

LA COLORATION PAR TRANSFERT DE CHARGE

Dans certains cas de coloration, ce saut d'électron dû à son excitation par la lumière ne s'effectue pas entre ces niveaux 3d. L'électron est parfois plus délocalisé, non plus autour d'un seul atome, mais au sein d'un groupement d'atomes ou molécule. Le transfert de cet électron s'effectue alors dans ce groupement, dans les orbitales moléculaires : on parle de transfert de charge.

Souvent ce transfert de charge intervient entre deux ions de charges différentes.

Transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

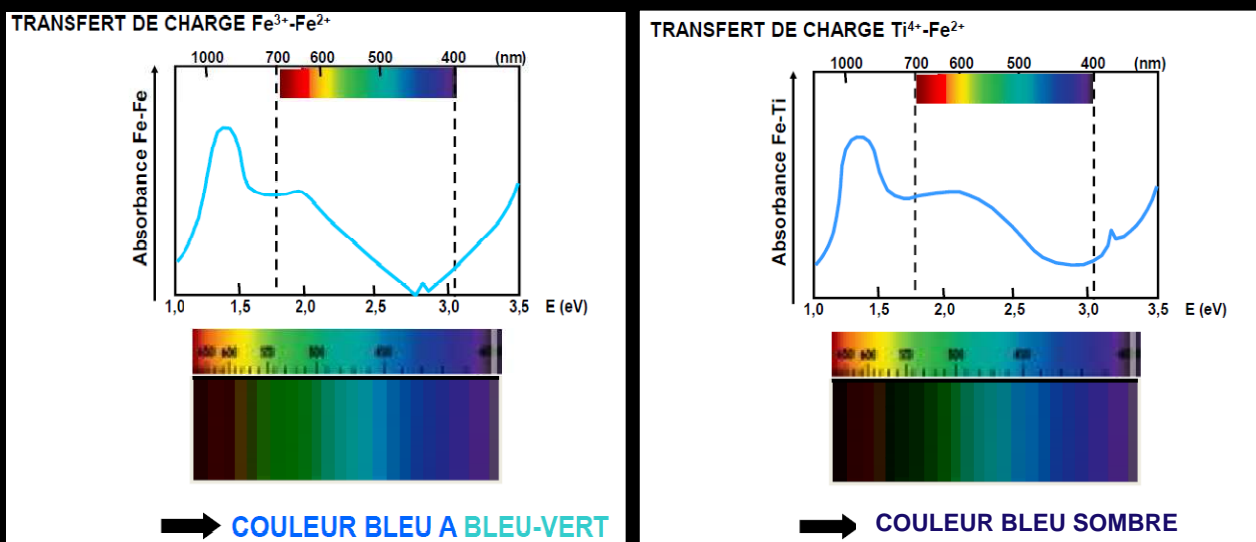
Dans le cas de l'aigue-marine, il y a deux cations Fe^{2+} et Fe^{3+} voisins, tous deux en substitution de l'aluminium en sites octaédriques empilés parallèlement à l'axe hexagonal du minéral. Il peut alors y avoir transfert d'un électron entre ces deux cations, tout en respectant la neutralité de l'ensemble. L'absorption de ce phénomène intervient fortement dans le jaune et l'orange, colorant ainsi le béryl en bleu. Il est à noter que si la concentration en Fe^{2+} augmente, les transferts s'effectueront plutôt entre Fe^{3+} et O^{2-} comme dans le cas précédent et la coloration est décalée vers le vert puis le jaune.

Transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$

Selon les travaux de E. Fritsch, repris par Dominique Flies dans son mémoire de gemmologie, le transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ est l'une des causes principales de la coloration des grenats, nous allons donc nous y intéresser de plus près.

Localisation du titane Ti^{4+}

Les grenats naturels riches en titane, habituellement dénommés mélanite et schorlomite diffèrent des autres grenats naturels. Ainsi, par exemple, la grande majorité des grenats se forment principalement dans des zones métamorphiques alors que les grenats titanifères se forment davantage dans les roches ignées alcalines sous saturées. De même, la chimie des grenats titanifères est nettement plus complexe car le silicium n'occupe pas la totalité des sites tétraédriques et l'électronneutralité impose donc qu'il y ait un excès de cation bivalents et un défaut en cation trivalent.



