

La couleur des verres

Jacques Livage est professeur émérite de l'Université Pierre et Marie Curie (Sorbonne Université), professeur honoraire au Collège de France et membre de l'Académie des Sciences. Chimiste du solide, il a été à l'origine du développement de la chimie douce dans le domaine des matériaux.

1 Origine de la couleur

1.1. Le verre et la lumière blanche

Le verre permet de jouer avec la lumière : transparent, il laisse passer la lumière (**Figure 1A**), mais il peut aussi la réfléchir comme un miroir (**Figure 1B**), et surtout il peut, sous forme de

prisme, décomposer la lumière blanche et montrer qu'elle est en fait formée de la superposition des couleurs de l'arc-en-ciel (**Figure 2**).

1.2. La couleur : fruit d'une interaction lumière-matière

Un dicton français dit : « *la nuit, tous les chats sont gris* », donc il



Figure 1

Le verre interagit avec la lumière de différentes manières : il peut la laisser passer (A) ou la réfléchir (B).

Figure 2

Le prisme de verre décompose la lumière blanche et montre qu'elle est constituée de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel.

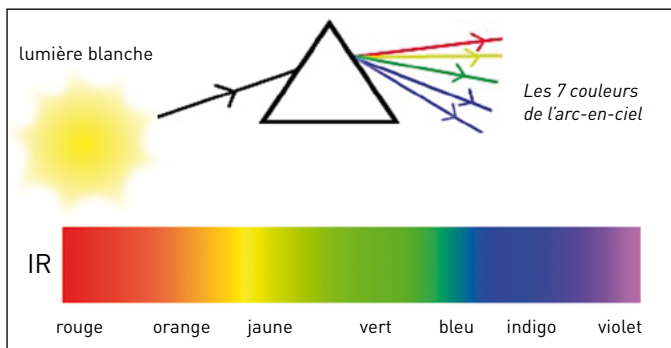


Figure 3

A) La nuit, en l'absence de lumière, tous les objets sont gris.
B) Ce n'est qu'en présence de lumière, le jour, qu'on peut percevoir la couleur des objets. C'est donc la lumière qui est à l'origine de la couleur.

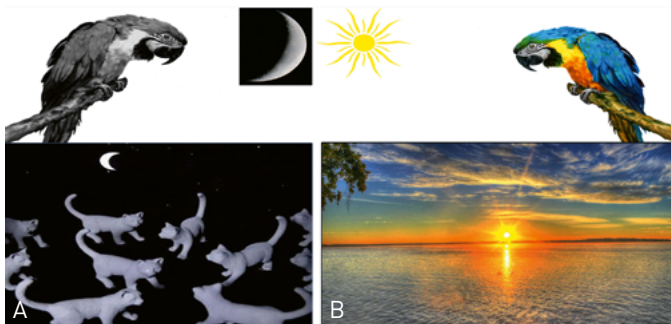


Figure 4

L'alexandrite est une pierre dont la particularité est de changer de couleur selon la source de lumière qui l'éclaire. En effet, sous une lumière naturelle elle est verte, alors qu'éclairée par une lampe à incandescence, elle devient rouge. Elle était très prisée pour ses propriétés optiques par la cour du tsar de Russie Alexandre II Nikolaïevitch au ^{xix}^e siècle.

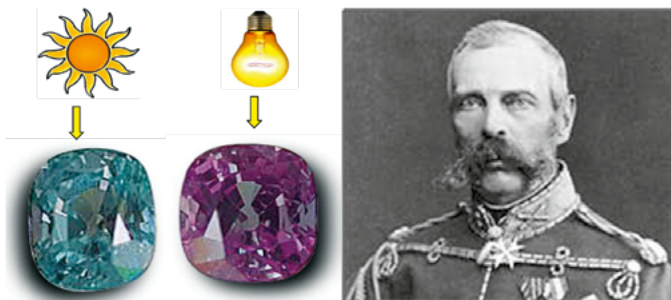


Figure 5

Notre œil constitue le point d'entrée de l'information lumineuse. Les rayons sont focalisés sur la rétine, qui transmet un signal au cerveau afin qu'il traite l'information.

n'y a pas de couleur (Figure 3). Pour qu'il y ait couleur, il faut qu'il y ait de la lumière. C'est elle qui est à l'origine de la couleur. La couleur d'un objet dépend d'ailleurs de la nature de la lumière qui l'éclaire. C'est ainsi que la pierre précieuse appelée 'alexandrite' apparaît comme étant verte lorsqu'elle est éclairée par la lumière du soleil, tandis qu'elle devient rouge quand elle est éclairée avec une lampe à

incandescence (Figure 4). Cela signifie que la couleur n'est pas une propriété intrinsèque d'un objet mais qu'elle est apportée par la lumière.

Quand nous parlons de couleur, trois partenaires interviennent : l'objet coloré, la lumière qui transporte la couleur et l'œil de l'observateur. C'est le cerveau qui, à travers la rétine, reçoit et analyse l'information lumineuse (Figure 5).

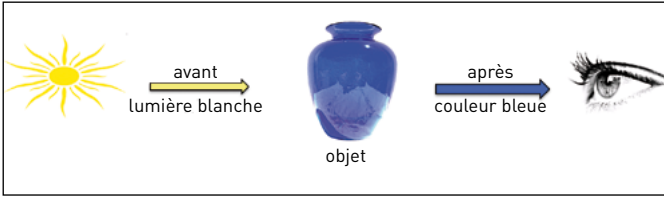


Figure 6

La coloration d'un objet résulte de l'interaction entre les photons de la lumière et la matière. Cette interaction peut se faire sous forme de choc élastique, sans échange d'énergie, ou de choc inélastique avec un échange d'énergie.

Prenons l'exemple d'un objet éclairé par le soleil qui apparaît de couleur bleue et examinons les étapes de son interaction avec la lumière visible (blanche) du soleil (Figure 6).

La coloration bleue résulte de l'interaction entre la lumière et le verre, plus précisément du choc qui apparaît entre les photons de la lumière et les atomes de la matière. Lors de cette collision, on peut distinguer deux types de chocs : les chocs élastiques et les chocs inélastiques.

Lors des chocs élastiques, il n'y a pas d'échange d'énergie entre les deux partenaires et on obtient des couleurs dites 'physiques', qui dépendent essentiellement de la structure de la matière. Lors de ces chocs, le rayonnement est dévié : c'est la diffusion. La vitesse de la lumière diminue et le rapport des vitesses dans le vide et dans le verre définit l'indice optique ($n = c/v$: rapport de la vitesse de la lumière dans le vide (c) par la vitesse de la lumière dans le milieu (v)) du verre.

Au cours des chocs inélastiques les deux partenaires lumière/matière échangent de l'énergie. La couleur dépend alors surtout de la composition chimique. L'échange d'énergie est conditionné par la règle de Bohr, sur laquelle nous

reviendrons. Le verre peut alors absorber ou émettre de l'énergie (luminescence).

2 Fabrication et coloration du verre

2.1. Première fabrication du verre

Le verre est un matériau très ancien. Pline le Jeune (Figure 7) décrit dans son livre la découverte du verre par des marins qui campaient sur une plage de Phénicie. Ils allument un feu de bois sur le sable, composé essentiellement de silice (SiO_2), et déposent leur marmite sur des blocs de natron (carbonate de sodium, NaCO_3). Ils s'aperçoivent alors que le sable fond et que le mélange avec le natron donne une matière pâteuse plus ou moins translucide. Cette matière grise était en fait une pâte de verre, que ces marins phéniciens avaient fabriquée il y a près de 5 000 ans.

2.2. Le premier pigment synthétique : le bleu égyptien

Vers la même époque apparaît en Égypte le premier pigment synthétique que l'on appelle le 'bleu égyptien'. Ce pigment, fabriqué par l'homme, avait pour but de remplacer le lapis-lazuli, une pierre semi-précieuse extrêmement coûteuse. Sa fabrication était

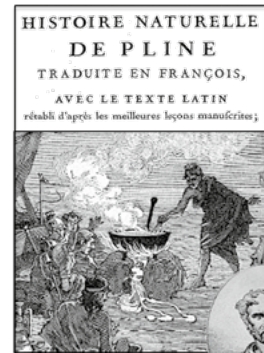


Figure 7

La découverte du verre remonte à près de 5 000 ans. Pline raconte, dans son livre *Histoire Naturelle*, comment les marins phéniciens sur les rives du fleuve Bellus ont découvert le verre en faisant un feu de camp.

Figure 8

La fabrication du bleu égyptien est simple et moins coûteuse que celle des pigments bleus à base de lapis-lazuli. Le processus est encore le même aujourd'hui, les matières premières sont : la silice, le calcium, le sodium et le cuivre. Ces éléments sont cuits à haute température, et c'est la température de cuisson qui détermine la nuance finale.

