

Materiali Ceramici e Vetro
Corso di Laurea di Chimica Tecnologie Chimiche
a.a. 2015-2016

MODULO II

Giovanni Baldi
Tel: 335 71 22 803
baldig@colorobbia.it

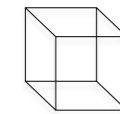
- Proprietà ottiche
- I pigmenti ed i colori

La Trasparenza nei vetri

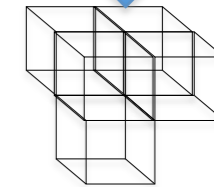
La propagazione della luce (o di ogni altra forma di radiazione elettromagnetica) in un solido è un processo complesso che coinvolge non solo la trasmissione del raggio incidente ma anche la re-irradiazione del raggio da parte della struttura elettronica del solido.

Gerarchia strutturale nei materiali policristallini

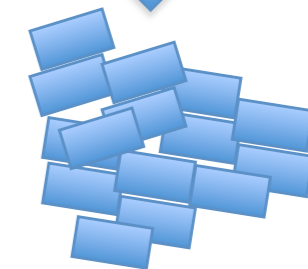
Cella elementare



Cristallita



Cella elementare



Sabbia di quarzo



Vetro di quarzo



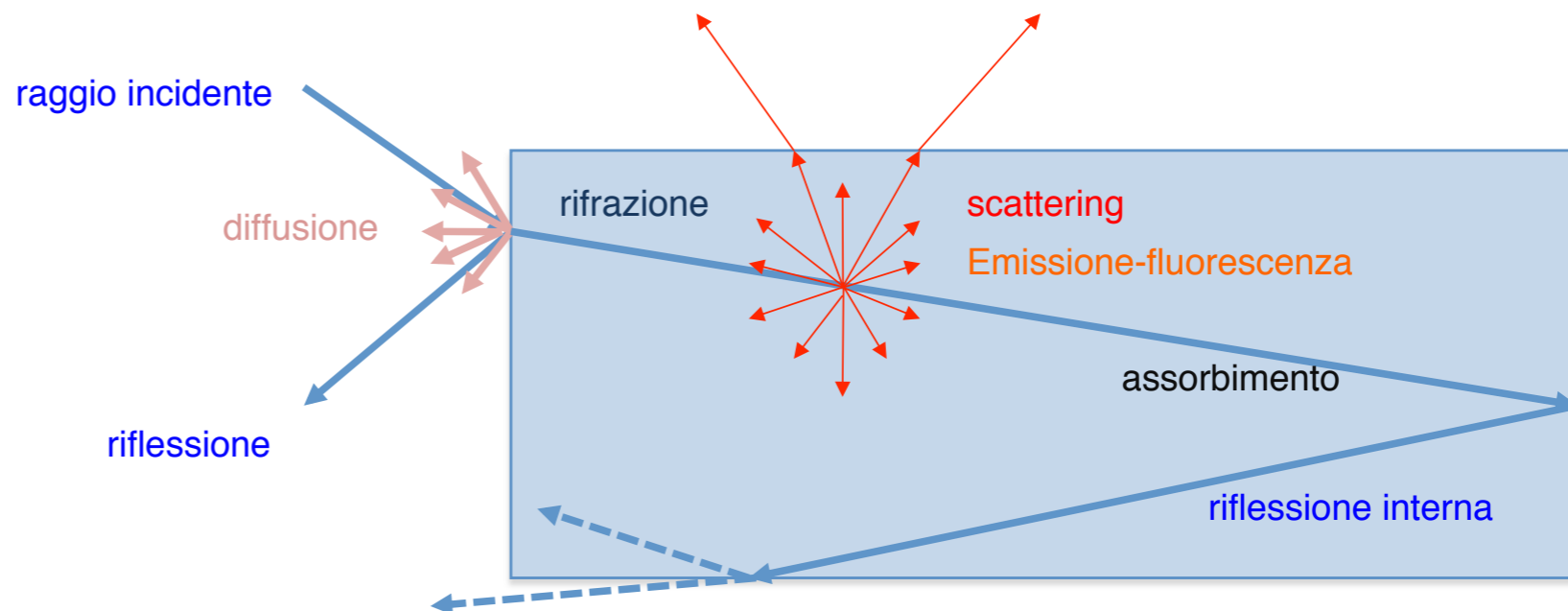
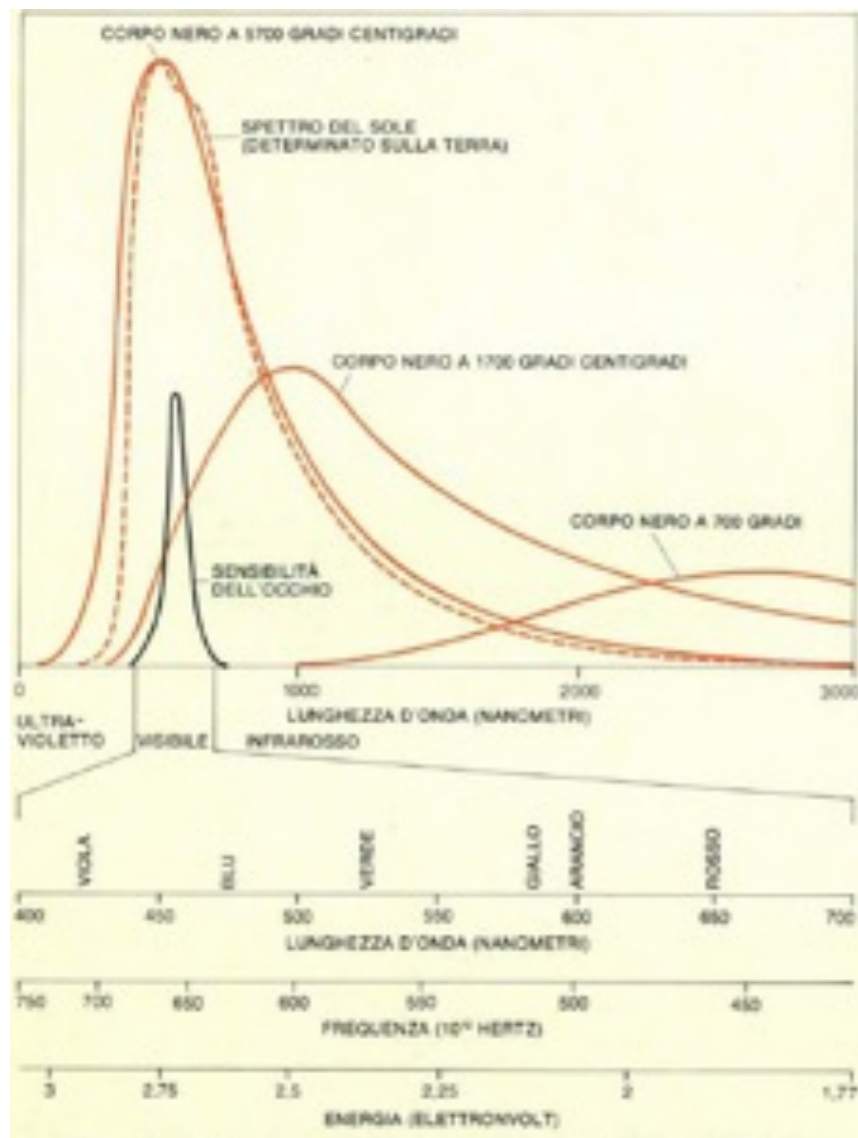
Metallo



Silicio

la diffrazione della luce può rendere un materiale opaco. Un materiale che appare omogeneo ad occhio nudo è in effetti costituito da regioni cristalline (comunemente chiamate cristalliti o grani) nelle quali gli atomi o le molecole sono disposti in maniera ordinata in base alla loro struttura cristallina.

Principali interazioni della luce con il vetro



Le tre fondamentali interazioni della radiazione elettromagnetica con la materia

- 1) Riemissione di radiazione senza variazione di frequenza ν
- 2) Assorbimento sotto forma di agitazione termica



schema del meccanismo della riemissione della luce da parte di un atomo gassoso senza variazione della frequenza

Il corpo nero si può definire come una sostanza ideale che assorbe ed emette radiazioni in tutte le lunghezze d'onda senza privilegiarne alcuna, nel corpo nero ideale lo spettro della radiazione dipende solo dalla temperatura

Riflessione

The oscillating electrical field in the incoming light wave produces a force on the charges inside the mirror. Most of the charges are either too heavy (as is true for the nuclei of the atoms) or too tightly bound (as is true for most of the electrons) to vibrate significantly in response to this field. The comparatively loosely held bonding electrons, along with the free electrons present in metals, can move in response to these electrical forces, however. These electrons **oscillate at the same frequency as the incident light**, which gives rise to the reflected wave.

"Because there are a great many electrons in the mirror, all vibrating at the frequency of the incident light, reflection from the mirror is really a group effort. **All the electrons dance to the same music, whose rhythm is provided by the incident light wave.** This coordination causes the reflected wave to make the same angle with respect to the mirror's surface as does the incident beam.



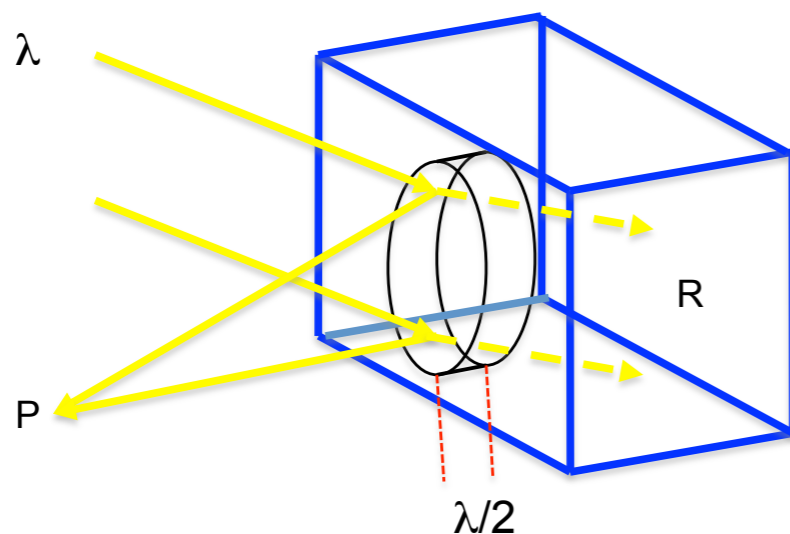
James Webb telescope



Specchi metallici



Specchi dielettrici



$$I = N^2 I_i$$

I_i onda riflessa dall'i-esimo oscillatore

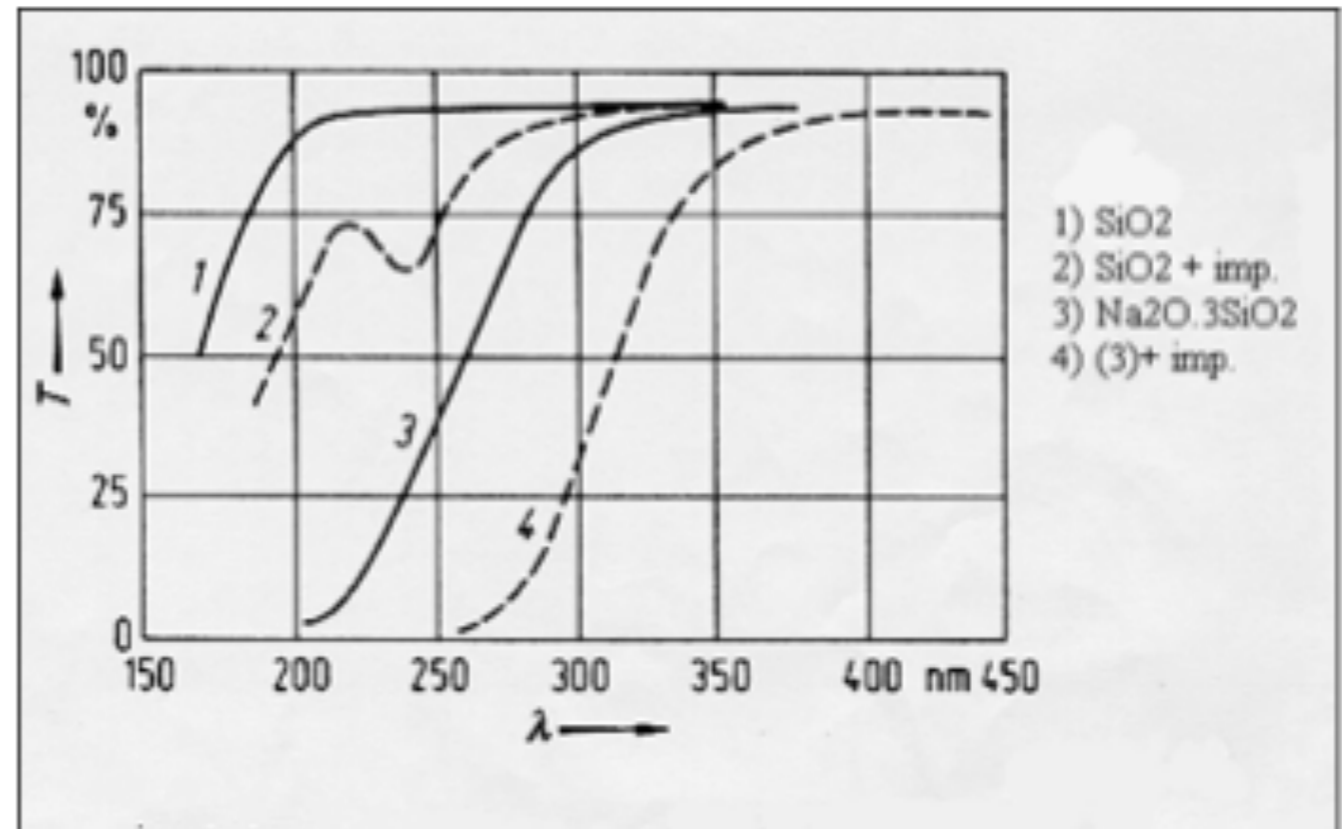
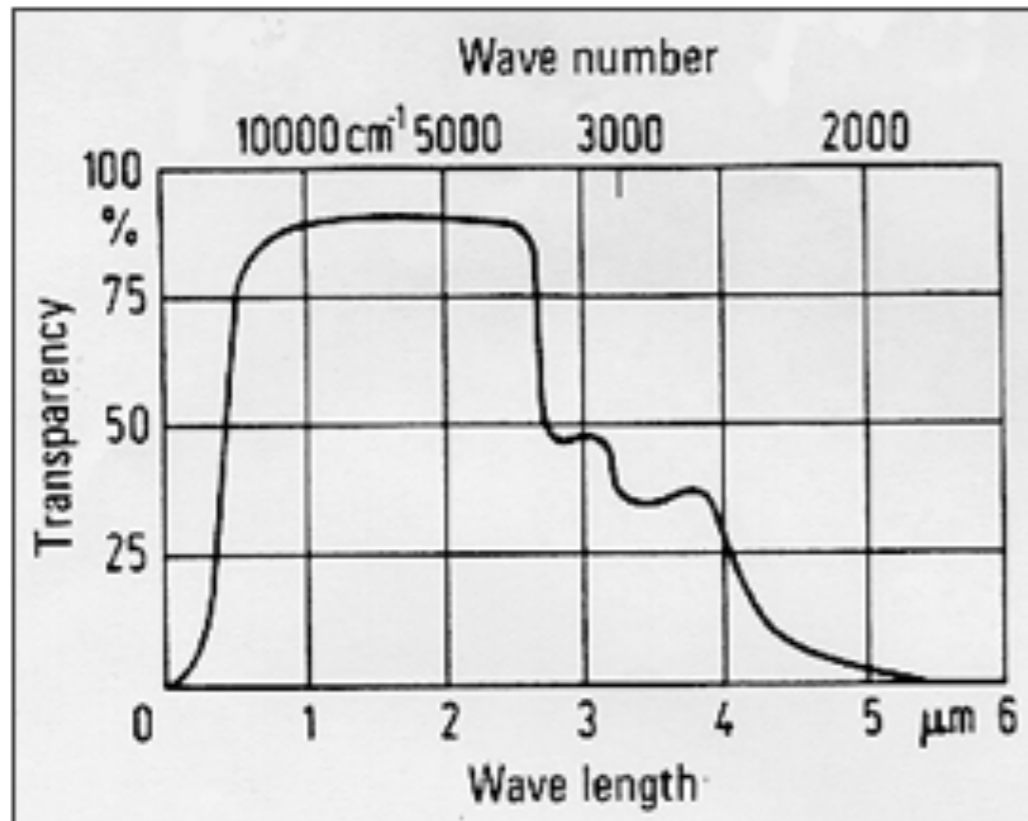
$$N \propto \lambda^2$$

$$I \propto N^2 \quad \Rightarrow \quad I \propto \lambda^4$$

N= numero degli oscillatori che emettono all'unisono

Assorbimento

Vetri di silice e alcalino-silicatici



L'assorbimento della luce nell'ultravioletto dipende principalmente dall'interazione della luce con gli atomi di ossigeno della struttura vetrosa: più questi sono debolmente legati e maggiore è l'assorbimento

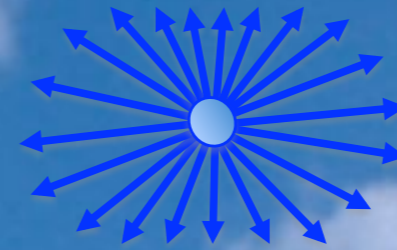
I vetri comuni diventano opachi per radiazioni luminose di lunghezza d'onda superiore a 5000 Å (raggi infrarossi) a causa dell'interazione dei fotoni di bassa energia con gli stati vibrazionali dei legami Si-O

Scattering

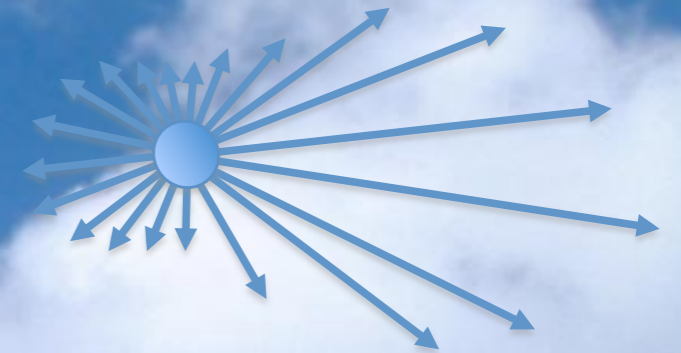
Ovvero: perché il cielo è blu (e le nuvole sono bianche)?

