

COMPOSITION ET DECOMPOSITION DES COULEURS

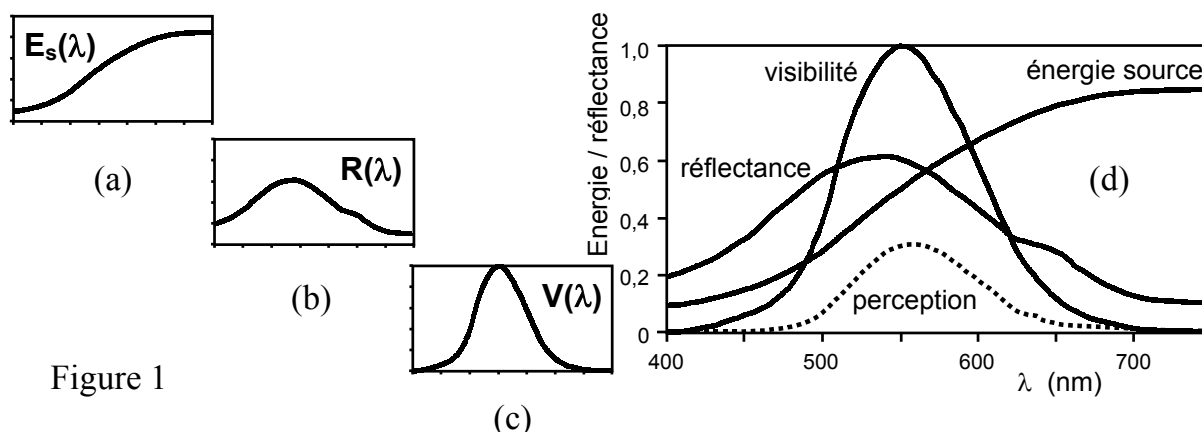
La couleur est une composante importante de notre perception visuelle mais il est très difficile de la définir avec précision, toute description étant basée sur des termes subjectifs. Disons simplement que c'est la sensation qui résulte de l'interaction de la lumière visible avec les cellules de notre œil. A chaque longueur d'onde est associée une sensation physiologique différente que l'on qualifie de "couleur" : le violet vers $0,4 \mu\text{m}$, le vert vers $0,5 \mu\text{m}$, le jaune autour de $0,55 \mu\text{m}$ et le rouge au-delà de $0,6 \mu\text{m}$.

Une couleur est définie par trois paramètres :

- **tonalité chromatique ou teinte** : définissant la nature de la couleur (jaune, vert, rouge...), elle est liée à la longueur d'onde dominante.
- **pureté** : définie par la proportion d'énergie émise à la longueur d'onde de tonalité, par rapport à l'ensemble de l'énergie émise, elle varie de 1 (couleur très pure à spectre pointu) à 0 (blanc) ; entre ces deux extrêmes existe une gamme de couleurs plus ou moins "pastel".
- **intensité ou luminosité** : définie par la quantité totale d'énergie du spectre de la couleur, elle décroît de 1 pour le blanc à 0 pour le noir.

La perception colorée d'un objet est liée à différentes composantes physiques, physiologiques et psychologiques : (illustration sur les spectres de la figure 1) :

- la composition spectrale $E_S(\lambda)$ de la lumière éclairant le corps coloré (a),
 - la réflectance spectrale $R(\lambda)$ ou communément la couleur de l'objet observé (b),
 - la perception physiologique via la courbe $V(\lambda)$ de visibilité moyenne de l'œil humain (c),
- Ainsi la perception spectrale $p(\lambda)$ d'un objet coloré peut s'exprimer : $p(\lambda) = V(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot E_S(\lambda)$, comme le montre la figure 1 (d).

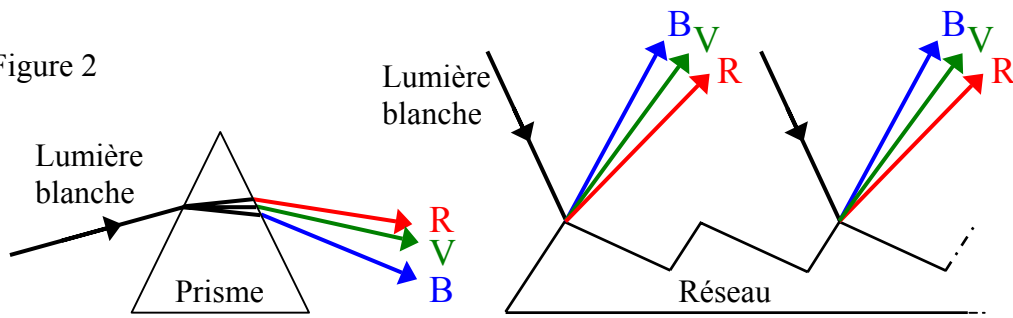


DECOMPOSITION DE LA LUMIERE

En 1666, I. Newton observa, en éclairant un prisme de verre avec la lumière provenant du soleil, sur un écran placé sur le trajet des rayons réfractés une bande allongée et multicolore reproduisant la répartition colorée de l'arc-en-ciel, avec ses sept couleurs (violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé et rouge). Il essaya ensuite de décomposer, suivant le même principe cette bande multicolore, sans succès. Chacune des couleurs de la bande est indivisible.

De nos jours, à l'aide d'un spectrocolorimètre équipé d'un prisme ou d'un réseau gravé, il est aisé d'analyser tout rayonnement qu'il provienne d'une source ou qu'il soit réfléchi ou diffusé par un matériau quelconque (voir schéma ci-après).

