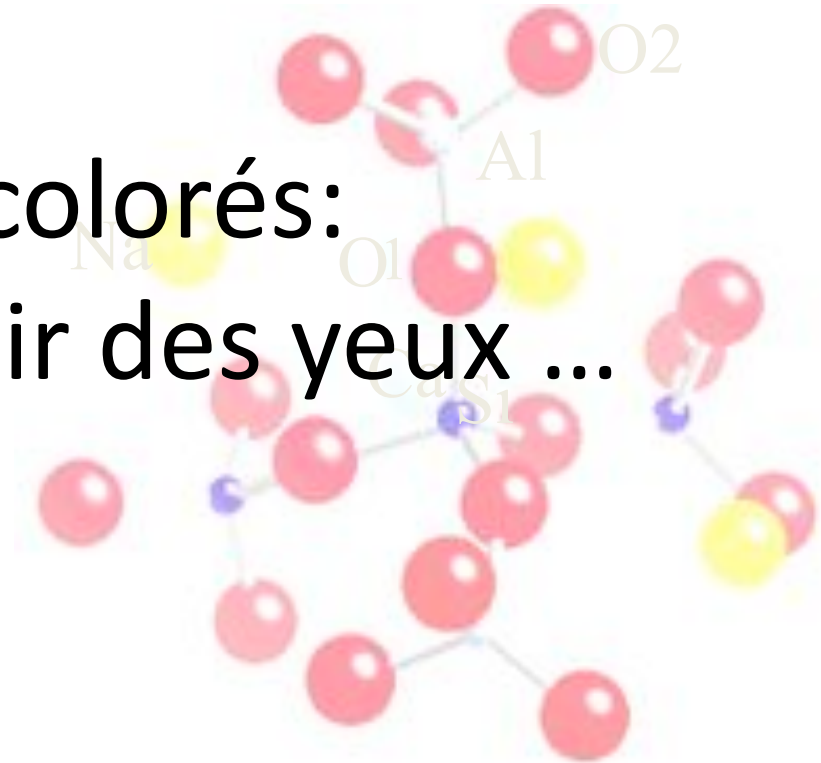




# Les verres colorés: au-delà du plaisir des yeux ...



*Georges Calas, Laurence Galoisy, Laurent Cormier and  
Gérald Lelong*

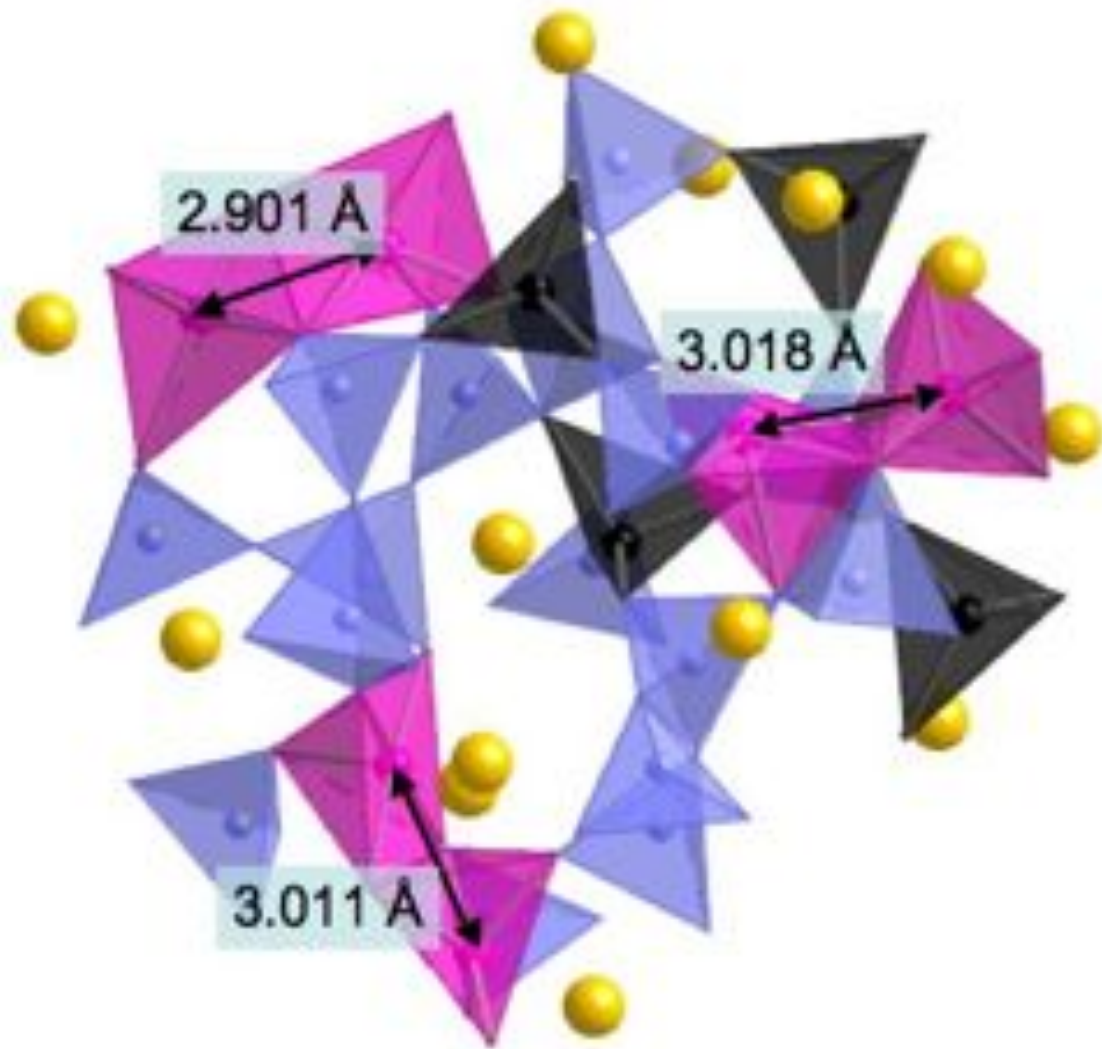
Institut de Minéralogie, Physique des matériaux et Cosmochimie,  
Université Pierre et Marie Curie et CNRS, Paris



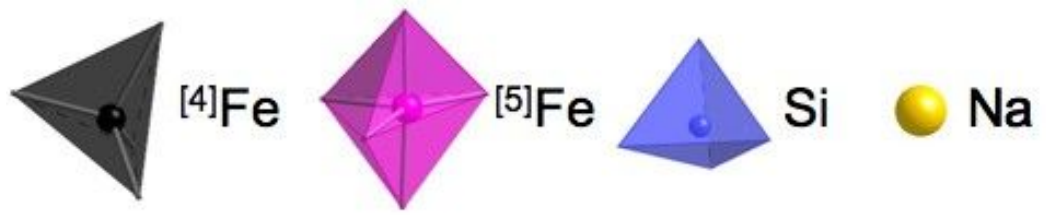
*Enseigner la recherche en train de se faire*

*Pour le plaisir des yeux...*





*... et une  
meilleure  
connaissance  
des verres*







*Un voyage dans le monde des verres colorés:*  
*utilité et esthétique*

# 1. Dans notre quotidien: logement...



...transports...



... nourriture...





... flaconnage de spécialité (1)...





...flaconnage de spécialité (2)...



