

## La couleur des solides\*

par Jean-Pierre JOLIVET  
Université Pierre et Marie Curie - 75005 Paris

---

La couleur d'un objet résulte de différentes causes qui ont toutes la même origine, l'excitation des électrons de la matière par la lumière. Quelques aspects de l'interaction rayonnement-matière faisant intervenir la dispersion et l'absorption de la lumière sont discutés en relation avec la nature et la structure du matériau.

### LA COULEUR : UNE SENSATION

La notion de couleur concerne de nombreux aspects de notre cadre de vie en constituant un élément important du décor. C'est aussi une notion que l'on utilise couramment pour traduire certaines de nos situations psychiques. Il apparaît en effet une différence de comportement assez nette entre le fait de broyer du noir et de voir la vie en rose. Une puissante symbolique est aussi attachée aux couleurs qui possèdent leur langage et leurs valeurs dans l'héraldique et dans certaines hiérarchies civiles et religieuses.

La couleur d'un objet semble sa caractéristique la plus immédiate. Cependant, *la couleur n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau*, à la différence de sa masse volumique ou de sa composition chimique. Le matériau n'apparaît coloré que s'il est éclairé. Un dicton populaire affirme que la nuit tous les chats sont gris, et la photographie montre bien les variations de teintes que peut présenter un même objet selon la nature de l'éclairage.

*La couleur naît de l'interaction lumière-matière.* L'expérience classique est la décomposition par le prisme de la lumière blanche en un ensemble de faisceaux colorés du violet au rouge. La manifestation naturelle la plus commune du phénomène est l'arc-en-ciel. Ceci ne signifie pas pour autant que la lumière soit elle-même colorée. *La*

---

\* Conférence présentée devant la section académique de Lyon de l'Union des Physiciens (Grenoble, juin 1995).

*couleur est en fait la sensation physique* qui résulte de l'information captée par la rétine de l'œil et transmise au cerveau sous forme d'une impulsion nerveuse. La notion de couleur n'a de sens que pour l'observation visuelle d'une substance.

La coloration de la matière résulte de différentes causes qui ont toutes pour origine l'interaction entre la lumière et les électrons des atomes. La couleur d'une substance est en fait la manifestation visible par l'œil d'un certain nombre d'effets intimement liés à la structure de la matière.

### ***La nature et les caractéristiques de la lumière***

La lumière est un rayonnement électromagnétique (Maxwell). C'est un phénomène ondulatoire dû à la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux, dont les intensités varient de façon sinusoïdale dans l'espace et dans le temps avec la même période, celle du rayonnement.

Une onde lumineuse est indifféremment caractérisée par sa longueur d'onde,  $\lambda$ , sa fréquence,  $\nu$ , et son énergie,  $E$ . Ces grandeurs varient sur une très large gamme pour les différents rayonnements électromagnétiques. La longueur d'onde des ondes radio et télévision varie du mètre au kilomètre, celle des micro-ondes est de l'ordre du centimètre alors que celle des rayons X est d'environ 0,1 nanomètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). La fréquence  $\nu$  est liée à la longueur d'onde et à la vitesse de propagation,  $c$ , par le rapport  $\nu = c/\lambda$ . Dans le vide, tous les rayonnements électromagnétiques se propagent à la même vitesse ( $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ km s}^{-1}$ ).

La nature ondulatoire de la lumière ne permet pas d'interpréter tous les phénomènes auxquels elle donne lieu, en particulier les échanges d'énergie entre rayonnement et matière. La conception corpusculaire considère que la lumière transporte, à la vitesse  $c$ , des grains d'énergie ou photons (Planck). L'énergie transportée par un rayonnement est donnée par la relation :  $E = h\nu = hc/\lambda$  ( $h$ , la constante de Planck, vaut  $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ). L'énergie des ondes radio-télévision est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ eV}$  (électron-volt), celle des rayons X est  $10^3 \text{ eV}$ .

Les aspects ondulatoire et corpusculaire de la lumière sont conciliés dans la mécanique quantique (De Broglie). Un rayonnement

monochromatique est donc formé d'un train d'ondes de même fréquence  $\nu$ , donc de même longueur d'onde, ou d'un ensemble de photons de même énergie  $h\nu$ . Un rayonnement polychromatique, telle la lumière naturelle, est constitué de radiations de différentes longueurs d'onde ou de photons de différentes énergies.

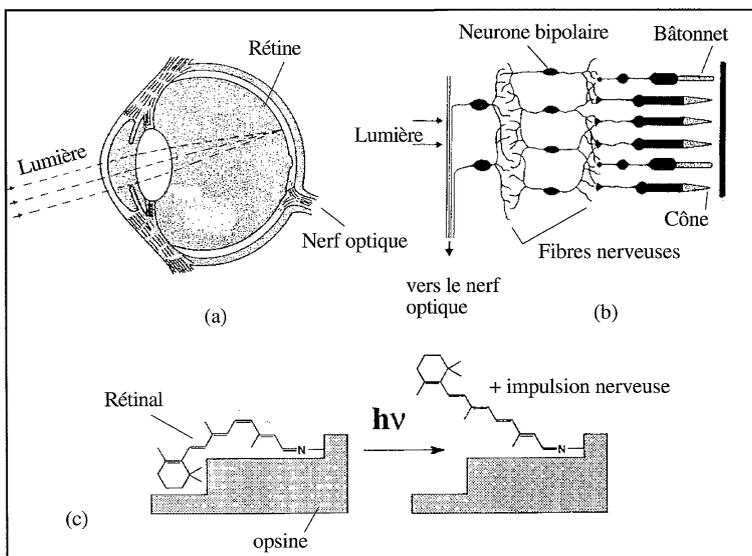
### *La perception des couleurs*

L'œil humain interprète par des sensations colorées les rayonnements dont la longueur d'onde est située dans un tout petit domaine, entre 700 nm (rouge) et 400 nm (violet). La gamme d'énergie de ces rayonnements s'étend de 1,8 à 3,1 eV (figure 1). La superposition de l'ensemble de ces radiations donne la sensation de lumière blanche.

<i>Rayonnement</i>						
$\gamma$	X	Ultra-Violet	Visible	Infra-rouge	micro-ondes	radio
<i>Longueur d'onde</i>						
$10^{-2}\text{\AA}$	$1\text{\AA}$	$0,1\mu\text{m}$	$0,4 - 0,7\mu\text{m}$	$1\mu\text{m}$	$1\text{mm}-1\text{cm}$	$1\text{m}-1\text{km}$
<i>Energie (eV)</i>						
$10^4$	$10^3$	$\approx 10$	$3,1 - 1,8$	$0,1$	$10^{-3}$	$10^{-7}$
<i>Spectre de la lumière visible</i>						
$400$		$500$		$600$	$700$	$\lambda$ (nm)
Violet		Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge

**Figure 1** : Énergies et longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.

La perception des couleurs par l'œil est un phénomène complexe. Pour simplifier, on peut considérer qu'il met en jeu une réaction photochimique, provoquée par l'énergie de la lumière. La réaction entraîne le changement de conformation d'une molécule, le rétinale, fixée sur une protéine, l'opsine, présente dans les cônes et les bâtonnets qui sont les cellules sensibles de l'œil (figure 2). Cette modification structurale s'accompagne d'une impulsion électrique transmise au cerveau par le nerf optique. L'efficacité de la réaction dépend de l'énergie des photons, donc de la longueur d'onde du rayonnement, que le cerveau interprète par une sensation de couleur.



**Figure 2 :** (a) Schéma de la constitution de l'œil et (b) de la rétine. (c) Changement de conformation du rétinol sous l'effet d'un rayonnement lumineux (d'après K. NASSAU).

Alors que deux notes de musique entendues simultanément sont aisément distinguées par l'oreille, la superposition de deux faisceaux lumineux entraîne la perception d'une couleur unique. Ceci ne veut pas dire que l'œil est un détecteur moins sensible que l'oreille. Les deux organes fonctionnent différemment. L'œil nous rend ainsi sensibles à une très large gamme de teintes qui peuvent être formées par la composition de trois «couleurs» fondamentales, le rouge, le bleu et le vert. Ce principe est utilisé en photographie, dans la synthèse soustractive des couleurs par filtrage de la lumière blanche.

La perception de la couleur est un phénomène subjectif dans lequel les facteurs physiologiques et psychologiques jouent un grand rôle. Il est donc nécessaire de quantifier la notion de couleur par une mesure indépendante de tels facteurs. La spectroscopie optique permet de mesurer l'intensité des différentes composantes de la lumière émise par une source après l'interaction avec une substance. Le «spectre» de la substance permet ainsi sa caractérisation objective.

## INTERACTION RAYONNEMENT - MATIÈRE : CHOCs ÉLASTIQUES ET INÉLASTIQUES

Lorsqu'un rayonnement lumineux frappe un objet matériel, deux types d'interactions entraînent le processus de coloration :

- *des chocs élastiques* provoquent un changement de direction du faisceau lumineux. Ils ont lieu sans échange d'énergie entre rayonnement et matière. L'intensité globale du rayonnement n'est pas affectée par l'interaction et la couleur provient de la dispersion du rayonnement provoquée par réfraction, diffusion ou diffraction lorsque des phénomènes d'interférence sont mis en jeu.
- *des chocs inélastiques* entraînent un changement de composition du rayonnement. Certaines de ses composantes sont absorbées au cours d'un échange d'énergie entre rayonnement et matière et ne sont pas intégralement transmises dans la lumière émergente de la substance. La couleur provient de l'altération de la lumière par absorption. Le phénomène d'absorption peut s'accompagner d'une émission lumineuse.

