

LA COLORATION PAR ABSORPTION DE LA LUMIERE PAR LES IONS DE TRANSITION 3d OU THEORIE DES LIGANDS

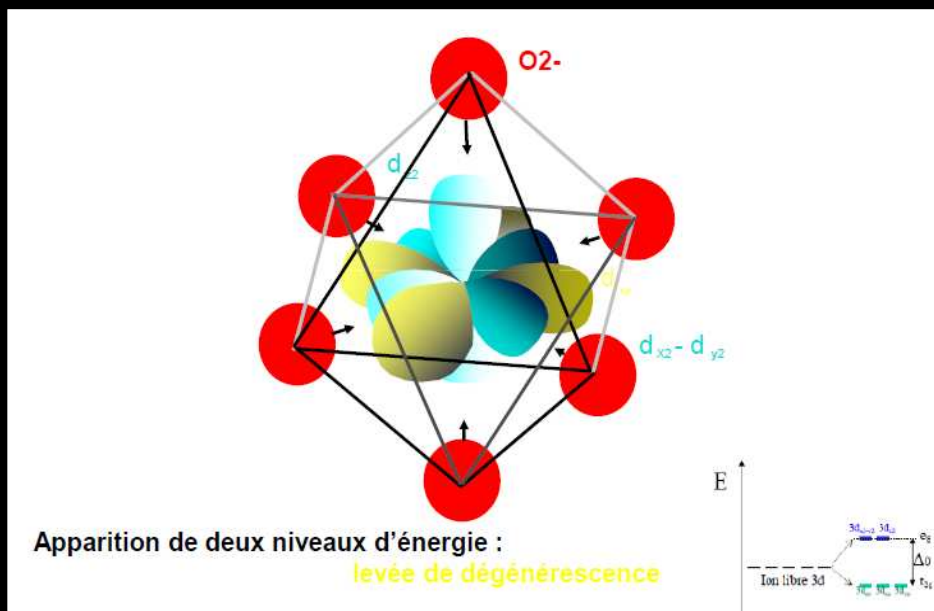
Principe

La cause principale de la coloration des minéraux à éclat non métallique : vitreux, adamantin, etc., réside dans la présence d'ions positifs (ou cations) d'éléments de transition dans le minéral. Les éléments de transition sont représentés dans le tableau périodique des éléments, en gris (annexe 2). Ils sont définis comme étant des éléments qui possèdent des couches électroniques d et/ou f (pour les actinides et les lanthanides (appelés aussi terres rares)).

Les principaux ions responsables de la coloration des minéraux sont ceux de la 4^{ème} ligne dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^x$, $x=1$ à 9, c'est à dire les ions du scandium Sc, du titane Ti, du chrome Cr, du manganèse Mn, du fer Fe, du cobalt Co et du cuivre Cu (le zinc Zn est à part), et dans une moindre mesure l'yttrium Y, le cérium Ce ou l'uranium U...

Considérons, les éléments structuraux trivalents des grenats: typiquement Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} et V^{3+} . Ils sont situés en site octaédriques et reliés à 6 anions O^{2-} similaires. La présence des ligands, les anions O^{2-} dans notre cas, perturbent l'environnement électrostatique du cation métallique. Les orbitales atomiques du cation $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , orientées vers ces ligands, sont repoussées par les forces coulombiennes vers le cœur du cation. L'énergie de ces orbitales, ainsi plus proche du noyau positif du cation s'en trouve alors accrue. Au contraire, les orbitales d_{xy} qui ne sont pas orientées vers les ligands, sont repoussées vers l'extérieur du cation et leur énergie s'en trouve ainsi réduite.

Les orbitales qui auraient en l'absence de ligand, toute la même énergie E, se trouvent scindées en deux groupes par la présence des ligands, les $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} dont l'énergie est $e_2 = E + 5/9 \Delta_0$, et les d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} dont l'énergie est $t_{2d} = E - 5/9 \Delta_0$. On dit qu'il y a levée de dégénérescence.



Dégénérescence des orbitales 3d de cations métalliques

(pour la simplification du schéma les orbitales d_{xz} et d_{yz} ont été « effacées »)

La présence du champ électrostatique négatif du ligand (oxygène) repousse les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} vers le noyau du cation. Ces orbitales vont alors repousser les orbitales d_{xy} vers l'extérieur

Du fait, de la présence de ces deux niveaux d'énergie, le cation est sensible à la lumière. L'arrivée de photons sur le cation peut permettre le saut d'un électron du niveau t_{2d} au niveau e_2 , moyennant l'absorption de l'énergie Δ_0 .

Comme l'énergie d'un photon s'écrit sous la forme

$$E = h\nu$$

Où h est la constante de Planck
ν la fréquence du photon

$$E = \Delta 0 = h\nu$$

Selon l'amplitude du gap $\Delta 0$, la couleur du photon correspondant diffère, modifiant ainsi le domaine d'absorption du cation et par conséquent la couleur du minéral.

D'une manière plus générale, le gap $\Delta 0$, est fonction de :

- La symétrie (octaédrique, tétraédrique,...)
- La taille du cation
- La charge du cation
- La nature de la liaison (purement ionique ou covalente)
-

Par exemple :

Cr^{3+} en site octaédrique distordu dans le rubis

- Possède des liaisons ioniques avec les oxygènes
- le gap $\Delta 0$ est élevé
- la fréquence de la lumière absorbée est élevée (absorption du bleu)
- couleur rouge du rubis

Cr^{3+} en site octaédrique dans l'émeraude

- Possède des liaisons covalentes avec les oxygènes
- le gap $\Delta 0$ est faible
- la fréquence de la lumière absorbée est faible (absorption du rouge)
- couleur verte de l'émeraude

La coloration par les éléments de transition 3d est aussi bien allochromatique (présence de titane dans la mélanite) qu'idiochromatique (Fe^{2+} dans l'almandin).

