

## Couleurs et électrons piégés



sophie.norvez@espci.fr

# Les différentes causes de couleur en chimie inorganique

## *Transitions électroniques dans le visible*

- Transitions d-d, f-f du métal
- Transfert de charge métal-ligand
- Transfert de charge d'intervalence entre métaux
- Transitions bande de valence-bande de conduction
- Centres colorés

# Sommaire

## **I. Rappels de colorimétrie**

1. Synthèse soustractive et additive
2. Perception de la couleur
3. Diagramme colorimétrique
4. Trichromie additive, persistance rétinienne et autochromes

## **II. Couleur des semi-conducteurs**

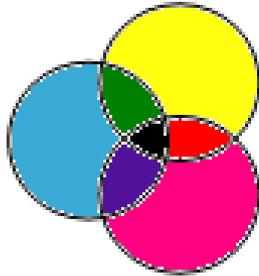
## **III. Couleurs et électrons piégés**

1. Electrons piégés par les solides : centres colorés
2. Electron solvaté

# I. Rappels de colorimétrie

## 1. Synthèse soustractive et additive

*Soustractif (Absorption)*

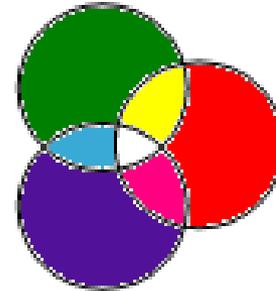


**Système CMY(N)**

*3 couleurs fondamentales :*

Cyan  
Magenta  
Jaune

*Additif (Emission)*

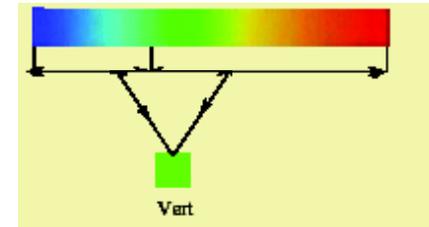
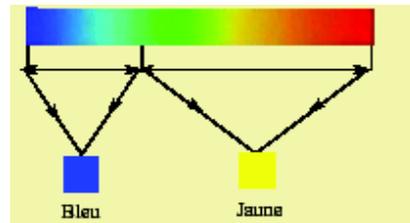
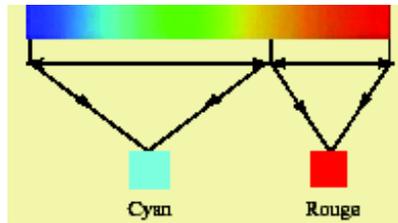
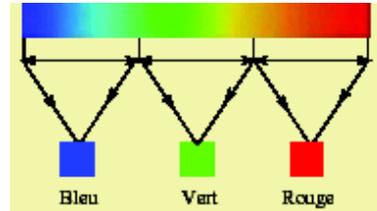
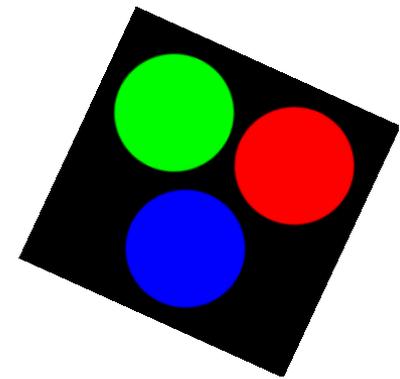


**Système RGB**

*3 couleurs primaires :*

Rouge-orangé  
Vert  
Bleu-violet

# Recomposition de la lumière :



lumière blanche



lumière blanche  
(LEDs blanches)



??

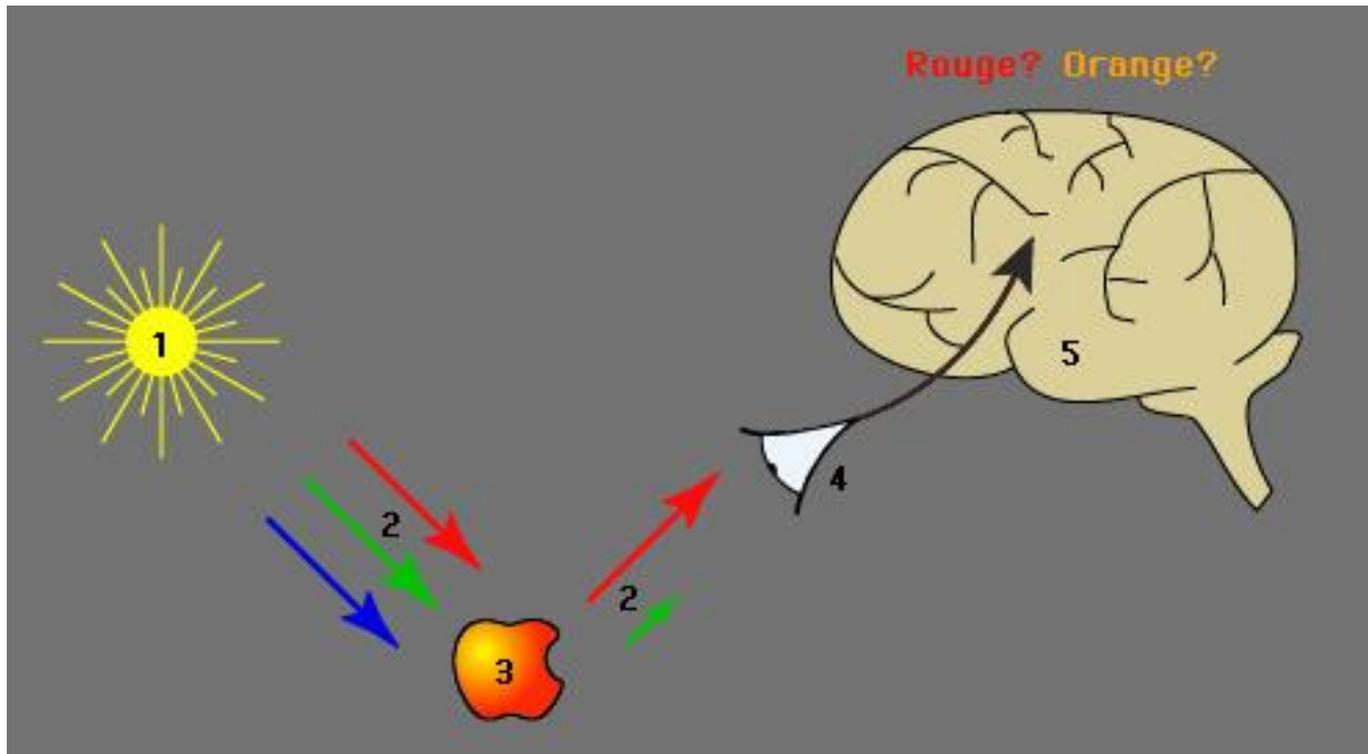


Diagramme colorimétrique,  
établi grâce à un panel  
d'observateurs en 1931

## 2. Perception de la couleur

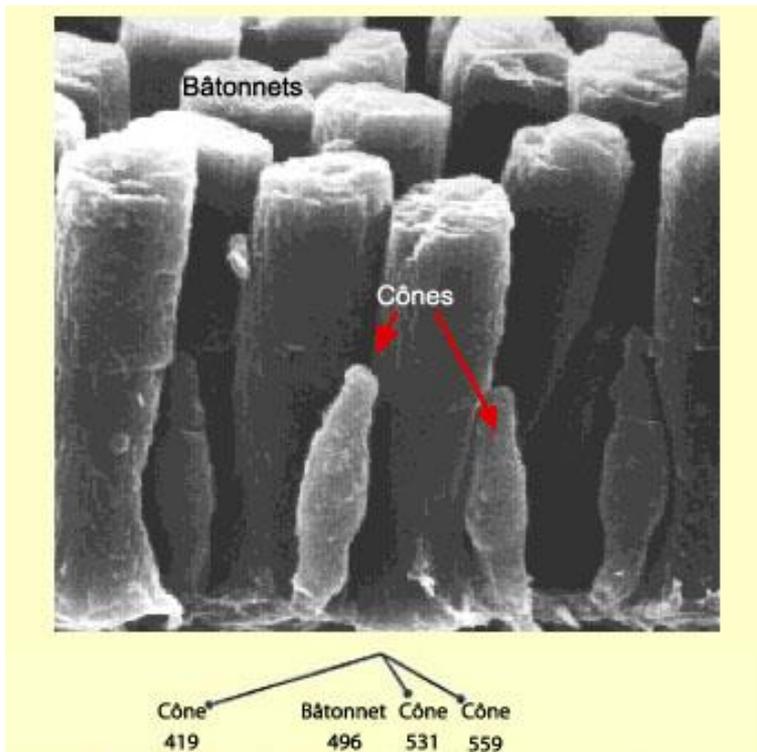
La couleur n'existe pas de façon intrinsèque, c'est le couple œil-cerveau qui la crée

