

La couleur dans les solides minéraux

Pierre Macaudière et Alain Demourgues

Summary

The color in mineral solids

The color of an object depends on the nature of the interactions between the incident light and the material itself, according to well known physical phenomena (absorption, scattering...) Furthermore, the color which has mainly a chemical origin depends on various energetic parameters such as ionization energies or crystal field, which lead to know and/or to modify the color of the solids. However, the ability of a finely divided solid, ie a colored pigment, to color a given matrix also depends on its size or morphology, that are directly linked to opacity or tinting strength.

Mots-clés

Couleur, pigment minéral, mécanisme de coloration, opacification, force de teinte, chimie du solide, granulométrie.

Key-words

Color, mineral pigment, coloration mechanism, opacification, tinting strength, solid chemistry, particle size.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principaux mécanismes responsables de la coloration d'un solide et de donner quelques clés permettant de comprendre les variations de couleur d'un matériau à un autre.

Mais la couleur d'un objet, grandeur mesurable par différents appareils, n'est pas un critère suffisant pour décrire l'aptitude d'un solide finement divisé (encore appelé pigment de coloration) à colorer de façon efficace une matière plastique par exemple. Nous montrerons que des paramètres extrinsèques tels que la taille ou encore la morphologie des particules influent sur les performances pigmentaires que sont l'opacité ou encore la force de teinte du pigment.

Principaux mécanismes de coloration

La couleur d'un solide constitue la réponse à une excitation issue d'une source lumineuse et résulte d'une interaction entre la lumière et la matière. Deux possibilités se présentent :

- *La matière n'absorbe pas d'énergie* : le choc est qualifié d'élastique et les lois de l'optique classique s'appliquent. La couleur résulte de la dispersion du rayonnement provoquée par la réfraction, la diffusion ou la diffraction (si phénomènes d'interférence). On parle alors de couleur physique (pigments à effets de nacre...).
- *Il se produit un échange d'énergie* : le choc est qualifié d'inélastique. Certaines composantes de la lumière sont absorbées, ce qui induit un changement de composition (nombre de photons et longueurs d'onde) de la lumière incidente à l'origine de la couleur de l'objet. Une ré-émission de lumière peut également être observée (cas des luminophores non abordé ici).

Le phénomène d'absorption optique résulte de transitions mettant en jeu des niveaux d'énergie discrets ou des bandes plus larges dans le solide minéral. La nature de l'objet qui transite (électron ou ion, spin, molécule...) dépend du système considéré et de l'énergie du rayonnement incident.

Dans le cas de la lumière visible, les électrons de valence sont responsables des phénomènes d'absorption et quatre mécanismes principaux peuvent être recensés :

Les transitions intra-atomiques « d-d »

Ce mécanisme concerne principalement les ions de transition caractérisés par des orbitales d partiellement remplies. Les ions peuvent transiter du niveau fondamental vers des niveaux d excités. L'énergie nécessaire à ces transitions dépend principalement de la configuration électronique de l'ion (nature chimique, degré d'oxydation), mais également de la symétrie et de l'environnement chimique de l'élément qui caractérisent le champ cristallin auquel il est soumis au sein de la matière. Les énergies de transition sont données par les diagrammes tabulés de Tanabe-Sugano.

Les transitions « d-d » sont responsables de la coloration de nombreuses pierres précieuses telles le rubis (rouge) ou l'émeraude (verte) qui doivent leur couleur à la même impureté, l'ion Cr^{3+} , placé dans une symétrie octaédrique distordue résultant de la substitution de l'ion Al^{3+} dans le corindon ou le béryl respectivement. Les colorations sont cependant peu intenses car elles ne mettent en jeu que des orbitales d de nombre quantique l identique.

Les centres colorés et les chromophores

Les premiers correspondent à des défauts électroniques au sein de cristaux tels que le diamant, la fluorine ou le quartz. L'améthyste par exemple n'est autre qu'un quartz présentant des lacunes d'oxygène piégeant des électrons (centres F).

