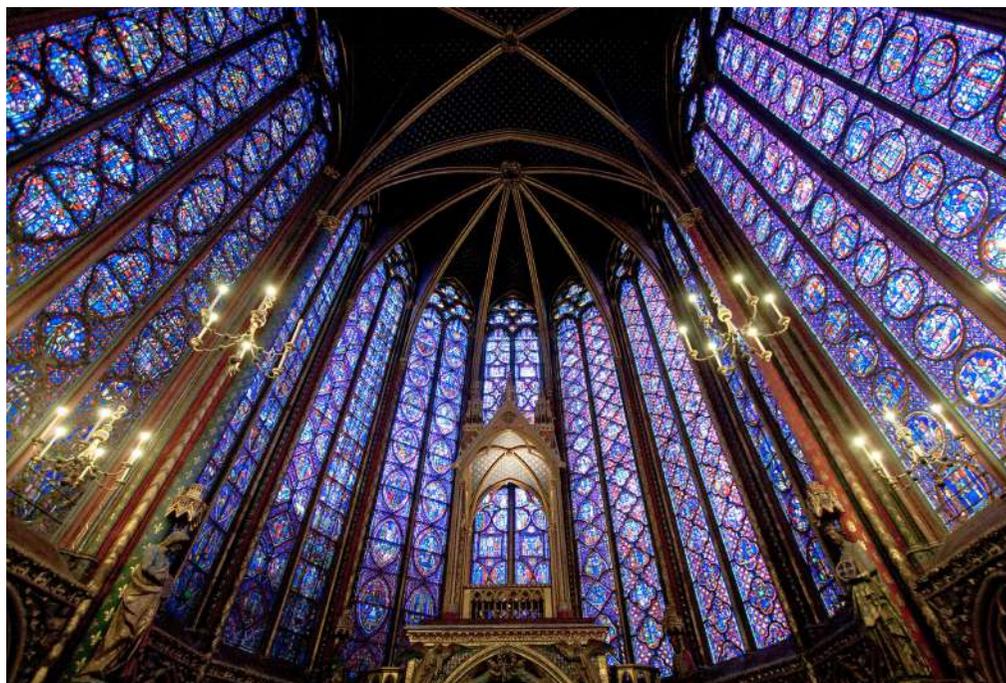




La couleur des verres

Laurent Cormier

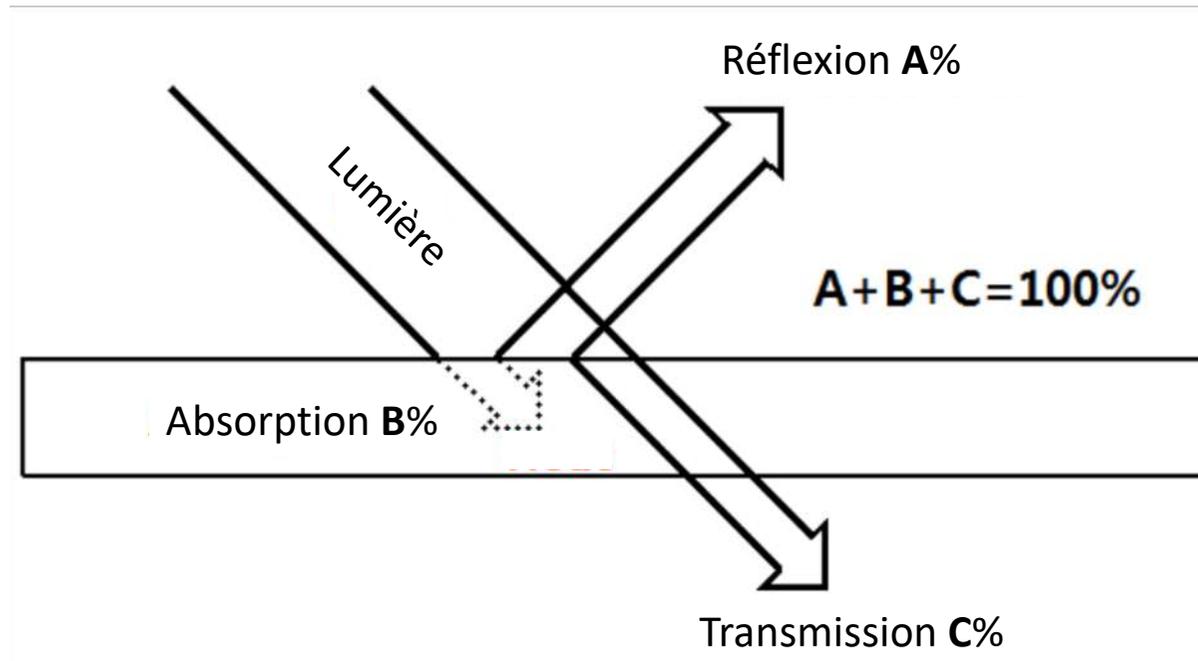
Vitraux,
Sainte Chapelle, Paris
(13^{ème}-15^{ème} siècle)



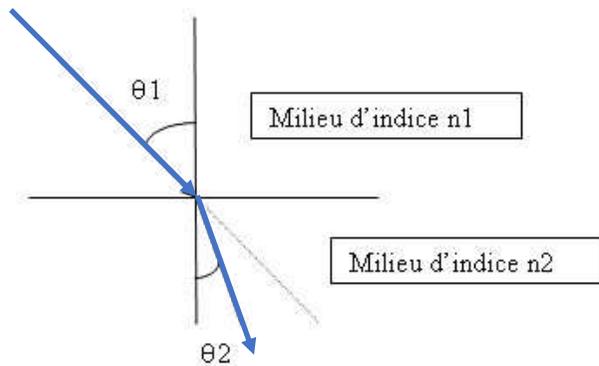
Origine de la couleur ?