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6$$

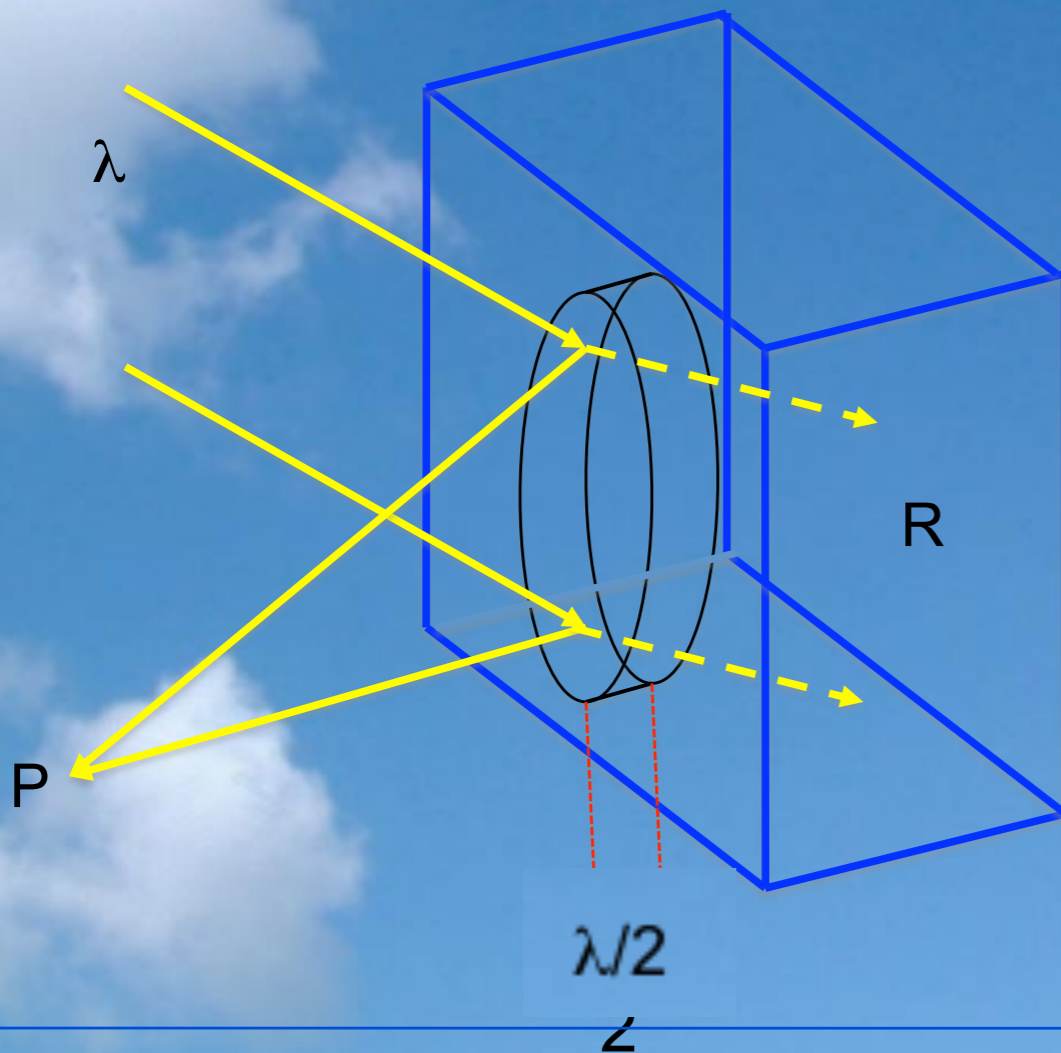
poiché $\lambda_{\text{red}} = 1,75 \lambda_{\text{blu}} \rightarrow I_{\text{blu}} = (1,75)^4 I_{\text{red}}$



Scattering Rayleigh



Scattering Mie



$$I = N^2 I_i \quad I_i \text{ onda riflessa dall'i-esimo oscillatore}$$

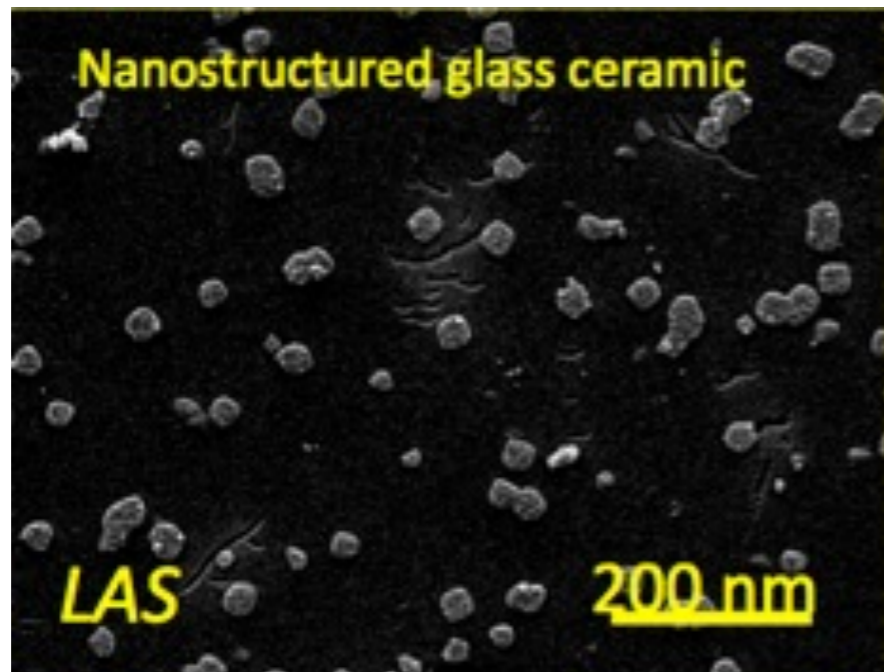
$$N \propto \lambda^2$$

$$I \propto N^2 \Rightarrow I \propto \lambda^4$$

N= numero degli oscillatori che emettono all'unisono

Effetto Tyndall

il colore del cielo è una conseguenza della diffusione molecolare della luce solare incidente su un grande numero di molecole distribuite in un volume di atmosfera dove sono presenti piccole fluttuazioni di densità.

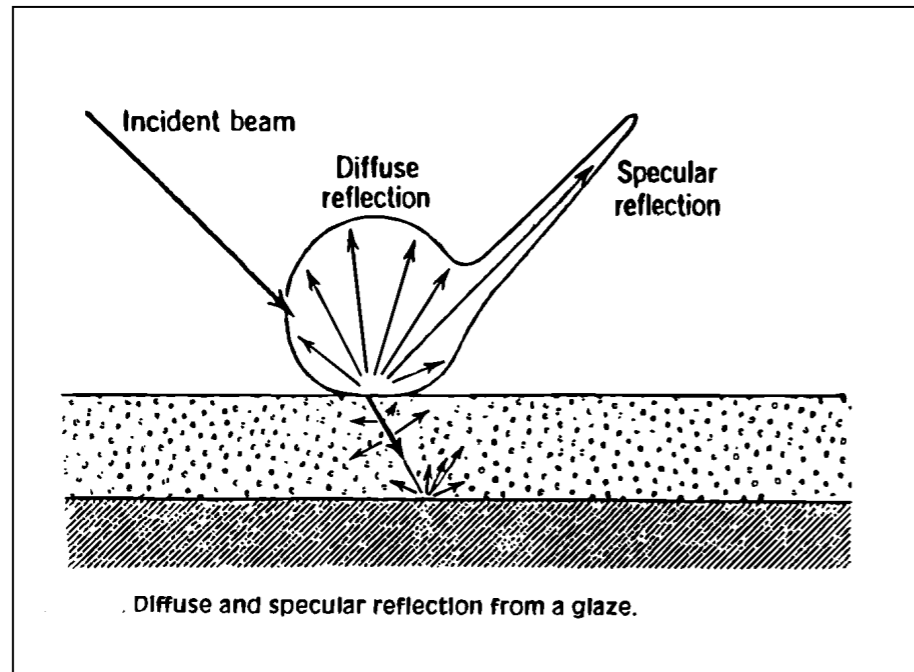


Vetroceramico nanostrutturato, i cristalli fatti nucleare e crescere nella massa del vetroceramico hanno dimensioni di circa 200 nm



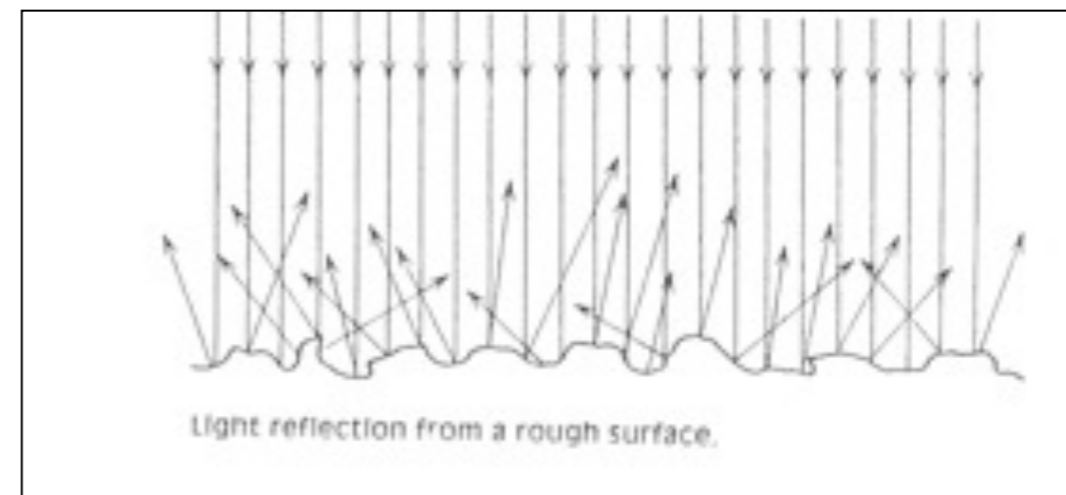
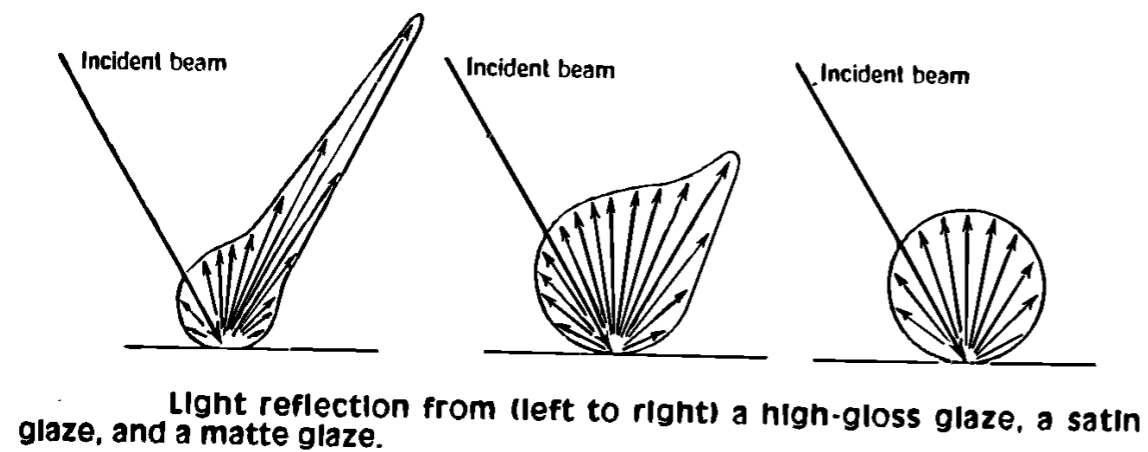
Vetroceramico nanostrutturato, il colore blu è causato dallo scattering di piccoli cristalli di alluminato di litio trasparenti.

Diffusione



Vetro acidato-matt

Superfici lucide, satinare e matt



Opacizzazione

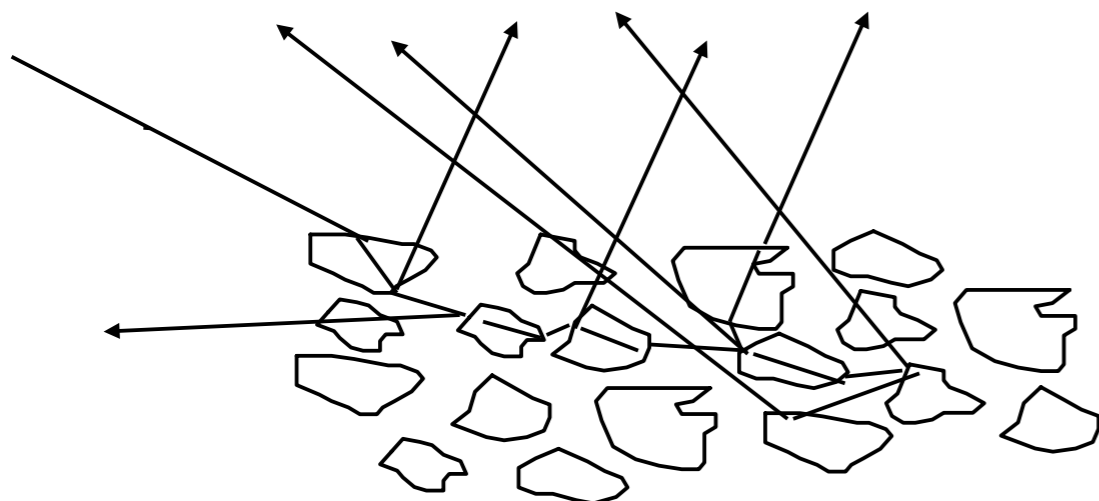
$$\frac{R}{I_0} = 1 - e^{\left[-N \left(\frac{d^2 \cdot L \cdot K}{4} \right) \right]} \quad \text{Mie}$$

R = intensità del raggio diffuso
 I_0 = intensità del raggio incidente
 N = numero dei punti di scattering per unità di volume
 d = diametro delle particelle
 L = spessore dello strato opacizzato
 K = "scattering cross section"

Opacizzante	n	Opacizzante	n
TiO ₂	2,52	ZrSiO ₄	1,94
ZrO ₂	2,40	Fluoruri	1,3-1,4
CeO ₂	2,33		
SnO ₂	2,04		

$$I_d = \frac{I_i (n_o - n_v)^2}{(n_o + n_v)^2}$$

Il fenomeno dell'opacizzazione non è che una riflessione multipla provocata dalla presenza di una grande quantità di superfici riflettenti

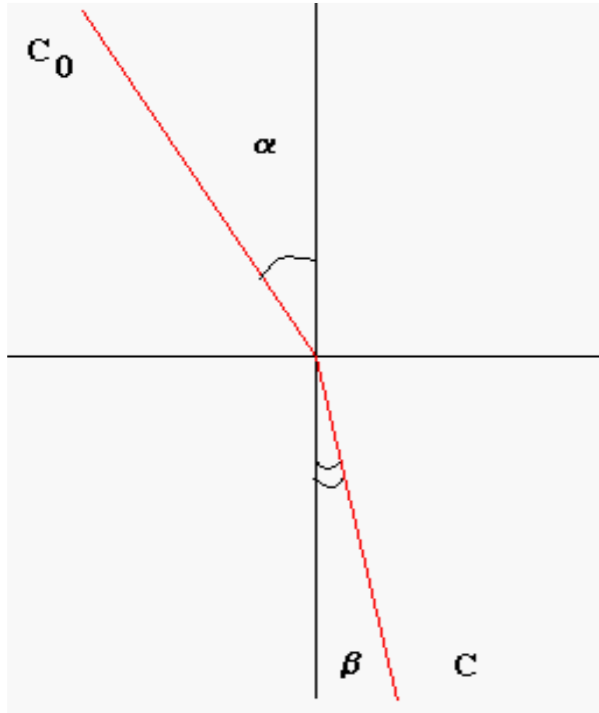


Dimensioni ideali della particella di opacizzante

$$D_m = \frac{2 \cdot 0,589}{\pi \cdot \left(\frac{n_o}{n_v} - 1 \right)}$$

Van Den Hulst

Diffrazione



$$n = \frac{C_0}{C} = \frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \beta} \quad \text{Legge di Snell}$$

$$n = \left(\frac{1}{\text{sen } \beta_t} \right)$$

Riflettività $R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$

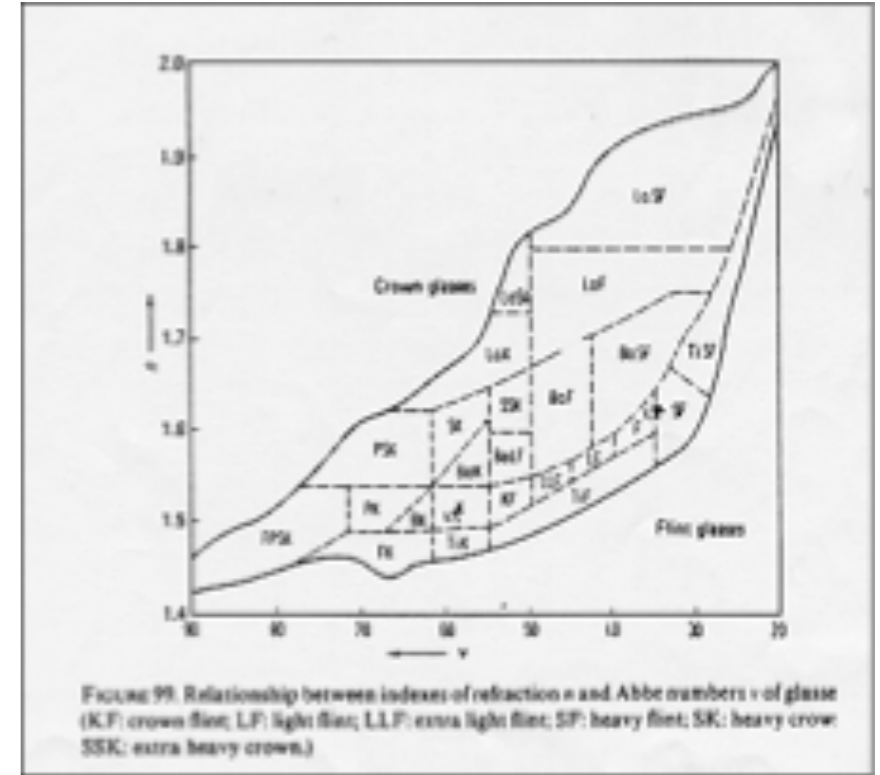


FIGURE 99. Relationship between indexes of refraction n and Abbe numbers v of glasses (KF: crown flint; LF: light flint; LLF: extra light flint; SF: heavy flint; SK: heavy crown; SSK: extra heavy crown.)

Dispersione



$$n = \frac{1}{\lambda}$$

$$v_E = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

Numero di Abbe

TABLE 26. Wavelengths used in the characterization of optical glasses.

