

Les couleurs des verres

Gérald Lelong⁽¹⁾ (gerald.lelong@impmc.fr) et Dominique de Ligny⁽²⁾

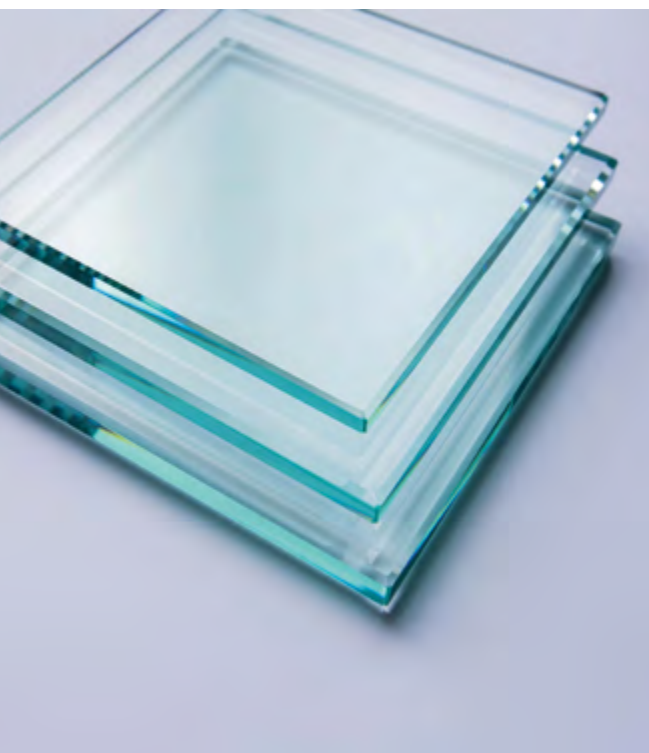
(1) IMPMC (UMR7590 CNRS et Sorbonne Université), 4 place Jussieu, BC 115, 75252 Paris Cedex 5

(2) Institute of Glass and Ceramics, Universität Friedrich Alexander, Martensstrasse 5, 91058 Erlangen, Allemagne

Des billes de notre enfance aux vitraux des cathédrales, le verre coloré exerce sur nous une grande fascination. La coloration du verre, souvent voulue pour donner un aspect esthétique ou protéger le contenu, est aussi parfois subie du fait de la présence d'impuretés comme le fer.

Même à très faible concentration, le fer peut colorer le verre du vert au jaune en passant par le bleu.

Nous allons ici expliquer que les colorations sont principalement obtenues de manière soustractive par des centres actifs, tels que les métaux de transition et les nanoparticules. D'autres effets physiques, comme la photoluminescence ou les interactions photoniques, peuvent également induire des colorations.



Verres à vitre transparents, de couleur bleu-vert lorsqu'on les observe par la tranche.

Le verre à vitre est en réalité vert, ou comment le fer interagit avec la lumière

Quoi de plus commun que le verre à vitre ? Il est utilisé dans nos maisons, nos transports, en architecture, il est omniprésent dans notre quotidien, et pourtant il reste l'objet de nombreuses recherches afin d'optimiser ses propriétés optiques suivant les besoins d'aujourd'hui. Prenons l'exemple du verre de nos fenêtres. Il paraît incolore à première vue et pourtant ce verre silicaté sodocalcique présente une coloration vert-bleuâtre, visible lorsqu'on l'observe par sa tranche. Alors pourquoi ?

Comme cela est expliqué dans l'encadré ci-contre, la couleur d'un verre dépend principalement de l'absorption de la lumière qui le traverse à des longueurs d'onde situées dans la région du spectre visible (400 à 800 nm). La coloration dépend également