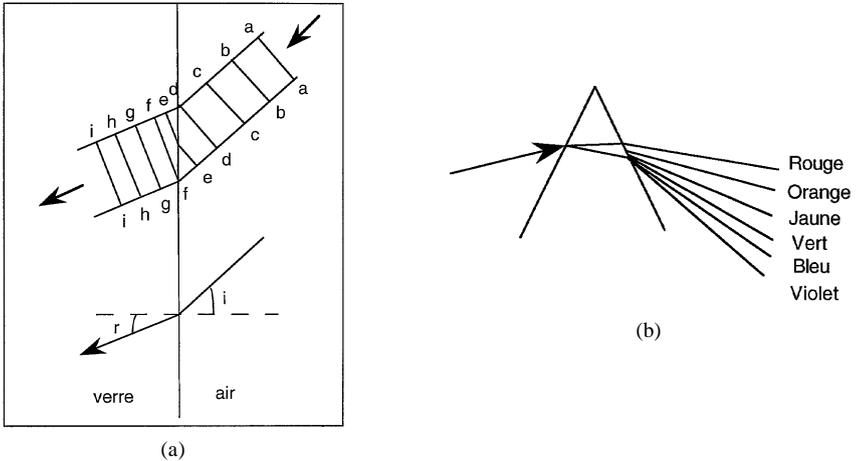
Ces deux modes d'interactions sont à l'origine de tous les processus de coloration de la matière.

## INTERACTIONS ÉLASTIQUES : LES LOIS DE L'OPTIQUE

En n'entraînant que la modification de la vitesse et de la direction de propagation de la lumière, les interactions élastiques peuvent être décrites en considérant la nature ondulatoire du rayonnement.

### *Vitesse de la lumière, réfraction et dispersion : les feux du diamant*

Lorsqu'un faisceau lumineux pénètre dans un milieu matériel uniforme et transparent comme l'atmosphère terrestre ou un verre, la vitesse du rayonnement diminue et, en première approximation, le freinage est d'autant plus important que le milieu est dense. Le rapport de la vitesse de propagation du faisceau dans le vide,  $c$ , à celle dans le milieu,  $v$ , définit l'indice de réfraction du milieu  $n = c/v$ . Sauf à l'incidence normale, le ralentissement de la vitesse du faisceau entraîne un changement de direction de propagation qui caractérise le phénomène de réfraction décrit par l'optique géométrique selon la loi de Snell (ou de Descartes) :  $\sin i = n \sin r$  (figure 3a).



**Figure 3 :** (a) Réfraction de la lumière passant de l'air dans un verre. Les segments x-x indiquent des positions successives du faisceau à des intervalles de temps égaux. (b) Dispersion de la lumière blanche par un prisme.

L'origine du phénomène de réfraction réside en fait dans la polarisation du nuage électronique des atomes par la composante électrique de la lumière. Il se crée des dipôles oscillants qui se comportent comme des antennes émettrices. A cause des relations de phase entre la lumière réémise par les différentes sources, très proches les unes des autres, il y a annulation de l'intensité lumineuse dans toutes les directions autres que celle de propagation. Cette analyse est cependant trop complexe pour être facilement utilisable et les phénomènes sont mieux décrits au moyen d'une analyse plus globale et macroscopique faisant intervenir les lois de l'optique géométrique et de l'optique physique.

Dans un milieu matériel, à la différence du vide, la vitesse de propagation d'un rayonnement dépend de sa longueur d'onde et l'indice d'un matériau varie avec la longueur d'onde du rayonnement qui le traverse. La loi est de la forme  $n = a + b/\lambda^2$  (a et b sont des constantes). C'est pourquoi un faisceau de lumière blanche est dispersé par le prisme ou par les gouttes d'eau de l'atmosphère pour former l'arc-en-ciel (figure 3b). La radiation violette, de plus faible longueur d'onde que le rouge, est plus fortement déviée. Le diamant possède une forte densité ( $\rho = 3,52$ ) donc un indice particulièrement élevé ( $n = 2,42$ ). Les feux du diamant convenablement taillé sont dus à la forte dispersion de la

lumière blanche. La densité du verre ( $\rho \approx 2,65$ ) et son indice ( $n \approx 1,46$ ) peuvent être augmentés par addition de plomb. On obtient alors du cristal ( $n \approx 1,7-1,8$ ) dont les qualités optiques sont meilleures.

### ***Diffusion incohérente : verres rubis et vitrocéramiques***

On a vu que la réfraction est engendrée par les atomes, entités de faible taille ( $\approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) plus ou moins régulièrement disposées les unes par rapport aux autres dans le matériau. Des hétérogénéités de plus grande taille qui entraînent des fluctuations de densité et d'indice de réfraction à travers un milieu, absorbent aussi la lumière et la réémettent dans toutes les directions de l'espace. Comme les hétérogénéités sont en général assez éloignées les unes des autres et réparties de façon aléatoire, elles se comportent comme des sources lumineuses qui n'interfèrent pas et elles créent le phénomène de diffusion. L'effet est observable lorsque la taille des hétérogénéités, petite devant la longueur d'onde de la lumière, est de l'ordre de la centaine d'angströms (diffusion de Rayleigh). De telles hétérogénéités peuvent être des défauts de cristallisation dans un solide (macles, dislocations, inclusions de gaz ou de liquide), de petites particules dispersées dans un solide ou dans un liquide, des agrégats de molécules existant transitoirement sous l'effet de l'agitation thermique dans les gaz et les liquides purs.

L'intensité de la lumière diffusée,  $I_d$ , dépend très fortement de la longueur d'onde du rayonnement.  $I_d$  varie proportionnellement à  $\lambda^{-4}$ . Le rayonnement bleu, de courte longueur d'onde, est considérablement plus diffusé que le rouge et c'est la raison pour laquelle le ciel paraît bleu. Le soleil paraît jaune ou rouge car sa lumière est appauvrie en bleu. Par contre, l'espace interplanétaire, dans lequel il n'y a pas d'atmosphère pour diffuser la lumière solaire, paraît d'un noir profond aux cosmonautes.

Le phénomène de diffusion est à l'origine de la coloration de certains verres dits «verres rubis». Des sels d'or ou de cuivre sont ajoutés en très faible quantité (0,1 à 0,01 %) au bain de silice fondue avec un agent réducteur qui entraîne la formation d'atomes métalliques :  $n \text{ Cu}^{2+} + 2n \text{ e}^- \rightarrow n \text{ Cu}^0$ . Le verre reste incolore au cours du refroidissement. La coloration rouge rubis apparaît progressivement par le recuit vers 500-600°C qui forme des agrégats d'atomes ( $n \text{ Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}_n^0$ ) dont la taille est de l'ordre de 100 à 200 Å. Ces particules diffusent la plupart

des composantes de la lumière blanche et seules les radiations rouges traversent le verre. La coloration rouge résulte aussi d'autres phénomènes dus à la nature métallique des particules, en particulier la délocalisation des électrons et les effets quantiques de taille.

Quand la taille des particules est de l'ordre de grandeur du rayonnement lumineux qui les éclaire, leur coloration dépend de façon compliquée de leur taille et de leur forme. Des objets diffusants dont la taille est de l'ordre du micromètre ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ ), donc supérieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, annulent l'intensité transmise et entraînent l'opalescence blanchâtre du matériau (diffusion de Mie). Le phénomène est typique du lait, suspension de gouttelettes de graisse dans de l'eau, et de certaines vitrocéramiques dont l'aspect laiteux résulte de la présence de petits cristaux de silice au sein de la matrice vitreuse.

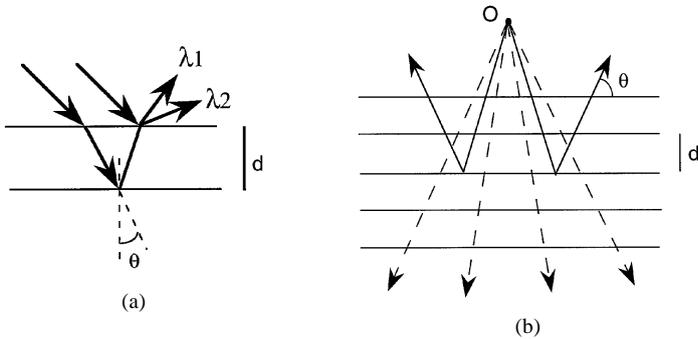
### ***Diffusion cohérente, interférences et diffraction : la nacre et l'opale***

Les atomes frappés par un rayonnement se comportent comme des sources. Les rayonnements réémis dans toutes les directions peuvent n'être en phase que dans la direction de propagation (phénomène de réfraction), ou au contraire ne pas interférer, comme dans la diffusion incohérente. Lorsque la distance entre les sources diffusantes est comparable à la longueur d'onde du rayonnement, des interférences entre les ondes diffusées modifient leur amplitude. Ceci conduit à n'observer de la lumière que dans des directions particulières. Ce sont celles où la différence de trajet optique de différents rayons à travers le matériau est un multiple entier de leur longueur d'onde. La couleur provient ici d'interactions lumière-lumière provoquées par la décomposition et la recombinaison de faisceaux lumineux.