Previously			DIN 58 925		
Wave length (nm)	Symbol	Spectral line	Wave length (nm)	Symbol	Spectral line
486.13	n_F	Blue H line H_β	479.99	$n_{F'}$	Blue Cd line
587.56	n_D	Yellow He line	546.07	n_g	Green Hg line
589.3	n_D	Yellow Na line			
656.28	n_C	Red H line H_α	643.85	$n_{C'}$	Red Cd line

IL COLORE

Fattori principali nella visione dei colori



Radiazione luminosa

Struttura della materia e composizione chimica

Relazioni occhio-cervello

colore	intervallo di lunghezza d'onda	intervallo di frequenza
rosso	~ 700–630 nm	~ 430–480 THz
arancione	~ 630–590 nm	~ 480–510 THz
giallo	~ 590–560 nm	~ 510–540 THz
verde	~ 560–490 nm	~ 540–610 THz
blu	~ 490–450 nm	~ 610–670 THz
viola	~ 450–400 nm	~ 670–750 THz

Tonalità cromatica (hue):
oggetto

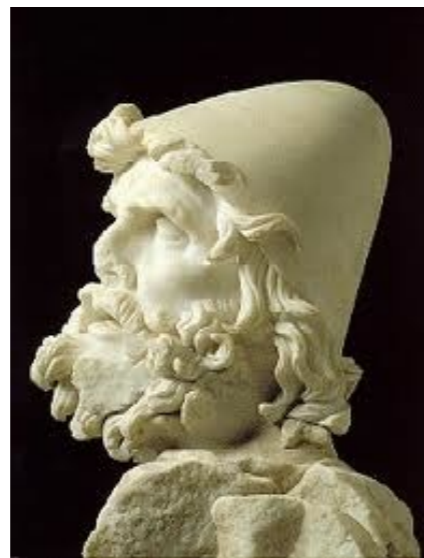
Definisce la percezione del colore di un

Intensità luminosa (lightness):
oggetto

Definisce il grado di luminosità di un

Croma o saturazione (chroma or saturation) Indica di quanto un colore si avvicina alla tonalità cromatica pura

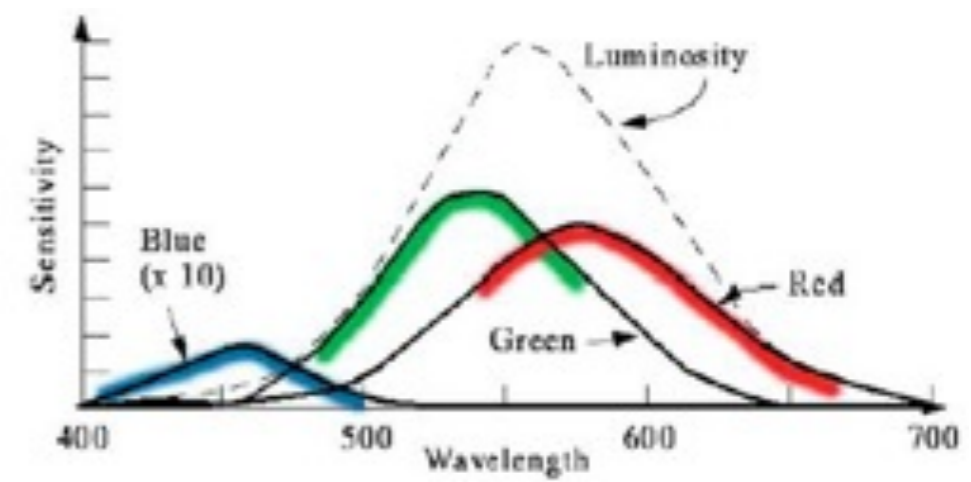
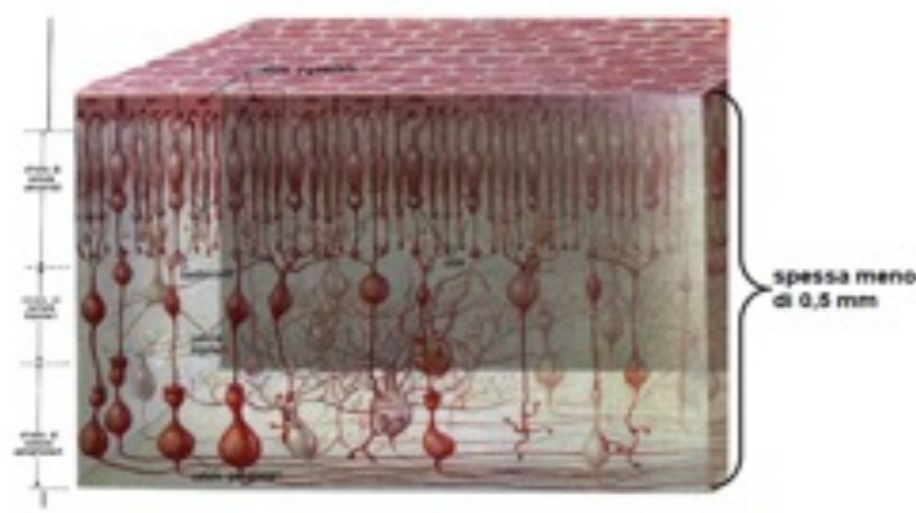
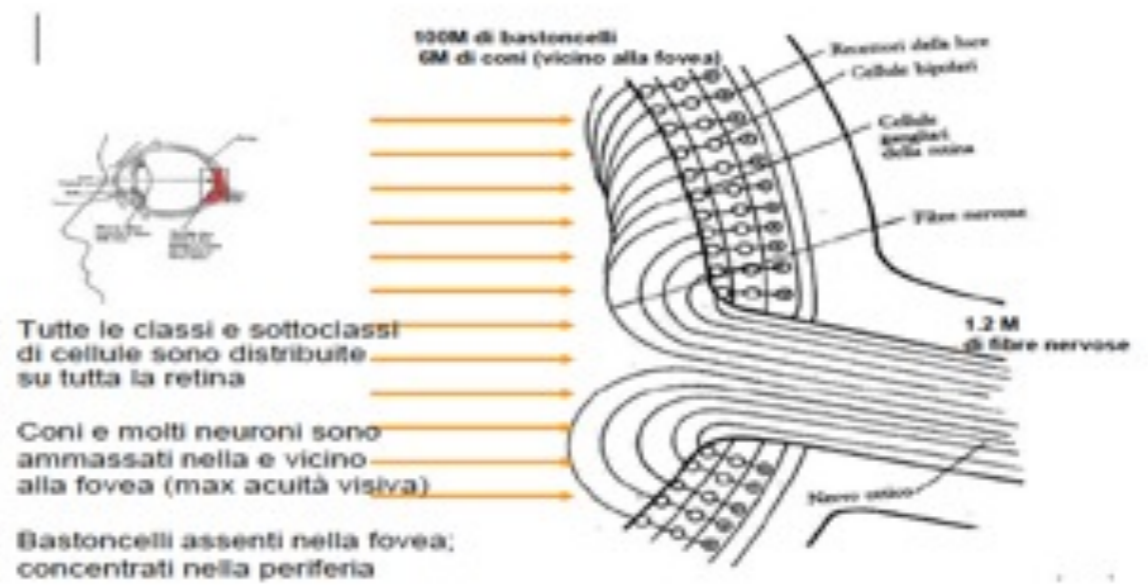
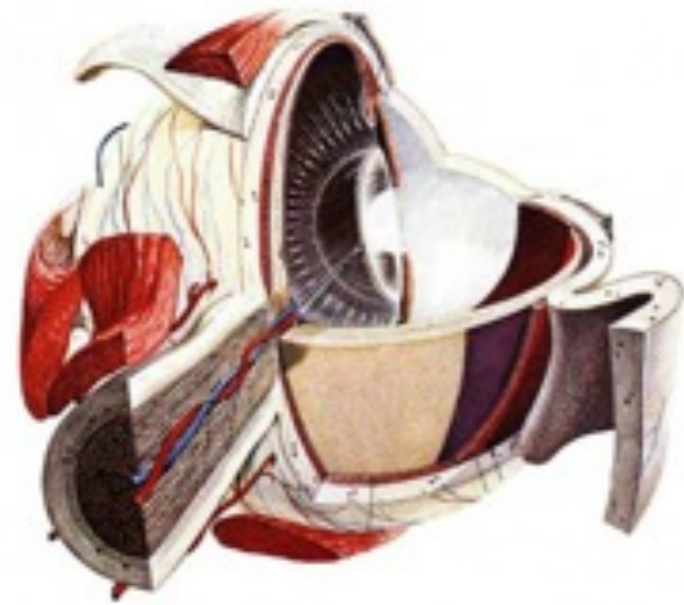
Il colore è un concetto complesso che si basa su basi fisiche (l'interazione tra luce e materia) ma rappresenta anche una esperienza sensoriale che necessariamente è filtrata dal sistema culturale nel quale il soggetto è immerso.



Kuáneos



Fisiologia della visione del colore



Risposta spettrale dei cono-bastoncelli

Lo spazio dei colori

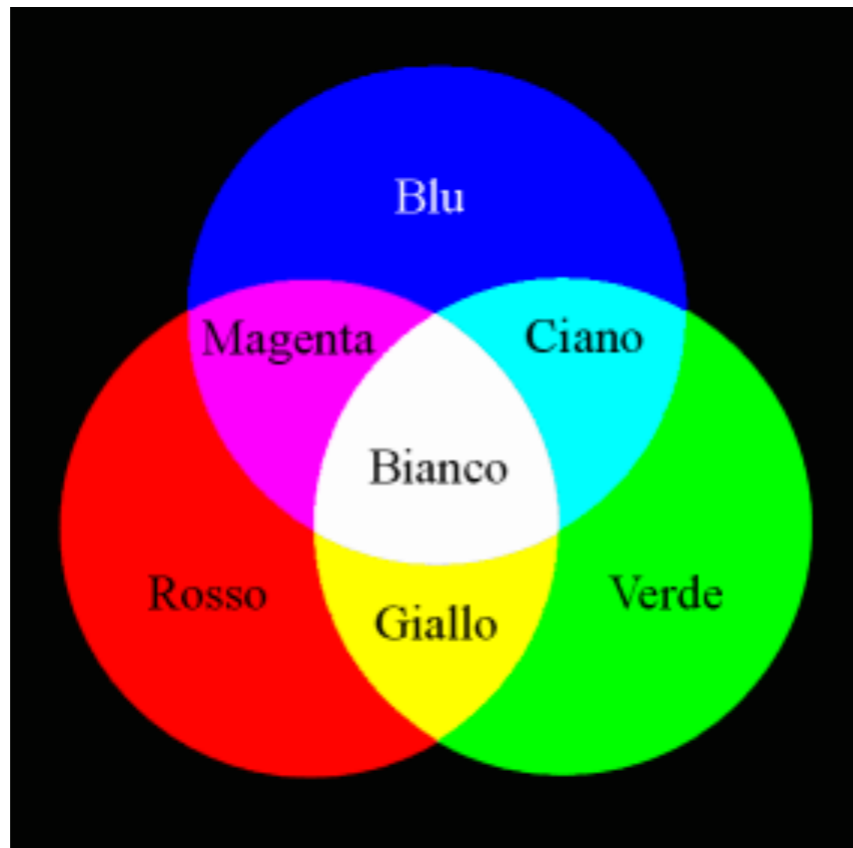
Ogni radiazione elettromagnetica che entra nell'occhio può essere classificata mediante una terna di numeri che rappresentano le attivazioni dei tre tipi di Coni. Queste terne di numeri godono di proprietà additiva lineare (leggi di Grassman) e sono efficacemente rappresentate da punti (vettori) in uno spazio tridimensionale, noto come spazio del tristimolo. Il sistema di riferimento dello spazio del tristimolo così definito è detto **fondamentale**.



Ogni colore assume nello specifico spazio una determinata posizione

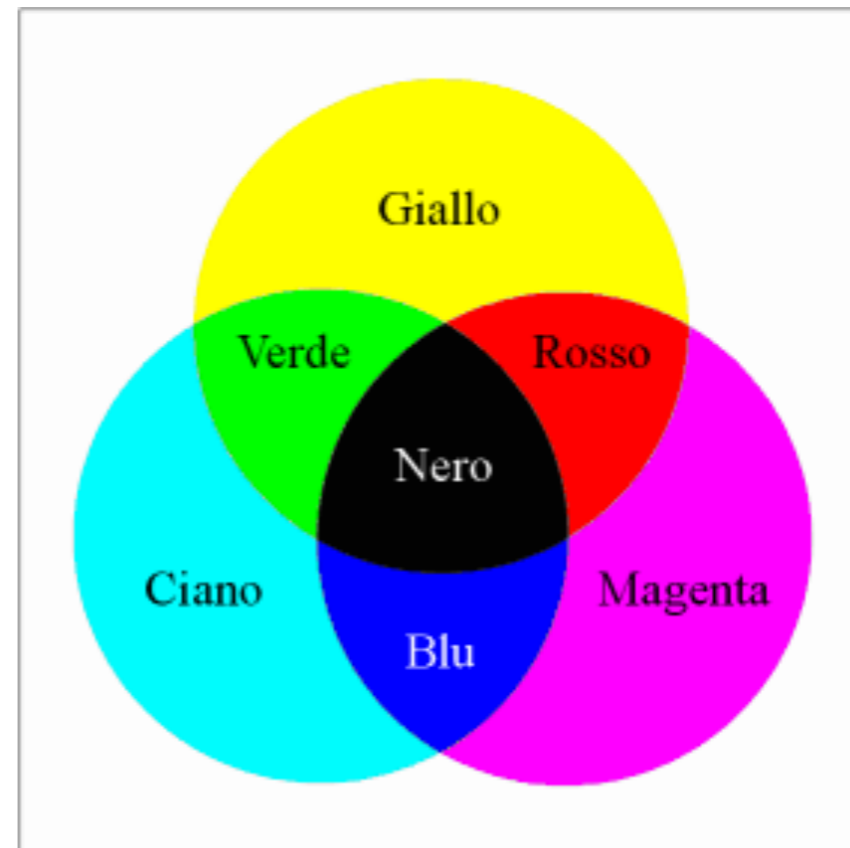
Spazio RGB

Sintesi additiva

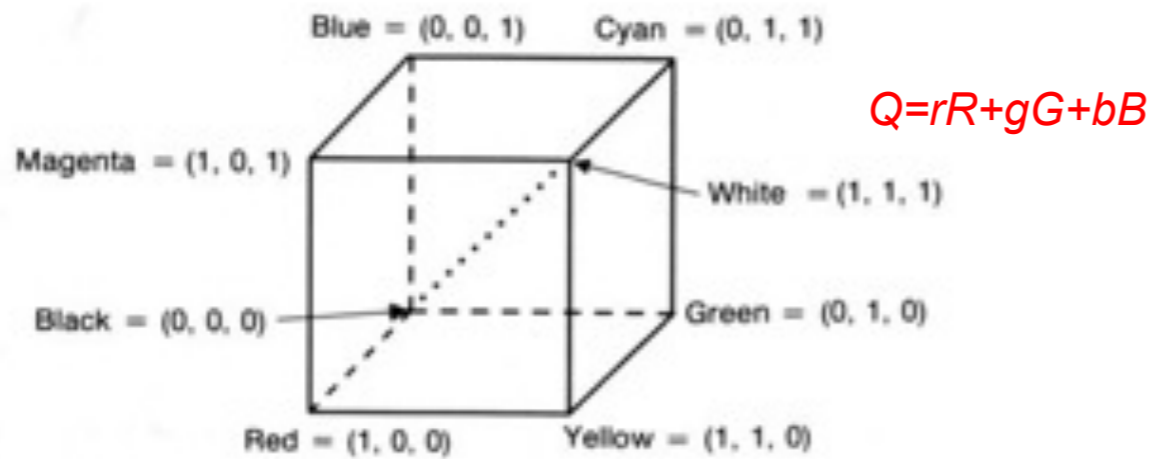


Spazio CMYK

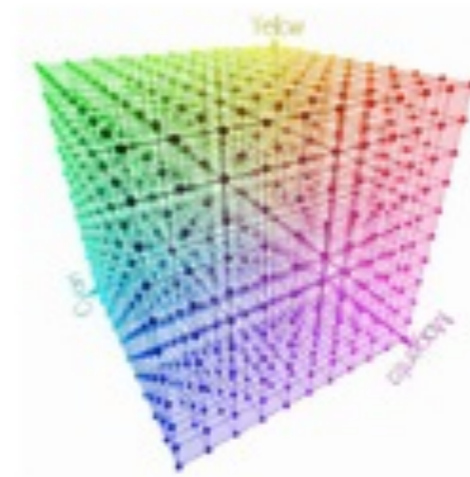
Sintesi sottrattiva



Modelli dei colori



Modello tridimensionale RGB



Modello tridimensionale CMY

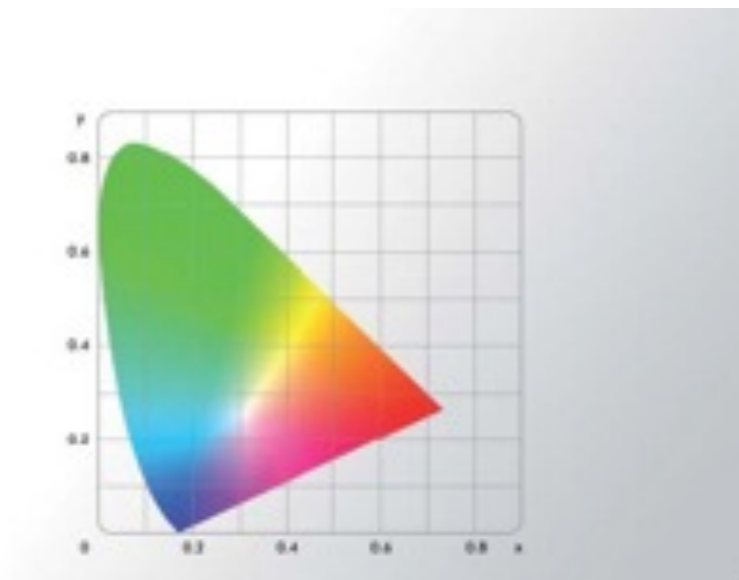
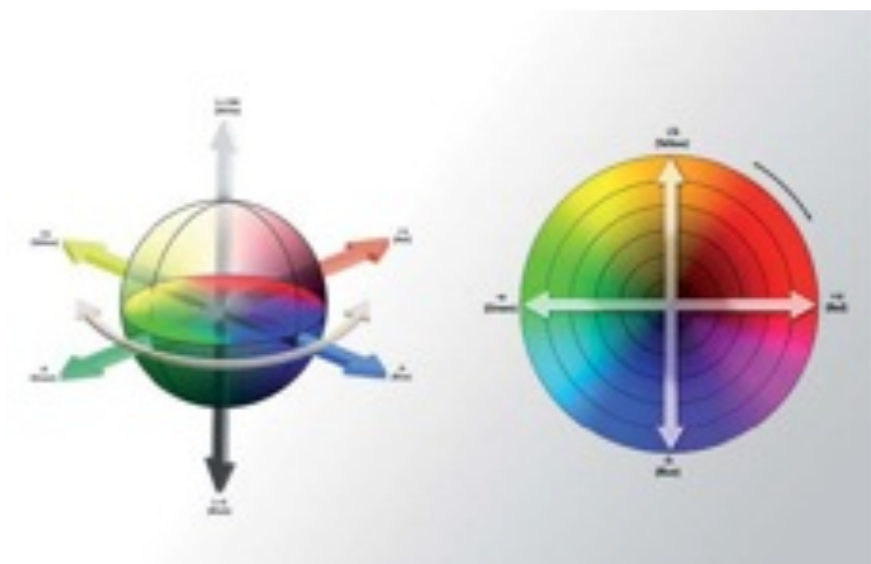


Diagramma di cromaticità

CIE xyY

Per consentire una rappresentazione corretta di una figura tridimensionale su un foglio bidimensionale, CIE ha convertito lo spazio dei colori tridimensionale in due dimensioni di colori artificiali (genericamente chiamati cromaticità) e in un'intensità. Quindi, ha acquisito una sezione bidimensionale di questo spazio nel punto corrispondente alla massima intensità. Tale sezione rappresenta il cosiddetto diagramma di cromaticità, chiamato anche "Diagramma della cromaticità xyY CIE". I colori rappresentati variano a seconda dello spazio dei colori della periferica usata per visualizzare le immagini. La gamma di tutti i colori visibili sul grafico CIE è rappresentata da una figura a forma di lingua. Il bordo curvo corrisponde ai colori dello spettro visibile, mentre quello lineare (rappresentato dalla linea viola)

Questo modello di colori è stato sviluppato da CIE nel 1976 per migliorare la rappresentazione dei colori. Rappresenta il modello di colori più completo convenzionalmente usato per descrivere tutti i colori visibili all'occhio umano. In sostanza si tratta di uno spazio di colori tridimensionale in cui le differenze di colore vengono percepite come di uguale entità ed equamente distanziate. Questa differenza può essere espressa in delta-E