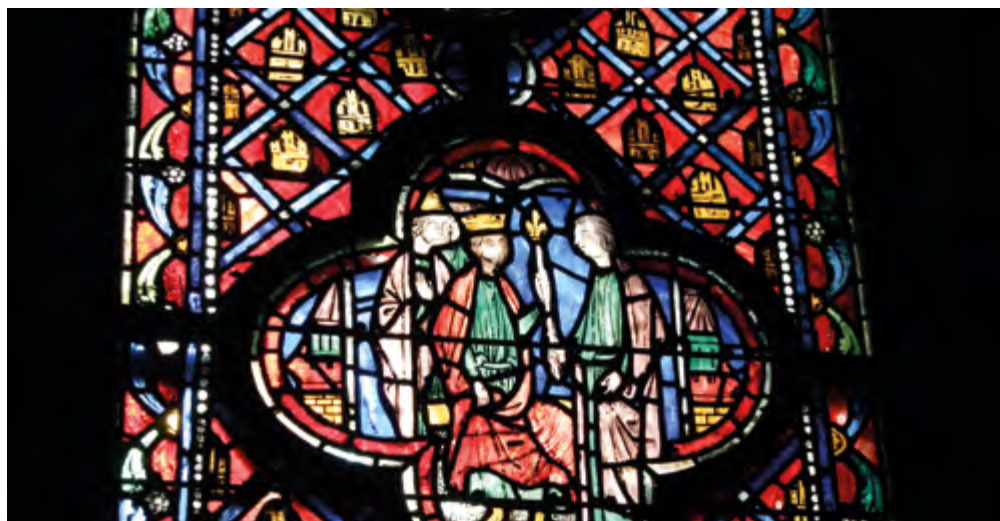
de la composition spectrale de la source lumineuse et de la sensibilité oculaire de l'observateur. En l'absence d'agents colorants tels que des impuretés, des défauts ou des nanoparticules, la plupart des verres d'oxyde sont incolores. La couleur vert-bleuâtre du verre à vitre résulte de la présence d'impuretés, en l'occurrence du fer présent dans les matières premières.

Du point de vue spectroscopique, la couleur verte est due à des transitions électroniques entre des niveaux d'énergie localisés du fer : l'absorption d'un photon fait transiter un électron entre deux niveaux d'énergie dans l'atome. Les transitions électroniques au sein de ces niveaux sont à l'origine de l'absorption sélective de la lumière à des énergies caractéristiques localisées dans le visible. L'énergie et l'intensité de ces transitions varient en fonction de l'état d'oxydation de l'ion fer et de son environnement immédiat (symétrie du site, nature des ligands,

>>>



Verrière de la Sainte Chapelle de Paris, dite de Saints Jean-Baptiste et Daniel, datant du XIII^e siècle. Cette image a été réalisée dans le cadre de l'étude des verres des vitraux de la Sainte-Chapelle par le Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR, UMR CNRS 7075). Les verres rouges sont obtenus par placage d'un verre contenant des nanoprecipités de cuivre métal.



© Christophe LEBEDINSKY/CNRS Photothèque

➔ L'ABSORPTION

La lumière est une onde électromagnétique. Comme toutes les ondes, elle est caractérisée par sa longueur d'onde (λ), sa fréquence (ν) et son énergie totale (E). La relation de Planck-Einstein (équation 1) permet de relier ces grandeurs entre elles :

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (1),$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide, et h est la constante de Planck.

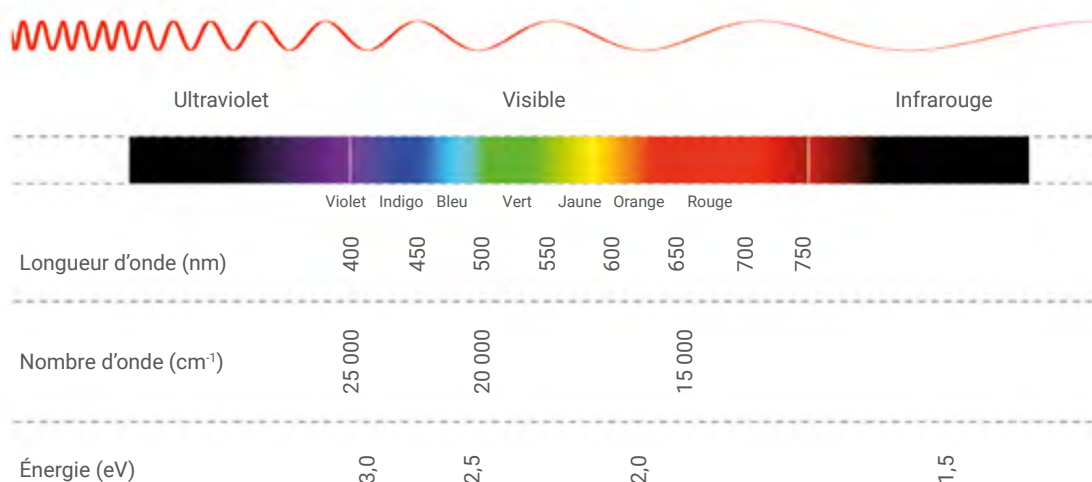
Dans la vie quotidienne, les couleurs sont caractérisées par la longueur d'onde λ (d'habitude en nanomètres), inversement proportionnelle à l'énergie. Du fait que l'énergie est une quantité qui se conserve, les scientifiques préfèrent utiliser des unités proportionnelles à l'énergie comme l'électron-volt (eV) et le nombre d'onde (cm^{-1}). La correspondance entre ces différentes unités est présentée dans la figure E1 pour permettre des conversions rapides. L'interaction de la lumière avec la matière est à l'origine de la coloration du verre. Lorsqu'un rayonnement incident éclaire une lame de verre, une partie du faisceau incident polychromatique sera réfléchi sur la surface de la lame, une partie sera transmise et