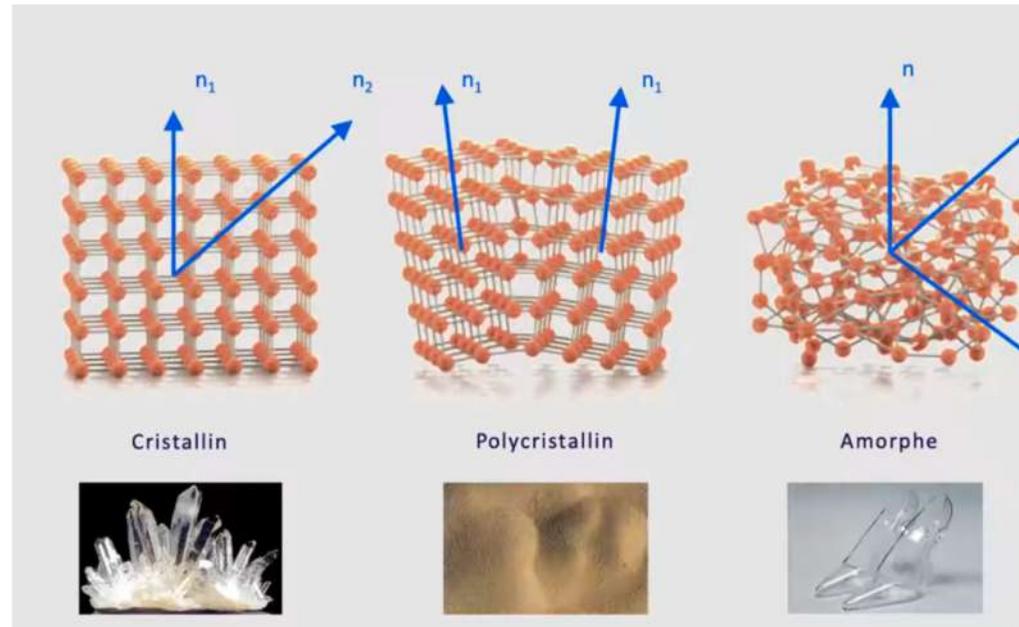
Réflexion – transmission - absorption



Transparence du verre

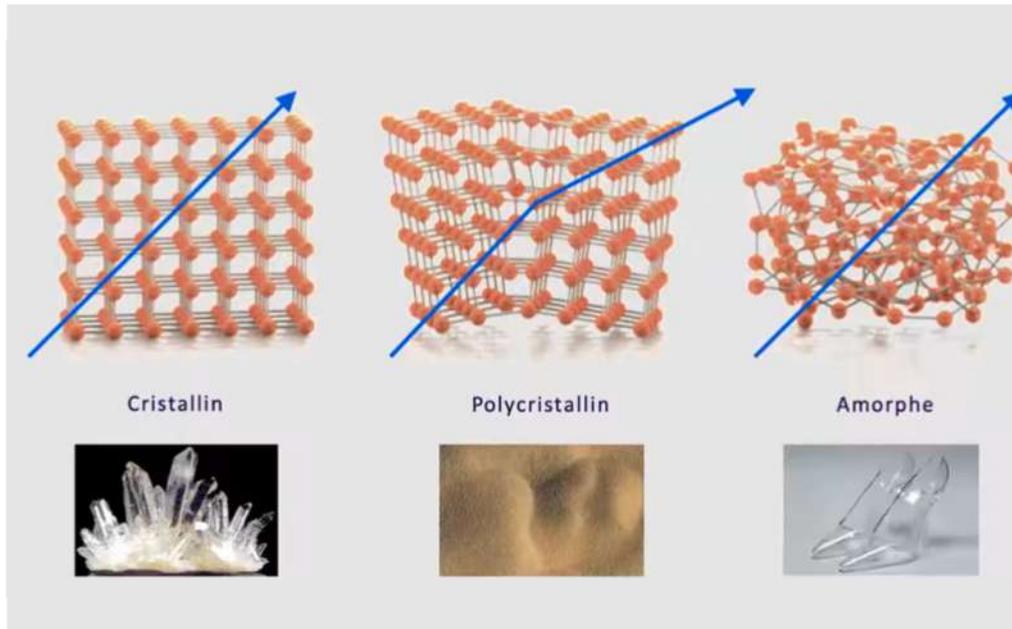


www.lachimie.fr



D'après D. Roux

Transparence du verre



D'après D. Roux

Transparence du verre

Sucre



Monocristal



Polycristaux



Liquide

Puis caramel

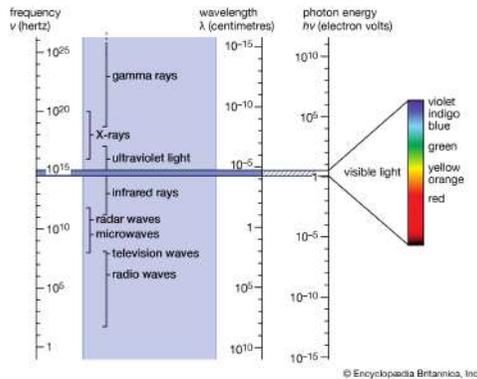
Transparence du verre

Surface d'un verre pas parfaitement plate

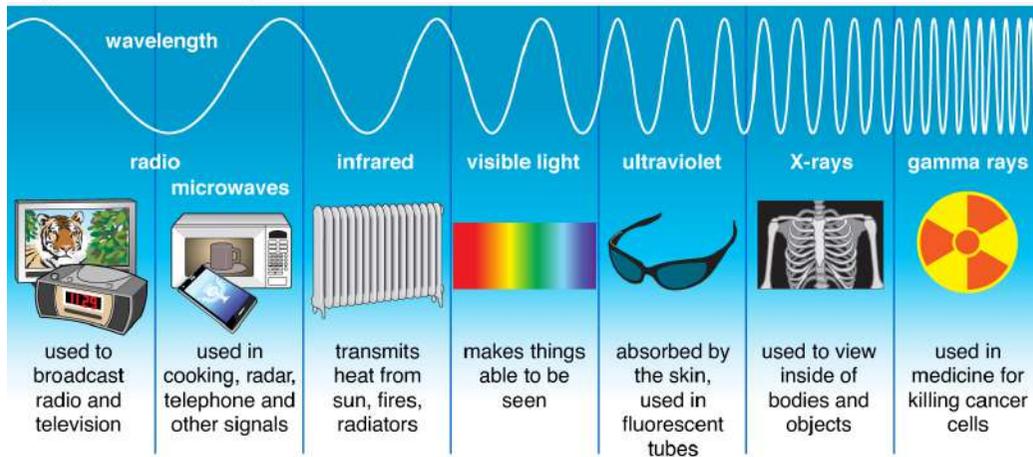


Qu'est-ce que la couleur?

Onde électromagnétique

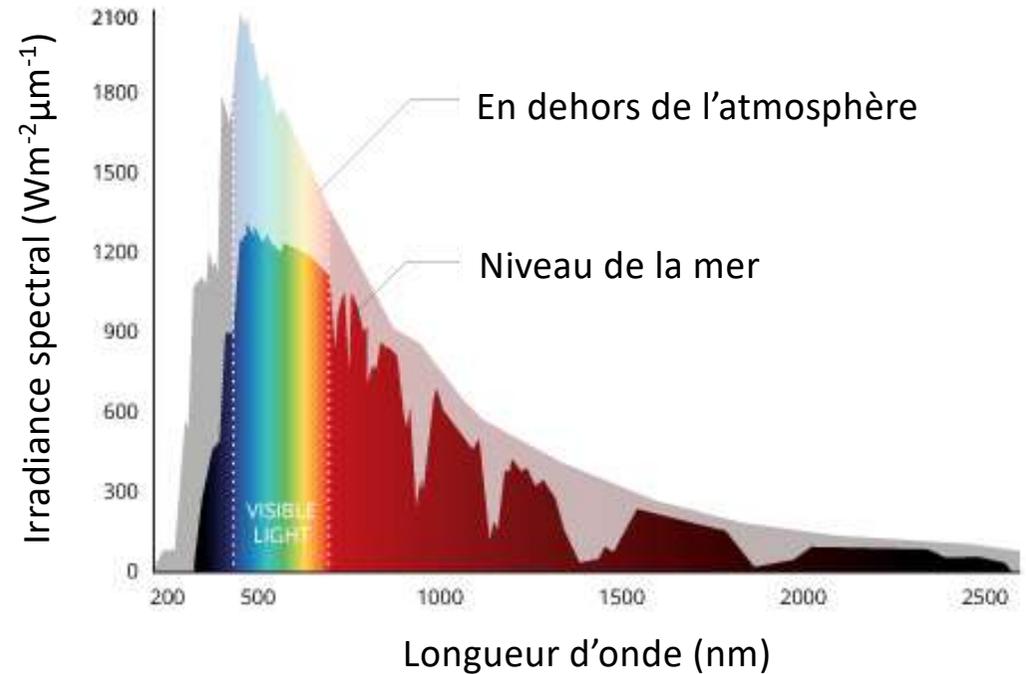


Types of Electromagnetic Radiation



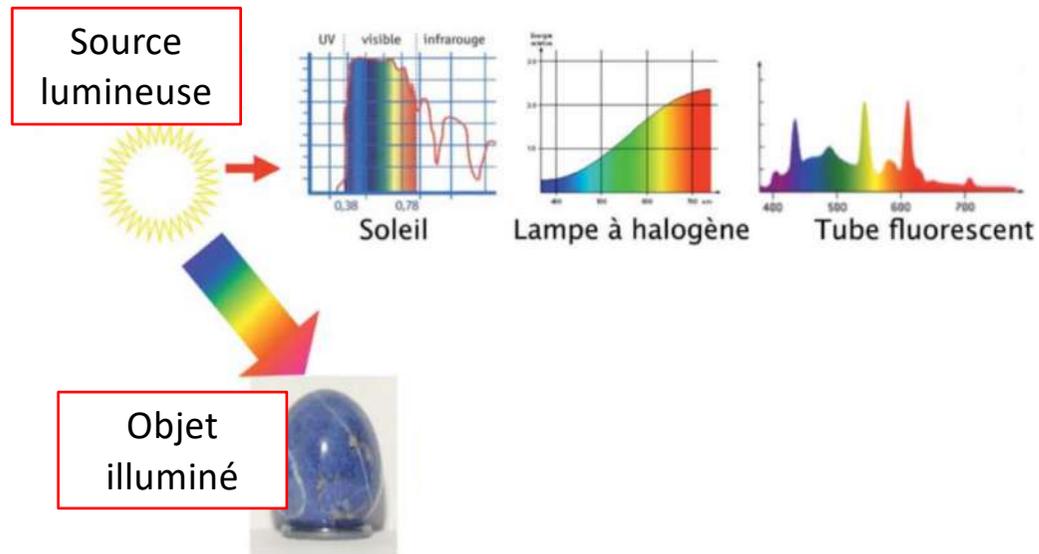
© Encyclopædia Britannica, Inc.

Spectre d'émission du soleil



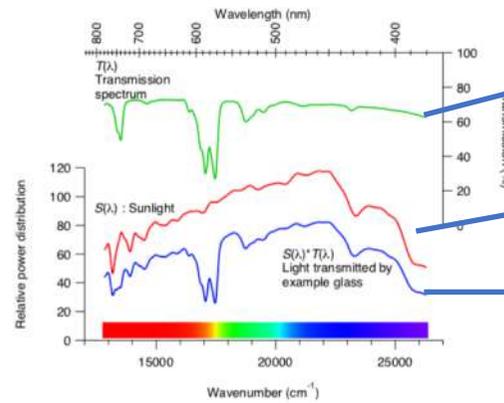
La lumière visible par notre œil ne représente qu'une très petite partie des ondes électromagnétiques (longueurs d'onde entre environ 400 et 700 nanomètres)

Qu'est-ce que la couleur?



