



Quand le verre et la lumière font des couleurs

Laurent Cormier



Fabienne Picaud



Jonathan Ausseresse



Atelier Lucile Viaud



Charles Narçon

Yves Braun

Sylvain Zanibellato

Régis Anchueto



Couleur des verres

THE CHEMISTRY OF COLOURED GLASS

Glass is coloured in 3 main ways. It can have transition or rare earth metal ions added; it can be due to colloidal particles formed in the glass; or it can be due to particles which are coloured themselves. This graphic shows some of the typical chemical elements that are used to colour glass.

SODA-LIME GLASS

COMPOSITION

SiO₂ 70-74%

SILICON DIOXIDE

CaO 10-14%

CALCIUM OXIDE

Na₂O 13-16%

SODIUM OXIDE

Soda-lime glass is the most common glass type, making up an estimated 90% of all manufactured glass. Its uses include containers, windows, bottles, and drinking glasses. The above percentages are a general composition only; other compounds are also present in smaller amounts.



These are typical colours, and can be affected by the type of glass as well as the concentration of the colourant. Combination with other elements and compounds can also have an effect on the final colouration of the glass.



© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



Sommaire

- **Transparence du verre**
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

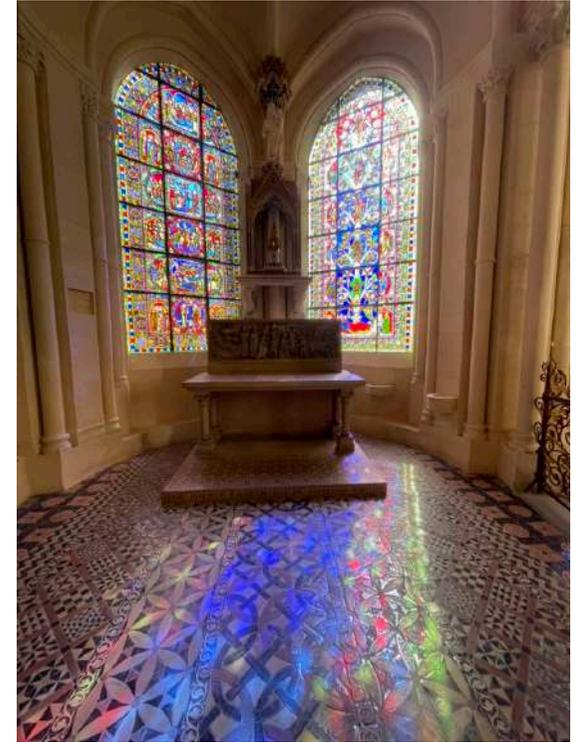
Transparence et couleur du verre



Dale Chihuly
Hall Hotel Bellagio Las Vegas

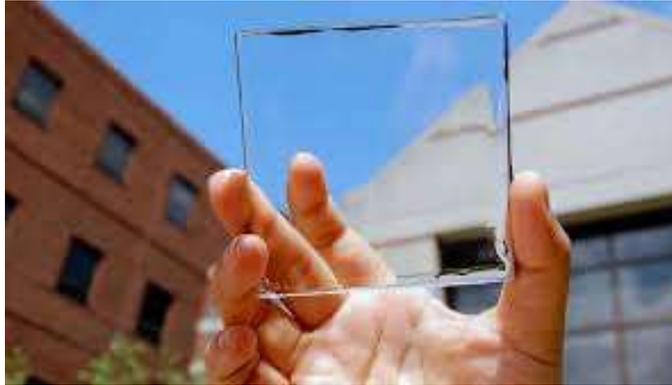


Mosquée Nasir-ol-Molk,
Shiraz, Iran



Deambulatoire
Basilique de Saint Denis

Transparence du verre



Comment la lumière va passer à travers un objet



Transparence du verre

une question de surface

→ surface d'un verre pas parfaitement plate

→ diffusion de la lumière



Transparence du verre

une question d'épaisseur

Obsidienne



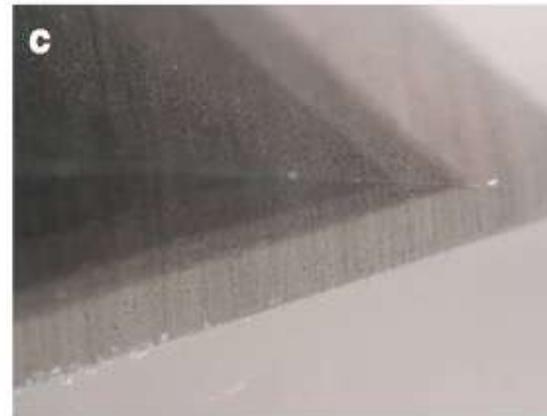
Loi de Beert-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

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

l = épaisseur

C = concentration des atomes absorbants



Cristaux nanoscopiques

Transparence du verre et éléments colorants

Fer principale impureté dans les verres qui cause une coloration verdâtre

Obsidienne



Fer présent dans des cristaux
nanoscopiques

Même teneur en
fer



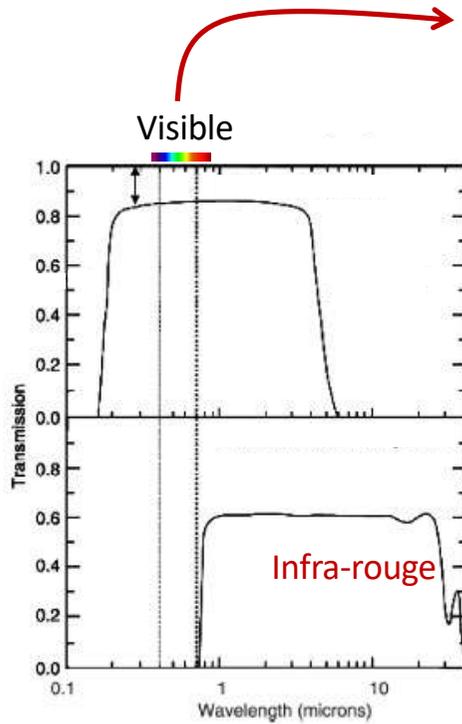
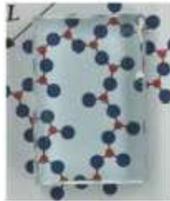
Verre sodo-calcique



Fer dilué dans le verre

Transparence mais dans quel domaine de longueur d'onde ?

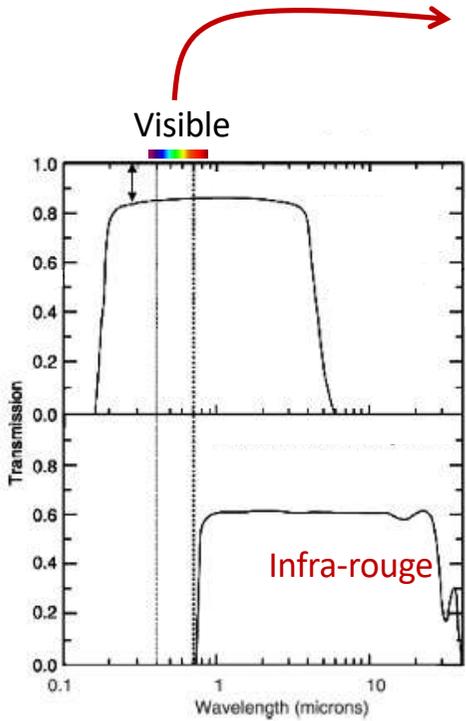
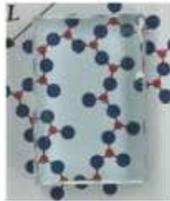
Verre de silice SiO_2



Verre de chalcogénure GeSe_3

Transparence dans l'infra-rouge

Verre de silice SiO_2

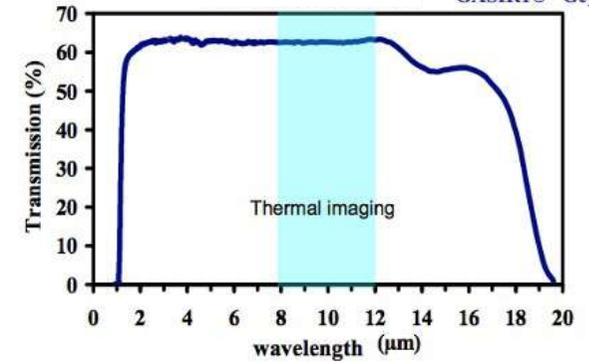


Verre de chalcogénure GeSe_3



THALES ELVIR Infrared Camera equipped with *molded chalcogenide glass optics*

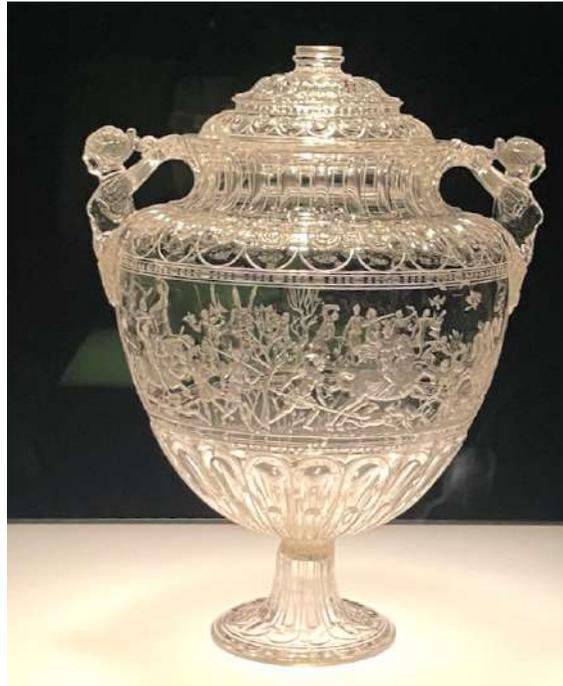
GASIRI® $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$



Imagerie thermique => grande transparence dans la région IR autour de 10 μm

Transparence du verre

Ce n'est pas du verre mais du quartz
(cristal de roche)



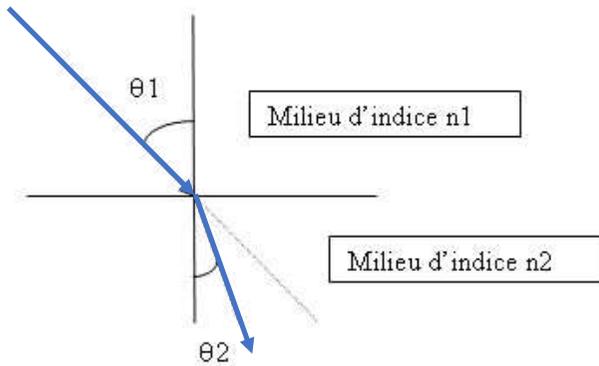
Hunting Vase
16^e siècle
Prado- Madrid



Quartz = SiO_2

Transparence du verre

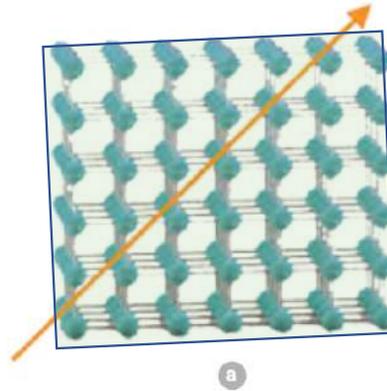
Réfraction



www.lachimie.fr

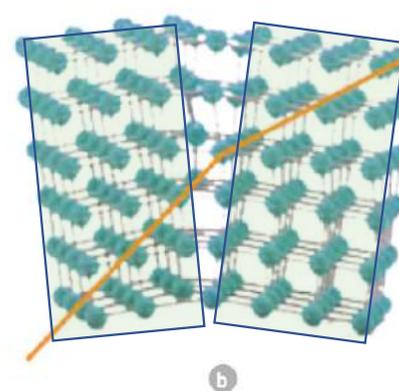


Monocristal



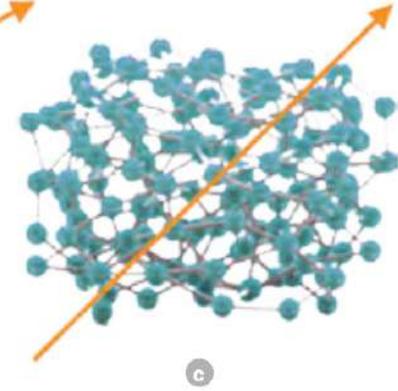
Quartz = SiO_2

Polycristal

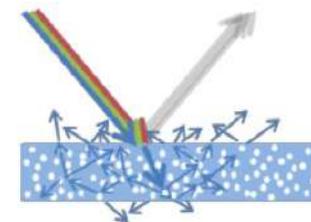


Sable = SiO_2

Amorphe



Verre de silice = SiO_2



Transparence du verre

Sucre



Monocristal



Polycristaux



Liquide

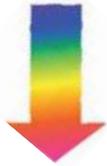
Puis caramel

Sommaire

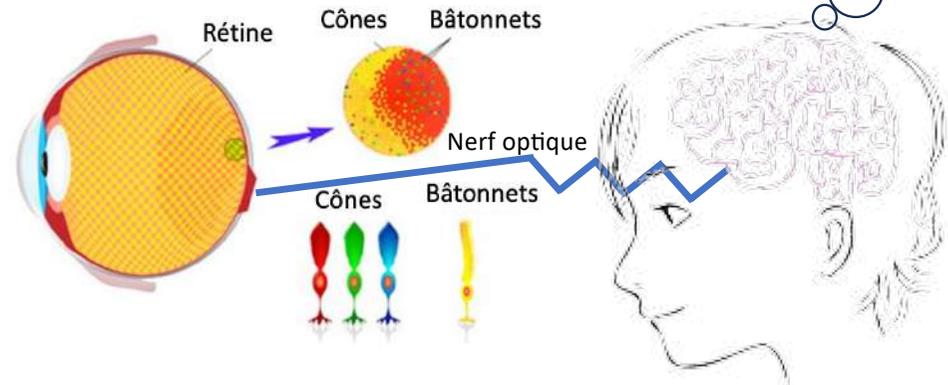
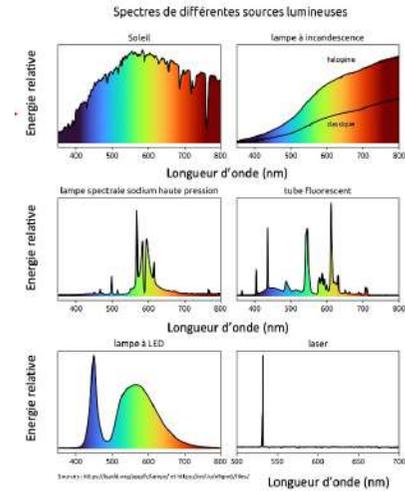
- Transparence du verre
- **Qu'est-ce que la couleur?**
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

Qu'est-ce que la couleur?

Source lumineuse

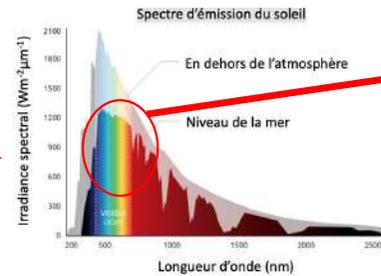


Objet illuminé

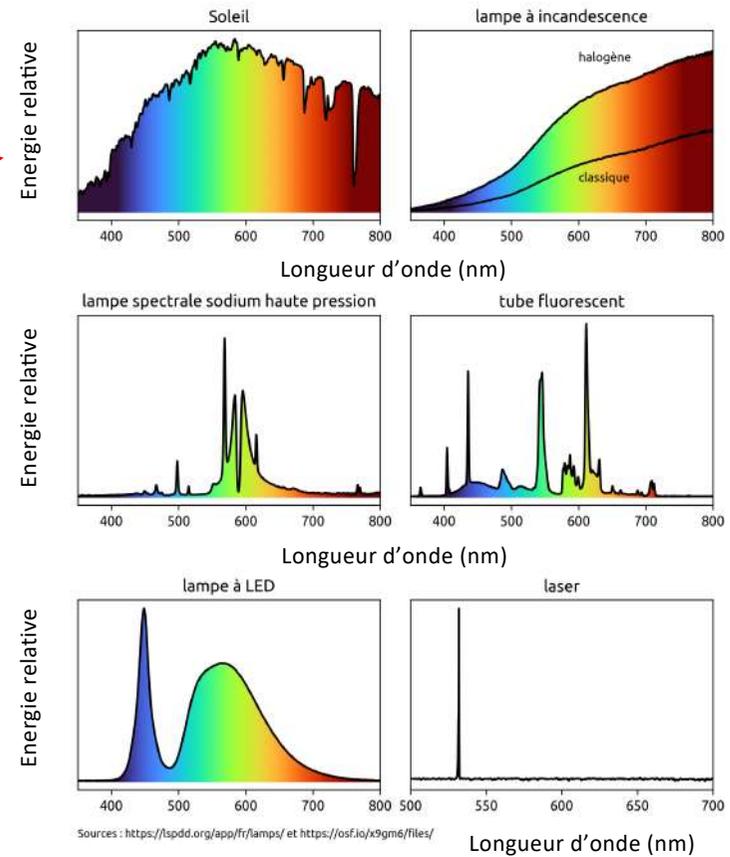


Qu'est-ce que la couleur?

Source lumineuse



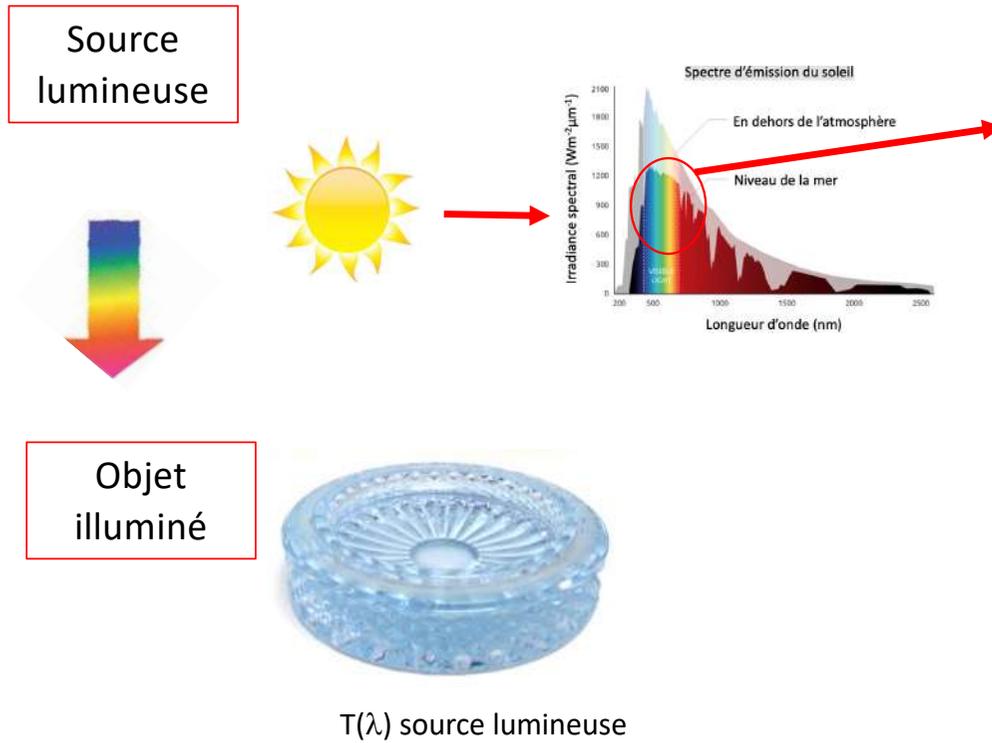
Spectres de différentes sources lumineuses



➤ Caractéristique des rayons lumineux

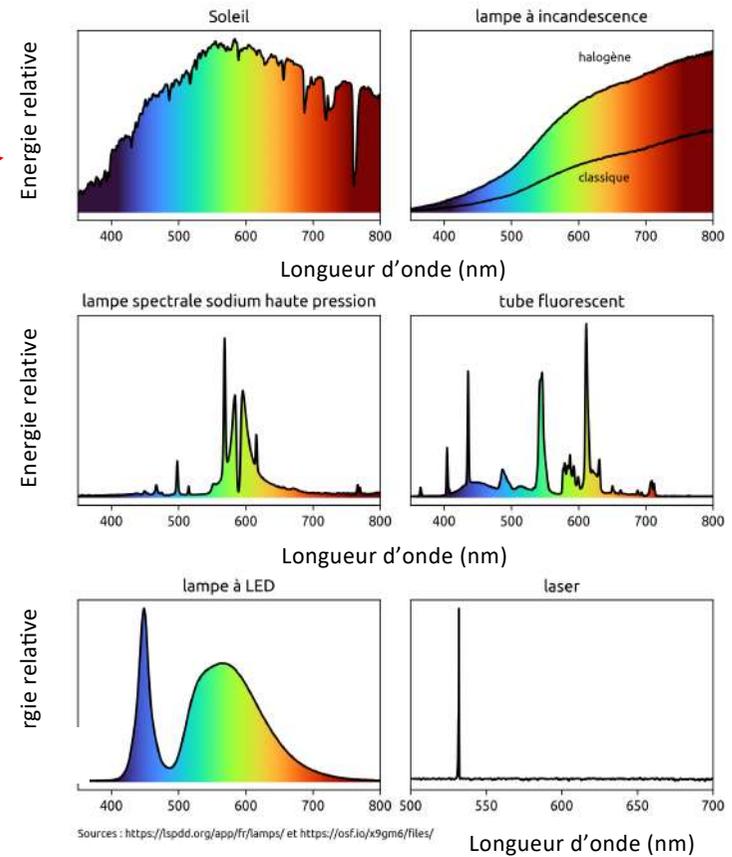
$S(\lambda)$ source lumineuse

Qu'est-ce que la couleur?



- Caractéristique des rayons lumineux
- Propriété d'un objet

Spectres de différentes sources lumineuses

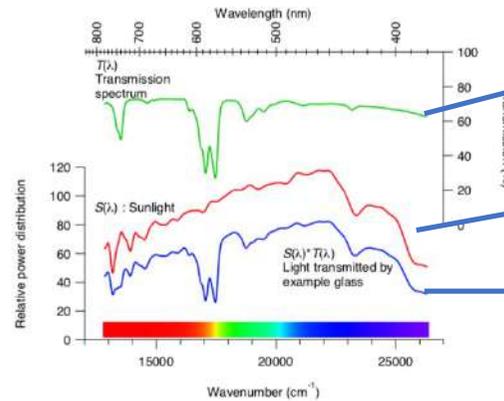


$S(\lambda)$ source lumineuse

Importance de la source

$S(\lambda)$ source lumineuse

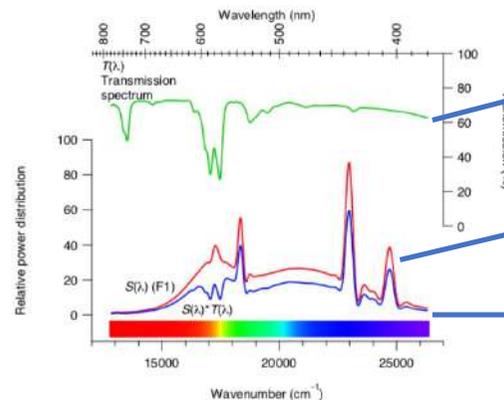
$T(\lambda)$ spectre de transmission



Transmis par le verre

Ditribution spectrale du soleil

Transmission par le verre
illuminé par le soleil
(observation réelle)



Transmis par le verre

Distribution spectrale d'une
lampe fluorescente

Transmission par le verre
illuminé par un lampe
fluorescente (observation
réelle)

➤ Propriété d'un objet

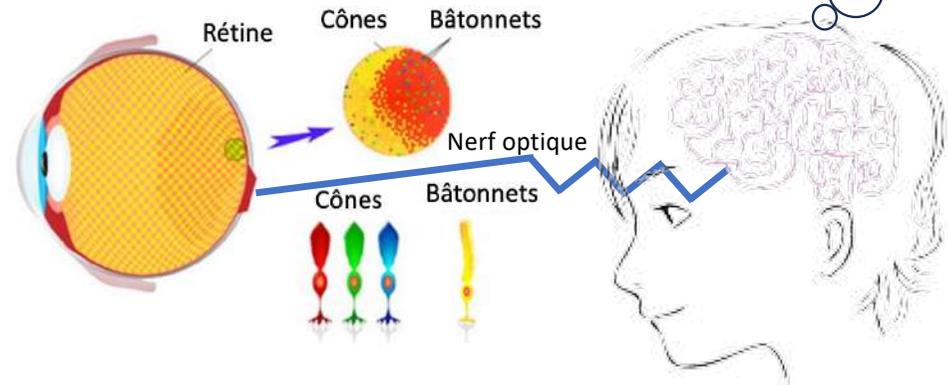
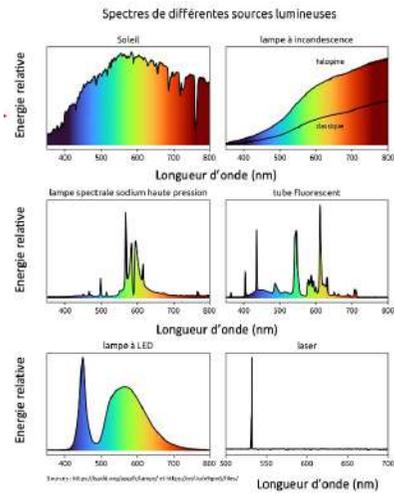
➤ Caractéristique des rayons lumineux

Qu'est-ce que la couleur?

