

3.4 Les propriétés optiques

3.4.1 Les interactions des photons et des solides

La lumière est une onde électromagnétique traversant le vide à la vitesse constante (c) de 3.10^8 m/sec, et dont la fréquence (ν) et la longueur (λ) sont liées par $c=\lambda\nu$. Le spectre des ondes électromagnétiques couvre une très grande gamme de fréquences (ou de longueurs d'onde), dans laquelle la lumière visible par l'œil humain occupe une très petite région.

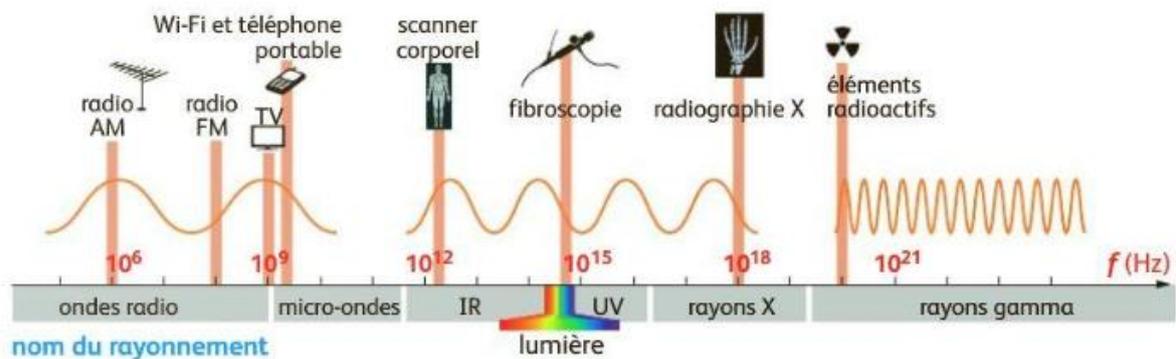


Figure 3-10: Spectre des ondes électromagnétiques

L'aspect corpusculaire d'une onde électromagnétique que décrit la mécanique quantique permet aussi de décrire la lumière sous forme de photon dont l'énergie s'écrit :

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{Eq 3-17}$$

Où (h) est la constante de Planck = $6.63 \cdot 10^{-34}$ J.sec.

3.4.2 Lumière, électrons et atomes

Lorsque la lumière rencontre des atomes ou des ions, on constate deux phénomènes :

- **La polarisation électronique** : La variation de la composante champ électrique d'une onde électromagnétique est influencée par la proximité des électrons situés sur les orbitales externes de l'atome. Ceci produit la polarisation de l'onde lumineuse et la déformation des orbitales créant un effet de dipôle sur

l'atome. Les effets en sont l'absorption de certaines fréquences et la réfraction (diminution de la vitesse de propagation de l'onde).

- **Les transitions électroniques :** L'interaction entre la lumière et l'atome peut se traduire en termes d'absorption/émission d'énergie et provoquer le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. Ceci n'est possible que si l'énergie du photon égale exactement la différence d'énergie quantifiée qui existe entre les deux niveaux. Cette transition conduit à un état excité instable qui disparaît très vite quand l'électron retrouve son niveau d'énergie initial. L'atome émet alors un nouveau photon de même énergie que le photon incident. S'il y a conservation de l'énergie dans ce phénomène d'absorption/réémission, l'onde émise n'a pas la même direction ni la même phase que l'onde incidente.

3.4.3 Les propriétés optiques des métaux et alliages

Si on reprend certaines conclusions de la théorie des bandes dans le cas d'un atome métallique, les atomes métalliques présentent une suite continue d'états d'énergie qui **leur permet d'absorber pratiquement toutes les radiations** jusqu'aux rayons X et de les réémettre instantanément. *Ceci explique la couleur brillante et réfléchissante de presque tous les métaux.* On constate que la réflectivité (R) est très élevée, souvent supérieure à 0,95. Le spectre d'émission d'une surface métallique est presque identique au spectre incident (surtout pour l'argent et l'aluminium). Toutefois, quelques longueurs d'onde particulières sont parfois absorbées et non réémises sous forme de lumière (mais de chaleur par exemple).

C'est le cas des métaux « jaunes ou rouges » tels que le cuivre, l'or, le rubidium et leurs alliages. Des rayonnements ultraviolets sont absorbés par les électrons internes (couche 3 ou 4d incomplète) et non réémis, ce qui conduit à un rayonnement réfléchi accentué du côté des couleurs complémentaires au bleu, soit le jaune. Notons enfin qu'en dessous d'une épaisseur de 0,1 micron, les métaux deviennent transparents, mais colorés, car absorbant le plus souvent certaines fréquences particulières.