- Propriété d'un objet
- Caractéristique des rayons lumineux

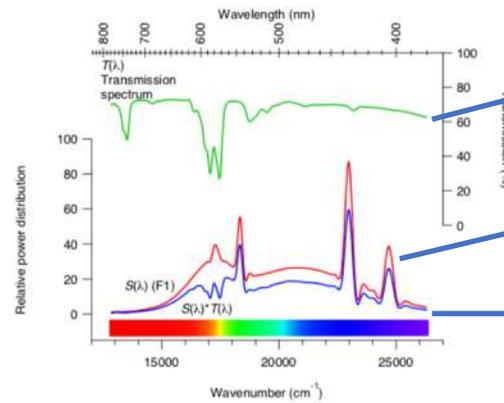
Importance of the source



Transmis par le verre

Distribution spectrale du soleil

Transmission par le verre illuminé par le soleil



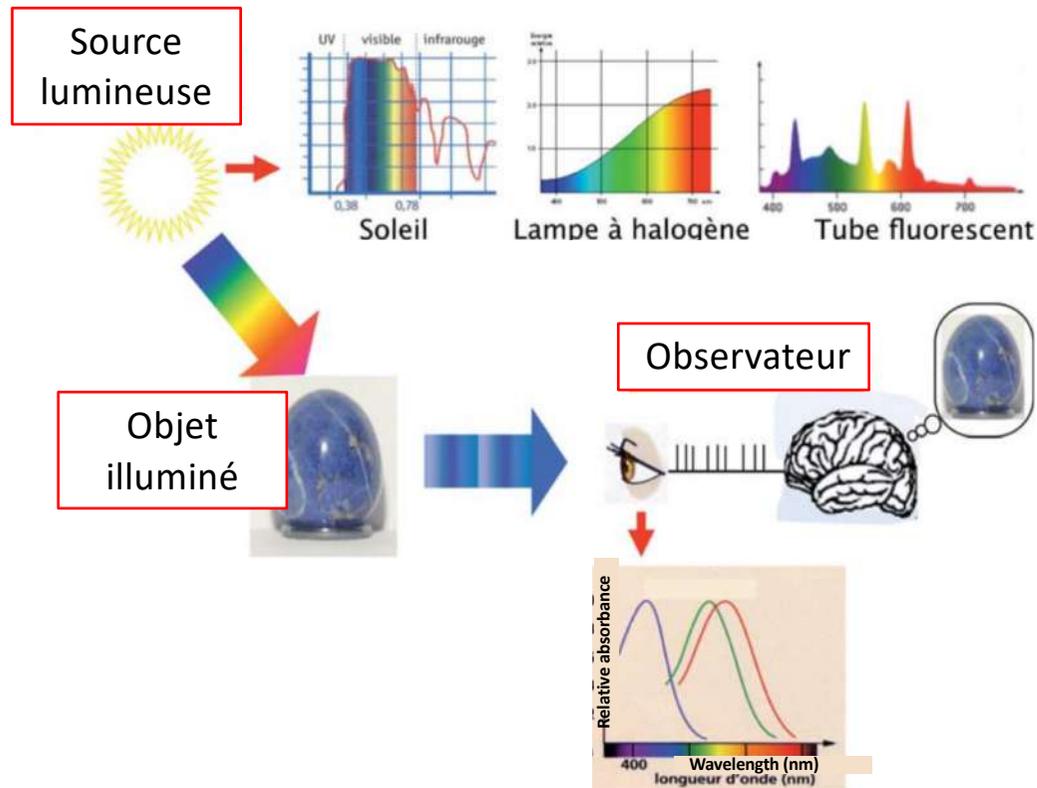
Transmis par le verre

Distribution spectrale d'une lampe fluorescete

Transmission par le verre illuminé par un lampe fluorescente

- Propriété d'un objet
- Caractéristique des rayons lumineux

Qu'est-ce que la couleur?



➤ Observateur (daltonien ne voit pas les mêmes couleurs)

La manière dont nous classons, distinguons et nommons les couleurs est avant tout sociale et culturelle

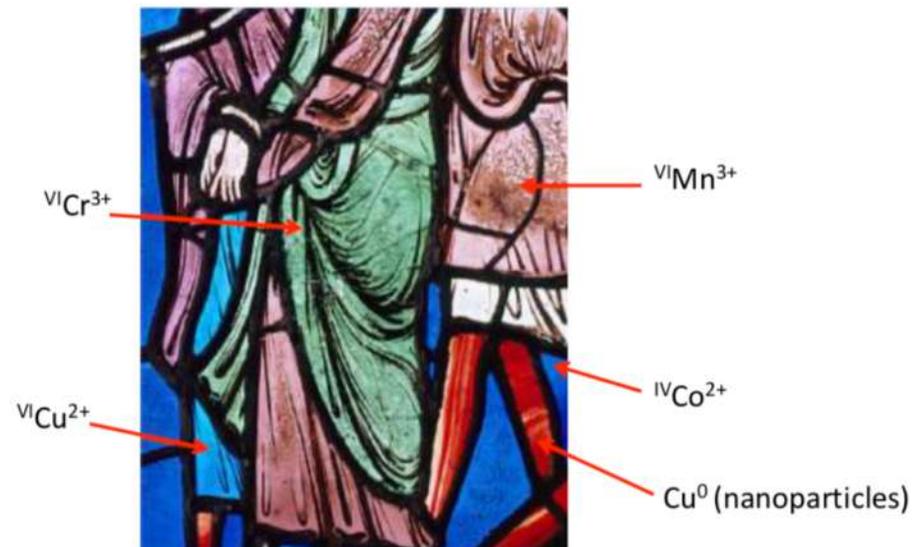
Éléments colorants, décolorants et opacifiants

Un verre/glaçure peut apparaître coloré pour diverses raisons :

- il **recouvre un milieu coloré** (pâte d'un tesson, sous-glaçure)
- en raison de la **dissolution des ions chromophore** (Cu^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , etc.)
- en raison de la dispersion dans la glaçure/verre de **pigments** (oxydes, sulfures ou même des métaux)



*Glaçure sur pâtes mêlées
(Laurent d'Apolito)*



Cathédrale de Chartres
(XIIIst century)

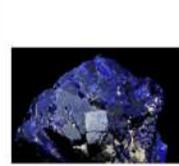
Éléments colorants, décolorants et opacifiants

Coloration affectée par

- nature des matériaux brutes utilisées (par ex, Fe comme impuretés dans le sable)
- quantité ajoutée
- composition du verre
- température de traitement (atmosphère du four, température atteinte)
- caractéristique de l'ion (nature chimique, charge = état d'oxydo-réduction)
- environnement chimique autour du chromophore (nature et nombre des premiers voisins)

Agents colorants

- Principalement les métaux de transition et les terres rares

					
Rubis	Spessartine	Olivine	Hématite	Malachite	Azurite
Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	

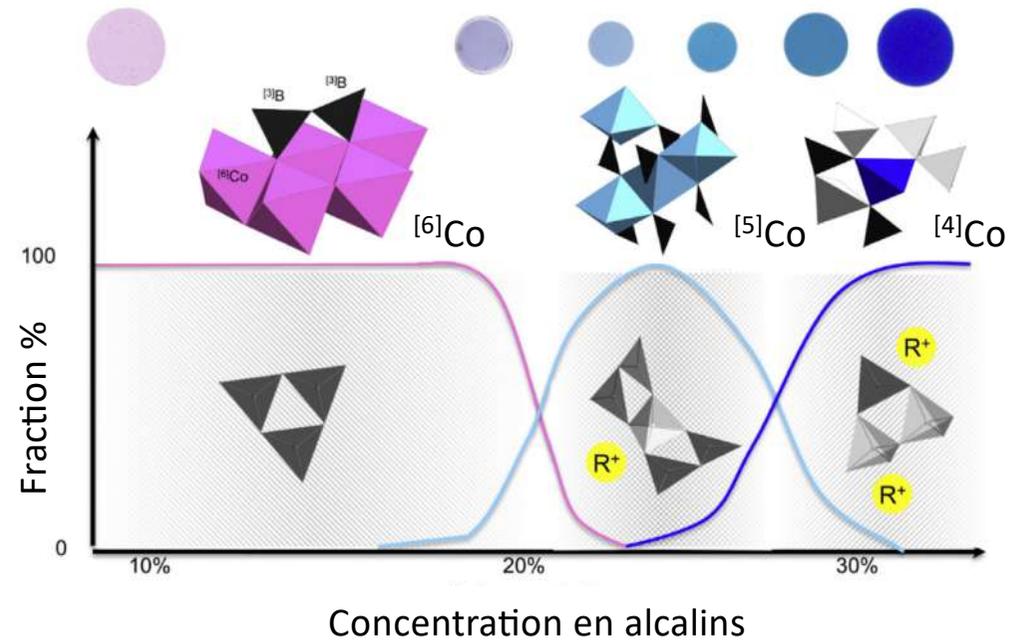
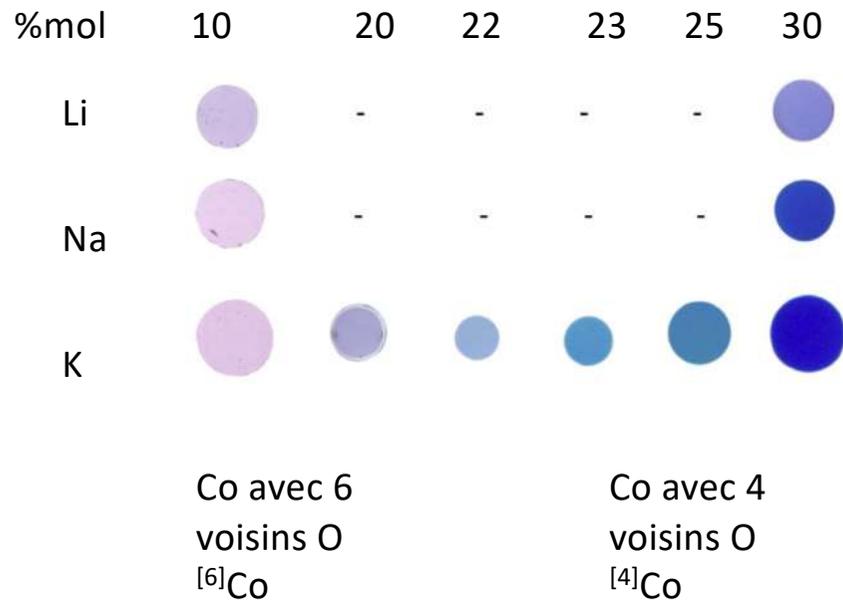
-  *Elements de transition*
-  *Terres rares*
-  *Autres*