⇒ La mesure de la couleur est difficile à quantifier

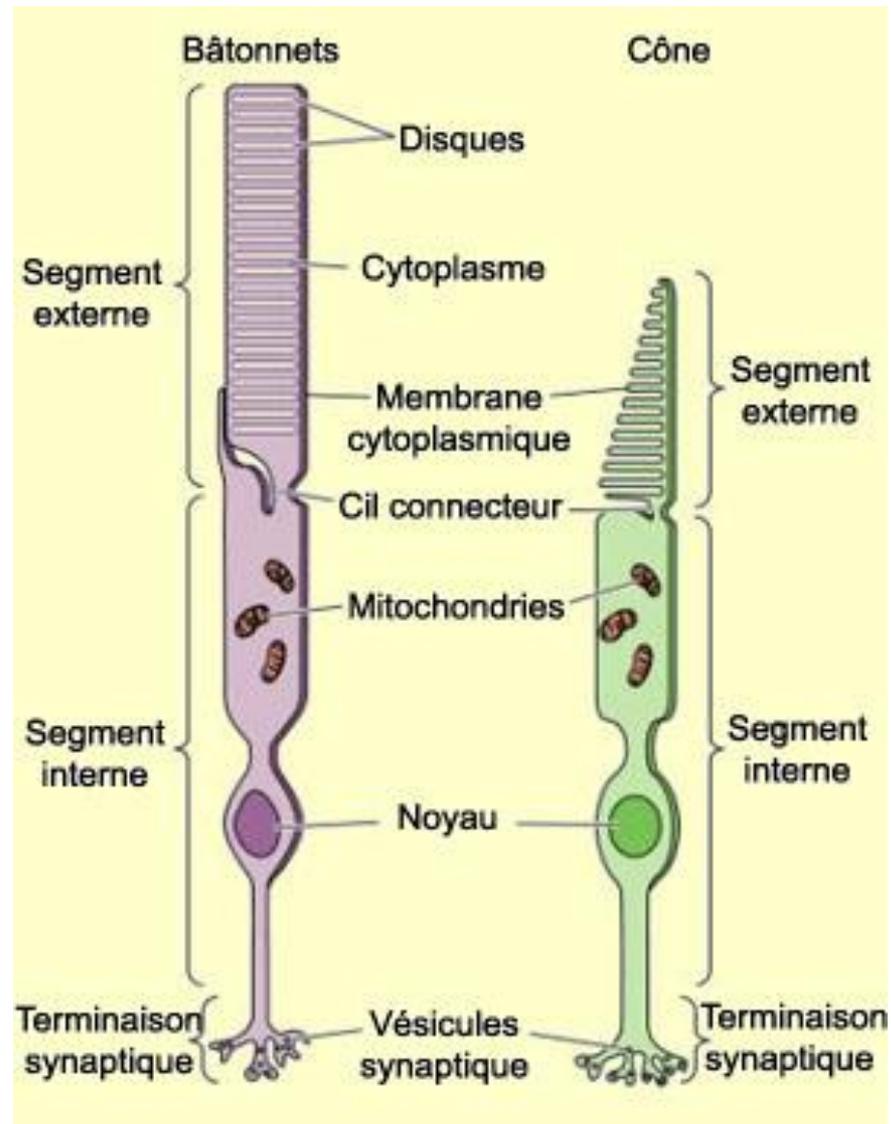
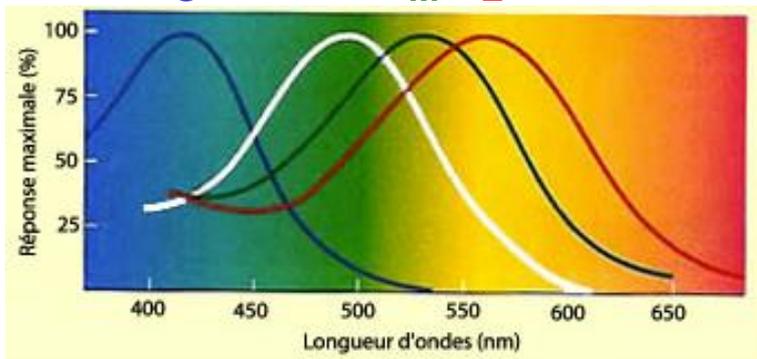


*Dualité de la couleur* : - origine physique ⇒ colorimétrie  
- interprétation de sa perception

# La rétine contient deux types de cellules photosensibles : les cônes et les bâtonnets

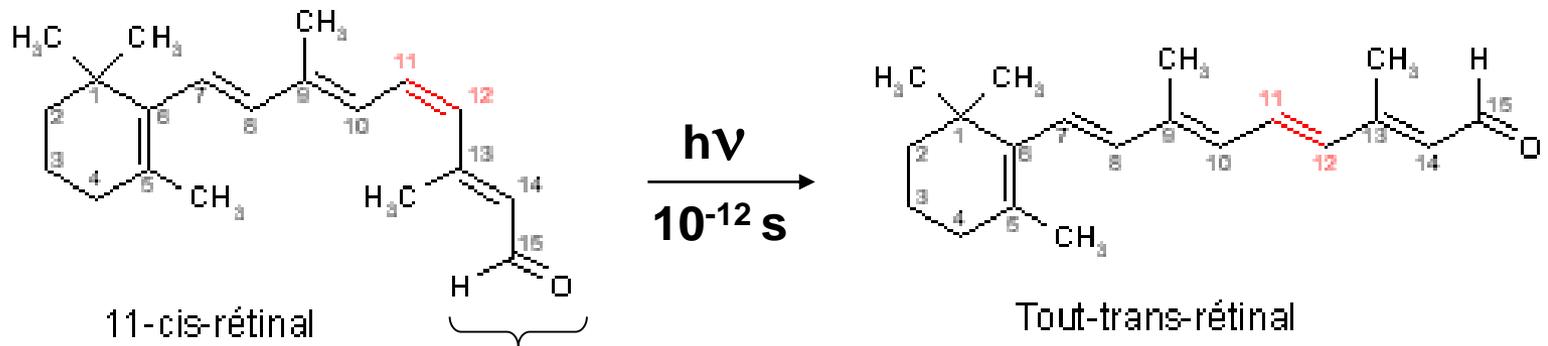
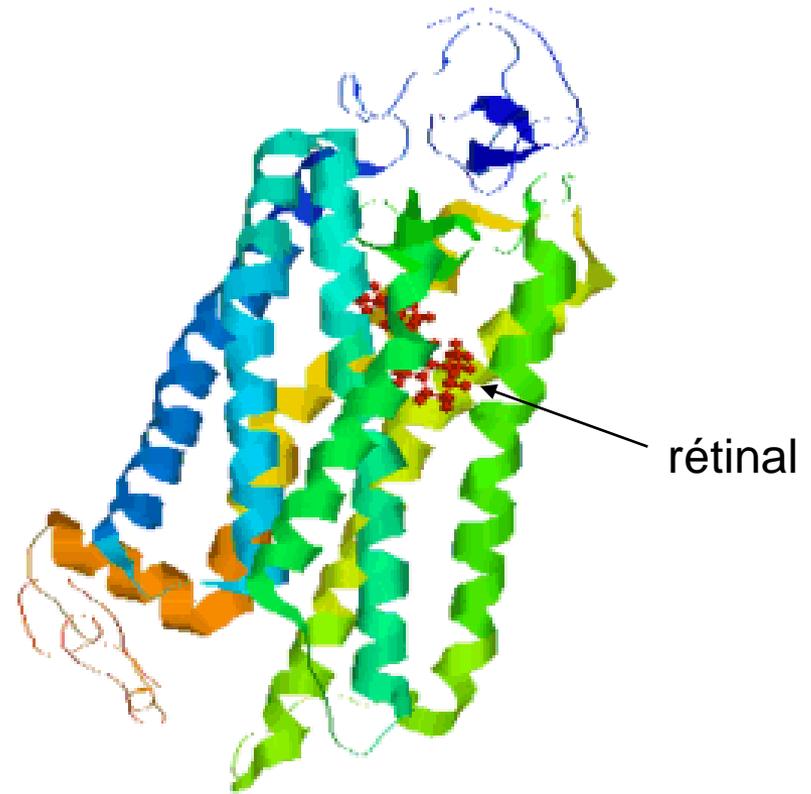