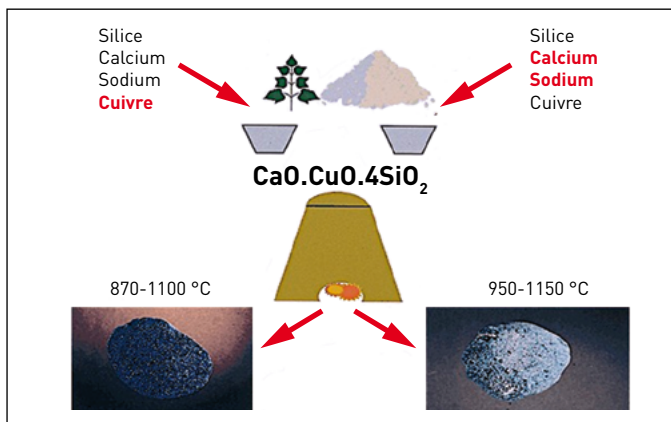


Figure 9

Le bleu égyptien est le premier pigment synthétique. Avant cette découverte, le bleu était obtenu avec du lapis-lazuli, une pierre semi-précieuse. Les Égyptiens l'utilisaient essentiellement dans les représentations des divinités.



Figure 10

Le célèbre masque de Toutankhamon a été coloré avec du bleu égyptien, un nouveau pigment synthétique à l'époque.



Figure 11

Le bleu égyptien, facile à faire et moins coûteux que le lapis-lazuli, est devenu un pigment courant dans la civilisation égyptienne. On le retrouve dans de nombreux objets en pâte de verre : bijoux, statuettes, plaques et ornements.



Figure 12

Le verre soufflé a été découvert au 1^{er} siècle avant J.-C. Cette technique consiste à recueillir du verre fondu au bout d'une canne creuse, puis à souffler dans la canne pour mettre en forme le verre fondu.

facile (Figure 8) : il suffisait de mélanger du sable de silice avec des carbonates de calcium, du natron et des sels de cuivre. Ce mélange, chauffé autour de 1 000 °C, donnait des bleus plus ou moins foncés selon la température. Cette couleur bleue était due à un sel mixte de calcium et de cuivre appelé la cuprovaïte. Ce procédé synthétique va se répandre très rapidement dans tout le bassin méditerranéen pour remplacer le lapis-lazuli.

En Égypte, la couleur bleue représentait le souffle divin. On la retrouve sur la plupart des fresques (Figure 9), en particulier sur le masque de Toutankhamon (Figure 10).

À cette époque, le verre n'en était qu'à ses débuts. Il n'était pas encore transparent comme du verre à vitre. C'était en fait une pâte de verre opaque qui fut largement utilisée tout autour du bassin méditerranéen.

2.3. Évolution des techniques de mise en forme du verre

Pendant des millénaires, on n'a fait que de la pâte de verre, et ce n'est que quelques décennies avant Jésus-Christ que l'on a découvert le soufflage du verre (Figure 12). Pour cela, on prélève une boule de verre fondu au bout d'une canne creuse. On souffle ensuite de l'air à l'intérieur de la boule de façon à la rendre creuse.

Ce fut un énorme progrès technologique qui a permis d'obtenir du 'verre creux' transparent et de fabriquer de multiples flacons colorés (Figures 13-14).

2.4. Un nouveau pigment : le bleu vénitien

Le progrès essentiel consistera à remplacer le cuivre peu coûteux, mais colorant médiocre, par du cobalt qui donne des colorations beaucoup plus intenses que l'on appelle les



Figure 13

Les Romains utilisaient la technique du verre soufflé qui leur permettait d'obtenir des flacons de formes très variées.



Figure 14

Les contenants en verre obtenus par soufflage ont des formes très diverses mais ne sont pas encore très transparents, certains sont même opaques. Cela est dû à la qualité du verre qui n'est pas encore suffisante.

Figure 15

En remplaçant le cuivre utilisé dans les pigments bleus par du cobalt, on obtient une coloration bleue plus intense. Le cuivre du bleu égyptien va être remplacé par du cobalt pour donner ce qu'on appelle le bleu Vénitien. Bien que plus coûteux, le cobalt va progressivement remplacer le cuivre.

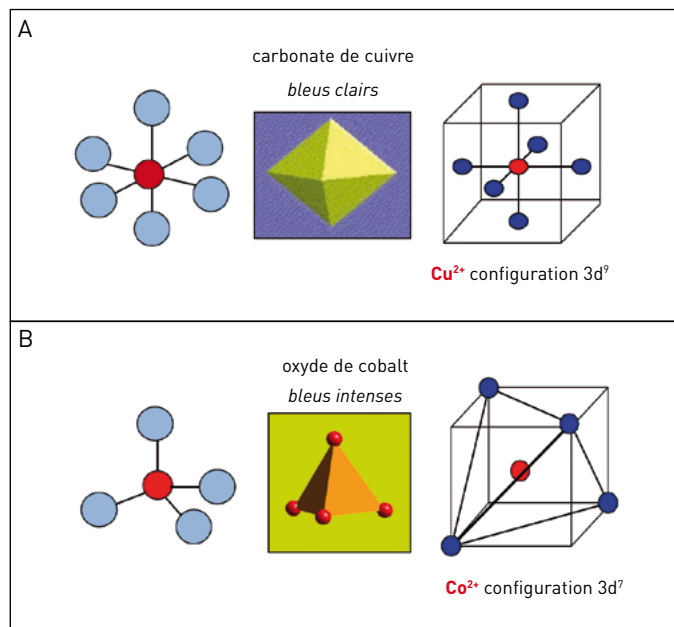


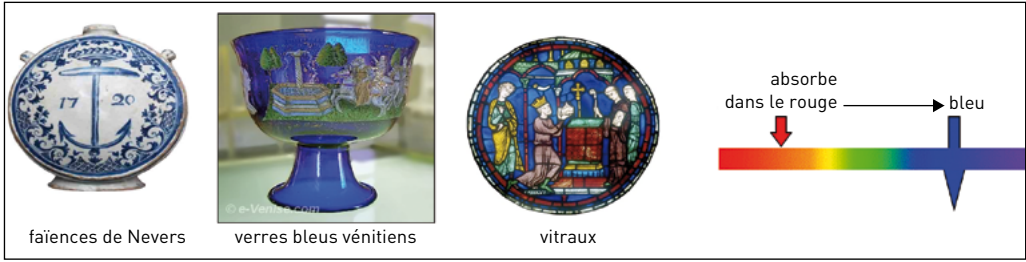
Figure 16

A) Le cuivre s'entoure de six atomes d'oxygène formant un octaèdre.
B) Le cobalt ne s'entoure que de quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre. Cette différence d'environnement leur confère des propriétés différentes et rend le bleu du cobalt plus intense.

bleus vénitiens (Figure 15). C'est à Murano, une petite île proche de Venise, que ces nouveaux verres ont été créés.

La différence de coloration entre le cuivre et le cobalt résulte simplement du fait qu'ils ne sont pas entourés du même nombre d'atomes d'oxygène (Figure 16). Les règles de sélection des transitions électroniques font que les transitions bleues du cuivre sont beaucoup plus faibles en intensité que celles du cobalt, pour lequel on a des intensités à peu près cent fois supérieures.

Cela va conduire à la fabrication des 'bleus de cobalt', que l'on observe dans nombre de vases, vitraux, et céramiques (Figure 17). Pour introduire ce pigment bleu au sein du verre, on prépare ce que l'on appelle une fritte de verre. Pour cela, on fabriquait au xvi^{e} siècle ce qui s'appelle du Smalt en ajoutant à un sable de silice un 'fondant' de carbonate de potassium



et un sel de cobalt. On fond l'ensemble vers 1 100 °C pour obtenir une fritte qui, après broyage, donne une poudre que l'on mélange avec le bain de verre fondu de façon à le colorer en bleu (Figure 18).

2.5. Élaboration du verre plat.

Le verre plat qui sert à faire des vitrages transparents n'a été découvert que beaucoup

plus tard. Il a, pendant de nombreux siècles, été élaboré à partir de verres creux.

Pour cela, on souffle tout d'abord du verre creux sous forme de ballons ou de manchons obtenus en faisant tourner la boule de verre pâteux. On découpe ensuite le manchon, ou on écrase le ballon, de façon à obtenir une feuille de verre plus ou moins plane (Figure 19).

Figure 17

On retrouve le bleu vénitien à base de cobalt dans de nombreux objets, les faïences de Nevers, les vases et les vitraux. La couleur que nous percevons est la couleur complémentaire de la couleur absorbée par l'objet. Ici, l'objet absorbe dans le rouge donc nous le voyons bleu.



Figure 18

Les trois étapes principales de la fabrication du Smalt sont : le mélange d'un sable de silice avec du potassium et du cobalt, la cuisson du mélange à 1 150 °C pour le faire fondre et le broyage. La poudre de Smalt est ensuite mélangée avec le verre fondu, c'est la fritte de verre, pour obtenir des objets avec une teinte bleue.