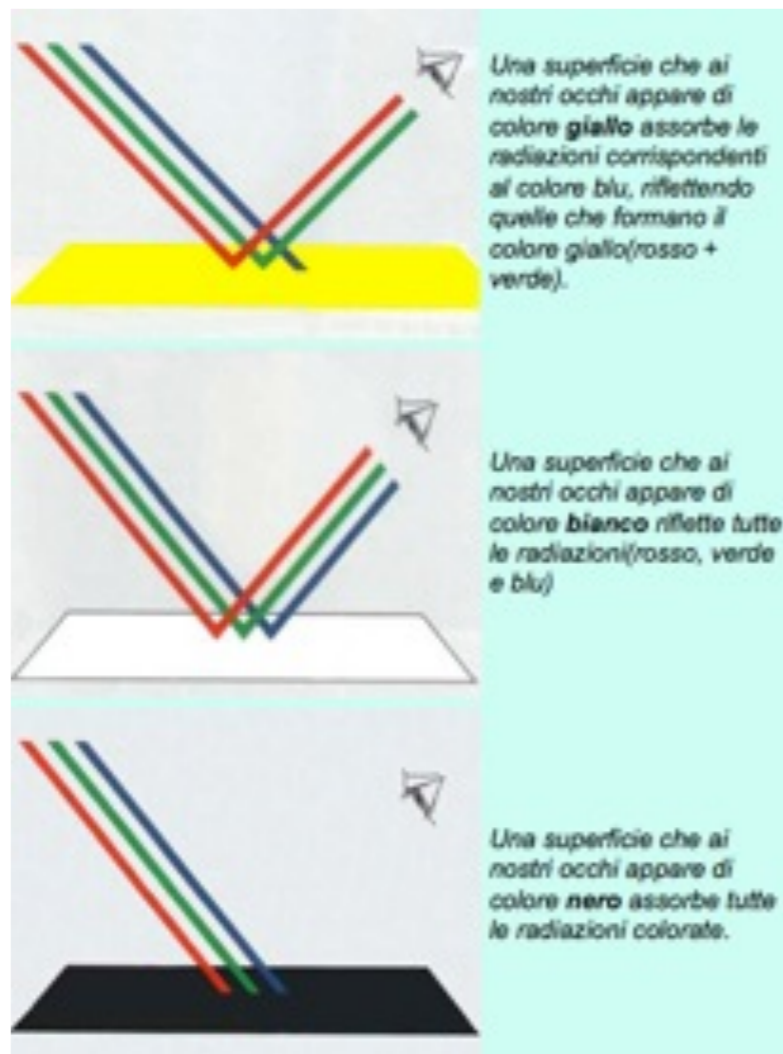


Modello CIELAB

Modelli dei colori

Generalmente, nei materiali i colori si compongono per sintesi sottrattiva negli schermi si ha invece sintesi additiva

La maggioranza dei colori che vediamo intorno a noi sono il risultato di assorbimenti selettivi della luce, gli atomi e le molecole hanno risonanze solo nell'infrarosso e nell'ultravioletto, per produrre una risonanza nella regione visibile dello spettro l'energia necessaria deve essere compresa tra circa 1,5 e 3 eV, valori piuttosto piccoli per l'eccitazione elettronica ma grandi per le vibrazioni molecolari.



Principali meccanismi di formazione del colore

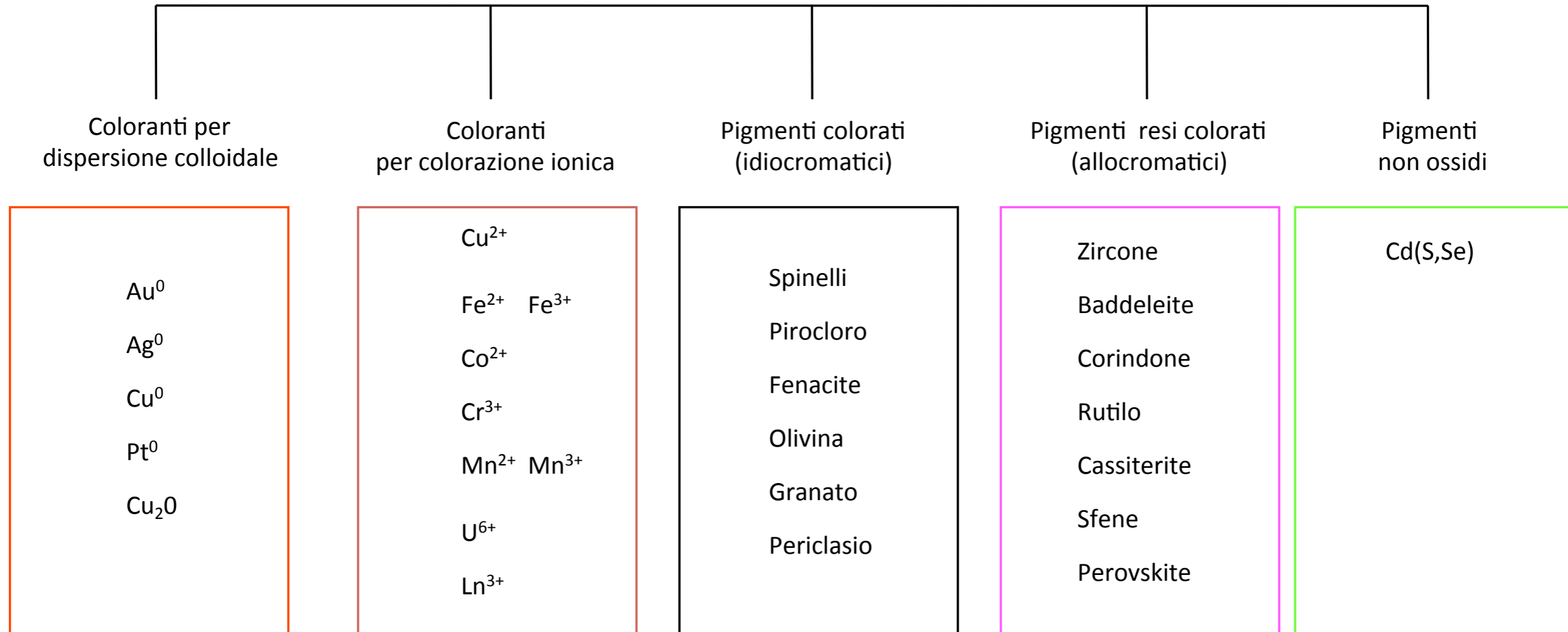
Meccanismo di formazione	Causa del colore	
Campo cristallino	Metalli di transizione	Colori ionogenici nei vetri, Pigmenti inorganici idiocromatici
Campo cristallino	Drogaggio con metalli di transizione	Smeraldo, rubino, pigmenti allocromatici
MO Theory	Trasferimento di carica	Cu_2O "Rouge Flambè", Magnetite Fe_3O_4 Colore blu-verde $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ nei vetri
Band Theory	semiconduttori	$\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$
Band Theory	conduttori	Rame, ferro, argento, lustri ceramici
Band Theory	Semiconduttori dopati	Diamante blu e giallo
Plasmon	Nanostrutture	Nano Au^0 , Ag^0 Cu^0
MO theory	Organic materials	Ambra Corallo, Grafite
Ottico	Dispersione	Il fuoco delle gemme
Ottico	Scattering	Vetri tyndall
Ottico	Interference	Ali della Morpho
Ottico	Diffrazione	Opale



Blu di Thurnbull

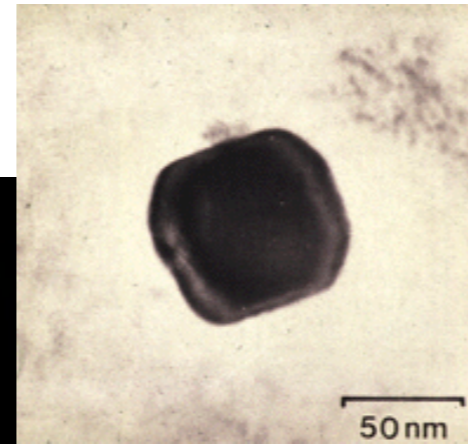


Classificazione dei principali coloranti e pigmenti ceramici



Coloranti per dispersione colloidale

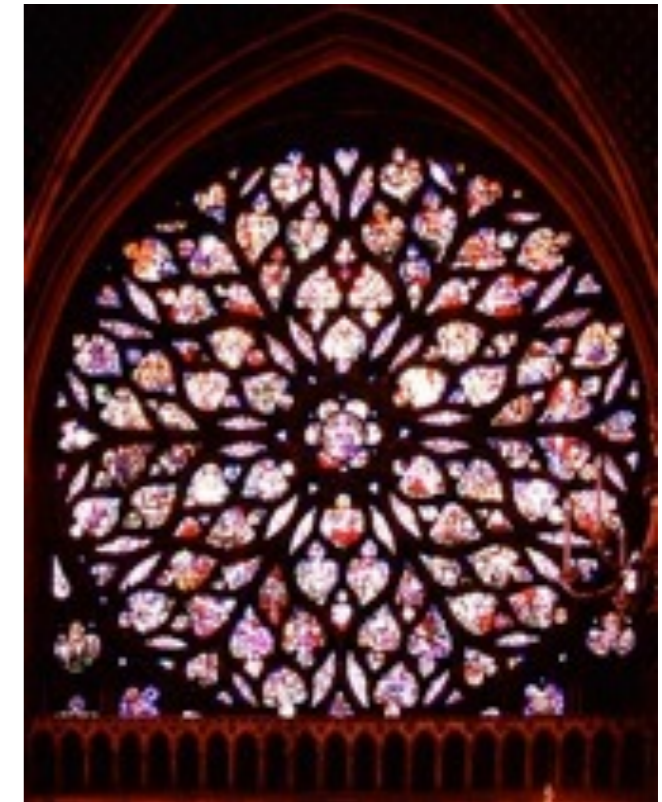
La Coppa di Licurgo



Il colore verde opaco si trasforma in un rosso intenso quando la luce, anziché esserne riflessa, attraversa il vetro stesso questa particolare proprietà ottica deriva dalla presenza, all'interno del vetro, di piccole quantità (0.01-0.1 in percentuale atomica) di oro ed argento presenti sotto la forma di nanoparticelle



Pannello, 1564



Rosone, Sainte Chapelle 15° sec

Il segreto del rosso rubino veneziano

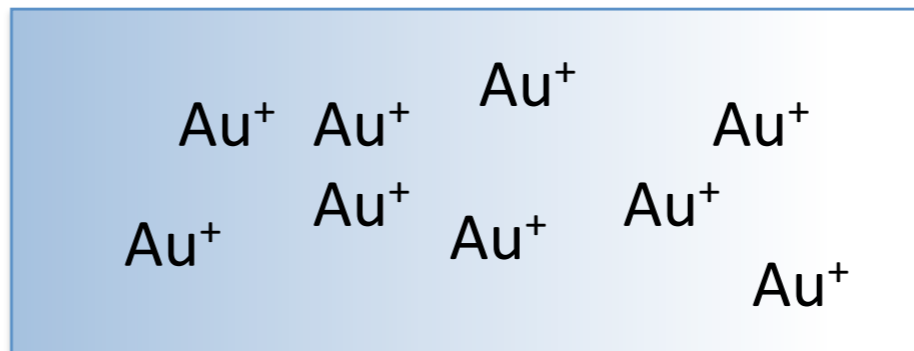


J.R. Glauber



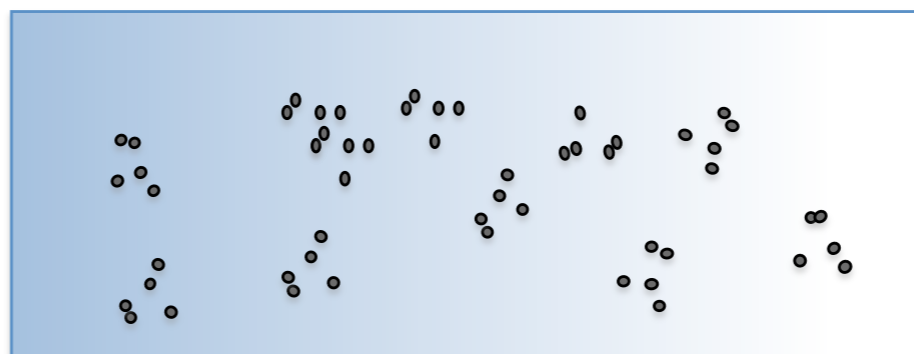
M. Faraday

Fusione

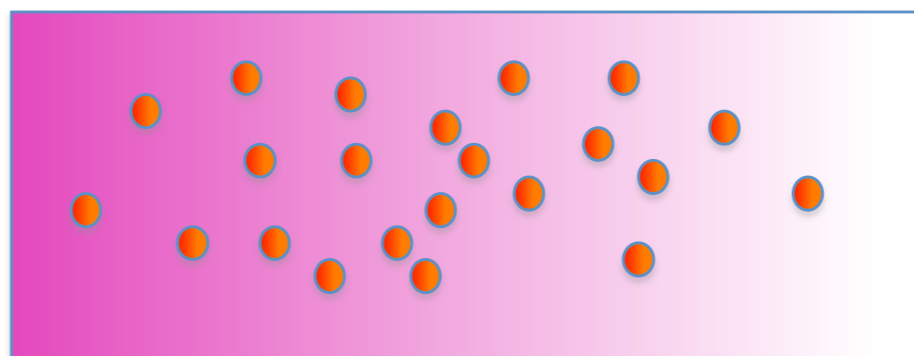


riduzione

Ricottura



Nucleazione
formazione di clusters



accrescimento

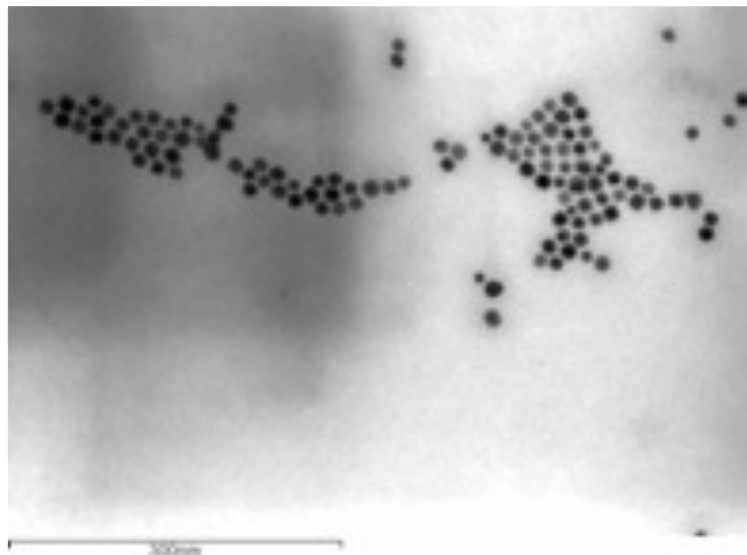


Vetro trasparente



"ruby glass"

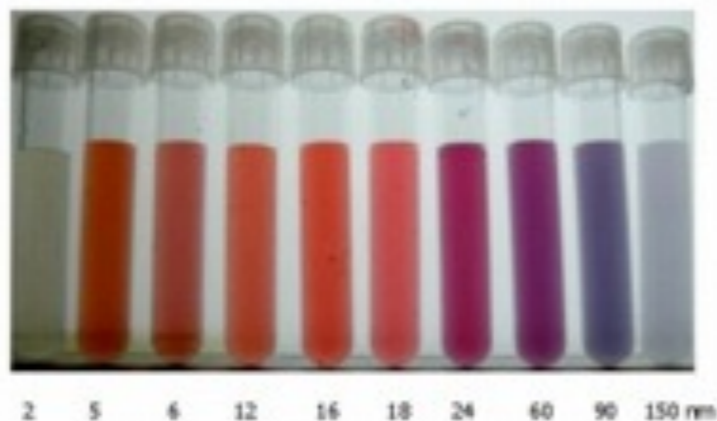
Nanoparticelle di Ag^0 ed Au^0



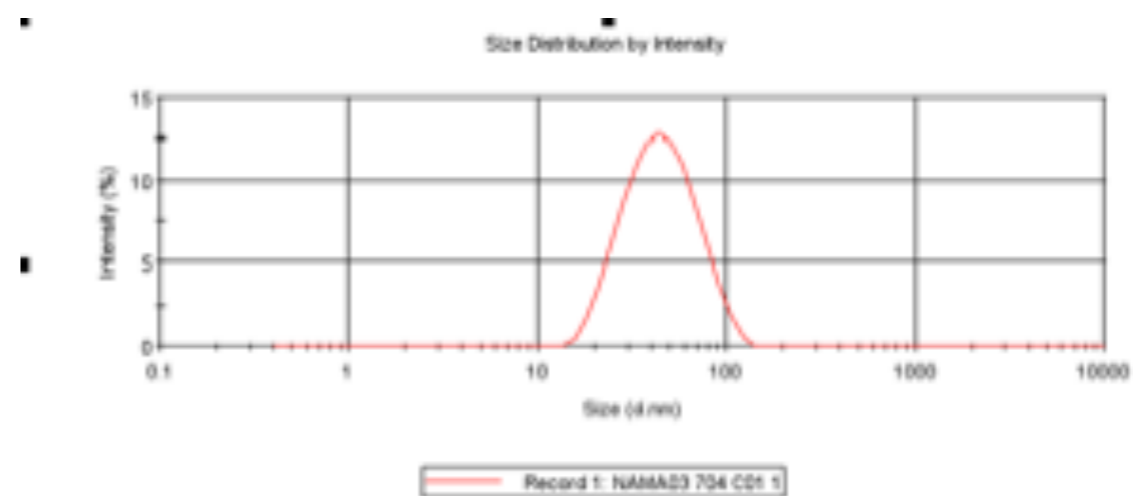
Nanoparticelle di Au^0 da sintesi via “polioli”



Nano sospensioni stabili di magenta a base di oro colloidale e giallo all'argento in acqua

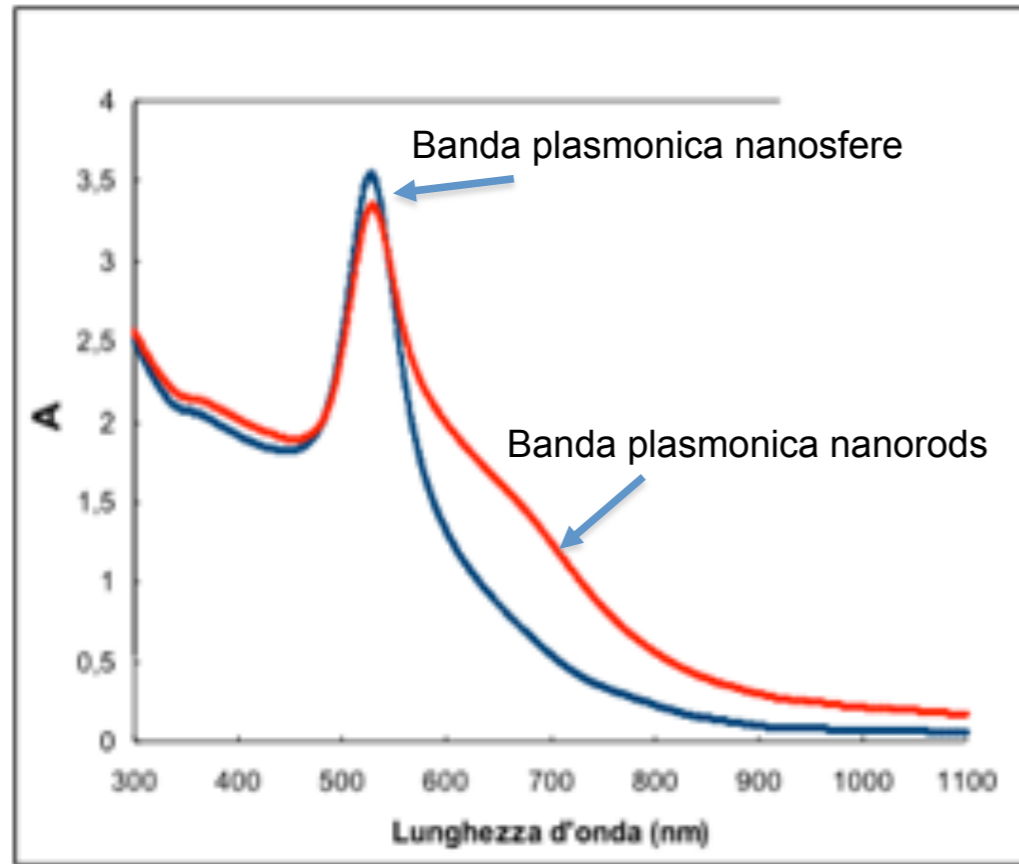


Modificando le dimensioni delle particelle si ottengono differenti colori.