## 2. En décoration et dans l'art









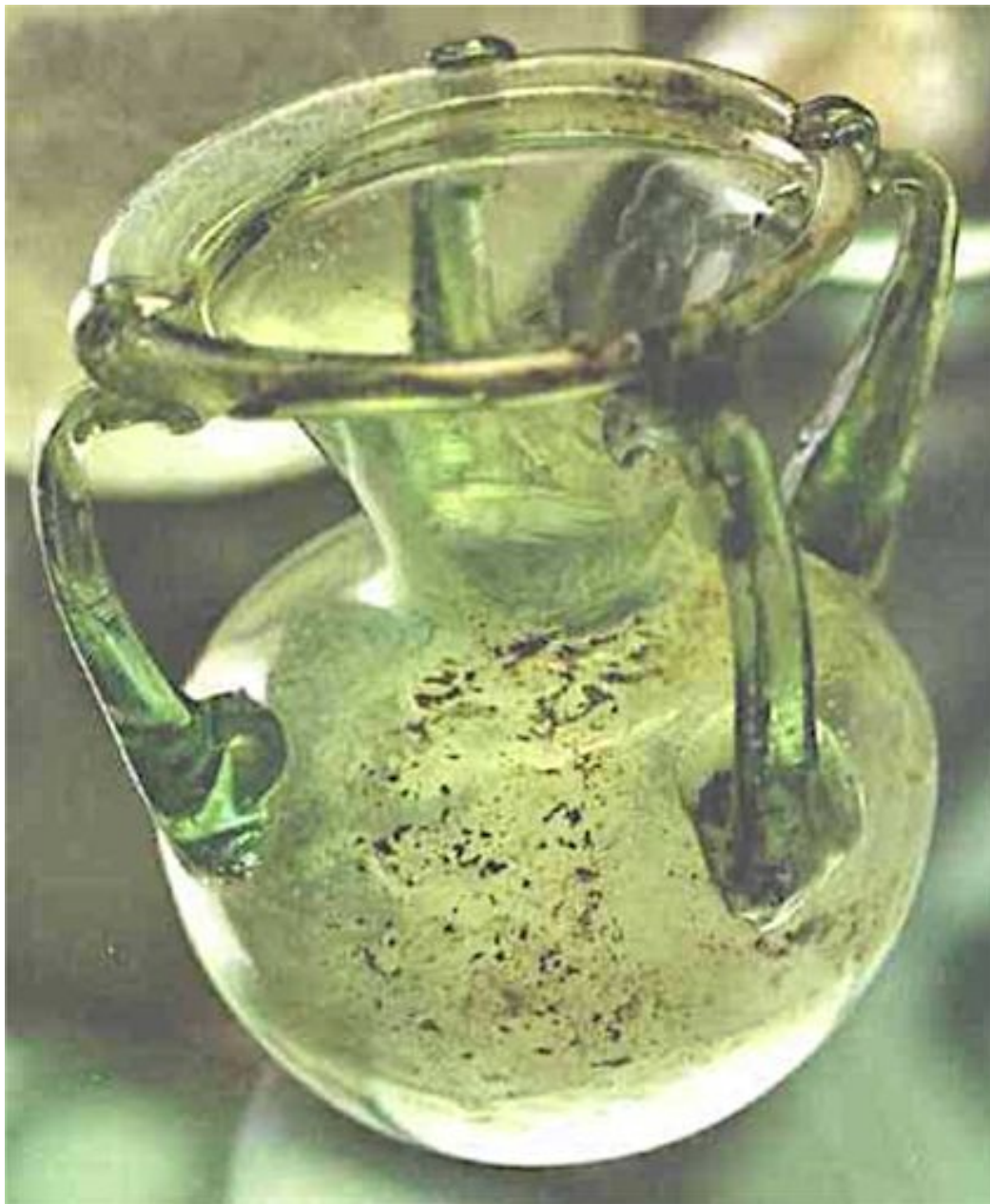


### 3. Les matériaux du patrimoine

La couleur constitue depuis toujours un des attraits du verre...



Glaçure, Suse (Mesopotamie)  
-4000 ans



Verre gaulois, Dordogne, 1er siècle





Verrerie, Sarcophage féminin, 1er siècle, Saintes



Vitraux,  
Sainte Chapelle, Paris  
(13e-15e siècle)





Rosace W, 15e siècle,  
Sainte Chapelle





Cathédrale de Bourges, XIIIe siècle





Cathédrale de Rouen, XIVe siècle



Cathédrale de Chartres, 1180



# Lecture chimique de la couleur

$\text{Cu}^0$  (nano):  
conditions  
réductrices

$\text{VI}\text{Cu}^{2+}$ : conditions  
oxydantes

$\text{VI}\text{Cr}^{3+}$ : conditions  
modérément réductrices

$\text{IV}\text{Co}^{2+}$

$\text{VI}\text{Mn}^{3+}$ : conditions  
oxydantes





## 4. Encore plus vieux, les verres géologiques



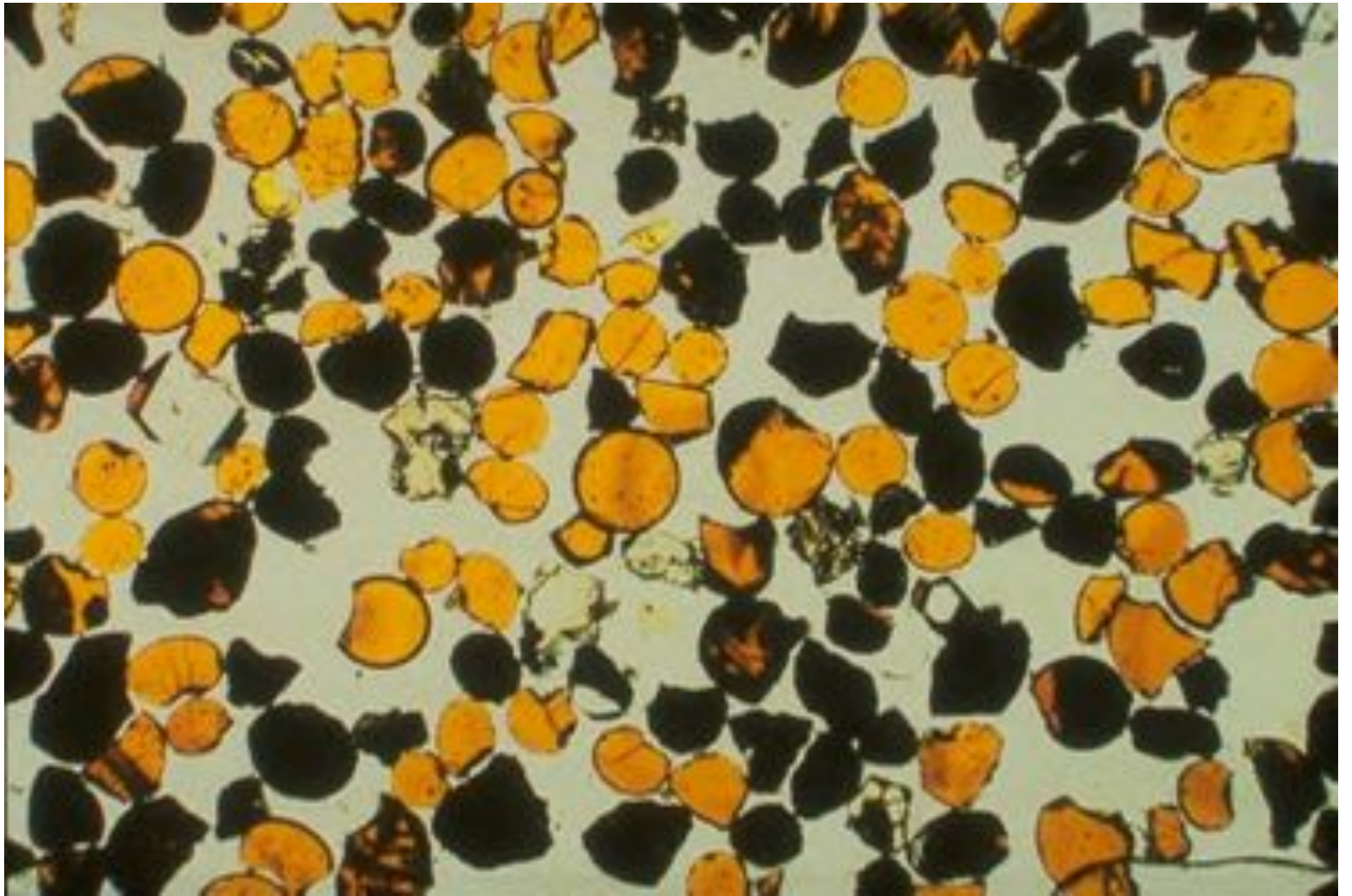
Pointes de flèches en obsidienne



"Green glass", 3.5 Ga  
(Mission Apollo15, 1971)







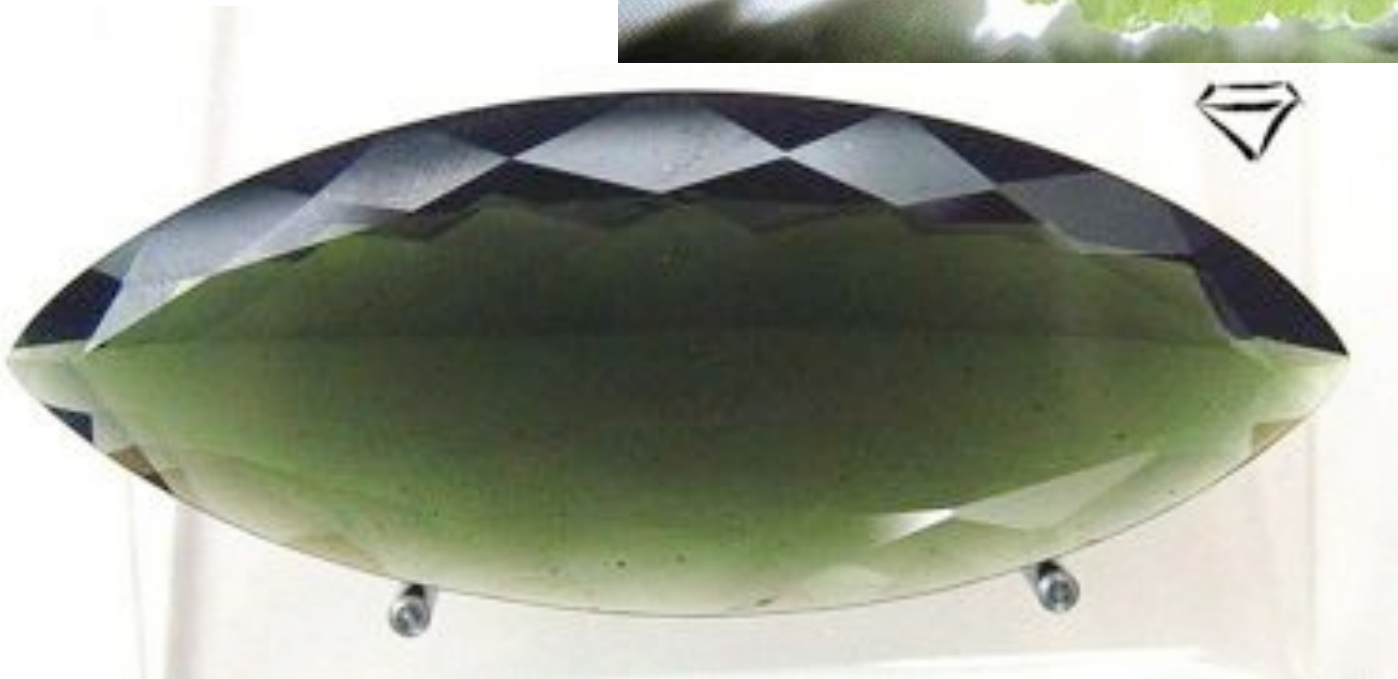
"Orange glass" (Mission Apollo17, 1972)