Source lumineuse

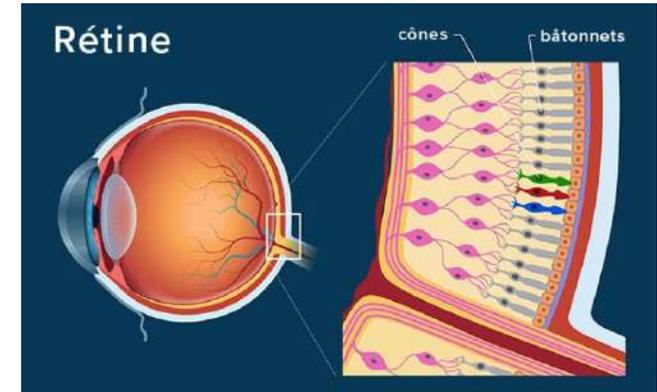
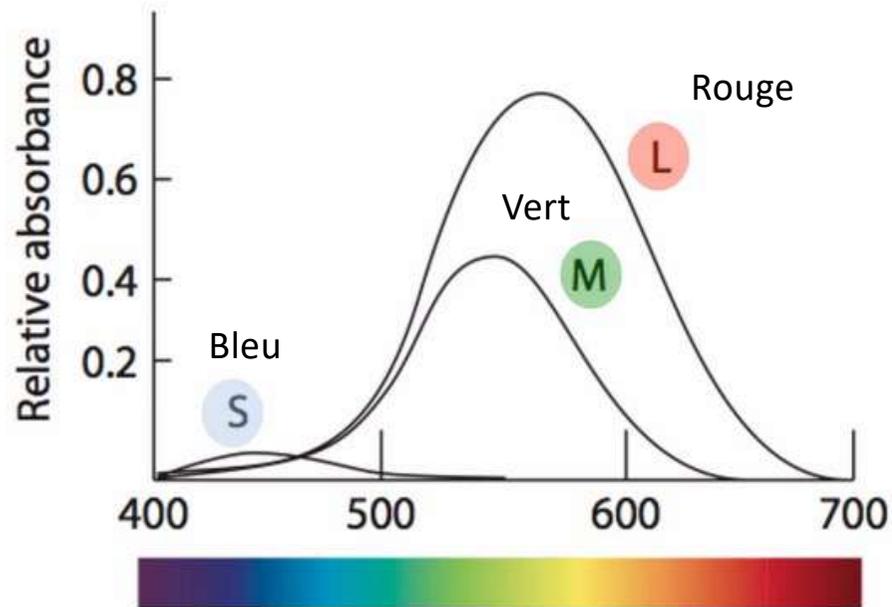


Objet illuminé



- Caractéristique des rayons lumineux
- Propriété d'un objet

Vision humaine



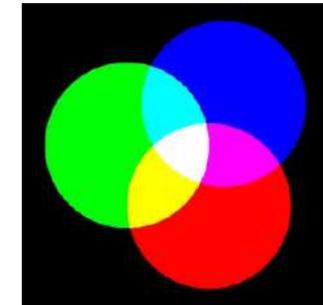
Les humains sont trichromate

reconstitutions des différentes couleurs par mélange de ces 3 couleurs

Fonctions de correspondance des couleurs :

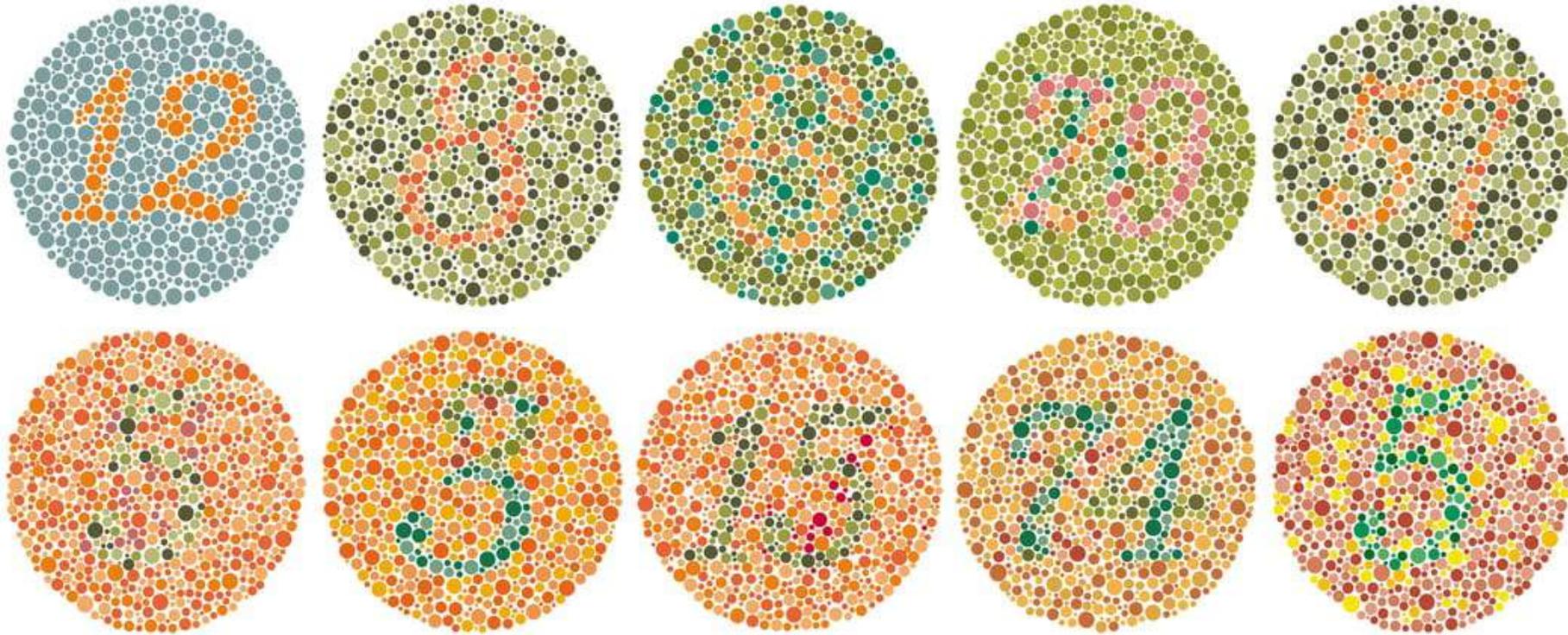
$$X = \int p_{\bar{x}} d\lambda, \quad Y = \int p_{\bar{y}} d\lambda, \quad Z = \int p_{\bar{z}} d\lambda$$

où p est le spectre de la lumière



Qu'est-ce que la couleur?

➤ Observateur (daltonien ne voit pas les mêmes couleurs)



La championne du monde !



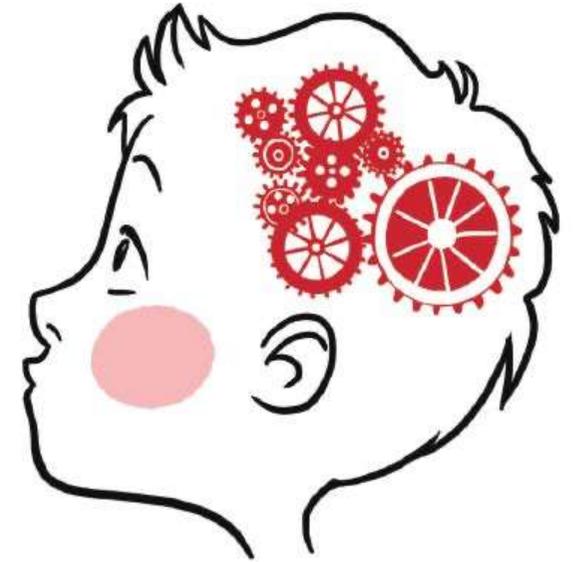
Meilleure vision des couleurs : la crevette-mante qui possède 16 types de photorécepteurs différents!

Qu'est-ce que la couleur?

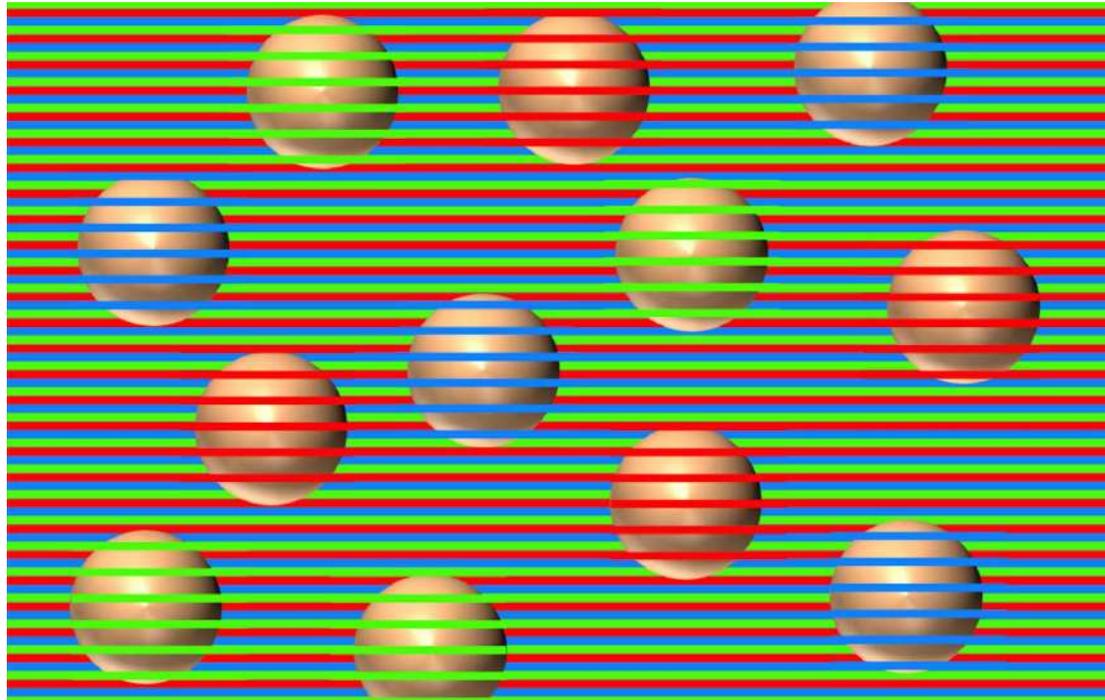
La manière dont nous classons, distinguons et nommons les couleurs est avant tout sociale et culturelle

Chez Homère, très peu d'adjectifs de couleur, mais énormément d'adjectifs de luminosité

Pas de mot pour le bleu en latin
bleu → germanique « blau »
azur → arabe « lazaward »



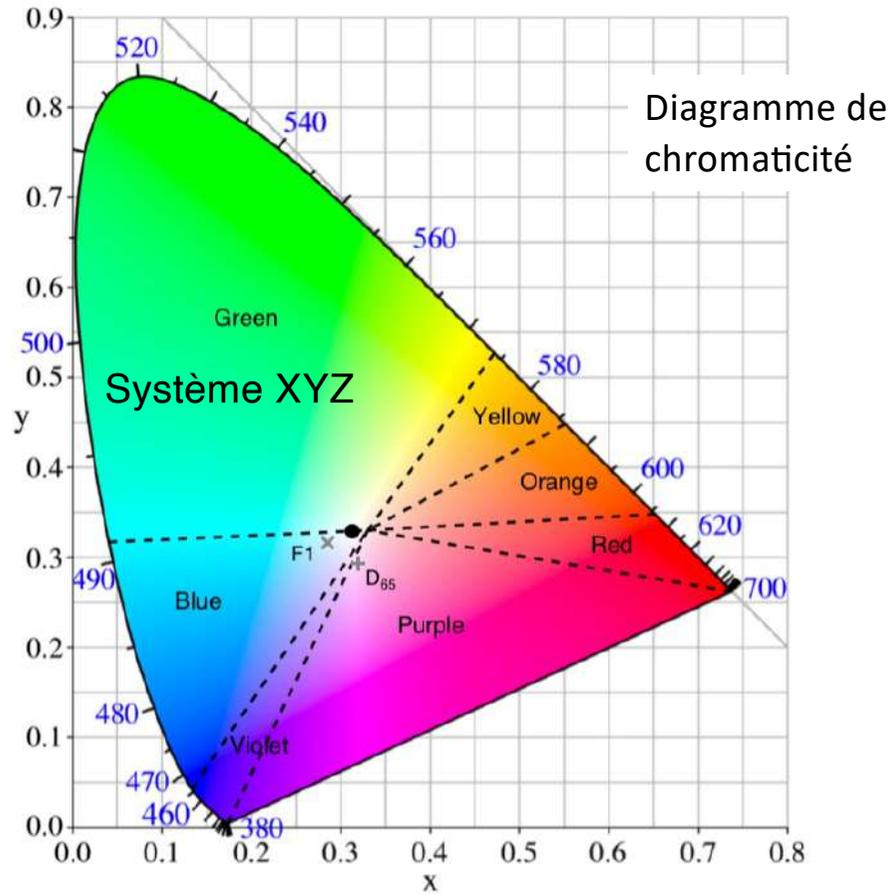
Le contexte



Sommaire

- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- **Représentation de la couleur**
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

Comment représenter la couleur?

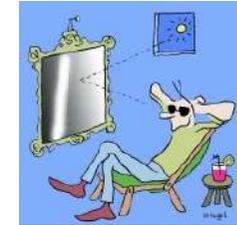
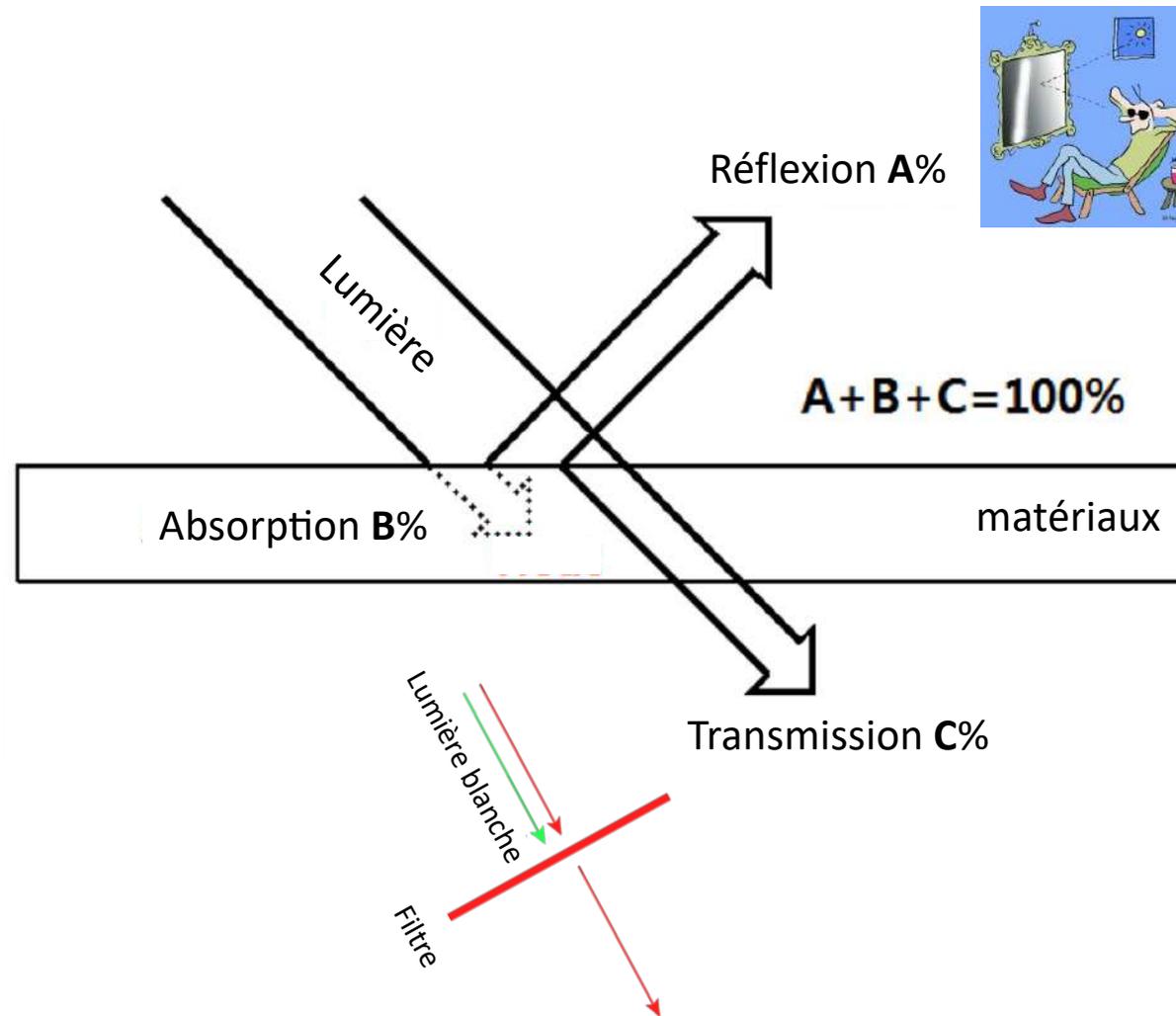


$$x + y + z = 1$$

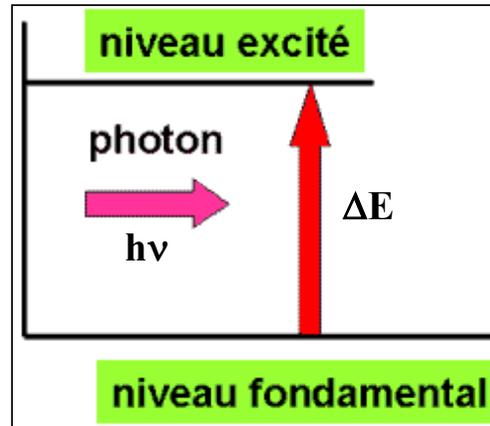
Sommaire

- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- **Réflexion – transmission - absorption**
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

Réflexion – transmission - absorption



Absorption



Règle de Bohr $h\nu = \Delta E$

peinture



pigments

réflexion

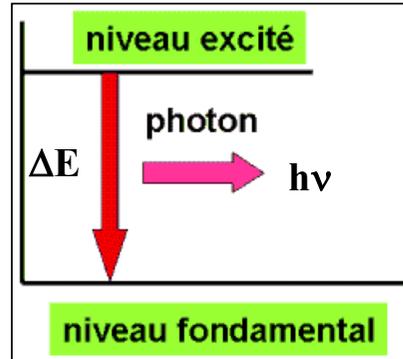
vitrail



transmission

Emission spontanée

Luminescence

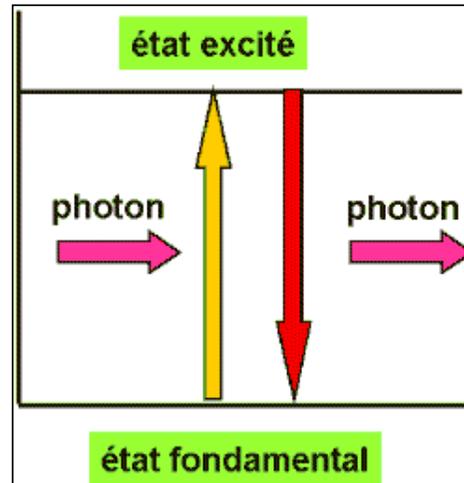


Règle de Bohr $h\nu = \Delta E$



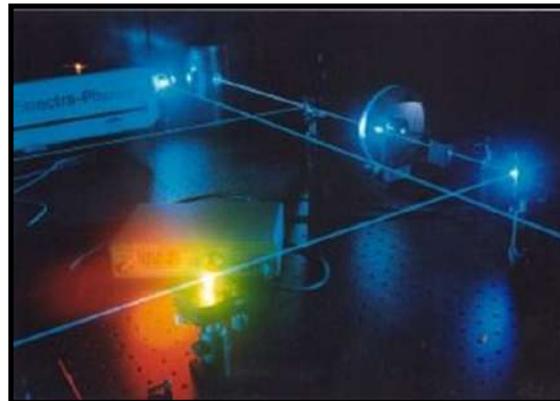
Électron excité \rightarrow (retombe spontanément) \rightarrow émission d'un photon unique, **direction**, **phase et polarisation aléatoires**

Emission stimulée



Règle de Bohr $h\nu = \Delta E$

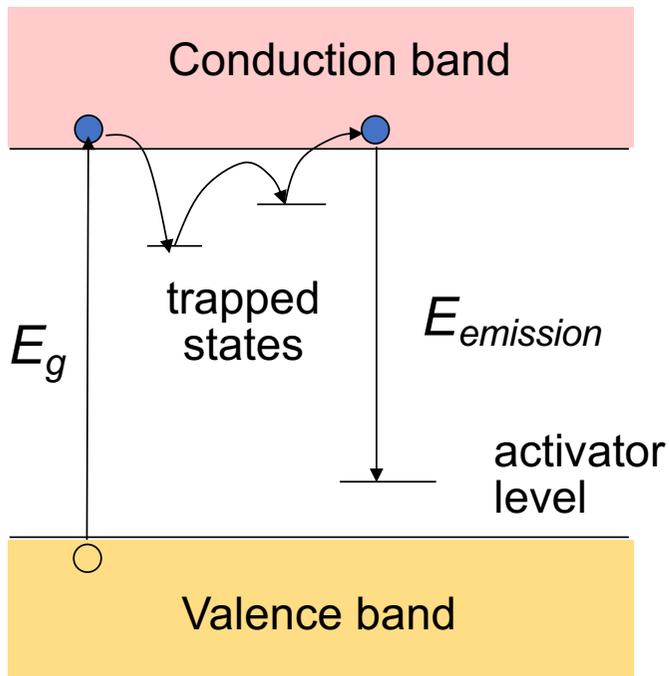
laser



Photon incident \rightarrow (stimule un atome excité) \rightarrow 2 photons identiques \rightarrow **amplification cohérente**

Luminescence

- Luminescence – réémission de lumière par un matériau
- Le matériau absorbe la lumière à une fréquence et la réémet à une autre fréquence (plus basse)
- États piégés (donneur/accepteur) introduits par des impuretés/défauts



- Si le temps de résidence dans l'état piégé est relativement long ($> 10^{-8}$ s)
 - **phosphorescence**
- Pour des temps de résidence courts ($< 10^{-8}$ s)
 - **fluorescence**

• Exemple : Jouets qui brillent dans le noir. Chargez les jouets en les exposant à la lumière. Réémission de la lumière au fil du temps = phosphorescence



Verre incolore



Sans éléments colorants, un verre est incolore

Coloration dans la masse ou en surface



Sommaire

- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - **Les transitions inter-bandes**
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

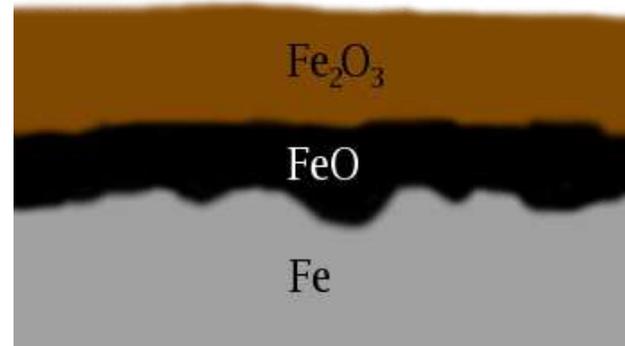
Origine chimique de la couleur

Absorption dépend de

la caractéristique de l'élément colorant (nature chimique, degré d'oxydation, concentration)

de son environnement à l'échelle atomique (nature et nombre de premiers voisin, distorsion de site, intensité du champ cristallin)

⇒ C'est pourquoi le même ion peut avoir des couleurs différentes



fer ferrique Fe^{3+}

fer ferreux Fe^{2+}

fer métallique Fe^0

fer réaction d'oxydo-réduction



Etat oxydé

Fe^{3+}

Etat réduit

Fe^{2+}

Origine chimique de la couleur

Absorption dépend de

la caractéristique de l'élément colorant (nature chimique, degré d'oxydation, concentration)

de son environnement à l'échelle atomique (nature et nombre de premiers voisin, distorsion de site, intensité du champ cristallin)

⇒ C'est pourquoi le même ion peut avoir des couleurs différentes



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



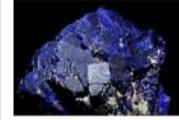
Prussian blue
 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$



iron oxides pigments

Les éléments colorants sont :

- 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+}	

Le tableau périodique est coloré pour indiquer les groupes d'éléments colorants :

- Éléments de transition :** Les éléments du bloc d (de Sc à Zn, et de Y à Cd) sont colorés en orange.
- Terres rares :** Les éléments du bloc f (de La à Lu) sont colorés en violet.
- Autres :** Les éléments du bloc f (de Ac à Lr) sont colorés en vert.