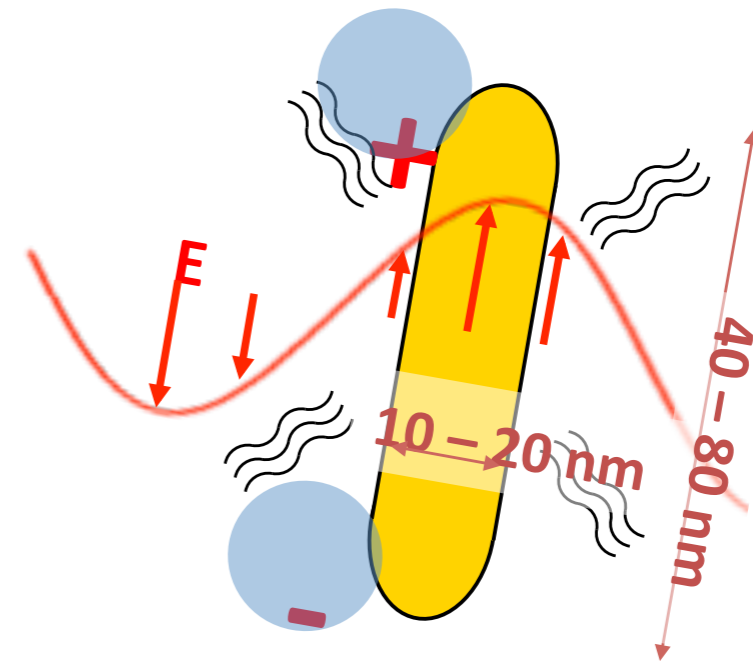


Curva di distribuzione dimensionale di una nanosospensione di oro metallico mediante DLS

Le proprietà ottiche e la forma delle particelle di oro



Spettro di assorbanza di una sospensione di nanoparticelle di oro, in blu è riportata la banda plasmonica relativa a particelle di forma sferica, in rosso è riportata la banda relativa ad una sospensione in cui sono presenti dei rods.

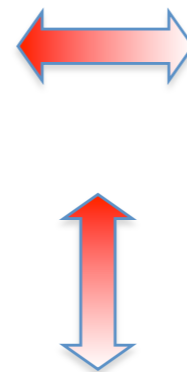


Meccanismo di formazione dei plasmoni

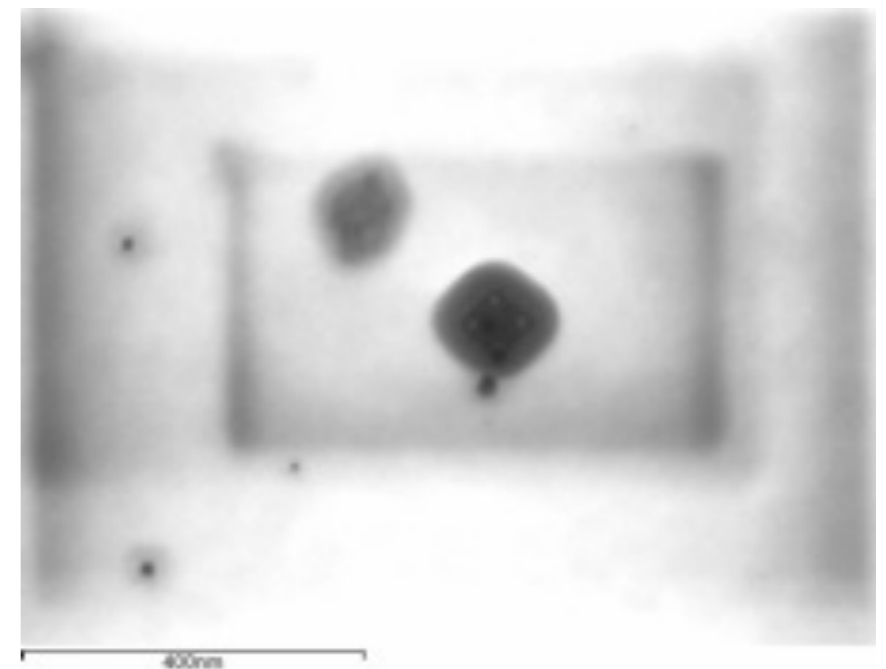
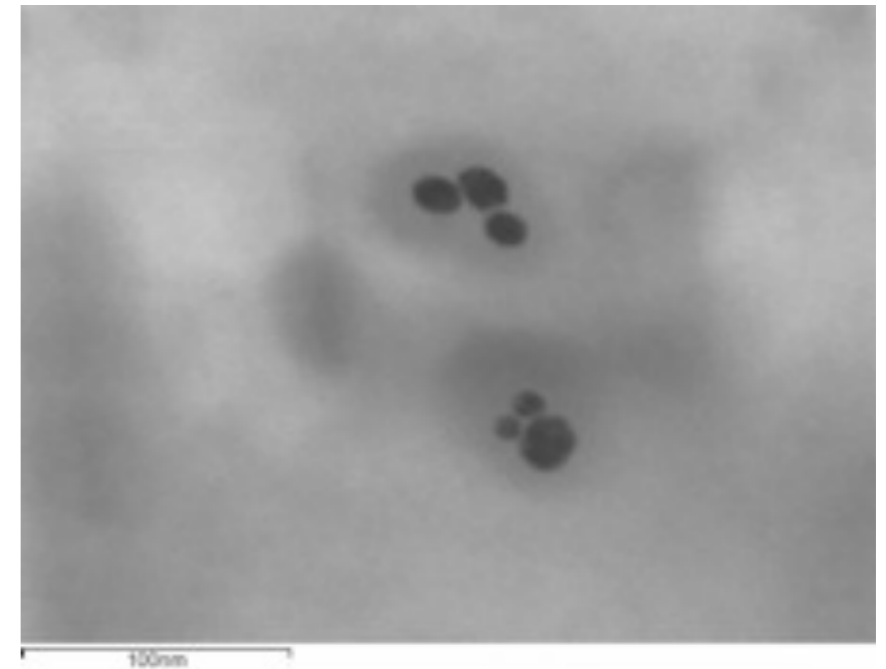
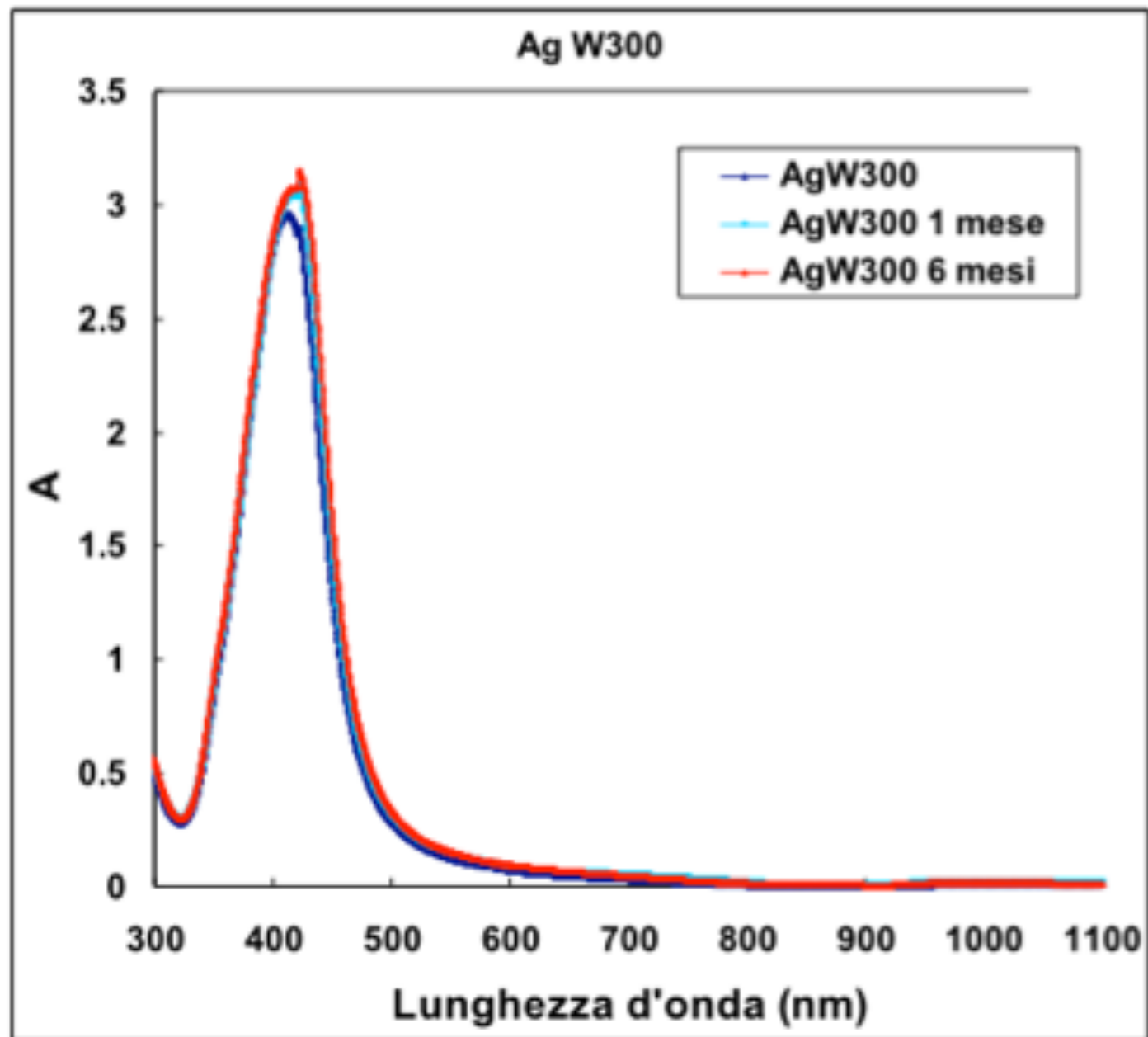
525 nm (oscillazioni elettroniche trasversali)

>600 nm (oscillazioni elettroniche longitudinali)

2 bande



Le proprietà ottiche dell'argento nanometrico



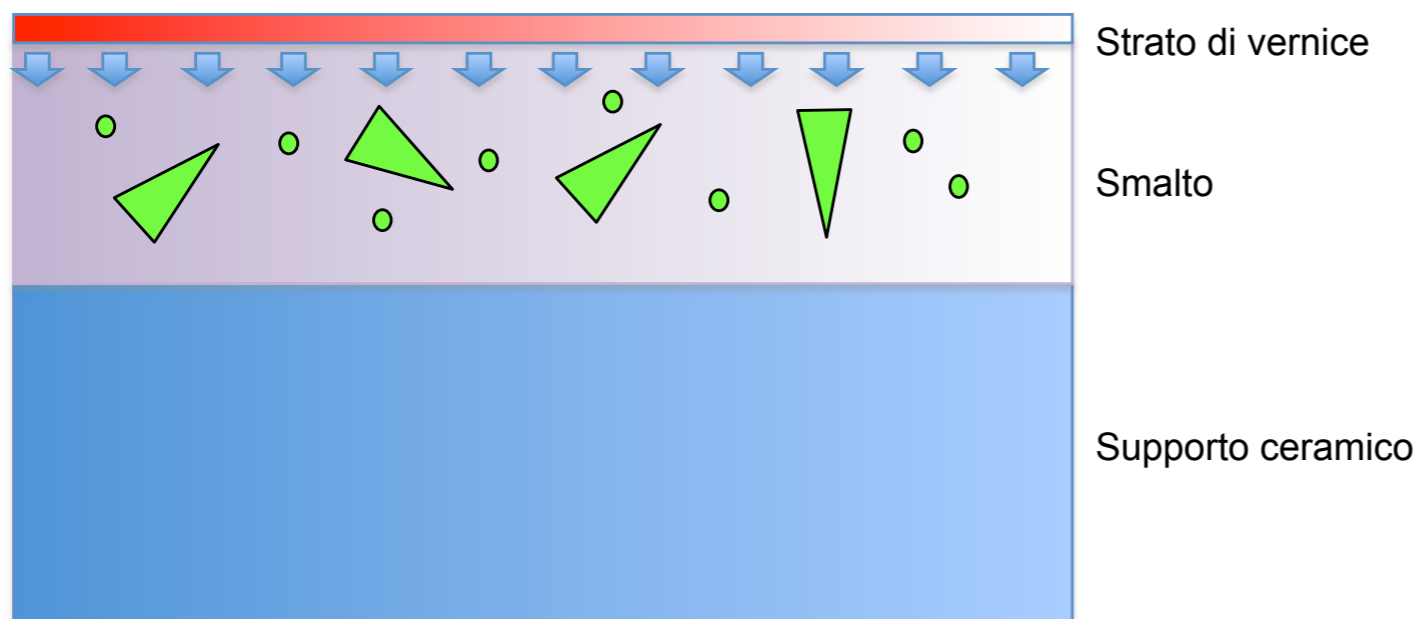
I lustri, l'arte venuta da oriente

La tecnica del lustro

I lustri sono sali di metalli preziosi mescolati con essenze resine e solventi organici come trementina, olio di lavanda ecc. Vengono applicati sugli smalti ceramici e quindi sottoposti a un ciclo di cottura (III fuoco)

A 600 °C, in atmosfera riducente:

- Rammollimento dello smalto
- Gli ioni metallici sono ridotti allo stato elementare
- Il metallo penetra dalla superficie dello smalto
- Si ha un accrescimento dei cristalli



Lustro Egiziano XII Sec.



Boccale XVI sec. Gubbio

Il lustro consiste di un film molto sottile, non omogeneo di nanocristalli di metalli (effetto iridescente o di fenocristalli di metalli (effetto metallizzante e avventurina))

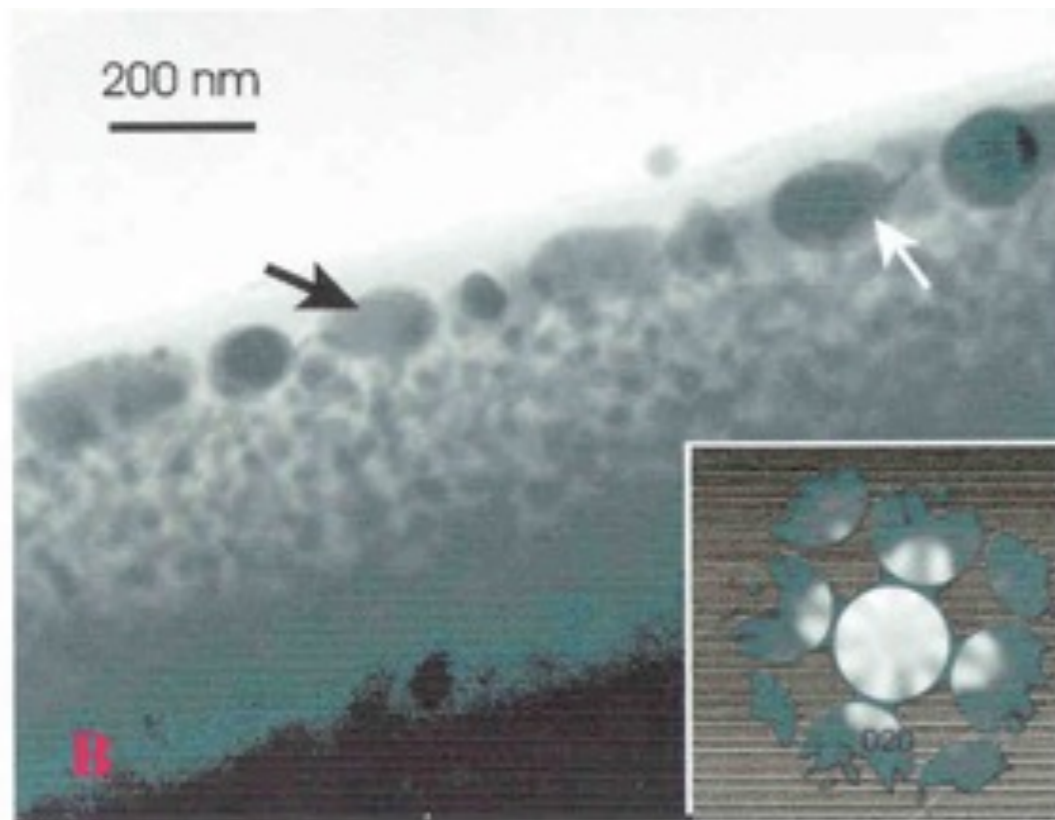
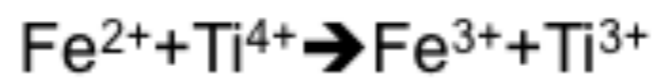
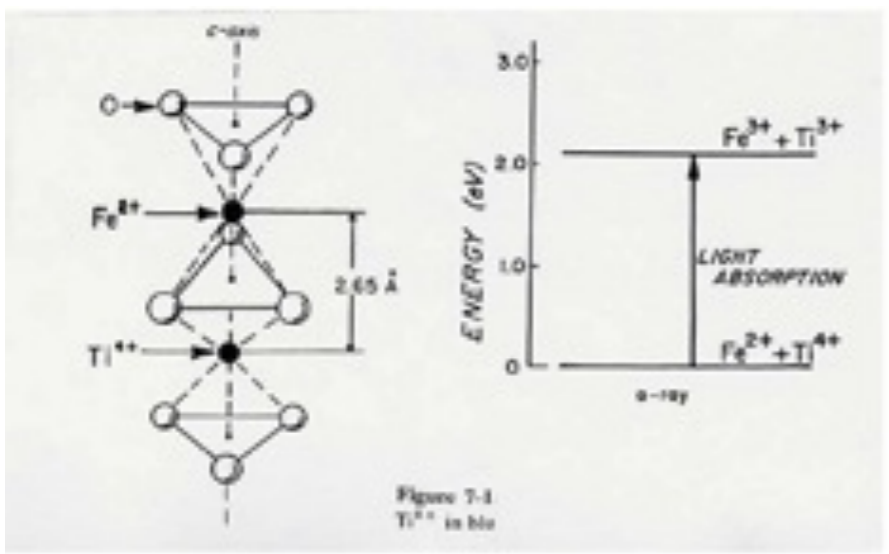