**S**                      **M**                      **L**



# Opsines (7 hélices $\alpha$ )

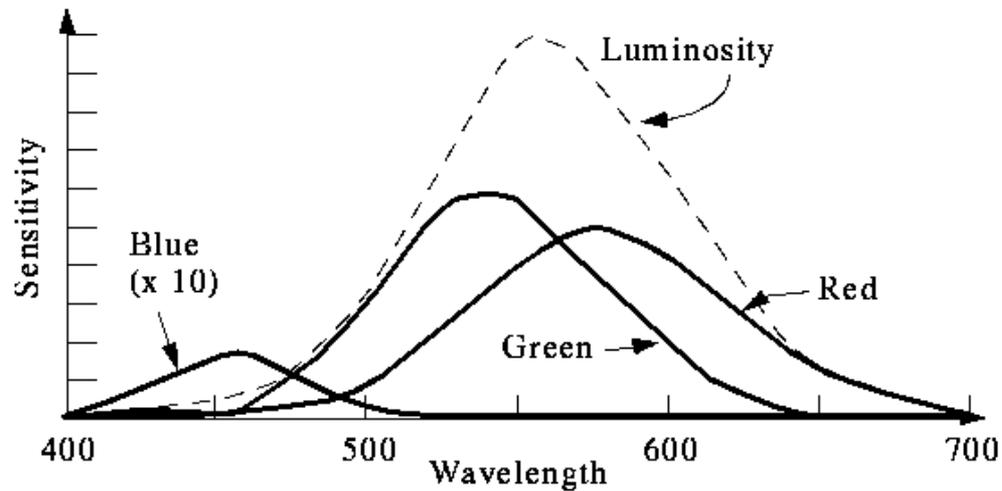
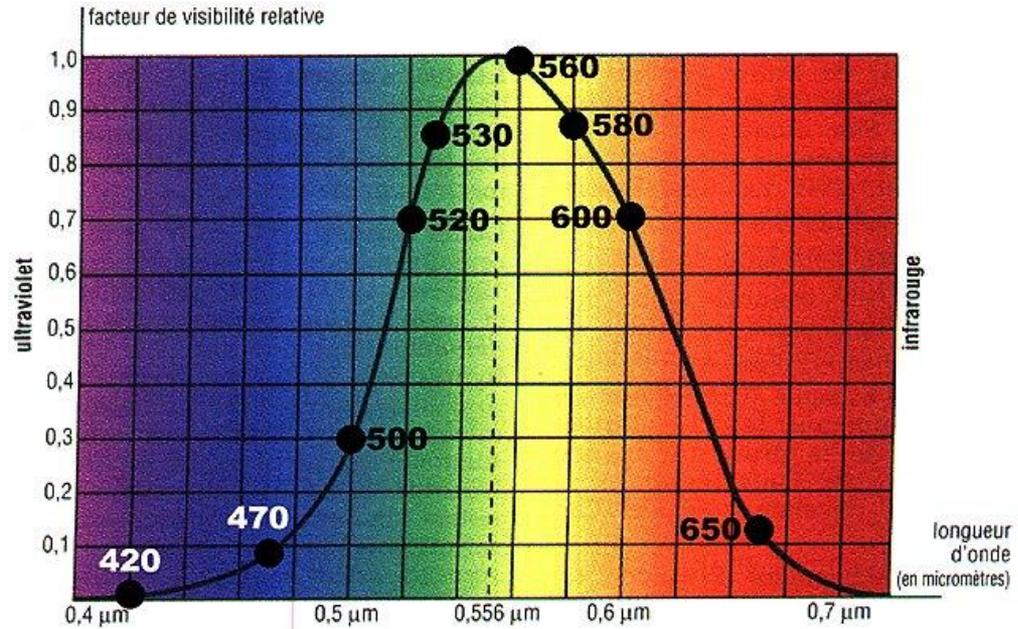
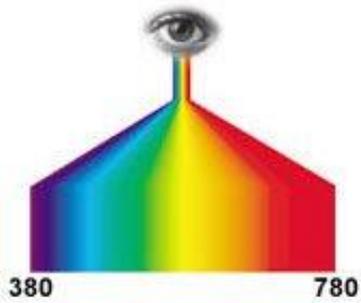
Les iodopsines présentes dans les cônes S, M, L diffèrent par leur nb d'AA



lié à l'opsine par une lysine R-NH<sub>2</sub>

↓ puis transduction biochimique

# Sensibilité chromatique

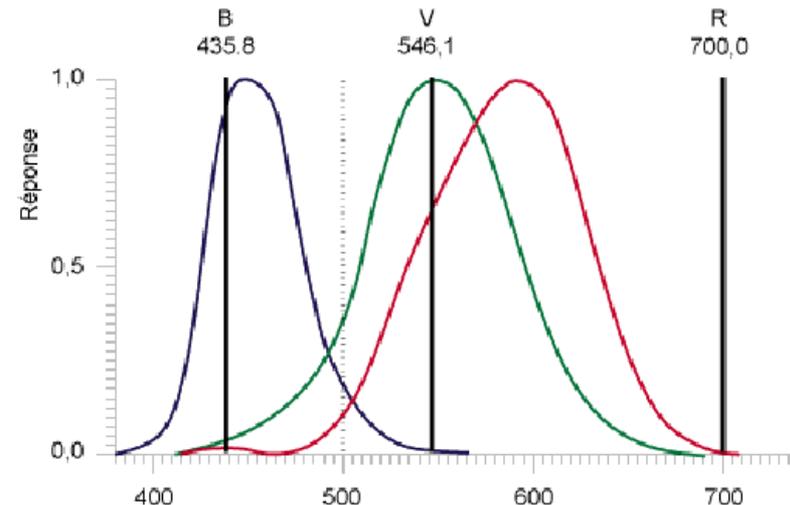


### 3. Diagramme colorimétrique CIE 1931

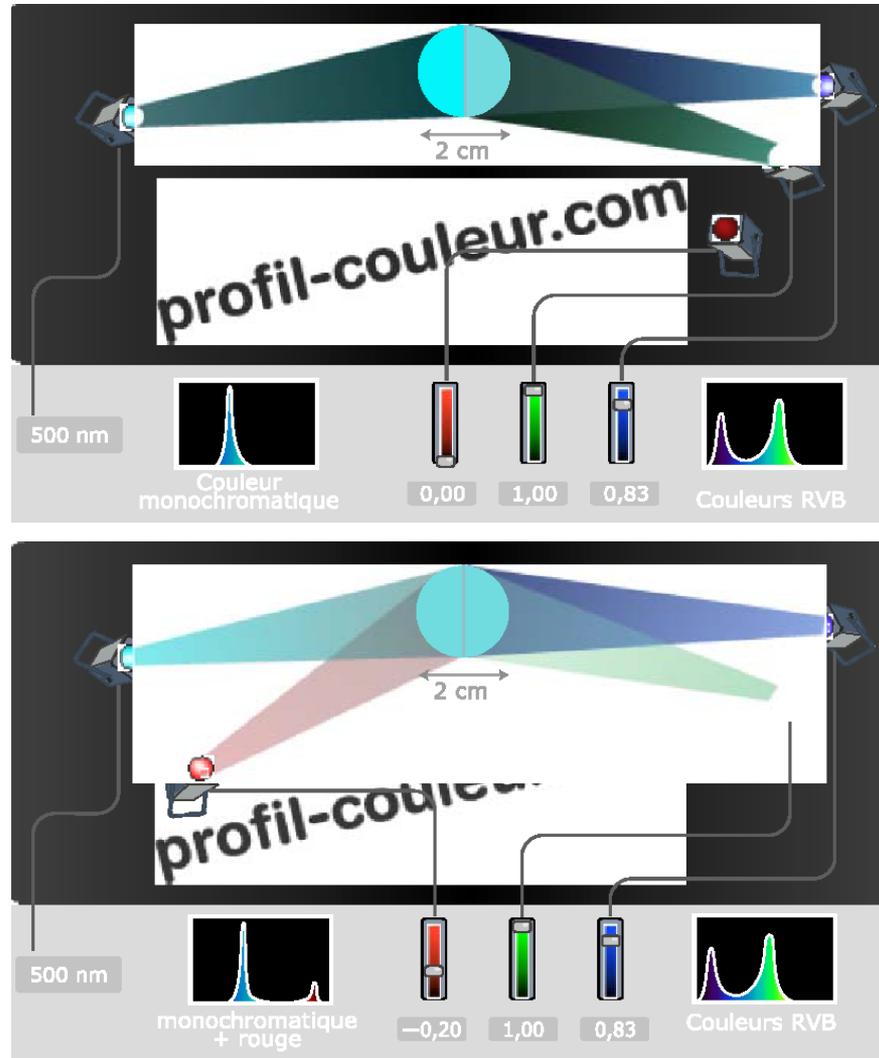


La Commission Internationale de l'Éclairage a normalisé un jeu de trois couleurs primaires monochromatiques pour interpréter les sensations colorées :

- 700,0 nm pour le stimulus rouge R
- 546,1 nm pour le stimulus vert V
- 435,8 nm pour le stimulus bleu B



# Observateur de référence (CIE 1931)



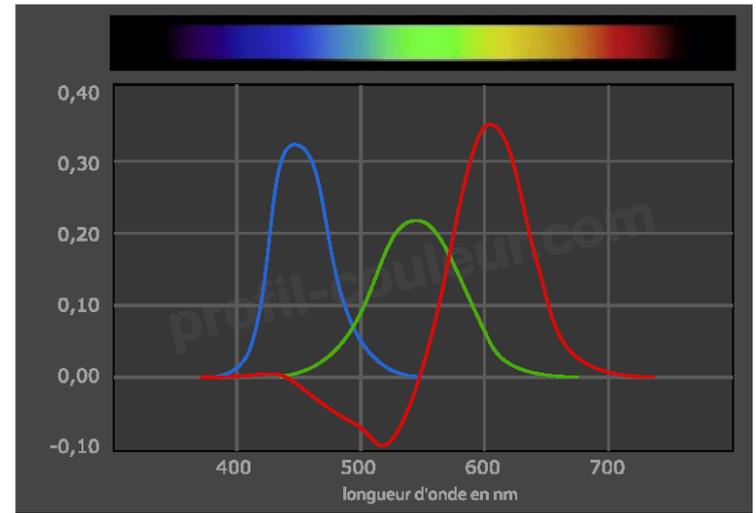
L'expérience est répétée tous les 5 nm pour décrire le gamut de couleurs