Le phénomène intervient avec des lames transparentes d'épaisseur de l'ordre de  $3 \mu\text{m}$ . La lumière incidente est décomposée en deux faisceaux, l'un sur la face avant de la lame, l'autre sur la face arrière (figure 4a). Le trajet parcouru dans la lame entraîne un déphasage des deux faisceaux. Leur recombinaison après réflexion peut se faire en phase et les amplitudes s'ajoutent, ou en opposition de phase et les amplitudes s'annulent. En lumière monochromatique, on voit des franges ou des points lumineux dans les zones où les composantes sont en phase et des plages sombres dans les zones où les composantes sont en opposition de phase. En lumière blanche, chaque radiation a ses propres conditions d'interférence de sorte que la direction d'émergence

de chaque longueur d'onde varie et les objets prennent des colorations irisées (couleurs de Newton) telles celles formées par les bulles de savon ou les couches d'huile sur l'eau.

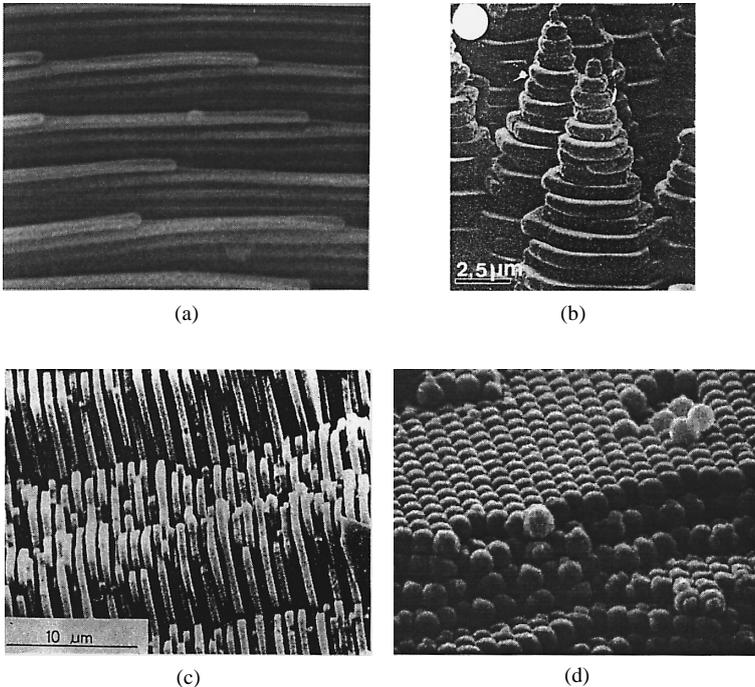
Si des sources diffusantes sont disposées selon un arrangement ordonné dans le matériau, il existe des minima et des maxima d'interférence qui donnent lieu au phénomène de diffraction. Il intervient sur les réseaux de lignes et dans les structures tridimensionnelles périodiques. La loi de Bragg,  $N\lambda = 2d \sin\theta$ , indique les directions  $\theta$  des réflexions lumineuses sélectives d'ordre  $N$ , c'est-à-dire formées par les interférences constructives, selon la distance  $d$  caractéristique de la structure périodique (figure 4b).



**Figure 4 :** Interférences dans un film mince (a) et diffraction par un réseau tridimensionnel (b). Les rayons issus de O sont partiellement réfléchis par chaque plan, ce qui crée des interférences entre familles de rayons réfléchis. Les interférences sont constructives dans les directions  $\theta$  qui dépendent de  $d$  et de  $\lambda$  (relation de Bragg).

La diffraction des rayons X est utilisée pour l'étude des structures cristallines car  $d$  et  $\lambda$  sont de l'ordre de l'angström : on évalue les distances interatomiques à partir des angles de diffraction. En lumière blanche, la diffraction entraîne les couleurs irisées de la surface des disques microsillons et lasers, la coloration de la carapace du scarabée et des ailes de certains papillons sur lesquelles des cannelures régulièrement espacées forment un réseau dont la périodicité est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (figure 5a). La coloration de la nacre, formée par l'empilement de fines lamelles de carbonate de calcium (figures 5b et 5c), provient aussi du même phénomène. La diffraction donne l'aspect irisé de l'opale, minéral non cristallin constitué par des particules sphériques agrégées de silice hydratée,

$\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$  contenant 5 à 10 % d'eau, et des cristaux colloïdaux formés de particules microniques de latex de taille uniforme et régulièrement empilées (figure 5d).



**Figure 5 :** Clichés de microscopie électronique. (a) Surface des ailes du papillon *Morpho retenor* comportant des cannelures distantes d'environ 200 nm (d'après K. NASSAU). (b) Couches de  $\text{CaCO}_3$  (aragonite) formant la nacre de la coquille du mollusque *Monodonta labio* et (c) perle d'aragonite (d'après S. MANN, J. WEBB et R.J.P. WILLIAMS, Biomineralization, VCH Ed. 1989). (d) Opale synthétique formée de sphères de latex d'environ 0,3  $\mu\text{m}$  (d'après F. ROTHEN et P. PIERANSKI).

Les colorations résultant du phénomène de diffraction changent avec la direction d'observation (relation de Bragg), alors que celles dues à la diffusion en sont indépendantes. La diffraction produit des couleurs pures et iridescentes alors que la diffusion donne des couleurs opalescentes, d'aspect laiteux. Les deux phénomènes interviennent souvent simultanément. C'est le cas dans l'opale où la diffusion peut être importante si les particules de silice ne sont pas très homogènes en taille. C'est aussi le cas dans la «pierre de lune», minéral formé de

couches de feldspaths (orthose,  $\text{KA1Si}_3\text{O}_8$  et albite,  $\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ) plus ou moins régulièrement alternées. L'opalescence bleuâtre ou blanchâtre évoque la clarté lunaire.

## INTERACTIONS INÉLASTIQUES : L'EXCITATION DES ÉLECTRONS

L'essentiel des processus de coloration de la matière est dû aux interactions inélastiques. L'échange d'énergie entre rayonnement et matière entraîne un phénomène d'excitation à la condition que l'énergie transportée par le rayonnement soit exactement égale à celle qui sépare des niveaux d'énergie quantifiés dans le matériau,  $h\nu = \Delta E$ .

L'existence de niveaux d'énergie discrets au sein de la matière découle des lois de la mécanique quantique. Le passage ou la transition d'un niveau d'énergie à un autre correspond au «mouvement» de différents objets dans le matériau. Le type d'objet excité dépend de l'énergie (ou la longueur d'onde) du rayonnement utilisé comme l'indique le tableau suivant.

Rayonnement	Énergie (eV)	Objets en mouvement
Rayons $\gamma$	$10^4$	Nucléons (protons, neutrons)
Rayons X	$10^3$	Électrons de cœur des atomes
UV	10	$e^-$ de valence (ionisation)
Visible	1	$e^-$ de valence
Infrarouge	0,1	Atomes dans les liaisons
Micro-ondes	$10^{-3}$	Molécules (rotations)
Radio-fréquences	$10^{-7}$	Spins nucléaires

Ces différents mouvements sont étudiés au moyen des spectroscopies correspondantes qui donnent des informations spécifiques sur la structure de la matière. Parmi l'excitation des différentes particules, seule celle des électrons de valence des atomes entraîne la coloration de la matière.

Lorsque la condition d'absorption  $h\nu = \Delta E$  est satisfaite, trois principaux phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption

Elle entraîne la coloration du matériau parce que certaines radiations

de la lumière incidente sont absentes ou affaiblies dans la lumière transmise.

- L'émission spontanée ou luminescence

Elle se manifeste avec certaines substances soumises à une excitation de forte énergie (rayonnement UV, faisceau d'électrons...). Le retour des électrons excités vers l'état fondamental (l'état de plus basse énergie) s'effectue selon différentes étapes et certaines s'accompagnent d'une émission lumineuse visible. Selon le délai entre l'excitation et l'émission, il s'agit de la fluorescence ( $10^{-8}$  s ou moins) ou de la phosphorescence (1 s ou plus). Ces phénomènes sont mis à profit dans les tubes d'éclairage et les écrans de télévision respectivement. Dans la bioluminescence, par exemple celle des vers luisants, une réaction chimique forme une molécule dans un état excité et la désexcitation s'accompagne d'une émission lumineuse.

- L'émission stimulée

Elle est à la base de l'effet LASER (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation).

On ne considérera que l'absorption dans la région visible du spectre électromagnétique. Le phénomène concerne essentiellement l'excitation des électrons de valence des atomes vers des niveaux d'énergie vides d'une même couche atomique. Ces niveaux sont caractérisés par la même valeur du nombre quantique principal  $n$ . La promotion des électrons de valence vers des niveaux des couches supérieures nécessite une énergie trop élevée. Dans le cas de la silice  $\text{SiO}_2$  par exemple, les ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  ont chacun la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Tous les niveaux électroniques de la couche  $n = 2$  des électrons de valence pour les deux types d'ions sont pleins. Il n'y a donc pas de transition possible entre ces niveaux. En conséquence, le verre et le cristal de roche (quartz), deux formes de la silice, sont incolores. Il est néanmoins possible d'exciter des électrons depuis les niveaux pleins de la couche  $n = 2$  vers des niveaux vides de la couche  $n = 3$  par un rayonnement ultraviolet d'énergie élevée, mais de telles transitions n'entraînent pas de coloration du matériau.