Figure 2



COMPOSITION DE LA LUMIERE

Il était connu depuis longtemps (par les peintres notamment) que les couleurs de surface pouvaient être reproduites par mélange d'un nombre limité de matières colorantes (pigments).
 35 Newton, dans sa vision de la blancheur de la lumière solaire résultant de toutes les couleurs primitives mêlées dans de justes proportions, ne réussit pas à montrer que l'association de deux couleurs seulement (paires rouge/bleu-vert ou jaune/bleu-violet) permettrait d'obtenir du blanc. Young (au début du 19^{ème} siècle) montra que la lumière blanche n'est pas un objet physique unique et pressentit la trivariance de la perception des couleurs due à la présence dans la rétine de trois
 40 types de détecteurs (voir le document annexe sur "l'œil et la vision des couleurs").

Synthèse additive des couleurs

C'est à Maxwell (fin du XIX^{ème}) que l'on doit la démonstration expérimentale : presque toutes les sensations visuelles créées par des lumières colorées peuvent être obtenues à l'aide d'un montage
 (voir figure 3a) par superposition de trois lumières (stimulus de couleur de référence) appelées
 45 primaires additives et dénommées R (rouge), G (vert) et B (bleu). Deux paramètres caractérisent chacun de ces stimulus : leur longueur d'onde ($\lambda_R = 700 \text{ nm}$, $\lambda_G = 546,1 \text{ nm}$, $\lambda_B = 455,8 \text{ nm}$) ainsi que leur luminance (resp. L_R , L_G et L_B).

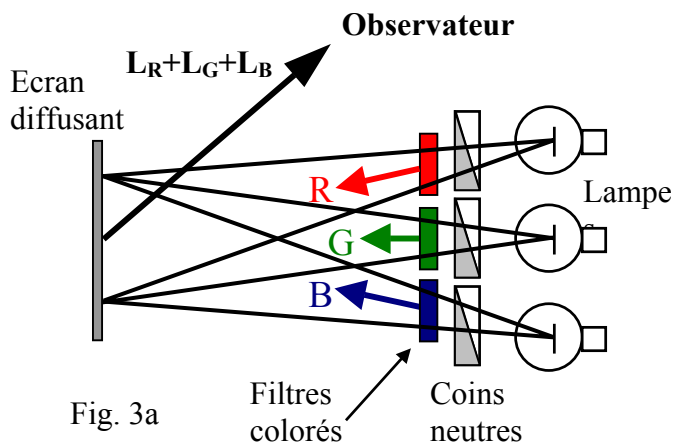


Fig. 3a

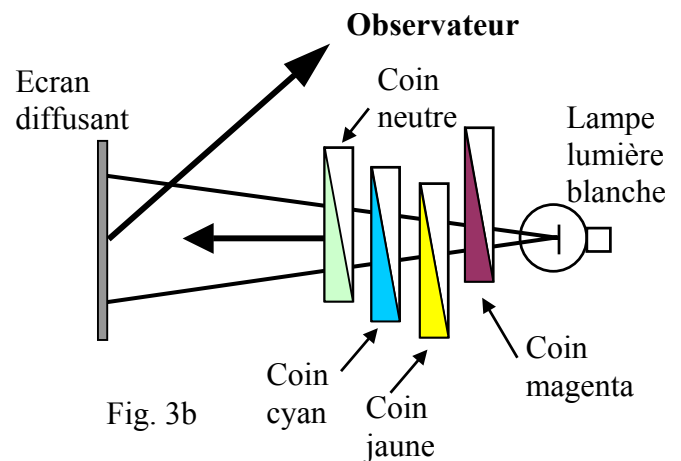


Fig. 3b

A partir de la connaissance des profils spectraux des luminances $L(\lambda)$ des trois couleurs primaires (qui correspondent d'ailleurs au profils de transmission $F(\lambda)$ de filtres optiques centrés sur les trois couleurs R, G et B) reproduits sur la figure 4,

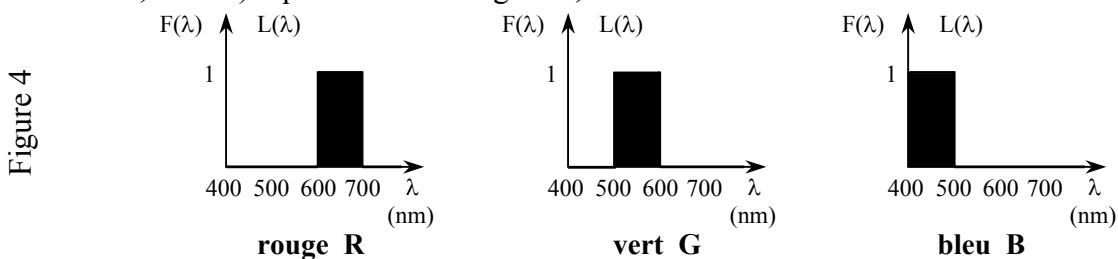
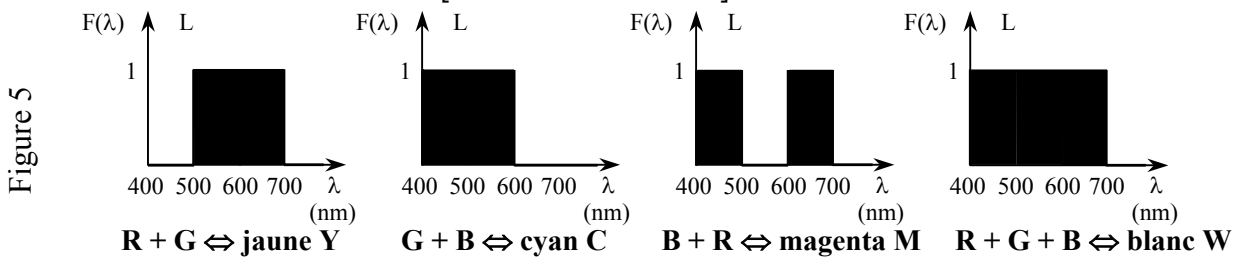