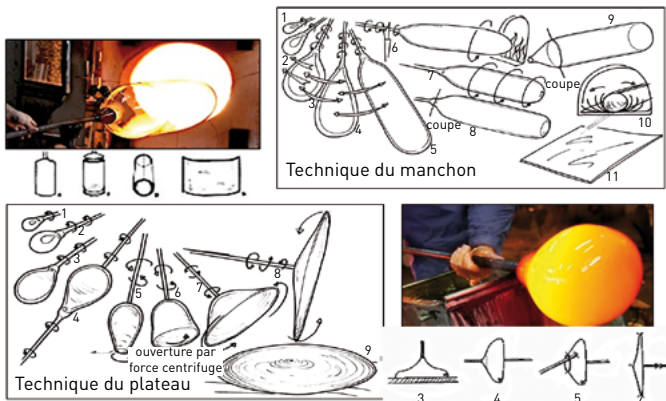


Figure 19

Pendant longtemps, le verre plat était obtenu à partir de verre soufflé selon les techniques du manchon ou du plateau.

Figure 20

Les premières fabrications de verre plat ne permettaient pas d'obtenir de grandes plaques transparentes comme aujourd'hui. On assemblait des petites pièces, peu transparentes, découpées en forme de losanges pour faire des vitres.



Figure 21

Vitraux de la Sainte-Chapelle (Paris). L'assemblage de pièces de verre plat de différentes couleurs a permis de fabriquer les vitraux qui ornent nos cathédrales.

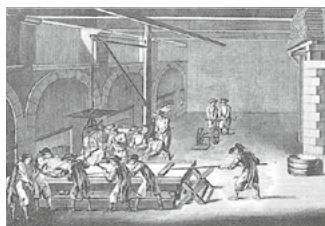


Figure 22

C'est Saint-Gobain qui a commencé à couler le verre sur des plaques d'acier pour obtenir un verre plat au cours du $xvii^e$ siècle.



Figure 23

En 1970, Pilkington développe une autre méthode consistant à couler le verre sur un bain d'étain fondu, c'est le 'float glass'. Cette technique qui permet d'obtenir un verre transparent de qualité est devenue la principale méthode de fabrication employée aujourd'hui.

Évidemment on ne pouvait pas obtenir ainsi de grandes surfaces et la transparence du verre n'était pas non plus extraordinaire. C'est pourquoi les vitrages du Moyen Âge sont typiquement composés de petits losanges peu transparents (Figure 20). Cette technique était aussi utilisée pour élaborer les vitraux

(Figure 21), dans lesquels on retrouve ce bleu typique que l'on peut admirer à la Sainte-Chapelle de Paris.

Le verre plat tel qu'on le connaît aujourd'hui remonte au $xvii^e$ siècle avec les établissements Saint-Gobain qui ont pensé tout simplement à faire couler du verre fondu sur une table en acier (Figure 22).

Les verres obtenus n'étaient pas encore de très grande qualité et la planéité du verre nécessitait une opération de polissage. Le progrès essentiel n'a été réalisé que récemment, en 1970, par Pilkington. Pour obtenir du verre très plat et sans défaut, on fait couler le verre fondu sur un bain d'étain fondu. On obtient ainsi une interface liquide/liquide parfaitement plane entre l'étain et le verre fondu (Figure 23). Cette technique, appelée 'float glass', est maintenant utilisée



Figure 24

Des pâtes de verre égyptiennes à la pyramide du Louvre, la technologie verrière a connu beaucoup de progrès.

pour environ 80 % des vitrages produits dans le monde.

Le verre est donc un matériau qui a beaucoup évolué depuis sa découverte il y a 5 000 ans et la technologie verrière connaît encore aujourd'hui de nombreux progrès (Figure 24).

Pourtant, même si la technologie a beaucoup évolué, le verre reste encore un art du feu. Il est toujours élaboré à haute température, au-dessus de 1 000 °C. Les deux paramètres importants pour colorer un verre sont la lumière qui donne naissance à la couleur et le feu qui permet d'obtenir le verre. Les pigments utilisés pour colorer le verre devront donc résister à l'épreuve du feu (Figure 25). On ne pourra pas utiliser des pigments ou des teintures organiques.

3 Les phénomènes physiques à l'origine de la couleur

Les photons qui composent la lumière interagissent avec les

atomes du matériau lors de multiples collisions qui, selon les cas, peuvent engendrer ou pas un échange d'énergie entre les deux partenaires. On distingue ainsi deux types de chocs, élastiques ou inélastiques selon que l'énergie échangée est nulle ou pas ! (Figure 26).

3.1. Les chocs inélastiques

La Figure 27 permet de comprendre comment l'énergie du rayonnement absorbée par un pigment peut conduire à la coloration du verre.

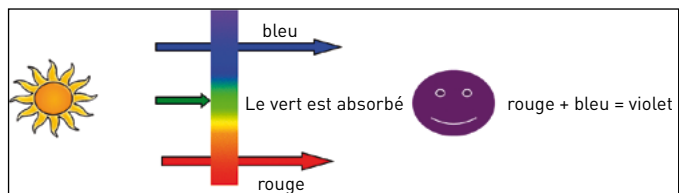


Figure 27

Lors des chocs inélastiques entre la matière et la lumière, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée. La couleur que l'on perçoit est le résultat de la superposition des couleurs qui n'ont pas été absorbées par l'objet.



Figure 25

Le verre est un art du feu. Il est élaboré par fusion du sable au-dessus de 1 000 °C. Les pigments utilisés pour le colorer doivent donc être capables de résister à de telles températures.



Figure 26

La lumière interagit avec les atomes du verre et des pigments par le biais de chocs inélastiques. L'énergie du rayonnement est alors absorbée et cela permet d'avoir de la couleur.

Figure 28

L'énergie lumineuse absorbée est utilisée pour modifier le mouvement des électrons autour du noyau des atomes. L'électron utilise l'énergie lumineuse pour changer d'orbite au sein de la couche de valence.

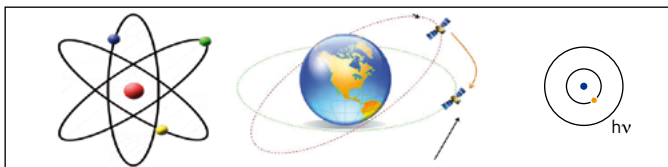


Figure 29

Les éléments de transitions du tableau périodique, allant du scandium (Sc) au zinc (Zn), ont la particularité d'avoir des orbitales 'd' vides. Les électrons peuvent circuler facilement d'une orbitale à une autre, et c'est ce mouvement électronique qui est à l'origine de la couleur.

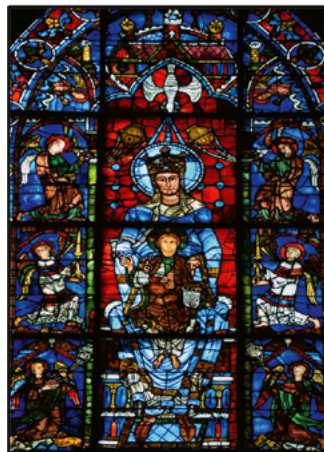
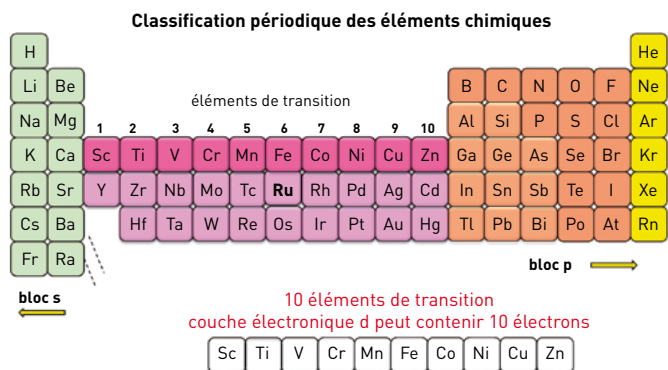


Figure 30

Le vitrail de Notre-Dame de la Belle Verrière de la cathédrale de Chartres datant du ^{xiii} siècle est formé de pièces de verre de différentes couleurs. Le bleu est lié à la présence d'oxyde de cobalt, tandis que le rouge rubis est dû aux nanoparticules d'or dissoutes dans le verre.

La lumière blanche transporte toutes les couleurs de l'arc-en-ciel. Supposons que la couleur verte soit absorbée par le pigment. Ce sont alors le bleu et le rouge qui traversent le verre. La couleur perçue par l'œil correspond à la superposition de ces deux rayonnements, ce qui donne le violet (Figure 27).

Donc le jeu est très facile : pour colorer le verre, il suffit de lui faire absorber certaines couleurs. Le verre utilise l'énergie absorbée pour modifier le mouvement des électrons au sein des orbitales¹ atomiques du pigment (Figure 28).

Ce phénomène est à base de la coloration du verre par des

1. Orbitale atomique : une orbitale atomique définit l'espace dans lequel l'électron a une forte probabilité de se trouver. Pour chaque couche électronique les orbitales ont des formes différentes mais sont toujours centrées autour du noyau de l'atome.

pigments appelés 'colorants ioniques'. Dans le tableau périodique, les éléments de transition (Figure 29) ont des orbitales atomiques '3d' vides, permettant aux électrons de circuler au sein de la couche de valence. Ces transitions électroniques, qui nécessitent une certaine énergie, vont être à l'origine de la coloration. Ce sont donc des éléments de transition comme le cuivre et le cobalt qui servent à colorer les verres bleus.

3.2. Coloration du verre par des nanoparticules

Un très beau vitrage de la cathédrale de Chartres est représenté sur la Figure 30.