3.4.4 Les propriétés optiques des non métaux

Du fait de la structure de leurs bandes d'énergie électronique, ces matériaux ne réfléchissent pas facilement la lumière et ils peuvent être :

Chapitre 3 : Propriétés physiques

- Transparents car n'absorbant pas les photons.
- Colorés car absorbant sélectivement certaines longueurs d'onde.

Outre ces phénomènes, ils sont aussi le siège de la réfraction et de la transmission.

3.4.4.1 La réfraction

En passant du vide à un solide transparent, la lumière voit sa vitesse diminuer et sa trajectoire modifiée, manifestant le phénomène bien connu de la réfraction. On définit (n), l'indice de réfraction, comme $n=c/v$, où (v) est la vitesse de la lumière dans le solide considéré. L'indice (n) dépend de la longueur d'onde, ce qui conduit au phénomène de *dispersion des composantes de la lumière blanche* par passage à travers un dioptre.

On démontre qu'il existe une relation directe entre le comportement diélectrique (isolant) d'un solide et son indice de réfraction. De nombreux procédés optiques sont fondés sur cette propriété.

Exemple : Pour capter le maximum de lumière, les fabricants d'optique recouvrent les lentilles de très fins revêtements de composés diélectriques, comme MgF_2 , pour permettre à la lumière de rentrer dans le milieu optique sous un angle de diffraction plus important.

3.4.4.2 La réflexion

En passant d'un matériau (ou d'un milieu non solide) transparent à un autre, une partie de la lumière est réfléchi et on détermine la réflectivité $R = \frac{I_R}{I_0}$, qui dépend de la longueur d'onde.

Si le trajet lumineux est normal à la surface du dioptre $R=(n_2-n_1)/(n_2+n_1)$, sinon (R) dépend de l'angle d'incidence. Ainsi, la réflexion de la lumière augmente avec la valeur de (n). A titre d'exemple, le verre normal possède un R voisin de 0,05 (c'est-à-dire 5% de rayons réfléchis).

3.4.4.3 L'absorption

L'absorption de la lumière par un isolant suppose que l'énergie du photon incident peut être transmise intégralement à l'un des électrons périphériques d'un atome du solide, provoquant un état excité qui sera suivi d'un phénomène de réémission un peu plus tard. Si c'est toujours le cas pour les métaux, il en va différemment avec les matériaux isolants ou semi-conducteurs du fait

Chapitre 3 : Propriétés physiques

de la séparation énergétique (bande interdite, ou « band gap » en anglais) entre bande de valence et bande de conduction).

Il y a absorption si l'énergie du photon est supérieure au ΔE de la bande interdite : $h\nu > E_g$. Dans ce cas, l'électron qui absorbe passe dans la bande de conduction et laisse un trou dans la bande de valence.

Trois situations sont donc à considérer selon la valeur de la bande interdite E_g du matériau, comparée aux deux frontières du spectre visible : $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$, frontière du spectre visible du côté violet, et $\lambda = 0,7 \mu\text{m}$, du côté rouge.

On déduit que : $E_g = 3,1 \text{ eV}$ pour absorber $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$, et $E_g = 1,8 \text{ eV}$ pour absorber $\lambda = 0,7 \mu\text{m}$.

- Si E_g est inférieur à $1,8 \text{ eV}$, toutes les longueurs d'onde du visible seront facilement absorbées. Le comportement optique **sera celui des métaux** et ces matériaux seront **opaques à la lumière**.
- Si E_g est compris entre $1,8$ et $3,1 \text{ eV}$, seules les longueurs d'ondes supérieures à une certaine limite, comprise entre $0,7$ et $0,4 \mu\text{m}$, seront absorbées et le matériau laissera passer les couleurs complémentaires. **Il sera transparent mais absorbant et coloré**. C'est le domaine des substances colorées. Exemple : Le sulfure de cadmium CdS , avec $E_g = 2,6 \text{ eV}$ est un pigment jaune vif bien connu des artistes peintres.
- Si E_g est supérieur à $3,1 \text{ eV}$, l'absorption des longueurs d'onde du visible sera impossible et les matériaux seront donc transparents et sans couleur (il peut en être tout autrement avec des longueurs d'onde plus courtes). Exemple : Ainsi, le diamant a un E_g de $5,1 \text{ eV}$. Il est transparent à la lumière visible et opaque aux λ inférieures à $0,22 \mu\text{m}$ (ultra-violet lointain).