une partie sera absorbée par le matériau lui-même. La couleur du verre dépendra donc de l'efficacité de la transmission de la lumière dans le domaine du visible, situé entre 400 et 800 nm. La transmittance T , qui est définie par le rapport entre l'intensité I du faisceau transmis et l'intensité I_0 du faisceau incident, permet de quantifier cette efficacité en fonction de la longueur d'onde λ . L'absorbance A , qui mesure la capacité d'un matériau à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée, est reliée à la transmittance T à travers la relation suivante :

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = -\log_{10}(T) \quad (2).$$

L'absorbance permet ainsi de quantifier le phénomène d'absorption. Elle dépend de la longueur du chemin optique (ℓ , en cm) et de la concentration en élément colorant (C , en mol/L). L'absorbance A est reliée à ces deux paramètres et au coefficient d'absorption molaire (ϵ , en $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, également appelé coefficient d'extinction molaire ou absorptivité molaire), au travers de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon C \ell \quad (3).$$



E1. Partie visible du spectre électromagnétique. Les différentes unités utilisées pour la longueur d'onde (nm), le nombre d'onde (cm^{-1}) et l'énergie (eV) sont mises en relation avec les couleurs du spectre visible.

>>>

distorsion). Comme les transitions $d-d$ sont interdites selon les règles de sélection des transitions de dipôle électrique (règle de Laporte), les éléments de transition ne devraient en principe pas avoir une efficacité de coloration élevée. Cependant, l'hybridation des orbitales $3d$ du fer avec ses orbitales $4p$ permet de relaxer partiellement cette interdiction, ce qui fait de l'ion fer un agent colorant relativement efficace.

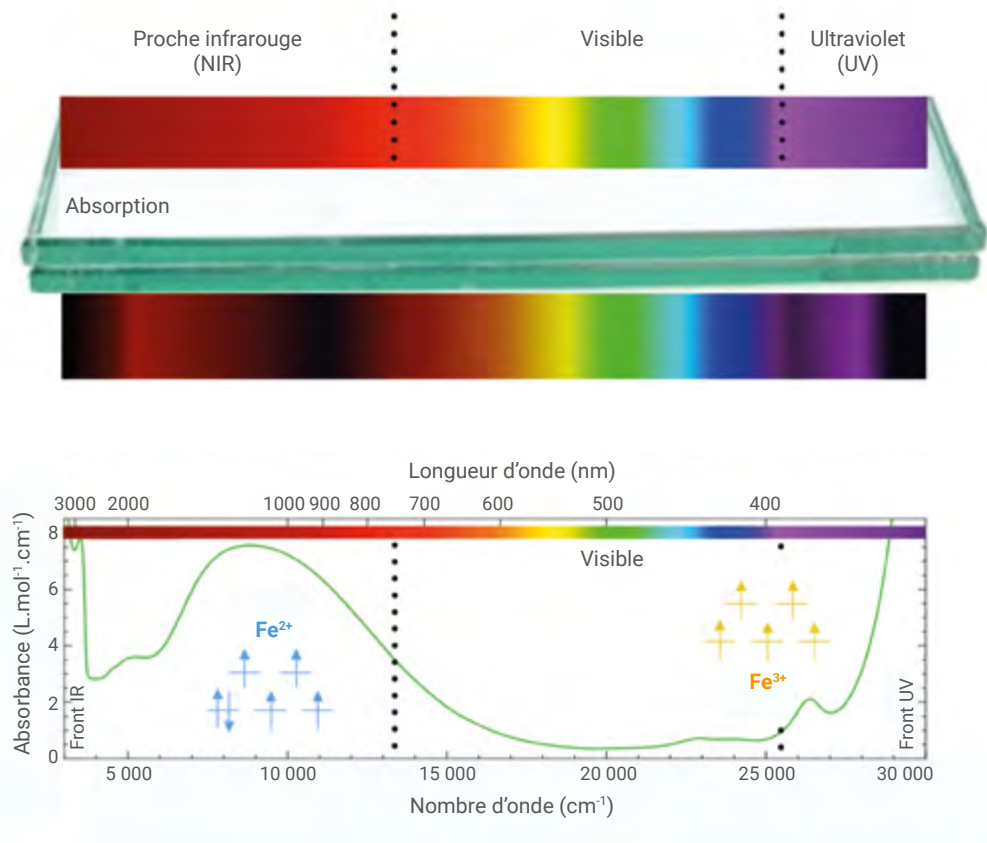
La figure 1 présente l'atténuation d'un faisceau lumineux passant à travers une lame de verre à vitre, ainsi que le spectre en absorbance résultant. Il est composé d'une bande large asymétrique localisée dans le proche infrarouge, attribuée au fer ferreux (Fe^{2+}) entre 600 et 2500 nm, et de bandes moins intenses attribuées au fer ferrique (Fe^{3+}) et localisées entre 350 et 500 nm. Bien que le fer ferreux ne représente que 20 à 25% du fer total dans les verres fondus à l'air, l'ion Fe^{2+} est néanmoins bien plus colorant que l'ion Fe^{3+} à cause de sa