## Composantes Trichromatiques

Chaque couleur du spectre est CL des 3 primaires

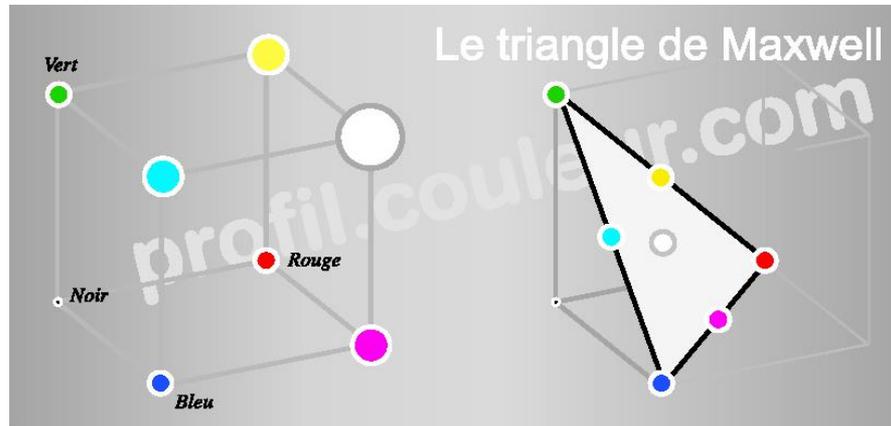
$$C = \bar{r}R + \bar{v}V + \bar{b}B$$

Ex :  $C_{500} = -0.07173R + 0.08536V + 0.04776B$

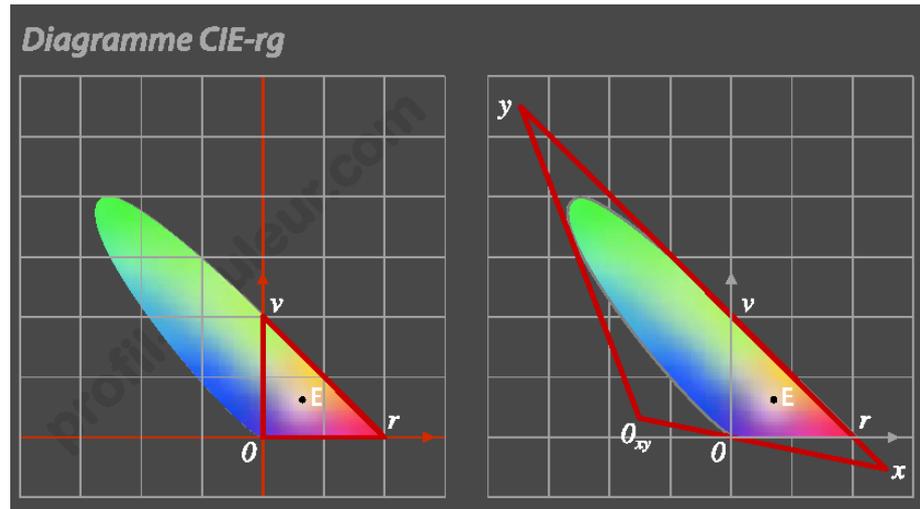
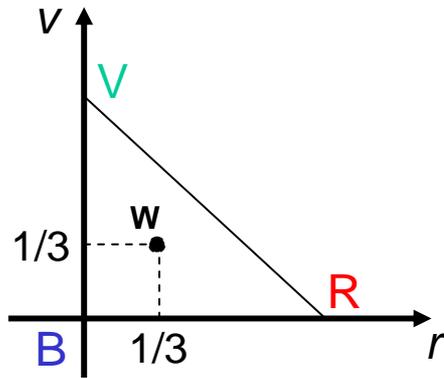


Coordonnées Trichromatiques : on projette sur le plan de Maxwell

$$r = \frac{\bar{r}}{\bar{r} + \bar{v} + \bar{b}} \quad v = \frac{\bar{v}}{\bar{r} + \bar{v} + \bar{b}} \quad b = \frac{\bar{b}}{\bar{r} + \bar{v} + \bar{b}} \quad \Rightarrow \text{Proportions apportées par les primaires}$$



$$C_{500} = -1.1685R + 1.3905V + 0.7780B \Rightarrow \text{Point dans le plan } r + v + b = 1 \text{ (plan d'égale luminosité)}$$

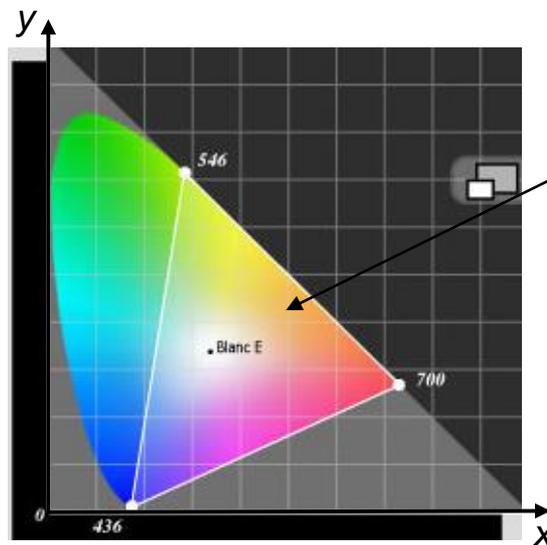


Transformation linéaire  $\Rightarrow$  Nouvelles primaires virtuelles X, Y, Z

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$



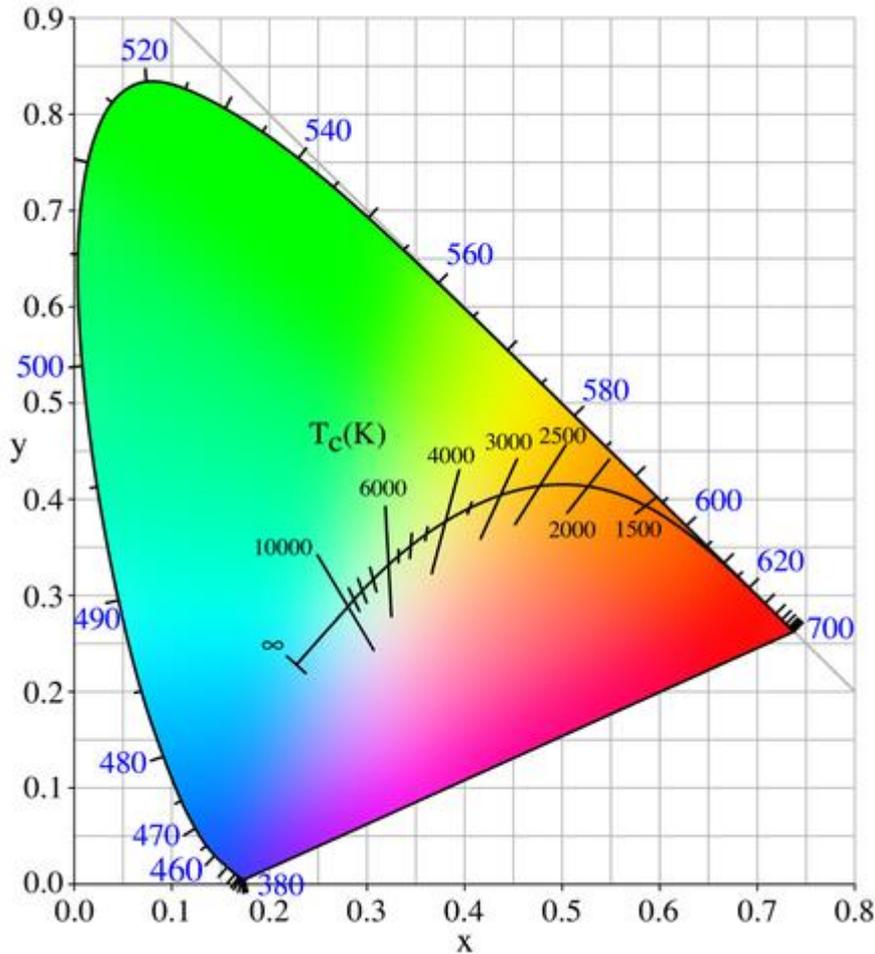
Ancien triangle  $r_0v$   
de l'espace CIE-RVB