Les matériaux élémentaires ou moléculaires à liaisons covalentes contiennent des électrons très fortement liés aux noyaux et sans interaction avec la lumière visible. Ils sont donc presque tous transparents. C'est le cas du diamant, de la silice, du nitrure de bore, mais aussi des polyoléfines et des verres organiques amorphes (polycarbonates des lunettes).

3.4.4.4 La transmission

L'intensité lumineuse transmise par un matériau peu absorbant en fonction de la distance traversée (x), s'écrit : $I_T = I_0 \exp(-\beta x)$, c'est la loi de Beer-Lambert.

(β) est le coefficient d'absorption (mm^{-1}) qui dépend de la longueur d'onde.

(I_0) est l'intensité initiale, après réflexion sur la face d'entrée.

Pour un matériau d'épaisseur h et de réflectivité R , l'intensité transmise est : $I_T = I_0(1-R)^2 \exp(-\beta h)$ du fait des deux phénomènes de réflexion sur la face d'entrée et de sortie du faisceau lumineux. Pour illustrer ce paragraphe, voici dans la *Figure 3-11* le diagramme de transmission d'un verre de couleur verte, en fonction de la longueur d'onde. La flèche verte indique la fraction transmise, centrée sur le vert.

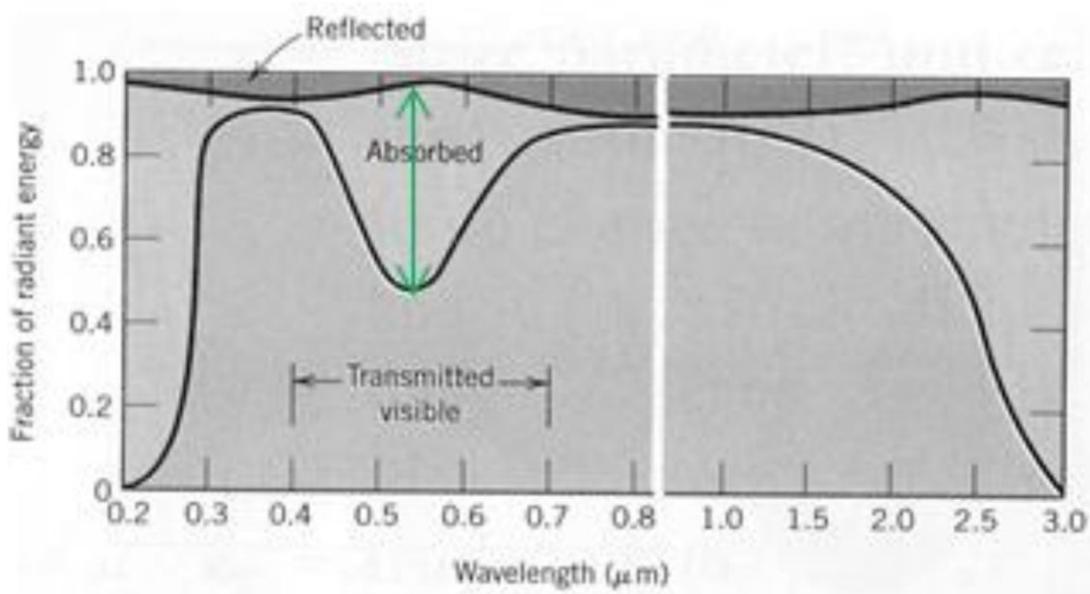


Figure 3-11: Diagramme de transmission d'un verre de couleur verte, en fonction de la longueur d'onde.

3.4.5 Absorption de la lumière et coloration des matériaux

Des mécanismes d'absorption similaires à ceux des gaz interviennent à l'état condensé. En effet, lorsque les atomes se combinent pour former des molécules ou se condensent pour former un liquide ou un solide, les niveaux énergétiques se multiplient. Ceux-ci sont induits notamment par les vibrations et les rotations d'atomes liés entre eux. Dans ce cas, on ne rencontre

Chapitre 3 : Propriétés physiques

pratiquement plus de raie d'absorption fine et intense comme dans les gaz, on a plutôt affaire à des bandes d'absorption.