Dans ce vitrail de Notre-Dame de la Belle Verrière, la coloration bleue résulte des chocs inélastiques avec le cobalt. Mais on y voit aussi du rouge. Cette couleur, que l'on retrouve souvent dans les vitraux, est

particulièrement intéressante. Elle est due à la présence de nanoparticules² d'or (Figure 31). Nous avons là un nouveau phénomène de coloration.

L'origine de cette coloration est due à des suspensions colloïdales d'or. Ce sont de toutes petites particules d'or, fabriquées du temps des alchimistes du XVII^e siècle, en réduisant une solution de chlorure d'or par un sel d'étain (Figure 32). On obtient ainsi une solution limpide, transparente, dont la couleur rouge très vif résulte de ce qu'on appelle l'effet Plasmon (Figure 33).

La coloration rouge intense dépend essentiellement de la taille des nanoparticules d'or. Le phénomène physique est complexe : c'est une interaction entre le rayonnement et les électrons de conduction, c'est-à-dire les électrons mobiles du métal (effet Plasmon).

L'expérience suivante peut être effectuée pour obtenir un 'verre rubis'. On prend du verre fondu auquel on ajoute un sel d'or, du chlorure d'or par exemple, et un réducteur tel que de l'étain. L'étain transforme les ions Au^{3+} en atomes d'or neutre Au^0 . Le mélange, refroidi à température ambiante, est totalement incolore. La couleur rubis n'est donc pas due aux atomes d'or. Elle apparaît par contre si l'on effectue un recuit³, c'est-à-dire

2. Nanoparticule : particule de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m).

3. Recuit : processus de chauffage d'un matériau métallique qui modifie ses propriétés. Le matériau est d'abord chauffé à une température donnée puis refroidi lentement.



Figure 31

Le rouge 'rubis' est obtenu en utilisant des nanoparticules métalliques. La couleur observée dépend de la taille des nanoparticules.



Figure 32

Les alchimistes du XVII^e siècle obtenaient des suspensions de nanoparticules d'or en réduisant une solution de chlorure d'or ($AuCl_3$) par un sel d'étain.

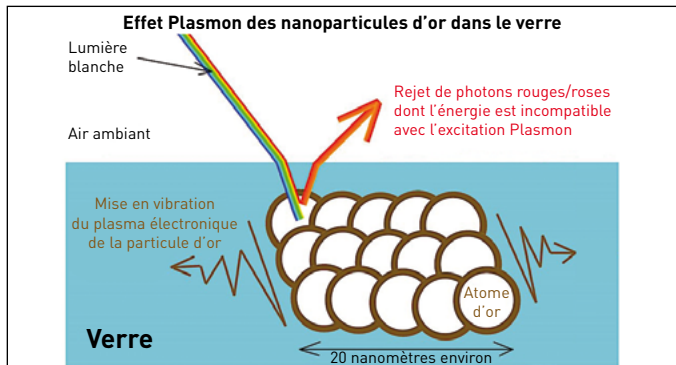


Figure 33

Les électrons de valence des atomes d'or forment un nuage d'électrons qui peut se déplacer. Lorsque la lumière blanche arrive sur ce nuage électronique, il se met à osciller et certaines longueurs d'onde de la lumière sont rejetées. Avec les nanoparticules d'or, ce sont les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire dans le rouge, qui sont rejetées.

lorsqu'on réchauffe le verre jusqu'à 560 °C par exemple. Une coloration rouge apparaît qui s'accroît au fur et à mesure que l'on augmente la température (Figure 34). Ce phénomène est dû au fait que quand on chauffe, les atomes d'or diffusent et se rassemblent pour donner des nanoparticules dont la taille augmente progressivement.



Figure 34

La coloration du verre n'est pas liée à la simple présence d'atomes d'or. Pour avoir une coloration, il faut former des nanoparticules grâce à un recuit. La température du recuit fixe le diamètre des nanoparticules qui donnent la coloration.



Figure 35

L'utilisation des nanoparticules pour colorer les verres remonte à l'Antiquité. L'or permet d'obtenir le rouge rubis, l'argent du jaune, et on peut avoir des phénomènes analogues avec le cuivre. La technique de coloration du verre avec des nanoparticules d'or est encore utilisée aujourd'hui. Pour obtenir des dégradés de couleur comme sur ce flacon, il faut utiliser un gradient thermique au cours du chauffage afin d'obtenir un gradient de taille de nanoparticules.

Pour un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, on obtient le phénomène d'effet plasmon qui donne cette coloration rouge rubis extrêmement intense.

L'utilisation de particules d'or est évidemment relativement coûteuse, mais on peut obtenir des phénomènes analogues avec d'autres nanoparticules métalliques de cuivre ou d'argent. Comme on peut le voir sur la **Figure 35**, cette technique a été utilisée depuis la plus haute Antiquité. Le rouge rubis intense est obtenu

avec de l'or, tandis qu'avec de l'argent la coloration du verre est plus jaune.

Ces procédés sont très utilisés, comme le montre le flacon de parfumerie réalisé par Dior pour lequel la coloration est décroissante. Cet effet est obtenu en réalisant un gradient de température au cours du traitement thermique. Les nanoparticules sont d'autant plus grosses que la température est élevée. Leur taille augmente de la base vers le haut du flacon.

3.3. Diffusion de la lumière par le verre

Un autre type de coloration résulte de chocs élastiques sans échange d'énergie. Dans ce cas, la vitesse v de la lumière diminue dans le matériau, ce qui donne l'indice optique $n = c/v$. Le rayonnement est aussi dévié : c'est le phénomène de diffusion. La diffusion dépend des dimensions respectives des objets constituant la matière (atomes, molécules, nanoparticules...) et de la longueur d'onde du rayonnement (**Figure 36**). Quand les atomes et les molécules de la matière sont petits par rapport à la longueur d'onde, on observe la diffusion de Rayleigh (**Figure 36A**), dont l'exemple est la couleur bleue du ciel, qui est due à la diffusion de la lumière solaire par les molécules de l'atmosphère.

Quand les particules deviennent plus grosses, comme c'est le cas des nuages ou du brouillard, on a alors la diffusion de Mie (**Figure 36B**). Ce type de diffusion est utilisé dans l'industrie du verre pour

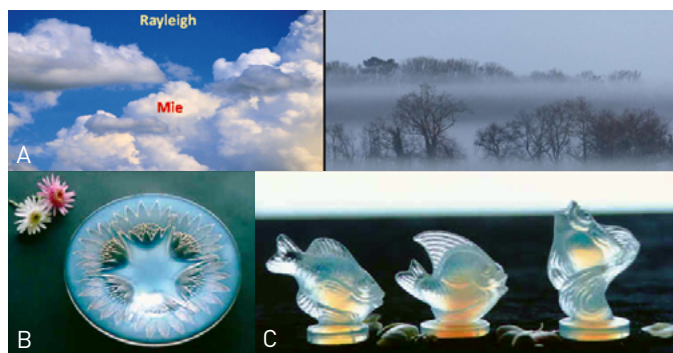


Figure 36

La diffusion de la lumière dépend des dimensions respectives de la longueur d'onde λ de la lumière incidente et du diamètre d des particules avec lesquelles elle interagit. (A) Lorsque λ est très grand par rapport à d , on a une diffusion de Rayleigh. Ce phénomène est à l'origine de la couleur bleue du ciel due à la diffusion par les molécules d'air. (B) Lorsque λ est proche de d , on a une diffusion de Mie, comme pour les nuages ou le brouillard. (C) Enfin, si λ est plus petit que d , on a un phénomène d'opalescence.

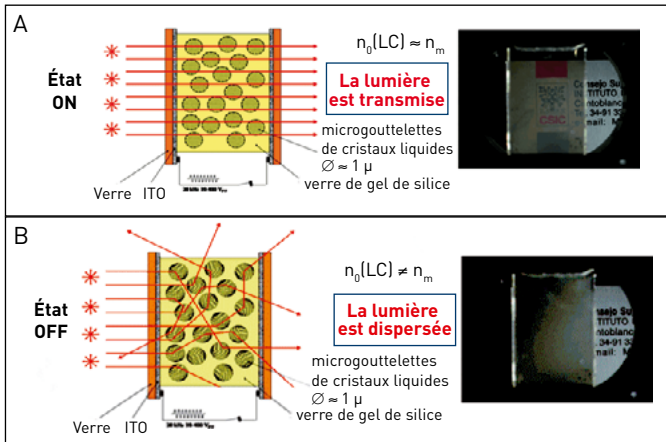


Figure 37

Les vitrages intelligents sont constitués d'un double vitrage qui renferme des cristaux liquides. Un signal électrique permet d'aligner les cristaux et de rendre le verre transparent (A). En l'absence de signal les cristaux sont désordonnés et le verre devient opalescent (B).

réaliser des vitrocéramiques. Les verres opalescents (Figure 36C) sont obtenus en ajoutant dans le bain de verre fondu des agents d'opalisation. Ces composés ne vitrifient pas et forment de petits cristaux dont on contrôle la taille au cours d'un recuit thermique. On obtient ainsi des verres opales.