Le site d'Apollo 17 (1972)

Verres associés à des impacts: tectites (moldavite)





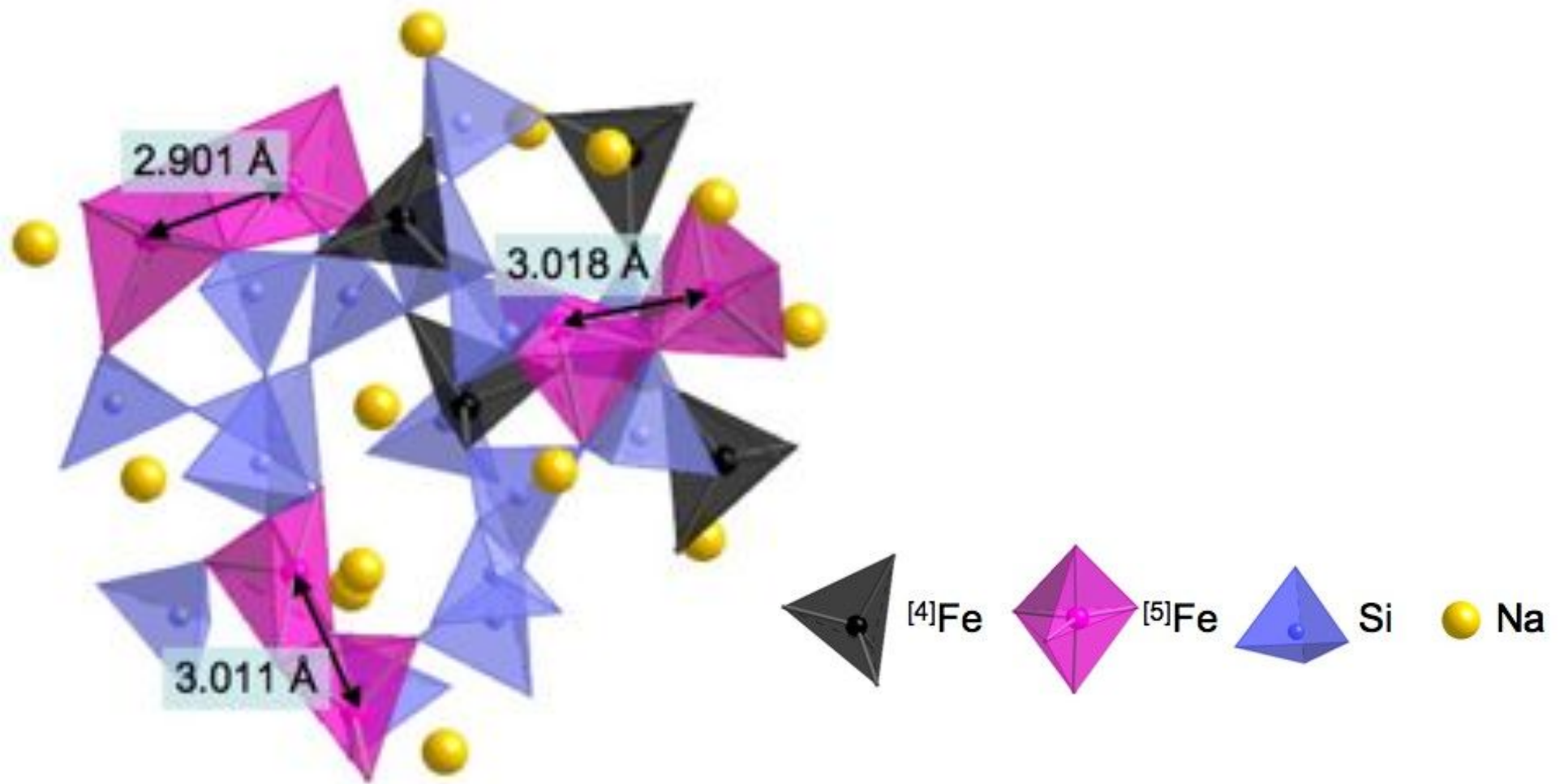


Lybian Desert Glass

Pendentif de Toutankhamon







**Une vision structurale sur les éléments 3d-  
elements dans les verres**

## **Un double intérêt :**

# les éléments de transition servent d'indicateurs colorés de la structure locale du verre

# prédiction de la coloration des verres à partir des propriétés structurales des éléments ( en fait des ions) de transition

## **Challenge = cohérences entre:**

# l'environnement structural des cations

# la géométrie locale telle qu'elle influence les transitions électroniques responsables de la couleur du verre

# Méthodes structurales

✓ Observables à partir de méthodes structurales complémentaires:

(i) Distribution radiale= diffusion aux grands angles/diffraction (neutrons, rayons X) et spectroscopie d'absorption X: EXAFS

(ii) Symétrie locale= méthodes spectroscopiques (UV-visible- proche IR; Résonance Paramagnétique Électronique; effet Mössbauer; spectroscopie d'absorption X: XANES)

✓ Modélisation structurale = RMC, EPSR, GNXAS, MD/Ab initio-MD

*EXAFS= Extended X-ray Absorption Fine Structure*

*XANES= X-ray Absorption Near-Edge Structure*

*RMC= Reverse Monte-Carlo*

*EPSR= Empirical Potential Structure Refinement*

*GNXAS= Package for fitting EXAFS data*

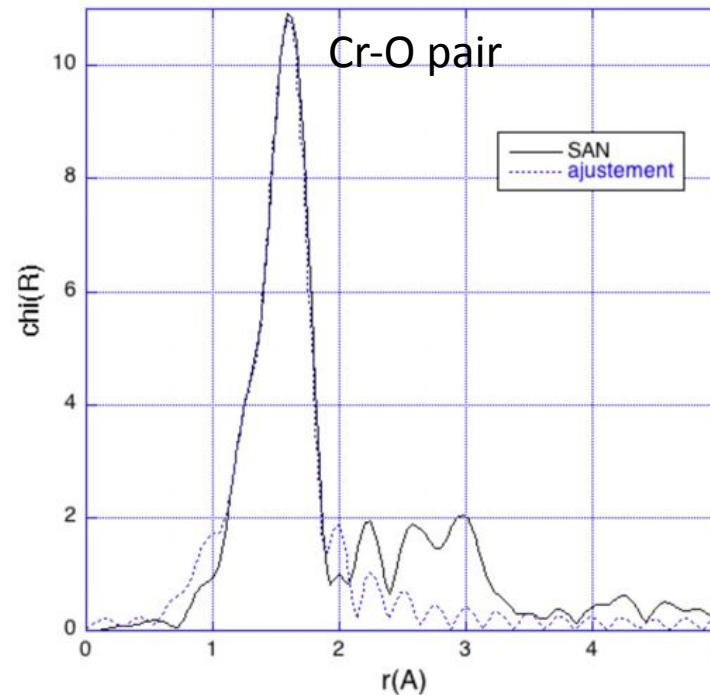
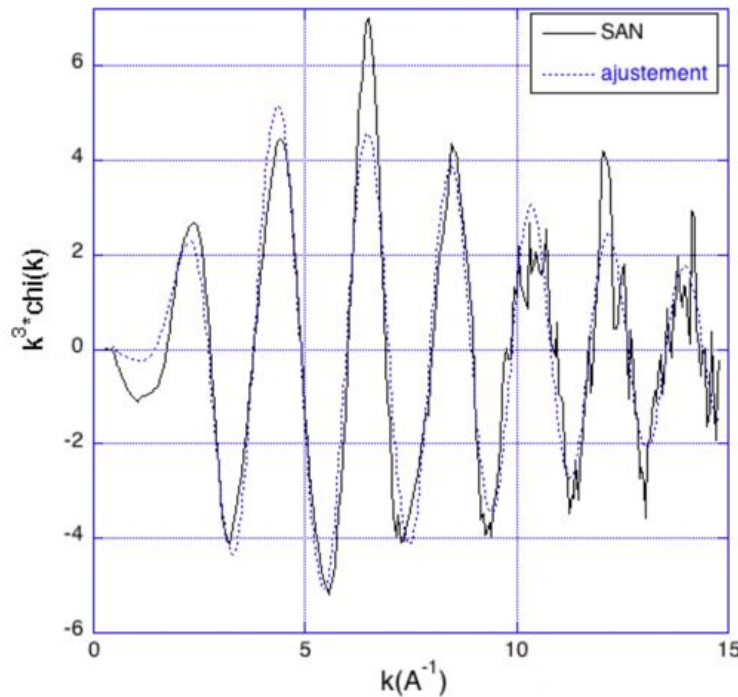
*MD= Molecular Dynamics*

