

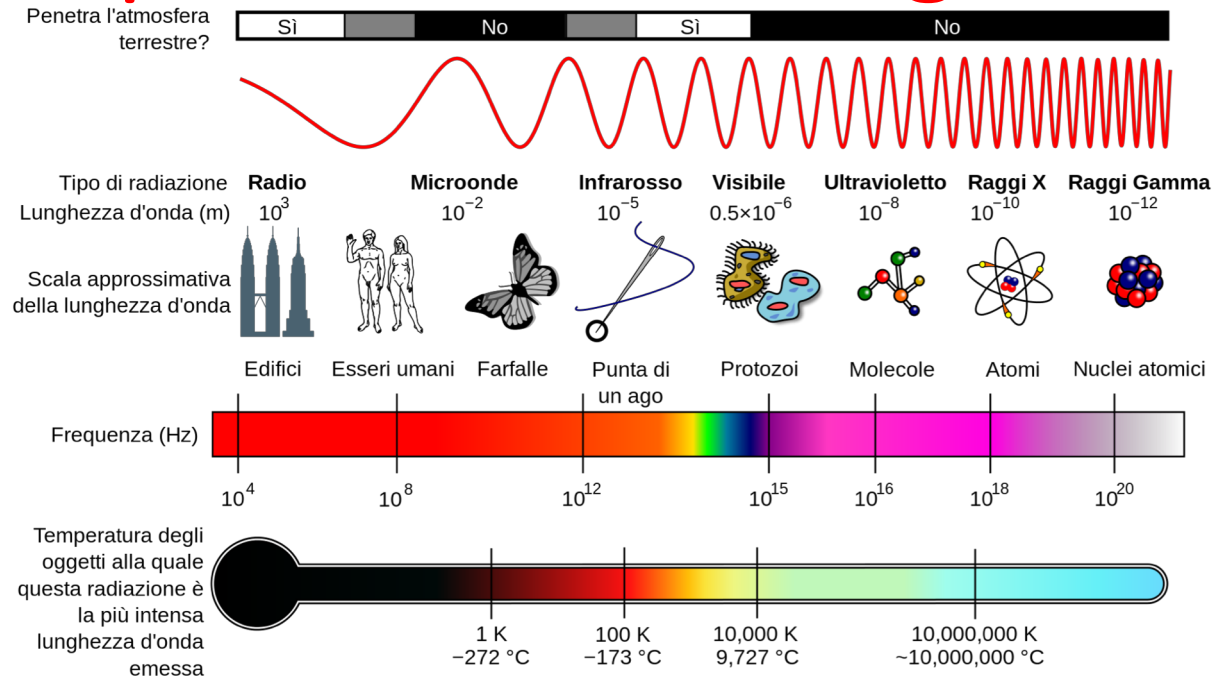


**Università
degli Studi
di Ferrara**

**COLORE NELL'ARTE: METALLI DI TRANSIZIONE
ORBITALI d E DIMENSIONI**

Aggiornamenti
Ferrara, 13 marzo 2019

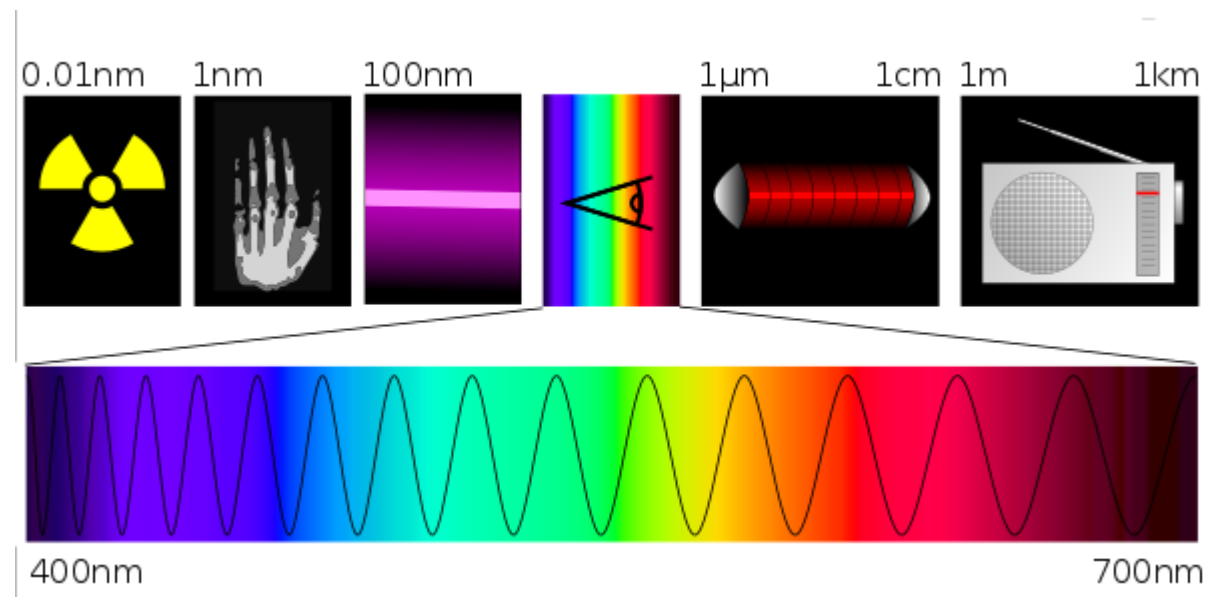
Spettro elettromagnetico



Lo spettro elettromagnetico indica l'insieme di tutte le possibili frequenze delle radiazioni elettromagnetiche.