3.4. Les vitrages intelligents

Les verres intelligents possèdent la propriété de modifier leurs propriétés optiques (transparence, couleur...) sous l'effet d'un signal extérieur. Ils sont formés d'un double vitrage qui enferme des cristaux liquides (voir le Chapitre de S. Auvray dans cet ouvrage *Chimie et lumière*, EDP Sciences, 2021). Quand on applique un potentiel électrique, les cristaux liquides s'alignent et le vitrage est transparent (Figure 37). En l'absence de signal électrique, les cristaux s'orientent dans toutes les directions. Ils diffusent la lumière et le verre devient opalescent. On utilisait autrefois des cristaux

liquides à base de phosphates de calcium, aujourd'hui on utilise plutôt de la cryolite, un fluorure qui permet de fabriquer le vitrage à des températures plus basses.

Ces vitrages intelligents, dont le principe est basé sur les propriétés de diffusion de la matière contenue dans le double vitrage et la possibilité de la modifier par l'application d'un simple potentiel électrique, sont des vitrages commercialisés sous le nom de Privalite® (Figure 38).

Figure 38

Le principe des vitrages intelligents Privalite® est basé sur les propriétés de diffusion de la lumière par les cristaux liquides dont l'orientation peut être contrôlée par application d'un simple champ électrique.



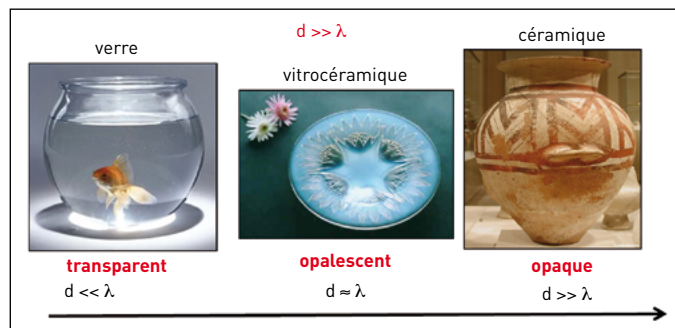


Figure 39

Influence de la taille d des particules d'un matériau sur la transparence à la lumière. Le dernier cas de figure est celui où le diamètre d des particules est nettement plus grand que la longueur d'onde λ de la lumière. La lumière est totalement diffusée et l'objet est opaque.

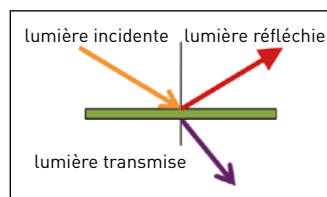


Figure 40

Lorsque qu'un rayon lumineux arrive sur un objet (lumière incidente), il peut être transmis ou réfléchi, voire même les deux simultanément.



Figure 41

Dans le cas du verre, la lumière incidente est transmise. C'est ce qui lui donne sa transparence.

longueur d'onde de la lumière incidente, la lumière ne passe plus et le matériau devient opaque (Figure 39).

La lumière peut traverser un verre puisqu'il est transparent (Figure 40), dans une céramique elle ne peut plus traverser le matériau, elle est réfléchi. Dans le cas intermédiaire d'une vitrocéramique, les deux phénomènes se produisent simultanément. L'interaction lumière-matière se concentre à la surface de l'objet et lui confère son aspect, mat ou brillant.

Si la totalité du rayonnement incident est transmis comme dans le cas du verre, l'objet apparaît transparent (Figure 41). La texture de la surface qui réfléchit la lumière modifie les interactions entre la lumière et la matière (Figure 42). Sur

3.5. La couleur par réflexion

3.5.1. Opacité et transparence

Quand on continue à faire grossir la taille d des particules d'un verre et quand elles deviennent nettement plus grandes que la

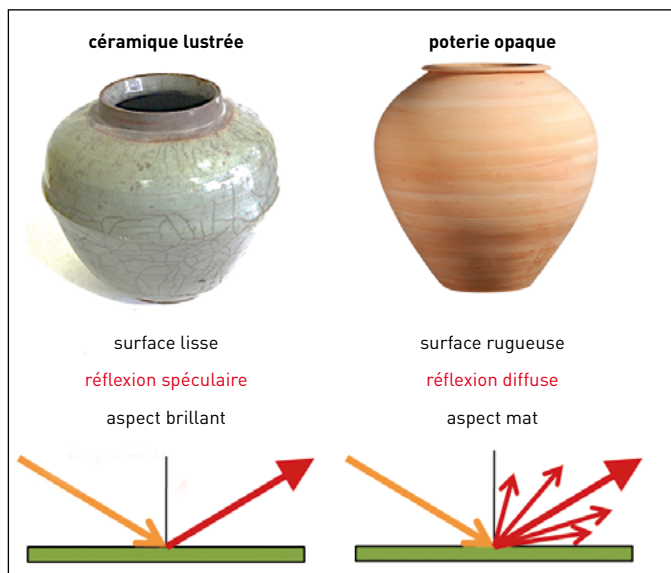


Figure 42

La texture de la surface modifie les interactions entre la lumière et la matière. Une surface lisse conduit à une réflexion spéculaire qui donne un aspect brillant, tandis qu'une surface rugueuse donne une réflexion diffuse et un aspect mat.



Figure 43

La surface lisse et réfléchissante de l'étang permet d'avoir une réflexion spéculaire responsable de l'effet miroir.

une poterie opaque, la surface rugueuse conduit à la réflexion diffuse qui donne un aspect mat caractéristique. Sur une céramique lustrée, la surface lisse conduit à une réflexion spéculaire responsable de l'aspect brillant.

Un exemple bien connu de réflexion spéculaire est celui de la lumière totalement réfléchi à la surface d'un étang, ce qui lui donne un aspect de miroir (Figure 43).

3.5.2. Application aux poteries : les glaçures

Ce phénomène de réflexion spéculaire est très utilisé dans la glaçure des poteries

pour leur donner un aspect brillant. Les poteries glacées sont fabriquées en deux étapes : la première consiste à mettre en forme la poterie et à la chauffer à quelques centaines de degrés pour fritter les particules d'argile. On dépose ensuite une couche superficielle vitreuse et l'on recuit l'ensemble à 1 300 °C. On obtient ainsi une surface vitrifiée lisse qui conduit à la réflexion spéculaire et à l'aspect brillant caractéristique de la glaçure (Figure 44).

Cette technologie ancienne était déjà utilisée du temps de Babylone pour réaliser des émaux, sur lesquels une

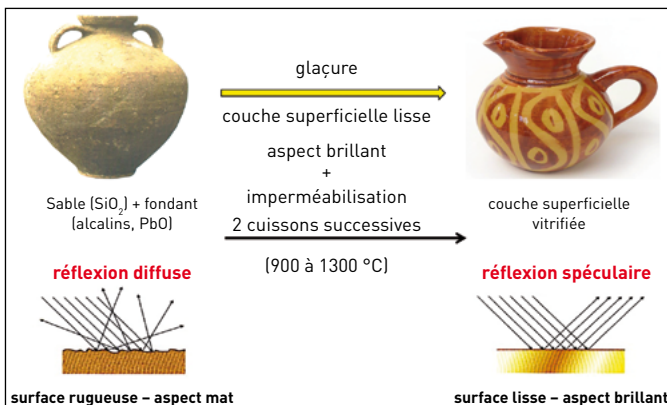


Figure 44

Le dépôt d'une couche vitreuse à la surface d'une céramique produit une réflexion spéculaire qui donne à la poterie un aspect lisse et brillant que l'on nomme glaçure.



Figure 45

Porte d'Ishtar à Babylone (VI^e siècle av. J.-C.). Les techniques de glaçure sont très anciennes, on les retrouve dans les émaux du temps de Babylone.



Grotte de Chauvet

-30 000 ans

Figure 46

Le fer est le premier pigment naturel utilisé par l'homme. On le retrouve en particulier dans les peintures des grottes de Chauvet.

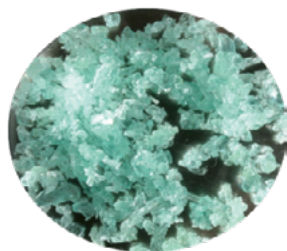


Figure 47

L'oxyde fer FeO , impureté naturelle des sables de silices, donne au verre une coloration verte.

couche vitreuse donnait un aspect brillant à la céramique (Figure 45). L'intérêt de la glaçure n'était pas seulement esthétique. Il était aussi pratique. La glaçure permettait de rendre la poterie imperméable, de façon à éviter une évaporation trop rapide du liquide qu'elle contenait.

La couche vitreuse peut être obtenue de différentes façons, les Égyptiens utilisaient un

procédé tout à fait rudimentaire. Ils ajoutaient simplement de l'eau salée à l'argile. Au cours du chauffage, le sodium remontait à la surface de la poterie et servait de fondant pour produire une couche vitreuse. Bien évidemment la technique n'était pas aussi bien maîtrisée que lorsque la glaçure est réalisée en deux étapes, la première pour faire la céramique, la seconde pour la glaçure. Selon le type de glaçure que l'on veut obtenir, on peut ajouter du sodium, du bore, du plomb, etc., des éléments qui donneront des aspects plus ou moins brillants, plus ou moins colorés.