# 1. Les sites occupés par les cations 3d



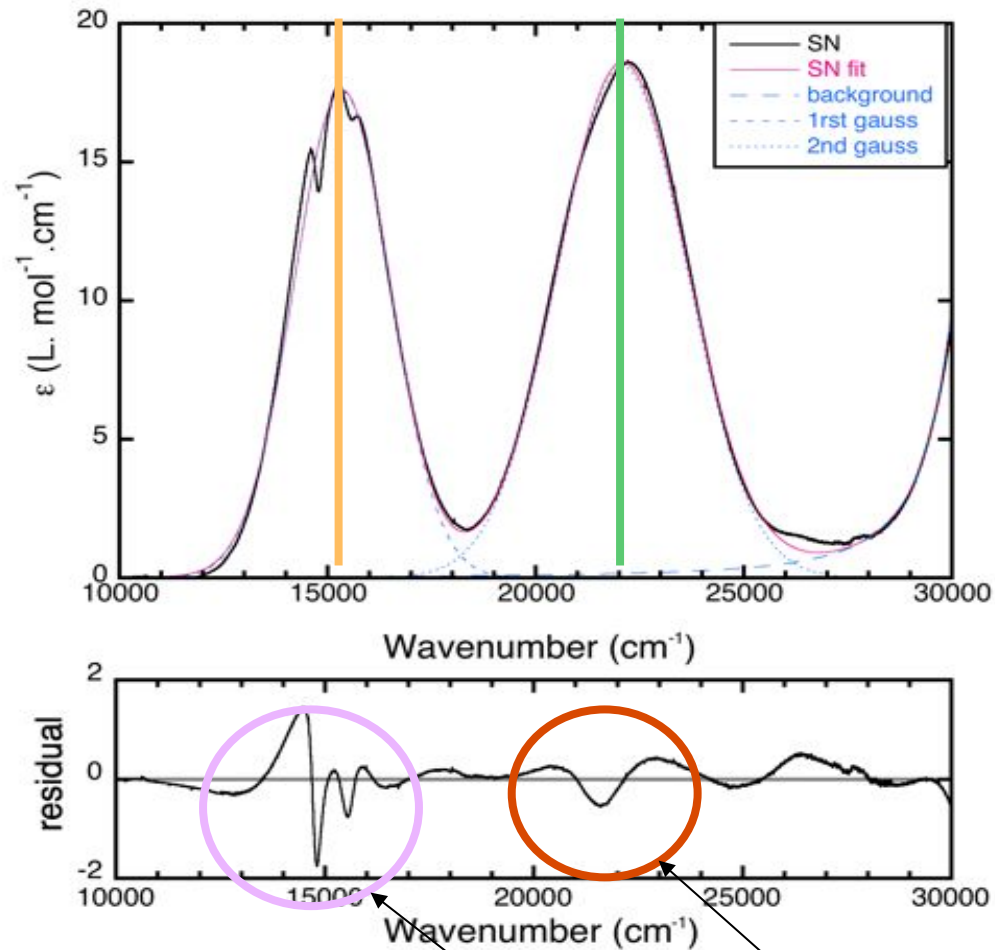
# (I) Information Radiale = Sites bien définis

EXAFS :  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ : 1 %  $\text{Cr}^{3+}$



- une contribution principale
- $d(\text{Cr-O}) = 1.99 \text{ Å}$  = distances relaxées (comme dans cristaux)
- distances similaires dans les autres verres

## (II) Géométrie locale = des sites bien définis



Spectre d'absorption  
optique de  $^{VI}\text{Cr}^{3+}$  dans verre  
Na-silicaté

"forbidden" transitions

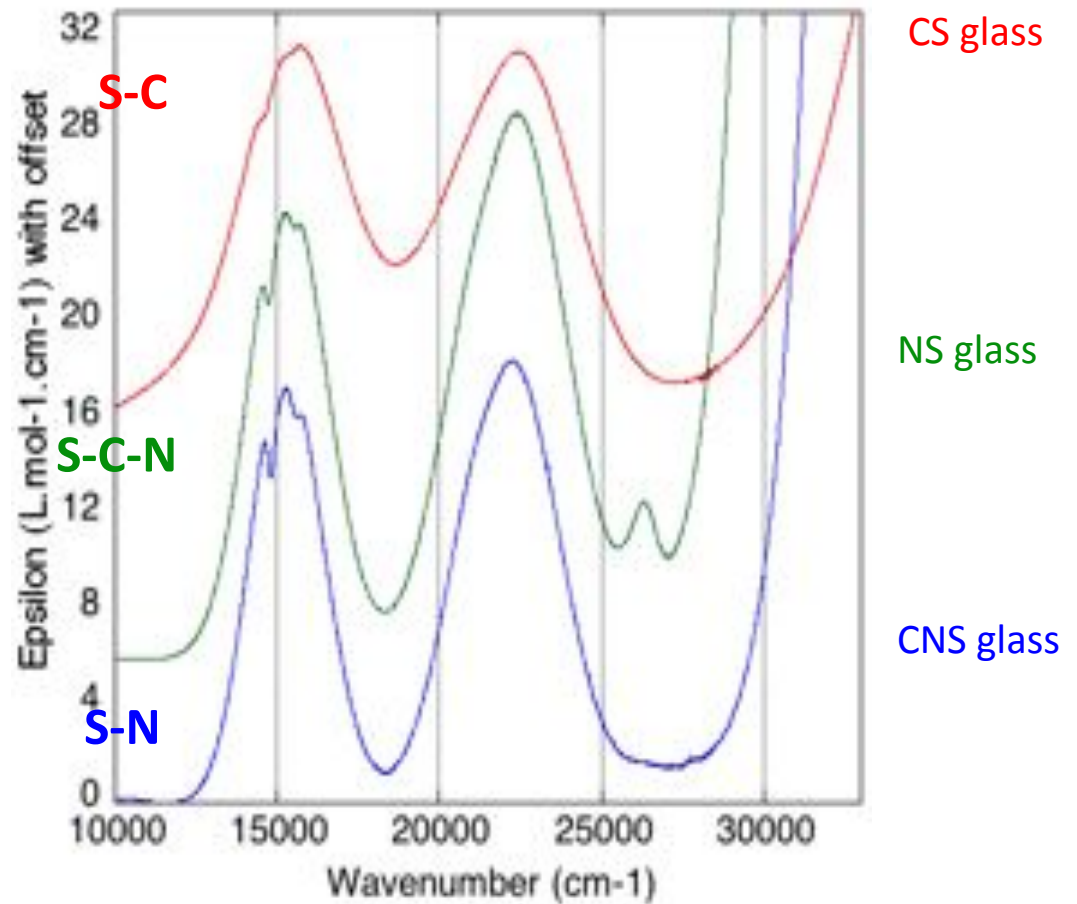
cf. EXAFS

Forme gaussienne => octaèdre régulier

### (III) Sélectivité chimique

Les spectres optiques de  $\text{Cr}^{3+}$  sont différents dans les verres sodiques et calciques.

Dans un verre sodo-calcique: spectre semblable à celui d'un verre sodique = hétérogénéité chimique?

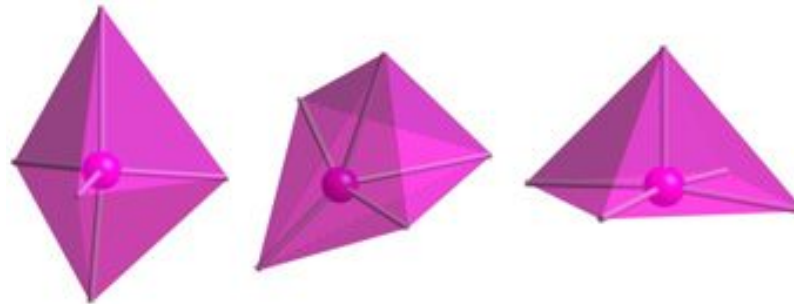




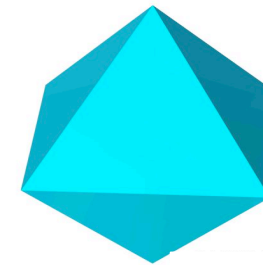
## *(IV) Une grande diversité de sites*



Tetraèdres  $\pm$   
distordus  
( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  
 $\text{Fe}^{3+}$ )



5-coordinated sites abondants  
( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ...)