Des transitions électroniques provoquant la coloration interviennent avec les ions des éléments de transition (cette dénomination vient de leur situation médiane dans la classification périodique des éléments et n'a rien à voir avec les transitions électroniques qui nous intéressent) dont les niveaux électroniques les plus externes sont incomplètement

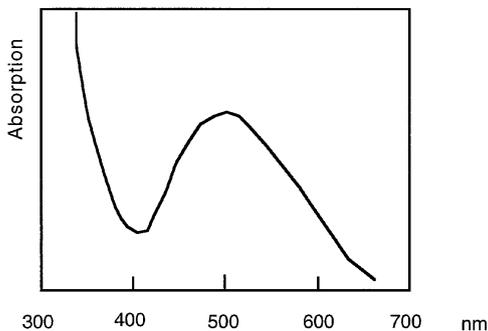
remplis. Ces ions confèrent au matériau qui les renferme une coloration caractéristique des transitions mises en jeu.

### *Colorations dues à l'effet de champ cristallin : rubis et émeraude*

Contrairement aux ions formant la silice, les ions des métaux de transition sont caractérisés par des niveaux d'énergie «d» partiellement remplis. Ainsi, le chrome forme des ions  $\text{Cr}^{3+}$  de configuration  $\dots 3d^3 4s^0$ , le fer forme couramment les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de configuration  $\dots 3d^6 4s^0$  et  $\text{Fe}^{3+}$  de configuration  $\dots 3d^5 4s^0$ . Des électrons peuvent transiter entre des niveaux d sous l'effet de l'absorption d'un rayonnement visible et les ions de transition sont souvent colorés. Leur coloration dépend principalement de deux facteurs :

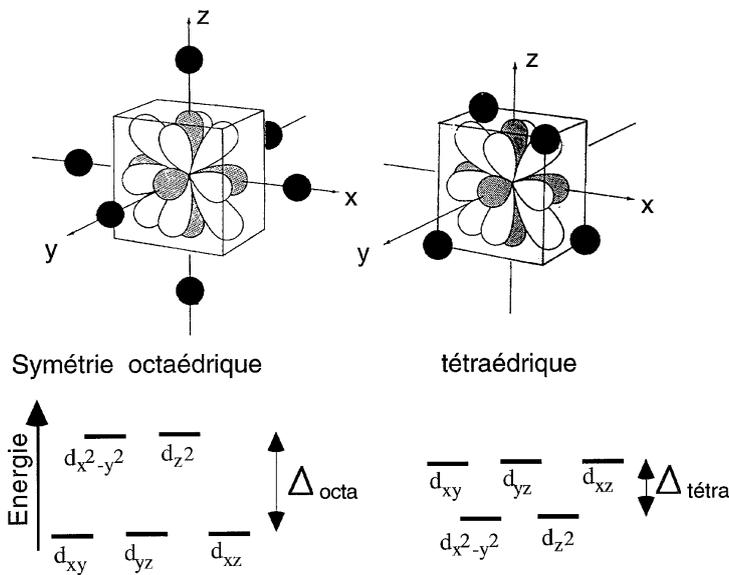
- la configuration électronique, c'est-à-dire le peuplement des niveaux d, qui dépend de la nature et du degré d'oxydation de l'ion,
- la symétrie et la nature de l'environnement chimique de l'ion.

Pour l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  (configuration  $3d^1$ ) en symétrie octaédrique dans des complexes en solution ou dans l'oxyde  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , le déplacement du seul électron de valence du cation entre les niveaux 3d se produit par absorption du rayonnement de longueur d'onde centrée vers 500 nm correspondant au jaune-vert (figure 6). Les composantes rouge et bleue de la lumière blanche ne sont pas altérées de sorte que les solutions et le solide ont une couleur violet pâle. Par contre, l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  (configuration  $3d^0$ ) dans des complexes ou dans l'oxyde  $\text{TiO}_2$  est incolore car il ne possède pas d'électron d excitable. Il n'absorbe pas dans le domaine visible.



**Figure 6** : Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  en solution aqueuse.

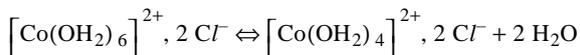
La symétrie de l'environnement chimique du cation métallique, constitué par des anions  $O^{2-}$  dans un oxyde, joue un rôle très important sur sa coloration. Les cations sont liés à des anions qui forment le polyèdre de coordination. C'est souvent un octaèdre ou un tétraèdre, bien que d'autres géométries soient possibles selon la nature du cation et des anions. Ces derniers exercent sur les électrons de valence du cation des répulsions électrostatiques qui constituent le champ cristallin. Globalement, le niveau d'énergie des orbitales d s'élève par rapport à celui de l'ion libre (non combiné) mais l'effet dépend de la géométrie du polyèdre de coordination et perturbe davantage les orbitales qui pointent directement vers les anions. En symétrie octaédrique et tétraédrique, les orbitales d du cation «éclatent» en deux groupes séparés par une énergie  $\Delta$ , énergie du champ cristallin (figure 7).



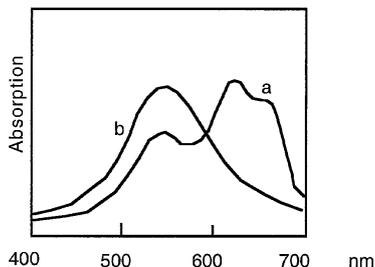
**Figure 7 :** Effet de la symétrie de l'environnement d'un cation de transition sur l'énergie des niveaux d. Dans un environnement octaédrique, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pointent directement vers les anions (boules noires) et sont en interaction plus forte que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui sont dirigées entre les anions. En conséquence, le niveau d'énergie des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  s'élève de la quantité  $\Delta_{\text{octa}}$  par rapport à celui des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . La dégénérescence des orbitales d du cation libre est donc levée à cause de la différenciation des interactions. Dans un environnement tétraédrique, le niveau d'énergie des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  est élevé de la quantité  $\Delta_{\text{tétra}}$  par rapport à celui des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ .

L'énergie  $\Delta$  dépend d'un certain nombre de facteurs, tels la nature des anions et la charge du cation. Elle est en particulier d'autant plus importante que le nombre d'anions dans le polyèdre de coordination est élevé. On montre que pour le même cation environné des mêmes anions,  $\Delta_{\text{tétra}} \approx 4/9 \Delta_{\text{octa}}$  (figure 7). L'énergie du rayonnement lumineux permettant de provoquer des transitions électroniques entre les niveaux d'un cation doit donc dépendre de leur séparation en énergie. Ceci est mis en évidence avec le chlorure de cobalt hydraté.

Dans le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , l'ion  $\text{Co}^{2+}$  existe sous forme du complexe octaédrique  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Les ions  $\text{Cl}^-$  compensent la charge du complexe à l'intérieur du réseau et ne font pas partie intégrante de la sphère de coordination du cation. L'ion cobalt du complexe absorbe dans le bleu et le composé est rose. Par déshydratation partielle, il se forme le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui renferme le complexe  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  tétraédrique. La valeur du paramètre  $\Delta$  est plus faible et l'ion absorbe dans le rouge (énergie plus faible que le bleu) en donnant la coloration bleue du composé. Ce changement de couleur permet d'utiliser des sels de cobalt comme indicateur d'humidité. Selon l'hygrométrie de l'atmosphère, il se produit la transformation réversible :

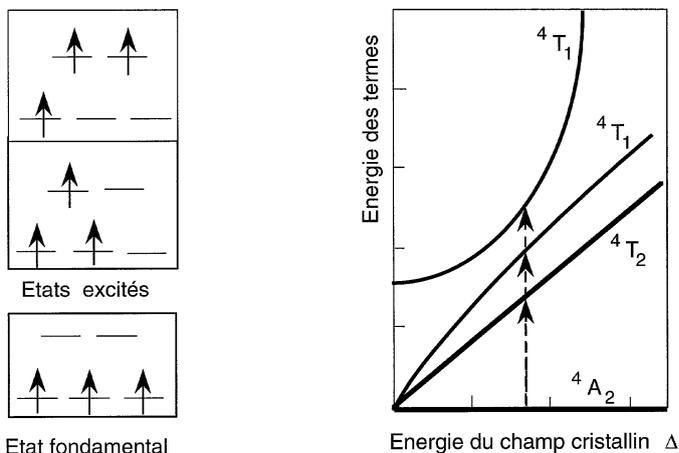


Le chlorure de cobalt est aussi utilisé pour colorer le silicagel. Lorsque celui-ci est bleu, il joue son rôle desséchant mais lorsqu'il est rose, il est saturé d'eau et doit être traité par chauffage. L'ion  $\text{Co}^{2+}$  en coordinence tétraédrique donne une coloration bleu intense aux verres silicatés, le «bleu de cobalt», alors que les verres au borate ou au phosphate dans lesquels les ions  $\text{Co}^{2+}$  adoptent la coordinence octaédrique sont roses (figure 8).



**Figure 8** : Spectres d'absorption de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  (a) dans un verre de silicate et (b) dans un verre de phosphate.

Un effet analogue existe avec d'autres ions de transition : l'améthyste est un quartz ( $\text{SiO}_2$ ) qui doit sa couleur pourpre, lilas ou mauve, à la présence de faibles quantités, quelques pour-cent, d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  en symétrie tétraédrique. Le maximum d'absorption est situé dans le bleu vert. En coordination octaédrique, l'absorption des ions  $\text{Fe}^{2+}$  se déplace vers le bleu-violet et donne la couleur verte de l'aquamarine (béryl,  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) et du péridot, silicate de magnésium et de fer ( $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ).