 *Éléments de transition*

⇒ souvent très colorant (sauf Zn)

 *Terres rares*

⇒ souvent peu colorant (nécessite des quantités importantes)

 *Autres*

⇒ souvent très colorant, souvent des cristaux

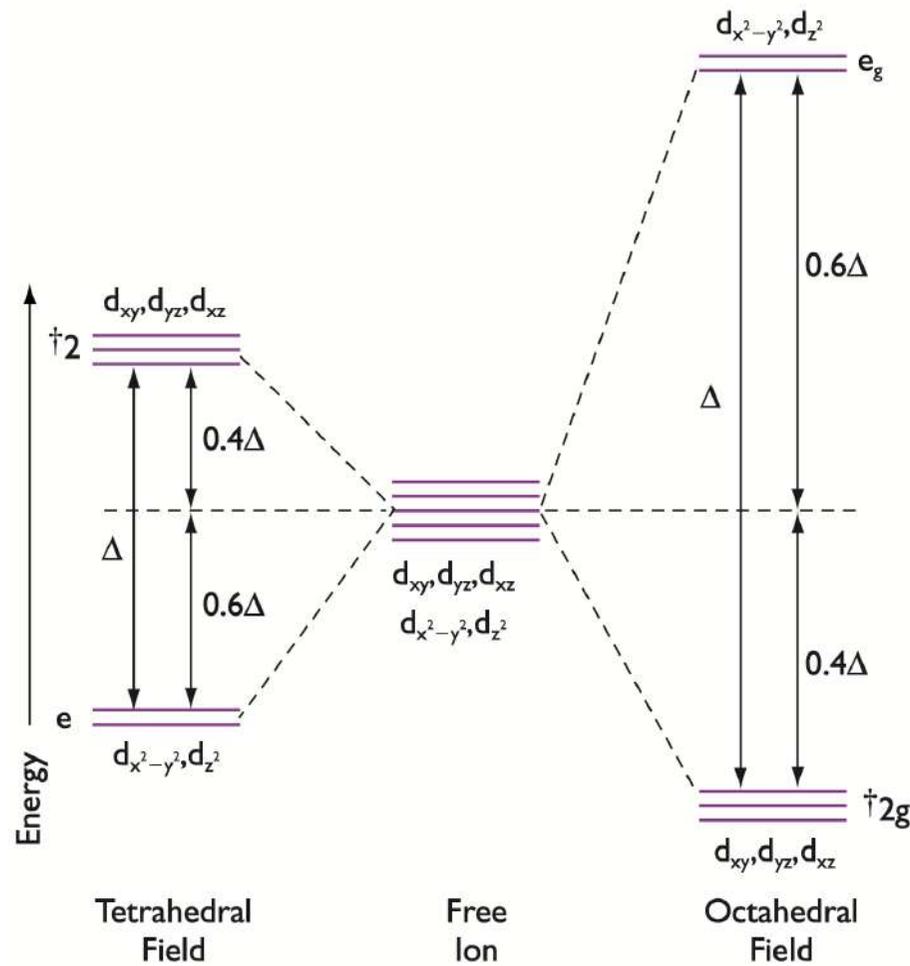
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fortes différences entre éléments *d* et *f*

Sommaire

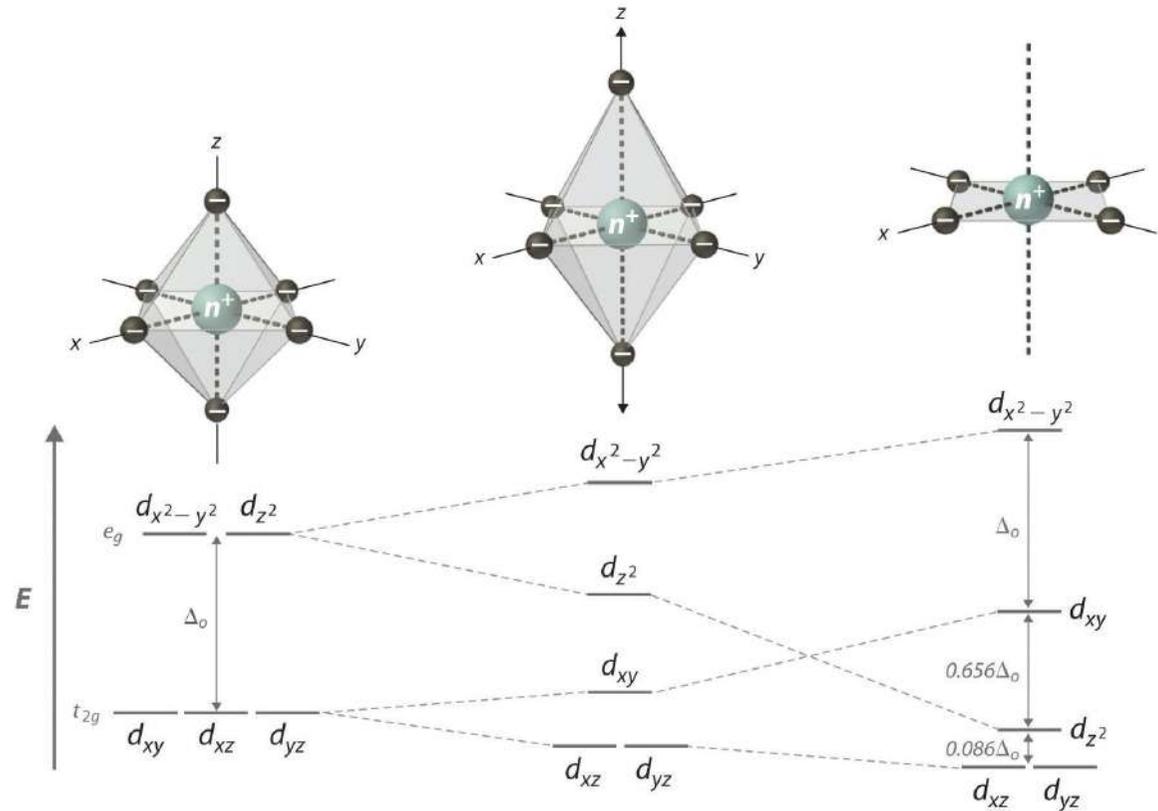
- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - **Théorie du champ cristallin**
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

Théorie du champ cristallin – champ de ligand



$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \Delta_o = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5}$$

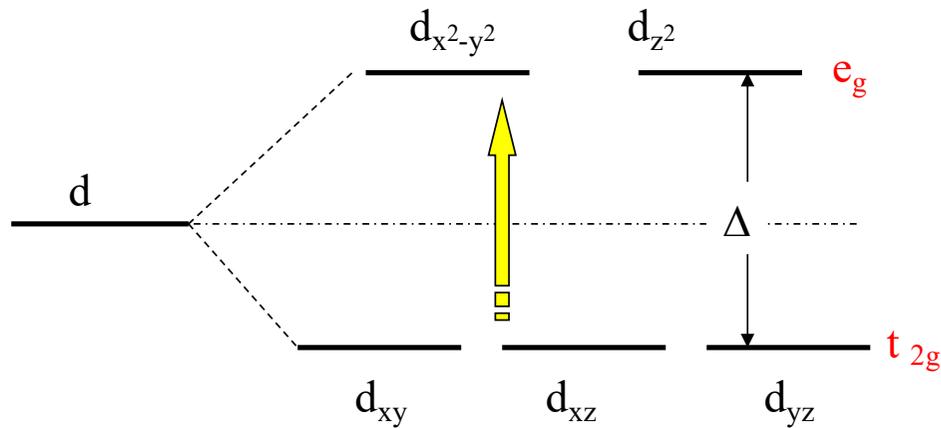
Théorie du champ cristallin – Symétrie du polyèdre



Décomposition des niveaux d'énergie
 Les orbitales ne sont plus doublement ou triplement dégénérées

Théorie du champ cristallin

La couleur des ions de transition est due à des transitions d-d
des orbitales t_{2g} vers les orbitales e_g



$$h\nu = \Delta$$

$$\Delta \approx \begin{cases} 8.000 \text{ à } 24.000 \text{ cm}^{-1} \\ 1 \text{ à } 3 \text{ eV} \end{cases} = \text{visible}$$

différence d'énergie Δ correspond à l'énergie d'un photon visible

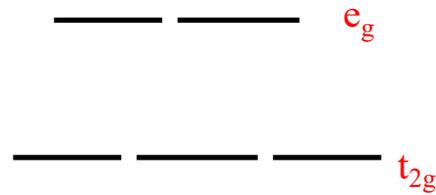


Théorie du champ cristallin

Δ dépend du degré d'oxydation

Ti^{4+} configuration $3d^0$

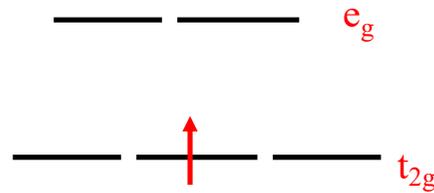
pas d'électron d - pas de coloration



Ti^{3+} configuration $3d^1$

transition $t_{2g} - e_g$

$$h\nu = \Delta \approx 20.300 \text{ cm}^{-1}$$



absorption dans le jaune

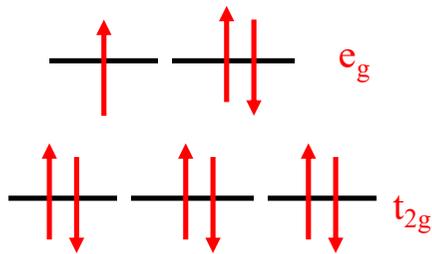
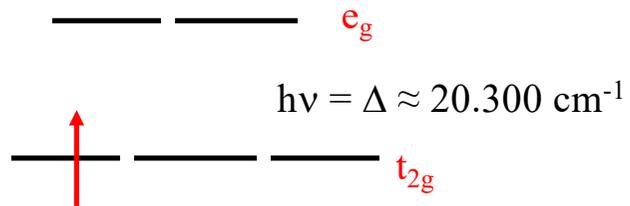


couleur violette

Théorie du champ cristallin

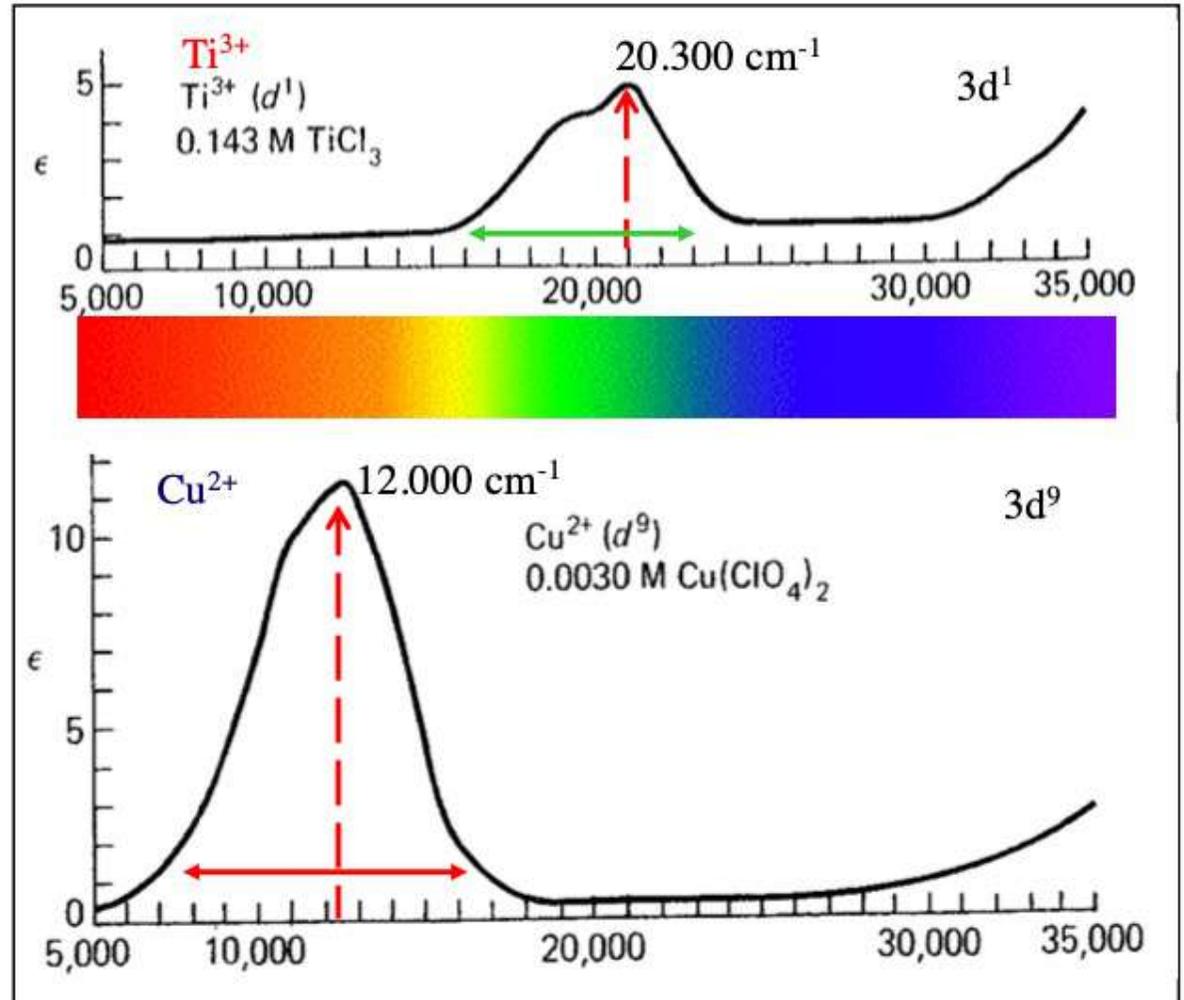
Couleur des ions

Ti³⁺ et Cu²⁺



1 seule transition $t_{2g} \longrightarrow e_g$

$$h\nu = \Delta$$



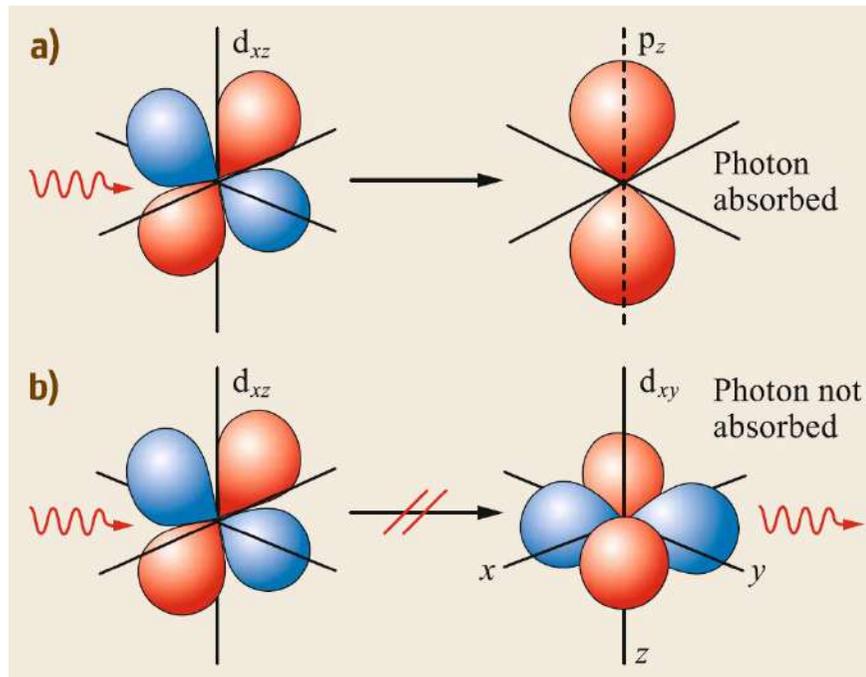
Théorie du champ cristallin – Règles de Laporte et de spin

Les règles de Laporte et de spin : les transitions peuvent se produire seulement entre états de parité opposée ($\Delta l = \pm 1$) et pour un spin non modifié ($\Delta S = 0$)

⇒ dans un champ octaédrique de ligands, les transitions électroniques $d \rightarrow p$, $s \rightarrow p$ etc sont permises mais pas $d \rightarrow d$, $s \rightarrow d$ etc

⇒ pendant la transition le spin total de l'ion ne doit pas changer

Laporte-allowed



Laporte-forbidden

La règle de Laporte n'est rigoureusement valable que pour des complexes centrosymétriques. Du fait de l'agitation thermique (vibrations) la symétrie varie rapidement dans le temps (phénomène de relaxation) ce qui a pour conséquence une probabilité de transition non nulle ⇒ couplage vibronique

Intensité et largeur des bandes

Coefficient d'extinction molaire

Intensities of spectroscopic bands in 3d complexes	
Band type	$\epsilon_{\max} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.
Spin-forbidden	<1
Laporte-forbidden d-d	20-100
Laporte-allowed	ca. 500
Symmetry-allowed (e.g. CT)	1000 – 50 000

Loi de Beert-Lambert :

$$A = \epsilon.l.C$$

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

l = épaisseur

C = concentration des atomes absorbants

Largeur des bandes :

- couplages vibroniques
- couplage spin-orbite
- effet Jahn-Teller

Sommaire

- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - **Diagramme Tanabe Sugano**
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

Diagrammes de Tanabe-Sugano

Le diagramme de Tanabe-Sugano montre l'énergie des états électroniques (E/B) en fonction de la force du champ du ligand (Δ/B)

Chaque courbe sur le diagramme correspond à un état électronique possible

Terme spectroscopique $^{2S+1}L_J$

$2S+1$ multiplicité de spin (nombre de niveaux de spin possibles)

L moment orbital total (lettres : S, P, D, F, G...)

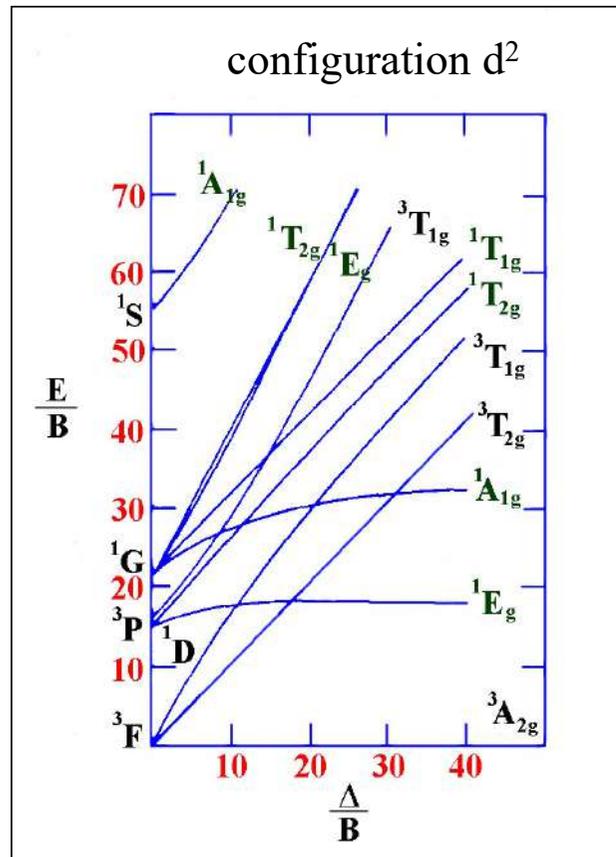
J couplage spin-orbite total

A, T, E, etc. : symétrie du niveau dans le champ cristallin (octaédrique/tétraédrique)

A = non dégénéré

E = doublement dégénéré

T = triplement dégénéré



Il aide à prédire :

- quelles couleurs vont être absorbées (quels états existent)
- nombre et position des bandes
- comment l'absorption change lorsque les ligands changent

Paramètre de Racah B

La normalisation rend les diagrammes universels : un diagramme peut décrire de nombreux ions avec la même configuration d'électrons par simple redimensionnement avec leur valeur B spécifique

B : paramètre de Racah

B = force de la répulsion électronique dans les orbitales *d* (spécifique pour un ion donné)

Variation de B en cm^{-1} en fonction du nombre d'oxydation

Charge	Ion métallique							
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	560	579	710	720	805	789	1025	-
+1	681	660	790	872	870	879	1038	1218
+2	718	766	830	960	1058	971	1041	1239
+3	-	861	918	1140	-	1100	-	-
+4	-	-	1039	-	-	-	-	-

Effet néphélauxitique

Le paramètre B est caractéristique de la **répulsion interélectronique**.

Dans un complexe, la répulsion interélectronique est plus faible que dans l'ion libre et les valeurs expérimentales de B sont plus petites, ce qui suggère que les électrons d ou f sont plus éloignés les uns des autres que dans l'ion libre. Cette "dilatation" des orbitales d ou f est appelée **effet néphélauxétique** (du grec: nuage et expansion).

Il est admis que la raison majeure pour la diminution de B est l'augmentation de la **covalence** de la liaison métal-ligand : les électrons d ou f n'ont plus un caractère purement métallique mais sont, jusqu'à un certain point, délocalisés sur les ligands.

Cette délocalisation augmente la séparation moyenne entre les électrons d ou f

Paramètre néphélauxitique :
$$\beta = \frac{B \text{ dans complexe}}{B \text{ dans ion libre}}$$

$100(1 - \beta) \sim$ % covalence de la liaison metal-ligand

Plus β est grand (proche de 1), plus la liaison métal-ligand est ionique

Plus ce paramètre est petit, plus la liaison métal-ligand est covalente

Ions d : $0.3 < \beta < 1.0$

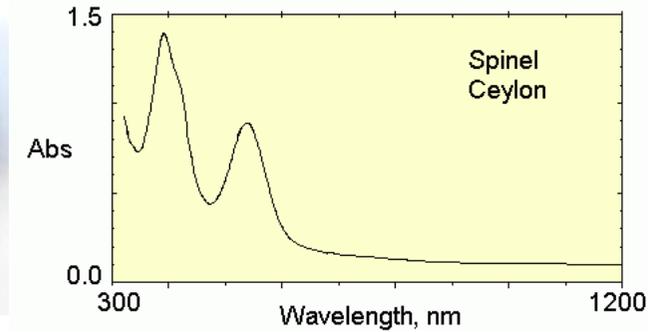
Ions f : $0.85 < \beta < 1.0$

Quelques exemples cristallins

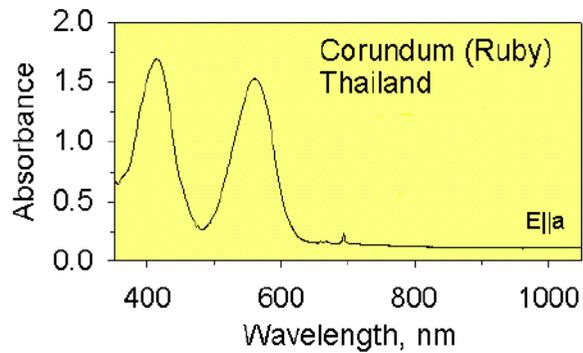
Différents minéraux avec différentes compositions chimiques, le même métal de transition et différentes couleurs

... bande d'absorption Cr^{3+} dans un site octaédrique

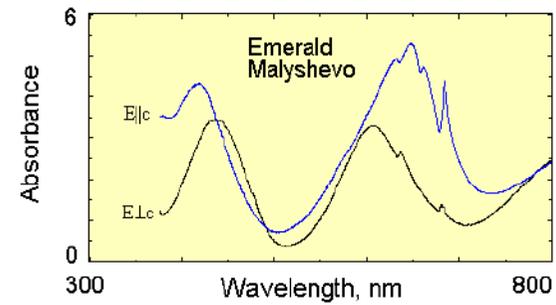
Chromospinelle
 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr}^{3+})_2\text{O}_4$



Rubis
 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$

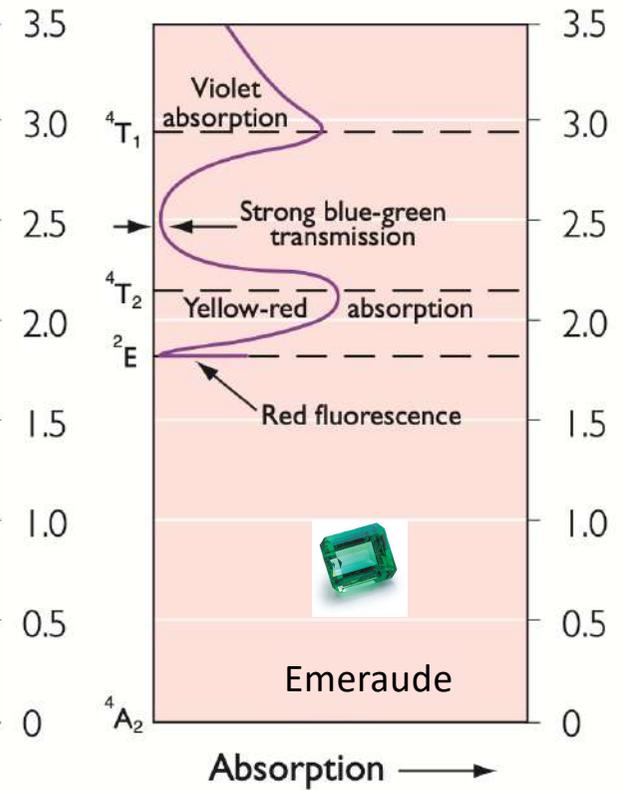
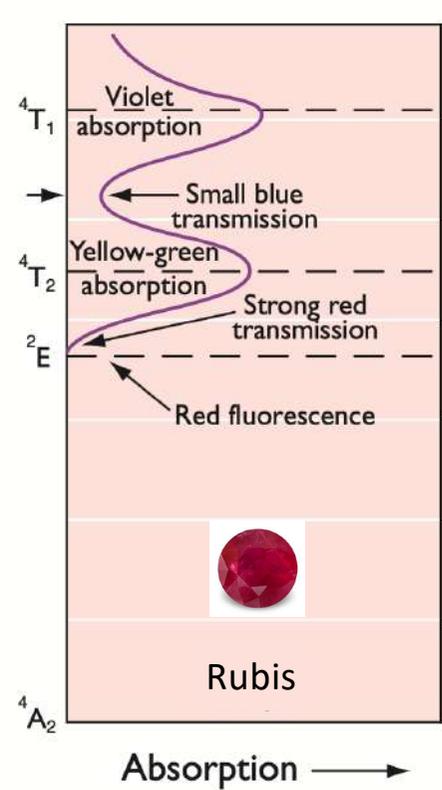
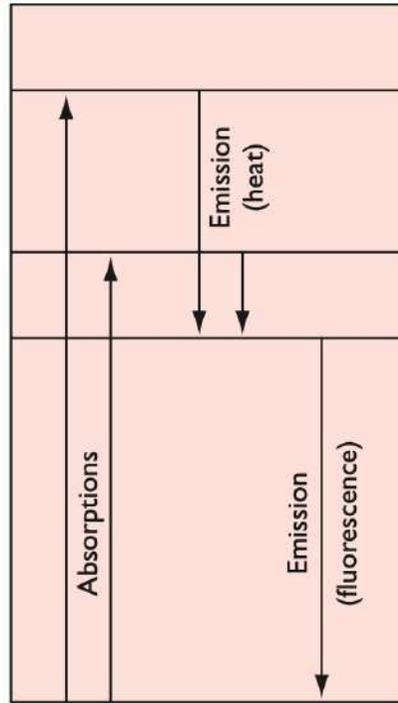
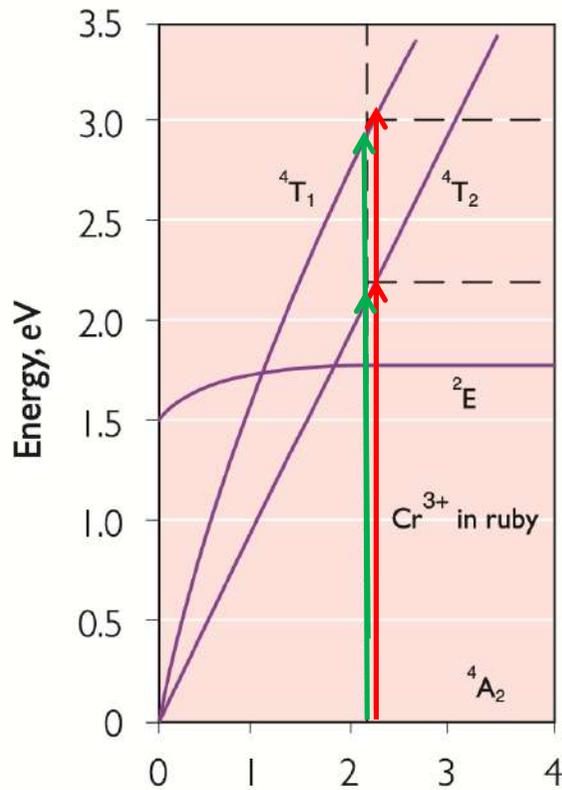