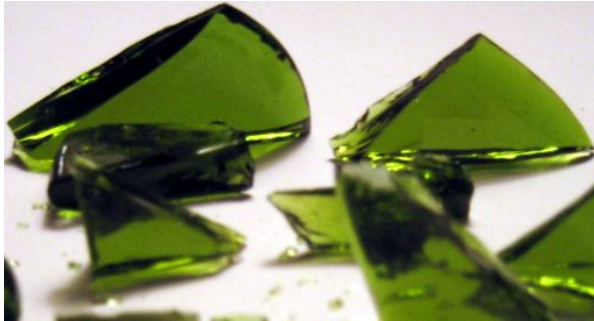
Octaèdre régulier  
( $\text{Cr}^{3+}$ )



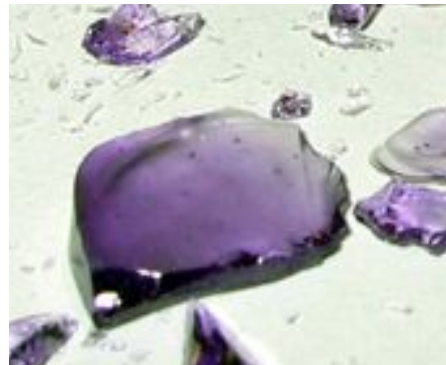
Octaèdre distordu  
( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )

Faibles nombres de coordination vs. cristaux

## 2. À site particulier, couleur particulière : le cas exemplaire de $\text{Ni}^{2+}$

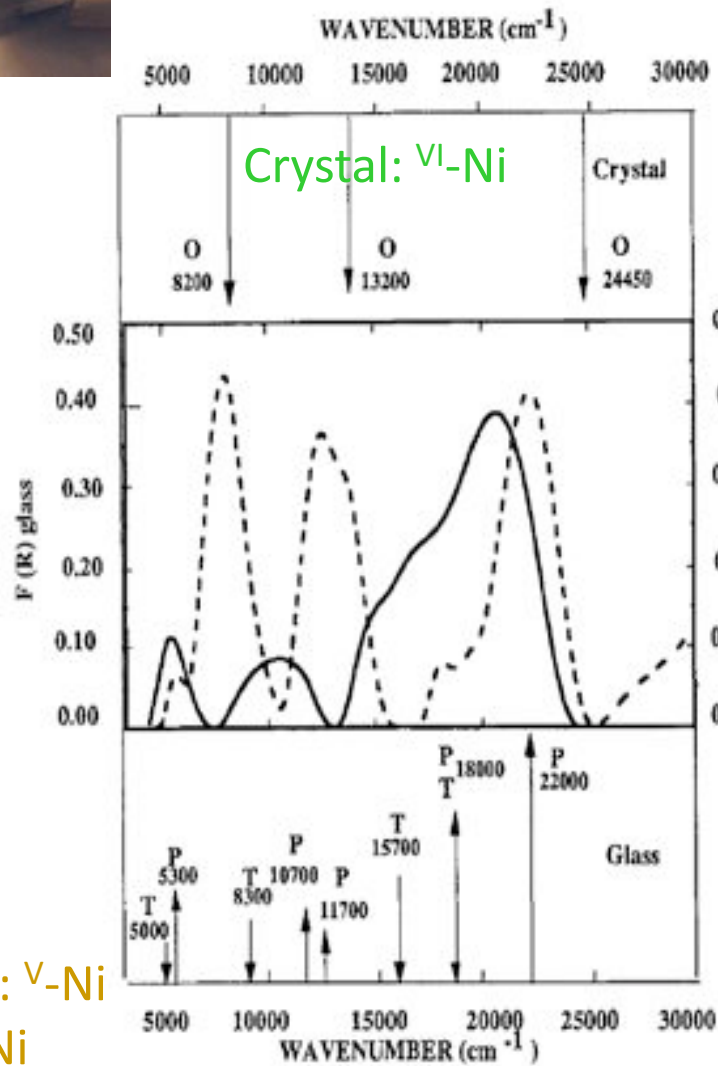


Couleurs différentes, sites différents



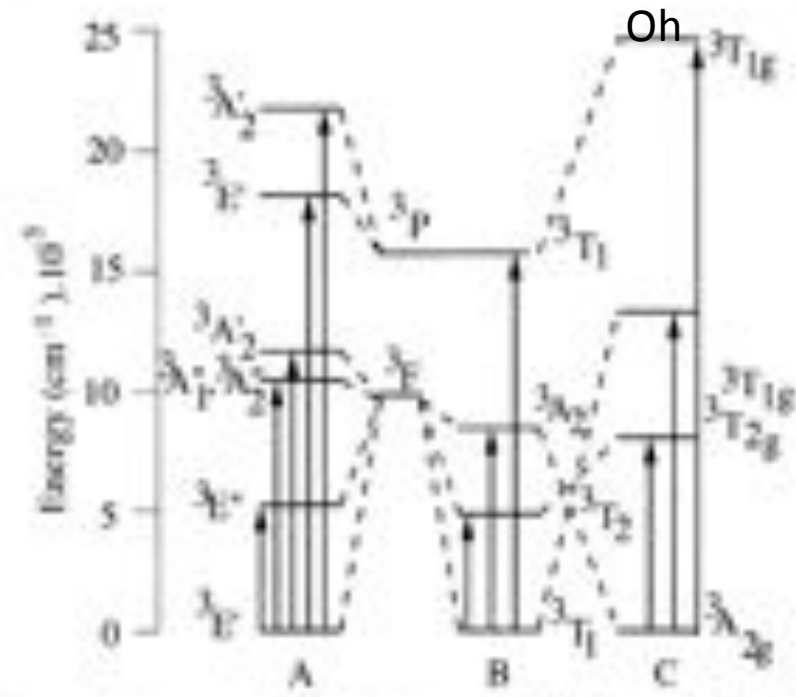


(I) La coloration originale liée à  $VNi^{2+}$



Verre:  $V-Ni$   
et  $IV-Ni$

$CaNiSi_2O_6$  cristallisé et vitreux

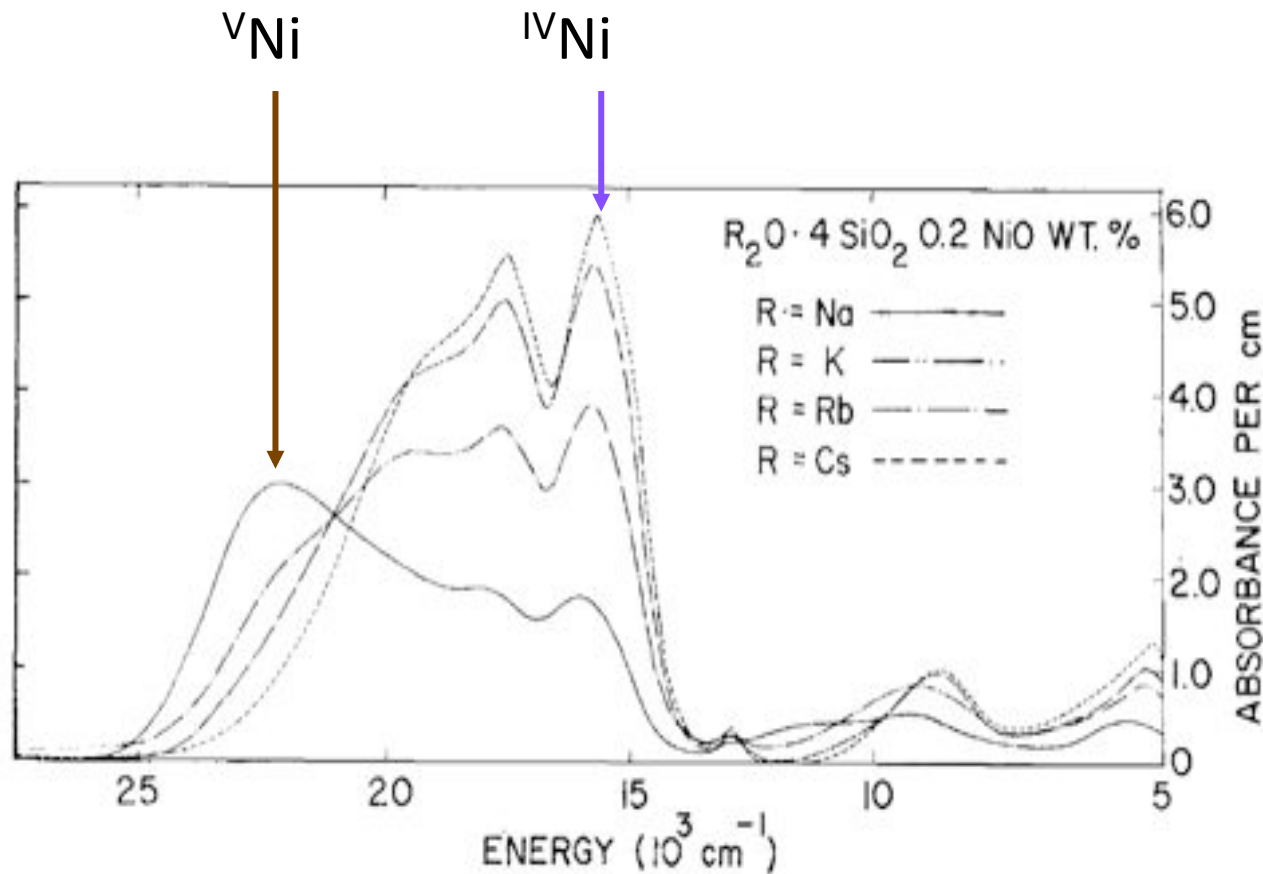


Niveaux 3d: dipyramide trigonale (A),  
Oh (C) et Td (B)