1 IA																	18 VIIIA																		
1 H Hydrogène (1.008)																	2 He Hélium (4.0026)																		
3 Li Lithium (6.941)	4 Be Béryllium (9.0122)											5 B Bore (10.811)	6 C Carbone (12.011)	7 N Azote (14.007)	8 O Oxygène (15.999)	9 F Fluore (18.998)	10 Ne Neon (20.180)																		
11 Na Sodium (22.990)	12 Mg Magnésium (24.305)	13 Al Aluminium (26.982)	14 Si Silicium (28.086)	15 P Phosphore (30.974)	16 S Sulfure (32.06)	17 Cl Chlore (35.45)	18 Ar Argon (39.948)											29 Cu Cuivre (63.546)	30 Zn Zinc (65.38)	31 Ga Gallium (69.723)	32 Ge Germanium (72.63)	33 As Arsenic (74.922)	34 Se Sélénium (78.96)	35 Br Brome (79.904)	36 Kr Krypton (83.80)										
19 K Potassium (39.098)	20 Ca Calcium (40.078)	21 Sc Scandium (44.956)	22 Ti Titane (47.88)	23 V Vanadium (50.942)	24 Cr Chrome (51.996)	25 Mn Manganèse (54.938)	26 Fe Fer (55.845)	27 Co Cobalt (58.933)	28 Ni Nickel (58.693)	29 Cu Cuivre (63.546)	30 Zn Zinc (65.38)	31 Ga Gallium (69.723)	32 Ge Germanium (72.63)	33 As Arsenic (74.922)	34 Se Sélénium (78.96)	35 Br Brome (79.904)	36 Kr Krypton (83.80)	37 Rb Rubidium (85.468)	38 Sr Strontium (87.62)	39 Y Yttrium (88.906)	40 Zr Zirconium (91.224)	41 Nb Niobium (92.906)	42 Mo Molibdène (95.94)	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium (101.07)	45 Rh Rhodium (102.91)	46 Pd Paladium (106.36)	47 Ag Argent (107.87)	48 Cd Cadmium (112.41)	49 In Indium (114.82)	50 Sn Étain (118.71)	51 Sb Antimoine (121.76)	52 Te Tellure (127.6)	53 I Iode (126.91)	54 Xe Xénon (131.29)
55 Cs Césium (132.91)	56 Ba Baryum (137.33)	57-71 La-Lu Terres rares	72 Hf Hafnium (178.49)	73 Ta Tantale (180.95)	74 W Wolfram (183.85)	75 Re Rhenium (186.21)	76 Os Osmium (190.23)	77 Ir Iridium (192.22)	78 Pt Platine (195.08)	79 Au Or (196.97)	80 Hg Mercure (200.59)	81 Tl Thallium (204.38)	82 Pb Plomb (207.2)	83 Bi Bismuth (208.98)	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103 Ac-Lr Actinides	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 Ds Darmstadtium (267)	111 Rg Roentgenium (268)	112 Cn Copernicium (269)	113 Nh Nihonium (270)	114 Fl Flerovium (271)	115 Mc Moscovium (272)	116 Lv Livermorium (273)	117 Ts Tennessine (274)	118 Og Oganesson (276)

57 La Lanthane (138.91)	58 Ce Cérium (140.12)	59 Pr Praseodyme (140.91)	60 Nd Néodyme (144.24)	61 Pm Prométhée (145)	62 Sm Samarium (150.36)	63 Eu Europium (151.96)	64 Gd Gadolinium (157.25)	65 Tb Terbium (158.93)	66 Dy Dysprosium (162.50)	67 Ho Holmium (164.93)	68 Er Erbium (167.26)	69 Tm Thulium (168.93)	70 Yb Ytterbium (173.05)	71 Lu Lutécium (174.96)
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium (232.04)	91 Pa Protactinium (231.04)	92 U Uranium (238.03)	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)

Origine chimique de la couleur

Cobalt – toujours Co^{2+} - dans les verres boratés



Agent colorant : Fe - iron

Etat d'oxydation
 Fe^{2+} ou Fe^{3+}

Environment (site, voisin)



Almandine garnet
 $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



Andradite garnet
 $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$



Orthoclase
 $\text{Fe}^{3+}:\text{KAlSi}_3\text{O}_8$



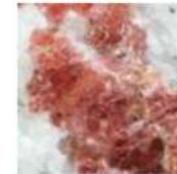
Peridot
 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$



Hypersthene
 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{SiO}_3$



Diopside
 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$



Gillespite
 $\text{BaFe}^{2+}\text{Si}_4\text{O}_{10}$



Prussian blue
 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$



iron oxides pigments

Comment représenter la couleur?

trois paramètres : teinte, saturation, clarté

- **Teinte** : distinguer les sensations de couleur (rouge, bleu, vert, etc teintes pures => dites couleurs saturées (périphérie du disque))
- **saturation** exprime la pureté d'une couleur diminue à l'approche du centre
- **clarté** : intensité lumineuse perçue appliquée à l'axe vertical qui va du noir au blanc

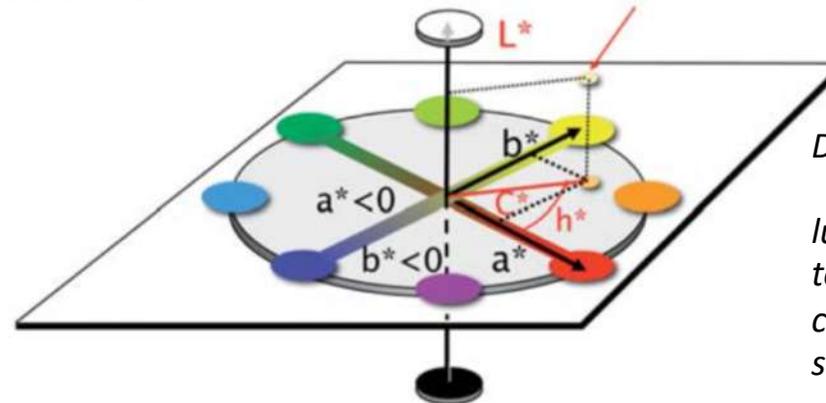
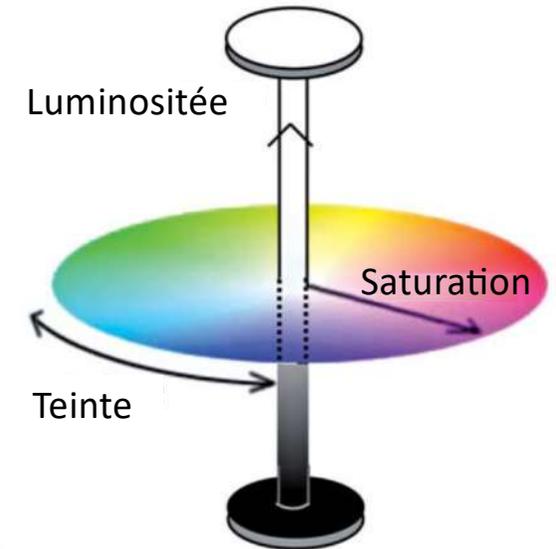
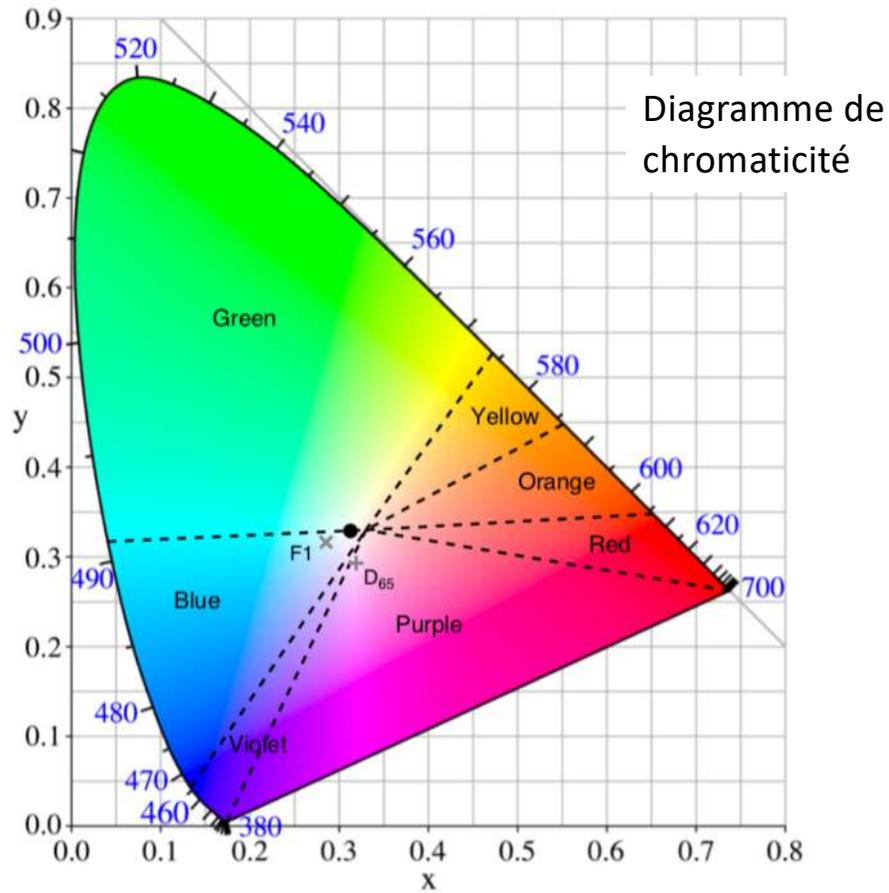


Diagramme $L^*a^*b^*$

luminosité L^*
teinte a^*
chroma b^* (niveau de saturation)