configuration électronique à six électrons $3d$, qui produit des transitions électroniques autorisées de $spin$. La proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est très sensible aux conditions oxydo-réductrices : un verre complètement réduit (100% de Fe^{2+}) présente une coloration bleue, alors qu'un verre complètement oxydé (100% de Fe^{3+}) est de couleur jaune. En mélangeant ces deux états d'oxydation du fer, le verre à vitre prend alors cette coloration verte caractéristique, plus facilement visible par la tranche car la lumière est absorbée sur une distance plus grande.

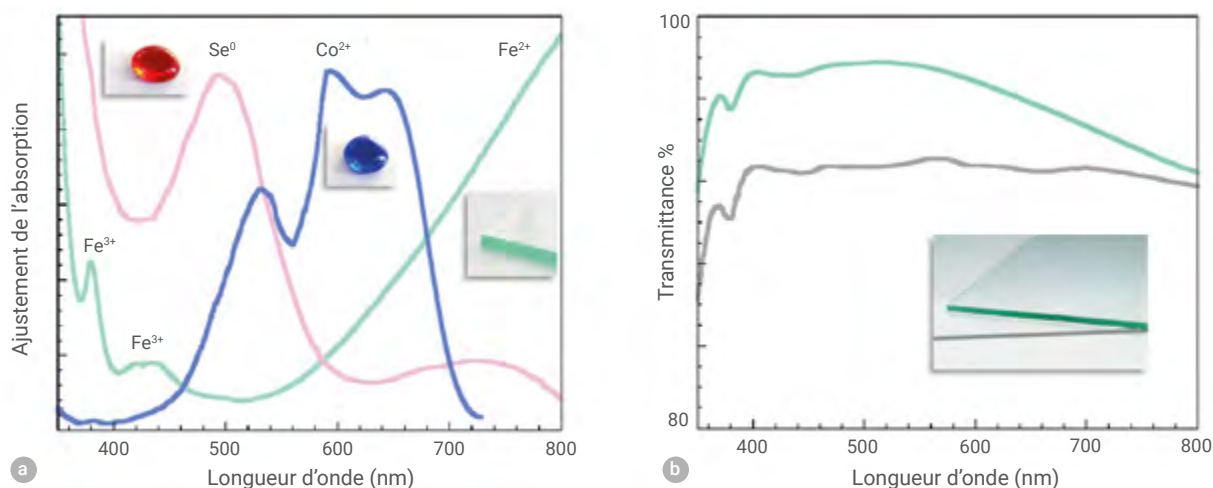
Avec pour ambition de réduire les émissions de CO_2 , les fours verriers deviennent électriques, ce qui change les conditions d'oxydoréduction et le taux d'eau présent dans les verres. Cette évolution aura donc une influence directe sur l'oxydoréduction du fer au bénéfice du Fe^{3+} , qui a un coefficient d'extinction plus faible. Dans le futur, les tranches des verres à vitre devraient donc être plutôt jaune verdâtre que bleu verdâtre.

Le verre blanc est en fait gris, ou comment jouer avec le spectre d'absorption.

La perception de la couleur est liée à la stimulation des récepteurs oculaires et non à l'intensité totale de la lumière reçue. Si une absorption couvre toute la région des longueurs d'onde visibles, la perception résultante sera celle d'un matériau incolore. Ainsi, une solution pour décolorer un verre qui contient des impuretés absorbantes est l'introduction méticuleuse d'autres éléments ayant des couleurs complémentaires. Le concept est le même que celui de la vieille astuce ménagère de nos grands-mères, qui savaient blanchir un tissu jauni par l'ajout d'une petite quantité de teinture bleue. Pour contrebalancer la couleur vert-bleuâtre du verre à vitre, il faut donc que le verrier trouve des sources colorantes rouge et bleu (ou violette), si possible avec des colorants aux coefficients d'extinction au moins égaux à ceux des oxydes de fer.