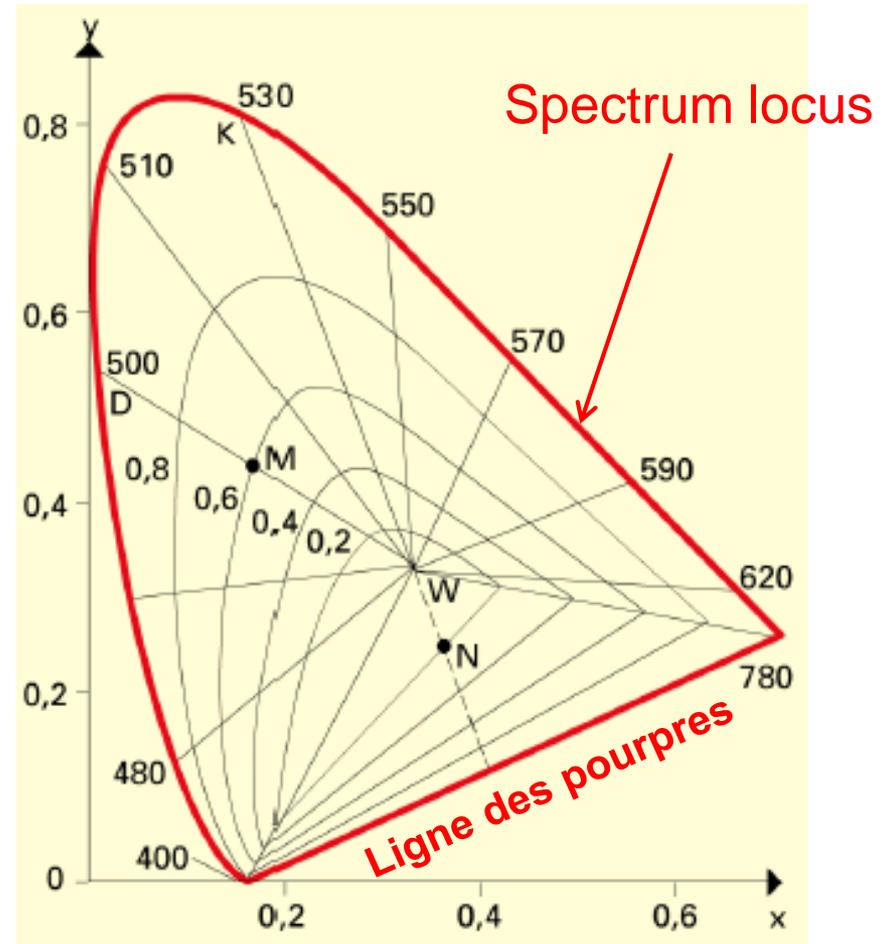
**Colorimètre**

**Diagramme CIE-xy**

# Lecture du diagramme colorimétrique



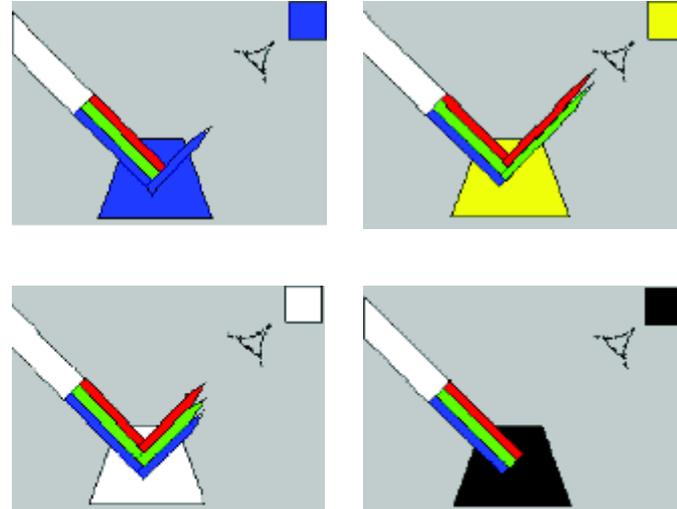
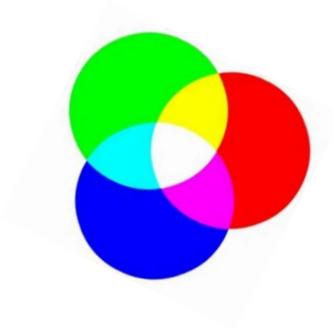
Lieu de Planck avec indication des températures de couleur



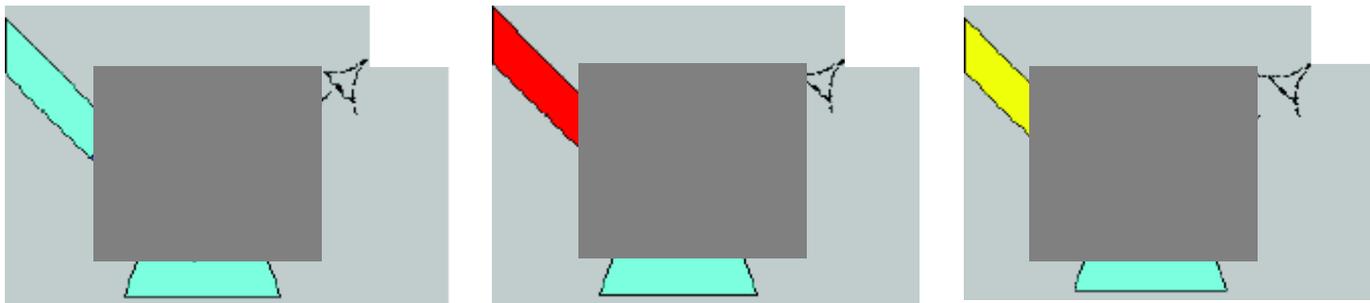
Droites d'égale longueur d'onde et courbes d'égale pureté

# Remarque : La couleur observée dépend aussi de la lumière incidente

- En lumière blanche :

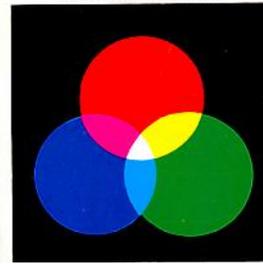


- En lumière colorée :

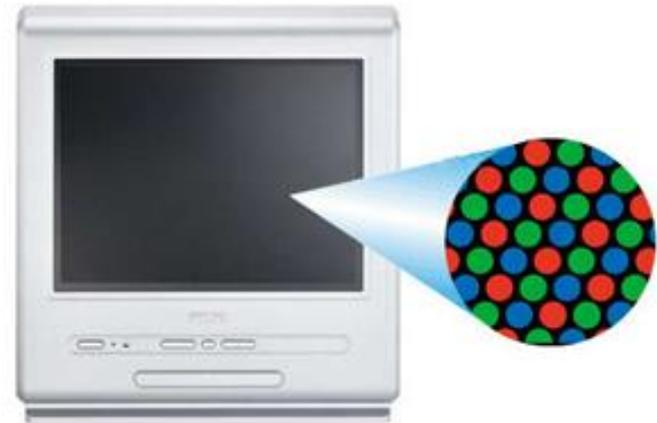


- Sans lumière : pas de couleurs !

## 4. Trichromie additive

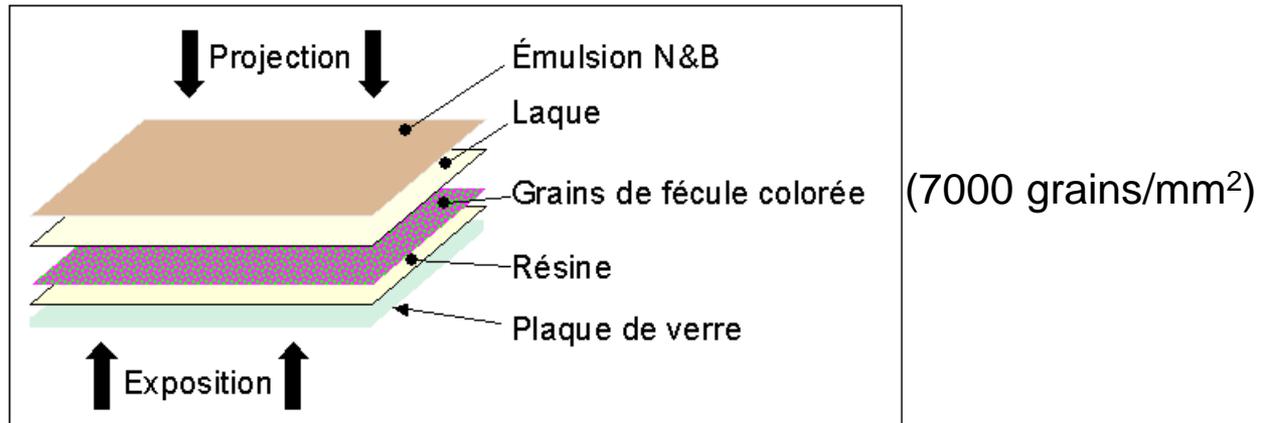


Superposition de transparences  $\neq$  persistance rétinienne



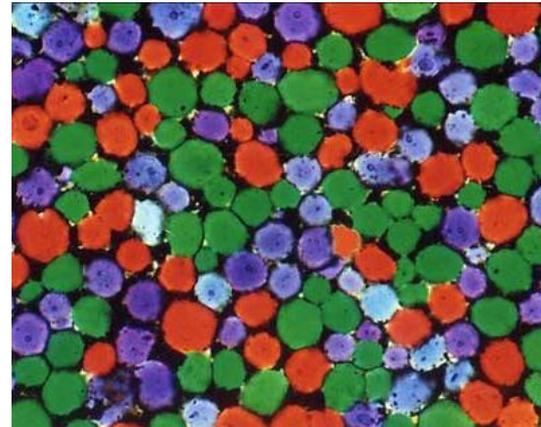
Autochrome Lumière

# L'autochrome des frères Lumière 1903



Colorants

bleu-violet, vert et rouge-orangé

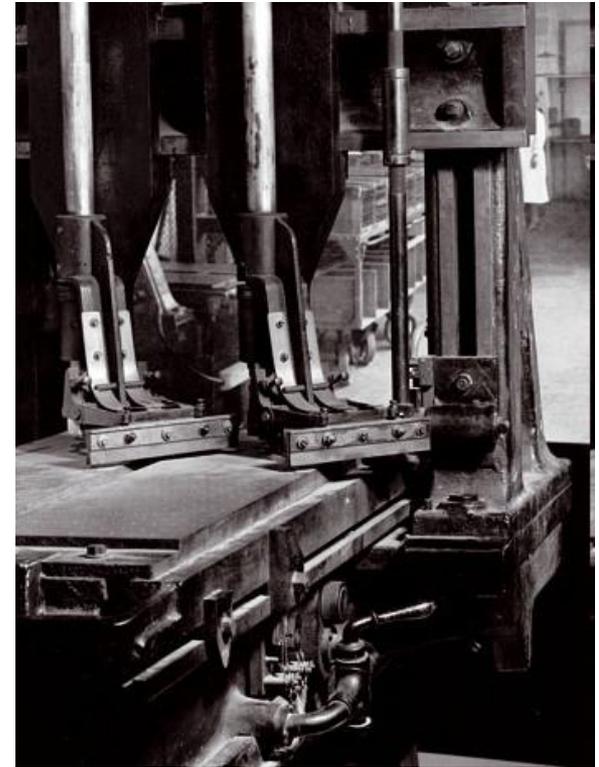




Édouard Blanc, ingénieur chimiste aux usines Lumière de Lyon 1907



Effet pointilliste



Presse pour le laminage

L'autochrome est en fait une diapositive



Lanterne de projection photographique



Diascope

Depuis, technologie photo couleur par **trichromie soustractive** (émulsion N&B + 3 couches : jaune, magenta, cyan, sensibles au bleu, vert, rouge, respectivement)