Emeraude
 $\text{Be}_3(\text{Al}, \text{Cr})_2(\text{SiO}_3)_6$



Quelques exemples cristallins

Cr³⁺ : 3d³ en position octaédrique
 ${}^4F \rightarrow {}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$



Ligand field, eV
 Ecart entre t_{2g} et e_g (champ de ligand \neq):
 rubis = 2,23 eV \neq émeraude = 2,05 eV

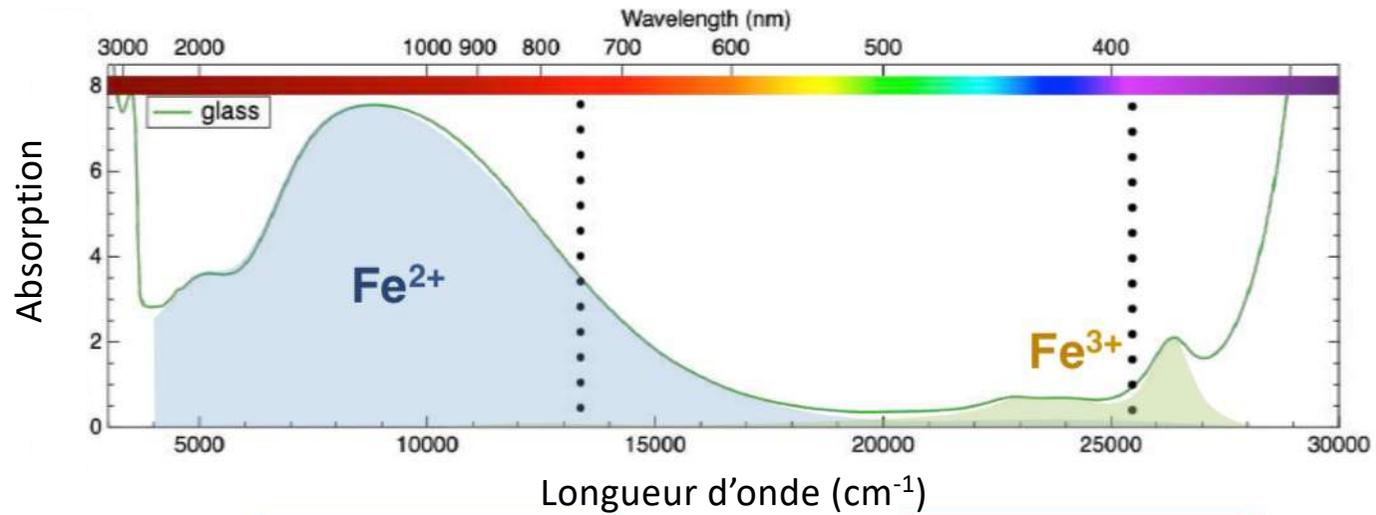
Champ cristallin plus faible dans l'émeraude
 Distances Cr-O plus grandes?

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \Delta_o = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5}$$

Les éléments de transition

Ion	Coordination	Absorption band λ (nm)	Transition
Cu ²⁺	octahedral	780	${}^2E_g(D) - {}^2E_g(D)$
Ni ²⁺	octahedral	450	${}^3E_g(F) - {}^3E_g(F)$
		930	${}^3E_g(F) - {}^3E_g(F)$
	tetrahedral	1800	${}^3E_g(F) - {}^3E_g(F)$
		560	${}^3E_g(F) - {}^3E_g(F)$
		630	${}^3E_g(F) - {}^3E_g(F)$
Co ²⁺	tetrahedral	1200	${}^3E_g(F) - {}^3E_g(F)$
		530	${}^4E_g(F) - {}^4E_g(F)$
		590	${}^4E_g(F) - {}^4E_g(F)$
		645	${}^4E_g(F) - {}^4E_g(F)$
Fe ²⁺	octahedral	1050	${}^5E_g - {}^5E_g$
Fe ³⁺	tetrahedral	435	
		420	
		380	
Mn ³⁺	octahedral	490	${}^5E_g(D) - {}^5E_g(D)$
Cr ³⁺	octahedral	450	${}^4E_g(F) - {}^4E_g(F)$
		650	${}^4E_g(F) - {}^4E_g(F)$

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



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



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

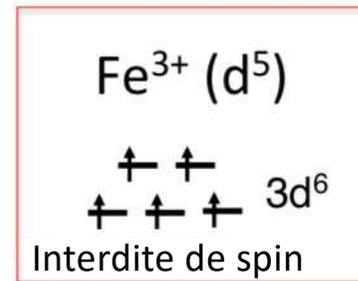
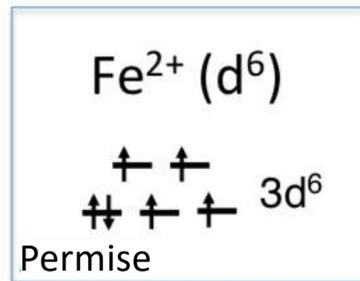
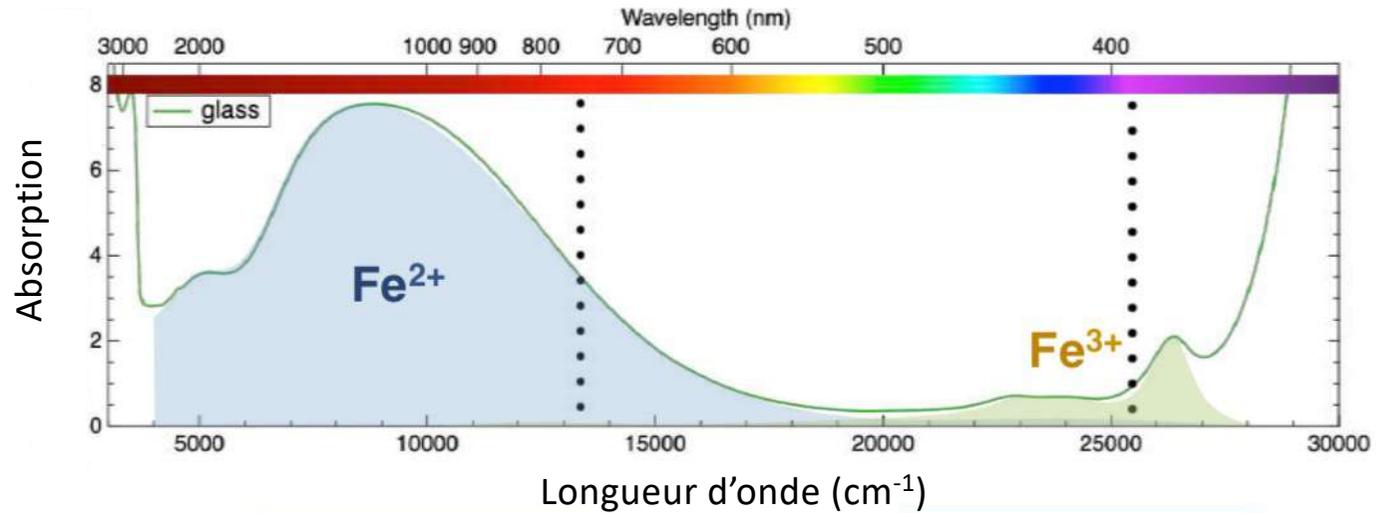


La combinaison d'ions ferreux
et ferriques produit une
couleur verte



Agent colorant : 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)



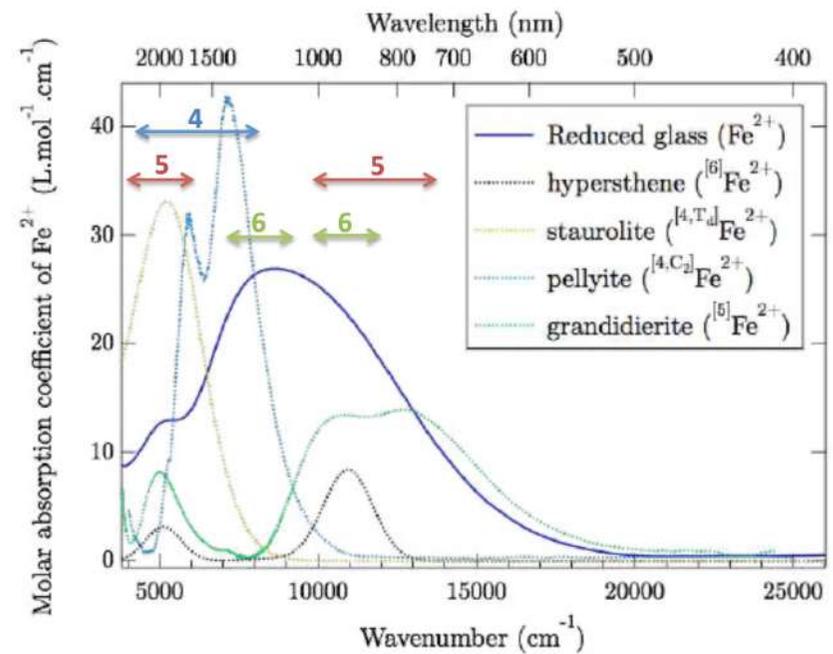
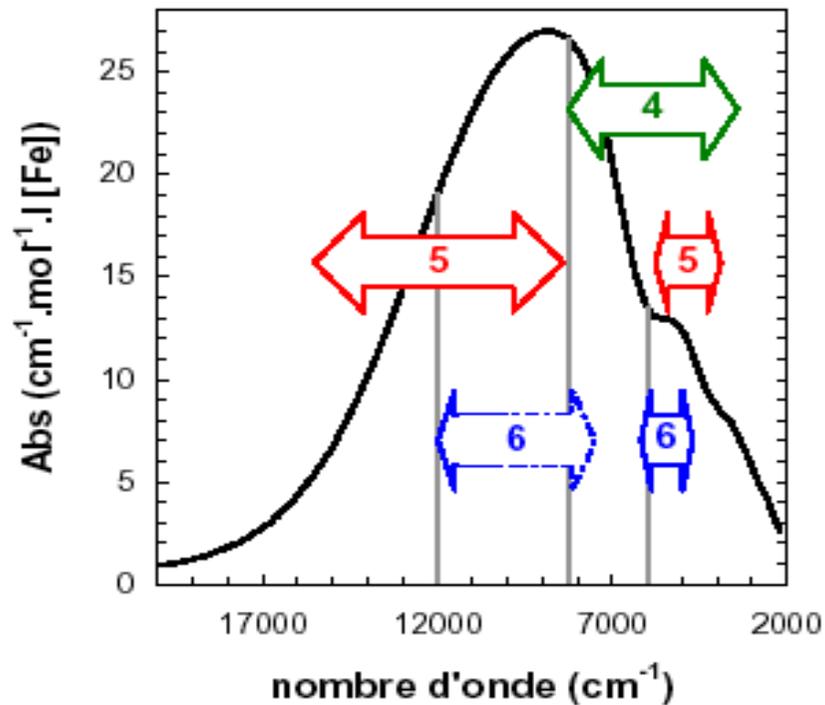
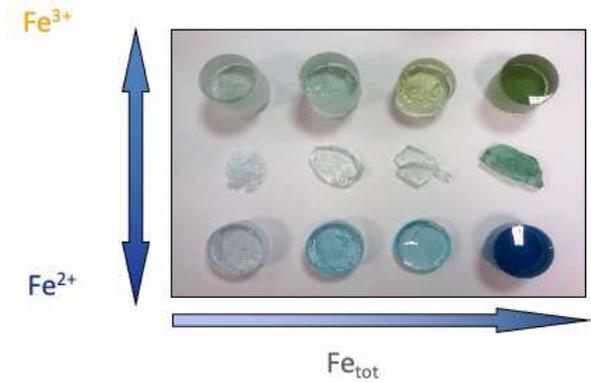
Coefficient d'extinction molaire

Intensities of spectroscopic bands in 3d complexes	
Band type	$\epsilon_{\text{max}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Spin-forbidden	<1
Laporte-forbidden d-d	20-100
Laporte-allowed	ca. 500
Symmetry-allowed (e.g. CT)	1000 – 50 000

Transitions interdites de spin: différences de pouvoir colorant entre Fe^{2+} et Fe^{3+}

Bande Fe²⁺ est complexe

- Fe²⁺ considéré comme un modificateur de réseau (Fe³⁺ formateur)
- la composition du verre joue un rôle important sur la coordinence de Fe²⁺

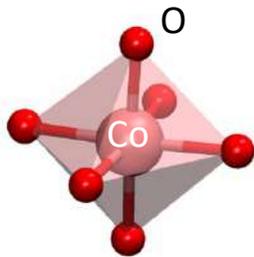


Coefficient d'extinction molaire

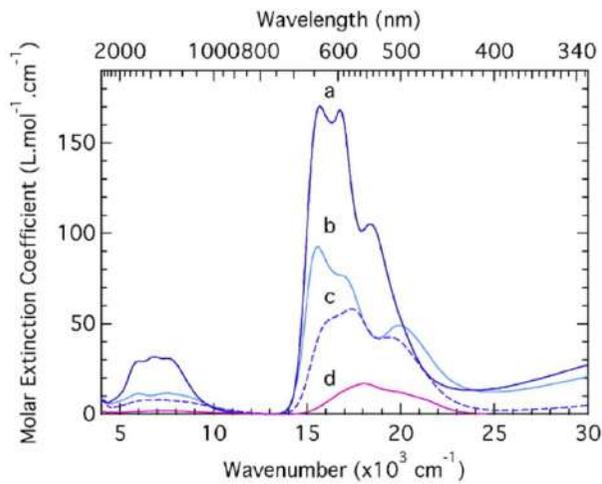
Ion	Color	CN	Main transition(s) in visible	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
$\text{Fe}^{3+}\text{-O}$	CT Yellow			210	≈ 2500
$\text{Fe}^{2+}\text{-O}$	CT			250	≈ 5000
$\text{Fe}^{3+}\text{-S}$	CT Yellow to brown			410	≈ 9000
Cu^+		Colorless			
Cu^{2+}	d^9 Sky blue	O_h	${}^2E_g(D) \rightarrow {}^2T_{2g}(D)$ Tetragonal distorted	≈ 800	≈ 25
Co^{2+}	d^7 Deep blue	T_d	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ Split triplet	650 600 540	$\approx 180\text{--}200$
Mn^{3+}	d^4 Deep purple	O_h	${}^5E_g(D) \rightarrow {}^5T_{2g}(D)$ Tetragonal distortion	480	≈ 135
Mn^{2+}	d^5 Light purple	T_d	${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1(D)/{}^4E(D)$	420	≈ 0.3
Fe^{2+}	d^6 Light blue	O_h	${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^5E_g(D)$ Tetragonal distorted	1050	$\approx 30\text{--}54$
Fe^{3+}	d^5 Yellow	T_d/O_h	${}^5E(D) \rightarrow {}^5T_2(D)$ ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$, ${}^4T_2, {}^4A_1/{}^4E$	2000 380, 435, 555	$\approx 3\text{--}5$
Ni^{2+}	d^8 Brown	Mix T_d/O_h	(See Fig. 9.32(4))	Several bands 400 to 600	ca. 50
Cr^{6+} [9.40]	d^0 Yellow	CT		≈ 265 360	n.d. ≈ 2000
Cr^{3+}	d^3 Green	O_h	${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}/{}^2T_{1g}/{}^2E_g(F)$	292–330 445–454 635–686	n.d. 10 8–15
Cr^{2+}	d^4 Blue	O_h ^a [9.40] JT:	${}^5E_g(D) \rightarrow {}^5T_{2g}(D)$ ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g/{}^5A_{1g}/{}^5B_{2g}$	577 590	≈ 25 ≈ 50
V^{5+} [9.41–44]	d^0 Colorless	CT		265 + 315	Thousands
V^{4+}	d^1 Green	O_h -JT (VO^{2+})	${}^2T_1 \rightarrow {}^2A_1$ ${}^2T_1 \rightarrow {}^2E$ ${}^2T_1 \rightarrow {}^2T_1/{}^2T_2$	≈ 425 ≈ 620 ≈ 1050	≈ 3.7 ≈ 3.1 ≈ 7.5
V^{3+}	d^2 Green		${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$	450 695	≈ 5.6 ≈ 3.6

Influence de l'environnement

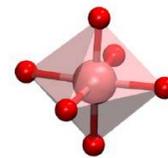
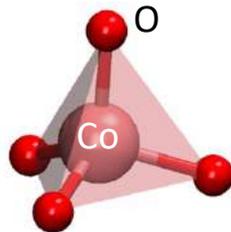
Environnement = nombre de premiers voisins oxygènes autour de l'élément colorant



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

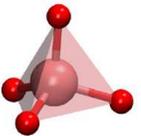


%mol	10	20	22	23	25	
Li_2O		-	-	-	-	
Na_2O		-	-	-	-	
K_2O						



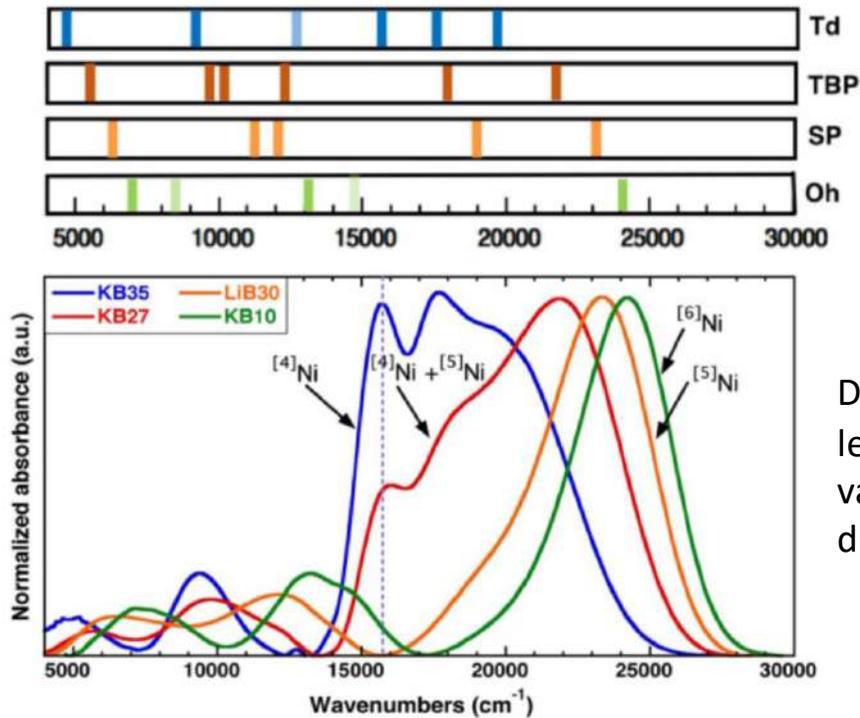
Co with 6 O
neighbours
 $[\text{Co}]_6$

Co with 4 O
neighbours
 $[\text{Co}]_4$



Influence de l'environnement

Ni²⁺ ions : haute sensibilité à la matrice de verre, à la nature et à la teneur en oxydes alcalins



Deux ou plusieurs sites :
les proportions respectives
varient avec la composition
du verre

30%K₂O



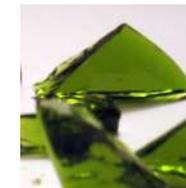
[4]Ni

20%K₂O



[5]Ni et
[4]Ni

10%K₂O

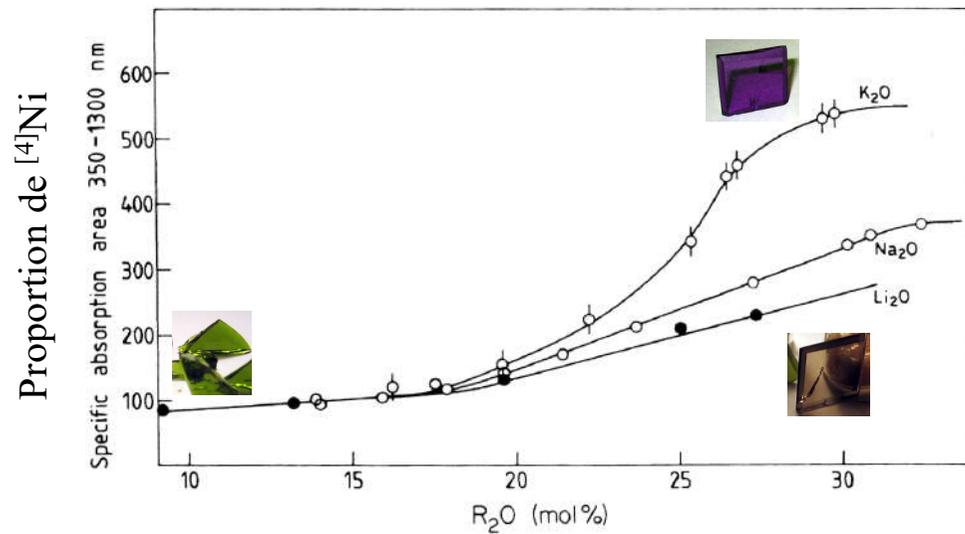


[6]Ni

Variation de l'absorption de Ni²⁺ dans les verres borates alcalins

Quantification de la teneur en $[^4]\text{Ni}^{2+}$

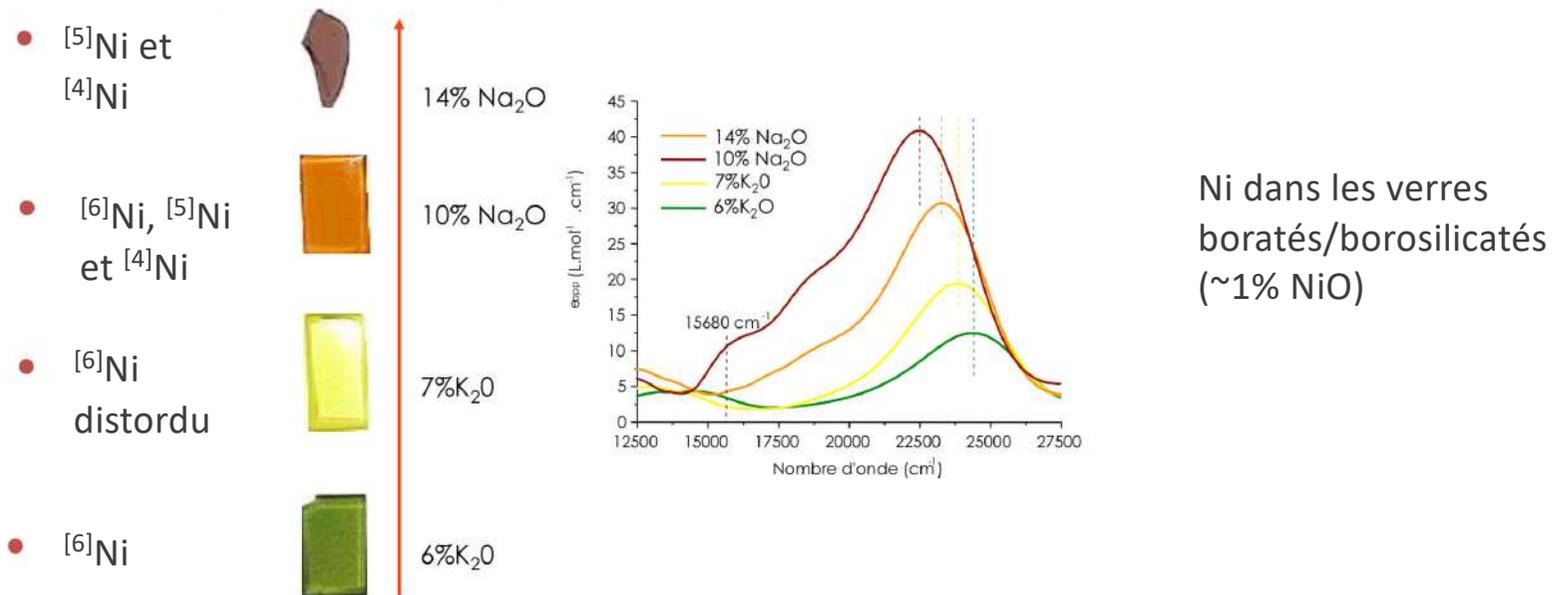
Sites tétraédriques à haute teneur en alcalin et pour les alcalins à faible intensité de champ