1. Atténuation d'un faisceau incident polychromatique passant à travers une lame de verre à vitre. Le spectre en absorbance résultant est présenté en fonction de la longueur d'onde et du nombre d'onde. Les domaines d'absorption des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont représentés.



2. Du vert au gris, ou comment décolorer chimiquement le verre. (a) Spectres d'absorption d'ions « décolorants » : Co^{2+} (bleu), Se^0 (rose), et impuretés de fer Fe^{2+} et Fe^{3+} (vert). Les photos montrent des échantillons de verre majoritairement colorés par ces éléments. (b) Spectres en transmittance d'un verre à vitre avant (courbe verte) et après (courbe grise) l'ajout des agents décolorants, à savoir le sélénium et le cobalt. Adapté de [1].

Dès le IV^e siècle avant J.C., les Égyptiens ont commencé à introduire des ions manganèse Mn^{3+} qui, avec leur coloration violette intense, permettaient de « décolorer » le verre. Le manganèse est appelé « le savon des verriers » pour cette raison. Malheureusement, l'ion Mn^{3+} n'est pas toujours stable et peut se réduire en Mn^{2+} sous l'effet des UV du soleil, perdant alors un facteur dix sur son coefficient d'extinction. L'ion cobalt Co^{2+} , avec sa couleur bleu roi, son fort pouvoir absorbant et sa grande stabilité, est depuis longtemps largement utilisé (fig. 2a). Il faut, en complément, trouver un colorant rouge. Malheureusement, aucune couleur rouge vif n'est connue par dissolution des métaux de transition dans le verre. Des couleurs roses peuvent être obtenues en utilisant des terres rares, mais ces éléments sont trop coûteux pour être utilisés massivement.

Les célèbres verres rouge vif des vitraux du XII^e siècle et les verres dits « rouge rubis » ne sont pas dus à des ions, mais respectivement à la présence de nanoparticules de cuivre et d'or (voir l'image, p. 65). Les nanoparticules métalliques sont entourées d'un nuage d'électrons délocalisés appelé « plasmon de surface ». Sous l'effet d'un champ électromagnétique externe, ce nuage d'électrons peut être excité en oscillations collectives, absorbant l'énergie du rayonnement. Leur coefficient d'extinction molaire est très élevé, ce qui explique l'utilisation de nanoparticules d'or pour donner aux tests

antigéniques de détection du Covid 19 leur très grande sensibilité. Dans les verres, la taille des nanoparticules métalliques varie rapidement avec la température et le temps de chauffe, ce qui entraîne une grande variabilité de la coloration finale. Il est préféré maintenant des particules semi-conductrices comme le sélénium Se^0 . L'absorption se produit avec une très grande efficacité lorsque les électrons de la bande de valence sont excités dans celle de conduction, à une énergie supérieure à celle de la bande interdite. Une belle coloration intense dans le rouge est alors obtenue (fig. 2a).

Ainsi, pour contrer l'effet colorant de 1000 ppm de fer, il suffit d'ajouter 12 ppm de sélénium et 2 ppm de cobalt afin d'obtenir un spectre presque plat. Cela donne la sensation d'un matériau incolore, qui est en réalité gris. La figure 2a montre les absorptions séparées du fer, du sélénium et du cobalt qui, ensemble, donnent le spectre plat représenté par la courbe grise dans la figure 2b.