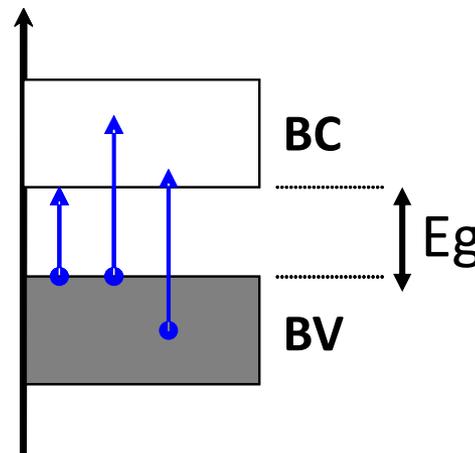
## II. Couleur des semi-conducteurs



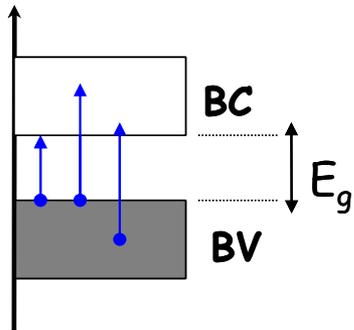
*Cristaux mixtes de CdS (jaune) et CdSe (noir)  
formant une solution solide*

Matériau	Couleur	$E_g/eV$
C(diamant)	Incolore	5.4
ZnS	Incolore	3.8
CdS	Jaune	2.6
HgS	Rouge	2.1
CdSe	Noir	1.6
GaAs	Noir	1.4
Si	Noir	1.1

Couleur due à l'absorption des photons d'énergie  $> E_g$  :



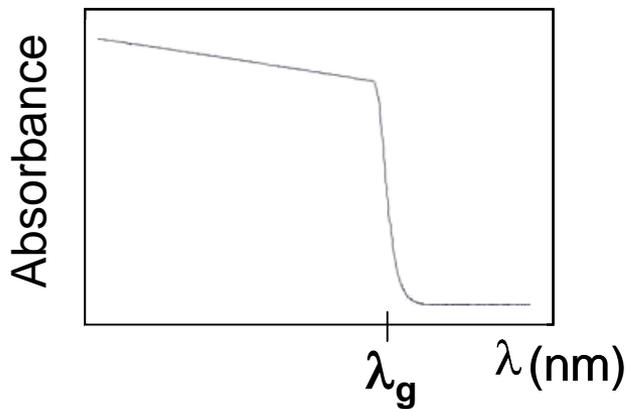
visible si  $2 \leq E_g \leq 3eV$



$$E = hc/\lambda \text{ absorbée} \geq E_g$$

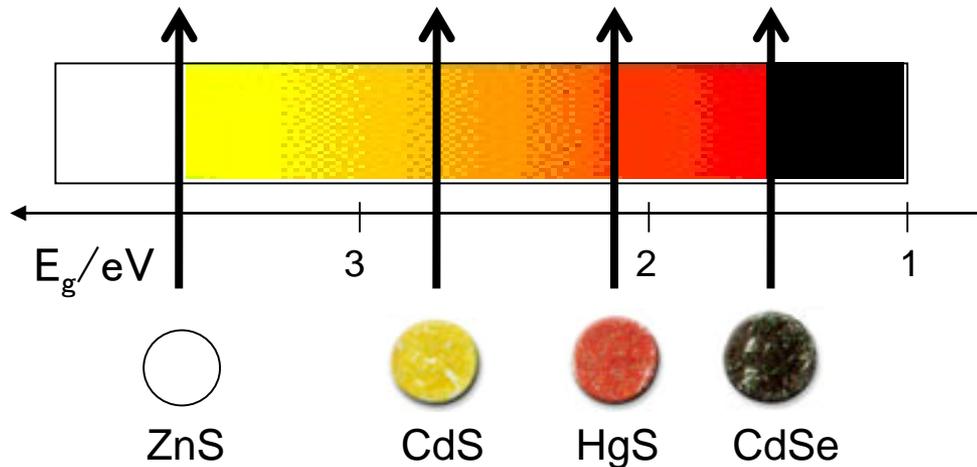
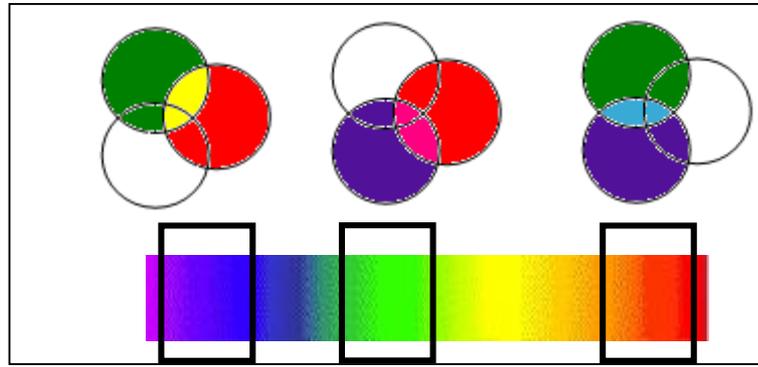


Seuil d'absorption



Spectre d'absorption

Moléculaire  $\Rightarrow$  états discrets (HOMO-LUMO)



Solide = continuum d'énergie

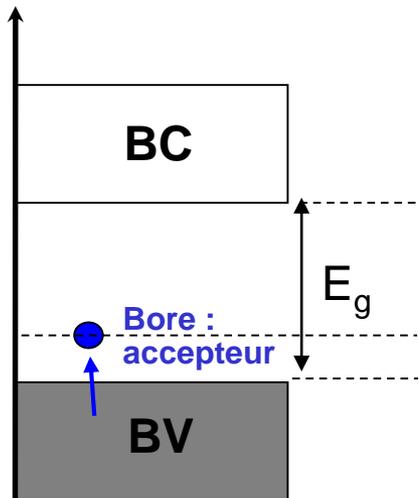
# Un SC à large gap peut être coloré s'il contient des dopants