$[^4]\text{Ni} \Rightarrow$ faible force de champ des cations alcalins

Influence de l'environnement et de la matrice vitreuse

Ni^{2+} ions : haute sensibilité à la matrice de verre, à la nature et à la teneur en oxydes alcalins

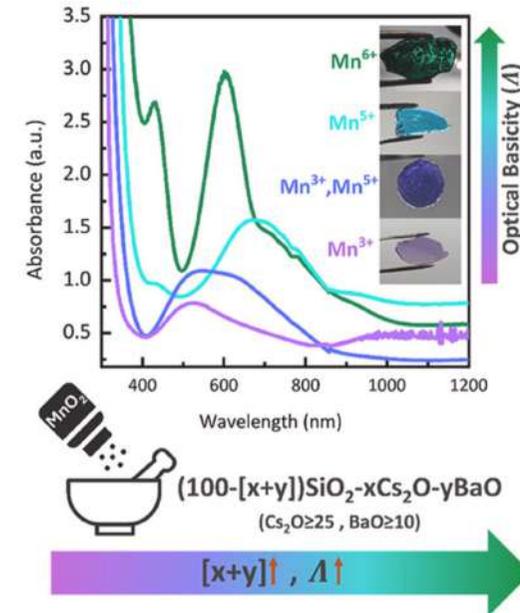
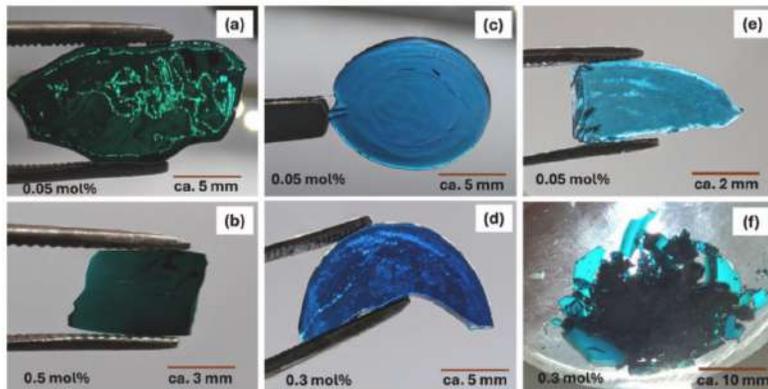


La variation de la teneur en oxyde alcalin entraîne des changements de couleur significatifs

Effet de la matrice : basicité optique

Compositions nominales du verre et niveaux de dopant en % molaire, et propriétés sélectionnées telles que la basicité optique (Λ) et la couleur, en utilisant des valeurs de basicité $\Lambda(\text{Cs}_2\text{O}) = 1,52$, $\Lambda(\text{BaO}_2) = 1,33$, et $\Lambda(\text{SiO}_2) = 0,48$

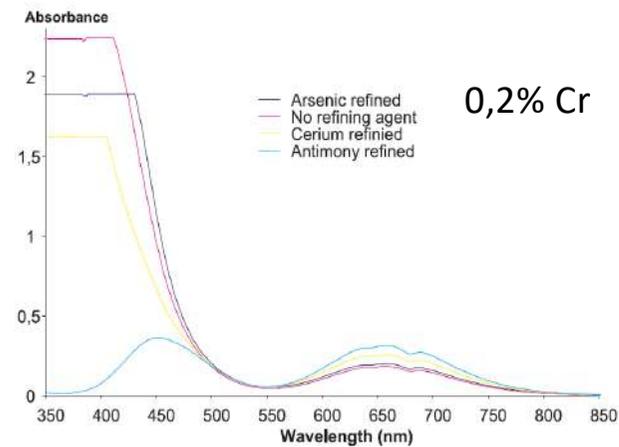
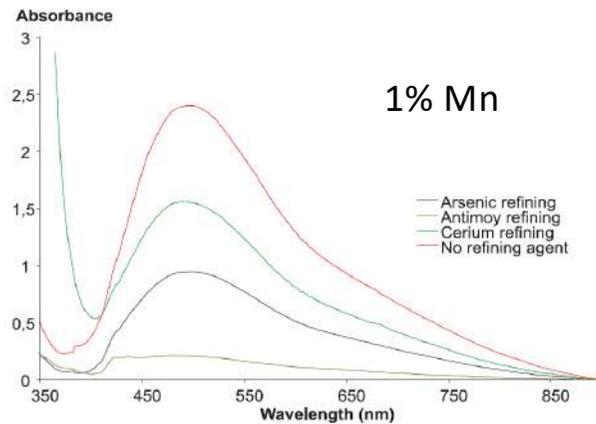
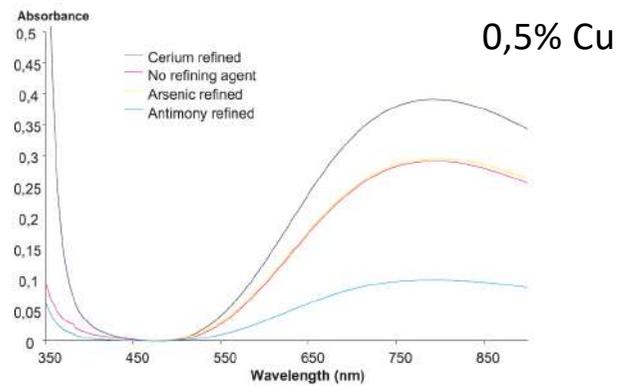
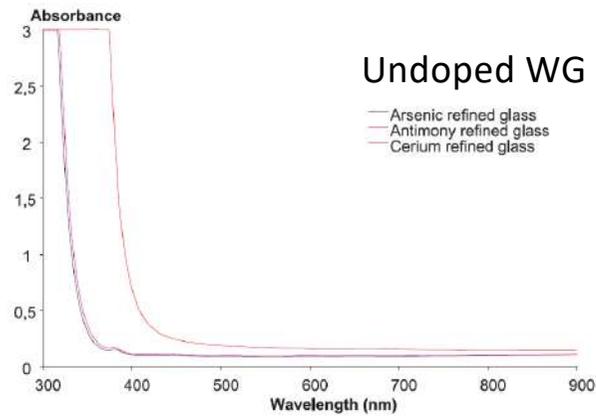
Name	SiO ₂	Cs ₂ O	BaO	Dopant (MnO ₂)	Λ	Color
Mn-CBS72	61	25	14	0.05–0.5	0.715	purple
Mn-CBS76	56	32.5	11.5	0.05–0.5	0.759	bluish purple
Mn-CBS81	50	40	10	0.05–0.5	0.814	green/blue/turquoise



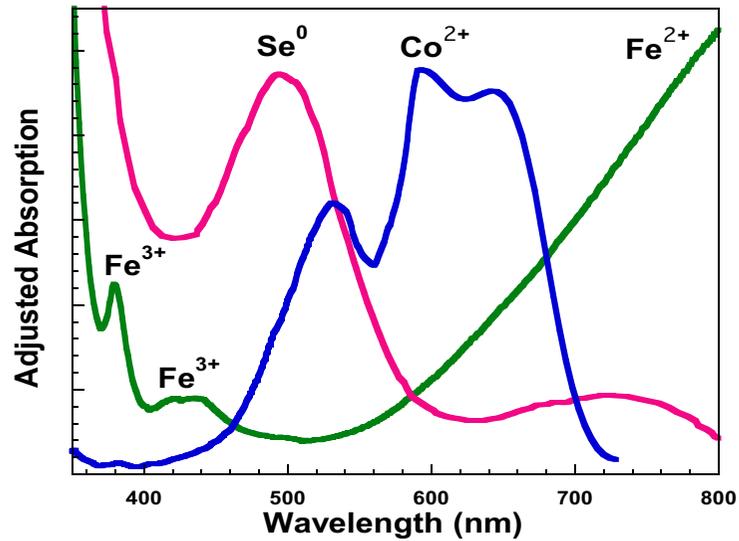
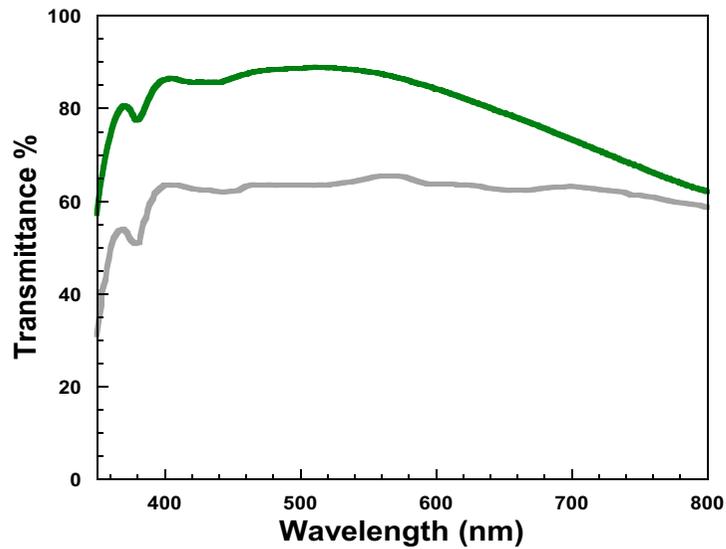
Couleur et redox

Interactions multi-éléments

Effet de l'agent affinant sur la coloration du verre



Ajustement de l'absorption lumineuse



Il a été constaté que pour 1000ppm de Fe avec 10% de Fe²⁺ puis 12ppm de Se et 2ppm de Co, cela donnera des spectres presque plats donc la sensation de blanc

Sommaire

- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - **Les transferts de charge**
 - Les nanoparticules
 - Les processus physiques

Transfert de charge

Ce type de coloration est en relation avec les orbitales moléculaires. Un électron, charge négative, passe d'un atome à un autre.

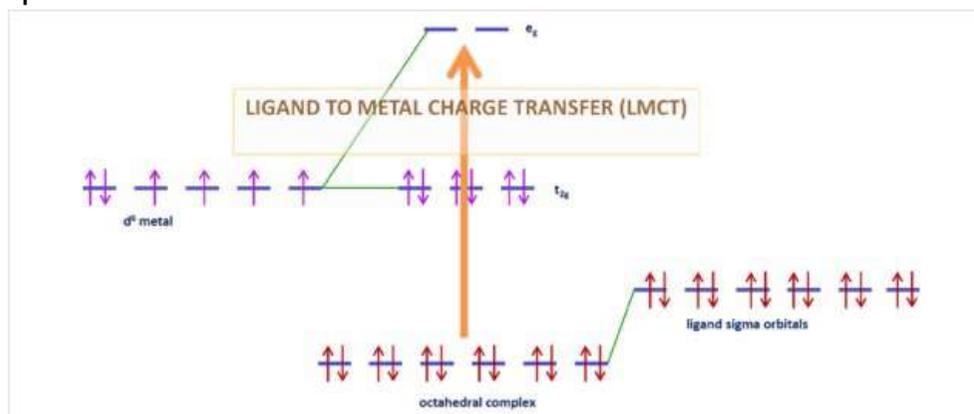
Il existe trois types de transferts de charges :

- transfert de charge ligand-ion métallique
- transfert de charge d'intervalence c'est à dire ion métallique-oxygène-ion métallique
- transfert de charge par délocalisation d'électrons n'impliquant pas d'ions métalliques

Coefficient d'extinction molaire

Intensities of spectroscopic bands in 3d complexes

<u>Band type</u>	<u>$\epsilon_{\max} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$</u>
Spin-forbidden	<1
Laporte-forbidden d-d	20-100
Laporte-allowed	ca. 500
Symmetry-allowed (e.g. CT)	1000 – 50 000

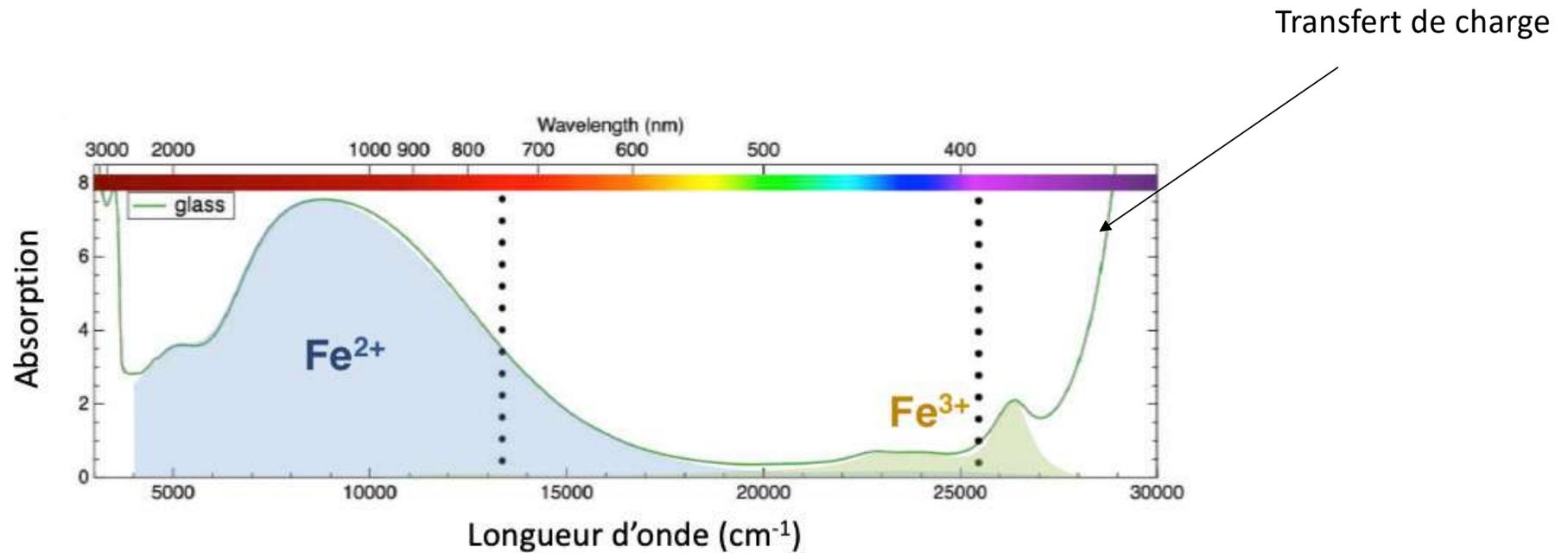


Transfert de charge oxygène-ion métallique

- oxygène-ion métallique
(ex : $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$, $\text{Cr}^{6+}\text{-O}$, $\text{V}^{5+}\text{-O}$, $\text{V}^{4+}\text{-O}$...)

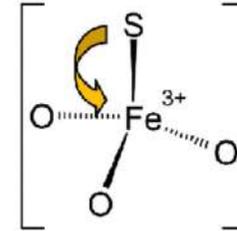
Absorption dans ultraviolet ou bleu

Groupements vanadates, chromate, ... \Rightarrow couleur orange-rouge.

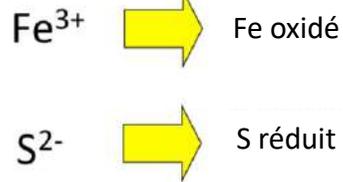


Transfert de charge $S^{2-}-Fe^{3+}$

Couleurs jaune à orange et brun
échantillons fondus réduits contenant du soufre \Leftrightarrow complexe $[Fe^{3+}O_3S]$

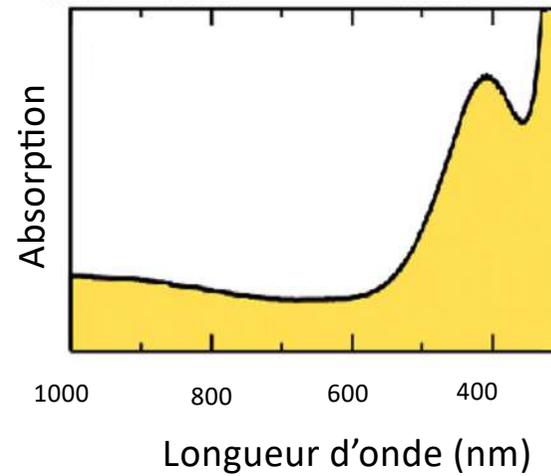


Absorption à 410 nm



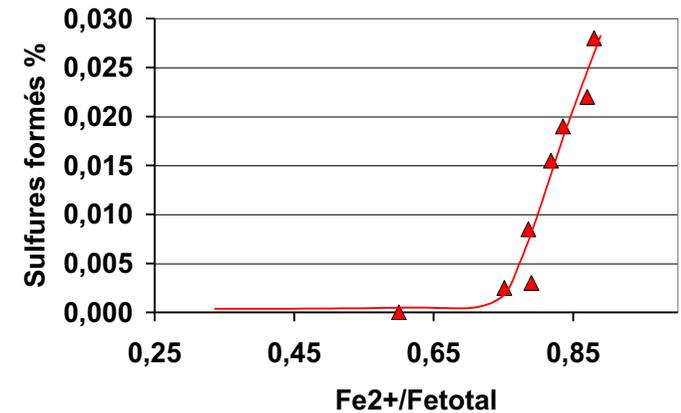
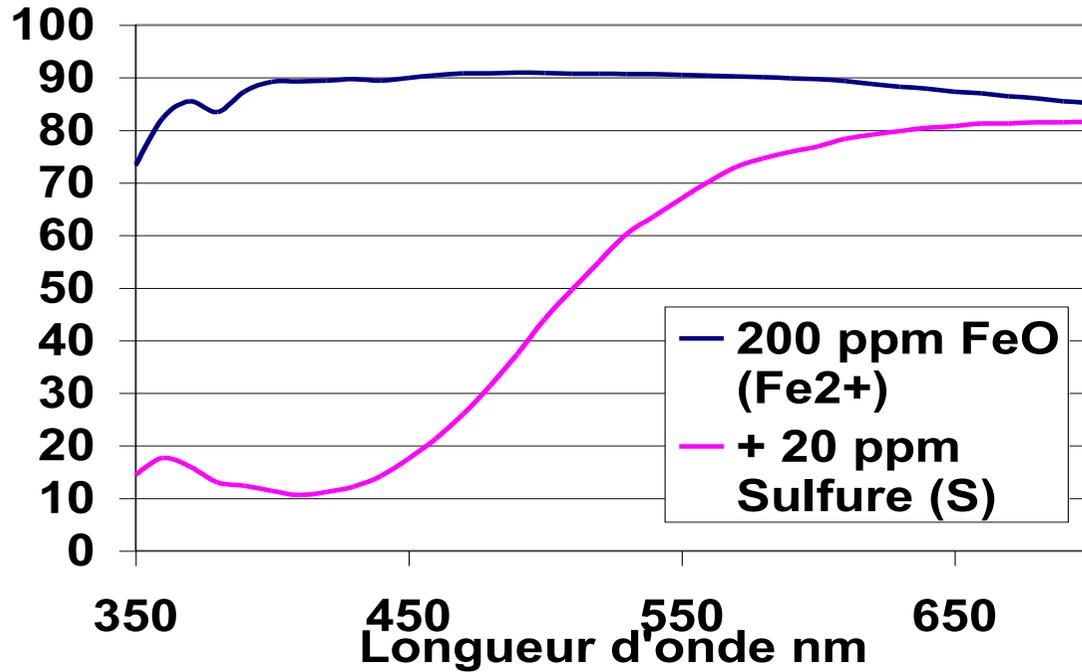
Très peu de S est nécessaire

Équilibre fin possible uniquement parce que très peu de S sont nécessaires



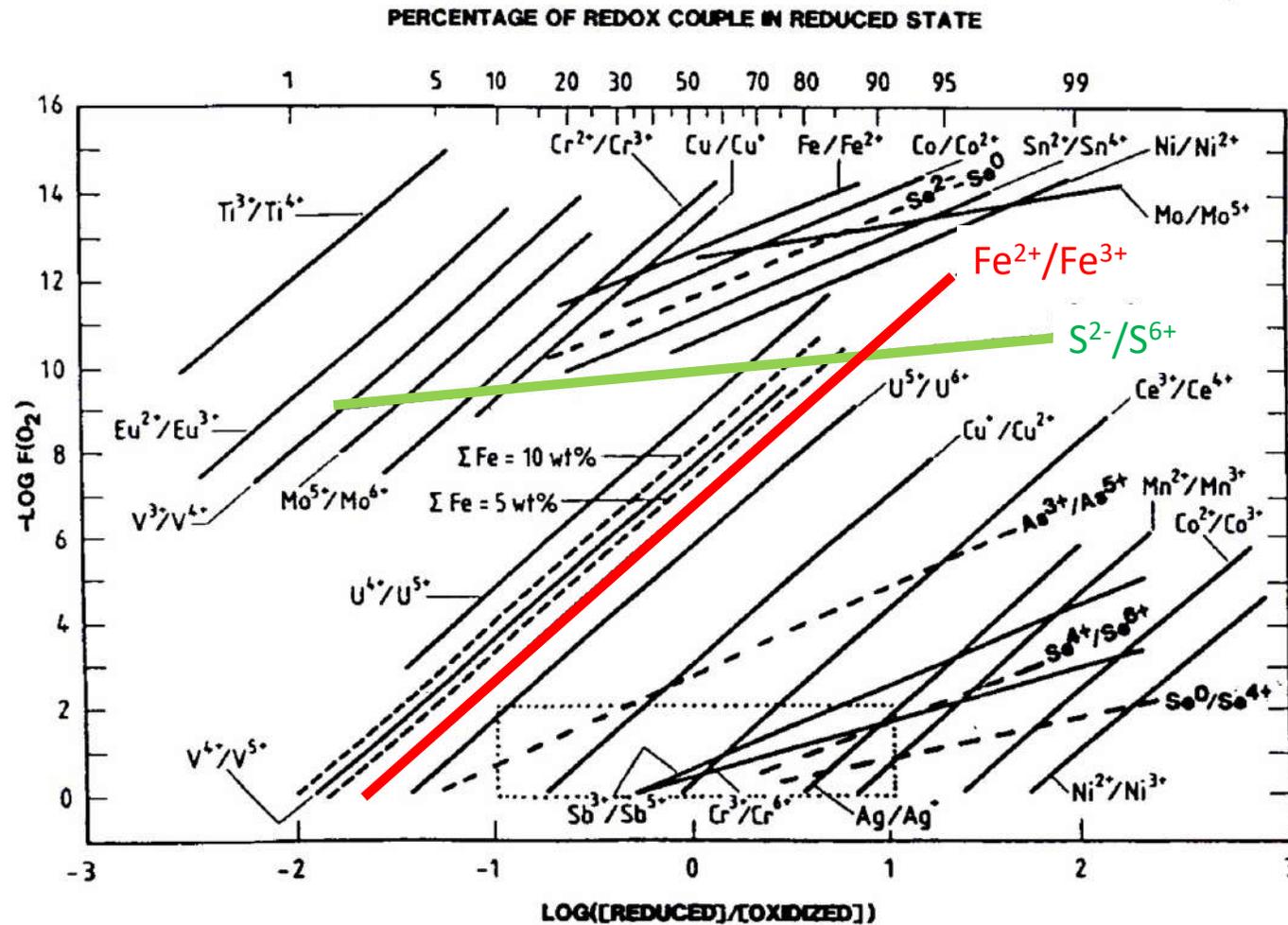
Ambre natrelle (résine d'arbre)

Transfert de charge $S^{2-}-Fe^{3+}$



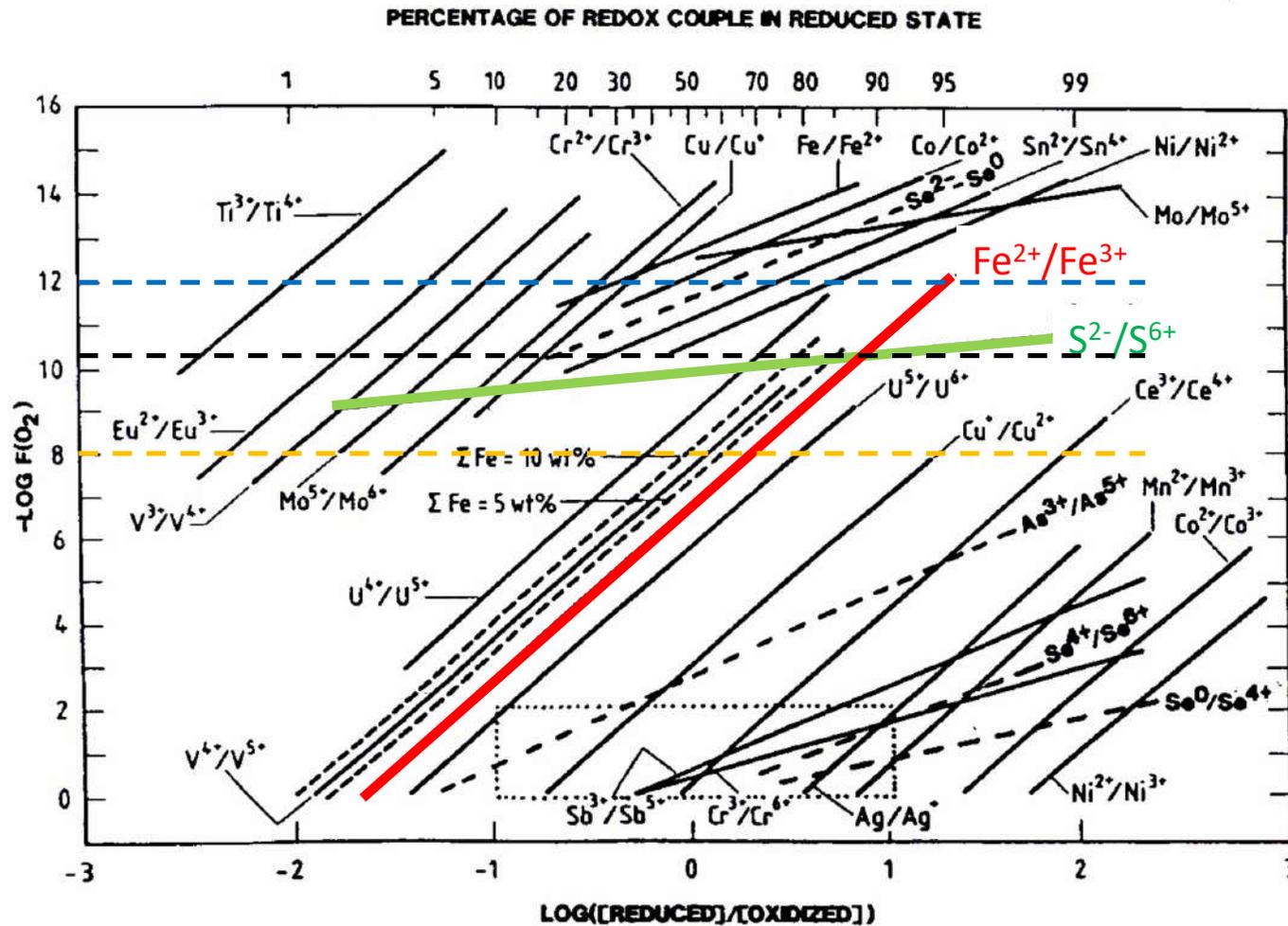
Verre approprié pour protéger les produits sensibles en absorbant dans la région UV