**Figure 9 :** États électroniques et termes spectroscopiques de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique. Seuls les états et les termes de multiplicité de spin 3/2 (électrons non appariés) sont représentés. Dans l'état fondamental, il n'y a qu'un seul arrangement possible des trois électrons dans les trois orbitales (terme singulet  ${}^4A_2$ ). Dans le premier état excité, il y a six arrangements possibles (deux termes triplets  ${}^4T_2$  et  ${}^4T_1$ ). Dans le second état excité, il y a trois arrangements possibles (un terme triplet  ${}^4T_1$ ). Le schéma montre qualitativement la variation de l'énergie des termes en fonction du paramètre du champ cristallin  $\Delta$ . Pour une valeur donnée de  $\Delta$ , les flèches verticales indiquent les transitions électroniques possibles. Leurs énergies sont indiquées sur l'axe des ordonnées. Le changement de symétrie du champ cristallin entraîne la modification des termes et de leur énergie.

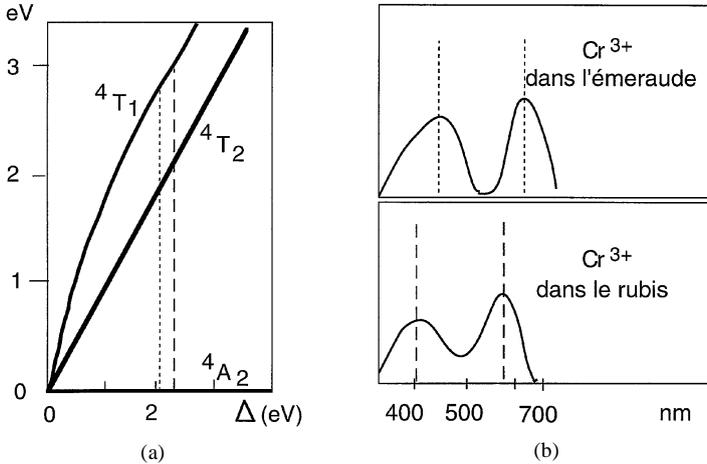
L'interprétation de l'absorption de la lumière visible par les ions de transition requiert toutefois une analyse plus fine des niveaux d'énergie de l'ion. En effet, les distances moyennes entre les électrons de valence dans les différentes orbitales d ne sont pas les mêmes et les

énergies d'interaction diffèrent. Pour une configuration électronique donnée, il convient donc de considérer tous les états, c'est-à-dire toutes les distributions possibles des électrons dans les cinq orbitales d, et de classer les configurations selon leur énergie en groupes d'états appelés «termes spectroscopiques» (figure 9). L'énergie des termes, pour une même coordinence du cation, reste une fonction de  $\Delta$ . Ce paramètre dépend, comme on l'a vu précédemment, de la nature des anions liés au cation. L'absorption optique résulte alors des transitions permises entre termes spectroscopiques. Les règles de sélection interdisent les transitions entre états de multiplicité de spin différente. On peut donc, au moyen de diagrammes d'énergie des termes (figure 9) comprendre et prévoir les propriétés spectroscopiques et notamment la couleur des ions.

Le rubis et l'émeraude sont des pierres précieuses très appréciées à cause de leurs couleurs très spectaculaires. Il faut cependant réaliser que la couleur rouge du rubis et verte de l'émeraude sont dues à la même impureté, l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ , dans la même symétrie octaédrique distordue, en substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  dans le corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et dans le béryl ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) respectivement. Les deux oxydes sans aucune impureté sont parfaitement incolores.

Dans la symétrie octaédrique distordue de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ , on prévoit trois bandes d'absorption dont deux sont situées dans le domaine visible (figure 10). Dans le rubis, le paramètre  $\Delta$  de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est 2,23 eV. Dans l'émeraude, la présence d'oxyde de béryllium et de silicium abaisse légèrement l'énergie de la liaison Cr-O et  $\Delta$  vaut 2,05 eV. Cette légère différence de la valeur du paramètre du champ cristallin entraîne cependant un écart important de l'énergie des transitions, donc des bandes d'absorption du spectre et le changement de la couleur du matériau. L'absorption du rubis dans le vert-jaune se prolongeant dans le bleu, donnant la couleur rouge, est décalée dans le jaune-rouge pour l'émeraude ce qui lui permet une bonne transmission dans le vert. L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est aussi présent dans l'alexandrite (chrysobéryl,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ), en substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$ . C'est un minéral rare dans lequel les caractéristiques des ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont semblables à celles existant dans le rubis et l'émeraude. La composition chimique de l'alexandrite entraîne une valeur du paramètre  $\Delta$  du chrome (2,17 eV) intermédiaire entre celle relative au rubis et à l'émeraude. Il en est de même pour le spectre d'absorption. L'aspect de la gemme est cependant très surprenant : à la

lumière solaire, riche en bleu, la pierre présente une couleur bleu-vert alors qu'à la lumière d'une lampe à incandescence riche en rouge, la même pierre à une couleur voisine de celle du rubis. La nature évite l'impossibilité de fournir une couleur véritablement intermédiaire entre le rouge du rubis et le vert de l'émeraude !



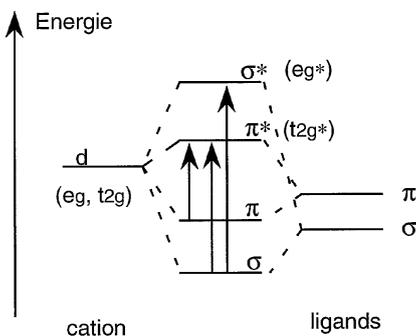
**Figure 10** : (a) Diagramme des termes spectroscopiques de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans un environnement octaédrique distordu et (b) spectres d'absorption du rubis et de l'émeraude.

### *Colorations dues aux transferts de charge : l'ocre et le saphir bleu*

On a jusqu'à présent envisagé des transitions ne concernant que les électrons de valence du cation entre les niveaux d (transferts d-d). Il existe des «mouvements électroniques» de plus grande amplitude dans des entités moléculaires et des solides, au cours desquels un électron de valence d'un atome peut temporairement occuper une orbitale vide d'un autre atome. Le transfert, assimilable à une réaction d'oxydoréduction, est provoqué par une excitation lumineuse mais il n'y a pas de puits de potentiel suffisamment profond pour que la réaction ait lieu, de sorte que le retour à l'état fondamental est rapide. Il existe différents cas selon que le transfert s'effectue depuis un ligand vers le cation, depuis le cation vers un ligand, depuis un cation vers un autre. Le transfert peut aussi intervenir entre des atomes identiques d'un ligand ou d'une molécule. L'interprétation du phénomène nécessite de considérer la situation de tous les électrons de valence des atomes liés. Elle est décrite par le diagramme d'orbitales moléculaires de l'entité.

• Transfert de charge ligand  $\rightarrow$  cation

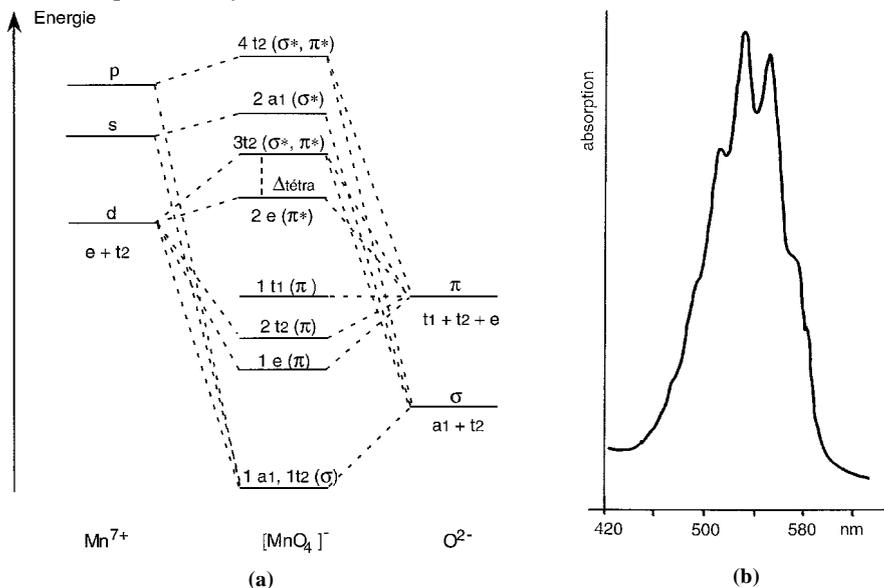
Les orbitales moléculaires (OM) rendent compte de la liaison entre les atomes et s'expriment sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA). L'énergie de ces dernières dépend en première approximation de l'électronégativité de l'atome, de sorte que les orbitales de valence du cation ont en général une énergie supérieure à celle des ligands. Les contributions relatives de ces deux ensembles d'OA dans les différentes combinaisons linéaires (OM) sont donc distinctes. Il s'ensuit que les OM liantes, de plus basse énergie, ont un caractère marqué d'orbitales de ligands alors que les OM de plus haute énergie (antiliantes) possèdent un net caractère d'orbitales du cation. L'excitation d'électrons depuis un niveau liant ou non liant de basse énergie vers un niveau vide ou partiellement vide d'énergie supérieure, s'appelle un transfert de charge (figure 11). Cette dénomination exprime que l'excitation lumineuse entraîne un «mouvement» de charge électronique depuis le ligand vers le cation.