Figure 4

il est alors possible de représenter le résultat des combinaisons de ces couleurs deux à deux puis en ajoutant les trois, du type : $E(\lambda) = [F_R(\lambda) + F_G(\lambda) + F_B(\lambda)] E_S(\lambda)$ comme le montre la figure 5 :

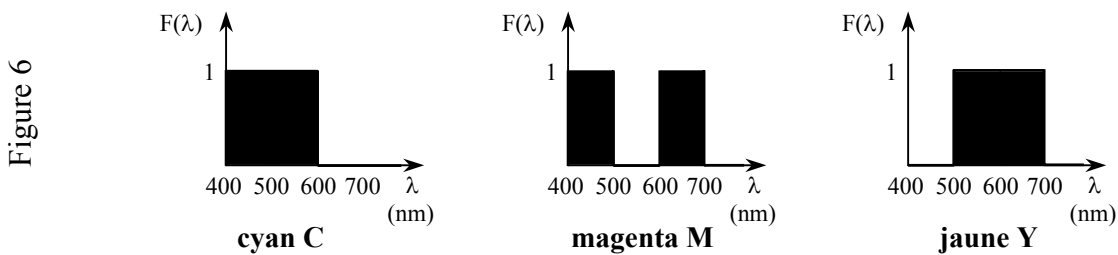


50 Cette technique est utilisée pour la reproduction de la couleur sur les écrans vidéo. Le faisceau électronique excite de petites cellules phosphorescentes (luminophores) rouges, vertes et bleues. L'œil ne peut pas les séparer et ne perçoit que la lumière résultant de la combinaison additive des trois sources (l'image élémentaire est formée de points élémentaires appelés pixels).

Synthèse soustractive des couleurs

55 Afin d'obtenir une couleur souhaitée, il est également possible de réduire de manière graduée les différentes régions spectrales d'une lumière blanche, par l'interposition de filtres colorés tels que les filtres cyan (C), magenta (M) et jaune (Y) qui constituent le système CMY.

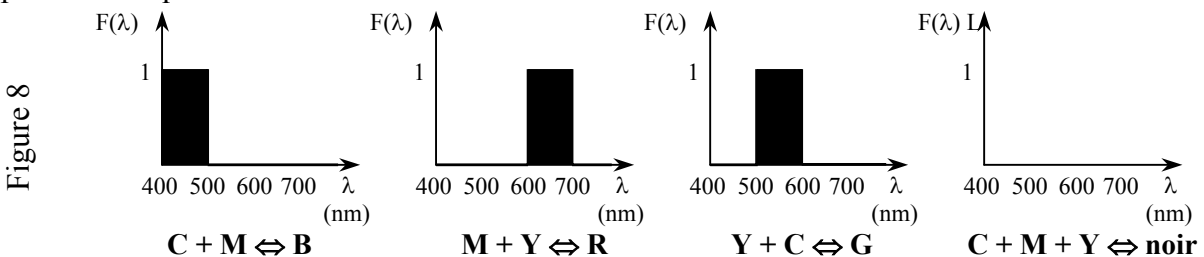
A partir de la connaissance des profils de transmission de filtres optiques centrés sur les trois couleurs C, M et Y reproduits sur la figure 6 ci-dessous :



60 A l'aide d'un montage approprié, comparable au précédent (fig 3b), il est aisé de réaliser cette synthèse soustractive ; il est alors possible d'écrire des relations du type :

$$C = 1 - R \quad M = 1 - G \quad Y = 1 - B$$

L'analyse spectrale de ces combinaisons multiples de deux et même des trois filtres, avec une relation générale du type : $E(\lambda) = F_C(\lambda) \cdot F_M(\lambda) \cdot F_J(\lambda) \cdot E_S(\lambda)$, montre (figure 8) l'étendue des possibilités qui sont offertes :



70 Cette technique est utilisée pour produire la couleur en imprimerie. Chacun des trois colorants de base cyan, magenta et jaune (appelés primaires soustractifs) absorbe les ondes d'une primaire additive (R, G ou B) et réfléchit les ondes des deux autres. Dès lors le mélange des trois pigments de base permet d'obtenir la plupart des couleurs. En particulier, pour obtenir une primaire additive, il suffit de combiner les deux pigments qui ne l'absorbent pas.

En fait les primaires soustractives sont en réalité quatre. Devant la difficulté de produire des pigments C, M et Y purs, la combinaison des trois fournit du brun foncé à défaut d'obtenir du noir (figure 8). Il convient alors d'utiliser une quatrième primaire : le noir K pour black (procédé d'impression quadrichromique et système CMYK).