Contrôle du transfert de charge S^{2-} - Fe^{3+}



Importance de l'atmosphère
lors de la fusion

Contrôle du transfert de charge S^{2-} - Fe^{3+}



Importance de l'atmosphère lors de la fusion

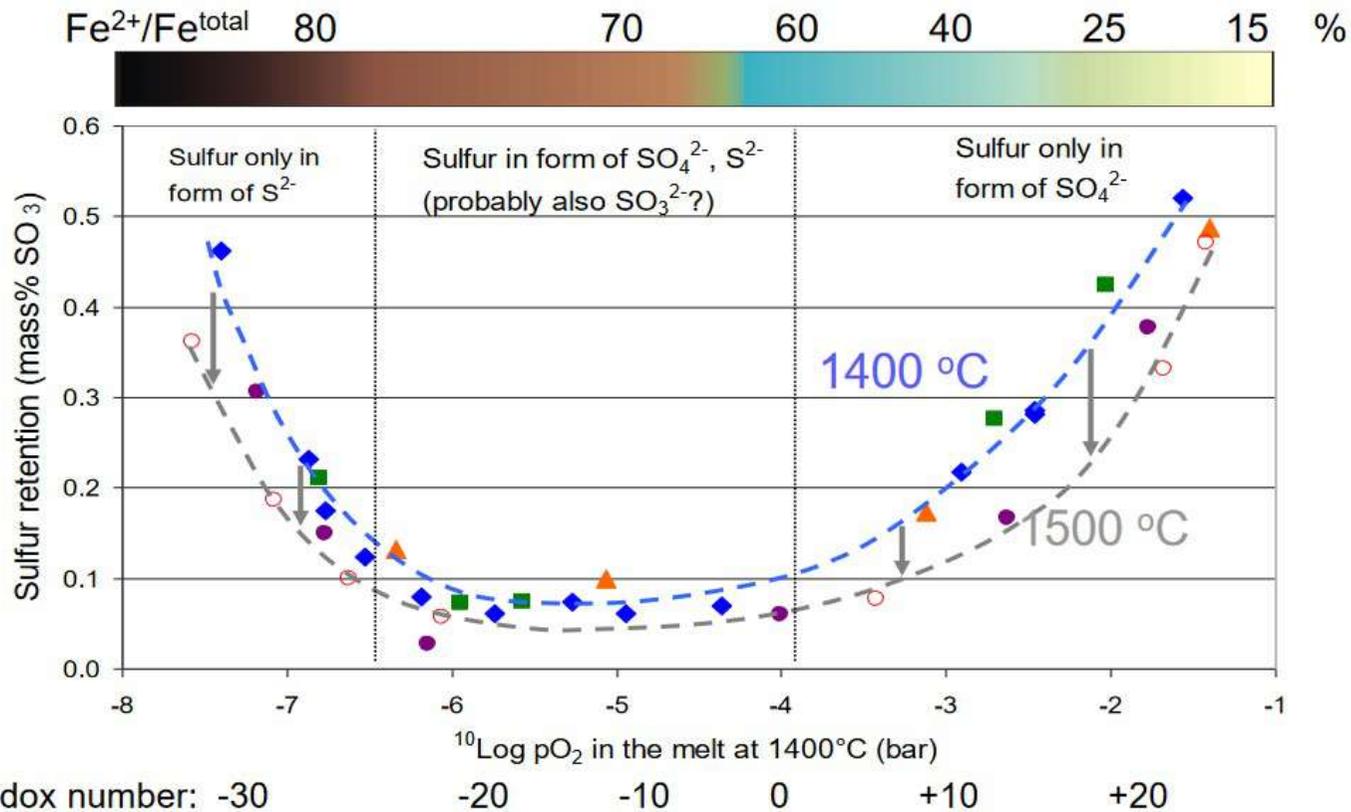
Ajustement du redox :

trop réduit : déficit en Fe^{3+}

pas assez réduit : déficit en S^{2-}

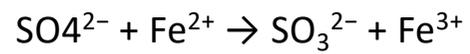
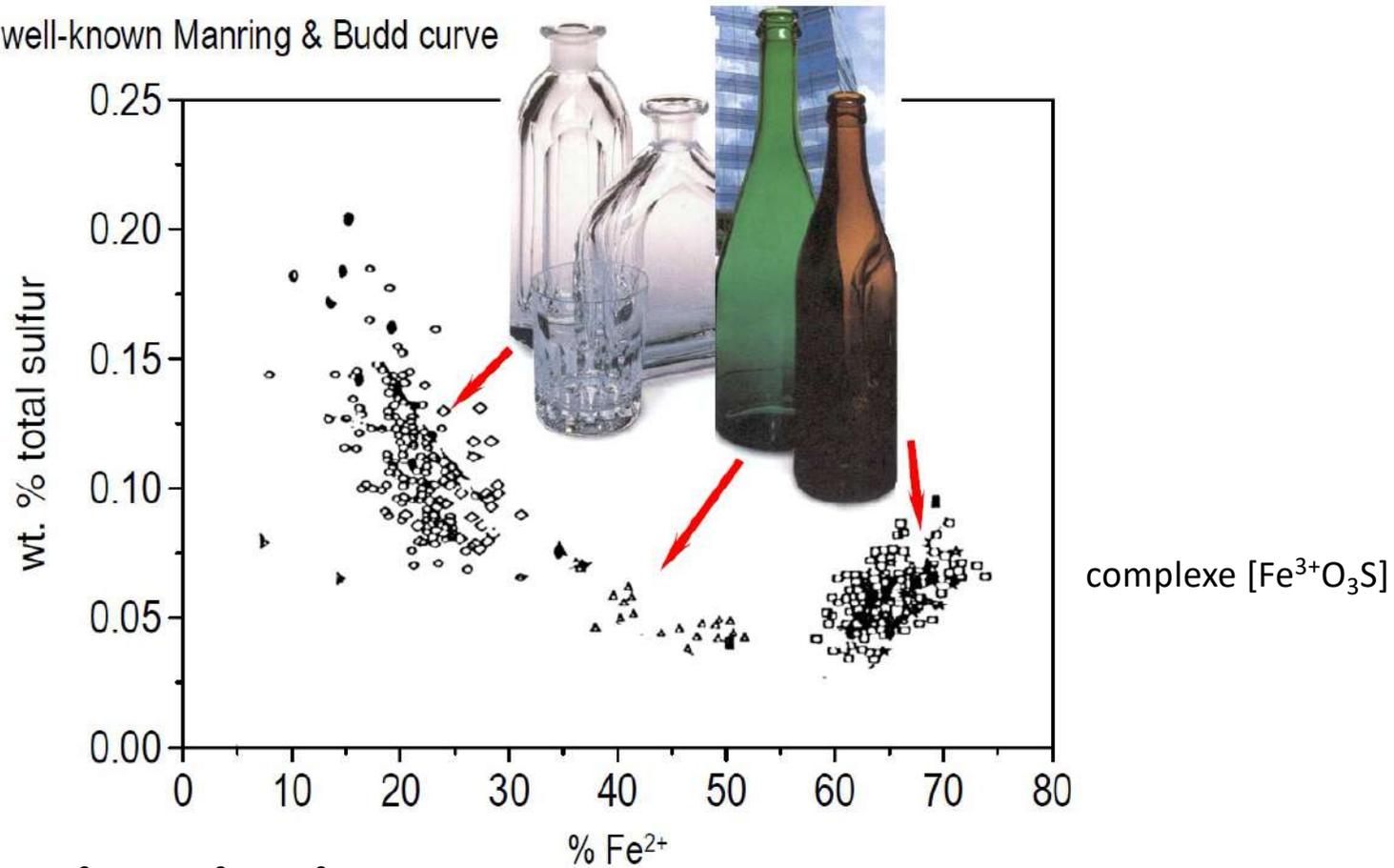
Contrôle du transfert de charge S^{2-} - Fe^{3+}

Sulfur solubility in SLS glass melt



Contrôle du transfert de charge S^{2-} - Fe^{3+}

the well-known Manning & Budd curve



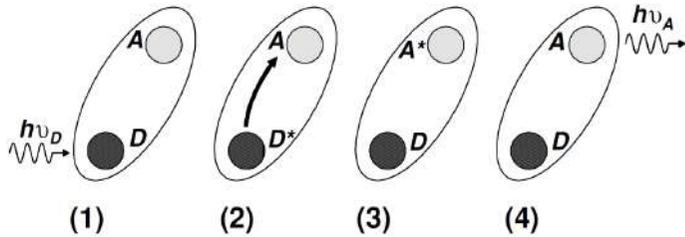
Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique

- ion métallique-oxygène-ion métallique

Transfert de charge d'intervalence (IVCT, Intervalence charge transfer)

(ex : $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Ti}^{3+}$)

Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique



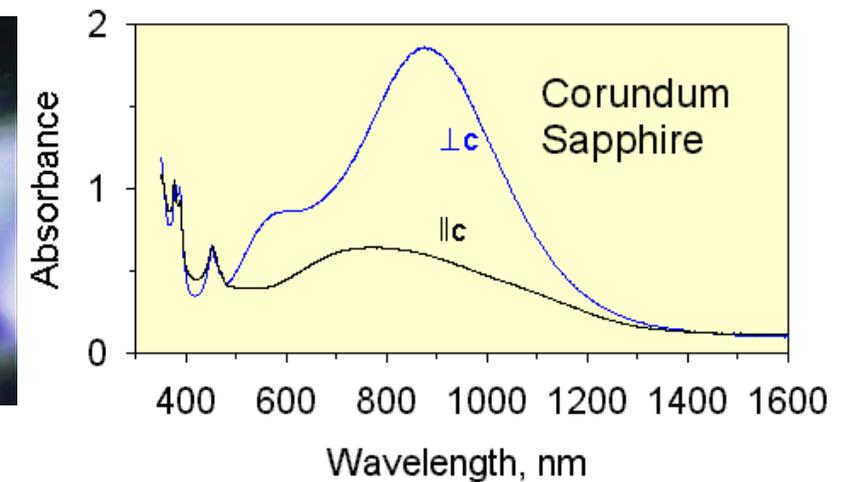
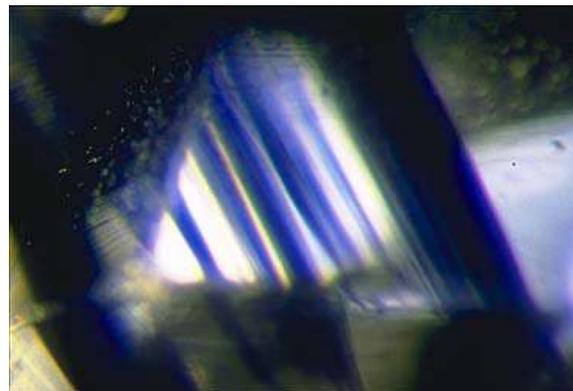
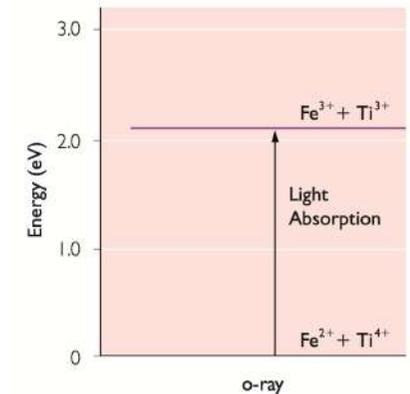
cation-cation charge transfert



□ Saphir (0,01% Ti/Fe)

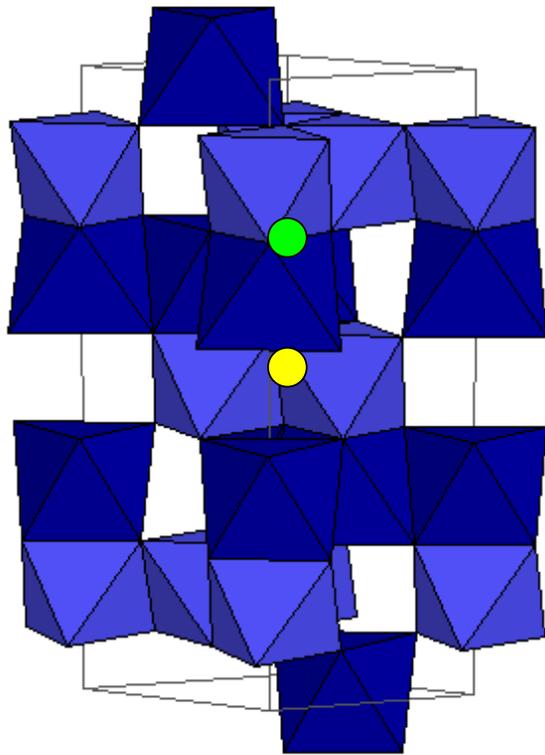
□ Kyanite (Disthène)

Transfert de charge Fe^{2+} -O- Ti^{4+}



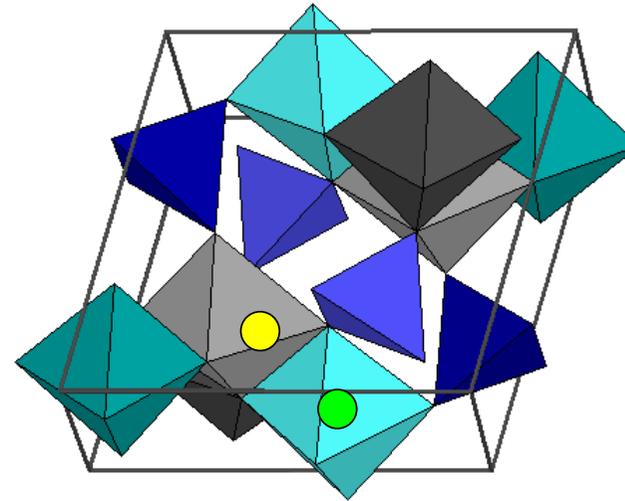
Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique

Saphir
 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Fe},\text{Ti})$



2 Al substitué par Fe et Ti

Kyanite
 Al_2SiO_5



● Fe^{2+} ● Ti^{4+}

qqq centaines-milliers de ppm (Fe,Ti) ≠ 1% Cr dans rubis



Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique

- Transfert de charge d'intervalence (IVCT, Intervalence charge transfer)

$\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$, aigue-marine $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$

Absorption dans jaune-orange \Rightarrow couleur bleu clair à bleu verdâtre

Si teneur Fe^{2+} augmente, transferts $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ et coloration décalé vers le vert puis jaune



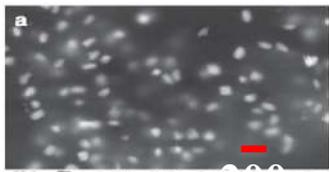
Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique

- Transfert de charge d'intervalence (IVCT, Intervalence charge transfer)

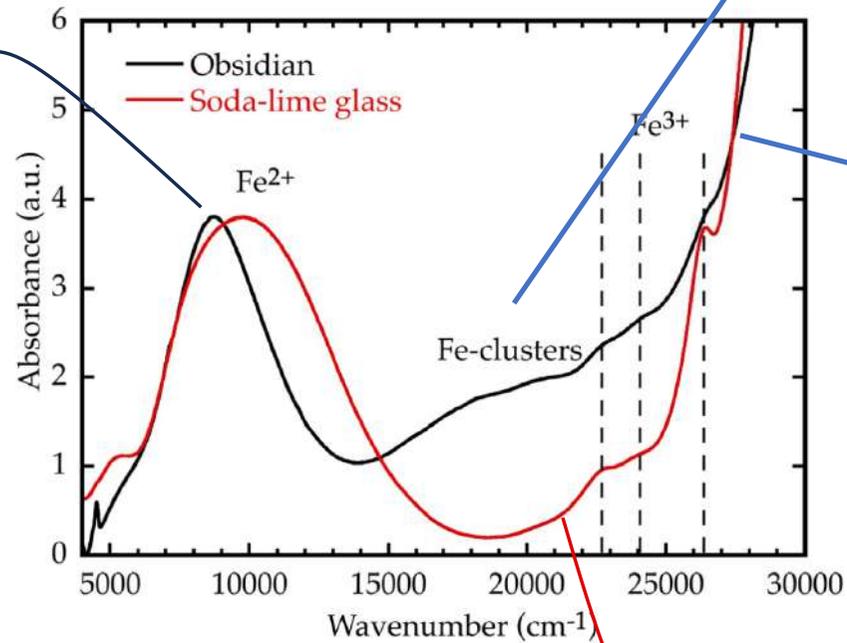


Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique

- Transfert de charge d'intervalle (IVCT, Intervallence charge transfer)



Fer présent dans des cristaux nanoscopiques



IVCT Fe²⁺-O-Fe³⁺

Transfert de charge métal-oxygène Fe³⁺-O²⁻



□ Galois & Calas, *Chem. Geol.* 559 (2021) 119925

doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119925

□ Cormier, Galois, Lelong, Calas, *Comptes rendus Physique* 24 (2023) 199

doi: 10.5802/crphys.150

Transfert de charge ion métallique-oxygène-ion métallique

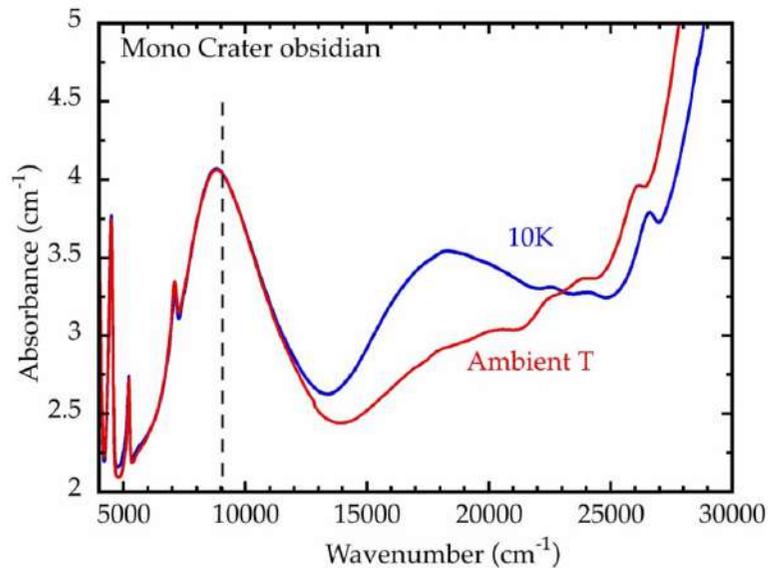
- Transfert de charge d'intervalle (IVCT, Intervallence charge transfer)



Spectroscopie d'absorption optique à température variable

IVCT Fe^{2+} -O- Fe^{3+}

$T \searrow \Rightarrow \text{IVCT} \nearrow$

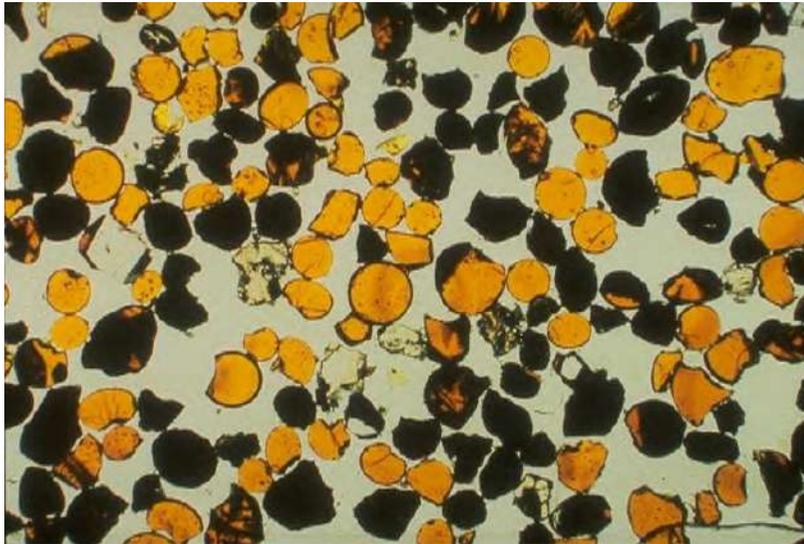


□ Galois & Calas, *Chem. Geol.* 559 (2020) 119925
doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119925

□ Cormier, Galois, Lelong, Calas, *Comptes rendus Physique* 24 (2023) 199
doi: 10.5802/crphys.150



Transfert de charge



Verre lunaire orange (Apollo 17)
Transfert de charge Fe^{2+} -O- Fe^{3+}

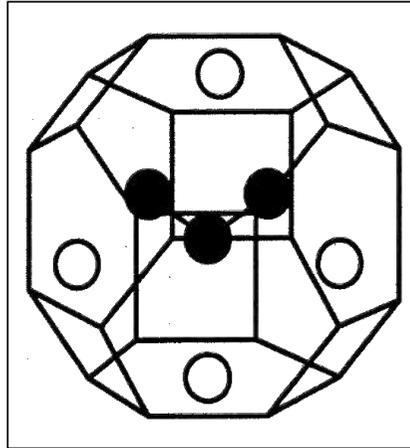


Verre lunaire vert (Fe^{2+} et Fe^{3+})

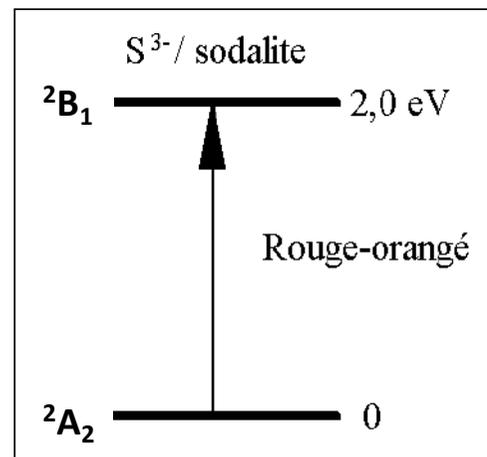
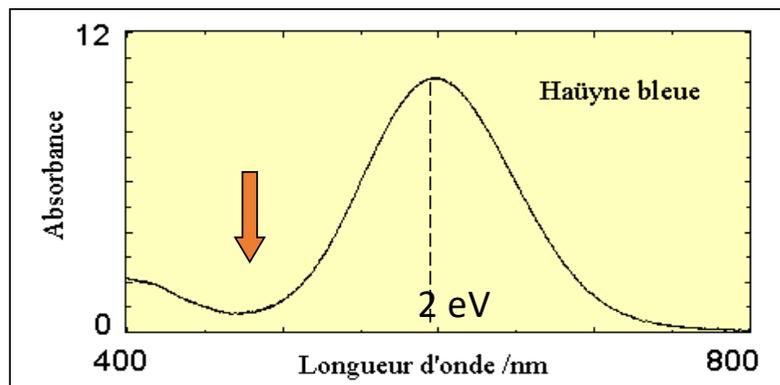
Transfert de charge

- délocalisation d'électrons sans ion métallique

S_3^- bleu : lapis-lazuli



Sodalite
 $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_2$



Centre coloré

Dans les verres, généralement des centres colorés dus à des effets d'irradiation

Centres F : lacune d'anions (O^{2-}) occupées par un électron

Centre E' ($\equiv Si^*$) : électrons piégés associés à un atome de silicium sous-coordonné

Non-Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC) ($\equiv Si-O^*$) : atome d'oxygène lié à un seul atome de silicium piège un électron non apparié

Oxygen deficient center I (ODC I) ($\equiv Si-Si\equiv$) : deux atomes de silicium liés directement entre eux sans atome d'oxygène intermédiaire

Oxygen deficient center II (ODC II) or the divalent silicon ($=Si:$)

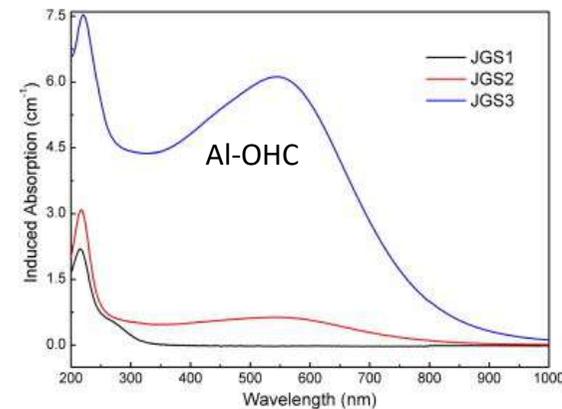
Peroxy linkage (POL) ($\equiv Si-O-O-Si$)

Peroxy radical (POR) ($\equiv Si-O-O^*$)

Self-trapped excitons (STX)

Self-trapped holes (STH)

+ Ge, P, Al ...