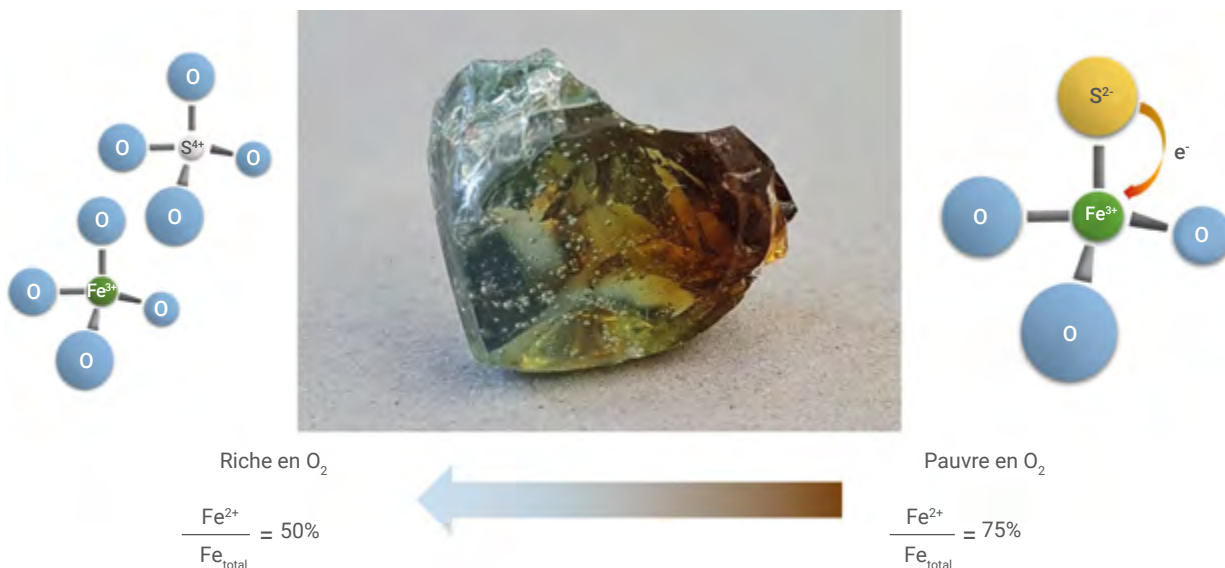
Bien sûr, le plus simple pour faire du verre incolore est d'élaborer les verres en partant de sable et de calcaire ayant des teneurs en fer très faibles. Malheureusement, l'extrême pression exercée sur les ressources naturelles a entraîné une disparition des gisements les plus purs. Il va falloir dans l'avenir nous contenter de verre au mieux de plus en plus « gris ». En effet, si l'ajout de ppm d'une impureté satis-

fait pleinement le sens de l'entropie, son retrait nécessiterait une grande quantité d'énergie qui ne serait pas rentable. Cet enjeu est aussi central pour les verres creux (*i.e.* les bouteilles, les pots et bocaux...) et leur recyclage. Des méthodes de tri permettant de séparer optiquement les morceaux de verre sont développées, mais le mélange inexorable de toutes les couleurs ne peut être que retardé. Des bouteilles de vin avec des colorations sombres, dites « teintes feuilles mortes » verdâtres-marronnasses, sont de plus en plus communes... et c'est peut-être plus qu'une mode.

Le verre ambré, ou l'efficacité redoutable du transfert de charge Fe-S

La coloration du verre n'est pas qu'un enjeu esthétique. Elle revêt aussi un rôle de protection des molécules sensibles aux UV. Cela est vrai aussi bien pour les aliments que pour les produits pharmaceutiques. La coloration vert foncé au chrome des bouteilles de vin permet en effet une meilleure conservation des tanins. Mais ce sont les bières contenant encore leurs levures qui ont besoin de la plus grande protection. La couleur dite « ambrée » permet d'absorber tous les rayonnements plus énergétiques que le vert. Dans ce dernier cas, l'absorption n'est pas due à une transition électronique entre les niveaux d'énergie d'un même élément, comme dans

>>>



3. Photo d'un verre ambré durant son oxydation. Le changement entre l'ambré (à droite) et le bleu (à gauche) illustre la disparition du transfert de charge entre le S^{2-} et le Fe^{3+} . Lorsqu'on augmente la pression partielle d' O_2 , le soufre s'entoure d'oxygène pour former des sulfates SO_4^{2-} (en haut à gauche). (Photo et préparation de l'échantillon : Nicole Ostermeier)

>>>

le cas des éléments de transition, mais à ce qui est appelé un transfert de charge métal-ligand. Par absorption d'un photon, l'électron est ici échangé entre un ion sulfure S^{2-} et un ion Fe^{3+} . La paire $Fe^{3+}-S^{2-}$ devient alors momentanément $Fe^{2+}-S^{\cdot}$. Ce transfert est représenté schématiquement dans la figure 3. Les transferts de charge métal-ligand étant pleinement autorisés, les bandes d'absorption peuvent être très intenses : le coefficient d'extinction molaire du couple $Fe^{3+}-S^{2-}$ est 3000 fois plus élevé que le coefficient d'extinction de Fe^{3+} . La formation de ces couples $Fe^{3+}-S^{2-}$ est néanmoins délicate à obtenir. Afin de stabiliser les ions S^{2-} , la fusion du verre doit se produire dans des conditions réductrices, sinon l'ion sulfate prévaudra. En effet,

dans un environnement riche en molécules d'oxygène, le soufre est directement entouré d'ions O^{2-} et la liaison Fe-S n'est plus possible (fig. 3, schéma de gauche). Si les conditions sont réductrices, les ions Fe^{3+} sont largement minoritaires par rapport aux ions Fe^{2+} , mais suffisamment nombreux pour former des paires $Fe^{3+}-S^{2-}$ (fig. 3, schéma de droite). Comme la probabilité de transfert métal-ligand est très grande, quelques ppm sont suffisants pour colorer le verre intensément.