Les chromophores peuvent être des ions moléculaires (contenant des électrons délocalisés) venant s'installer dans des cavités d'un réseau cristallin. Ainsi, le pigment bleu outremer de la pierre lazurite doit sa coloration à l'espèce S_3^- piégée dans un réseau silicate.

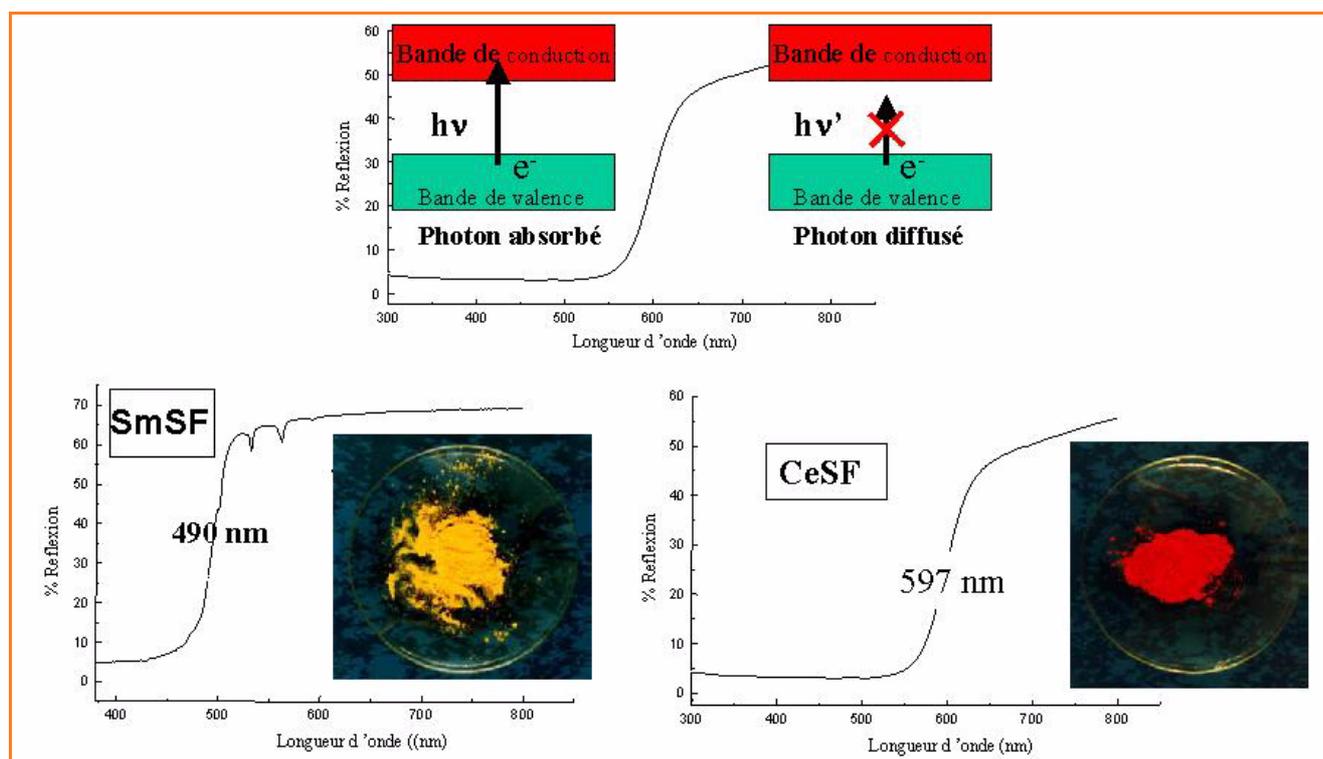


Figure 1 - Spectres de réflexion diffuse des fluorosulfures de terres rares SmSF et CeSF (longueurs d'onde de coupure λ_d et raideur de la transition).