**Figure 11** : Schéma simplifié d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Les orbitales antiliantes sont notées \*. Les transitions de transfert de charge possibles sont indiquées par des flèches. Les symboles  $e_g$  et  $t_{2g}$  indiquent les propriétés de symétrie des orbitales selon la théorie des groupes.

Ces transferts nécessitent en général une énergie importante et les bandes d'absorption correspondantes sont situées dans le domaine ultraviolet. Elles peuvent se placer dans le domaine visible si l'écart énergétique entre les OM occupées de plus haute énergie et les OM vides de plus basse énergie est faible. Une telle situation est favorisée s'il existe un système de liaisons  $\pi$ . Les OM liantes et antiliantes de type  $\pi$  présentent en général un écart d'énergie plus faible que les OM de type  $\sigma$  et s'intercalent dans la zone centrale du diagramme (figure 11).

L'excitation électronique est donc facilitée dans les complexes des cations de haut degré d'oxydation, tels  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  dans l'ion permanganate  $[\text{MnO}_4]^-$  violet, et  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans l'ion chromate  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  jaune par exemple, où existe un système de liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Les ions  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  et  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de configuration  $d^0$  ne peuvent pas donner lieu à des transferts d-d et la coloration résulte de transferts de charge. La transition de plus basse énergie  $1t_1 \rightarrow 2e$  (figure 12a) correspond à l'absorption de l'ion permanganate vers 545 nm, dans le jaune et le vert (figure 12b). L'abaissement de la charge formelle du cation élève l'énergie de ses orbitales vides et atténue le recouvrement  $\pi$  avec les orbitales des ligands. En conséquence, l'énergie du transfert de charge augmente de sorte que les bandes d'absorption se décalent vers les plus courtes longueurs d'onde. Ainsi, l'ion  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans le chromate est jaune (absorption dans le bleu vert) et l'ion  $\text{V}^{\text{V}}$  dans le vanadate  $[\text{VO}_4]^{3-}$  est incolore (absorption dans l'ultraviolet). On remarque dans cette série d'ions complexes que l'énergie du transfert de charge varie à l'inverse du pouvoir oxydant du «cation» central.



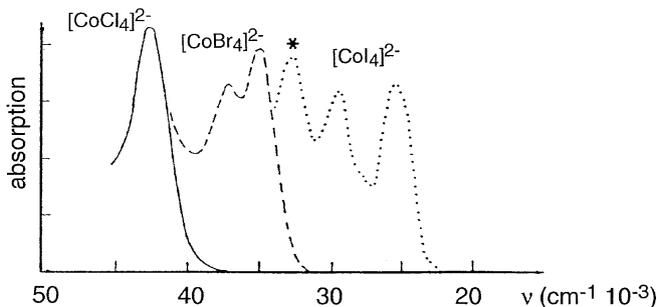
**Figure 12 :** (a) Diagramme schématique d'orbitales moléculaires de l'ion  $[\text{MnO}_4]^-$  (Symétrie  $T_d$ ). (Les symboles correspondent à ceux de la théorie des groupes). A l'état fondamental, tous les niveaux jusqu'à  $1t_1$  sont pleins et tous ceux d'énergie supérieure sont vides. (b) Spectre d'absorption de l'ion  $[\text{MnO}_4]^-$  en solution.

Un cas intéressant est celui des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  et des ions  $\text{Mn}^{2+}$  de configuration  $3d^5$ . Quelle que soit la symétrie de l'ion, octa ou tétraédrique, les cinq niveaux d sont occupés par un électron et les règles de sélection interdisent le changement de multiplicité de spin et par conséquent les transferts d-d. Les ions ferriques doivent donc être incolores. Les complexes  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  dans certains sels ferriques,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  par exemple, n'ont effectivement qu'une très pâle coloration violette. En fait, des transitions sont dites interdites par les règles de sélection lorsque leur probabilité est faible. Elles donnent lieu à des absorptions de très faible intensité. Par contre, les complexes hydroxylés  $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$  ( $0 < h \leq 3$ ) et les oxydes ferriques, typiquement l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sont jaune rouge brun ou ocre à cause des transferts de charge dus au meilleur caractère donneur électronique des ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{HO}^-$  que des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . De tels transferts de charge entraînent la coloration jaune doré de la citrine, quartz contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , la coloration jaune de la topaze, fluorohydroxysilicate d'aluminium, ainsi que l'intense couleur verte de la malachite, hydroxycarbonate de cuivre  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

Il est à noter que les colorations dues aux transferts de charge sont très denses, l'absorption étant cent à mille fois plus intense que celle entraînée par les transitions d-d. Les transferts de charge ne sont en effet pas soumis aux mêmes règles de sélection et dépendent du recouvrement orbitalaire, c'est-à-dire du degré de covalence de la liaison. Dans les spectres d'absorption, certaines bandes d-d de faible intensité sont souvent masquées par les bandes de transferts de charge.

L'effet de l'électronégativité du ligand sur l'énergie du transfert de charge est mis en évidence sur les spectres d'absorption des complexes tétraédriques du  $\text{Co}^{2+}$  avec différents halogénures (figure 13). A mesure que l'électronégativité du ligand s'abaisse ( $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ), l'énergie du transfert de charge diminue. On peut aussi corrélérer l'énergie du transfert de charge avec le pouvoir réducteur du ligand. Elle est d'autant plus faible que le ligand est réducteur. Des anions de faible électronégativité et bons donneurs électroniques tel  $\text{S}^{2-}$  donnent lieu à des bandes de transfert de charge situées dans le visible. Les sulfures métalliques, souvent noirs, rouges ou jaunes possèdent des couleurs plus variées que les oxydes. Ces derniers, lorsqu'ils sont exempts d'impuretés, sont

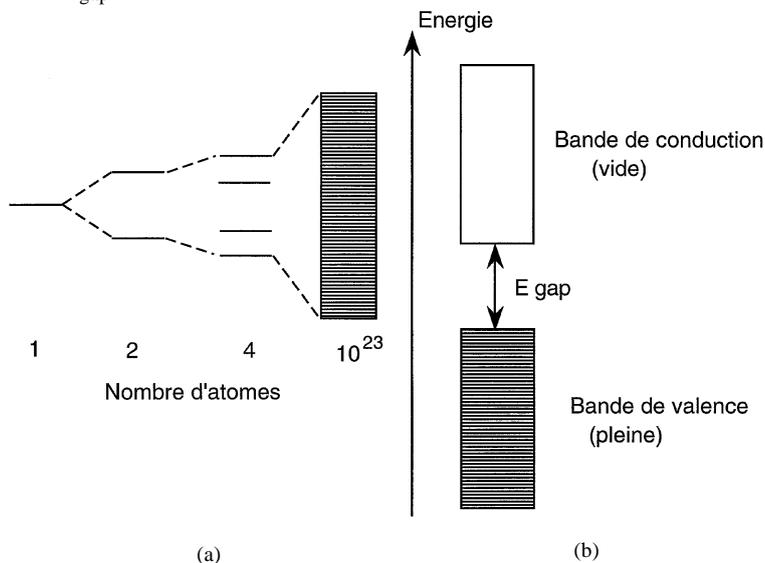
souvent incolores ou de couleur jaune ou brun-rouge car les bandes d'absorption sont à la limite du visible et de l'ultraviolet. En fait, les monocristaux sont incolores et transparents et les poudres sont blanches à cause du phénomène de diffusion.



**Figure 13** : Spectres d'absorption de complexes tétrahalogénés du cobalt  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  (sels de tétraéthylammonium en solution dans le dichlorométhane) (d'après P. DAY et C.K. JØRGENSEN, J. Chem. Soc. 6226, 1963). La bande d'absorption de plus basse énergie est assignée à la transition  $1t_1 \rightarrow 3t_2$  tandis que celle de plus haute énergie (marquée \*) correspond à la transition  $2t_2 \rightarrow 3t_2$  (voir figure 12a). À l'état fondamental, les niveaux 2e sont pleins.

A cause du grand nombre de recouvrements d'orbitales atomiques entraîné par l'extension du système de liaisons dans le solide, l'étude des niveaux d'énergie électronique doit être conduite selon la théorie des bandes. De façon très schématique, et en référence avec le concept de combinaison linéaire des OA, le recouvrement des OA d'atomes adjacents conduit à des OM liantes, non liantes et antiliantes. Plus grand est le recouvrement des OA, plus large est l'écart énergétique entre OM liantes et antiliantes. L'application du concept à un solide, dans lequel le nombre d'atomes et par conséquent d'OA est énorme, conduit à considérer un très grand nombre de niveaux «moléculaires» très proches en énergie (figure 14a). Ils forment un continuum appelé bande d'énergie. En première approximation, les niveaux liants renfermant les électrons de valence forment la bande de valence (BV) et les niveaux antiliants forment la bande de conduction (BC). L'écart d'énergie entre le sommet de la BV et le bas de la BC, le «gap» (ou bande interdite), dépend des énergies des OA combinées (figure 14b). Pour des matériaux isolants, la BV est complètement remplie, la BC vide. Le gap étant assez large, la transition  $BV \rightarrow BC$  est fortement énergétique et le composé n'absorbe pas dans le visible (ZnO est blanc,  $E_{\text{gap}} = 3 \text{ eV}$ ). Pour des semi-conducteurs électriques, la valeur du gap est plus faible et

l'absorption dans le visible entraîne la coloration du matériau : CdS est jaune,  $E_{\text{gap}} = 2,6 \text{ eV}$  ; HgS (cinabre) vermillon,  $E_{\text{gap}} = 2 \text{ eV}$  ; CdSe noir,  $E_{\text{gap}} = 1,6 \text{ eV}$ .