La figure 3 présente un verre ambré lors d'une expérience d'oxydation. Le profil de diffusion de l'oxygène est clairement visible et on reconnaît bien sur la partie gauche la couleur bleue associée à l'ion Fe^{2+} . On voit donc ici que le verre ambré est en réalité extrêmement pur et, paradoxalement, contient moins d'impuretés que le verre incolore gris.

Les phénomènes de transfert de charge sont difficilement prédictibles, mais d'une efficacité redoutable. Ils suscitent un grand intérêt pour fonctionnaliser optiquement les verres en utilisant des dopages à minima. C'est le cas par exemple pour optimiser les transferts d'énergie visant à mieux convertir l'énergie solaire dans le domaine d'absorption des cellules photovoltaïques.

Le verre rayonnant, entre émission et absorption

Le phénomène de luminescence (émission de lumière) est en général assez peu marqué dans la plupart des verres colorés. Il existe néanmoins un exemple caractéristique : les verres contenant des ions d'uranium. La coloration jaune-vert très distinctive de ces verres sous l'excitation de la lumière du soleil permet de les identifier sans ambiguïté (fig. 4). Afin d'expliquer le phénomène de photoluminescence, nous devons revenir brièvement sur celui d'absorption, représenté dans la partie gauche de la figure 4. Après l'absorption d'un photon par l'uranium, ce dernier se trouve dans un état excité. Dans tous les cas discutés jusqu'à présent, la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental était non radiative. L'énergie était alors convertie principalement en vibrations, c'est-à-dire en chaleur. Mais cette relaxation peut aussi se faire de manière radiative, c'est-à-dire avec l'émission d'un photon d'énergie égale ou inférieure à l'énergie absorbée. Dans la figure 4a, la lumière transmise à travers le barreau est de couleur jaune. Cela signifie que tous les photons de plus haute énergie (*i.e.* correspondant aux couleurs violette et bleue), ou de plus basse énergie, *i.e.* correspondant à la couleur rouge, sont absorbés et créent des électrons à l'état excité. Cela donne la possibilité aux

1
2
3

1• D. de Ligny et D. Möncke, "Colors in Glasses", dans *Springer Handbook of Glass*, Chapitre 9 (2019) pp. 297-342 ; Musgraves, Hu, Calvez editors; Springer (ISBN: 978-3-319-93726-7).

2• J. Lafait *et al.*, "Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass", *C. R. Physique* 10 (2009) 649-659.

3• G. Calas, L. Galois et L. Cormier, "The Color of Glass", dans *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, Chapitre 6.2, Pascal Richet Editor ; Wiley (ISBN : 978-1-118-80101-7).

électrons de plus haute énergie de subir une désexcitation non radiative jusqu'au niveau d'émission (flèches en vaguelettes dans la figure 4c). Les photons verts ne sont pas émis dans la direction d'absorption, mais dans toutes les directions de l'espace. La probabilité de désexcitation radiative est en réalité relativement faible et, dans une géométrie normale, l'émission ne produit qu'un halo diffus. Le barreau (fig. 4b), comme une fibre optique, permet de collecter et guider toutes les émissions vers sa partie terminale qui est, du coup, intensément verte. Ainsi, les deux couleurs visibles sur l'image s'expliquent par un phénomène d'absorption conduisant à la coloration jaune, et par un phénomène d'émission pour la coloration verte.

Les phénomènes d'émission sont plus souvent rencontrés dans des éléments possédant un abondant nuage électronique, et donc de nombreuses orbitales d'énergies bien définies. C'est le cas de l'uranium, mais aussi des terres rares. Lorsque le milieu dans lequel se fait l'émission est confiné entre deux miroirs et que la quantité d'électrons à l'état excité est maintenue à un niveau très élevé, le phénomène d'émission stimulée peut avoir lieu, ce qui donne naissance à un rayonnement laser. Le nombre total d'atomes de terres rares dans un laser solide est limité par la taille de la cavité. De plus, l'existence de désexcitations non radiatives oblige à les refroidir de manière active. Le développement actuel de lasers de très forte puissance

en verre fibré permet de contourner ces deux difficultés. La cavité constituée par la fibre elle-même peut être bien plus longue avec des concentrations modestes, et son faible diamètre augmente les surfaces d'échange thermique assurant un refroidissement passif.

