

## Interaction rayonnement-matière et couleur

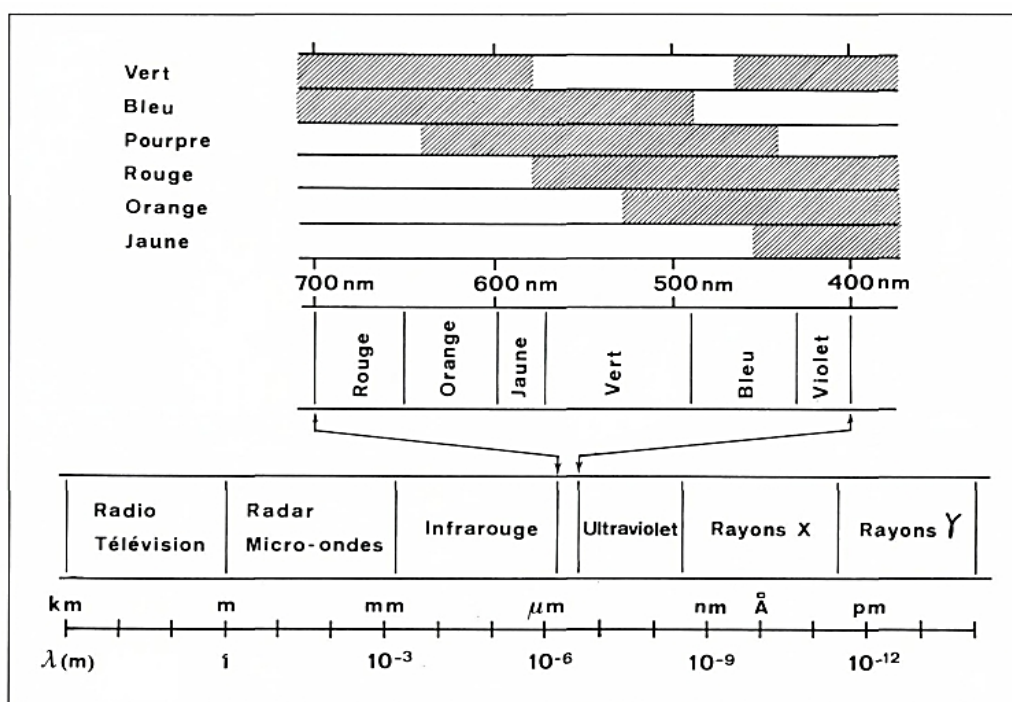
Application aux pigments polyéniques naturels

Jean-Claude Merlin

### Extraits de l'article

Quand un spectateur observe un objet, la perception de la couleur se fait en trois stades ; le premier physique, à partir des propriétés optiques de l'objet, le second physiologique qui met en œuvre le fonctionnement de l'œil et le troisième psychologique au niveau du centre de la vision dans le cerveau. Si on estime souvent que la couleur ressentie par ce spectateur n'est pas accessible à la mesure, on peut cependant étudier et mieux comprendre la cause physique directe qui provient de l'interaction de la lumière avec la matière. [...]

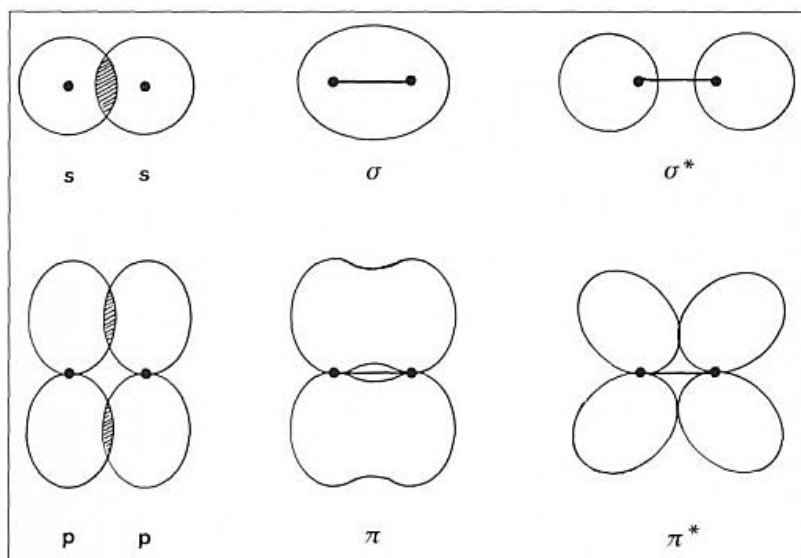
Le domaine de la lumière visible, qui est le seul auquel l'œil humain est sensible, n'est en fait constitué que par une bande très étroite de longueur d'onde comprise entre l'infrarouge et l'ultraviolet. A l'intérieur de ce domaine la valeur de la longueur d'onde caractérise la lumière perçue. Une lumière blanche est formée par la juxtaposition de toutes les longueurs d'onde du domaine visible avec une égale intensité. En plus de son aspect ondulatoire, on peut décrire un rayonnement comme un flux de particules appelées photons ; ils représentent la quantité minimale d'énergie pouvant être échangée avec la matière.