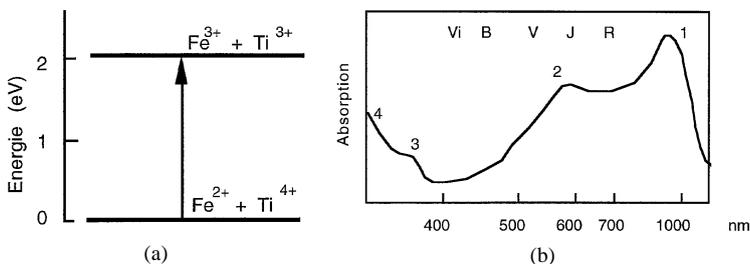
**Figure 14** : (a) Conversion d'orbitales atomiques en orbitales moléculaires et en bandes. (b) Configuration des bandes dans un isolant électrique.

Le spectre d'absorption de ces composés est différent de ceux mettant en jeu des transitions d-d. Il existe pour les premiers un front d'absorption qui absorbe tous les rayonnements dont l'énergie est supérieure à celle du «gap» du matériau. L'excitation des électrons nécessite une valeur de seuil mais les énergies supérieures l'entraînent évidemment aussi. Dans le cas de CdS, la valeur du gap (2,6 eV) permet l'absorption du violet et d'une partie du bleu. La somme des rayonnements non absorbés forme du jaune. Un gap plus faible entraîne l'absorption supplémentaire du vert, d'où la coloration vermillon du cinabre. Enfin, si la valeur du gap permet l'absorption de tout le rayonnement visible, le composé est noir.

Les oxydes très fortement colorés par transfert de charge sont souvent utilisés comme pigments dans les peintures et vernis. Il faut cependant veiller à conserver les tableaux à l'abri des vapeurs sulfureuses notamment, car la substitution de quelques atomes d'oxy-

gène par du soufre dans le pigment provoque des colorations noirâtres et l'irréparable détérioration de l'œuvre.

Dans le cas d'un métal, la BV est incomplètement remplie. A la température du zéro absolu, les électrons occupent les niveaux de plus basse énergie jusqu'au niveau de Fermi qui représente le plus haut niveau occupé à cette température. Il y a donc, à l'intérieur de la BV, un ensemble de niveaux d'énergie vides vers lesquels des électrons peuvent être excités par tout apport d'énergie, si faible soit-il. En effet, comme ces niveaux forment un ensemble pratiquement continu, toute radiation peut être absorbée. Cependant, comme il n'y a pratiquement pas de gap pour l'excitation, il n'y en a pas non plus pour la désexcitation et l'une des particularités des métaux est qu'un électron excité réémet immédiatement le photon et revient à son niveau d'origine. C'est pour cette raison que la surface des métaux apparaît réfléchissante et non absorbante. Les métaux ont cependant des couleurs différentes à cause du nombre variable d'états électroniques disponibles pour un niveau d'énergie donné, au-dessus du niveau de Fermi. Certaines longueurs d'onde sont alors plus facilement absorbées et réémises que d'autres, selon la nature du métal.



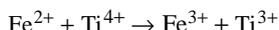
**Figure 15** : Transition électronique (a) et spectre d'absorption (b) du saphir bleu. Dans le spectre, la bande 1 est due aux transferts d'intervalence  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ , la bande 2 aux transferts d'intervalence  $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ , la bande 3 aux transitions d-d de l'ion  $Fe^{3+}$  et la bande 4 aux transferts de charge  $O^{2-} - Fe^{3+}$  (d'après K. NASSAU).

### Transferts de charge cation → cation ou transferts d'intervalence

On a déjà signalé que l'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  pur, le corindon ou le saphir, est incolore. La présence d'ions  $Ti^{4+}$  ( $3d^0$ ) en très faible proportion ( $\approx 0,01\%$ ) ne modifie pas son aspect. La même quantité d'ions  $Fe^{2+}$  entraîne une coloration jaune très pâle. Par contre, la

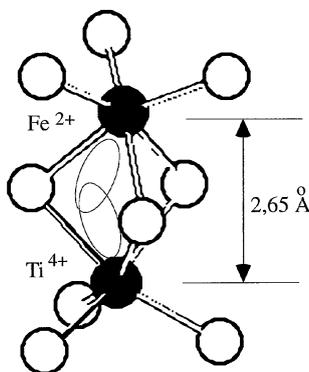
présence simultanée des deux impuretés donne la magnifique couleur intense du saphir bleu.

Le phénomène s'explique par la réaction :



qui nécessite une énergie de 2,11 eV. Cette énergie est fournie par une large bande d'absorption vers 588 nm (figure 15) qui correspond à un transfert d'intervalle analogue à celui mis en jeu dans les réactions d'oxydoréduction. On peut se demander par quel mécanisme un tel transfert intervient dans le cristal.

La structure cristalline du corindon présente la particularité d'associer des octaèdres  $\text{AlO}_6$  par des sommets, des arêtes et des faces. Ce dernier mode d'agencement des octaèdres permet de comprendre le phénomène. Dès lors que des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  sont présents dans des octaèdres liés par des faces, la courte distance entre les cations entraîne le recouvrement partiel des orbitales d ( $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) des deux cations non engagées dans les liaisons avec l'oxygène (figure 16). Cette interaction orbitalaire permet le passage direct de l'électron de l'un à l'autre sous l'effet de l'excitation lumineuse.



**Figure 16** : Recouvrement d'orbitales d des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  dans des octaèdres liés par des faces au sein de la structure du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Un seul lobe des orbitales de type  $d_{xz}$  est représenté pour la clarté. (Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  des cations sont mises en jeu pour former les liaisons avec les atomes d'oxygène).

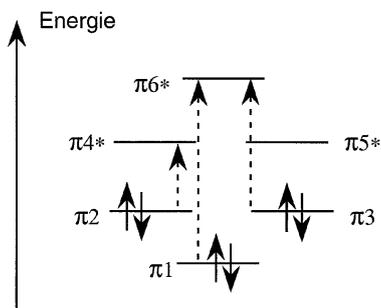
Des transferts de charge cation-cation interviennent dans de nombreux composés à valences mixtes, notamment entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , par exemple dans le bleu de Prusse (ou bleu de Turnbull)  $\text{Fe}^{3+}_4 \left[ (\text{Fe}^{2+} (\text{CN})_6 \right]_3$ ,  $16 \text{H}_2\text{O}$  et dans la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{3+} \left[ \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} \right] \text{O}_4$ ), de couleur noire. Dans ces composés, l'agencement structural du matériau permet le transfert depuis les cations  $\text{Fe}^{2+}$  vers les cations  $\text{Fe}^{3+}$  *via* les ponts cyano et oxo respectivement.

### ***Colorations dues à la délocalisation électronique : lapis-lazuli et indigo***

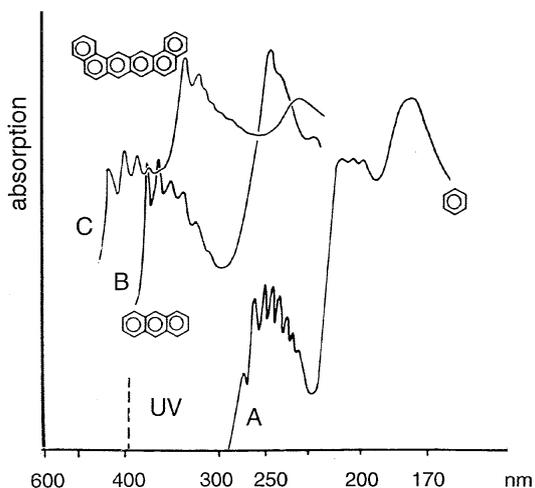
Certains minéraux et un très grand nombre de molécules organiques doivent leur coloration à la présence d'électrons relativement faiblement liés aux atomes et pouvant se déplacer à travers un système conjugué de liaisons  $\pi$ , c'est-à-dire formé par une suite de liaisons simples et doubles alternées. Beaucoup de propriétés de tels systèmes, en particulier la stabilité thermodynamique, la réactivité chimique et les propriétés optiques s'expliquent en considérant l'énergie de résonance du groupement ou de la molécule. Ceci revient à dire que la structure moléculaire réelle ne correspond pas à la localisation des électrons  $\pi$  entre deux atomes particuliers mais que ces électrons sont distribués dans des orbitales moléculaires délocalisées sur l'ensemble des atomes liés. L'énergie d'excitation des électrons décrits par de telles OM «délocalisées» est plus faible que celle mise en jeu par des OM  $\pi$  localisées sur deux atomes seulement et des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre niveaux moléculaires liants et antiliants peuvent être induites par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est située dans le visible.