Les mécanismes de transfert de charge

Les liaisons au sein de molécules simples peuvent être décrites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) formant des orbitales moléculaires (OM). Les OM liantes présentent un caractère fortement anionique alors que les OM anti-liantes sont de caractère cationique. Le transfert d'un électron sous l'effet de la lumière d'un niveau liant vers un niveau anti-liant s'apparente alors à un transfert de charge anion \rightarrow cation. Généralement observé à forte énergie, le transfert de charge est responsable de la coloration des complexes de cations à haut degré d'oxydation comme les ions chromates ou permanganates. Plus l'anion est électropositif ou réducteur (bon donneur d'électron), plus la bande d'absorption se déplace vers le rouge.

Dans le cas des solides semi-conducteurs, le grand nombre de combinaisons d'orbitales atomiques constitue un quasi-continuum appelé bande d'énergie. Les niveaux liants, ou bande de valence, renferment les électrons, alors que les niveaux anti-liants, ou bande de conduction, sont vides. La lumière incidente ne sera absorbée que si elle est d'énergie supérieure à celle du gap (largeur de bande interdite ou différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction). Cette énergie peut être déterminée grâce au spectre de réflexion diffuse du matériau (figure 1).

Lorsque la largeur de la bande interdite est de trop forte énergie, l'absorption a lieu dans l'UV et le matériau apparaît blanc. C'est le cas de la grande majorité des oxydes minéraux (TiO_2 , SiO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 ...).

Lorsque la covalence de la liaison anion-cation augmente (du fluor vers l'oxygène, l'azote puis le soufre), la largeur de la bande interdite diminue et l'absorption se produit alors dans le visible.

Les transferts de charge et les transitions entre bandes d'énergie sont gouvernés par les potentiels d'ionisation des cations, les affinités électroniques des anions et les répulsions électrostatiques au sein du solide. La famille des pigments à base du sulfure et sulfo-séléniure de cadmium en constitue le meilleur exemple. En mélange avec du sulfure de zinc, ils décrivent toute la gamme de couleurs allant du rouge sombre au jaune le plus vif. Tous ces composés possèdent des teintes très soutenues présentant des bords d'absorption très raides et des couleurs de grande pureté car associées à des transitions électroniques permises.

Les mécanismes de transferts d'intervalence

Dans certains cas particuliers, des échanges électroniques entre deux cations se produisent lorsque les sites cristallographiques et la distance inter cationique permettent un recouvrement de leurs orbitales. Cet échange, assimilable à une « oxydoréduction optique réversible », est à l'origine de la couleur bleu du saphir qui est constitué d'une matrice d'alumine dopée simultanément par du fer divalent et du titane tétravalent. La transition $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ induit une large bande d'absorption dans le visible vers 500 nm.

Le transfert peut également avoir lieu sur un même cation. C'est le cas des composés à valence mixte comme le bleu de Prusse ($\text{Fe}^{3+}_4(\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6)_3$) qui en constitue l'exemple le plus souvent cité.

Influence des paramètres extrinsèques

L'expérimentateur accède à la mesure de la couleur d'un solide via des tests normalisés. Cette mesure ne lui permet cependant pas de déterminer son aptitude, une fois dispersé, à colorer une matrice (plastique, peinture, encre,

céramique...). Par exemple, le simple fait de broyer une pierre précieuse (rubis, saphir) pour la faire passer de l'état de monocristal de grande taille à l'état de poudre micronique lui fait perdre presque totalement sa couleur dans l'air.

Les paramètres extrinsèques, tels que la morphologie, la taille des particules ou encore son état de dispersion dans la matrice, présentent donc une importance primordiale. Un « bon » pigment de coloration minéral doit être en mesure :

- de colorer le matériau, c'est-à-dire d'absorber une partie de la lumière incidente,
- d'opacifier le matériau, c'est-à-dire de diffuser les longueurs d'onde non absorbées,
- de conserver sa couleur lorsqu'il est dilué avec d'autres charges ou pigments minéraux (force de teinte, directement liée à la valeur d'usage du pigment).

Il existe pour chaque matériau des caractéristiques extrinsèques qui maximisent les propriétés d'opacité et de force de teinte. Des outils théoriques de modélisation permettent de les déterminer simplement.