Métrie des couleurs

Grassman en 1853 énonça une série de lois mettant en évidence le caractère additif de la perception humaine des couleurs. Si on ajoute une même quantité de lumière à deux plages produisant la même impression colorée sur l'œil, l'égalité des teintes perçues par l'œil subsiste (additivité). L'égalité persiste si la luminance des deux plages est multipliée par un même nombre (multiplicativité). L'équilibre colorimétrique ne se modifie pas en remplaçant le mélange de plusieurs couleurs par une couleur de même aspect (associativité). Si deux lumières colorées sont identiques à une troisième, elles sont toutes les trois identiques entre elles (transitivité).

Hypothèse de proportionnalité (Maxwell)

La vision humaine étant impropre à évaluer quantitativement les couleurs mais étant plus sensible aux différences entre teintes colorées, la mesure de couleur est faisable à condition de procéder par comparaison avec une teinte de référence (égalisation colorimétrique).

Si un observateur reproduit la sensation de luminance et de couleur donnés par un stimulus chromatique $C(\lambda)$ en additionnant trois stimulus de couleur de référence R, G, B, il réalise une égalité colorimétrique représentée par l'équation chromatique : $C(\lambda) \Leftrightarrow \alpha_R L_R + \alpha_G L_G + \alpha_B L_B$ où L_R, L_G, L_B représentent les luminances des stimulus primaires permettant de réaliser l'égalisation et $\alpha_R, \alpha_G, \alpha_B$, les intensités des projecteurs rouge, vert, bleu. Le signe \Leftrightarrow ne traduit pas une opération de calcul mais une égalisation visuelle de couleur et de luminance. Afin d'éviter toute confusion avec les luminances énergétiques et les problèmes d'unités, il est autorisé d'écrire R pour L_R, \dots et ainsi : $C(\lambda) \Leftrightarrow \alpha_R R + \alpha_G G + \alpha_B B$.

Les composantes trichromatiques R, G, B sont définies à partir des fonctions colorimétriques $\bar{r}(\lambda), \bar{g}(\lambda), \bar{b}(\lambda)$ des trois sources, avec par exemple pour le rouge [d'intensité spectrale $S(\lambda) = R(\lambda) \cdot E_s(\lambda)$] : $R = \int S(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda$ (intégrale réalisée sur le domaine visible).

Si l'équation chromatique : $k C(\lambda) \Leftrightarrow k \alpha_R R + k \alpha_G G + k \alpha_B B$ maintient l'égalité de luminance et de couleur, k étant un facteur quelconque, l'hypothèse de proportionnalité est vérifiée.

Dans le cas où des teintes resteraient inaccessibles, on pourrait superposer la lumière d'un des projecteurs à $C(\lambda)$, avant de reprendre la procédure d'égalisation ; alors par exemple :

$$C(\lambda) + |\alpha_B| B \Leftrightarrow \alpha_R R + \alpha_G G, \text{ la composante } \alpha_B \text{ étant négative.}$$

Un blanc qualifié d'"équiténergie" (noté E ou bien W pour white) est obtenu en combinant une unité de chacun des projecteurs : $R_W = G_W = B_W = 1$.

Espace chromatique

Dans l'espace chromatique (R,G,B) décrit par la figure 9a, les points représentatifs de tous les stimulus qui ont une même composition spectrale relative sont sur une droite OC passant par O. Il est alors possible de séparer les variables luminances (longueur du segment OC) et couleur (deux angles définissant la direction OC).

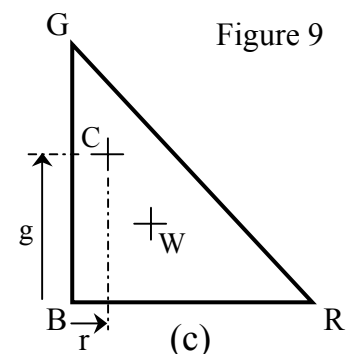
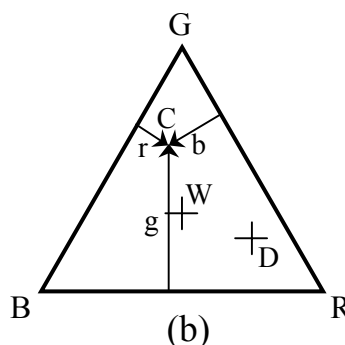
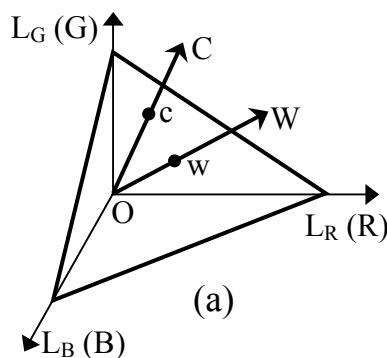


Figure 9

110 **Système métrique RGB**

Afin de quantifier cette mesure de couleur, Maxwell introduisit le triangle des couleurs : triangle dont les sommets sont sur les axes de coordonnées ; la trace de OC dans ce plan est un point c dont les deux coordonnées, indépendantes du niveau de luminance, fournissent l'information de chromaticité. Dans ce triangle les coordonnées trichromatiques (r,g,b) de tout point c peuvent être
 115 déduites des trois composantes trichromatiques R, G, B par les relations :

$$r = \frac{R}{R+G+B} \quad g = \frac{G}{R+G+B} \quad b = \frac{B}{R+G+B}, \quad [R1]$$

ces coordonnées étant liées par la relation : $r + g + b = 1$. Il suffit donc de deux termes, r et g par exemple, pour localiser le point. Ce triangle peut être choisi équilatéral ou rectangle isocèle (figures 9b et 9c).