Immagine TEM di un lustro rosso, sono ben visibili nanocristalli di una lega Au-Cu

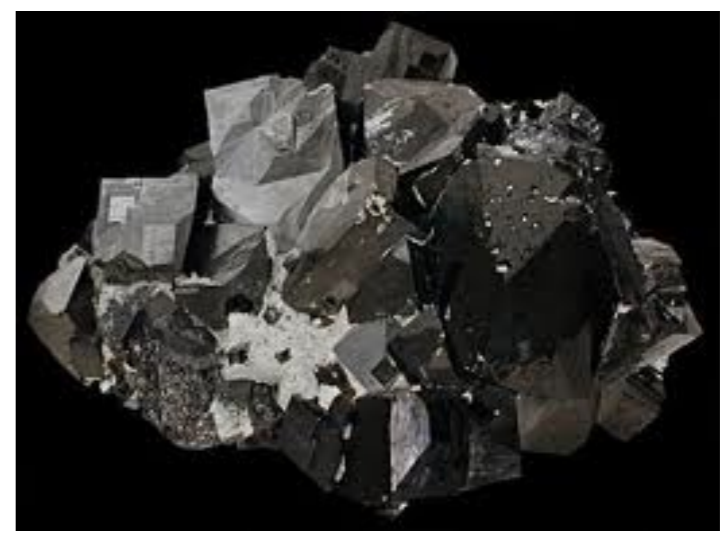
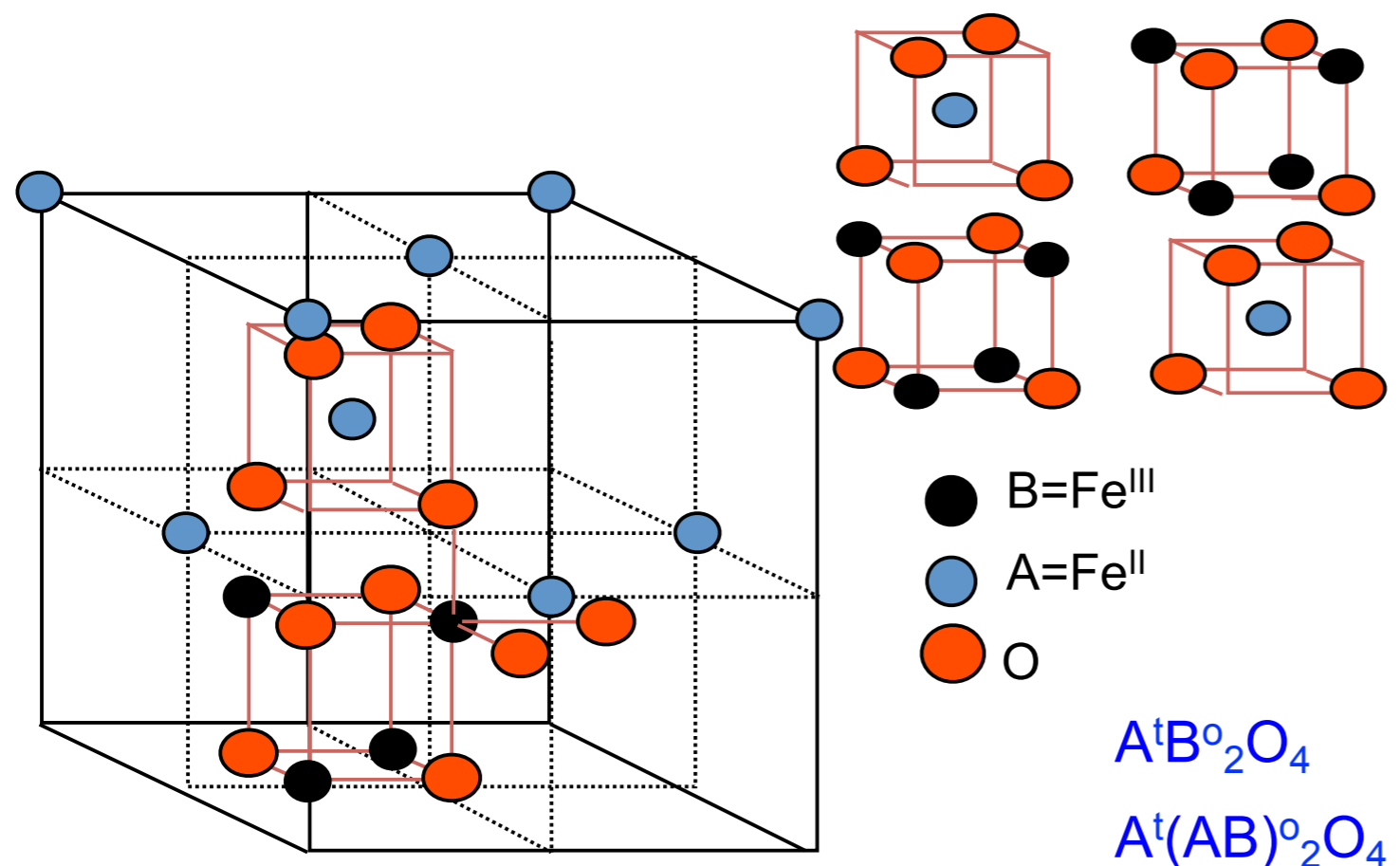


Vetro avventurina, il vetro di partenza, ricco di ioni Cu^{++} e di colore azzurro-verde veniva anticamente macinato e posto in delle giare di refrattario ben tappate. Un ciclo di raffreddamento molto delicato e l'assenza di atmosfera ossidante portavano alla riduzione del rame e alla crescita di grandi cristalli nella massa del vetro. Il procedimento era molto complesso e spesso portava a un fallimento, da qui il nome...

Il colore per trasferimento di carica



Zaffiro



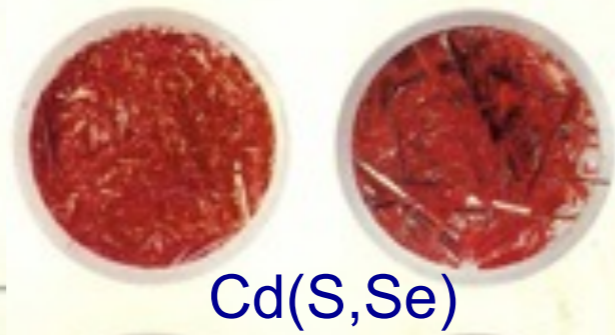
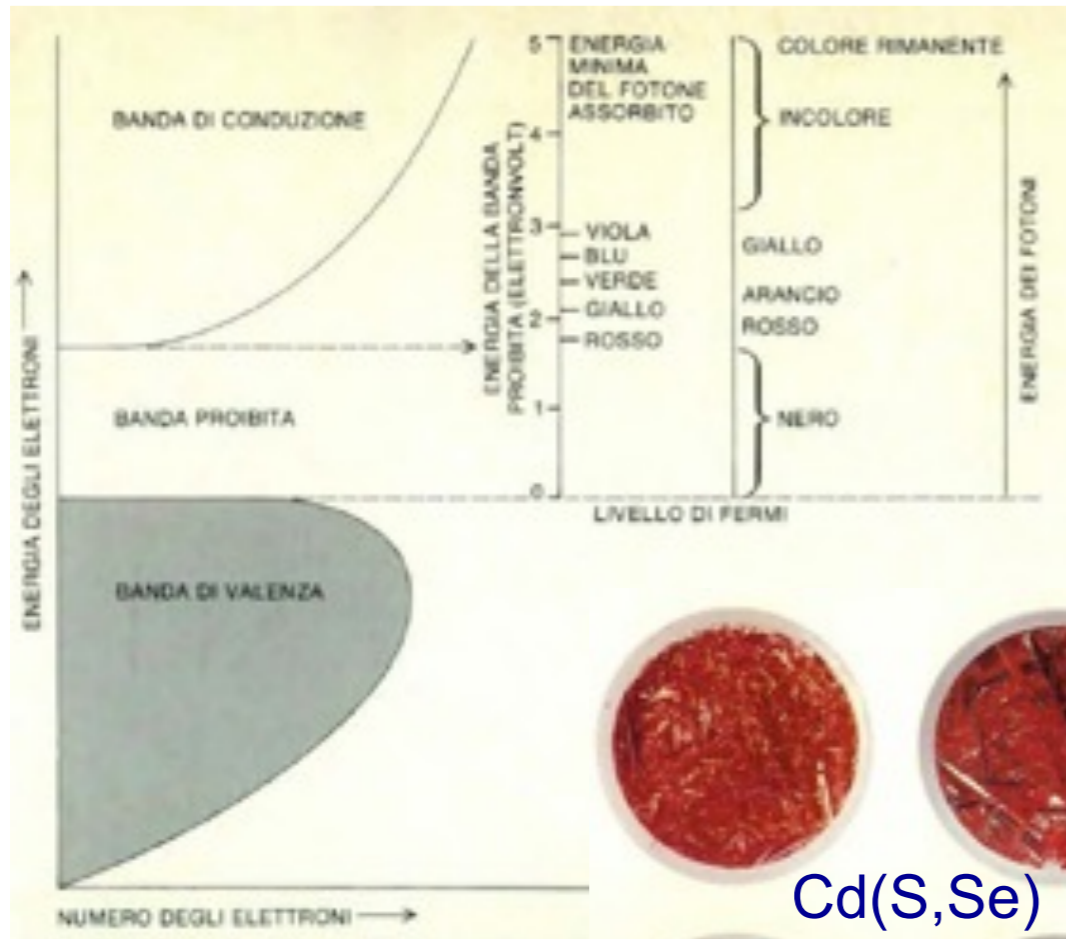
Cristalli di magnetite

Spinello normale

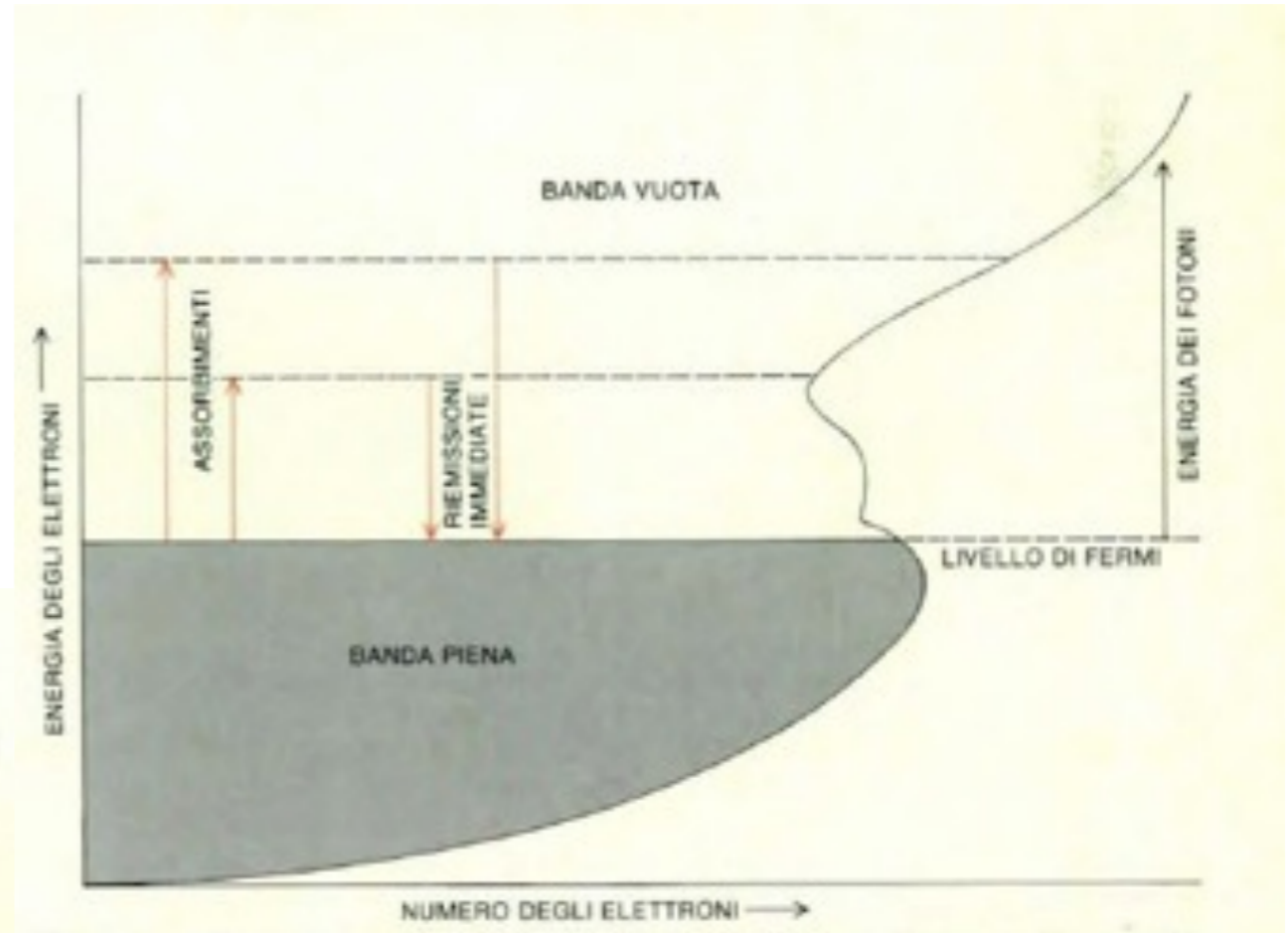
Spinello inverso

Il colore e la teoria delle bande

Colore nei semiconduttori

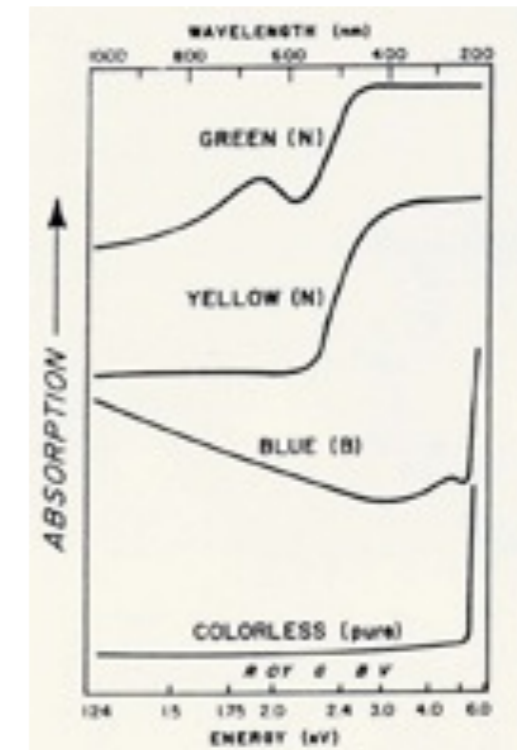
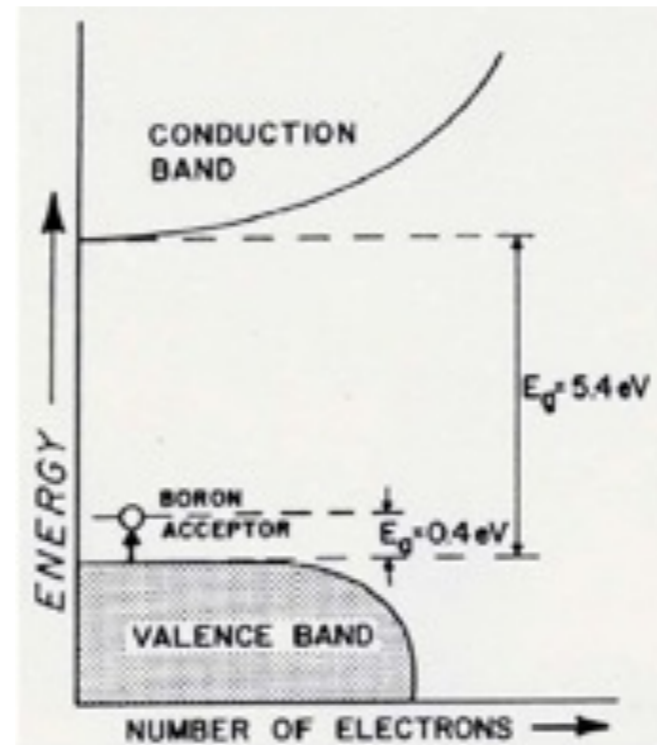
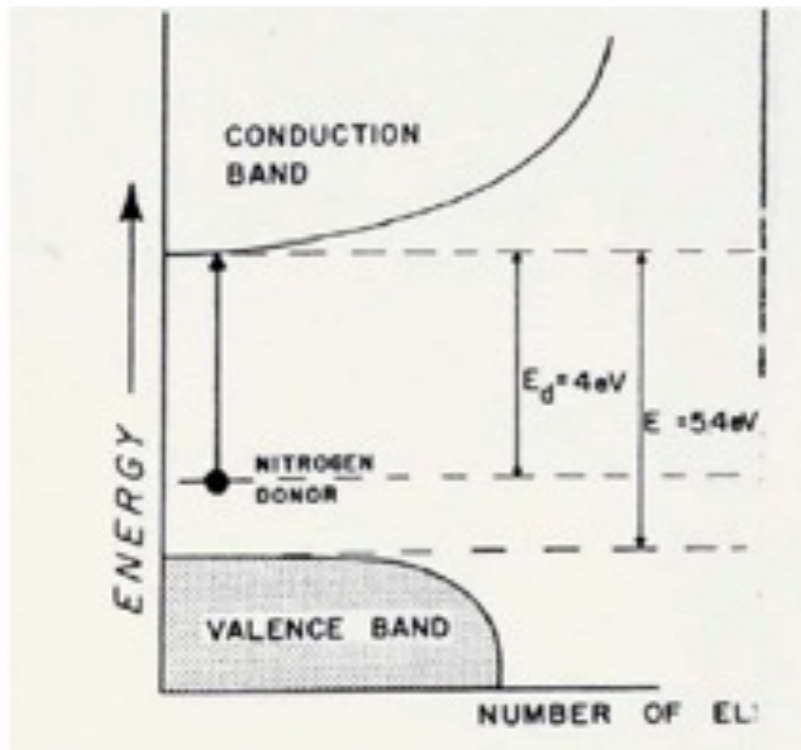


Colore nei metalli



Il colore e la teoria delle bande

Colore nei semiconduttori drogati



Diamante giallo



Diamante "Blue Magic"

Il drogaggio di un semiconduttore con opportune impurezze in tracce provoca la formazione di livelli permessi all'interno della banda proibita. Nel diamante, che è un semiconduttore con ampiezza della banda proibita pari a 5,4 elettronvolt, il drogaggio con azoto (in sostituzione di pochi atomi di carbonio) introduce un livello di stati riempiti a 1,4 elettronvolt sopra il livello di Fermi. Un elettrone di tali stati può venire spedito nella banda di conduzione in seguito all'assorbimento di un quanto di radiazione di 4 elettronvolt. Dato che il livello in questione ha una certa ampiezza, si verifica un assorbimento nel viola e il diamante assume una colorazione gialla. L'aggiunta di boro al diamante produce delle buche, o stati vuoti, a un livello centrato a 0,4 elettronvolt sopra il livello di Fermi. Un diamante con questa impurezza è blu perché un elettrone della banda di valenza può saltare sul livello in questione assorbendo un quanto di luce di grande lunghezza d'onda.