Si le matériau est homogène à l'échelle de la longueur d'onde, sa réponse optique dépend de la dispersion en fonction de la longueur d'onde de son indice ou de sa fonction diélectrique intrinsèque moyenne ($n(\lambda) + ik(\lambda)$). La partie réelle (indice de réfraction n) détermine la vitesse de propagation de l'onde incidente dans le milieu alors que la partie imaginaire (coefficient d'extinction k) caractérise l'absorption du rayonnement dans le matériau.

Si le matériau comporte des hétérogénéités dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, il n'est plus possible de caractériser le matériau par un indice complexe moyen. Il faut alors prendre en compte les phénomènes de diffusion de la lumière, issus du contraste entre les indices, pour remonter à la couleur et à l'opacité du milieu hétérogène étudié (figure 2), via une démarche en trois temps qui consiste :

- à mesurer, généralement sur monocristal, les propriétés diélectriques intrinsèques du pigment et de la matrice ($n(\lambda)+ik(\lambda)$),

- à calculer les propriétés d'extinction (efficacités d'absorption et de diffusion) d'une particule isolée qui dépendent de la forme et de la taille de la particule (théorie de Mie),
- à prendre en compte les phénomènes de diffusion multiple incohérente dont l'intensité dépend de la concentration en particules, de leur taille ou encore de la distribution granulométrique (modèle des « quatre flux » ou théorie des « milieux effectifs » en fonction de la concentration).

Besoin en nouveaux pigments minéraux

Les marchés de la coloration (industrie du bâtiment, peinture, encre, plastiques...) sont exigeants en terme de qualité et de durabilité. Par exemple, la transformation à des températures de plus en plus élevées des thermoplastiques à la fois pour des raisons de productivité ou de nature même des polymères (polyamides, polycarbonates...) impose une stabilité des pigments à des températures parfois supérieures à 340 °C. De même, l'emploi de polymères dans les carrosseries de voitures impose une tenue aux agents extérieurs (rayonnement UV, humidité) accrue.

Les pigments inorganiques présentent une meilleure stabilité chimique, thermique et intempéries que leurs homologues organiques dont la force réside dans une qualité de couleur incomparable. Toutefois, ils contiennent souvent des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le chrome ou le mercure dont l'utilisation est de plus en plus réglementée, compte tenu de leur impact sur l'environnement. Il existe donc un réel besoin en nouveaux pigments de coloration inorganiques.

Récemment, une nouvelle famille de pigments allant du jaune au rouge (gamme Neolor™) a été mise sur le marché de la coloration des plastiques et peintures par la société Rhodia. La couleur rouge intense est due au sulfure de cérium trivalent via une transition intra-atomique $4f \rightarrow 5d$