4 Le fer : un pigment naturel du verre

Le fer est un pigment extrêmement courant que l'on trouve par exemple dans les terres ocres du Roussillon (Figure 46). C'est aussi le premier pigment naturel utilisé par l'homme pour orner les grottes préhistoriques telles que la grotte de Chauvet.

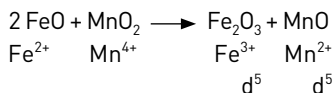
4.1. Décoloration du verre

La présence de traces d'oxyde de fer FeO dans les sables de silice pose un problème. Même en faible quantité, le fer confère au verre une coloration verte assez forte (Figure 47).

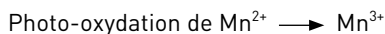
Pour éliminer cette impureté et obtenir un verre incolore, on utilise un sel de manganèse que l'on appelle « le savon des verriers ». Il s'agit d'un oxyde de manganèse (MnO_2), qui est noir. Quand on mélange le verre contenant les impuretés d'oxyde de fer, FeO , avec de

LE FER, IMPURETÉ NATURELLE DES SABLES DE SILICE

Décoloration par oxydation du fer



Solarisation



l'oxyde de manganèse, il se produit une réaction d'oxydo-réduction (**Encart : « Le fer, impureté naturelle des sables de silice »**), qui conduit à deux oxydes (Fe_2O_3 , MnO) beaucoup plus faiblement colorés, donc à une décoloration du verre. Ce procédé était très utilisé il y a quelques décennies. Mais quand ces verres décolorés au manganèse sont laissés au soleil pendant plusieurs années, le manganèse s'oxyde et le verre prend une teinte violette caractéristique. C'est le phénomène de solarisation.

4.2. Obtenir deux couleurs avec un seul élément

Le fer joue aussi un rôle intéressant dans les phénomènes de glaçures des poteries. En

particulier, le fer ferreux Fe^{2+} donne une coloration verte, due au fait qu'il absorbe les rayonnements rouges d'énergie relativement faible. Le fer ferrique Fe^{3+} absorbe par contre les rayonnements bleus d'énergie plus élevée, ce qui donne une couleur rouge (**Figure 48**).

Cette différence d'absorption de la lumière entre Fe^{3+} et Fe^{2+} est facile à comprendre. Le mouvement de l'électron autour du noyau de l'ion est analogue au mouvement d'un satellite autour d'une planète. Pour le fer ferrique Fe^{3+} , qui porte une charge trois, c'est un peu comme si le satellite tournait autour de la Terre. Dans le cas du fer ferreux Fe^{2+} , qui porte une charge deux, c'est comme s'il tournait autour de la Lune. Quand la charge

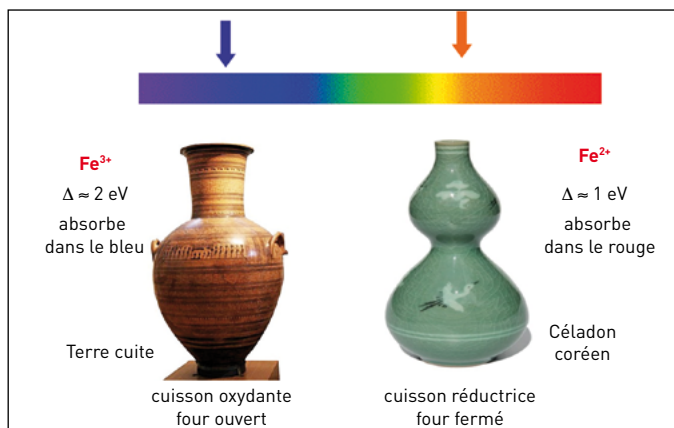


Figure 48

Le fer joue un rôle important dans la glaçure des poteries. Lorsqu'il est sous sa forme oxydée Fe^{3+} , il absorbe le bleu et la poterie est perçue comme étant rouge. Sous sa forme réduite Fe^{2+} , le fer absorbe le rouge et donne donc une couleur bleu-vert.

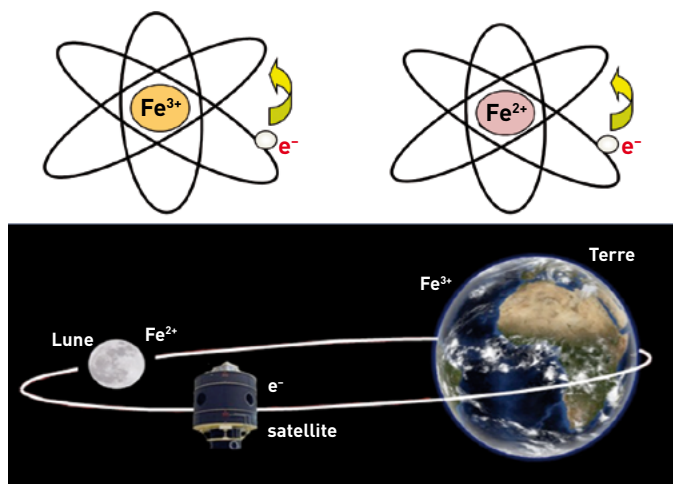


Figure 49

Un satellite tournant autour de la Terre est soumis à une force d'attraction plus forte que lorsqu'il tourne autour de la Lune. Les électrons de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont comme les satellites autour de la Lune et la Terre respectivement. Pour modifier le mouvement d'un électron au sein d'un ion Fe^{3+} , il faudra plus d'énergie que lorsqu'il s'agit d'un ion Fe^{2+} . Le bleu sera donc absorbé et le rouge sera transmis. C'est l'inverse pour l'ion Fe^{2+} , avec lequel c'est le rouge qui est absorbé.



Figure 50

On retrouve la coloration bleu-vert due au Fe^{2+} dans les céramiques appelées 'céladons'. Ces porcelaines, très répandues en Corée et en Asie, sont fabriquées dans un four fermé, en atmosphère réductrice.

Figure 51

Les lustres sont des céramiques du temps de l'Antiquité et de Bagdad. On dépose plusieurs couches afin d'obtenir à la fois les couleurs recherchées et l'aspect brillant.



de l'ion diminue, l'attraction devient plus faible, et l'énergie absorbée se déplace vers le rouge (Figure 49).

4.3. Les céladons

Les pigments à base de fer sont utilisés pour fabriquer les céramiques appelées 'céladons' (Figure 50), que l'on trouve en Asie et particulièrement en Corée. On dépose sur la poterie une couche contenant du fer qui, par chauffage, va devenir vitreuse. On utilise dans ce cas un four à bois dans lequel l'atmosphère est réductrice. La couche vitrifiée qui se forme confère un éclat brillant à la poterie, qui prend une coloration vert pâle due aux ions réduits Fe^{2+} .

4.4. Les lustres

Les lustres sont des céramiques anciennes, du temps de l'Antiquité et de Bagdad (Figure 51), qui ont des reflets brillants que l'on nomme 'lustres'. Le lustre est obtenu en déposant plusieurs couches à la surface de la poterie fabriquée à partir de sable et d'argile. Une première couche vitreuse confère à la poterie un aspect brillant. La deuxième couche contient des sels métalliques que l'on réduit par chauffage pour donner naissance à des nanoparticules

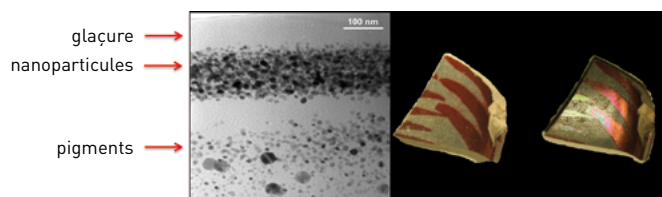


Figure 52

Les lustres sont obtenus en déposant successivement différentes couches. Les plus grosses particules (en bas) sont les pigments, puis il y a les nanoparticules, et enfin la glaçure. À cause de ces différentes couches, la lumière va être réfléchié différemment selon l'angle sous lequel on le regarde.

métalliques. On obtient ainsi une coloration rouge rubis due à l'effet plasmon. Ces glaçures confèrent aux céramiques lustrées un aspect brillant avec des reflets rouges.

Les glaçures de la **Figure 52** sont obtenues en déposant successivement plusieurs couches qui ont été travaillées à différentes températures. On retrouve les pigments verts dans la couche inférieure qui donnent la coloration, puis des nanoparticules métalliques de cuivre ou d'argent (il s'agit de cuivre sur la **Figure 52**) donnent un aspect particulier dû à l'effet plasmon.

La glaçure permet, grâce à la réflexion spéculaire, que la lumière soit réfléchié différemment selon l'angle sous lequel on regarde la poterie (**Figure 53**).