Il “colori da vetro”

Materia prima	<u>Cromoforo</u>	<u>Conf. El.</u>	<u>coord.</u>	Colore	Colore add.	Note
Fe ₂ O ₃ , FeOOH	Fe ³⁺	3d ⁵		giallo-bruno		Intensità del <u>cromogeno</u> 1/10 rispetto a quella del Fe ²⁺
Fe(CO) ₅ , Fe(C ₂ O ₄) •2H ₂ O	Fe ²⁺	3d ⁶		blu-verde	verde	blu in vetri <u>silicatici</u> per effetto del <u>cromoforo</u> Fe ^{II} —O—Fe ^{III} , verde molto chiaro in vetri fosfatici per effetto della <u>retropolarizzazione</u> del P ⁵⁺
Co ₃ O ₄ , CoCO ₃	Co ²⁺	3d ⁷	[CoO ₄] [CoO ₆]	blu	rosa	assume colorazione rosa in vetri fosfatici (<u>coord. ottaedrica</u>)
NiO, Ni ₂ O ₃ , NiCO ₃	Ni ²⁺	3d ⁸	[NiO ₄]	verde	porpora-nero	in vetri contenenti piombo varia il colore a seconda dello ione vetro-modificatore
CuSO ₄ CuO	Cu ⁺ Cu—O—Cu	3d ⁹	[CuO ₆]	verde-azzurro	azzurro	assume colore verde in vetri a base di piombo
Cr ₂ O ₃	Cr ³⁺	3d ³	[Cr ^{III} O ₆]	verde		
K ₂ Cr ₂ O ₄	Cr ⁶⁺		[Cr ^{VI} O ₄]	giallo		favorito in vetri basici
MnO ₂ pirolusite, MnCO ₃	Mn ²⁺ Mn ³⁺	3d ⁵ 3d ⁴	[Mn ^{II} O ₆] [Mn ^{III} O ₆]	rosa viola-porpora		decolorante chimico decolorante ottico
Ln ₂ O ₃ , <u>didimio</u> (Nd ₂ O ₃ +Pr ₂ O ₃)	Ln ³⁺			violetto		fluorescenza
U ₃ O ₈ , Na ₂ U ₂ O ₇	U ₂ O ₇ ²⁻ UO ₂ ²⁺			giallo-arancione giallo-verde		forte fluorescenza
TiO ₂ rutilo, <u>anatasio</u>	Ti ³⁺	3d ¹	[Ti ^{III} O ₆]	viola-blu		



Il colore blu zaffera

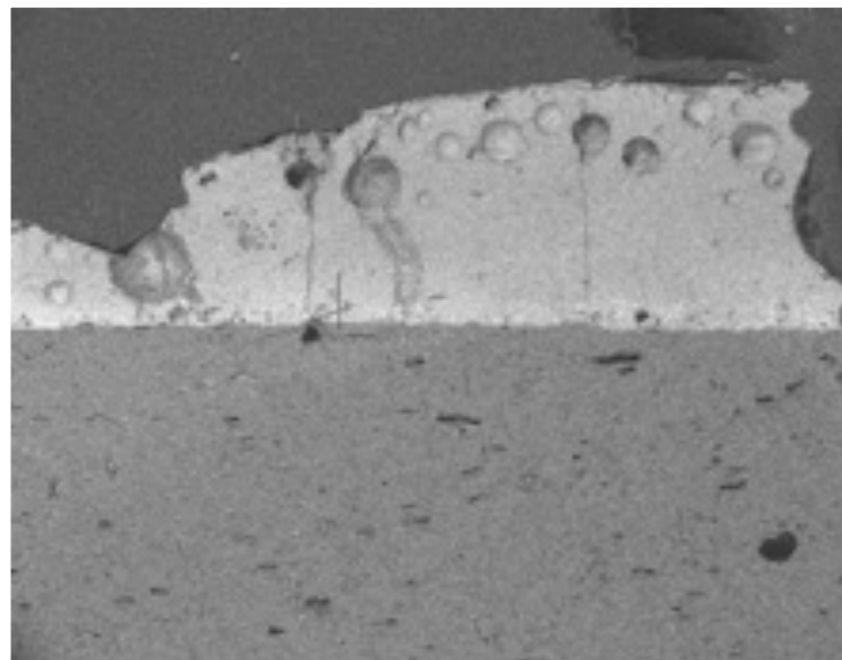
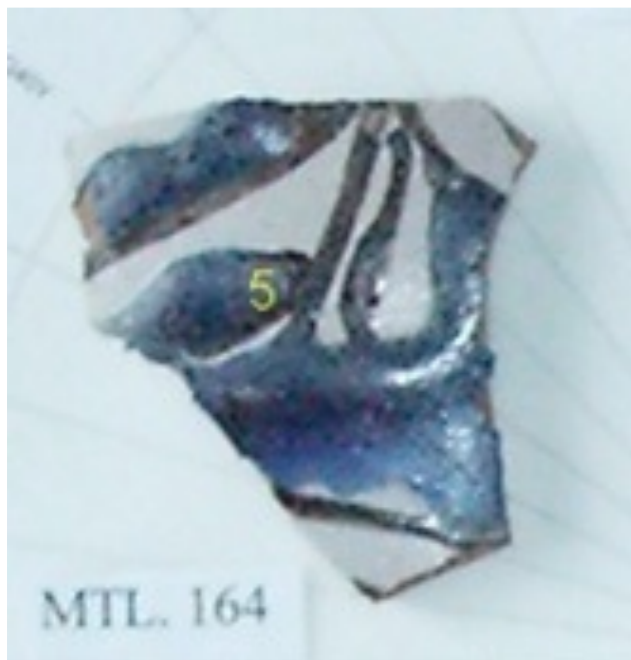
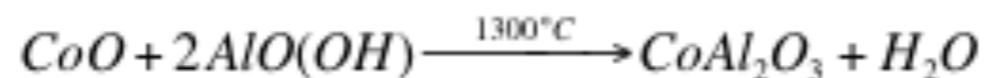
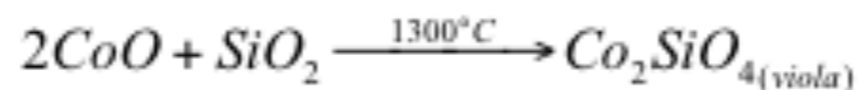
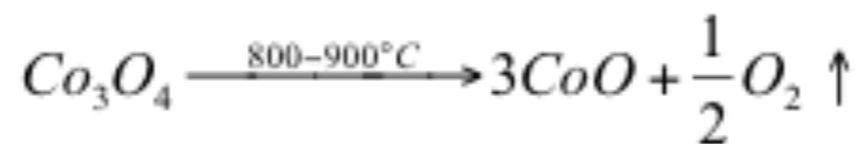


Immagine SEM del frammento mTL 164 600x

Analisi EDS del frammento MTL 164

Elemento	%
Na ₂ O	2,00
MgO	0,81
Al ₂ O ₃	2,19
SiO ₂	68,51
PbO	5,71
Cl	0,70
K ₂ O	5,48
CaO	6,84
Fe ₂ O ₃	5,75
CoO	0,88
CuO	0,74



La presenza di bolle nella sezione dello smalto a zaffera è causata dalla decomposizione dei composti di cobalto a 800-900° presenti nelle materie prime utilizzate dagli artigiani rinascimentali. Nel XVII sec. fu introdotto il primo pigmento blu propriamente detto, il cosiddetto Blu di Sévres, in questo modo, come si vede anche dalla equazione si risolve il problema dei difetti superficiali tuttavia anche in questo caso più che di pigmento si dovrebbe parlare di colore in quanto il cromogeno è costituito dallo ione Co^{2+} disciolto nella fase vetrosa dello smalto. Per parlare di un vero e proprio pigmento si deve aspettare il XIX secolo con la sintesi del blu di Turnbull (o di Thénard)

Modo per far lo zaff(r)o

*To<gl>i oncie una di zaffro
 Oncie dua di smalto azzurro
 Oncie tre di pietra
 Oncie una di sale
 Oncie tre di spalitro
 Libbre una di marzachotto,
 E macina bene insieme ogni chosa*

Dionigi Marmi

Colore zaffera blu (al zàfra)

Pigmento blu di Mazzarino o di Sévres

Pigmento blu di Turnbull

Colori e Pigmenti quale è la differenza?

Colore da vetro

Il colore è prodotto dalla presenza di elementi della serie di transizione disciolti nella fase vetrosa. In generale la loro coordinazione con atomi di ossigeno nel network O-Si-O porta alla formazione di larghe bande di assorbimento (teoria del campo cristallino)

Pigmento

Un pigmento è un composto chimico derivato da una reazione allo stato solido. In generale il pigmento non si scioglie nella fase vetrosa conferendole il suo proprio colore

Sostanze coloranti

Si possono definire così le materie prime colorate naturali (ad esempio ematite Fe_2O_3) che introdotte in una massa vetrosa le conferiscono una colorazione

La colorazione di un pigmento come di una sostanza colorante dipende dalla sua interazione chimica con la fase vetrosa e dalla sua stabilità termica. Soprattutto in ceramica occorre prestare attenzione alle caratteristiche del pigmento e dello smalto nonché alla temperatura di cottura. Ogni pigmento ha un campo di stabilità al di fuori del quale fenomeni di dissoluzione-decomposizione alterano il colore originario

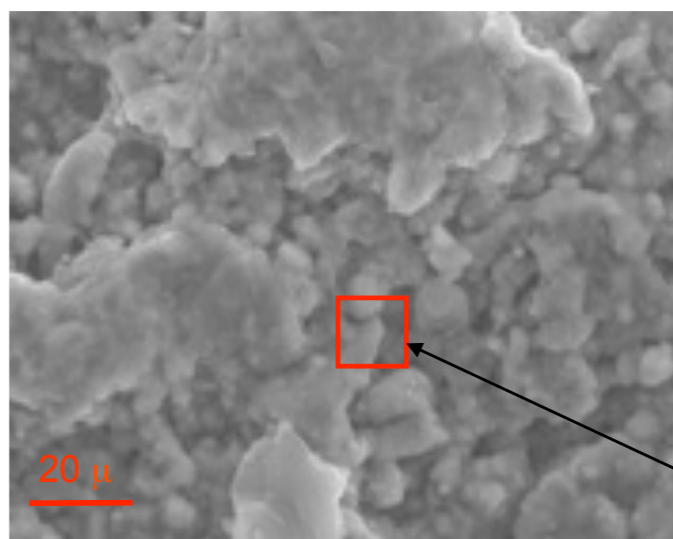
Il Rosso di Montelupo



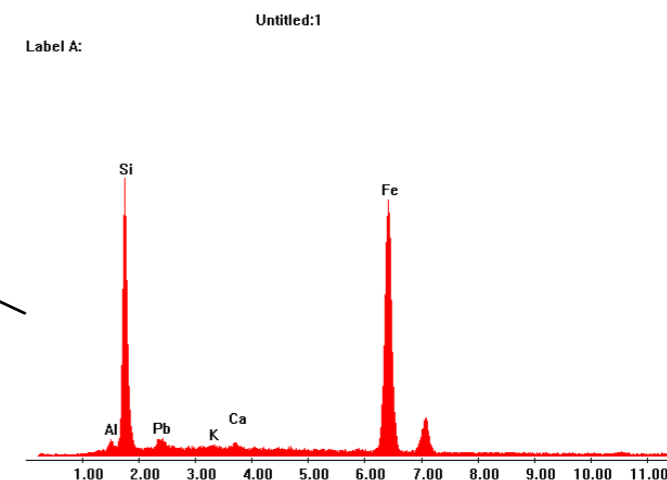
Nello stemma medico le "pastiglie" sono colorate con un composto a base di ematite Fe_2O_3 come si può vedere dalla immagine SEM in basso. In questo caso è probabile che la cottura del colore sia avvenuta a bassa temperatura, come sembra dimostrare la presenza di pigmento giallo sotto le pastiglie rosse. L'ematite quindi non si è disciolta nella fase vetrosa dando la tipica colorazione bruna (bottiglia bordolese)



Bacile con tesa 1509 Mus. Montelupo
 Ø 380



Fotografia SEM di un frammento di rosso di Montelupo 5000x



Analisi EDS su un campionamento relativo ad un cristallo

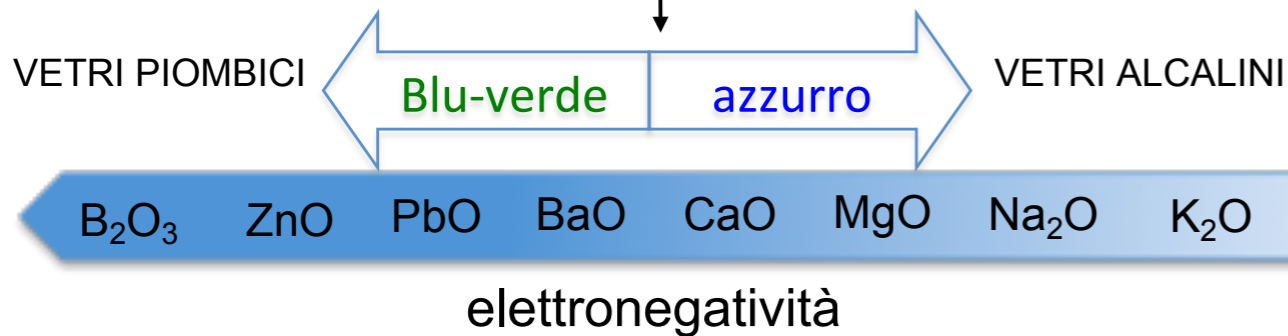
Alterazioni cromatiche nei colori per vero

Effetto della valenza del cromoforo



Effetto del vetro-modificatore-vetro formatore

Cu^{2+} in vetri alcalini-alcalino terrosi-silicatici



Zaffera verde



Vetro acquamarina

Effetto del cambiamento del numero di coordinazione del cromoforo

- concentrazione del cromoforo
- presenza di vetro-modificatori
- tipo di vetro-formatore

Ossido Formatori	Crom.	Colore	Coord.	Note
P_2O_5	Co	Rosa	$[\text{CoO}_6]$	
SiO_2	Co	Blu	$[\text{CoO}_4]$	
B_2O_3	Co	Rosa	$[\text{CoO}_6]$	< % Na_2O
B_2O_3	Co	Blu	$[\text{CoO}_4]$	> % Na_2O
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Co	Ametista	$[\text{CoO}_4] + [\text{CoO}_6]$	< % Na_2O
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Co	Blu	$[\text{CoO}_4] + [\text{CoO}_6]$	> % Na_2O
SiO_2	Fe^{III}	giallo-bruno	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$	
P_2O_5	Fe^{III}	giallo chiaro-rosa	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]$	

I pigmenti

Pigmenti allocromatici

Struttura	Formula	Colore	Modificatori
zirconio	$[Zr,V]SiO_4$	turchese	
	$[Zr,Pr]SiO_4$	giallo	
	$ZrSiO_4, Fe_2O_3$	rosa	
	$ZrSiO_4, Cd(S, Se)$	arancio-rosso	
<u>perovskite</u>	$Y[Al,Cr]O_3$	rosso	Ln_2O_3
<u>baddeleite</u>	$ZrO_2 \cdot V_2O_5$	giallo-arancio	SiO_2, Fe_2O_3, In_2O_3
corindone	$[Al,Cr]_2O_3$	rosa-lilla	ZnO, B_2O_3
	$[Al,Mn]_2O_3$	rosa	P_2O_5
<u>Sfene</u>	$CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2 \cdot Cr_2O_3$	rosso cupo	B_2O_3, PbO
Rutilo-	$[Ni,Sb,Ti]O_2$	giallo	Cr_2O_3
<u>Cassiterite</u>	$[Cr,Sb,Ti]O_2$	arancione	NiO
	$[Sn,V]O_2$	giallo	$SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3$
	$[Sn,Cr]O_2$	rosa	B_2O_3, CaO
<u>Pirocloro</u>	$Pb_2Sb_2O_7$	giallo	$Fe_2O_3, Al_2O_3, SnO_2, TiO_2, ZnO$
<u>Granato-uvarovite</u>	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	verde	$Al_2O_3, B_2O_3, CaF_2, ZrO_2$
Olivina	Co_2SiO_4	blu	Al_2O_3, ZnO
<u>Fenacite</u>	$[Co,Zn]SiO_4$	blu	Al_2O_3
<u>Periclasio</u>	$[Co,Ni]O$	grigio	$Al_2O_3, ZnO, SiO_2, ZnO, ZrO_2$

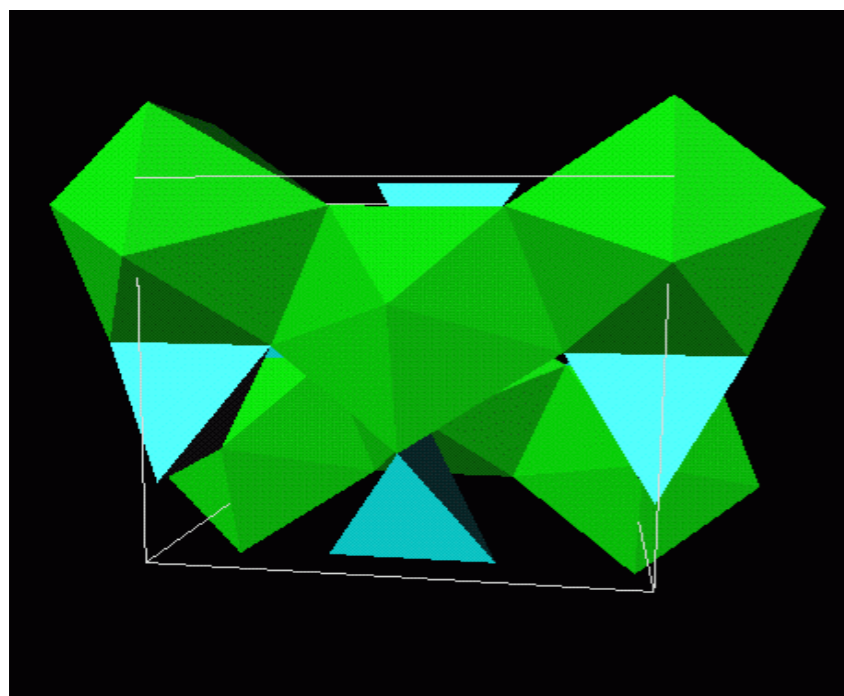
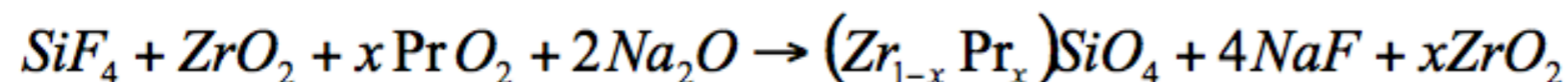
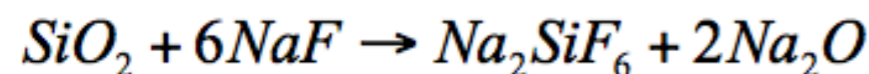
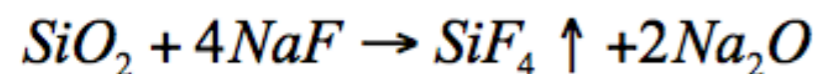
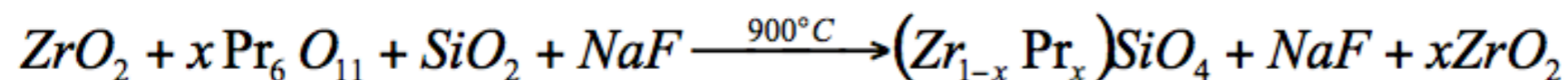