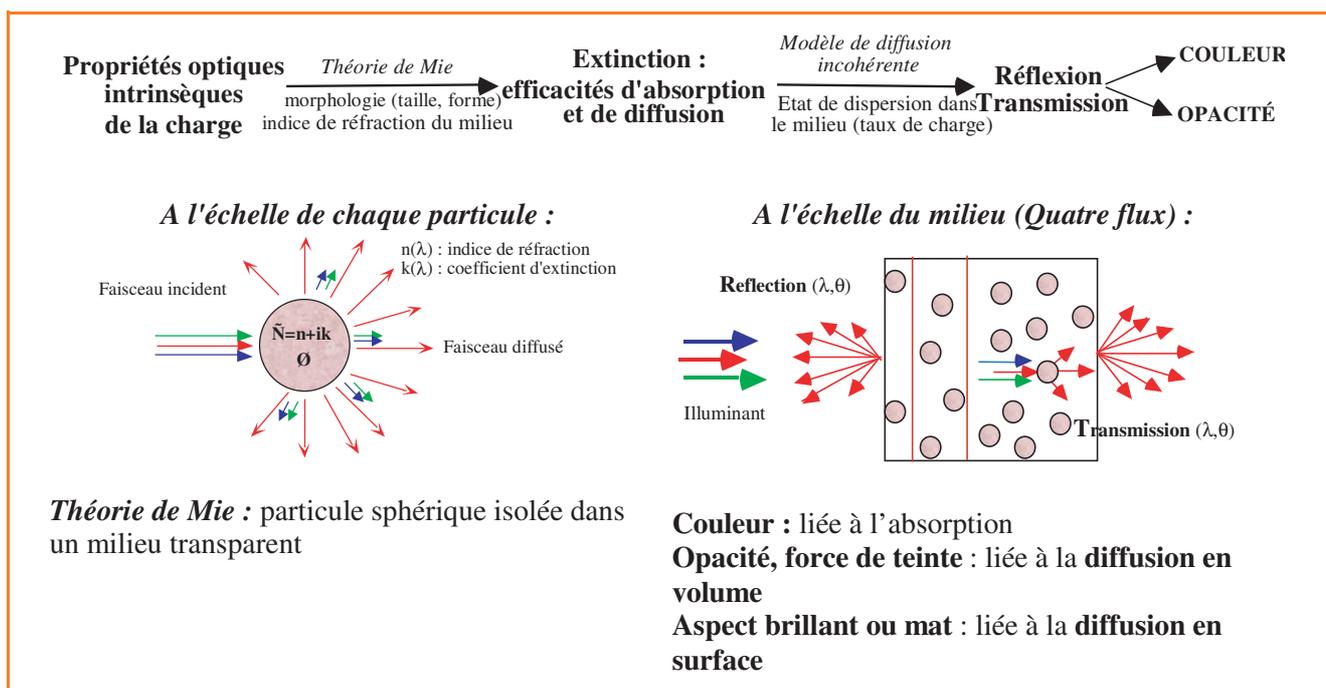


Figure 2 - Propriétés optiques de systèmes hétérogènes à faible taux de charge.

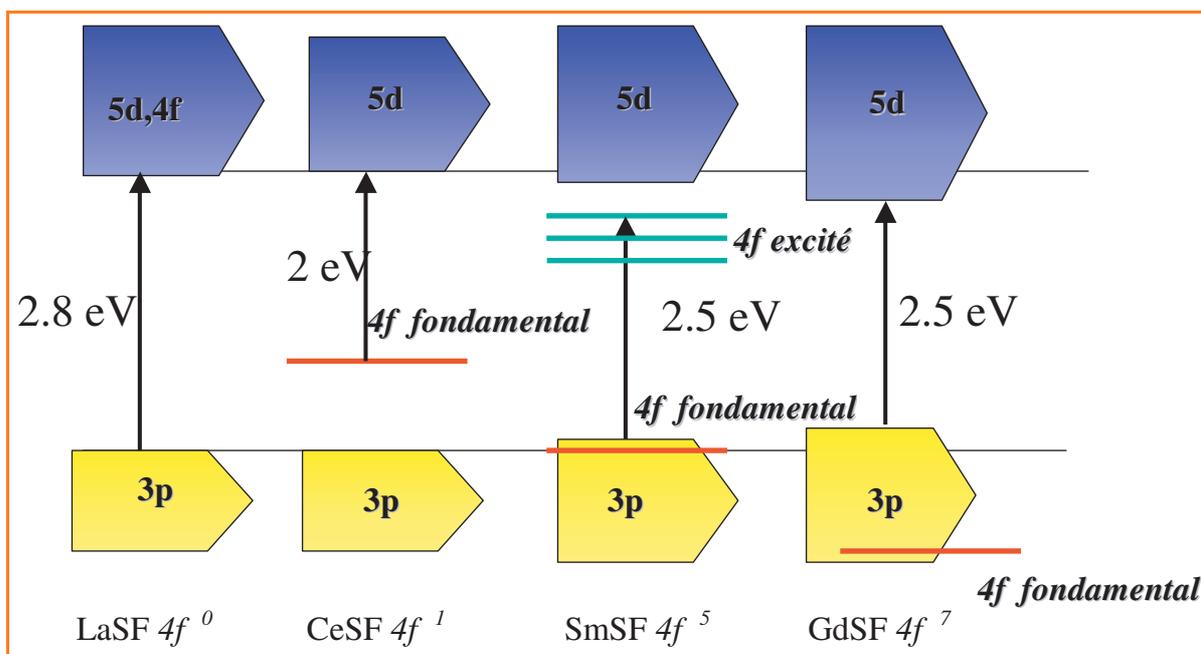


Figure 3 - Principaux mécanismes de coloration dans la famille des fluorosulfures de terres rares.