Cohérent avec distances Ni-O et  
coordinnence Ni (neutron, EXAFS) et  
XANES



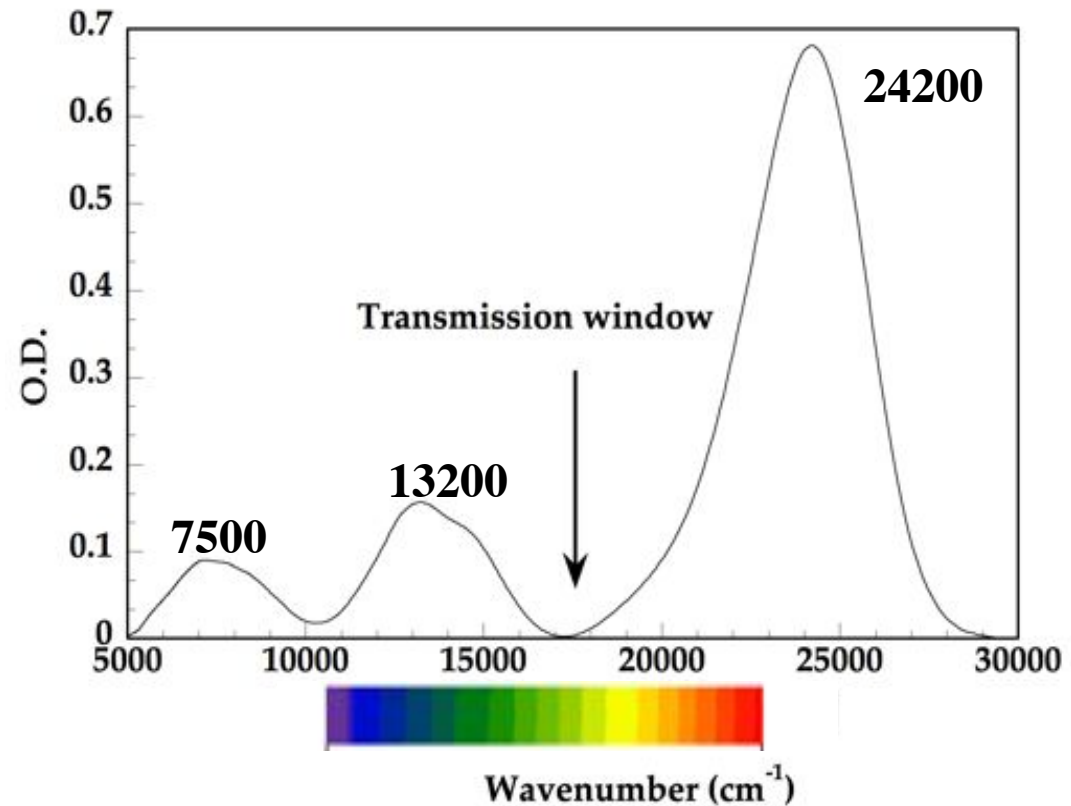
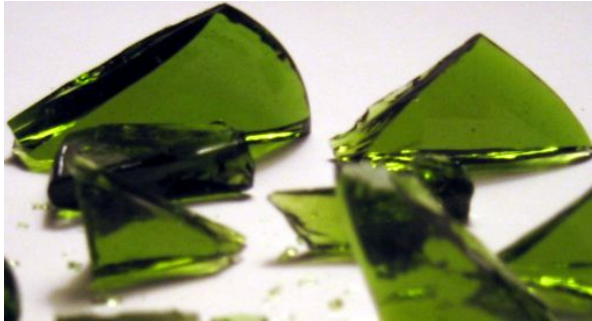
## (II) La coordinence de $Ni^{2+}$ dans les verres alcalins



(after Turner and Turner, 1972)

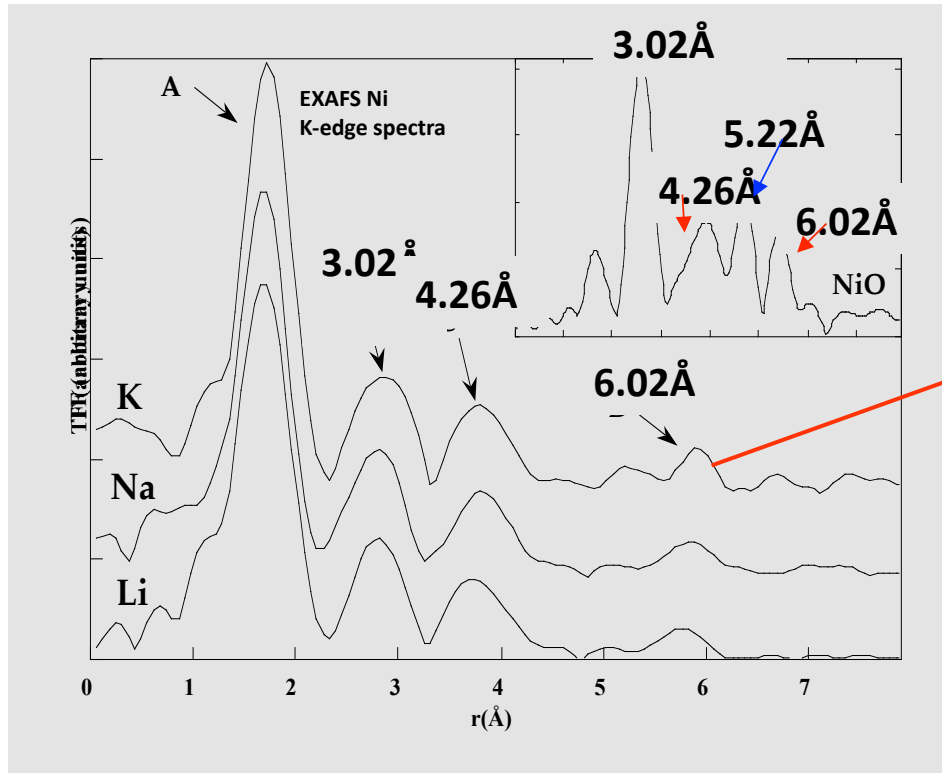
Dépendance de la concentration relative de  $VNi^{2+}$  et  $IVNi^{2+}$  en fonction de la nature de l'alcalin

### (III) *La coloration inhabituelle de Ni<sup>2+</sup> dans certains verres boratés et borosilicatés*

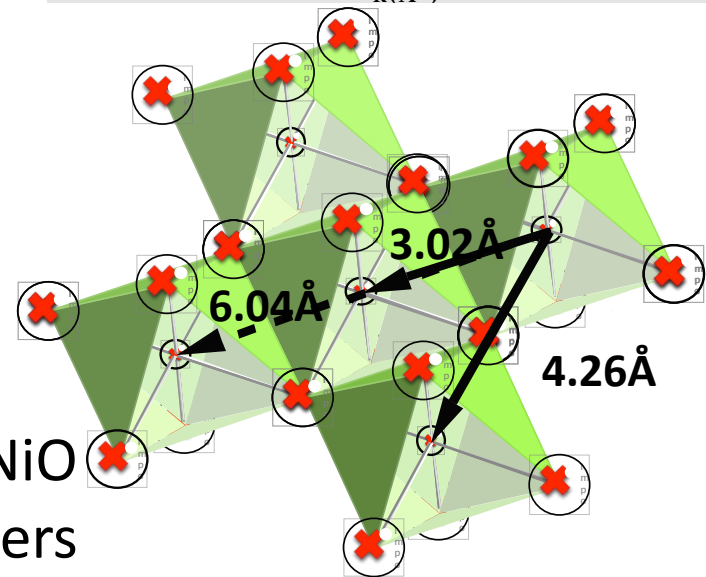
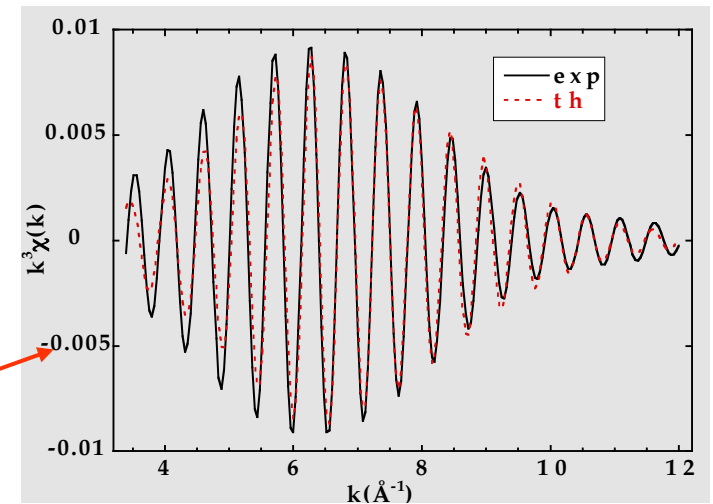


Dans les verres faiblement alcalins, présence de <sup>VI</sup>Ni<sup>2+</sup>, une coordinence absente dans les autres verres.