120 Ce mode de description des couleurs a été normalisé en 1931 par la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Les primaires comprennent une lampe rouge ($\lambda = 700$ nm), une verte ($\lambda = 546$ nm) , une bleue ($\lambda = 436$ nm). Les puissances de ces lampes ont été ajustées à un facteur multiplicatif près de telle sorte que la sensation colorée soit, par addition, celle d'un blanc équiténergie de densité spectrale constante. En choisissant une lampe rouge de 1 lumen, la verte doit
 125 produire une sensation de 4,59 lumen et la bleue de 0,06 lumen (en termes de puissance - en watts - la lampe rouge est 72,1 fois plus puissante que la bleue et la verte 1,38 fois plus puissante que la bleue).

Ces possibilités de représentation des opérations colorimétriques dans le plan du triangle des couleurs ont conduit à la notion de diagramme de chromaticité tel que celui représenté sur la figure
 130 10, où les trois couleurs de base sont les sommets du triangle rectangle (1,0) pour R, (0,1) pour G et (0,0) pour B. Le blanc "équiténergie" occupe le point (1/3,1/3) du diagramme. Les couleurs spectrales, monochromatiques, de longueur d'onde λ peuvent y être représentées par le contour d'équations paramétriques : $r = r(\lambda)$ et $g = g(\lambda)$ (représenté figure 10).

Diagramme CIE XYZ et diagramme CIE 1931

135 La CIE en 1931 adopta le système XYZ proposé par F. Judd. La procédure expérimentale reste la même que pour le système RGB précédemment étudié, les coordonnées X,Y,Z étant simplement obtenues par une transformation projective, linéaire, des coordonnées R,G,B précédentes (évolution dictée par le désir d'éliminer les coefficients négatifs).

Les nouvelles coordonnées s'expriment en fonction des anciennes par la relation matricielle :

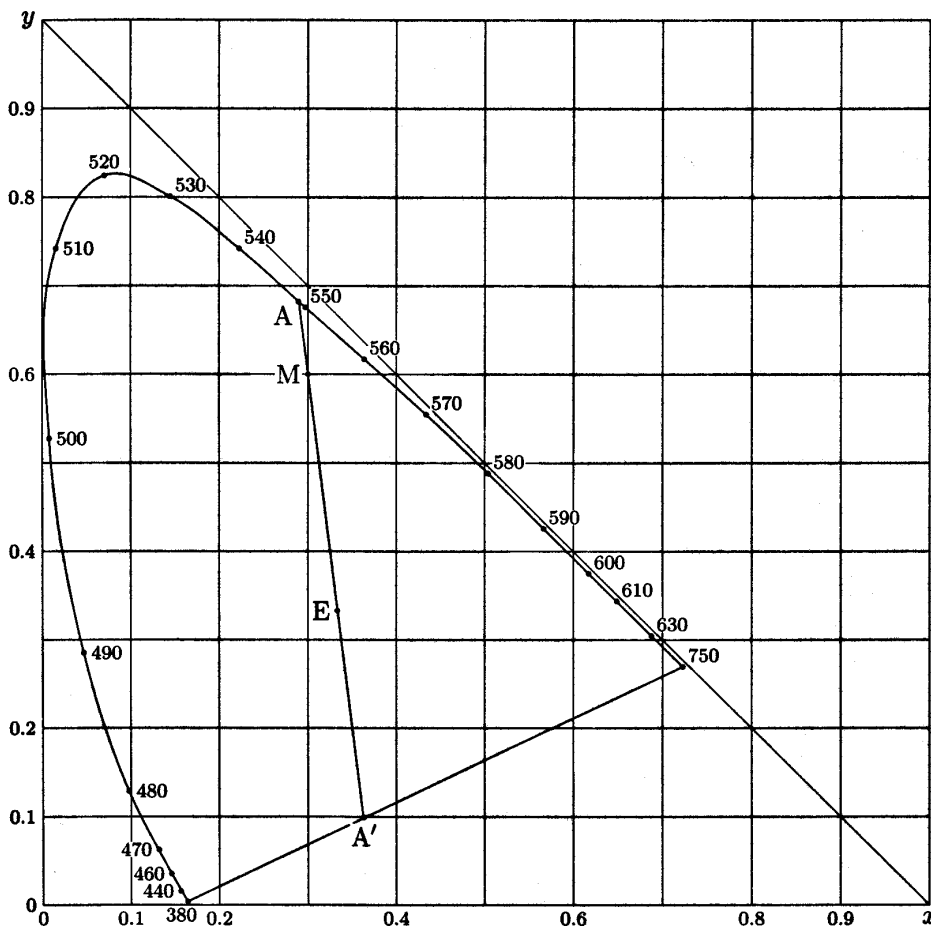
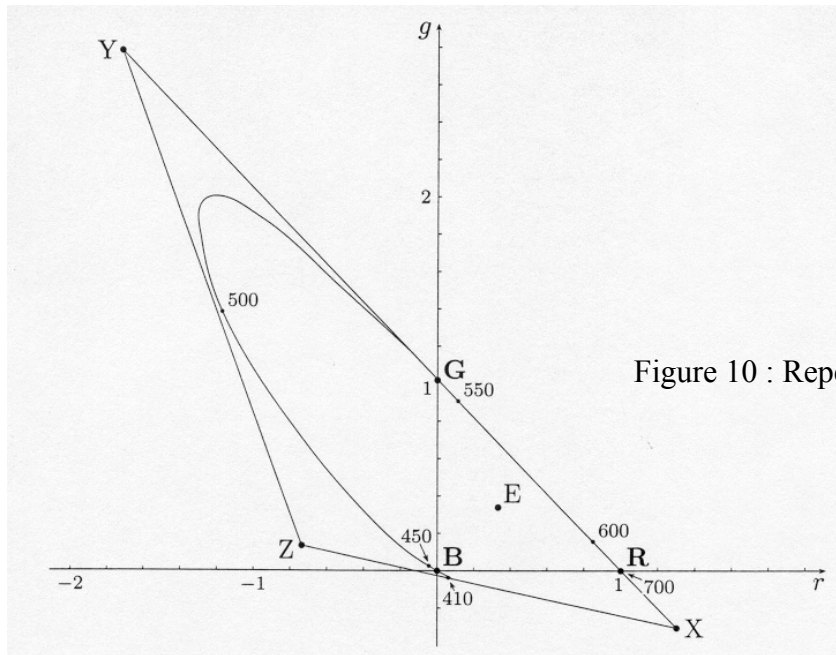
$$140 \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,4185 & -0,1587 & -0,0828 \\ -0,0912 & 0,2524 & 0,0157 \\ 0,0009 & -0,0026 & 0,1786 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad [R2]$$