associé à l'ion terre rare (TR). L'introduction d'ions alcalin (Li, Na) en faible proportion dans les sites cationiques interstitiels du réseau permet de faire varier la couleur du rouge foncé à l'orange.

Suite à une réflexion de type « chimie du solide », il a été proposé de modifier la couleur du sulfure de cérium en introduisant un anion d'électronégativité très différente du soufre : le fluor et une nouvelle famille de composés a vu le jour, les fluoro-sulfures de terres rares.

Ainsi, la présence du fluor autour du cérium contribue par effet antagoniste à renforcer la liaison Ce-S et conduit donc à une déstabilisation des niveaux 4f. La symétrie de l'environnement de l'ion terre rare entouré simultanément de fluor et de soufre va aussi perturber le champ cristallin vu par les niveaux 5d. La couleur peut ainsi varier. L'introduction d'une autre terre rare comme le samarium, de plus faible taille, en substitution partielle du cérium contribue à renforcer la liaison Ce-S et à accentuer la déstabilisation des niveaux 4f sans trop modifier le champ cristallin. On obtient alors des couleurs rouges intenses.

La structure électronique complexe de l'ion terre rare est donc à l'origine de la grande diversité de couleurs des sulfures et fluoro-sulfures de terres rares. Des schémas de bandes d'énergie indiquant les transitions électroniques à l'origine de la couleur dans ces composés sont représentés *figure 3*. A noter que ce sont des transitions de type transfert de charges 3p (S) → 4f (Sm) qui sont mises en jeu dans les fluoro-sulfures de samarium. Ces composés, comme leurs homologues sulfurés, possèdent une couleur jaune intense. Par ailleurs, il convient de souligner que ces fluoro-sulfures présentent des stabilités chimiques (notamment en milieu acide) et thermiques nettement plus importantes que leurs homologues sulfurés. Ceci peut être attribué au caractère « mixte » de la liaison chimique qui présente à la fois des caractéristiques acides (« TR-F ») et basiques (« TR-S »), en raison de la présence simultanée de ces deux anions d'électronégativités radicalement différentes.



P. Macaudière

Pierre Macaudière

est Directeur Recherche et Développement chez Rhodia Electronics & Catalysis*.

Alain Demourgues

est Chargé de recherches CNRS à l'ICMCB**.



A. Demourgues

* Rhodia Electronics & Catalysis, ZI, 26 rue Chef de Baie, 17041 La Rochelle Cedex 1.
Tél. : 05 46 68 34 56. Fax : 05 46 68 33 44.
E-mail : Pierre.macaudiere@eu.rhodia.com
<http://www.rhodia-ec.com>

** Groupe Chimie du fluor et matériaux fluorés, ICMCB-CNRS (UPR 9048), 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05 56 84 26 55. Fax : 05 56 84 27 61.
E-mail : demourg@icmcb.u-bordeaux.fr

Pour en savoir plus

- Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Colours*, Wiley, 1983.
- Jolivet J.-P., La couleur des solides, *Bulletin des Physiciens*, 1996, 90, p. 999.
- Huguenin D., Maestro P., Propriétés optiques de la matière granulaire, *Analisis*, 1996, 24, M35.
- Colet P., Couleur lumière, couleur matière, interaction lumière matière et synthèse d'image, *Science en Actes*, Diderot Éditeur, Art et Science, 1998.
- La couleur, dossier hors série, *Pour la science*, avril 2000.