Dans le cas des phases condensées, le retour à l'équilibre des électrons excités par une radiation se fait par un mécanisme en cascade similaire à celui des atomes isolés. Dans un certain nombre de cas, on observe l'émission d'une radiation lumineuse qui a, en général, une longueur d'onde plus élevée que celle de la radiation absorbée, c'est-à-dire avec déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (**effet bathochrome**). Un tel phénomène est appelé **photoluminescence**. Si l'émission lumineuse se fait immédiatement après l'absorption (dans un délai de l'ordre 10^{-8} s), on parle de **fluorescence**. Dans le cas où l'émission lumineuse n'est pas instantanée, on a affaire à un phénomène de **phosphorescence** qui se prolonge dans certains cas durant plusieurs heures. Comme les niveaux énergétiques sont très proches en phase condensée, le retour à l'équilibre se produit également par émission de radiations de faible énergie et de l'ordre de grandeur de celle des phonons. Une fraction importante de l'énergie dissipée se retrouve donc sous forme de chaleur.

Lorsque la lumière visible est absorbée sélectivement par un corps transparent, il apparaît coloré. La couleur de l'objet est caractéristique de la partie du spectre transmise. Ainsi, la couleur « bleu pâle » de l'eau liquide sous forte épaisseur ou de la glace est le résultat d'une absorption faible de la molécule d'eau dans le rouge induit par une vibration de déformation de l'angle entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. La coloration « bleu pâle », que l'on observe, correspond aux radiations non absorbées par l'eau. D'une manière générale, si un ensemble de radiations est absorbé, c'est toujours la couleur complémentaire correspondant aux radiations transmises que l'on observe.

Si l'absorption de la lumière visible se fait de manière uniforme pour toutes les longueurs d'onde, le matériau apparaît comme non coloré. Il faut noter qu'un matériau transparent non coloré peut absorber sélectivement une radiation située en dehors du spectre de la lumière visible, dans l'ultraviolet par exemple. Dans ce cas, ce matériau peut être utilisé comme filtre en photographie ou pour les verres de lunettes par exemple.

La coloration d'une substance ne résulte pratiquement jamais de la promotion d'un électron de valence car ceux-ci sont fortement liés et leur excitation n'est, en général, possible qu'en utilisant des radiations ultraviolettes. C'est presque des électrons placés en position

exceptionnelle (électrons fortement délocalisés, électrons célibataires) qui sont plus faiblement liés et sont plus facilement excitable, qui sont responsables de la coloration d'une substance.

3.4.6 Effets des ions des métaux de transition sur la coloration des céramiques

Les ions des métaux de transition interviennent pour une bonne part dans la coloration des céramiques naturelles ou synthétiques. À titre d'exemple, nous analyserons l'influence de l'ion Cr^{3+} sur la couleur du **rubis** et de l'**émeraude**. (Figure 3-12). L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) monocristallin (saphir) utilisé notamment comme verre de montre inrayable est incolore. Le rubis, qui est une céramique de couleur rouge, est un oxyde d'aluminium Al_2O_3 dans lequel un certain nombre de sites Al^{3+} ont été substitués par l'ion Cr^{3+} .



Figure 3-12: Deux exemples de pierres précieuses en céramique : (a) émeraudes taillées en forme de poire, (b) rubis brutes (avant le taillage).

Un métal de transition comme le chrome possède une couche 3d incomplète. Chaque ion Cr^{3+} possède trois électrons célibataires dans cette couche qui possède trois niveaux énergétiques excités. Leur état fondamental est habituellement désigné par $4A_2$ (Figure 3-13) et les trois états excités appelés $2E$, $4T_2$, $4T_1$ dans la terminologie classique des spectroscopies. Dans le réseau cristallographique du rubis, l'ion chrome est entouré de six atomes d'oxygène O^{2-} (ligands) qui forment un octaèdre déformé. Le niveau énergétique des états excités est fortement influencé par le champ électrique induit par les ions O^{2-} adjacents au site Cr^{3+} . Dans ce complexe, les liaisons Cr-O sont ioniques à 63%, ce qui entraîne une valeur élevée du champ électrique (champ du ligand) au voisinage de l'atome de Cr qui influence les niveaux

énergétiques des états excités $2E$, $4T_2$, $4T_1$ associés aux électrons célibataires et qui entraîne une absorption très forte des composantes de plus haute énergie (violette et jaune-vert) de la lumière. Comme cela est représenté à la *Figure 3-13*, seules les composantes rouges avec un peu de bleu sont transmises, ce qui donne au rubis sa couleur rouge foncé légèrement violette.