On peut ensuite normaliser les coordonnées X,Y,Z pour définir la seule couleur (abstraction des luminances) dans un diagramme plan à deux coordonnées x,y :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} = \frac{0,20+0,29 r+0,11 g}{1,201-0,534 r-0,068 g} \quad , \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} = \frac{0,01+0,166 r+0,802 g}{1,201-0,534 r-0,068 g} \quad [R3]$$

145 De la sorte le paramètre y n'est plus directement proportionnel à la luminance, par contre les coordonnées restent toujours positives. Ce diagramme est représenté sur la figure 11. On y retrouve le contour des couleurs spectrales et entre les points représentant les primaires rouge et bleue, la droite dite des pourpres. Le point E de coordonnées (1/3,1/3) y représente le blanc équiténergie ou blanc idéal. La couleur complémentaire de la couleur spectrale A est la couleur A'.

150 Cet espace chromatique est la base scientifique de la colorimétrie moderne, couramment utilisée aujourd'hui pour le repérage et la comparaison des couleurs mais qui demeure un "outil" en adaptation permanente.



APPLICATION A LA CHIMIE DES COULEURS (PC)

Si le charbon de bois nous apparaît noir, c'est que sa surface ne nous renvoie guère de lumière ; quand le soleil l'éclaire, toute l'énergie lumineuse visible y est absorbée. Si nous voyons rouge le cinabre (sulfure de mercure mieux connu sous le nom de vermillon utilisé dès l'Antiquité), c'est que le bleu du spectre visible y est absorbé, ainsi que le vert et le jaune, de telle sorte que seule la lumière rouge est transmise, réfléchie ou diffusée, selon l'état de la surface, et atteint notre œil.

Mais pourquoi telle substance absorbe-t-elle la lumière et telle autre moins ? Pourquoi celle-ci absorbe-t-elle le rouge, une autre le bleu ? La réponse à ces questions relève de la structure intime, atomique ou moléculaire de la matière.

Décrivons tout d'abord une expérience chère à toute bonne cuisinière : la cuisson du caramel. Au départ les morceaux de sucre (formule $C_{12}H_{22}O_{11}$, figure 12a où les atomes sont strictement liés par des liaisons simples), dissous dans l'eau sont transparents. Lors de la cuisson, le sucre est décomposé à la chaleur, il perd peu à peu sa transparence, se colore en jaune, puis en brun et si la cuisinière n'y prend garde se transforme finalement en graphite noir. Sa structure s'est alors totalement modifiée pour faire place à des plans de carbone constitués de chaînes (figure 12b) où apparaissent des séquences de doubles liaisons conjuguées. La formation progressive de ces séquences explique l'évolution de la coloration dans les premiers stades de la cuisson, de jaune-orangé à brun.

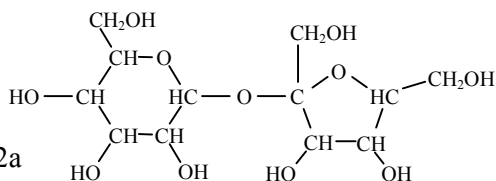


Figure 12a

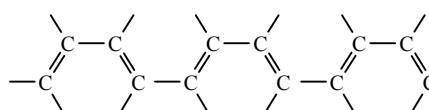


Figure 12b

Citons pour compléter le β -carotène (figure 13), colorant présent dans la carotte ainsi que le cis-rétinal (figure e de l'annexe) des cônes de la rétine.