# (IV) $Ni^{2+}$ dans les verres boratés: EXAFS



Diffusion multiple



Même environnement pour  
Co et Zn

Defective-NiO  
clusters

Environnements similaires dans verres borosilicatés  
= préférence pour un environnement boraté?

Cormier et al., EPL, 1999



### 3. À site particulier, couleur particulière : : $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

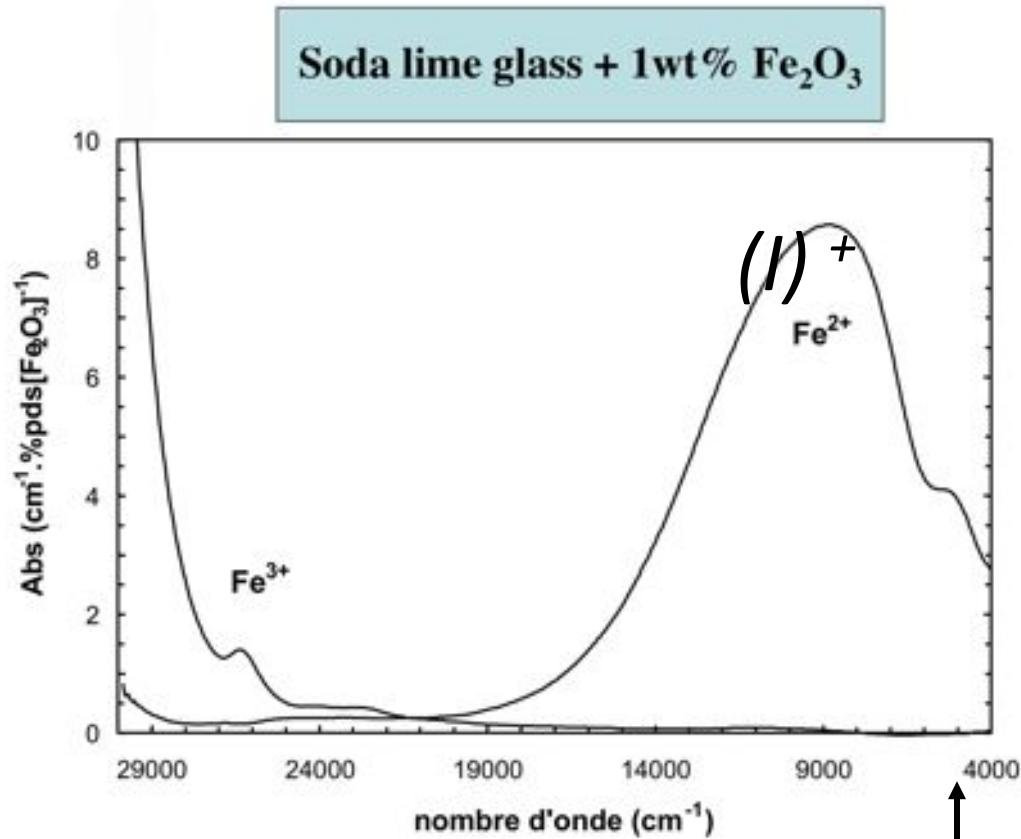


$\text{NaFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$  :  
 $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$

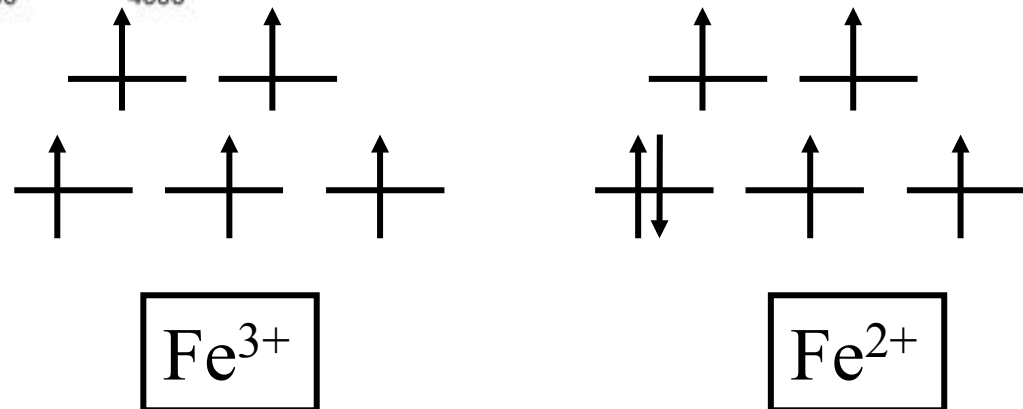


$\text{Fe}^{2+}$  dans le "green glass"

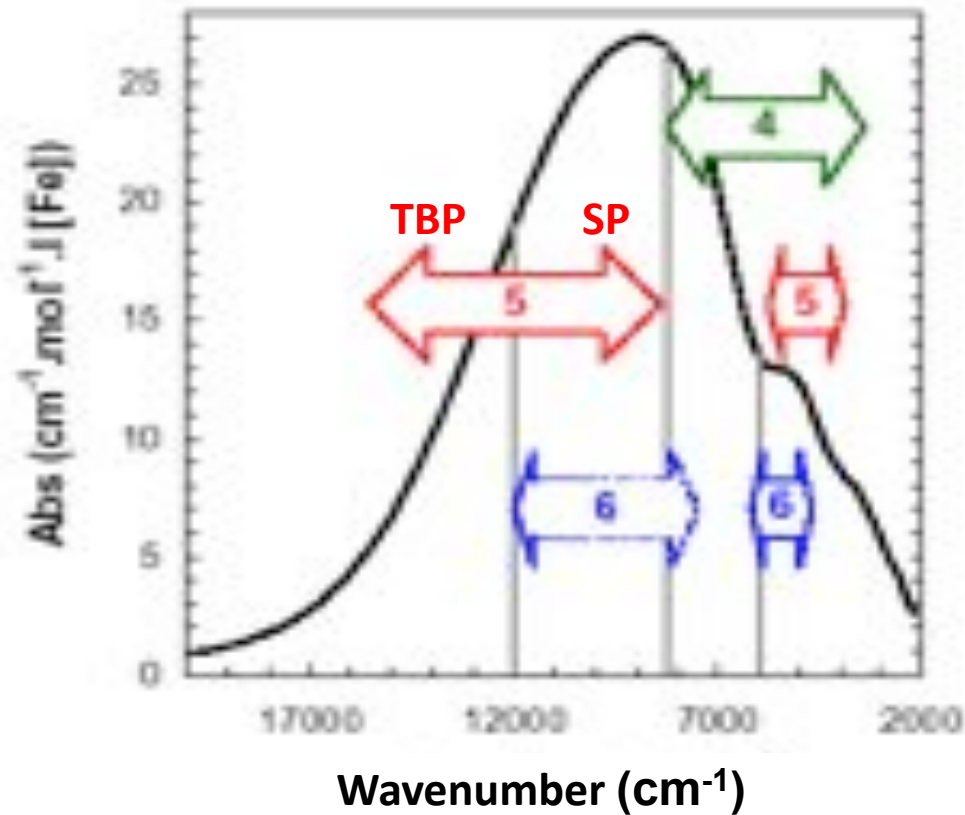
# (I) Efficacité colorante de $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$



Coefficient d'absorption de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ : influence de  $Fe^{2+}$  minoritaire



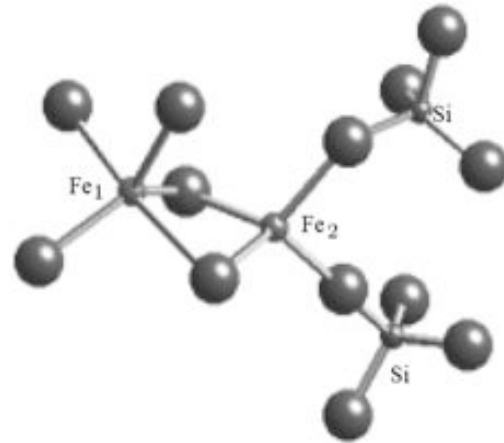
(II) *L'origine complexe de la bande d'absorption de Fe<sup>2+</sup>*



Les bandes d'absorption des différentes coordinences de Fe<sup>2+</sup> sont largement superposées