**Fig. 1.** Domaines des radiations électromagnétiques. L'échelle des longueurs d'onde est logarithmique c'est-à-dire que pour chaque intervalle, la valeur est multipliée par 10. Le domaine très étroit de la lumière visible a été agrandi afin de pouvoir y inscrire la couleur perçue en fonction de la longueur d'onde (l'échelle est linéaire). Un schéma très simplifié de production de la couleur par absorption de rayonnement (zone hachurée) est présenté.

Lorsque la lumière entre en interaction avec la matière, elle peut être réfléchiée, transmise, absorbée ou diffusée. L'absorption d'une radiation lumineuse par les atomes ou les molécules provoque une transition entre un niveau d'énergie faible (état fondamental) et un niveau d'énergie plus élevé (état excité). [...]

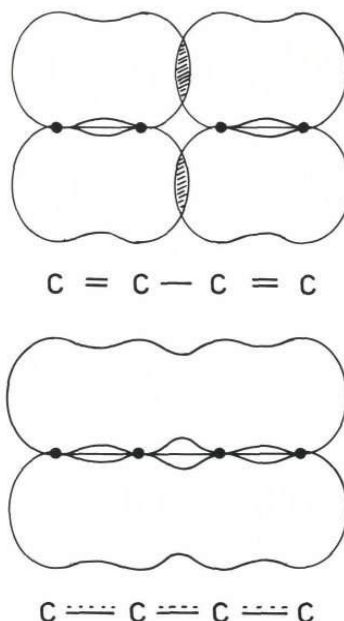
L'image de l'électron gravitant autour du noyau sur une orbite précise a été abandonnée au début du siècle pour faire place à un modèle de l'atome essentiellement mathématique dans lequel l'électron n'est plus considéré comme une particule mais comme une onde stationnaire. On utilise communément le terme orbitale pour définir l'espace virtuel à l'intérieur duquel la probabilité de trouver l'électron a une valeur donnée (90 % ou 99 %). Pour la molécule on utilise le même formalisme et la mise en commun d'un doublet électronique lors de la formation d'une liaison est réalisée par le recouvrement de deux orbitales atomiques (fig. 3).



**Fig. 3.** Modes de formation de liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  par recouvrement d'orbitales atomiques  $s$  et  $p$ . Les combinaisons peuvent être additives (orbitales liantes  $\sigma$  et  $\pi$ ) ou soustractives (orbitales anti-liantes  $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ). Les orbitales moléculaires ont des caractères très différents quant à leur géométrie et à leur niveau d'énergie.

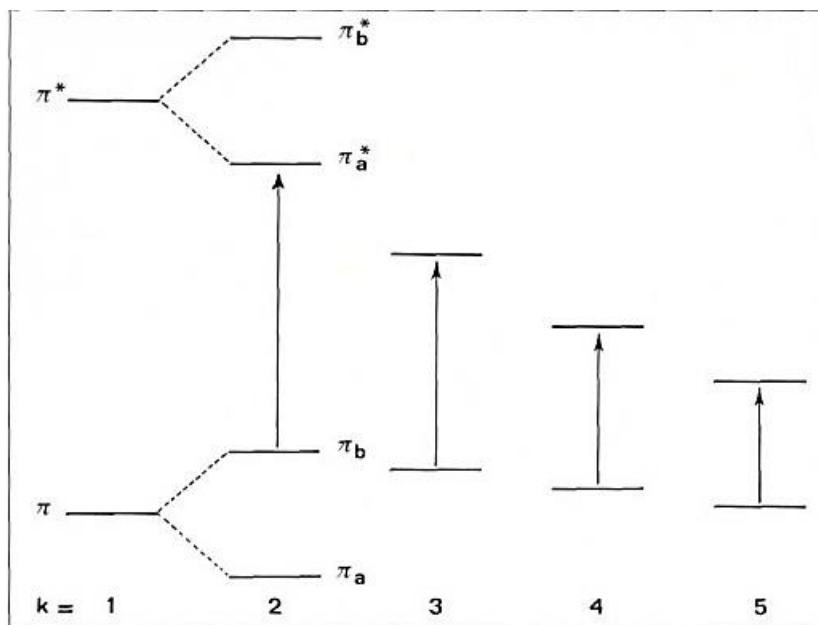
On définit ainsi des orbitales moléculaires qui ne sont en fait que des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. A chaque orbitale correspond un niveau d'énergie. Les électrons responsables de la formation des liaisons simples sont placés dans des orbitales appelées  $\sigma$  qui se situent sur l'axe reliant les deux atomes ; les électrons formant les doubles liaisons sont situés dans des orbitales  $\pi$  qui occupent l'espace au-dessus et en-dessous de l'axe interatomique. Les électrons non engagés dans des liaisons sont appelés électrons  $n$  ; ils sont moins fortement liés que les électrons  $\sigma$  et  $\pi$ .  $\sigma^*$  et  $\pi^*$  indiquent les orbitales d'énergie supérieure appelées orbitales anti-liantes ; elles sont vides quand la molécule se trouve dans son état fondamental. Si dans le niveau fondamental les électrons  $\sigma$  sont plus fortement liés que les électrons  $\pi$ , on trouve le phénomène inverse dans l'état excité, et le niveau  $\sigma^*$  est plus élevé en énergie que le niveau  $\pi^*$ . A partir de ces différents niveaux d'énergie ( $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$ ) il est donc possible d'observer des transitions électroniques (transfert d'un électron) entre des orbitales liantes et des orbitales anti-liantes du type  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  et des transitions à partir d'orbitales non liantes comme  $n \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ . Les composés comportant des liaisons multiples, donc des électrons  $\pi$ , absorbent généralement à des longueurs d'onde plus élevées que les systèmes saturés car seules les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont placées dans le domaine du proche ultraviolet ou du visible et peuvent contribuer à la couleur. A cause des règles de sélection basées sur les propriétés de symétrie des orbitales, les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  sont interdites et leur intensité sera faible comparée aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . [...]