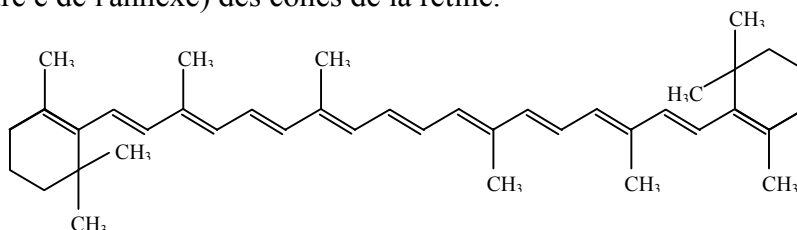


Figure 13

Tous ces exemples montrent que pour les colorants organiques et biologiques, le système de doubles liaisons conjuguées détermine l'apparence colorée ; aussi l'appelle-t-on **chromophore**. Les électrons de ces systèmes sont davantage mobiles, délocalisés sur la molécule et sont sensibles à des énergies du même ordre de grandeur que celle des photons de lumière visible.

De plus la couleur d'un chromophore est modifiée par l'attachement chimique de groupes auxiliaires appelés auxochromes (donneurs ou accepteurs d'électrons). Ainsi entre l'indigo (servant de teinture pour un bleu de travail, figure 14a) et la pourpre royale (figure 14b), la différence magistrale de couleur n'est due qu'à la substitution de deux atomes d'hydrogène par du brome !

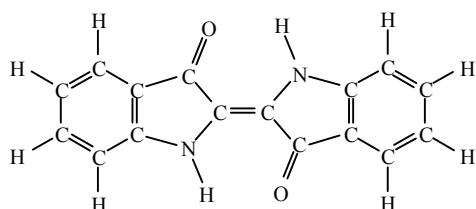


Figure 14a

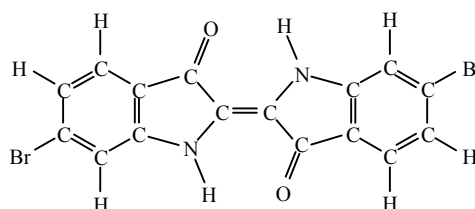
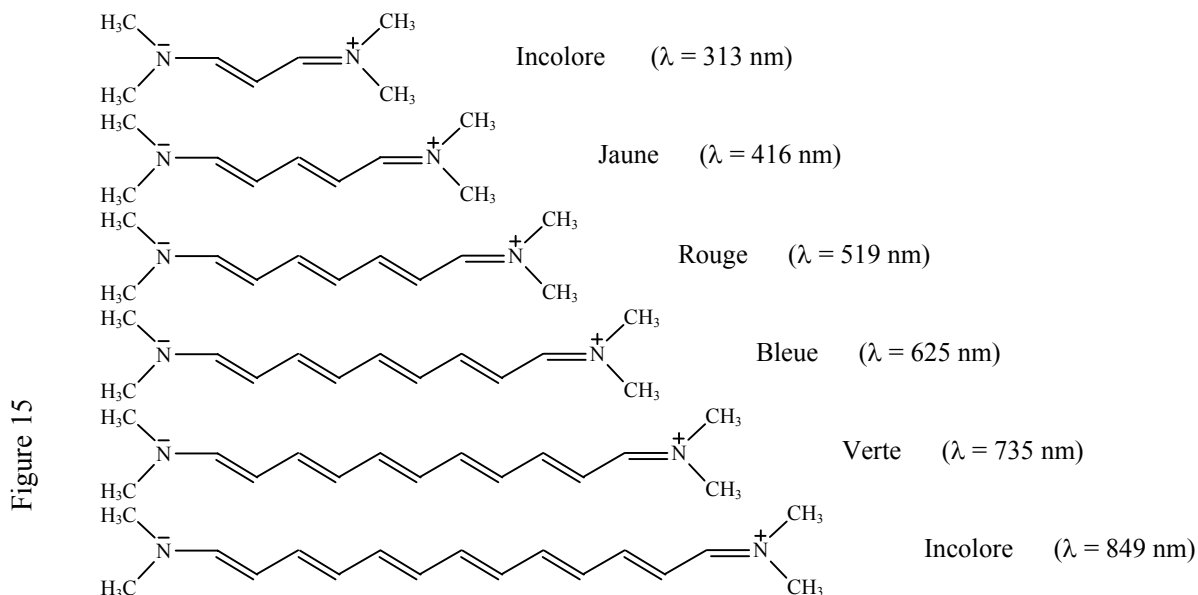


Figure 14b

185

Pour réaliser une molécule qui absorbe les couleurs, il faut d'abord choisir un squelette particulier de carbones avec ses doubles liaisons conjuguées. Puis l'extension spatiale de ce squelette assure une première sélection de la longueur d'onde d'absorption ; on peut ensuite raffiner la structure par addition de groupements auxochromes. Pour illustrer, la figure 15 montre l'exemple des cyanines symétriques de longueurs de chaînes croissantes, en solution dans CH_2Cl_2 , dont les colorations et les longueurs d'onde des maxima d'absorption sont mentionnés en parallèle :



190

Ces molécules semblent taillées sur mesure pour jouer, vis à vis de la lumière, pratiquement le même rôle que les cordes des instruments de musique vis à vis du son. La molécule résonne (transfert d'électrons π d'une orbitale atomique à l'autre, de proche en proche le long de la chaîne conjuguée) comme la corde résonne soumise à une vibration d'une certaine fréquence.

Par absorption sélective et résonante de la lumière, les molécules sont capables de sélectionner une teinte ; cet échange d'énergie lumière-matière est un jeu quantique :

195

- la lumière ne peut échanger de l'énergie que par quanta, de valeur $h\nu$
- les niveaux d'énergie des électrons dans la molécule sont quantifiés de telle sorte que la molécule ne puisse absorber de l'énergie électronique que par quantités finies, notée ΔE
- l'interaction lumière-électrons des molécules n'est possible que si $h\nu = \Delta E$.

