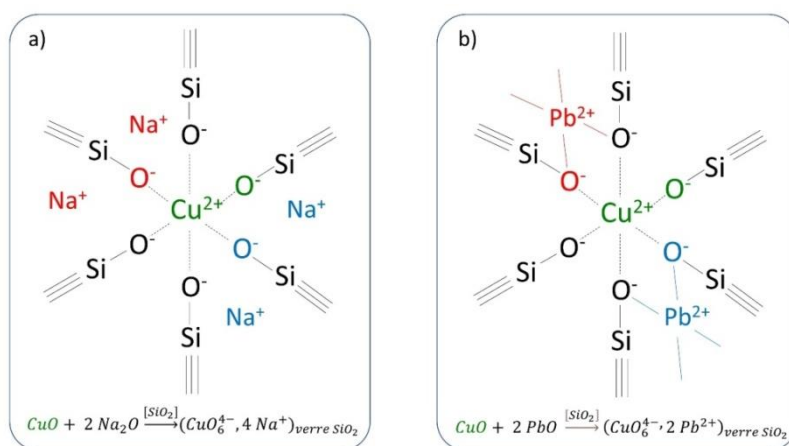


Figure 4.10. Représentation schématique des complexes quasi-moléculaires de symétrie octaédrique CuO_6 formés dans le verre a) NaCu et b) PbCu . Chaque « O » est un ONP jouant le rôle de ligand et reliant l'ion Cu^{2+} au réseau silicaté. La liaison entre Pb^{2+} et O est représentée par un trait pour indiquer son caractère covalent lié à l'interaction O (2p) avec Pb (6s, 6p).

4.3.2. Variation de l'environnement local des ions Cu^{2+} en fonction du type de verre

L'environnement local des ions Cu^{2+} et Fe^{2+} est légèrement modifié dans le verre au plomb par rapport au verre sodique, comme en témoigne le léger déplacement vers les hautes énergies de leur bande d'absorption d-d (pour Fe^{3+} , les transitions d-d sont dans la bande de transfert de charge du verre PbFe et donc impossibles à observer). Ce déplacement à haute énergie traduit une interaction plus forte entre les orbitales 3d et les ligands ONP, c'est-à-dire une augmentation du champ cristallin. Dans le diagramme c) de la figure 4.9, nous

l'avons représenté par une élévation du niveau 2T_2 car c'est celui qui interagit le plus avec les ligands.

L'ion Cu^{2+} est de configuration d^9 avec un spin électronique total $S = \frac{1}{2}$, c'est donc une espèce paramagnétique qu'il est possible d'étudier par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

L'étude par RPE des ions Cu^{2+} dans les deux types de verre est détaillée ailleurs (Majerus *et al.* 2021). La symétrie du complexe CuO_6 est peu modifiée dans le verre plombifère par rapport au verre sodique, mais le champ cristallin est légèrement plus fort et la liaison Cu-O plus covalente. Ces conclusions sont aussi celles d'une étude récente portant sur les ions Cu^{2+} dans différentes matrices plombifères (Andreev *et al.* 2020).

En résumé, dans cette étude portant sur deux ions de transition (Fe^{3+} et Cu^{2+}), il apparaît que les couleurs plus chaudes et plus intenses des verres plombifères sont dues à l'absorption marquée de la composante violet-bleu du spectre visible en présence à la fois de plomb et de l'ion métallique. Dans le complexe quasi-moléculaire formé par l'ion métallique, ses ligands oxygènes et ses compensateurs de charge Pb^{2+} , la transition de transfert de charge est nettement déplacée dans le visible. Cela est dû à l'hybridation des orbitales 2p des ligands oxygènes avec l'orbitale 6s des ions Pb^{2+} qui monte en énergie le niveau donneur. Ce niveau interagit donc plus fortement avec les orbitales d ce qui se traduit par un champ cristallin légèrement plus fort et une liaison métal – oxygène plus covalente.

Les conclusions de cette étude sont renforcées par les résultats récents sur la structure électronique dans PbO présentés dans le paragraphe 4.2.1, qui démontrent que le haut de la bande de valence (assimilable au niveau donneur ici) est constitué par les orbitales 2p de l'oxygène en recouvrement antiliant avec l'orbitale Pb (6s). Elles sont cohérentes avec les études de Hampton, Stroud et Cohen mettant en évidence à la fois le rôle des impuretés et de la teneur en PbO dans la coloration jaune des verres plombifères transparents.