## Spectres électroniques de molécules polyéniques

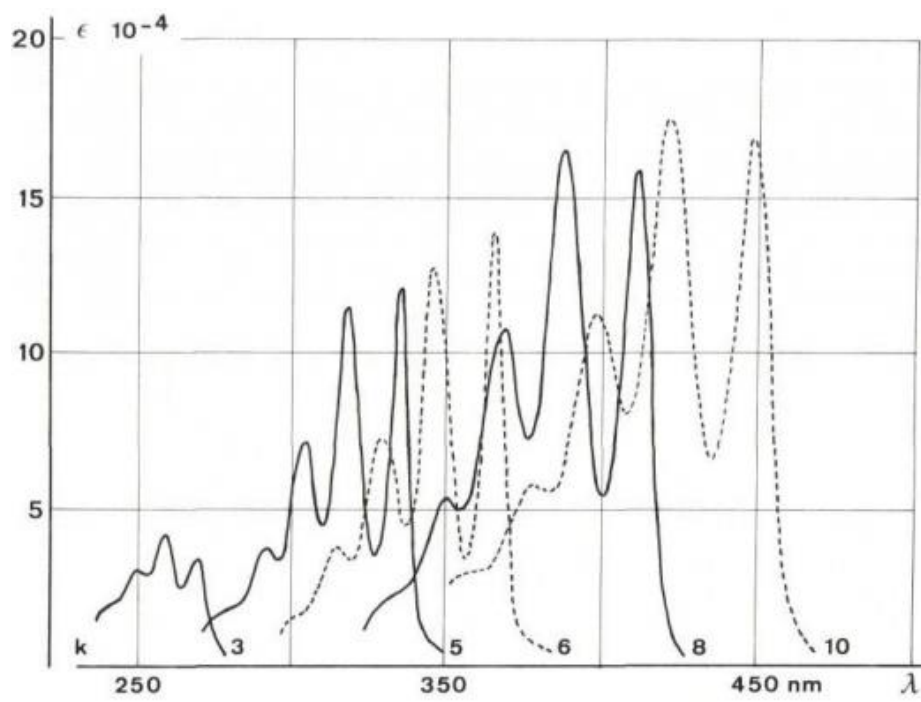


**Fig. 4.** Formation d'un système conjugué dans lequel le nuage  $\pi$  couvre l'ensemble des trois liaisons.

Le spectre électronique d'une molécule polyénique contenant plusieurs doubles liaisons en alternance avec des simples liaisons, est très différent de celui d'une molécule possédant des doubles liaisons isolées. Ce phénomène est provoqué par la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne carbonée, c'est-à-dire que les électrons ne sont plus localisés sur une seule liaison mais peuvent se répartir sur un plus grand nombre d'atomes de carbone (fig. 4). Cette conjugaison modifie les énergies des niveaux électroniques  $\pi$  et  $\pi^*$  (fig. 5), et provoque un déplacement de la bande d'absorption  $\pi \rightarrow \pi^*$  vers les grandes longueurs d'onde ; du domaine de l'ultraviolet, la bande d'absorption passe dans le domaine du violet, puis du bleu. [...]



**Fig. 5.** Evolution de l'énergie de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour des polyènes conjugués possédant  $k$  doubles liaisons.



**Fig. 6.** Spectres d'absorption de polyènes conjugués possédant  $k$  doubles liaisons.