200

Lors du processus d'absorption d'un photon par la molécule, les électrons situés sur le dernier niveau énergétique occupé, appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) transitent vers le premier niveau énergétique libre, appelé LUMO (Lowest Unoccupied ...). Cette transition demande une source d'énergie extérieure, par exemple un quantum de lumière dont l'énergie $h\nu$ est telle que : $h\nu = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. Ainsi la différence entre molécules transparentes et molécules colorées tient à la valeur de cette bande interdite $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ dans le spectre des excitations électroniques. A titre d'illustration, le carotène absorbe les photons d'énergie de 2,75 eV ($\lambda_{\text{ab}} \approx 450 \text{ nm}$) ; cette absorption dans le bleu confère au carotène la teinte complémentaire orange.

205

Intéressons nous maintenant à l'influence d'un paramètre important comme la longueur du chromophore sur la teinte sélectionnée par le colorant. Nous emploierons la méthode de combinaisons linéaires d'états atomiques (L.C.A.O.), en utilisant les approximations de Hückel. Cette méthode a été largement employée pour déterminer les diagrammes d'orbitales moléculaires des systèmes à liaisons délocalisées (éthène, butadiène, benzène et annulènes) et peut être étendue aux polyènes linéaires ouverts renfermant N sites. A chaque orbitale moléculaire, est associée une énergie E_p vérifiant : $\hat{H}|\psi_p\rangle = E_p|\psi_p\rangle$, \hat{H} étant l'hamiltonien du système. L'état $|\psi_p\rangle$ étant une

210

combinaison linéaire des états atomiques $|n\rangle$: $|\psi_p\rangle = \sum_{n=1}^N a_n^p |n\rangle$, l'équation aux valeurs propres de

l'hamiltonien s'écrit :
$$\sum_{n=1}^N (\langle m|\hat{H}|n\rangle - E_p \langle m|n\rangle) \cdot a_n^p = 0, \langle m| \text{ variant de } \langle 1| \text{ à } \langle N|. \quad [R4]$$

215 Cette expression représente un système linéaire homogène de N équations à N inconnues que l'on peut résoudre dès lors que sont connus les éléments de matrice $\langle m|\hat{H}|n\rangle$.

Afin de déterminer les énergies associées aux orbitales π et π^* , il est possible d'utiliser les approximations de Hückel : les seuls éléments de matrice de l'Hamiltonien non nuls sont $\langle n|\hat{H}|n\rangle = E_0$ (qui correspond à l'intégrale coulombienne) et $\langle n-1|\hat{H}|n\rangle = \langle n+1|\hat{H}|n\rangle = \beta$ (intégrale d'échange ou de résonance). Dans ces conditions, la résolution de [R1], pour un polyène, permet

220 d'évaluer l'énergie de la p-ème orbitale moléculaire ($1 \leq p \leq N$) :

$$E_p = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi p}{N+1}\right) \quad [R5]$$

relation qui permet de classer les états, dont les énergies sont toutes distinctes, dans l'ordre croissant. Quant à la fonction d'onde ψ_p , elle s'exprime sous la forme :

$$|\psi_p\rangle = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{\pi p n}{N+1}\right) |n\rangle \quad [R6]$$

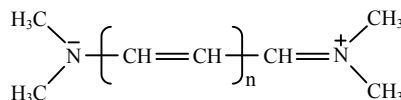
225 Pour N impair, le cosinus de la relation [R5] prend la valeur zéro pour $p = (N+1)/2$. On trouve alors, entre le premier état libre et le dernier état occupé, une différence d'énergie :

$$\Delta E = E_{(N+1)/2} - E_{(N-1)/2} = -2\beta \cos\left(\frac{\pi(N-1)}{2(N+1)}\right) = 2|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{N+1}\right). \quad [R7]$$

Dans ce cas la longueur d'onde maximale du photon absorbé vaut : $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{2|\beta| \sin(\pi/(N+1))}$

230 Pour N pair, la HOMO et la LUMO correspondent aux valeurs respectives $N/2$ et $(N/2)+1$, ainsi le gap énergétique a pour expression :
$$\Delta E = E_{(N+2)/2} - E_{N/2} = 4|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right) \quad [R8]$$

Appliquons ces résultats à la famille de colorants (cyanines symétriques) que nous avons introduits précédemment, de formule générale :



235 En prenant $N = 2k + 3$, impair, (puisque les deux atomes d'azote sont partie intégrante du chromophore), et après évaluation du terme $|\beta| = 3,9 \text{ eV}$, calculons les longueurs d'onde maximales théoriques pour différentes longueurs de la chaîne polyénique et comparons les avec les valeurs des centres des pics d'absorption expérimentaux, comme le montre le tableau ci-dessous :

| K | N | λ (théorique) en nm | λ (maximum pic d'absorption) en nm | Teinte résultant de l'absorption |
|---|----|-----------------------------|--|----------------------------------|
| 1 | 5 | 318 | 313 | incolore |
| 2 | 7 | 416 | 416 | jaune |
| 3 | 9 | 514 | 519 | rouge |
| 4 | 11 | 615 | 625 | bleue |
| 5 | 13 | 715 | 735 | verte |
| 6 | 15 | 816 | 848 | incolore |

L'accord raisonnable entre modèle et expérience confirme l'importance de la longueur du chromophore sur la teinte du colorant.