Spectre d'absorption des transferts de charge $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ et $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$, ainsi que la coloration induite des minéraux qui présentent ces phénomènes

Huggins et al ont donc cherché à définir, par spectroscopie Mossbauer, la structure et l'occupation des sites des grenats titanifères. Auparavant, Tarte (1959-1965) et Howie et Wooley (1968) ont déterminé que le titane venait en substitution du silicium. Mais par la suite, Dowty et Mark (1968), Moore et White (1971) sont arrivés à la conclusion que Al^{3+} et Fe^{3+} venaient également en substitution au silicium.

Or, il est connu que Al^{3+} pouvait s'intégrer en lieu et place de Si dans les tétraèdres de silice SiO_4 , bien que ce soit en désaccord avec les règles de substitution de Goldsmith puisque le rayon de Al^{3+} est supérieur de plus de 15% de celui de Si^{4+} . (Al^{3+} : 0,50 Å; Fe^{3+} : 0,67 Å; Si^{4+} : 0,41 Å).

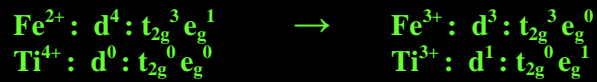
Selon des considérations, non seulement de dimension du rayon ionique mais également d'électroneutralité, il apparaît que l'ordre d'affinité décroissant pour la localisation sur les sites tétraédriques est : $Al \geq Fe > Ti$ ($r_{Ti^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$).

Il est donc possible de considérer que le titane est presque exclusivement localisé dans les sites octaédriques.

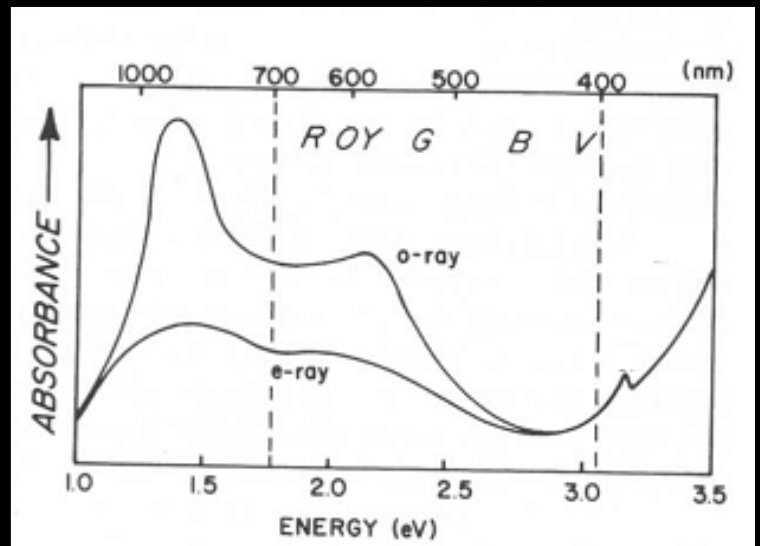
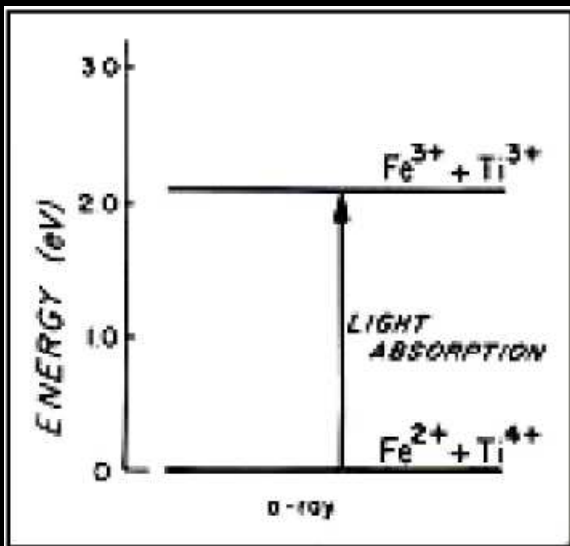
Transfert de charge

Dans le cas du saphir, deux Al^{3+} peuvent être remplacés par un Fe^{2+} et un Ti^{4+} . La coloration bleue intense du saphir est due à un transfert de charge entre ces deux cations de substitution.