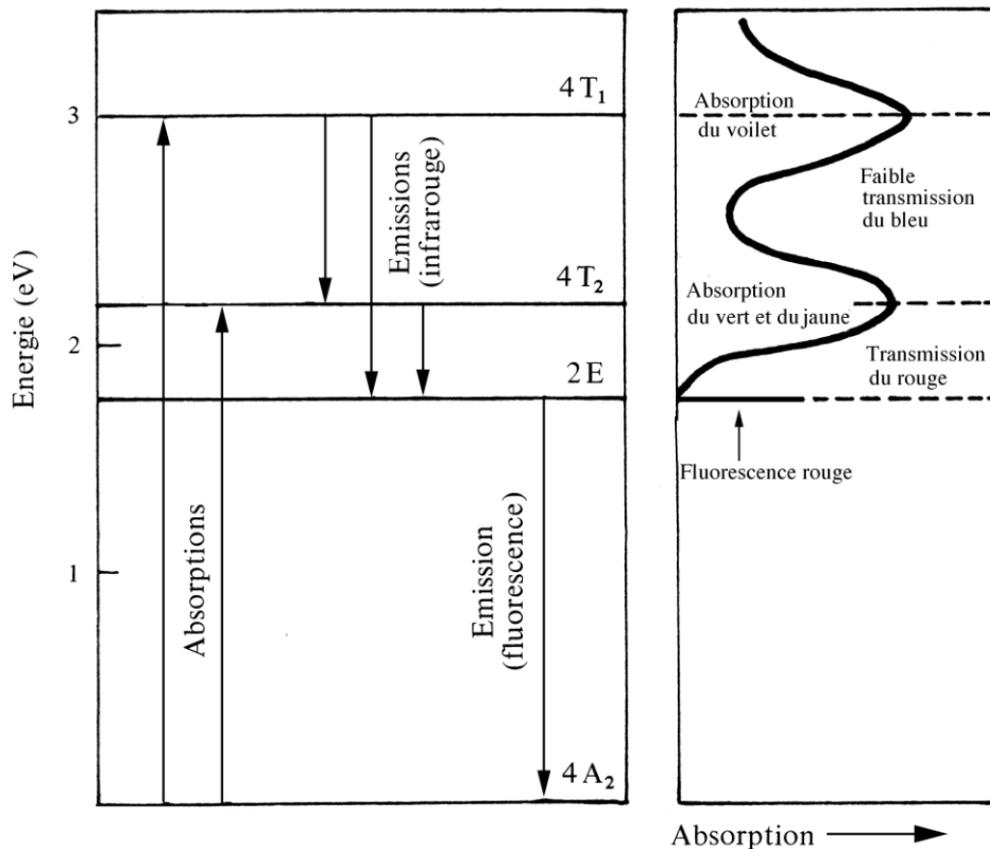


Figure 3-13: Niveau énergétique de l'ion Cr^{3+} dans le rubis ($Al_2O_3 + Cr^{3+}$) avec indication des principales absorptions et transmissions

L'émeraude est un silicate d'aluminium et de béryllium. Comme dans le rubis, un certain nombre de sites Al^{3+} sont remplacés par des ions Cr^{3+} . Dans cette céramique, l'ion chrome a un environnement différent de celui rencontré dans le rubis. La liaison Cr-O est moins ionique (quelques pour-cent) que dans le rubis, et le champ électrique induit est plus faible. Cet effet abaisse les niveaux énergétiques $4T_1$ et $4T_2$, ce qui entraîne un déplacement de la bande d'absorption vers les régions jaune-rouge du spectre et donne à l'émeraude sa teinte bleu-vert. Comme le niveau $2E$ est très peu modifié, on observe dans le cas de l'émeraude une fluorescence rouge presque identique à celle du rubis.

Les métaux de transition sont utilisés pour colorer un grand nombre de pigments et de verres minéraux. Ainsi, des verres photochromes, utilisés pour des lunettes solaires à coloration

Chapitre 3 : Propriétés physiques

modulée en fonction de l'éclairement, sont obtenus en dopant des verres minéraux par des ions Eu^{2+} et Ti^{4+} . Ces verres dopés développent, sous l'action de la composante ultraviolette de la lumière solaire des centres colorés qui disparaissent progressivement lorsque l'intensité lumineuse diminue. La réaction qui se produit dans ces verres photochromes est la suivante : $\text{Eu}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$. La coloration brune et violette est donnée par l'ion Ti^{3+} , tandis que les ions Eu^{2+} , Eu^{3+} et Ti^{4+} sont incolores.