Verres irradiés par rayon gamma 1000 kGy
Fu et al. (2014), 10.1016/j.nimb.2014.03.011

Sommaire

- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - **Les nanoparticules**
 - Les processus physiques

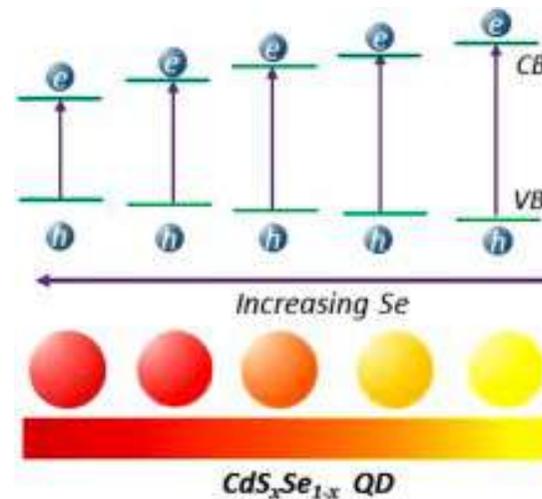
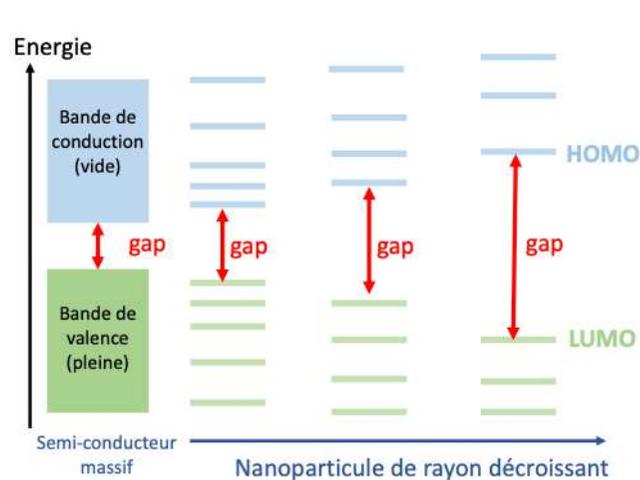
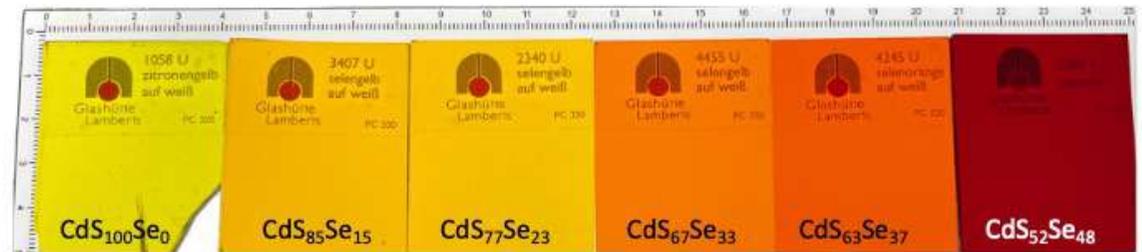
Nanocristaux

Nanoparticules de sulfure et sélénure de cadmium

Cd(S,Se) jaune – orange – rouge

jaune vif (diamètre 3.5-4 nm) à rouge vif (diamètre 5nm) + rapport S/Se

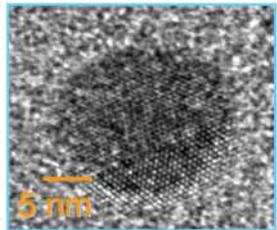
- Cd(S,Se) semi-conducteur : energie absorbée est l'énergie de la bande interdite
- Pour des nano-particules, cette énergie est modifiée par l'effet de confinement : les chromophores sont des *quantum dots*



Nanoparticules métalliques

Nanoparticule de Cu^0

Utilisation de Sn pour réduire



Cu



Nanoparticule de Au^0

'Cristal Rubis'
Baccarat Vega Martini collection

Nanoparticules de Cu métallique



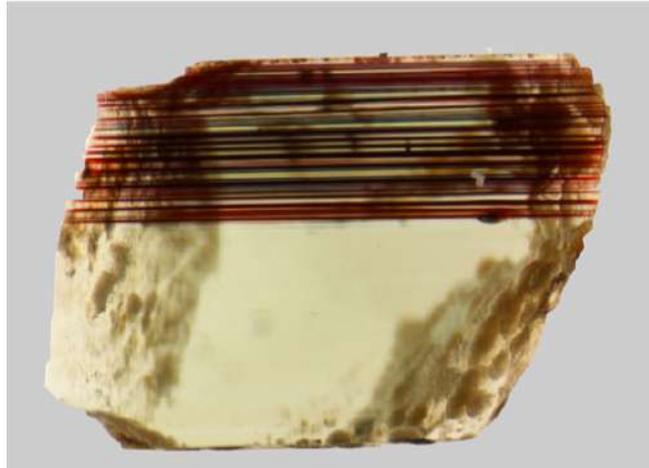
Vitrail de l'Ascension
1120 CE

Cathédrale du Mans

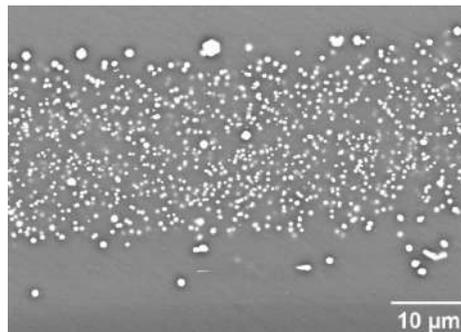
Couleur très puissante

Couleur d'un effet physique appelé **résonance plasmonique de surface**

Kunicki-Goldfinger et al. (2014)



Epaisseur du verre ~ 2.8 mm



Nanoparticules de Cu métallique

Résonance plasmonique de surface

coloration dite "physique", possible uniquement grâce à la taille nanométrique des cristaux

Un plasmon est défini comme une onde d'oscillation longitudinale collective de nombreuses charges électriques, qui crée des charges de surface

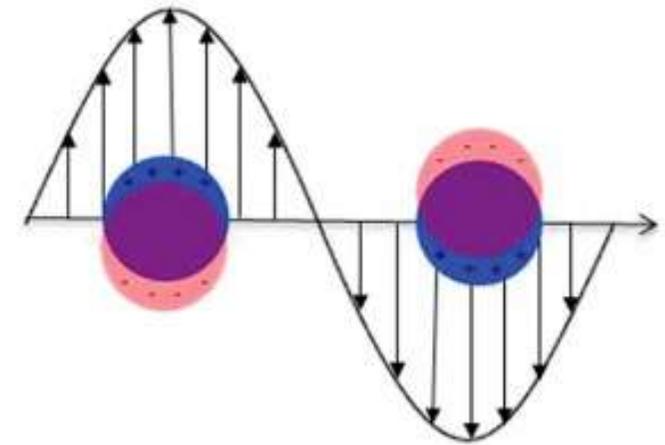
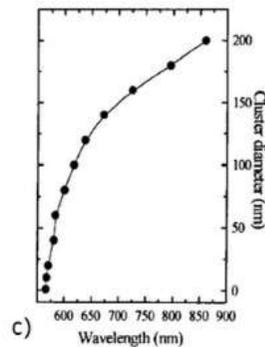
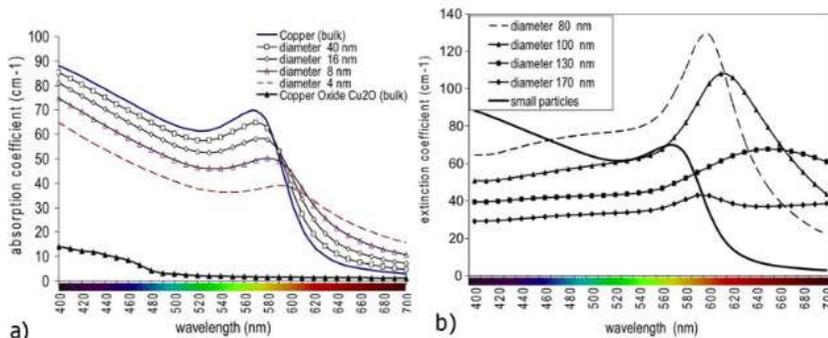


Schéma montrant les oscillations collectives d'électrons [Guidez et Aikens, 2014]



Théorie classique : modèle du gaz d'électrons libres (Drude)

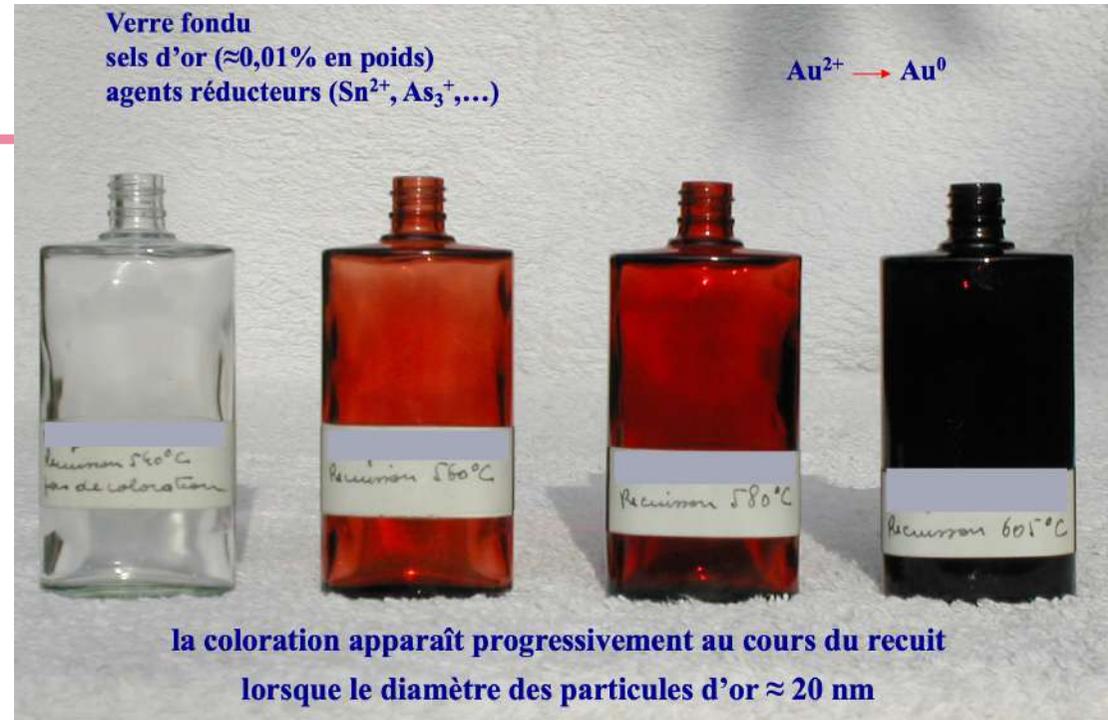
Théorie semi-classique : équation de Boltzmann et diélectrique de Lindhard

(a) et (b) Evolution des spectres d'absorption optiques de nano-particules de cuivre, calculés en utilisant la théorie de Mie, pour $pVol = 2 \cdot 10^{-4}$ et une épaisseur de $150 \mu m$ [Cuvelier et al., 2012] (c) Evolution de la position du maximum d'absorption avec la taille des particules [Quaranta et al., 2004].

Nanoparticules d'or : verre rubis



Bernard Perrot
(17-18^{ème} siècle)



Verre rubis ou verre canneberge (Cranberry)
19^e siècle



Rose Pompadour
Manufacture de Sèvres
18^{ème} siècle



Nanoparticules d'or

rouge en transmission => nanoparticules \Leftrightarrow précipitation de nanoparticules métalliques (or et alliage d'argent) d'environ 70 nm

vert en réflexion => cuivre

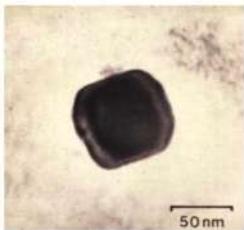


Fig. 1.2: TEM image of a Ag/Au alloy (by Courtesy of the British Museum) [5].

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



Éclairée de l'intérieur



Coupe romaine du 4^e siècle



Éclairée de l'extérieur

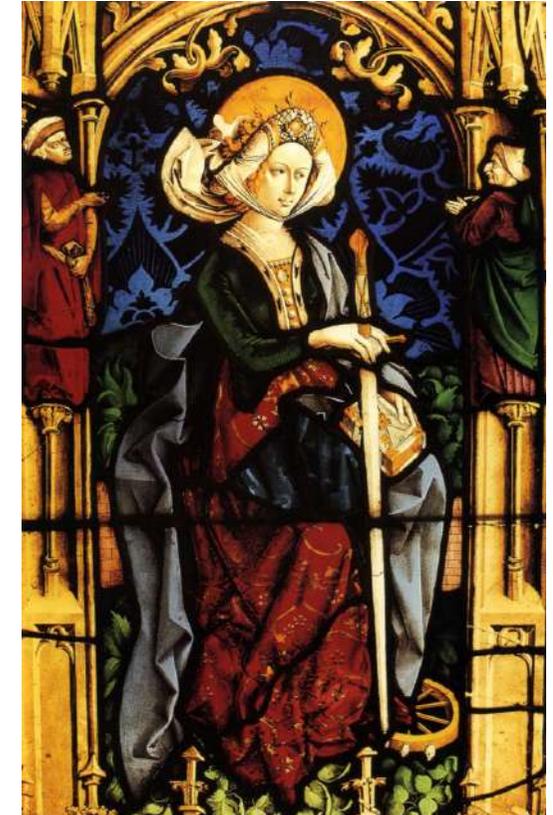
Nanoparticules d'argent : le jaune à l'argent



Les joueurs d'échecs

15^{ème} siècle
Musée de Cluny

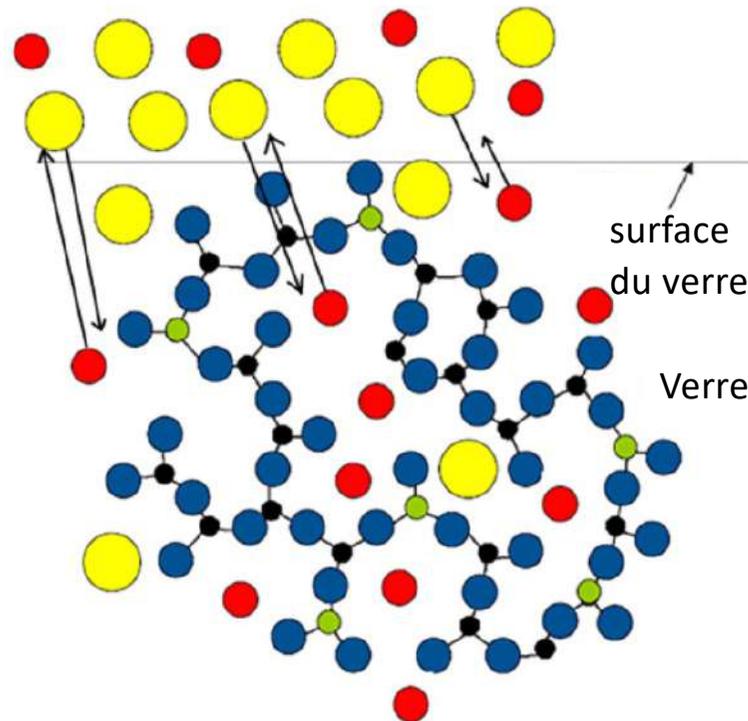
- couleur à l'argent : vers 14^{ème} siècle
(connu par les Perses et les Maures pour des porcelaines lustrées)
- Implique un échange $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ et la formation nanoparticules d'argent
- Avantages:
 - donne une couleur permanente sans modifié la surface du verre (en particulier le poli)
 - plusieurs couleurs peuvent être introduite sur une même pièce (jaune, ambre, rouge, vert [avec verre bleu])



Le jaune d'argent : échange ionique



ions Na^+ sortent du verre
ions Ag^+ entrent dans le verre



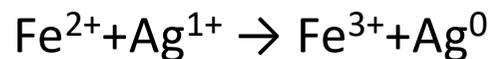
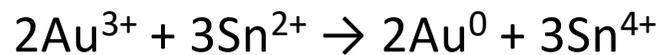
- oxygène
- silicium
- aluminium
- sodium
- argent

- application d'un pâte (argile + sel d'argent)
- traitement thermique proche de T_g (température de transition vitreuse)
- nettoyage de la surface

Le jaune d'argent : échange ionique

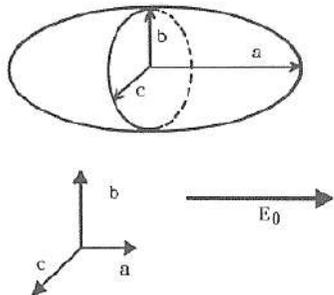
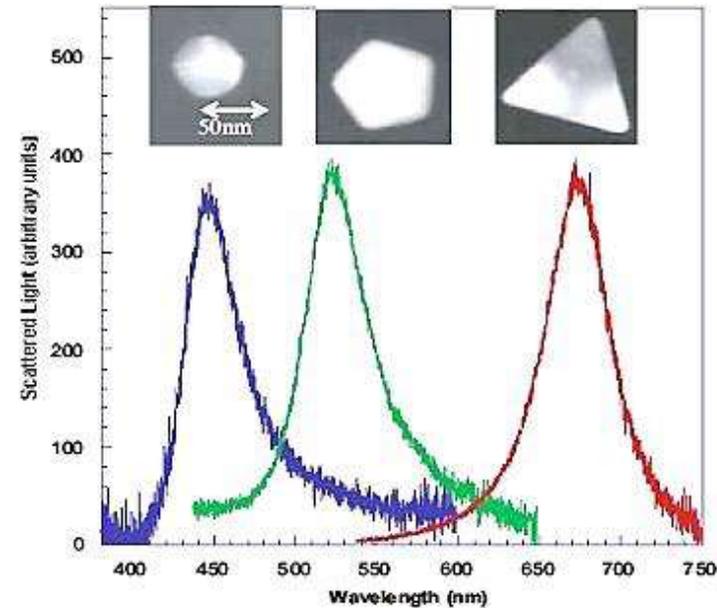
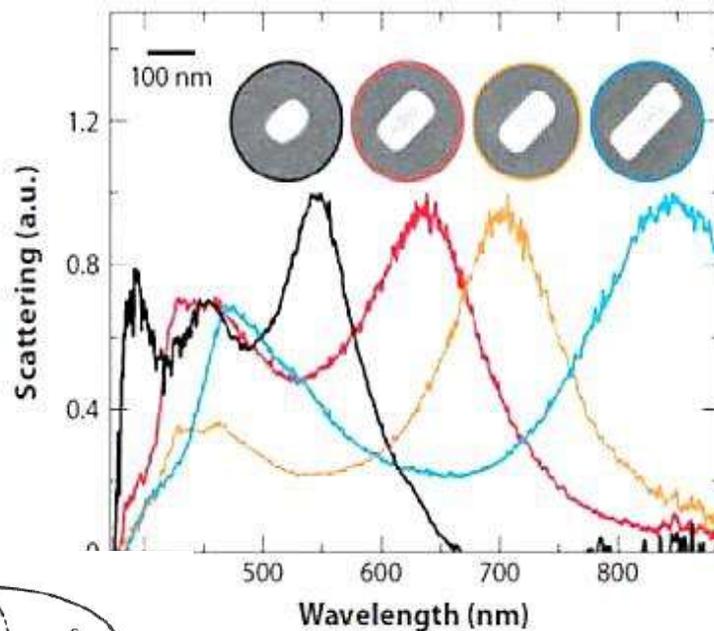
- ions Ag^+ : ne colore pas !
- une étape de réduction pour obtenir l'argent sous forme métallique
soit directement durant l'échange ionique soit lors d'un nouveau traitement thermique sous atmosphère réductrice

importance d'un agent réducteur (fer ou étain, face étain d'un verre float)
conversion ion Ag^+ en argent métal (Ag^0)



Nanoparticules d'argent : effet de la taille et de la morphologie

Induit des spectres d'absorption précis spécifiques de la nanoparticule métallique et de sa forme



(a)

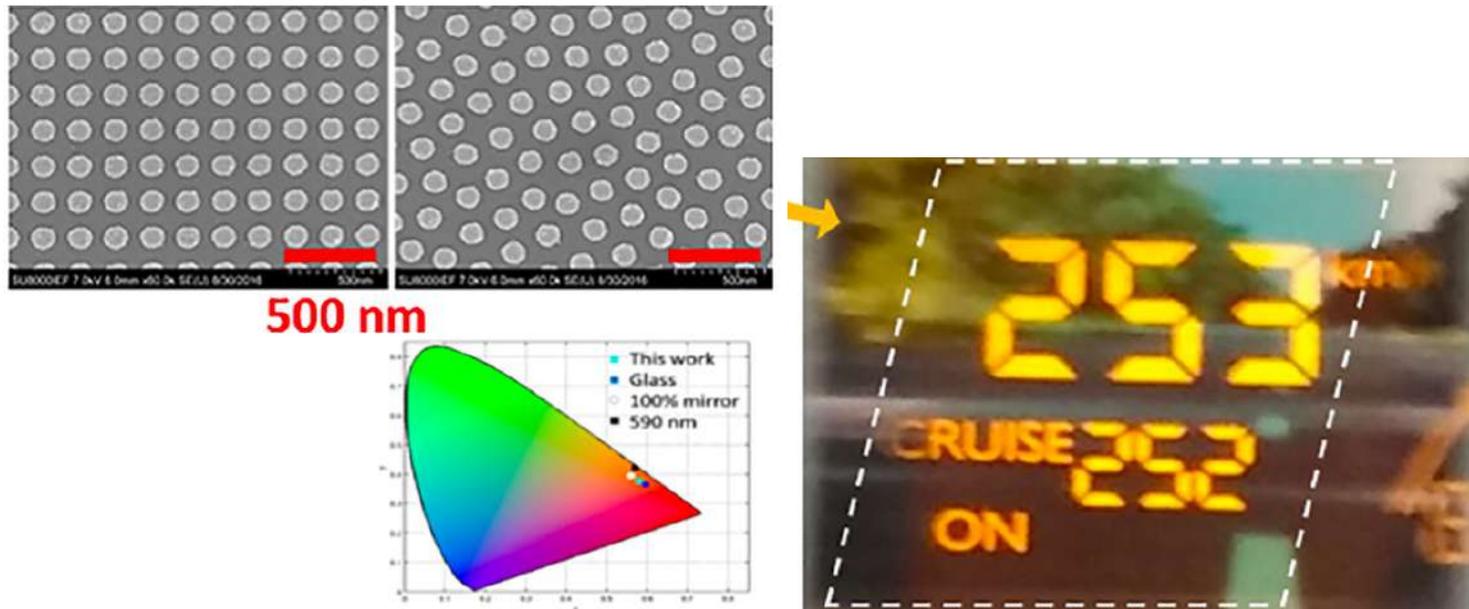
(b)

single silver nanoparticles

By V.A.G. Rivera, F.A. Ferri and E. Marega Jr.
DOI: 10.5772/50753

Nanostructuration plasmonique

Nanostructures plasmoniques désordonnées corrélées



Les NP sont fabriquées par lithographie par faisceau d'électrons suivi par le décollement d'une couche d'Ag de 30 nm d'épaisseur.

Sommaire

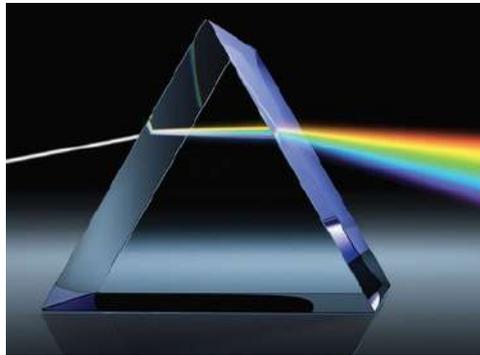
- Transparence du verre
- Qu'est-ce que la couleur?
- Représentation de la couleur
- Réflexion – transmission - absorption
- Origines de la coloration :
 - Les transitions inter-bandes
 - Théorie du champ cristallin
 - Diagramme Tanabe Sugano
 - Les transferts de charge
 - Les nanoparticules
 - **Les processus physiques**

Origines physiques

Phénomènes d'interaction lumière-matière

La coloration "pseudochromatique", due à des phénomènes optiques : dispersion, diffusion, interférence ou diffraction de la lumière

Ce type de coloration s'explique par l'interaction de la lumière avec certaines caractéristiques physiques telles que des inclusions, une texture particulière, particules, pores ou la structure même du matériau, par exemple une structure lamellaire



Diffusion incohérente

Les ondes diffusées n'ont pas de relation de phase entre elles
→ elles ne s'additionnent pas de façon régulière.

La lumière est répandue dans toutes les directions, sans interférence
→ pas de couleur structurale, seulement diffusion de la lumière, effet laiteux, blanc ou translucide.