Cependant, comme cette coloration est très intense, 2 à 3% d'éléments suffisent à colorer les grenats .

Colorations induites par les cations 3d

Voici les couleurs induites par les spectres d'absorption des cations métalliques 3d suivants, en fonction de leur charge et de leur site dans la maille élémentaire des grenats :

Ces spectres sont définis pour des matériaux purs. Il ne faut pas omettre que dans le cas de solutions solides comme les grenats, plusieurs cations 3d peuvent coexister dans le grenat global et ainsi engendrer des combinaisons d'absorption et conduire à diverses nuances comme on peut le voir dans le tableau 1.

- Cr^{3+} en site octaédrique



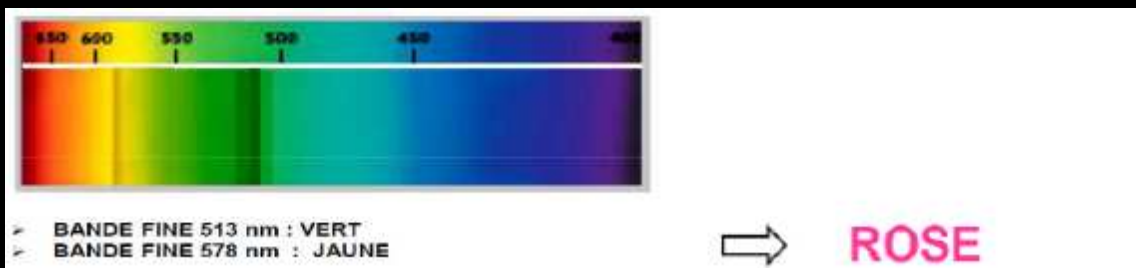
- V^{3+} en site octaédrique



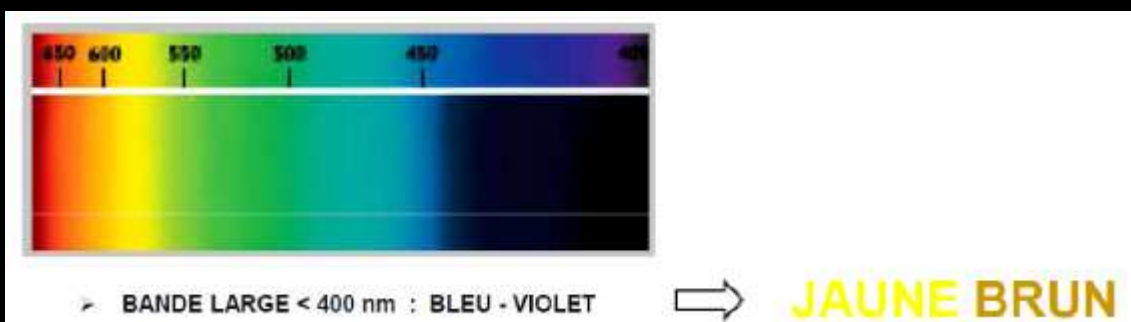
- Mn^{2+} en site cubique



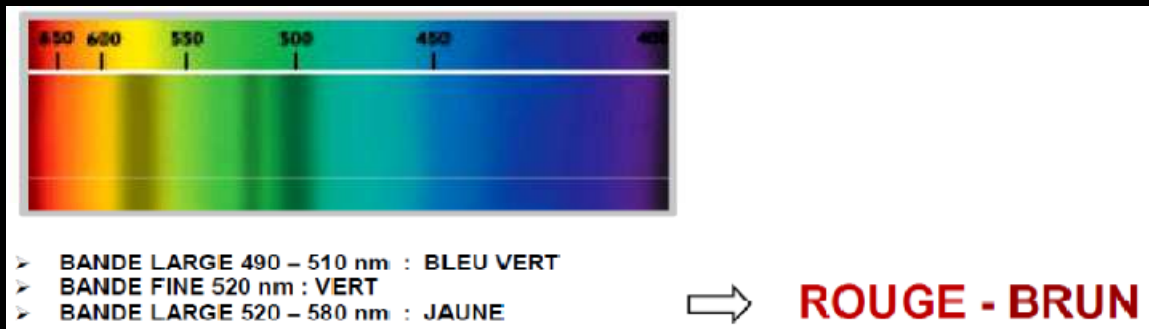
- Mn^{3+} en site octaédrique



- Fe^{3+} en site octaédrique



- Fe^{2+} en site cubique



D'où le tableau de couleur idiochromatique des grenats

Cation	Symétrie	Couleur	Grenat
V^{3+}	octaédrique	vert	TSAVORITE
Cr^{3+}	octaédrique	vert	UVAROVITE
Mn^{2+}	cubique	orange	SPESSARTITE
Mn^{3+}	octaédrique	rose	GROSSULAIRE MEX
Fe^{3+}	octaédrique *	jaune brun	ANDRADITE
Fe^{3+}	octaédrique **	Rouge violet	PYROPE
Fe^{2+}	cubique	rouge	ALMANDIN PYROPE

* Dans les silicates ferriques

** Couleur pâle lorsque les ions Fe^{3+} sont isolés les uns des autres par des ions silicates

Couleur idiochromatique des grenats en fonction des cations métalliques 3d présents et de leur localisation dans la structure du grenat.