Les couleurs vont apparaître différemment selon l'angle d'observation. C'est le phénomène de l'iridescence, qui permet d'obtenir de très jolis effets optiques que l'on retrouve fréquemment sur les poteries et céramiques anciennes. Un exemple intéressant est celui des carreaux de céramique de la mosquée

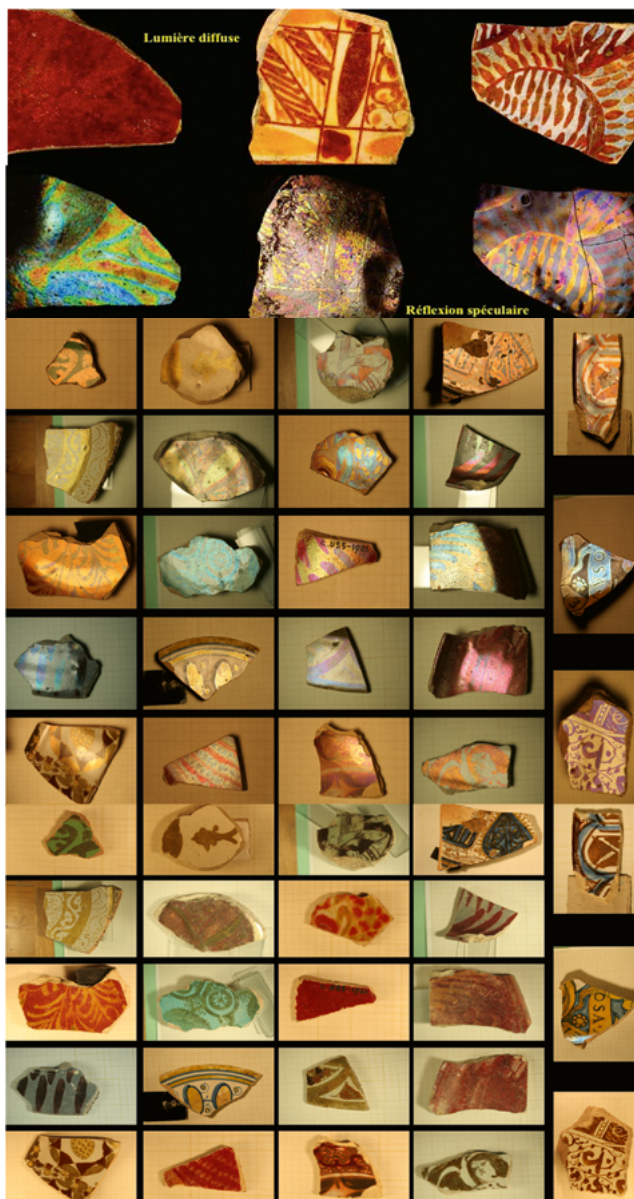


Figure 53

L'iridescence des lustres est due aux phénomènes de réflexion spéculaire qui dépendent de l'angle sous lequel on les observe.

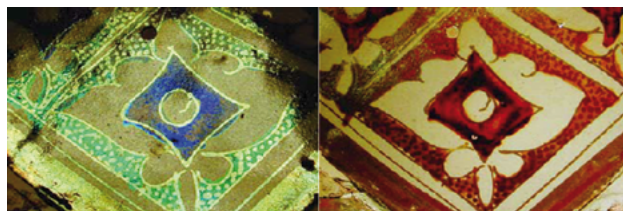
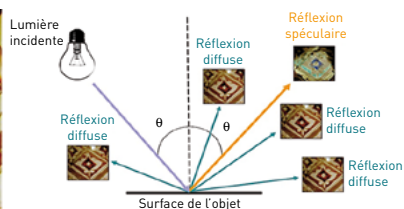


Figure 54

L'aspect particulier des lustres se retrouve sur ces carreaux de la mosquée de Kairouan. En réflexion diffuse, le carreau est brun alors qu'en réflexion spéculaire, il prend d'autres couleurs.



de Kairouan, représentés sur la **Figure 54**. En réflexion diffuse, ils apparaissent bruns, alors que dans certaines directions, lorsqu'il y a réflexion spéculaire, ils prennent une coloration verte.

Un autre très bel exemple est celui de la coupe de Lycurgue (**Figure 55**), une coupe romaine que l'on peut voir au British Museum. Réalisée en pâte de verre, elle est verte lorsqu'on la regarde par réflexion. Par contre elle apparaît rouge si on la regarde par transmission, éclairée de l'intérieur.

de la planète. Par photosynthèse, elles consomment plus du quart du CO_2 atmosphérique pour le transformer en produits organiques. La cellule vivante se protège du milieu extérieur en s'entourant d'une carapace appelée frustule, semblable à du verre.

5.1. Un compromis entre protection et métabolisme

Pour modifier les propriétés d'un matériau, nous devons généralement ajouter de nouveaux éléments tels que les pigments pour obtenir la couleur désirée. C'est ainsi que, de nos jours, nous utilisons une quarantaine d'éléments différents pour élaborer un simple Smartphone. Cela n'est évidemment pas possible pour les micro-organismes qui doivent choisir une voie totalement différente en jouant sur la morphologie plutôt que sur la composition. C'est ainsi que les frustules des diatomées présentent une nanostructure poreuse tout à fait remarquable. Ces frustules doivent



Figure 55

La coupe de Lycurgue change de couleur selon la façon dont on l'éclaire. Éclairée de l'extérieur, elle est verte, due à la lumière réfléchie. Éclairée de l'intérieur, elle devient rouge due à la lumière transmise.

Source : British Museum.

5 Les verres biologiques : des micro-organismes qui fabriquent du verre

Les verres biologiques montrent comment les micro-organismes s'arrangent pour jouer avec la lumière. Prenons l'exemple des diatomées (**Figure 56**), qui sont des micro-algues unicellulaires que l'on trouve dans le plancton marin. Ces algues jouent un rôle important pour l'équilibre

Figure 56

Les diatomées sont des micro-algues unicellulaires capables de réaliser la photosynthèse. Elles sont entourées par une carapace (frustule), semblable à du verre.



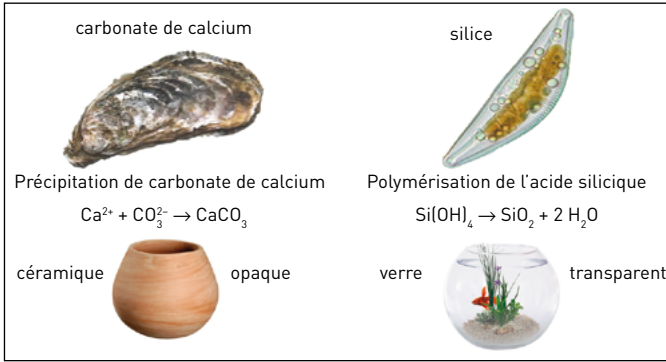


Figure 57

La carapace dure des organismes marins comme les huîtres est généralement à base de carbonate de calcium $CaCO_3$, qui, une fois précipité, donne une céramique opaque. Une telle carapace ne peut pas convenir aux diatomées, qui doivent recevoir la lumière pour réaliser la photosynthèse, c'est pourquoi elles élaborent une carapace transparente en silice vitreuse.

être dures afin de protéger la cellule vivante. La plupart des organismes marins, tels que les huîtres, choisissent le carbonate de calcium que l'on obtient facilement par précipitation à température ambiante. La carapace des diatomées doit en revanche être transparente afin de permettre la photosynthèse. La carapace sera donc en verre de silice, plus difficile à élaborer mais transparente (Figure 57).

communiquer avec le milieu extérieur pour son métabolisme. Pour une huître, c'est facile, elle écarte ses deux valves. La diatomée par contre n'a pas de muscles pour ouvrir la boîte au sein de laquelle elle est enfermée. Elle élabore donc une carapace poreuse afin de permettre aux produits métaboliques de diffuser à travers des trous (Figure 58).

5.2. Une morphologie adaptée aux échanges avec le milieu extérieur

La cellule est protégée à l'intérieur d'une boîte en verre. Mais elle doit pouvoir aussi

5.3. Utilisation industrielle des diatomées

Les diatomées, lorsqu'elles meurent, se déposent sur le fond marin où elles donnent naissance à un minéral connu sous le nom de diatomite, ou terre de diatomées. Ce sont



Figure 58

Pour survivre, les organismes doivent pouvoir communiquer avec leur environnement. Contrairement aux huîtres, les diatomées ne peuvent pas ouvrir leur coquille, c'est pourquoi elles élaborent une carapace très poreuse.



Figure 59

Les carapaces poreuses des diatomées sont utilisées industriellement pour réaliser des filtres (A). Alfred Nobel a obtenu la dynamite en stabilisant la nitroglycérine par imprégnation des terres de diatomées fossiles (B).

des produits industriels que l'on trouve en grandes quantités dans le Massif Central par exemple. Matériaux poreux, ils servent surtout à fabriquer des filtres industriels. Alfred Nobel (Figure 59) les avait aussi utilisées pour fabriquer la dynamite, obtenue en stabilisant la nitroglycérine au sein de la poudre poreuse⁴.

Les diatomées présentent des propriétés optiques

4. Nitroglycérine : explosif puissant qui est notamment le principal composant de la dynamite.

originales dues à leur morphologie poreuse particulière. Quand on examine au microscope les carapaces des diatomées, on constate qu'il y a plusieurs niveaux de porosité. On distingue trois niveaux de trous, petits, moyens et gros, qui de plus sont répartis de façon géométrique régulière (Figure 60).