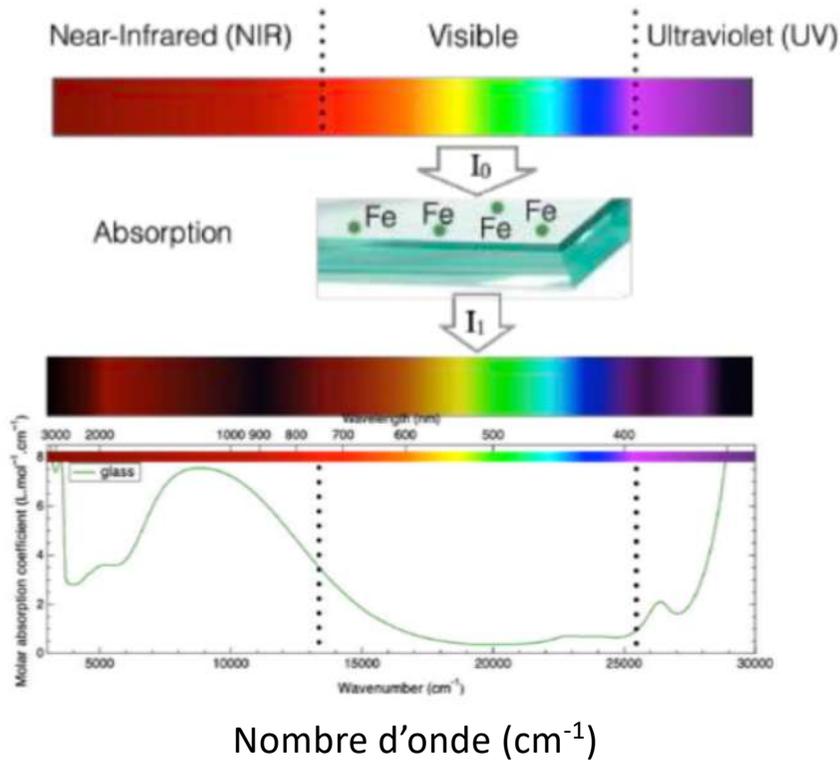
Comment représenter la couleur?



(a) Diagramme de chromaticité xy

Absorption de la lumière

Absorption



Transmission T:

$$T = I_1/I_0$$

I_0 = intensité de la lumière incidente

I_1 = intensité de la lumière transmise

Absorbance A:

$$A = \log_{10}(I_0/I_1) = \log_{10}(1/T)$$

Loi de Beert-Lambert :

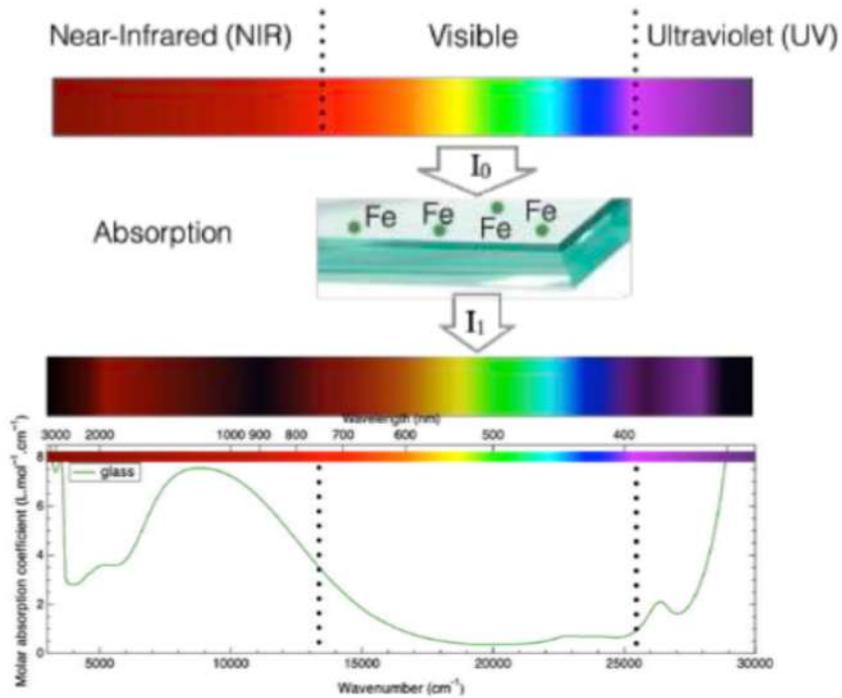
$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

ϵ = coefficient molaire d'extinction (caractéristique de l'ion colorant)

l = épaisseur

C = concentration des atomes absorbants

Absorption de la lumière

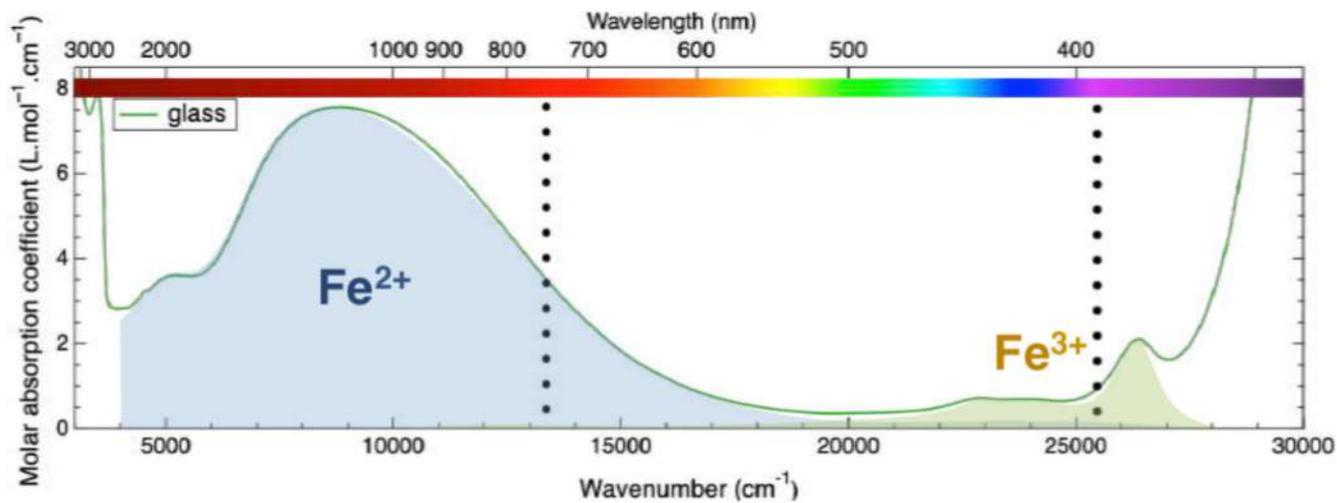


Relation entre absorption et couleur observée

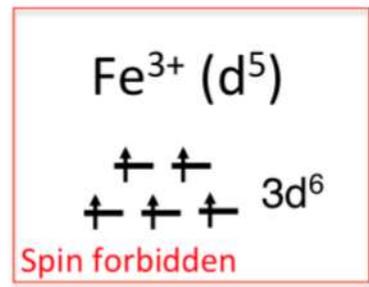
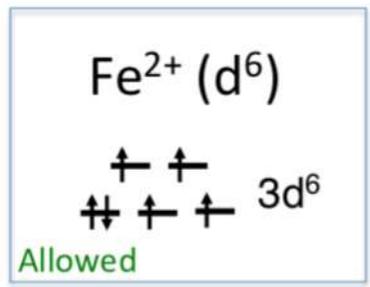
Couleur absorbée	longueur d'onde λ (nm)	Couleur observée	longueur d'onde λ (nm)
Violet	400	Vert-jaune	560
Bleu	450	Jaune	600
Bleu-vert	490	Rouge	620
Jaune-vert	570	Violet	410
Jaune	580	Bleu foncé	430
Orange	600	Bleu	450
Rouge	650	Vert	520

Agent colorant : ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Absorption optique de Fe dans un verre :
principale influence des ions Fe^{2+} (mais seulement 25% du Fe total)



↑
Reducing conditions



Agent colorant : ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Les verres non colorés ont une teinte verdâtre ou bleuâtre naturelle liée aux impuretés contenues dans les matières premières, en particulier le fer, la principale impureté colorante contenue dans le sable.

Il offre une gamme de couleurs relativement diversifiée en fonction de son état d'oxydation et peut également être ajouté intentionnellement pour augmenter la saturation des couleurs.