Colorer le verre autrement

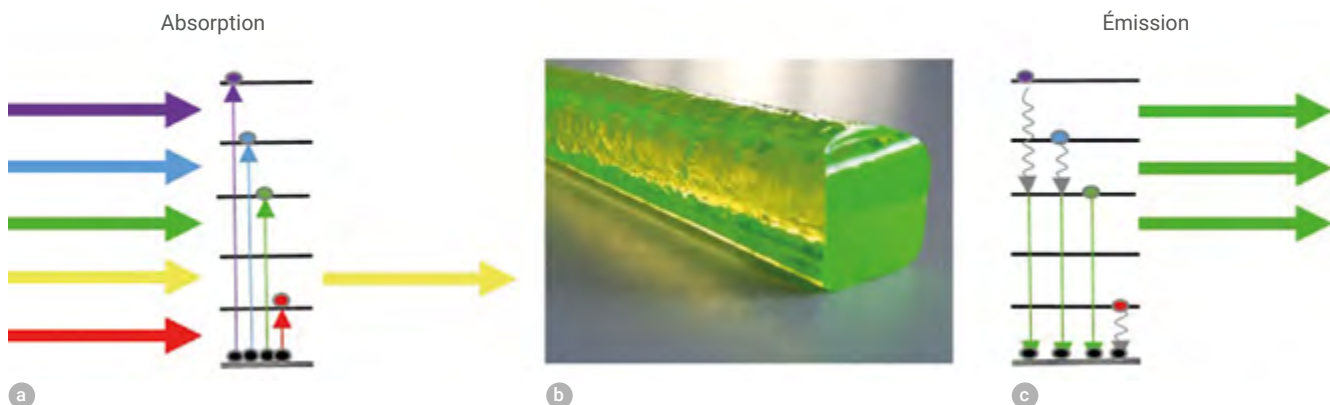
D'autres effets lumineux dus à la réflexion et à la diffusion dans la masse ou à la surface du verre peuvent induire des couleurs. Par exemple, l'irisation des verres corrodés provient des interférences entre la lumière réfléchie et les réflexions multiples à travers la couche d'altération d'indice de réfraction plus faible. Si cette dernière induit un retard de chemin optique équivalent à la moitié de la longueur d'onde, une interférence destructive aura lieu à la surface du verre. Cette interférence dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'observation, créant une décomposition de la lumière similaire aux arcs-en-ciel visibles à la surface d'une bulle de savon.

Le dépôt de couches minces sur la surface du verre est courant et peut agir comme un filtre permettant de réduire les pertes de chaleur et de réguler l'ensoleillement, par exemple dans les tours de bureaux. De plus, ces dépôts ont des effets miroitants et colorés très appréciés des architectes. Inversement, des dépôts anti-reflets sont utilisés sur les verres de lunettes.

La diffusion de la lumière par les cristaux ou les domaines d'une séparation de phases joue également un rôle important. Tout d'abord lorsque les particules sont de tailles inférieures à la longueur d'onde, elles vont provoquer de la diffusion Rayleigh qui peut, comme le ciel, séparer le bleu du jaune. Si elles sont plus grosses, les particules vont modifier la transparence du verre en le rendant opalescent puis opaque. Comme dans les peintures mates comparées aux laques, la présence de domaines diffusants dans le verre permet d'intensifier leur coloration.

Le futur de la couleur

Même si la coloration des verres a été très largement établie empiriquement, la compréhension précise des transitions électroniques mises en jeu et leur modélisation restent de grands défis. À l'avenir, de nouveaux enjeux liés aux couleurs vont devoir être relevés. La décarbonatation des fours verriers, c'est-à-dire le passage d'un four par combustion à un four électrique, va modifier profondément les conditions oxydo-réductrices. Il va alors falloir repenser entièrement la coloration des verres par les éléments de transition qui risquent de changer d'état d'oxydation. L'autre grand enjeu est lié à l'appauvrissement des sources en sable très pur. Il est donc important de toujours mieux contrôler l'utilisation des verres recyclés, afin que les générations futures ne connaissent pas que des verres très gris. ■



4. Verre à uranium. (a) Représentation schématique de l'absorption des photons : seule la couleur jaune traverse le verre. (b) La lumière arrive du haut de la photo et passe à travers les faces latérales du barreau. Du à l'absorption de l'uranium, seul le jaune est transmis et se reflète sur la table dans la partie basse de la photo. La forme en barreau de ce verre permet de collecter les émissions et de les guider préférentiellement vers ses extrémités, qui apparaissent donc vertes. (c) Représentation schématique de la désexcitation des électrons absorbés en (a) : l'émission se fait dans le vert. Les flèches ondulées représentent les désexcitations non radiatives.