Dans la molécule de benzène, les orbitales  $p_z$  des six atomes de carbone se recouvrent pour former six OM de type  $\pi$  (figure 17). Les transitions entre les niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$  conduisent à trois bandes d'absorption situées dans l'ultraviolet lointain (figure 18a). Si le nombre d'atomes sur lesquels s'effectue la délocalisation électronique croît, la multiplication des niveaux moléculaires de type  $\pi$  entraîne des écarts d'énergie plus faibles et l'énergie des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  s'abaisse. L'absorption est alors décalée vers les plus grandes longueurs d'onde. Ainsi, dans l'antracène,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , les bandes d'absorption se situent dans le proche ultraviolet (figure 18b) et le composé est incolore. Par contre, le 1, 2, 7, 8 dibenzylnaphtacène,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ , qui absorbe dans le bleu est de couleur jaune (figure 18c). A la limite, le

graphite, dont la structure est constituée de plans dans lesquels les atomes de carbone forment des cycles hexagonaux avec un système de liaisons  $\pi$  conjuguées, absorbe la quasi totalité du rayonnement visible d'où sa couleur noire. Le diamant, dont la structure tridimensionnelle est formée par des atomes de carbone tétraédriques où tous les électrons sont localisés dans les liaisons  $\sigma$ , est par contre parfaitement transparent au rayonnement visible.



**Figure 17** : Occupation des niveaux moléculaires  $\pi$  du benzène à l'état fondamental. Les transferts de charge possibles sont représentés par des flèches pointillées.

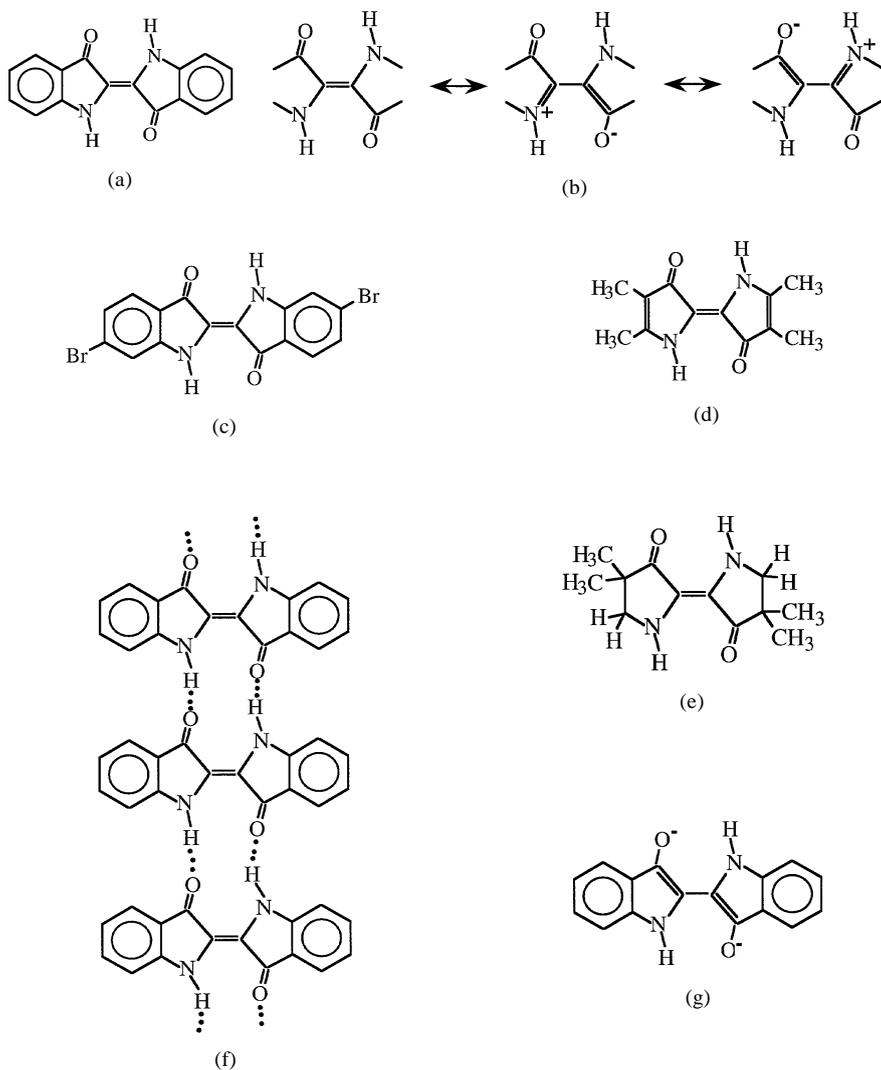


**Figure 18** : Spectres d'absorption : A, du benzène ; B, de l'anthracène ; C, du 1, 2, 7, 8 dibenzyl-naphtacène (d'après J.-C. NICHOL et al, J. AMER. Chem. Soc. 69, 374, 1947).

Le même phénomène rend compte de la couleur jaune des nombreux allotropes cycliques et linéaires du soufre et de certains polysulfures  $S_n^{2-}$  dans lesquels existe une délocalisation d'électrons  $\pi$ . L'ion  $S_2^{2-}$ , analogue à l'ion peroxyde  $O_2^{2-}$ , est incolore mais lorsque  $n$  augmente, les composés sont d'une couleur jaune d'autant plus foncée que la chaîne est longue. L'anion  $S_3^{2-}$  se distingue des polysulfures de la série  $S_n^{2-}$  car il possède une bande d'absorption intense vers 600 nm. C'est à la présence de cette entité qu'est due la couleur bleue du lapis-lazuli, un aluminosilicate complexe de calcium renfermant du soufre et du sulfate  $(Ca, Na)_8(Al, Si)_{12}O_{24}(S, SO_4, Cl)_x$ .

Les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  caractérisent la très grande variété des colorants organiques. Le groupement chromophore, responsable de la coloration, est toujours un système conjugué. La couleur qu'il produit peut être modifiée par des substituants ou par des interactions intermoléculaires. Un exemple intéressant est celui de l'indigo. C'est un solide insoluble dans l'eau, utilisé comme colorant bleu depuis plus de quatre mille ans et encore d'actualité puisque servant à la teinture de la toile des blue-jeans.

A l'état monomoléculaire en phase vapeur, l'indigo est rouge (absorption vers 540 nm). Le caractère chromophore du groupe constituant la partie centrale de la molécule d'indigo (figure 19a) résulte de l'interaction des deux groupes donneurs électroniques N-H avec les groupes carbonyle accepteurs *via* le pont éthylène. La conjugaison des électrons  $\pi$  permet la formation des structures de résonance (figure 19b). Bien que le circuit de conjugaison soit relativement court, ce groupe donne lieu à une coloration intense car les structures moléculaires avec séparation de charge sont relativement stables et contribuent à l'abaissement de l'énergie des états excités. Contrairement à beaucoup d'autres colorants organiques, les cycles benzéniques de la molécule ne jouent qu'un rôle mineur sur la coloration. Divers substituants voire même l'absence des cycles benzéniques n'entraînent que peu d'effet sur la couleur. Le dérivé bromé (figure 19c), extrait du mollusque *Murex brandaris*, était utilisé pour la teinture pourpre des toges des empereurs romains, et les composés ne renfermant que le groupement indigoïde (figures 19d et 19e) sont rouges. La couleur bleue de l'indigo à l'état solide est en fait due aux liaisons intermoléculaires (figure 19f) mises en évidence par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X. Ces liaisons exercent un effet bathochrome en déplaçant l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, 660 nm environ.



**Figure 19 :** (a) Structure moléculaire de l'indigo. (b) Formes de résonance du groupe chromogène de la molécule d'indigo. (c) Dérivé dibromé de l'indigo. (d, e) Molécules indigoïdes ne renfermant pas de groupes benzéniques. (f) Associations intermoléculaires dans l'indigo à l'état solide. (g) Leucodérivé de l'indigo formé par réduction chimique.

L'insolubilité dans l'eau de l'indigo ne permet pas de teindre directement le textile. Il est nécessaire pour cela de former un dérivé soluble, donc chargé, par réduction avec l'hydrosulfite  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  en milieu alcalin. Il est intéressant de constater que le leucodérivé ainsi produit (figure 19g) est parfaitement incolore car la conjugaison des électrons  $\pi$  se trouve réduite sur un plus petit nombre d'atomes. Cette forme soluble peut pénétrer dans les fibres textiles et la réoxydation à l'air ou par le perborate de sodium reforme l'indigo. L'agrégation des molécules insolubles permet alors leur piégeage dans les fibres du tissu et l'apparition de la coloration bleue.

## CONCLUSION

L'origine de la couleur réside dans l'interaction rayonnement-matière et concerne dans tous les cas le nuage électronique des atomes ou des ions. Dans l'interaction inélastique, différents types de transitions électroniques sont responsables de l'absorption optique. Bien que l'interaction élastique soit généralement traitée selon une approche physique macroscopique, les grandeurs telles l'indice de réfraction et le pouvoir diffusant sont en fait liés à la polarisation du nuage électronique des atomes par le champ électromagnétique du rayonnement lumineux. L'idée générale est que dans tous les cas, la couleur résulte de la décomposition de la lumière incidente par un phénomène de dispersion ou par un phénomène d'absorption.

## BIBLIOGRAPHIE

- H.B. GRAY : «*Les électrons et la liaison chimique*», Édiscience 1973.
- A.B.P. LEVER : «*Inorganic Electronic Spectroscopy*», Elsevier 1968.
- K. NASSAU : «*The Physics and Chemistry of Color*», Wiley 1983.
- C. HALL : «*Les pierres précieuses*», Bordas 1995.
- F. ROTHEN et P. PIERANSKI : «*Les cristaux colloïdaux*», La Recherche, n° 175, 1986.