État oxydé (ion ferrique, Fe^{3+})
=> teinte jaune pâle à ambrée



État réduit (ion ferreux, Fe^{2+}) => teinte bleu
pâle (nombreux verres romains)



La combinaison d'ions
ferreux et ferriques produit
une couleur verte



Agent colorant : Fe – fer – transfert de charge

Obsidienne



Même teneur en
fer

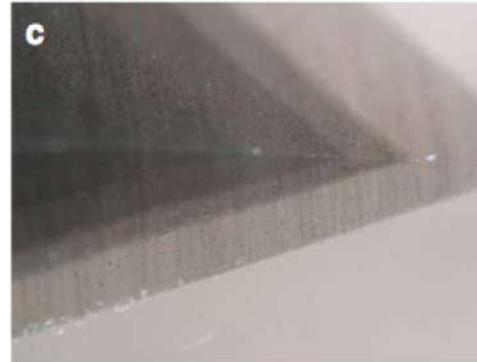


Verre sodo-calcique



Agent colorant : Fe – fer – transfert de charge

Obsidienne



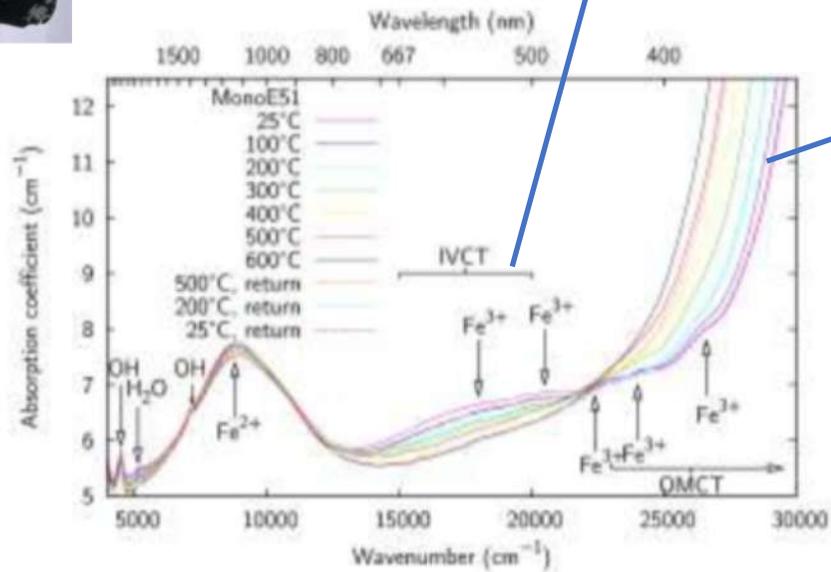
Cristaux nanoscopiques

Agent colorant : Fe – fer – transfert de charge

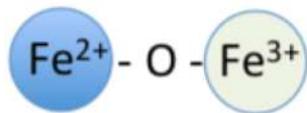
IVCT (Inter-valence charge transfer) $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$



OBSIDIAN
VOLCANIC GLASS



Transfert de charge $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$



Agent colorant : Fe – fer – transfert de charge

Couleurs jaune à orange et brun

échantillons fondus réduits contenant du soufre \Leftrightarrow complexe $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_3\text{S}]$

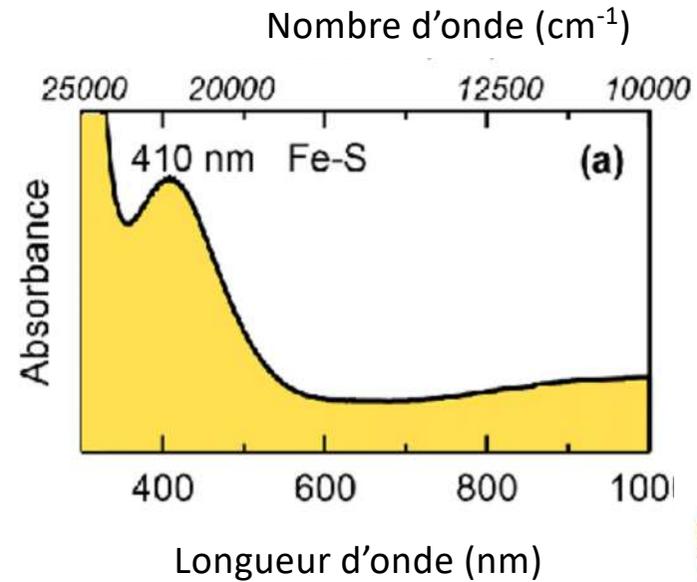


Absorption à 410 nm

Fe^{3+} \rightarrow Fe oxydé

S^{2-} \rightarrow S réduit

Très peu de S est nécessaire



Verre pour protéger les produits en absorbant dans la région UV



Ambre natrelle (résine d'arbre)

Agent colorant : Mn - manganese

Le manganèse peut être introduit sciemment dans le verre (par addition de pyrolusite, MnO_2) ou, comme le fer, comme une impureté

Ion Mn^{2+} => légère teinte jaune-orange

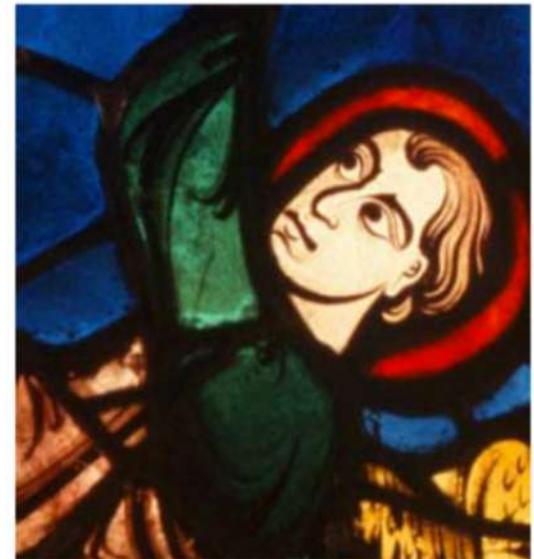
Ion Mn^{3+} => violet

présence combinée d'ions Mn^{2+} et Mn^{3+} => coloration rose

Pas de couleur intense



Transition interdite de spin



Agent colorant : Mn - manganese

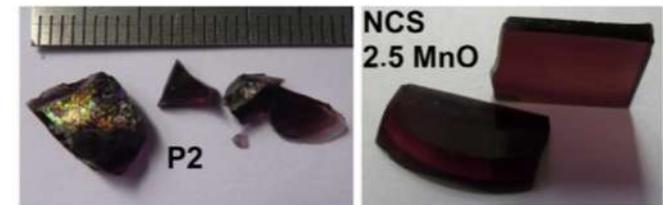
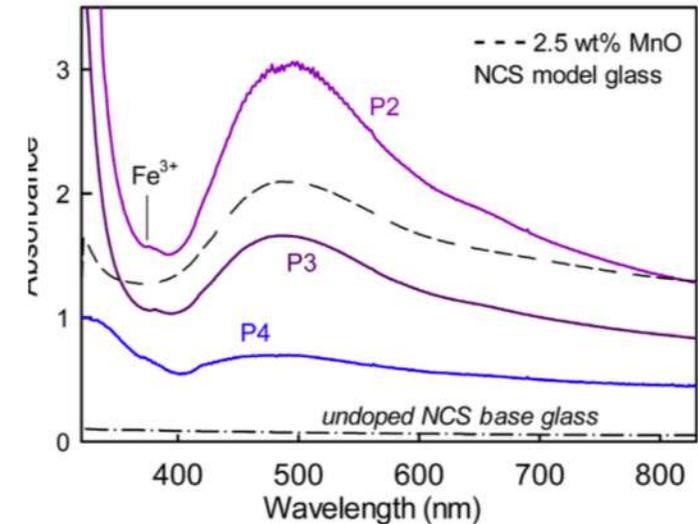
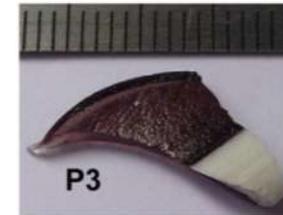
Le manganèse peut être introduit sciemment dans le verre (par addition de pyrolusite, MnO_2) ou, comme le fer, comme une impureté

Ion Mn^{2+} => légère teinte jaune-orange

Ion Mn^{3+} => violet

présence combinée d'ions Mn^{2+} et Mn^{3+} => coloration rose

Pas de couleur intense



Agent colorant : Cu – cuivre Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}

atmosphère réductrice Cu^+ \Leftrightarrow ne donne pas de couleur

atmosphère oxydante Cu^{2+} \Leftrightarrow bleu turquoise ou vert (dépend de la composition du verre - verre vert sont principalement dus à Cu^{2+} avec fer)



Agent colorant : Cu - cuivre

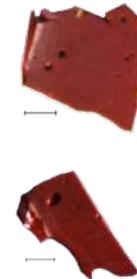
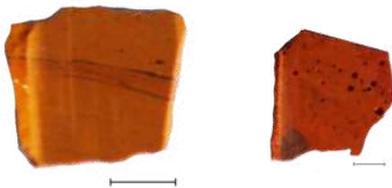
Atmosphère très réductrice : Cu^+ ion (ne produit aucune couleur) jusqu'à Cu^0 (cuivre métallique)

Coloration rouge

- nanoparticules métalliques (cuivre précipité Cu^0)
- rouge rubis, ces nanoparticules doivent être suffisamment espacées et d'une taille d'environ dix nanomètres
- De plus grosses particules de l'ordre des longueurs d'onde de la lumière visible produisent un verre opaque

- Cristaux Cu_2O

Coloration + opacification (sealing wax)

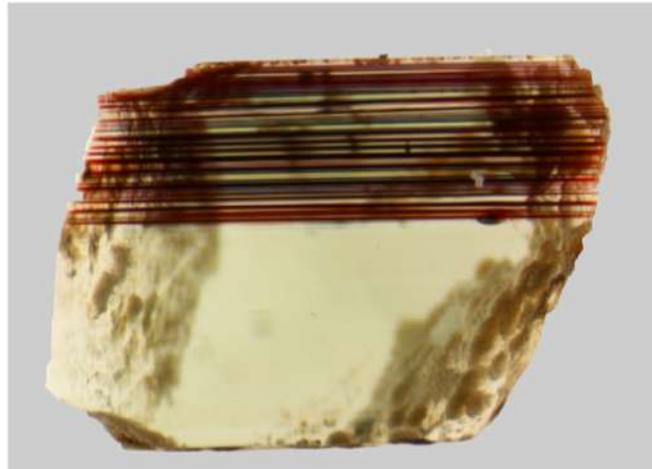


Agent colorant : Cu - cuivre



Vitrail de l'Ascension
1120 CE

Cathédrale du Mans



*Kunicki-Goldfinger et al., Journal of Archaeological Science
41 (2014) 89*

Agent colorant : nanoparticules

rouge en transmission et vert en réflexion

⇒ précipitation de nanoparticules métalliques (or et alliage d'argent) d'environ 70 nm