*Le Hope (the French Blue)  
diamant naturel (New-York)*



*Diamants synthétiques*



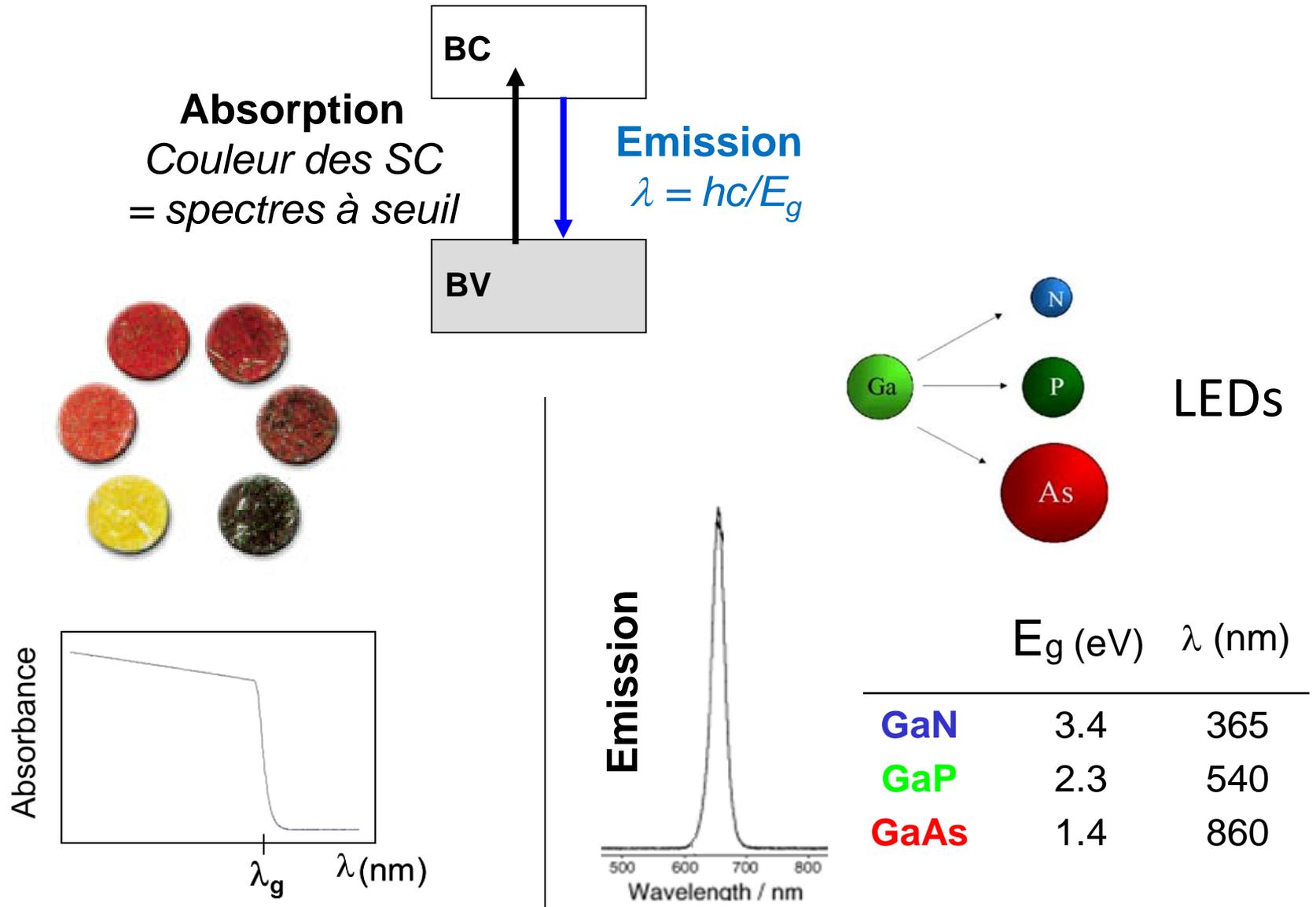
*C diamant :  $E_g = 5.4 \text{ eV}$*

**Les dopants introduisent des niveaux discrets dans le gap**

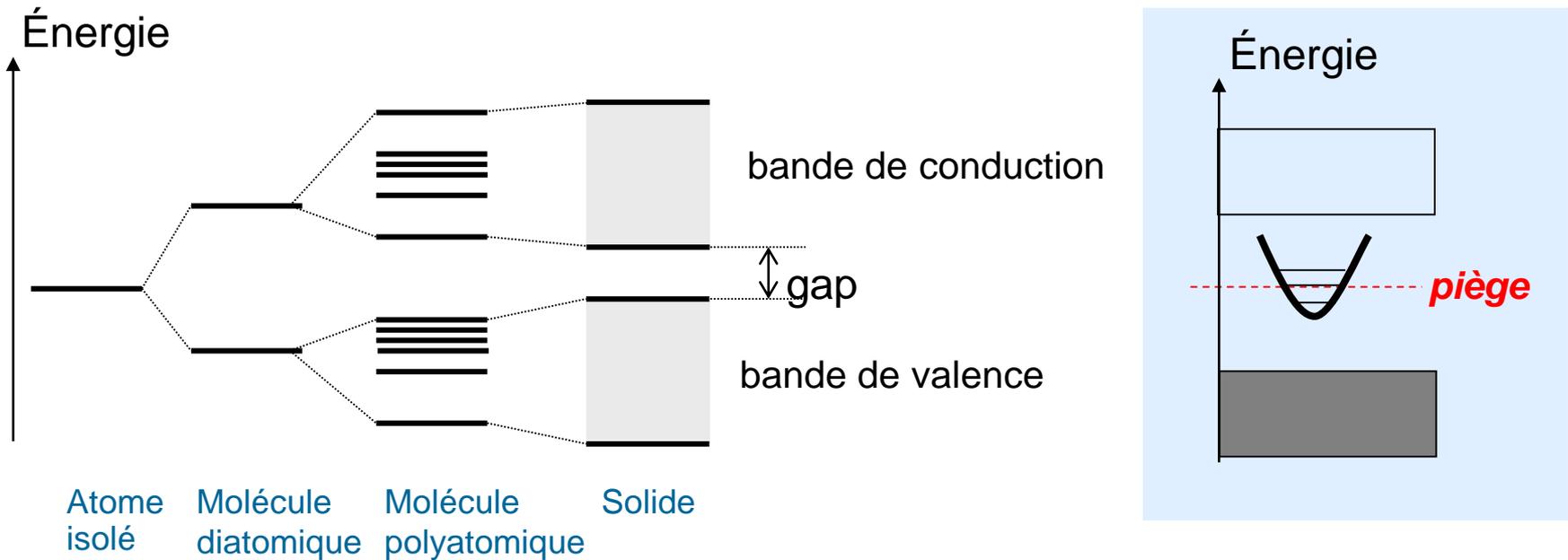
Diamant + B (accepteur)  $\Rightarrow$  bleu

Diamant + N (donneur)  $\Rightarrow$  jaune

# Absorption vs Emission



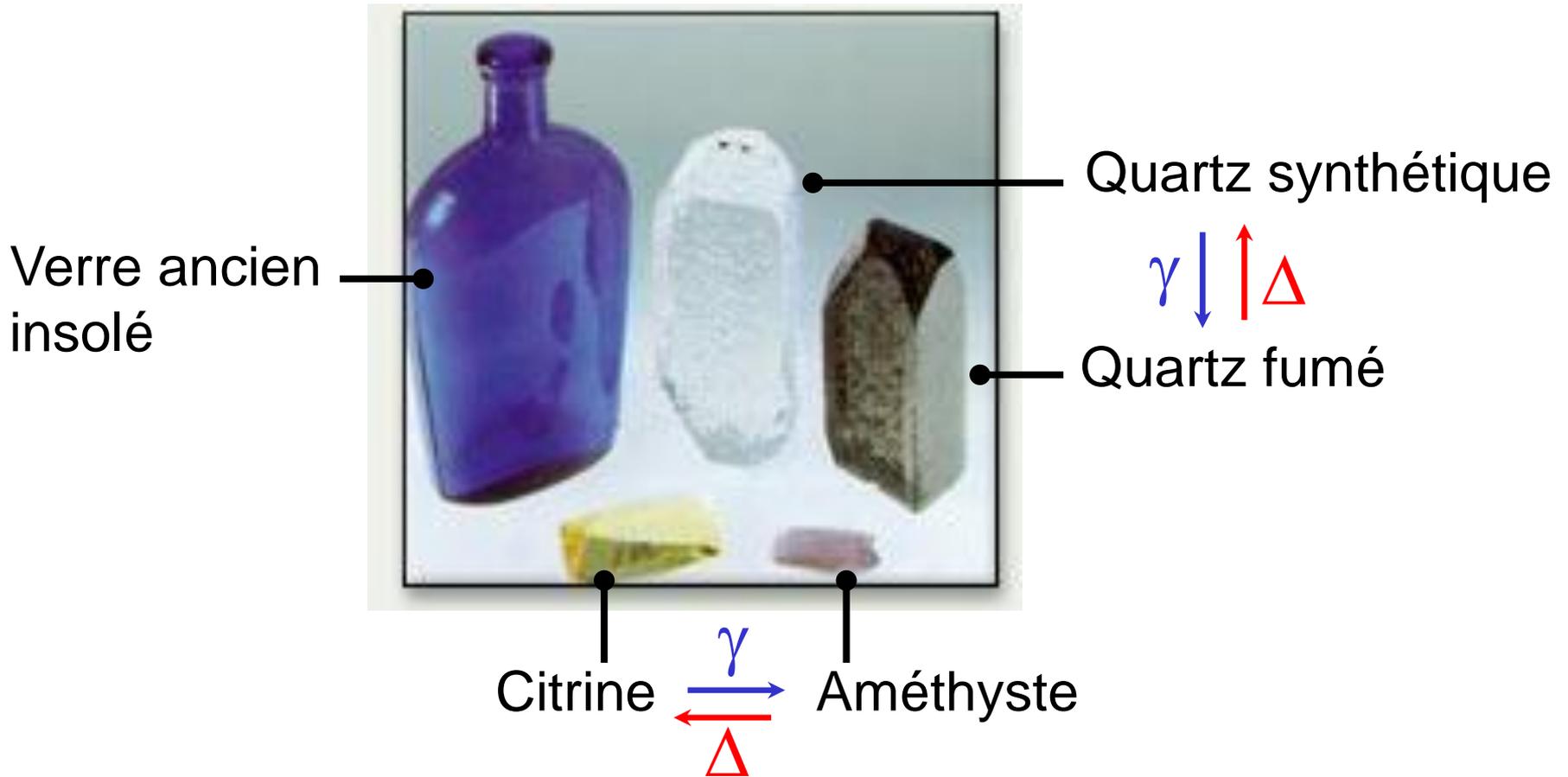
### III. Couleurs et électrons piégés



Les défauts introduisent des niveaux discrets dans le gap, qui peuvent piéger des électrons

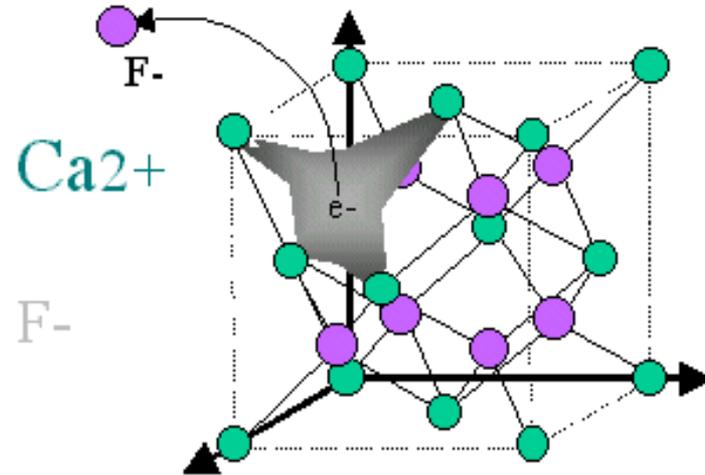
Centres colorés (centres  $F$ ) : un défaut, une lacune crée une espèce instable qui peut absorber de la lumière