Pigmenti idiocromatici

$CoAl_2O_4$	Alluminato di cobalto	blu	MgO, ZnO
$(Co,Zn)Al_2O_4$	Alluminato di cobalto e zinco	blu	$Al_2O_3, B_2O_3, CaF_2, ZrO_2$
$CoCr_2O_4$	Cromito di cobalto	blu-verde	MgO, ZnO, SiO_2, ZrO_2
$Fe(Fe,Cr)_2O_4$	ferro-cromo	bruno	Al_2O_3, NiO, CoO
$(Zn,Fe)Fe_2O_4$	zinco-ferro	bruno	Al_2O_3, NiO, CoO
$(Zn,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$	zinco-ferro-cromo	bruno	Al_2O_3, NiO, CoO
$NiFe_2O_4$	nichel-ferro	bruno	Al_2O_3
$(Fe,Co)Fe_2O_3$	ferro-cobalto	nero	Al_2O_3, NiO, MnO
$(Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4$	ferro-manganese	nero	Al_2O_3, NiO, CoO

I pigmenti a base zirconato

Il pigmento è molto stabile dal punto di vista chimico-fisico e termico a causa delle caratteristiche del silicato di zirconio



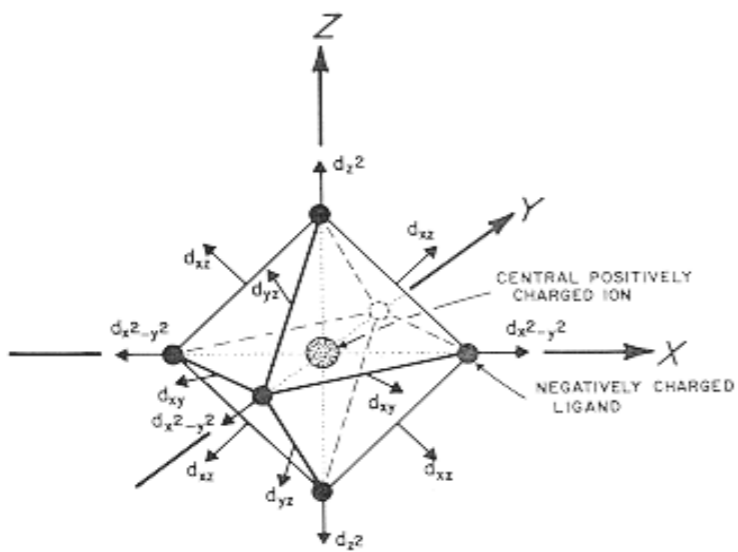
Struttura del silicato di zirconio, sono visibili i tetraedri di $[\text{SiO}_4]$ in celeste uniti per uno spigolo a poliedri (in verde) con al centro un atomo di Zr. Il processo di sintesi sostituisce al posto dello zirconio atomi di Pr con la conseguente distorsione del poliedro e splitting degli orbitali



Serie dei pigmenti a base zirconato: in turchese è lo zirconato al vanadio, in giallo quello al praseodimio ed in rosso quello al ferro. In effetti lo zirconato rosso non è un pigmento drogato ma è un'inclusione fisica di cristalli di ematite nella struttura del silicato di zirconio

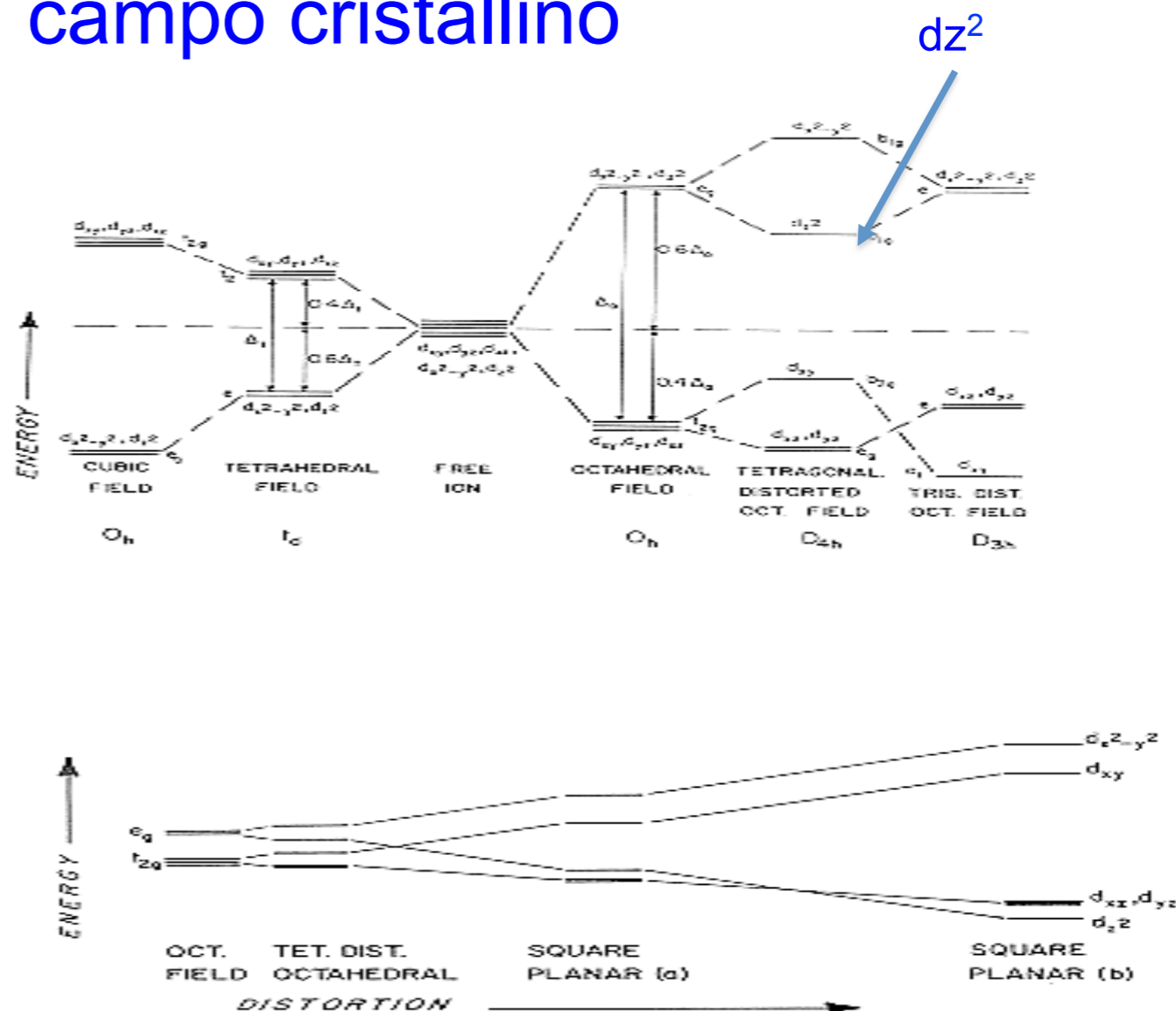
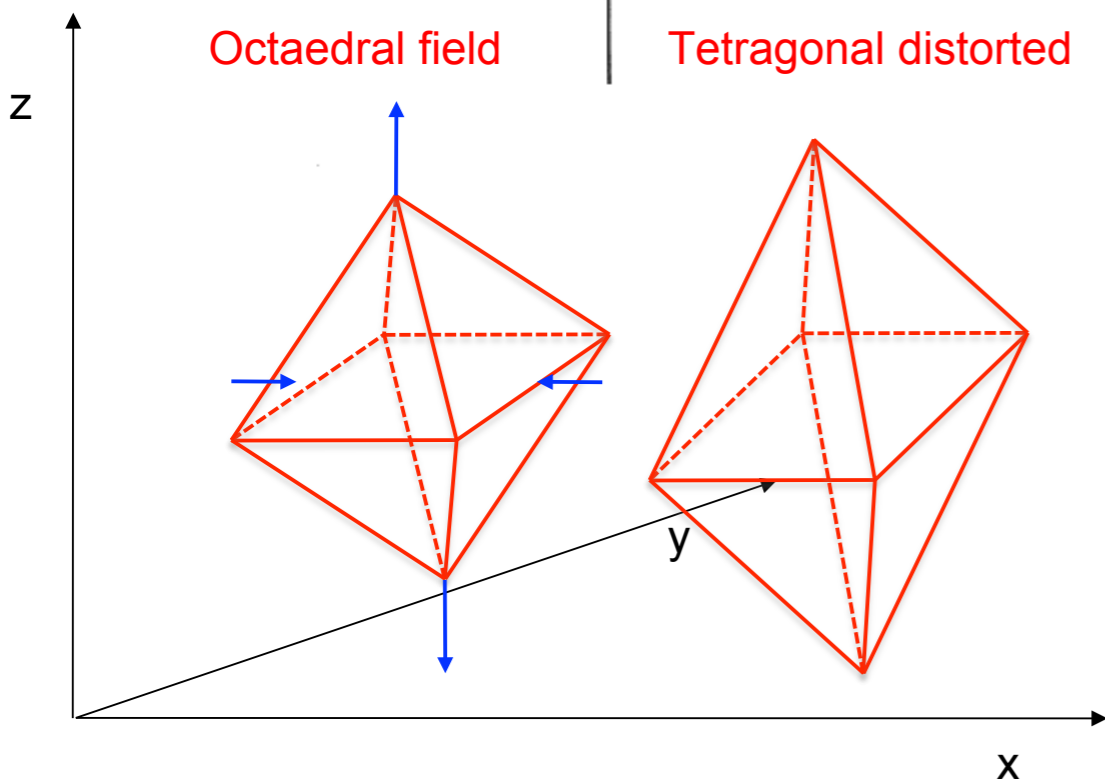
Il colore e il campo cristallino

Effetto del cromogeno : interazione degli orbitali d dello ione centrale con sei legandi in un intorno ottaedrico



Octaedral field

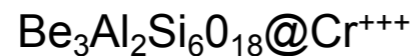
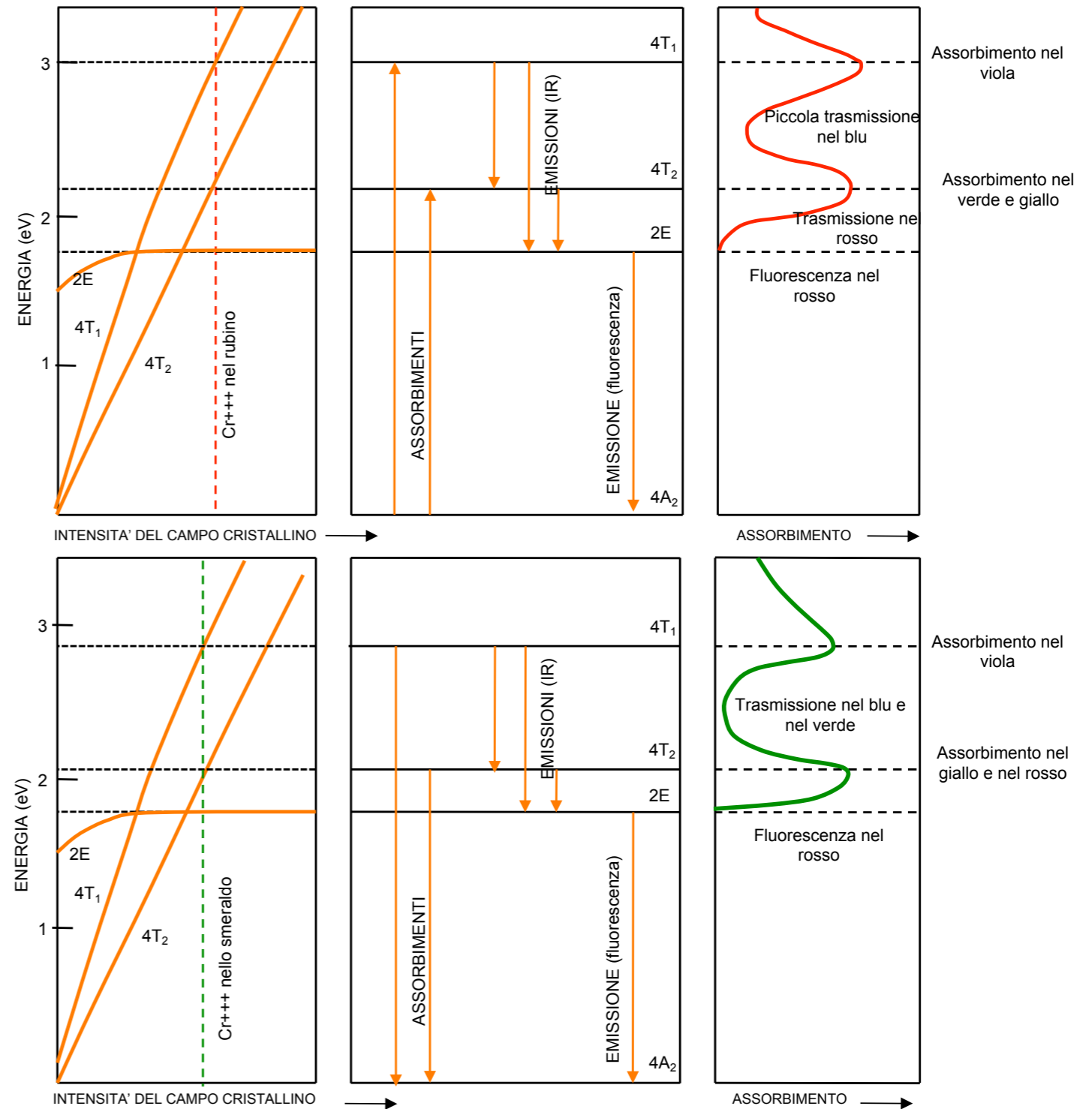
Tetragonal distorted



Splitting degli orbitali d in una distorsione tetragonale di una configurazione ottaedrica. L'allontanamento dei due legandi lungo l'asse z provoca un abbassamento dell'energia dei livello d_{z^2} . Per la conservazione dell'energia l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ cresce di una uguale quantità. Analogamente gli orbitali d_{xz} e d_{yz} si abbasseranno e contemporaneamente crescerà il d_{xy} .

Il colore nel rubino e nello smeraldo

Il campo elettrico entro un cristallo può influire sul colore alterando lo stato degli atomi o ioni entro il reticolo. I colori del rubino e dello smeraldo sono dovuti all'assorbimento di determinate lunghezze d'onda da parte degli elettroni spaiati negli ioni cromo. Le transizioni che provocano l'assorbimento sono le stesse nei due casi: gli ioni passano dallo stato fondamentale $4A_2$ ai livelli eccitati $4T_2$ e $4T_1$. Le energie di questi stati sono stabilite dall'intensità del campo cristallino. Nel rubino le bande di assorbimento bloccano la luce viola, verde e gialla. Vengono trasmessi invece il rosso e un po' di blu che danno alla gemma il colore caratteristico. Il campo cristallino dello smeraldo è più debole e ciò abbassa entrambe le bande di assorbimento. Vengono così eliminata la trasmissione del rosso e migliorata quella del blu, che si estende nel verde. In entrambi i casi uno ione eccitato torna allo stato fondamentale attraverso il livello intermedio $2E$, la cui energia è poco influenzata dal campo cristallino. Le transizioni dal livello $2E$ a quello fondamentale danno luogo alla fluorescenza rossa quasi identica delle due pietre.



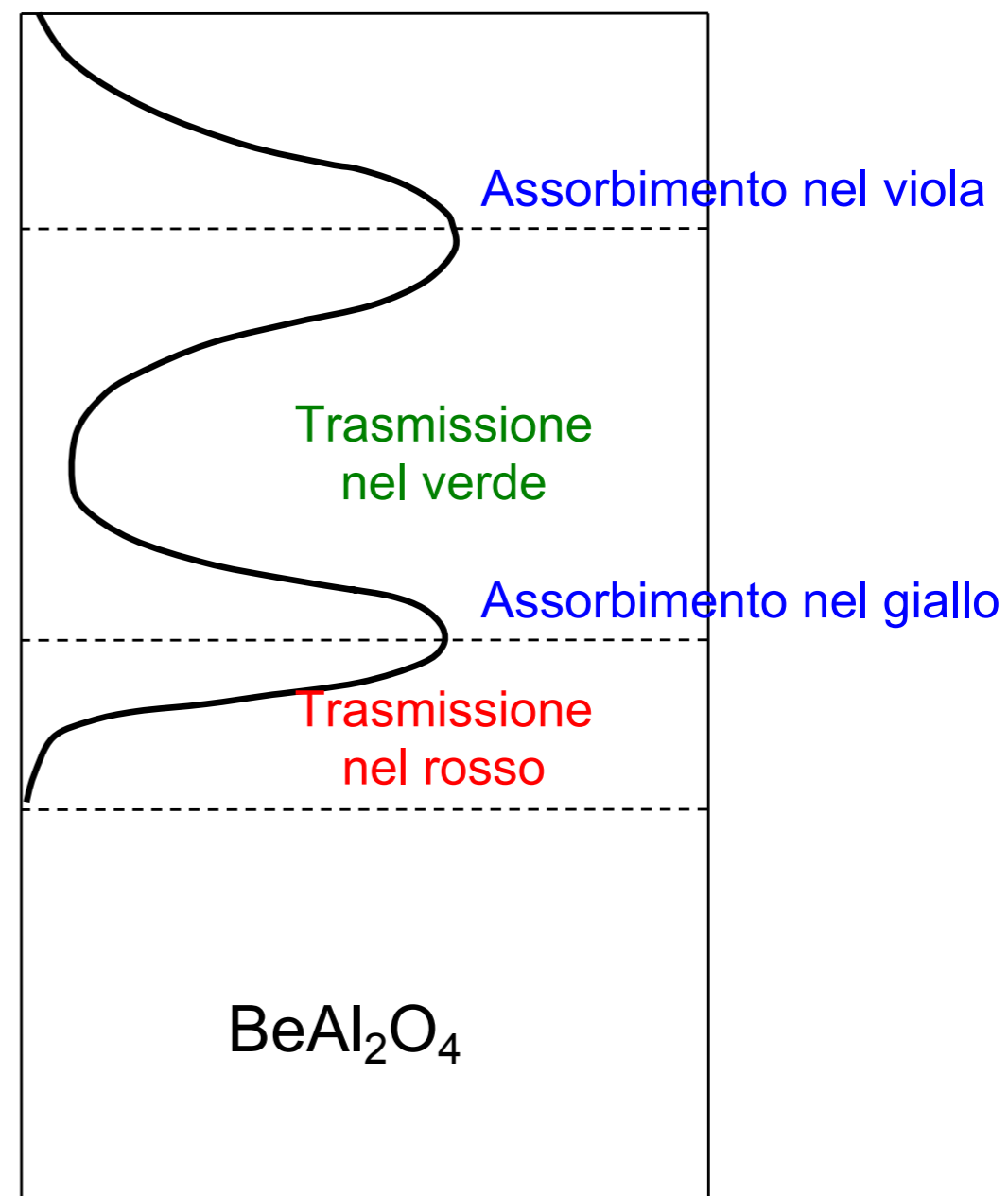
Legami meno ionici



Intensità del campo elettrico minore

Lo strano comportamento dell'alessandrite

le bande di trasmissione nel verde e nel rosso sono ben bilanciate. La quasi uguaglianza di tali bande ha una conseguenza straordinaria: alla luce del Sole, ricca di blu, la gemma appare di colore verde-azzurro; alla luce più rossa di una candela o di una lampada a incandescenza appare rossa



Luce naturale



Luce artificiale
(incandescenza)