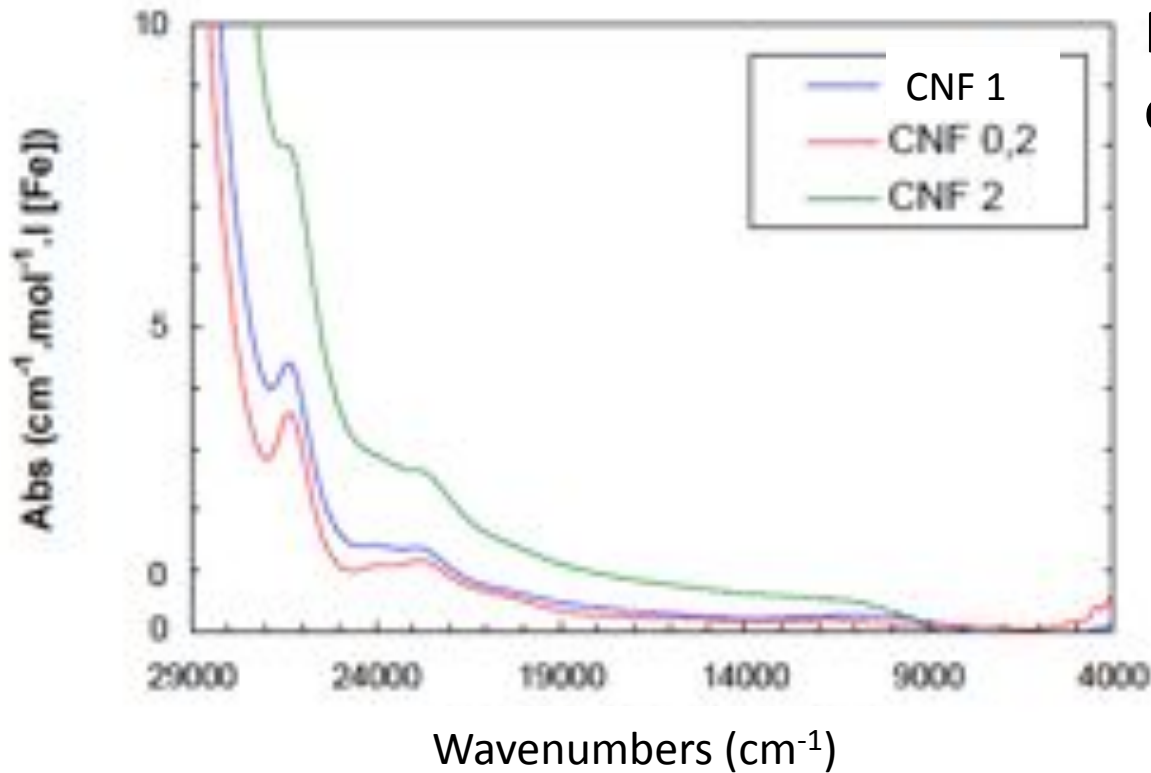
### *(III) Evidence de $VFe^{2+}$*



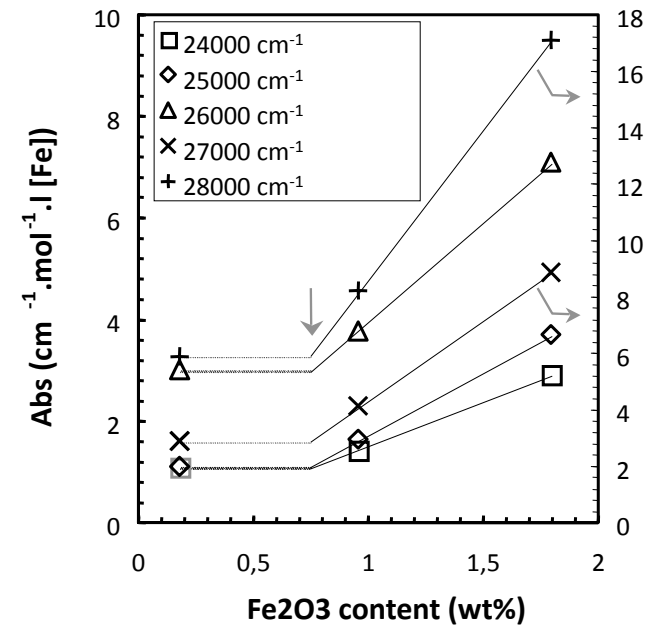
Linkages between  $Fe^{2+}$ -sites  
in a  $CaO-FeO-2SiO_2$  glass

- EXAFS-derived  $Fe^{2+}$ -O distances:  $2.07\text{\AA}$  ( $2.15$  and  $2.00\text{\AA}$  for  $IV-$  and  $VI Fe^{2+}$ , resp.)
- Mössbauer effect: continuous distribution between  $IV-$  and  $VI Fe^{2+}$
- Magnetic circular dichroism:  $V Fe^{2+}$  coexists with  $IV-$  and  $VI Fe^{2+}$
- Consistent with high absorption coefficients

# (IV) Influence de la concentration en $Fe^{3+}$

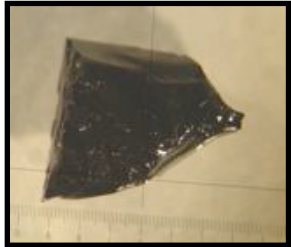


$Fe^{3+}$  isolés + transfert de charge O-Fe

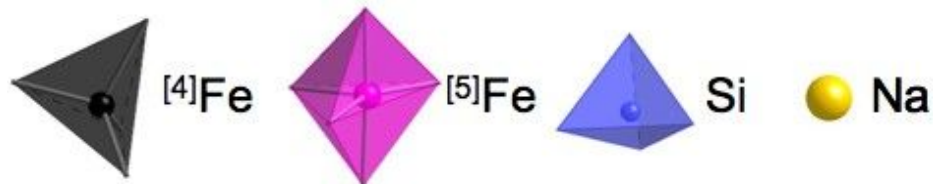


Variation non linéaire des coefficients d'absorption molaires apparents de  $Fe^{3+}$

## (VI) Scenarios autour de $Fe^{3+}$

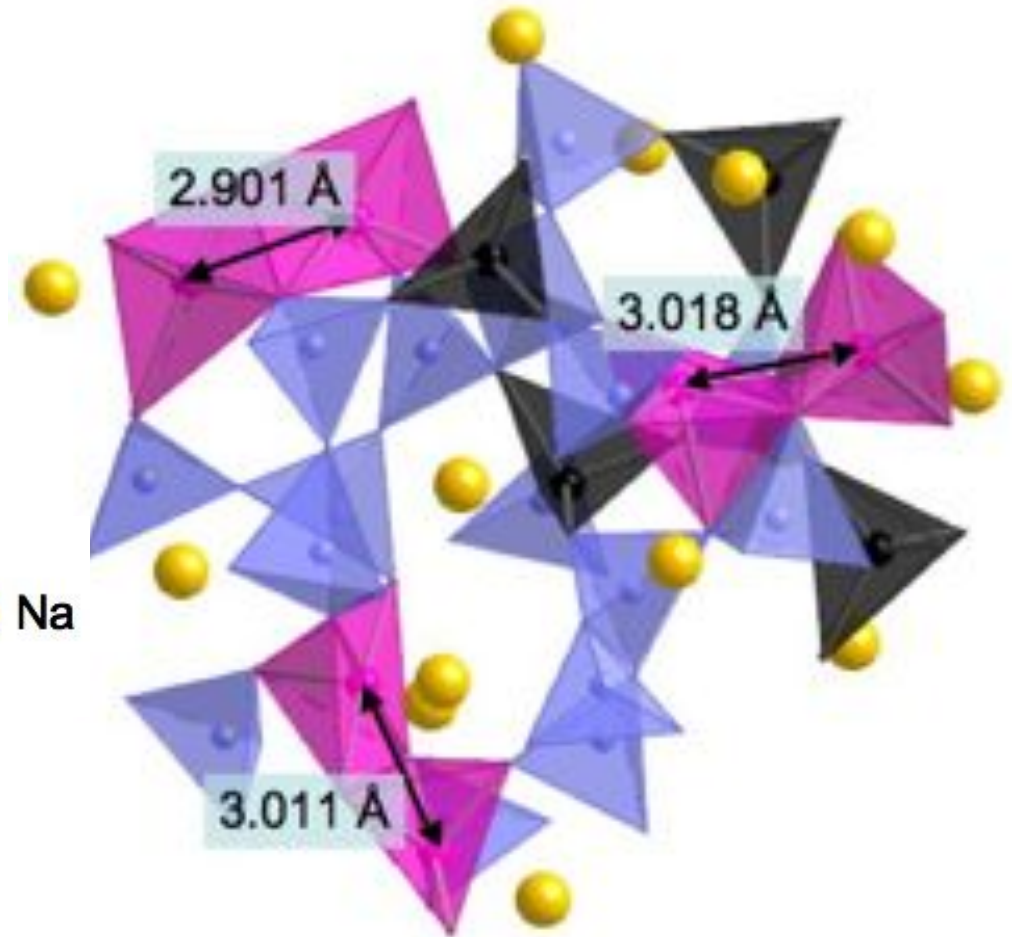


Verre  $NaFeSi_2O_6$



Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) de  $NaFeSi_2O_6$  ( $Fe^{3+}$ ):

- Fe-Fe partageant des arêtes
- Présence of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  dans domaines cationiques = origine du transfert de charge intervalence





**Merci!**

„Mildefenster“,  
Cathédrale de  
Cologne, modifié