# 1. Electrons piégés dans un solide



# 1.1 Electron piégé dans une lacune

*Fluorine violette*

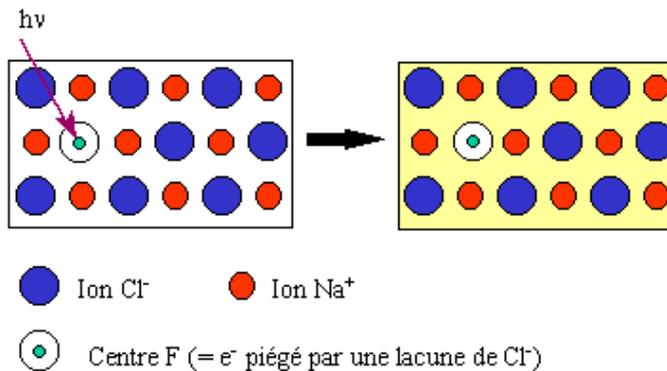
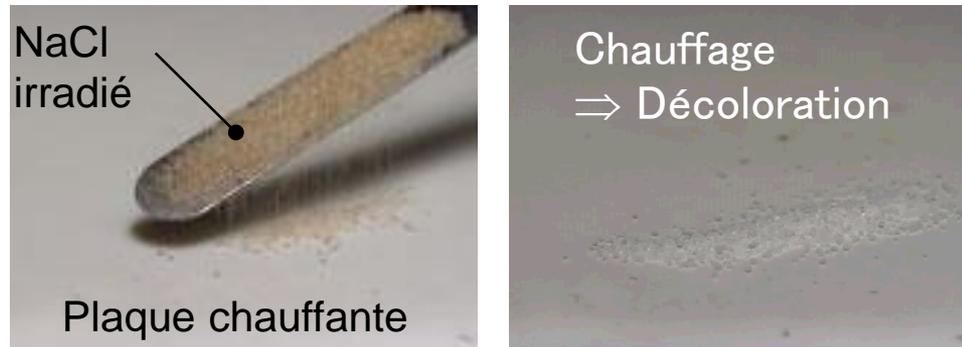


## **Création des centres $F$ :**

- exposition à un rayonnement de haute énergie qui peut expulser un anion
- croissance du cristal en présence d'un excès de calcium
- application d'un champ électrique élevé arrachant des ions  $F^-$

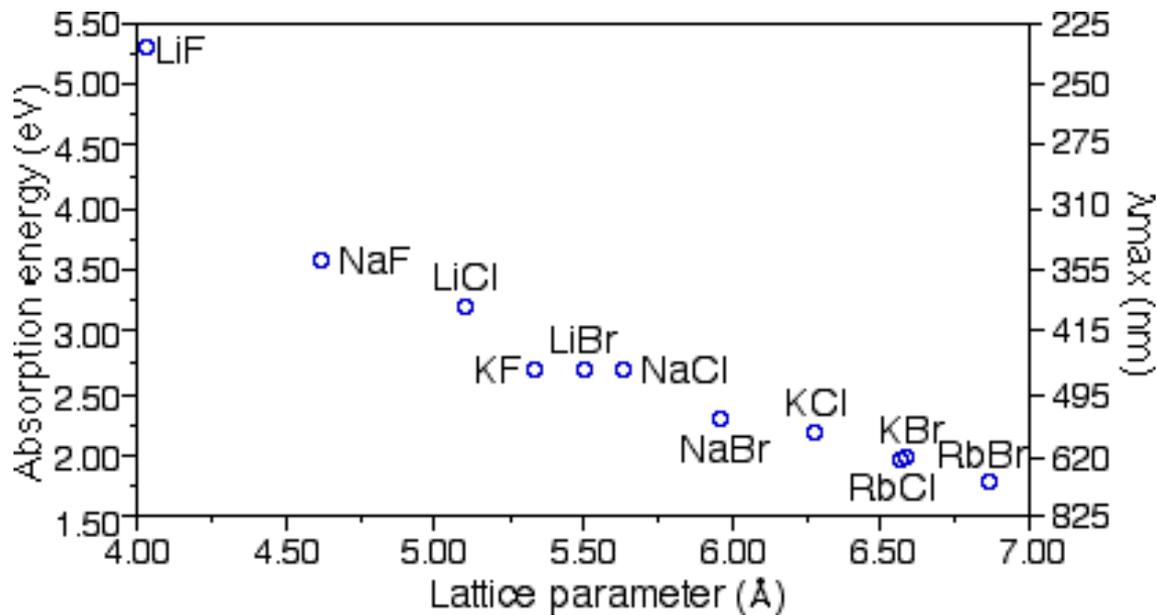
*L'électron navigue entre les niveaux fondamentaux et excités du piège*

## Exemple : Centres colorés dans les halogénures alcalins



Une lacune d'ion négatif possède une charge positive et peut piéger un électron. Le défaut constitue alors un objet hydrogénoïde, donnant lieu à des niveaux d'énergie et des absorptions optiques caractéristiques

La longueur d'onde absorbée par le centre F augmente avec le paramètre de maille  $a$  :



NaCl      KCl      KBr

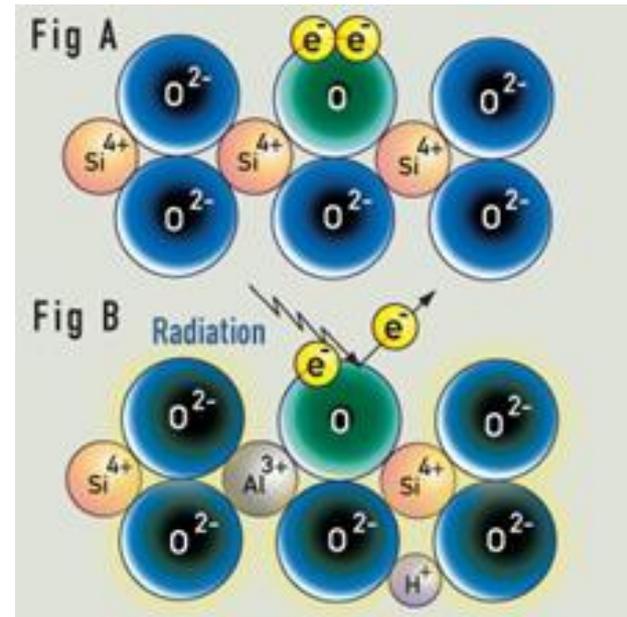
La variation d'énergie correspondant à la transition est décrite par :

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

Le centre  $F$  peut être considéré comme une boîte cubique où se trouve localisé l'électron

## 1.2 Electron piégé par un trou

*Quartz fumé*



[www.webexhibits.org/causesofcolor](http://www.webexhibits.org/causesofcolor)

1  $\text{Si}^{4+}$  sur  $10^4$  est remplacé par un  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  assure l'électroneutralité

Un électron de l'O est facilement éjecté, et capté par le trou. Le centre-piège  $\text{AlHO}_4^{3-}$ , trou par rapport à  $\text{SiO}_4^{4-}$ , est le siège des transitions optiques

*À  $T > 300-500^\circ\text{C}$ , phénomène réversible*

# Dans l'améthyste, des ions $\text{Fe}^{3+}$ substituent $\text{Si}^{4+}$



améthyste



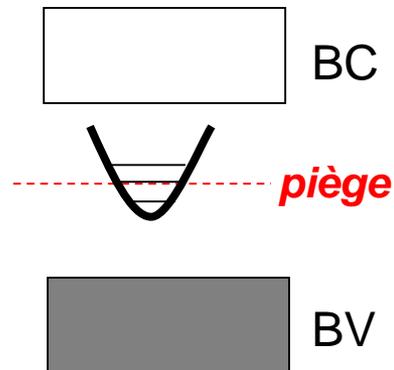
citrine



- Verre ancien violet : améthyste du désert
- Le même effet est obtenu en bombardant par des rayons  $\gamma$

*A  $T > 470^\circ\text{C}$ , phénomène réversible*

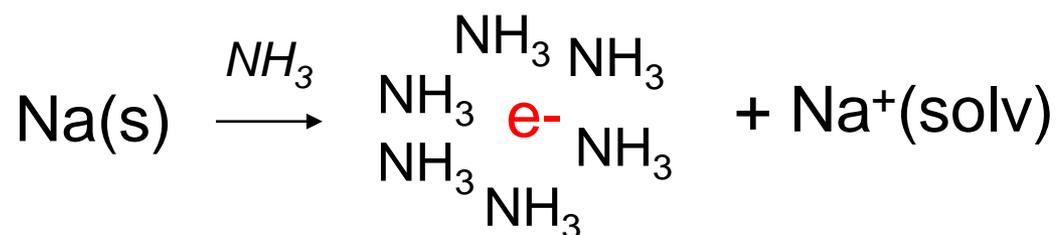
- On retrouve la couleur jaune des ions  $\text{Fe}^{3+}$



Par chauffage, l'électron peut sortir du piège

## 2. Electron piégé dans un liquide

Les solutions diluées de sodium Na dans l'ammoniac liquide sont bleues



*électron solvaté*

Ces solutions sont d'excellents réducteurs (réduction de Birch, cf cours chimie orga)