Cette répartition régulière est caractéristique de ce qu'on appelle un cristal photonique (Figure 61). Un cristal classique est caractérisé par une distribution géométrique régulière des atomes. On obtient ainsi des plans réticulaires séparés de quelques ångström qui provoquent la diffraction des rayons X. Dans le cas d'un cristal photonique, la périodicité n'est pas liée à la position des atomes, mais à celle des indices optiques, de l'air ou de l'eau, au sein de la frustule de verre. Cette périodicité de l'indice optique, de quelques dixièmes de microns, engendre une diffraction de la lumière qui confère au matériau des propriétés optiques originales (Figure 62).

Les cristaux photoniques correspondent à un concept bien connu : leur microstructure conduit typiquement à l'iridescence avec de la lumière blanche (Figure 63). On voit sur la Figure 64 que les diatomées ressemblent un peu de l'opale, ce qui fait qu'on les appelle souvent les opales des mers.

5.4. La carapace des diatomées agit comme un filtre UV

Quand on focalise un rayonnement laser sur une frustule de diatomée, on constate que la

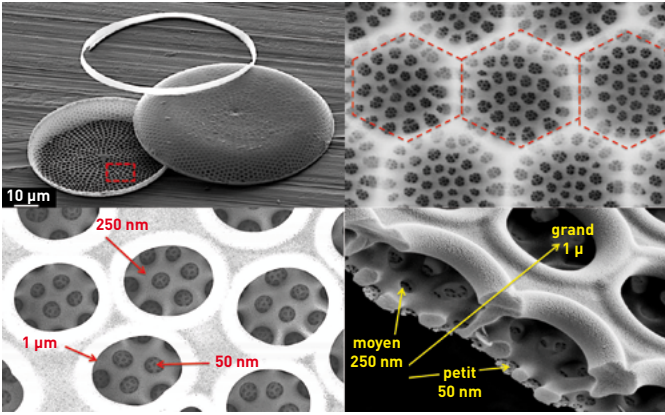


Figure 60

Les frustules de diatomées présentent trois échelles de porosité. On remarque également que les structures poreuses sont disposées de façon régulière.

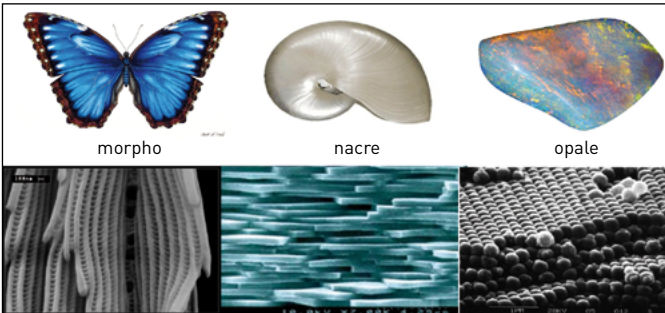


Figure 63

C'est la microstructure des matériaux qui leur confère leurs propriétés optiques, par exemple, les ailes du morpho bleu sont recouvertes d'écaillés permettant de réfléchir une couleur spécifique.

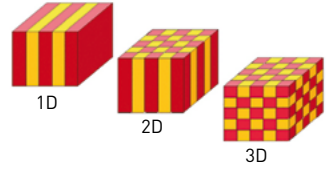
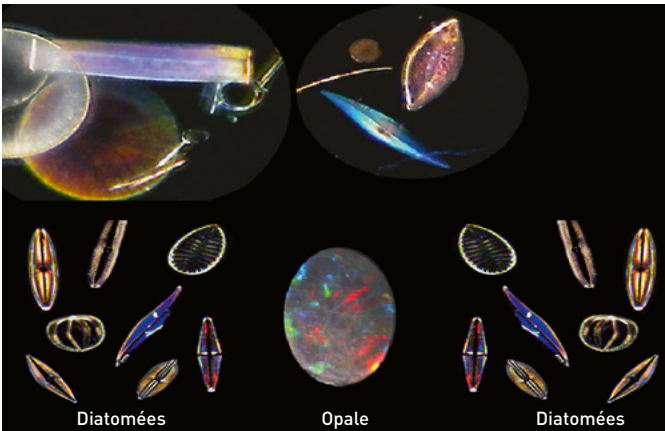


Figure 61

Les diatomées sont comme des cristaux photoniques. Elles présentent des nanostructures périodiques qui vont impacter la diffusion de la lumière.

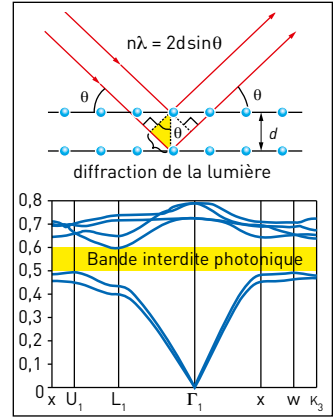


Figure 62

A) La lumière qui arrive au contact des carapaces de diatomées ne diffuse pas de manière aléatoire. Elle est diffractée par la distribution régulière des pores ; B) les photons se propagent dans un tel cristal photonique comme les électrons dans un cristal semi-conducteur.

Figure 64

Les diatomées sont parfois appelées « opales des mers » du fait de leur aspect iridescent dû à leur structure.

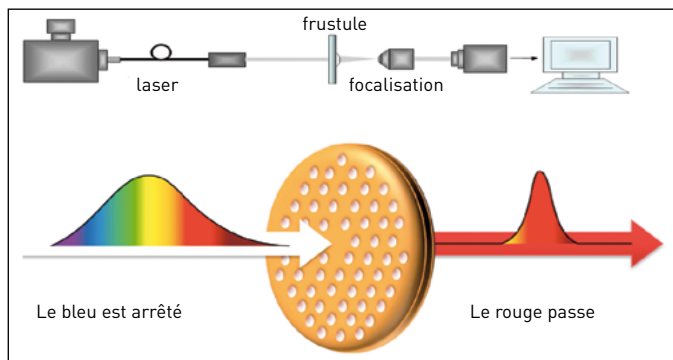
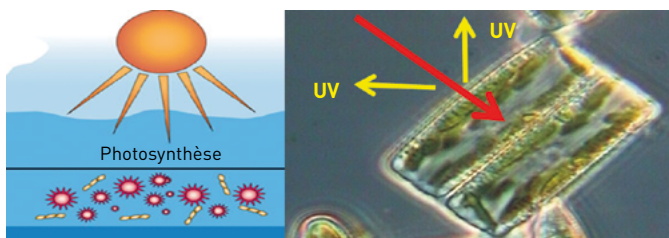


Figure 65

En focalisant la lumière par des frustules de diatomées, on constate que ces dernières agissent comme un filtre UV qui arrête le bleu et laisse passer le rouge.

Figure 66

Les diatomées peuvent flotter à la surface de l'eau afin de recevoir un maximum de lumière sans être brûlées par les UV. La lumière visible est focalisée sur les pigments photosynthétiques (chloroplastes) et les UV sont réfléchis.



diatomée agit comme un filtre sélectif qui arrête l'UV et le bleu (Figure 65).

La diatomée va donc servir de filtre de façon que la lumière visible passe pour permettre la photosynthèse, mais que les rayons UV ne passent pas. Cela permet à la diatomée de flotter à la surface de l'eau et donc de récupérer le maximum de lumière visible pour réaliser la photosynthèse (Figure 66) sans être brûlée par les UV. La diatomée se protège ainsi de la lumière simplement en jouant sur sa nanostructure.

Les verres : des propriétés originales pour des applications multiples !

L'élaboration de matériaux vitreux met en jeu un comportement original de ces matériaux lié à leur fusion pâteuse. Contrairement aux céramiques, les verres ne présentent pas un point de fusion défini. Ils passent progressivement de l'état solide à l'état liquide. Leur viscosité diminue progressivement lorsque la température augmente jusqu'à obtenir un verre fondu. Cette propriété permet de développer des opérations de mise en forme originales qui conduisent à des morphologies variées, adaptées à des applications multiples.

On obtient ainsi des verres plats pour la réalisation de vitrages ou de miroirs, des verres creux pour l'obtention de flaconnages, des fibres de verres pour la transmission de signaux optiques ou de la laine de verre pour l'isolation.

Une autre propriété originale des verres est leur comportement vis-à-vis de la lumière. Transparents, ils laissent passer la lumière qui diffuse à travers la matrice vitreuse. L'interaction du rayonnement avec les hétérogénéités du verre conduit à des comportements variés selon les dimensions respectives de la longueur d'onde l de la lumière et le diamètre d des obstacles diffusants (molécules, nanoparticules, agents d'opalisation).

Les propriétés originales des verres conduisent à des applications multiples. Bien que très ancien, le matériau 'verre' connaît toujours un développement scientifique et industriel important. La découverte des cristaux photoniques ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optique électronique. Le procédé 'float glass' qui a révolutionné l'élaboration des vitrages ne date que de quelques décennies. L'étude des verres biologiques ouvre la voie à de nouvelles méthodes d'élaboration par chimie douce (procédés sol-gel). De nouveaux verres, tels que les verres fluorés, ont été découverts qui élargissent considérablement le champ des matériaux vitreux. Gageons que le domaine des verres n'est pas près de s'éteindre et que leur interaction avec la lumière conduira encore à de nouvelles applications inattendues !