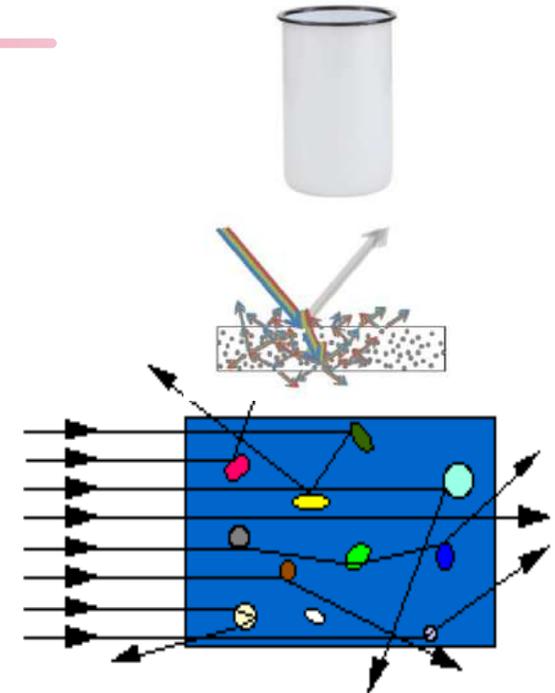
Les diffuseurs sont désordonnés ou de très petites tailles $\ll \lambda$

❖ Diffusion de Rayleigh ou de Mie selon la taille :

Diffusion de Rayleigh $d \ll \lambda$ (typiquement < 50 nm) : intensité diffusée dépend fortement de la longueur d'onde $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$

Diffusion de Mie $d \approx \lambda$ donc $\sim 100\text{--}500$ nm : pas de dépendance forte en λ^{-4} , donc toutes les couleurs se diffusent presque pareil \Rightarrow produit une lumière blanche, laiteuse

❖ Exemples : verre dépoli, opale commune, verre opalisé (par nanocristaux très petits)



Translucide - opalescence

Matériaux translucides ont la propriété de diffuser la lumière lors de sa transmission, ce qui rend l'observation au travers difficile ou impossible

⇒ Interférence diffuse

⇒ couleur habituellement uniforme (blanc ou uni)



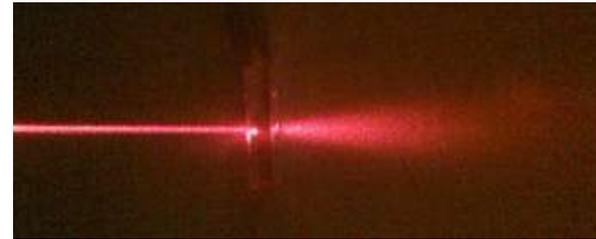
verre dépoli



verre opale pour
luminaire



verre opale pour
cosmétique



certaines lumières passent
tout droit et changent de
direction

souvent opacification fluorée, microcristaux de fluorures CaF_2 , NaF

Translucide - opalescence

Minuscules particules (premiers stades de la nucléation) ou structures à l'intérieur qui causent des interférences lumineuses

⇒ Interférence diffuse + couleur

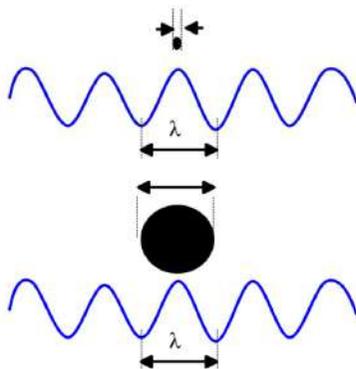
⇒ couleur habituellement uniforme (blanc ou uni)

opalescence



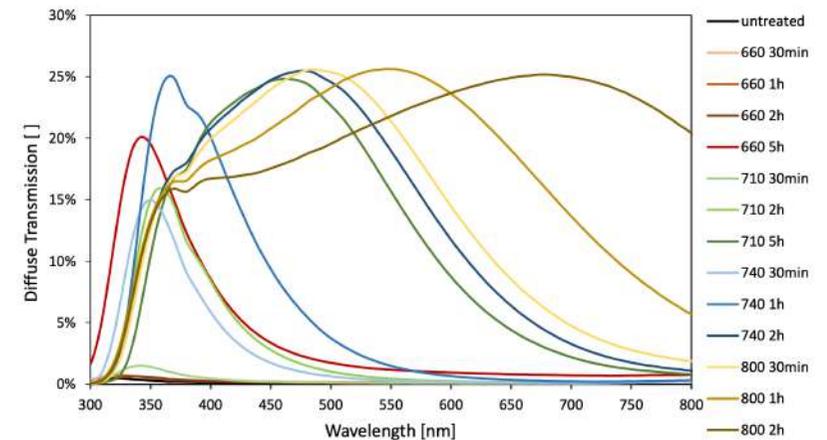
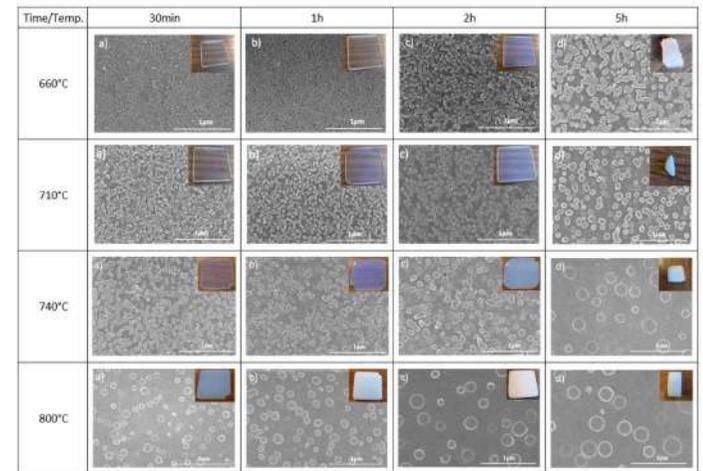
$nd \ll \lambda$
Rayleigh

$nd \sim \lambda$
Mie



diffusion incohérente
lumière est juste diffusée
(laiteuse), sans couleur
structurale

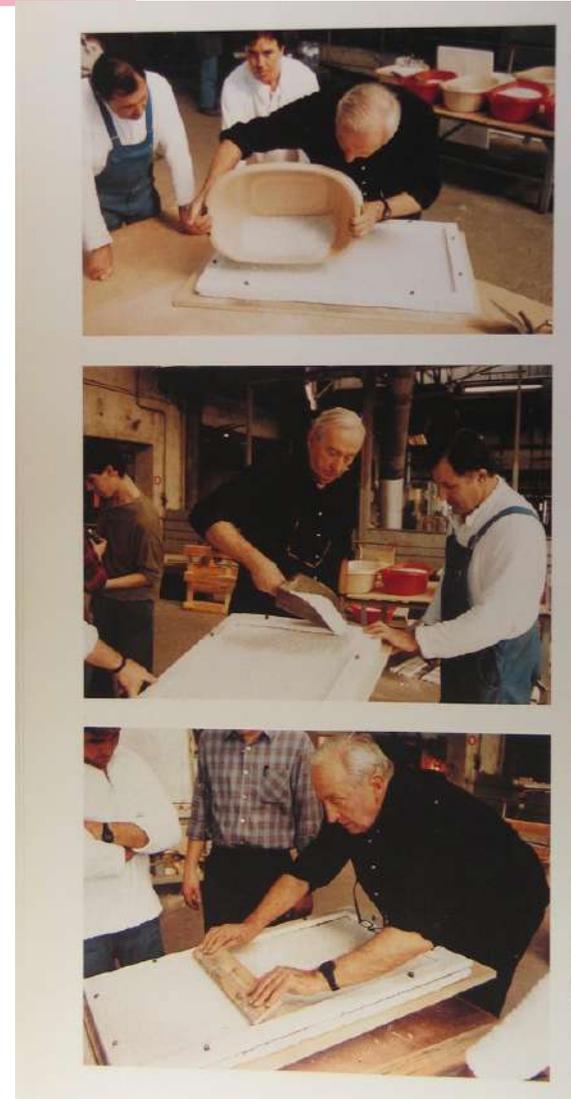
Thèse K. Przepiora (2024)



Opalescence



Pierre Soulages, Abbatiale se Conques, 1987-1994,
Jean-Dominique Fleury



Diffusion cohérente

Ondes lumineuses diffusées par des particules ou des plans gardent une relation de phase bien définie

→ elles interfèrent entre elles

❖ Condition d'interférence constructive entre les rayons réfléchis

- Loi de Bragg

$$n \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

relation entre d et λ

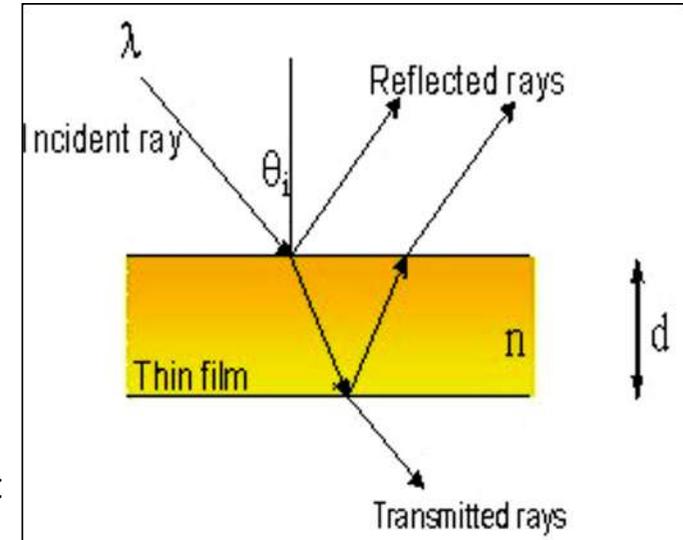
d = épaisseur ou périodicité du réseau

Les centres diffuseurs (atomes, sphères, couches...) sont ordonnés périodiquement

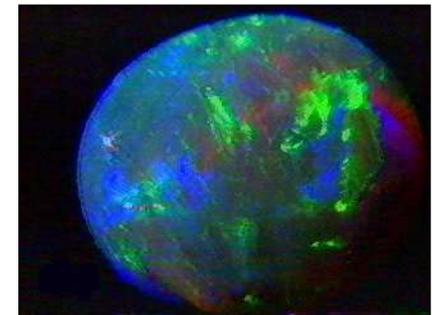
Leur taille ou leur espacement d est du même ordre que la longueur d'onde de la lumière (λ)

⇒ Couleurs structurales, iridescence

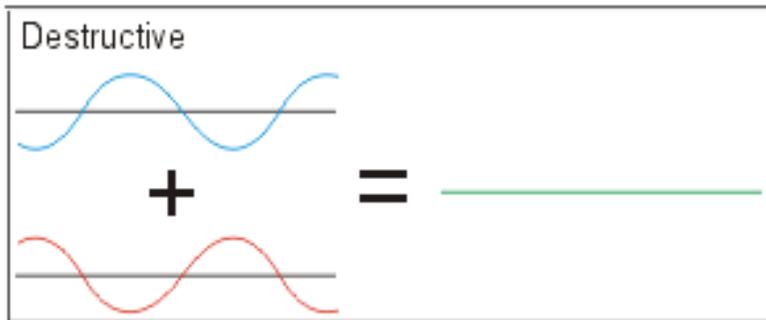
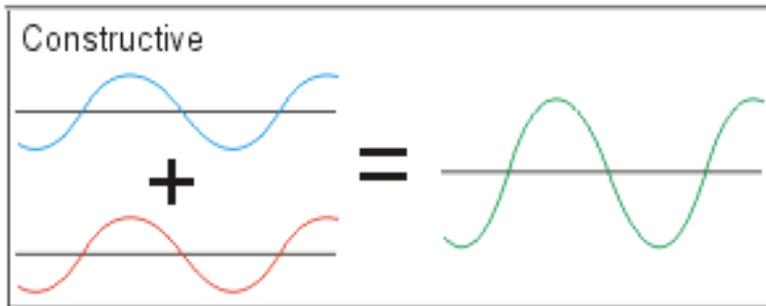
❖ Exemples : opale naturelle, cristaux photoniques, verres dichroïques multicouches, plumes de paon, ailes de papillon.



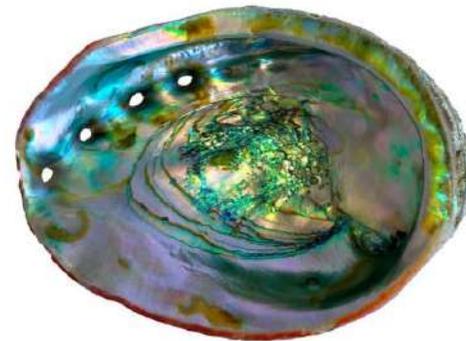
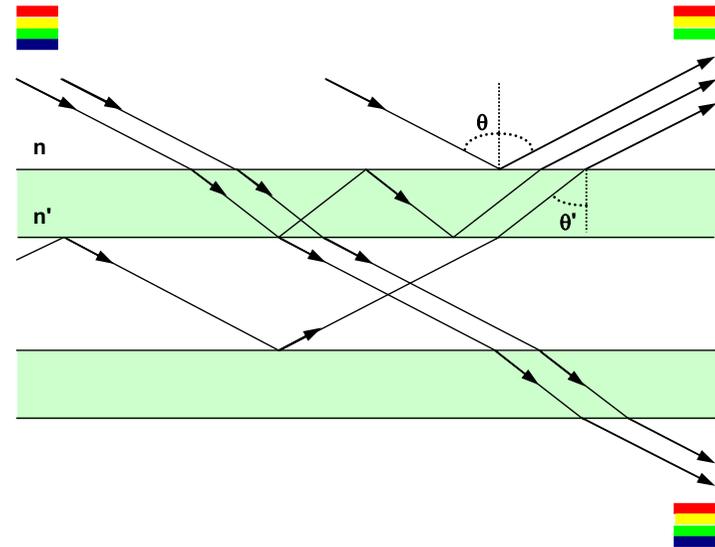
diffusion cohérente



Diffusion cohérente



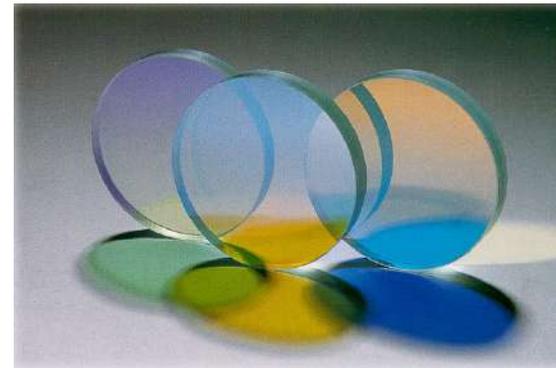
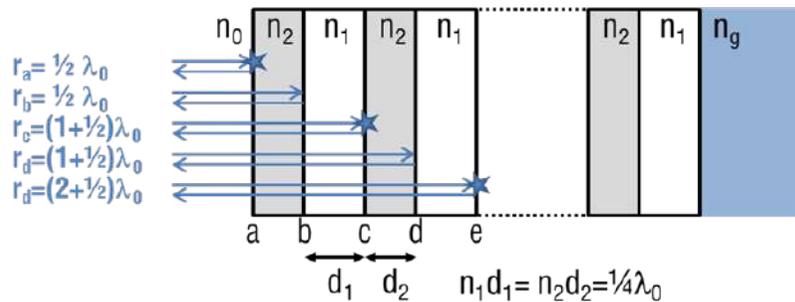
Optique géométrique



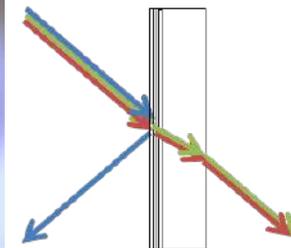
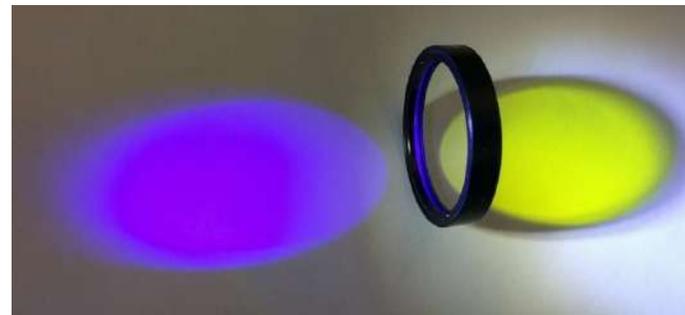
Verre dichroïque multicouche – structure photonique

variations périodiques d'indice de réfraction ($n_1, n_2, n_1, n_2, \dots$) qui créent des bandes interdites photoniques (photonic band gaps)

⇒ certaines longueurs d'onde de la lumière ne peuvent pas se propager à travers le matériau

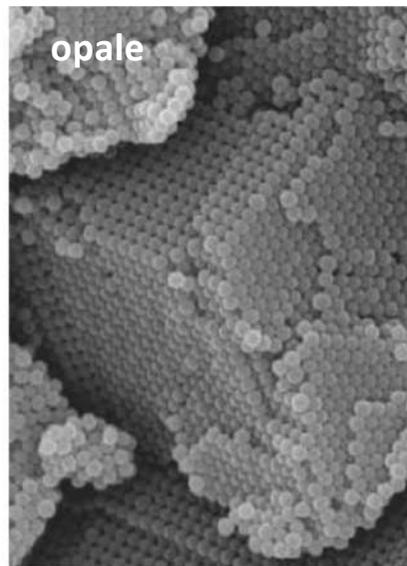


En jouant sur l'indice de réfraction, la densité et le nombre de revêtements, la forme de l'absorption peut être conçue



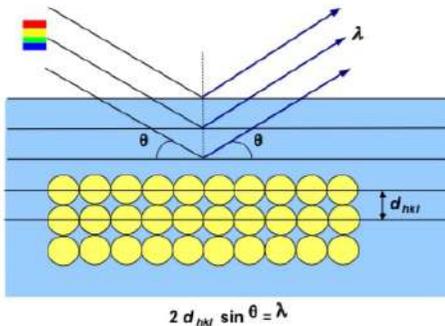
Iridescence dans les opales

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

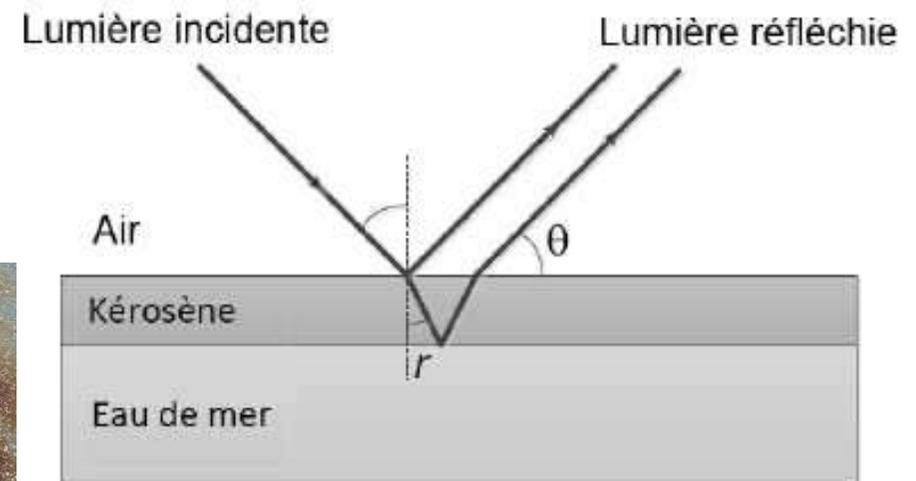


Opale : minéral amorphe (non cristallin) composé de petites sphères de silice amorphe ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) de quelques centaines de nanomètres de diamètre

Sphères très bien ordonnées \rightarrow interférences de la lumière \rightarrow jeux de couleurs \rightarrow *opale précieuse*
Sphères désordonnées \rightarrow pas d'irisation \rightarrow *opale commune*



diffraction de la lumière par un réseau régulier de sphères de silice

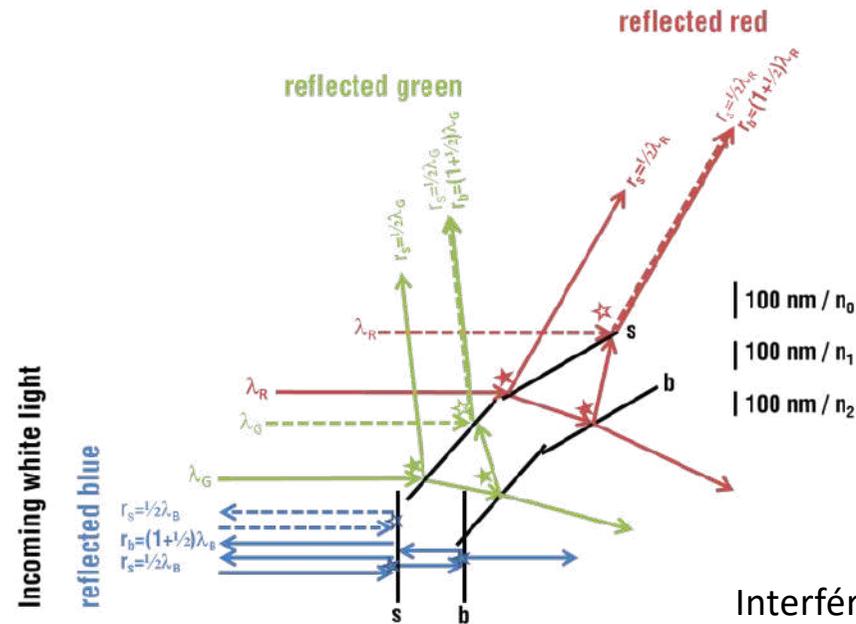


Iridescence et réflexion

changements de couleur avec l'angle de vision causés par l'interférence de la lumière sur des films minces ou des structures en couches



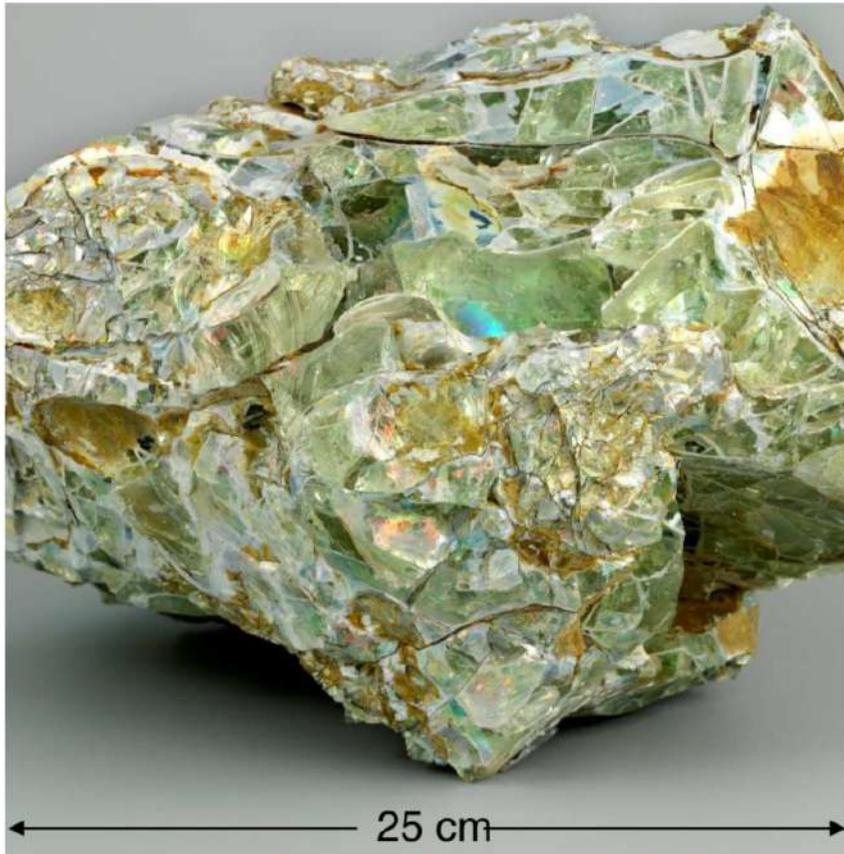
Une seule couche peut changer l'aspect d'un objet



Interférences constructives et destructives provenant de multiples réflexions

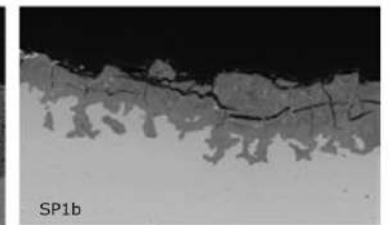
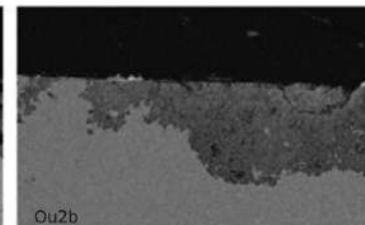
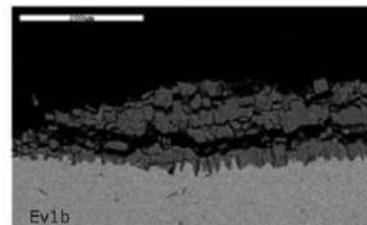
Couleurs lumineuses, métalliques ou arc-en-ciel dépendent fortement de l'angle de vue

Iridescence et altération



Verre d'Embiez

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



Un petit résumé

Phénomène	Origine	Effet visuel typique
Absorption sélective	Ions métalliques (Fe, Cr, Cu, Co, Mn...)	Couleurs stables, liées à la chimie (bleu, vert, rouge...)
Diffusion Mie/Rayleigh	Microcristaux, bulles, pores	Blancs, opalescents, laiteux
Interférences minces couches	Films d'oxydes ou couches vitrifiées	Iridescences changeantes (violet, bleu, doré)
Diffraction / Photonicité	Structures périodiques	Couleurs pures, angulaires, « structurelles »
Plasmons de surface	Nanoparticules métalliques (Cu^0 , Au^0 , Ag^0)	Teintes vives (rouge rubis, violet, ambre)

Couleurs et colorants

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

Transparence et couleur, une histoire qui continue ...



Merci