4.4. Bibliographie

- Andreev, M.N., Ratnikov, D.S., Dolzhenko, V.D., Belousov, Y.A., Drozdov, A.A. (2020). Influence of macro- and microcomponent content on the color of M_2O -PbO-SiO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) glasses doped with copper. *Russ. Chem. Bull.*, 69, 697–703.
- Lentes, F.T., (1998). Optical Properties. Dans *The Properties of Optical Glass*. Bach, H., Neuroth, N. (dir.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 19-38.
- Bontemps, G. (1868). *Le guide du verrier*. Librairie des Arts et Métiers, Paris.
- Bourdillon, A.J., Khumalo, F., Bordas, J. (1978). The reflection spectra of lead glass, *Philos. Mag. B*, 37, 731-738.
- Chopinet, M.-H., Lizarazu, D., Rocanière, C. (2002). L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre. *C.R. Chimie*, 5(12), 939-949.
- Cohen, B.M., Uhlmann, D.R., Shaw, R.R. (1973). Optical and Electrical Properties of Lead Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 12(2), 177–188.
- Du, Y., Ding, H.-C., Li, S., Savrasov, S.Y., Wan, X., Duan, C.G. (2014). Microscopic Origin of Stereochemically Active Lone Pair Formation from Orbital Selective External Potential Calculations. *J. Phys. Condens. Matter*, 26, 025503.
- Ellis, E., Johnson, D.W., Breeze, A., Magee, P.M., Perkins, P.G. (1979). The Electronic Band Structure and Optical Properties of Oxide Glasses II. Lead Silicates. *Phil. Mag. B*, 40(2), 125–137.
- Gubanov, V.A., Zatsepin, A.F., Kortov, V.S., Novikov, D.L., Friedman, S.P., Cherlov, G.B., Shchapova, U.V. (1991). Electronic States Spectrum for Lead Silicate Glasses with Different Short-Range Order Structures. *J. Non-Cryst. Solids*, 127(3), 259–266.
- Hampton, W.M. (1946). Colour of Heavy Lead Silicate Glass. *Nature*, 158, 582.

Kittel, C.K. (1983). *Physique de l'Etat Solide*, 5ème Edition, Dunod Université, Bordas, Paris, 325-331.

Majérus, O., Munoz-Bongrand, A., Caurant, D., Roisine, G., Binet, L., Touati, N. (2021). Origin of the yellow color of lead silicate glasses, submitted to *J. Non-Cryst. Solids*.

Munoz-Bongrand, A. (2018). Influence de la composition de la matrice vitreuse sur la couleur des glaçures plombifères de Bernard Palissy. Rapport de stage M2 Sciences des Matériaux et Nano-objets, Sorbonne Université, Paris.

Payne, D.J., Egdell, R.G., Walsh, A., Watson, G.W., Guo, J., Glans, P.A., Learmonth, T., Smith, K.E. (2006). Electronic Origins of Structural Distortions in Post-Transition Metal Oxides: Experimental and Theoretical Evidence for a Revision of the Lone Pair Model. *Phys. Rev. Lett.*, 96(15), 1–4.

Radhakrishnan, S., Kamalasanan, N., Mehendru, P.C. (1983). Sensitization of photoconductivity in tetragonal lead monoxide, *J. Mater. Sci.*, 18, 1912-1916.

Robertson, J. (1980). Electronic Structure of Lead Glasses and Resonant Covalence in Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 42(1–3), 381–392.

Stroud, J.S. (1971). Optical Absorption and Color Caused by Selected Cations in High-Density, Lead Silicate Glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(8), 401–406.

Terpstra, H.J., De Groot, R.A., Haas, C. (1995). Electronic Structure of the Lead Monoxides: Band-Structure Calculations and Photoelectron Spectra. *Phys. Rev. B* 52(16), 11690–11697.

Vercamer, V. (2017). Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses. Propriétés Spectroscopiques et Structurales du Fer dans les Verres Silicatés. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Watson, G.W., Parker, S.C. (1999). Origin of the Lone Pair of α -PbO from Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. B*, 103(8), 1258–1262.

Weinstein, I.A., Zatsépin, A.F., Kortov, V. S. (2001). Effects of Structural Disorder and Urbach's Rule in Binary Lead Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 279(1), 77–87.