Ag, Cu, Au nanoparticules:
Couleur d'un effet physique appelé résonance plasmonique de surface

*Coupe de Lycurge au British Museum (Londres)
4^{ème} siècle
30 poids % Au, 60% Ag, et 10% Cu*

Agent colorant : nanoparticules

Verre rubis ou verre canneberge (Cranberry)

⇒ nanoparticules d'or

Une recette perdue et redécouverte
plusieurs fois

redécouvert au 17^{ème} siècle par Johann
Kunckel à Postdam



Agent colorant : Co - cobalt

Cobalt Co^{2+} uniquement dans les verres

Cobalt \Leftrightarrow bleu foncé

Mélangé avec du cuivre, différentes nuances de bleu peuvent être obtenues

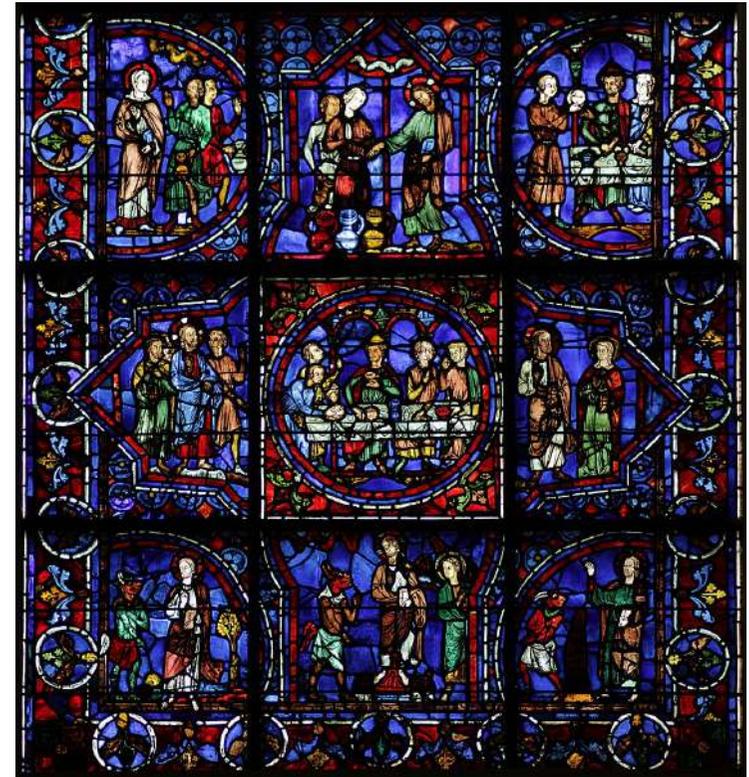
Bleu de Chartres



Verres potassiques ...

Exceptés les verres bleus qui
sont sodiques
⇒ recyclage de tesselles
(mosaiques) bleu gallo-
romaine

*Notre-Dame de la Belle Verrière
Cathédrale de Chartres
Fin du 12^{ème} siècle*



Vitraux
13^{ème} siècle

Bleu de Chartres

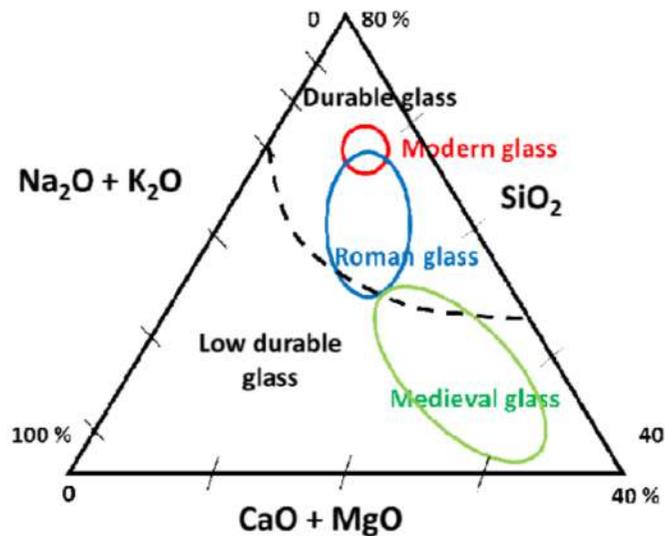
Chartres



Chartres, baie ouest, Enfance du Christ, XIIe siècle, avant et après le nettoyage

Restauration des vitraux

- Altération causée par des facteurs climatiques (pluie, T) et anthropiques (polluants gazeux et particules)
- Faible durabilité des vitraux médiévaux à base de potasse (Europe du Nord)



Vitraux de la Cathédrale de Troyes
(a) Face externe en lumière réfléchie
(b) en lumière transmise
(c) après restauration ©. LRMH

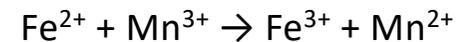
Agents décolorants

Limité le rôle du fer :

- ✓ Choisir un sable avec peu d'impuretés
- ✓ Savon du verrier

Manganese (pyrolusite, MnO_2) 0.3-1.7 poids%

Antimoine (Sb_2S_3 stibinite, Sb_2O_3 , Sb) 0.2-1.5 poids%



Sb plus efficace que Mn

Oxyde de manganèse utilisé pour la première fois en Égypte

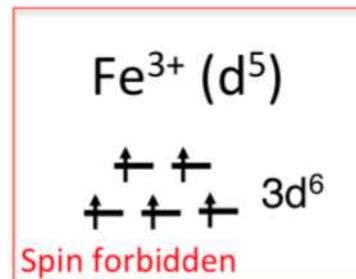
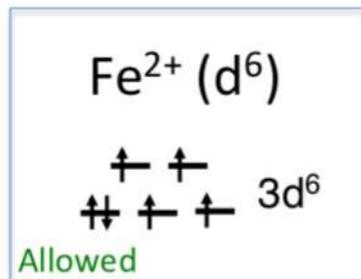
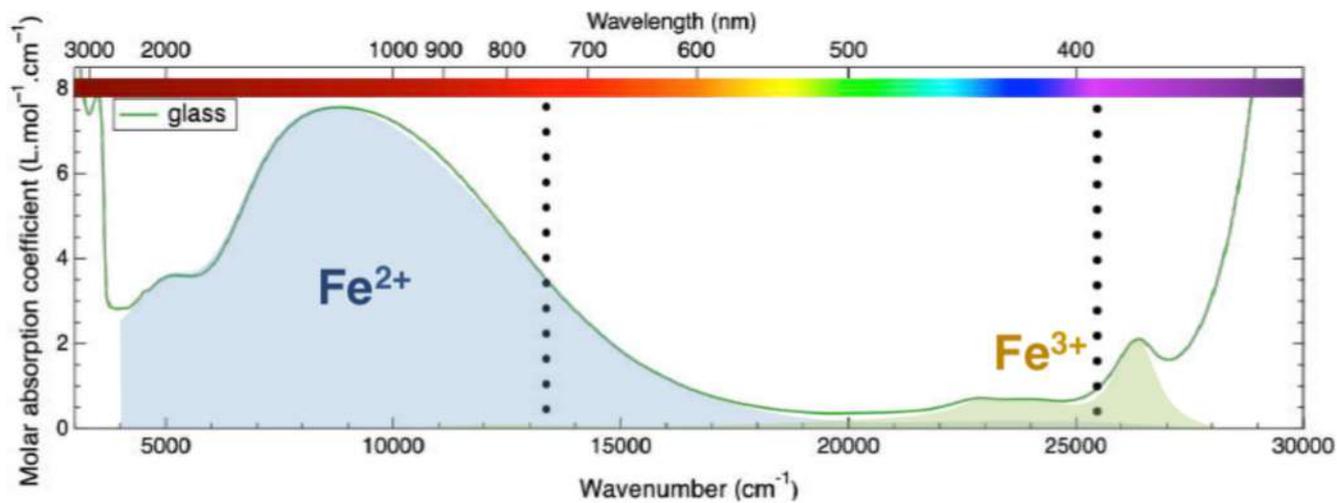
Oxyde d'antimoine utilisé avant la période romaine (ponctuellement par la suite) mais présente encore en raison du recyclage

Oxyde de manganèse depuis le 2^{ème} siècle avant JC

Henderson « The science and archaeology of materials: an investigation of inorganic materials » (2000)

Agent colorant : Fe - fer

Absorption optique du Fe dans un verre :
principale influence des ions Fe^{2+} (mais seulement 25% du Fe total)