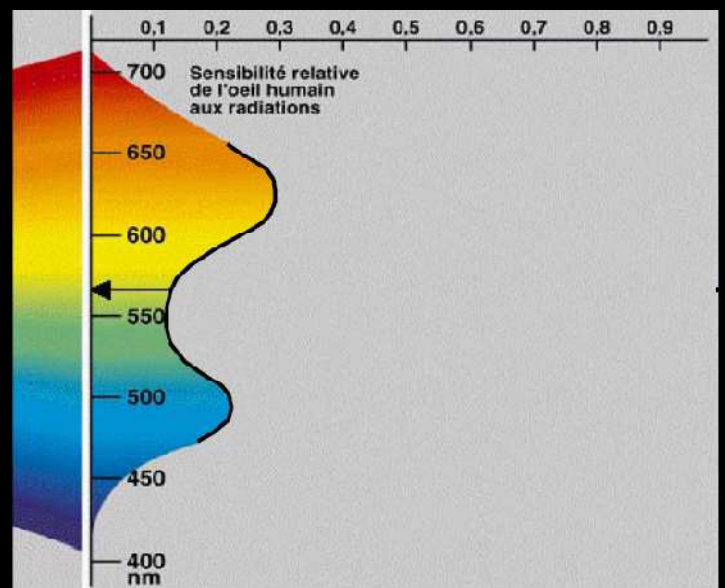
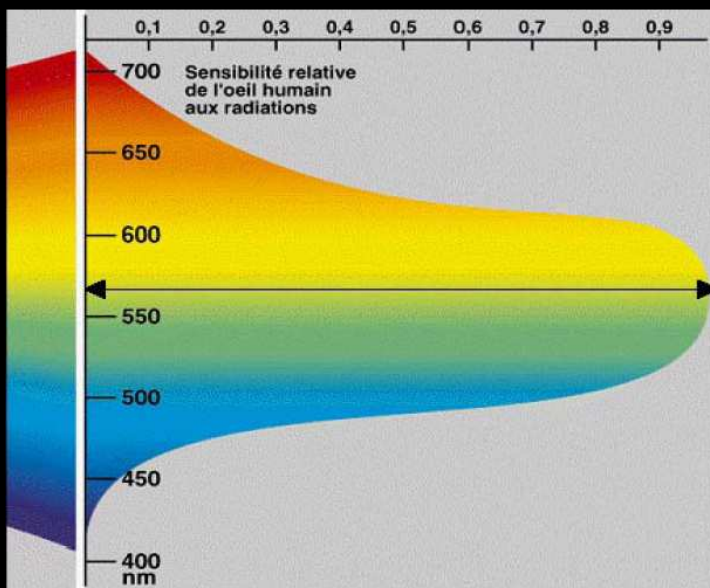
Le transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ est en fait le saut d'un électron :



Dans le cas du saphir, qui possède un léger dichroïsme, ce transfert de charge intervient pour une énergie de 2 eV environ , soit 600 nm.



Transfert de charge $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ dans le cas du saphir



Couleurs et longueurs d'onde correspondantes

a) la sensibilité de l'œil humain est affichée en ordonnée, plus la largeur d'une bande correspondante à une longueur d'onde est importante, plus l'œil humain est sensible à cette longueur d'onde

b) la sensibilité de l'œil a été tronquée de la lumière absorbée par le transfert de charge $Fe^{2+} - Ti^{4+}$, seules les couleurs bleu et rouge vont être perçues, donnant au minéral une teinte pourpre à violacée.