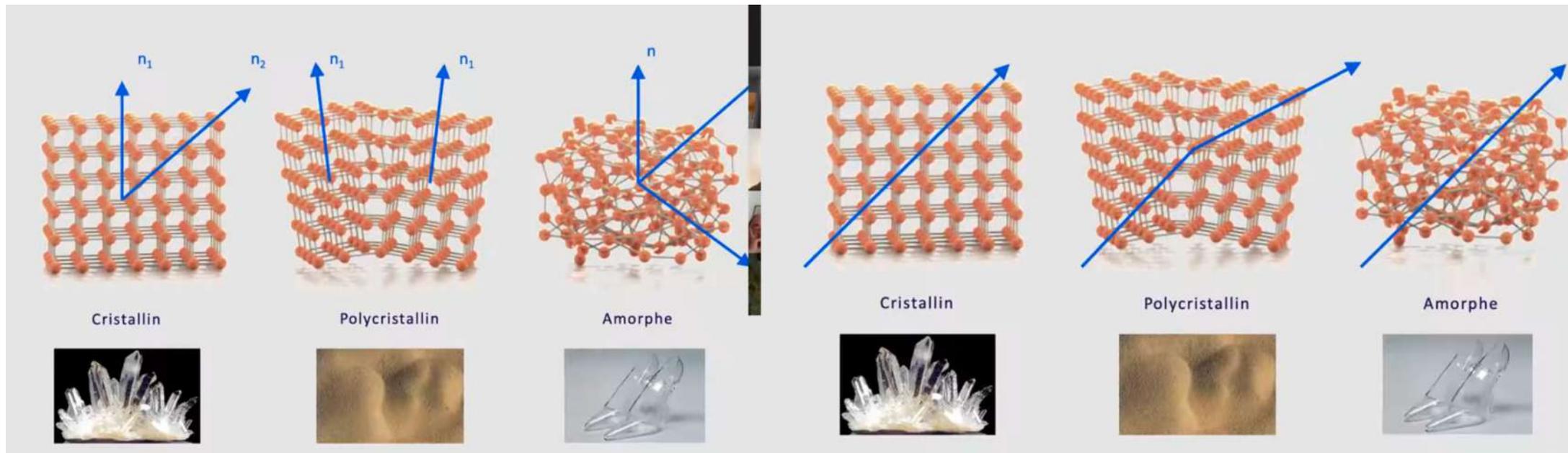
Agents décolorants

Verre avec 200 ppm de Fer + decolorisation avec Se

Équilibre redox difficile et volatilisation de Se



Agents opacifiant



Dispersion de cristaux qui diffusent la lumière
Cristaux à indice de réfraction élevé



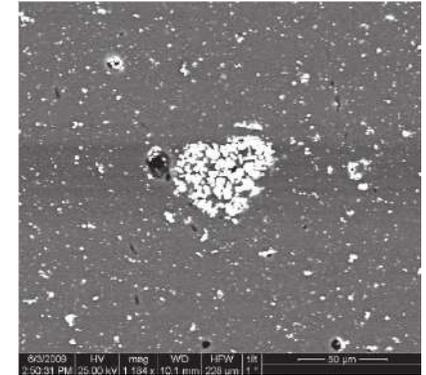
Agents opacifiant

généralement composés d'antimoine et d'étain

- Composés d'antimoine
**antimoniates de calcium blanc et
antimoniates de plomb jaune**

Utilisés depuis le début de la production de verre au Proche-Orient et en Egypte vers -1500 ans

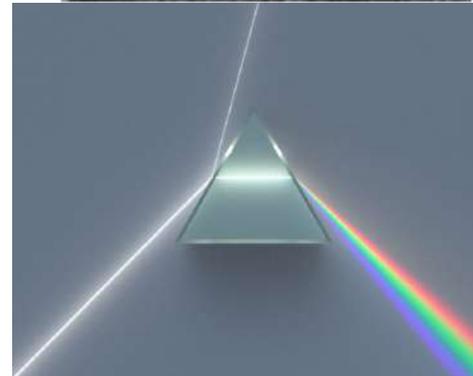
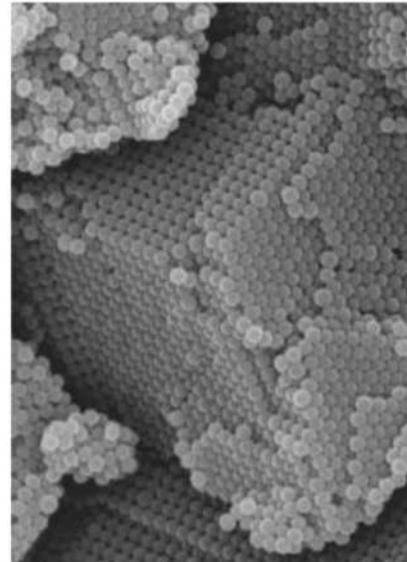
- Composés à l'étain (cassiterite blanche SnO_2 , plomb étain jaune PbSnO_3) depuis le 4^{ème} siècle
- opalisés par les fluorures (NaF)



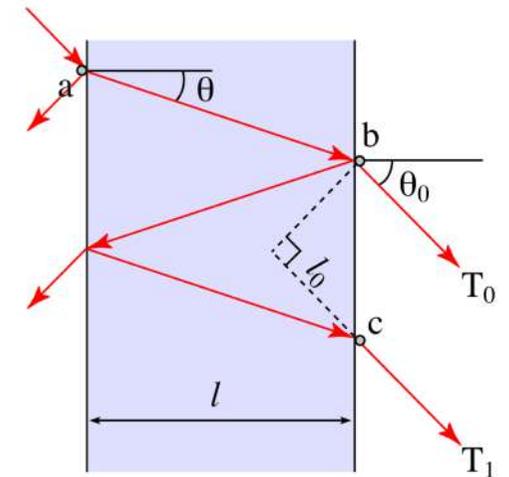
Iridescence



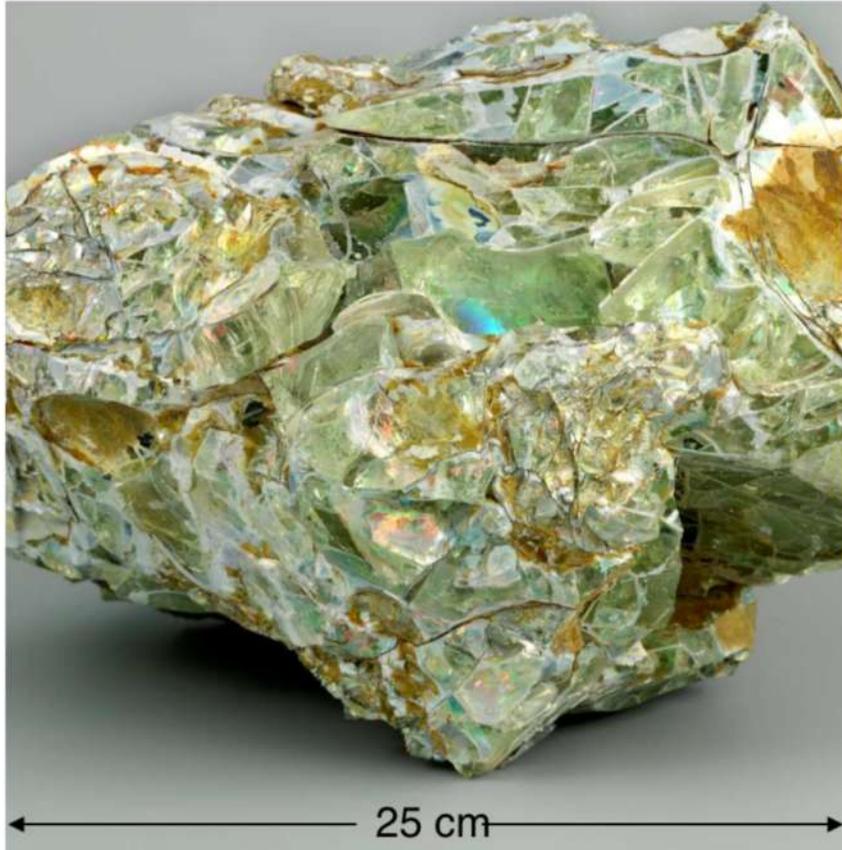
opale



L'iridescence est un phénomène physique d'interférence qui se produit lorsque la lumière pénètre deux structures minces ayant des indices de réfraction différents



Iridescence



Verre d'Embiez

La surface de ce verre montre une iridescence due au développement d'une couche altérée



Dichroïsme



dichroïsme permet de séparer les "ondes" selon l'angle de vue

propriété de prendre une couleur différente suivant l'angle sous lequel on regarde le verre

Verre dichroïque

Système de multicouche sulfate de zinc ou fluorure de magnésium

Précipité métallique



Couleurs des éléments de transition

Couleur	Colorant
Jaune pâle	Bandes de transfert de charge sur le visible (fort taux de dopage) V^{5+} , Ce^{4+} , Fe^{3+}
Jaune	Ni^{2+} (octaèdre), Co^{3+} , Mo^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Ho^{3+} , fort transfert de charge pour Cr^{6+} précipité Ag^0
Jaune-orange très pâle	Mn^{2+}
Ambre	$Fe^{3+}-S^{2-}$ (IVCT, condition réductrice)
Orange à rouge	$CdZn < CdS < CdSe < CsTe$
Rouge	Verre ruby précipités Cu^0 et/ou Au^0 – transfert de charge Se-Mo
Marron	Ni^{2+} , Mo^{4+} , Dy^{2+} , $Fe^{3+}-Se$ (IVCT)
Pourpre	Mn^{3+} , Ni^{2+} (verre boraté potassique)
Rose	Ti^{3+} , Co^{2+} (octaèdre, riche en Li), Er^{3+} , Nd^{3+} précipité Se^0
Bleu	Co^{2+} (tetraèdre)
Beu ciel	Cu^{2+} (faible dopage), Fe^{2+} (sans Fe^{3+} , condition réductrice), Cr^{2+}
Bleu-violet	Ti^{3+} (tetraèdre), Co^{2+} (octaèdre), V^{4+} , Nb^{4+} , W^{5+}
Bleu-vert	Cu^{2+} (fort dopage), Mo^{5+}
Vert	Ni^{2+} (octaèdre), Cr^{3+} , V^{3+} , Sm^{2+} , Pr^{3+} , $Fe^{2+}+Fe^{3+}$
Noir	IVCT $Mn^{2+/3+}$, $Fe^{2+/3+}$, Fe^{2+}/Ti^{4+} , $Ti^{3+/4+}$ - CdTe