Pur essendo lo spettro continuo, è possibile una suddivisione puramente convenzionale:

- parte di spettro visibile che dà vita alla luce
- onde di lunghezza nell'intervallo tra la luce visibile e le onde radio, a bassa intensità hanno poca energia e risultano scarsamente dannose
- le radiazioni comprese tra l'ultravioletto e i raggi gamma invece hanno più energia, sono ionizzanti e quindi possono danneggiare gli esseri viventi



Che cos'è il colore

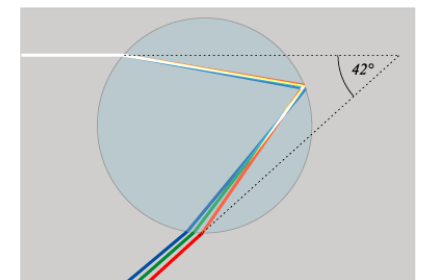
Il **colore** è la **percezione visiva** delle varie **radiazioni elettromagnetiche** comprese nel cosiddetto spettro visibile.



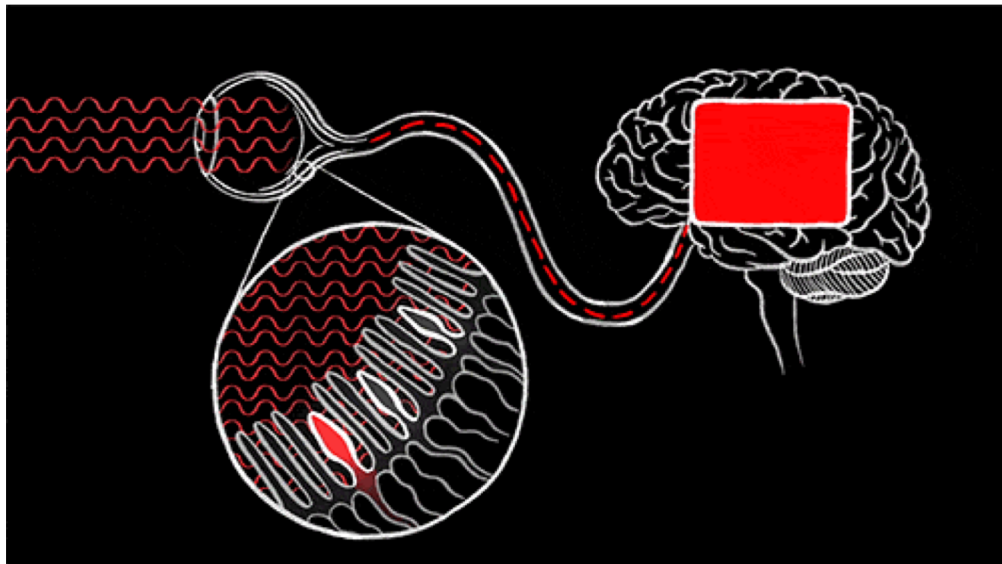
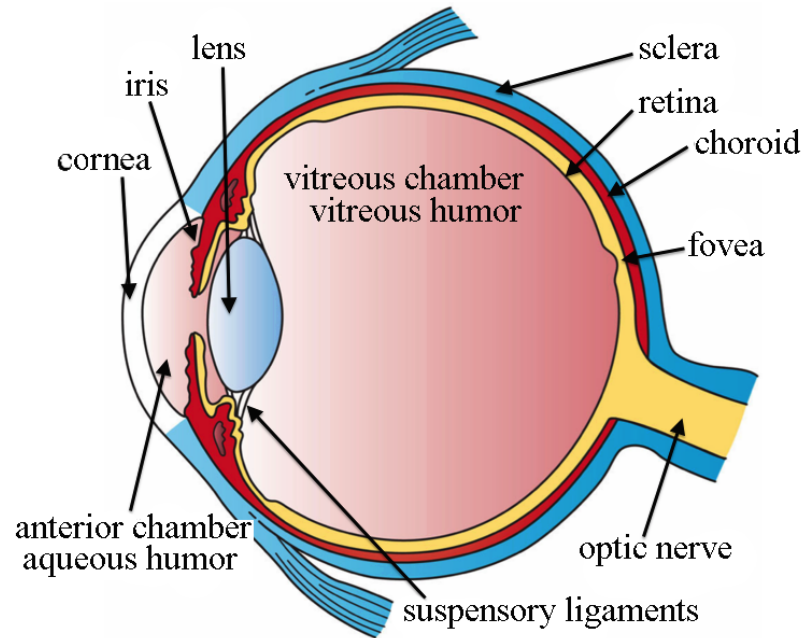
La **luce del sole**, che percepiamo come **bianca**, in realtà è **composta da una serie di raggi di diverso colore**.

Il fisico e matematico inglese **Isaac Newton**, alla fine del Seicento, è riuscito a dimostrarlo con un **esperimento** in laboratorio. Egli scoprì che un **raggio** di luce diretto **su un prisma di cristallo**, dopo averlo attraversato, **si scompone in sette colori**: **Rosso Magenta, Arancio, Giallo, Verde, Blu, Indaco e Violetto**. Essi sono definiti colori dello spettro solare.

Sono gli stessi che osserviamo nell'**arcobaleno**. Questo si forma perché le **particelle di acqua** sospese nell'aria, dopo un temporale, **si comportano proprio come il prisma: riflettono la luce solare scomponendola**

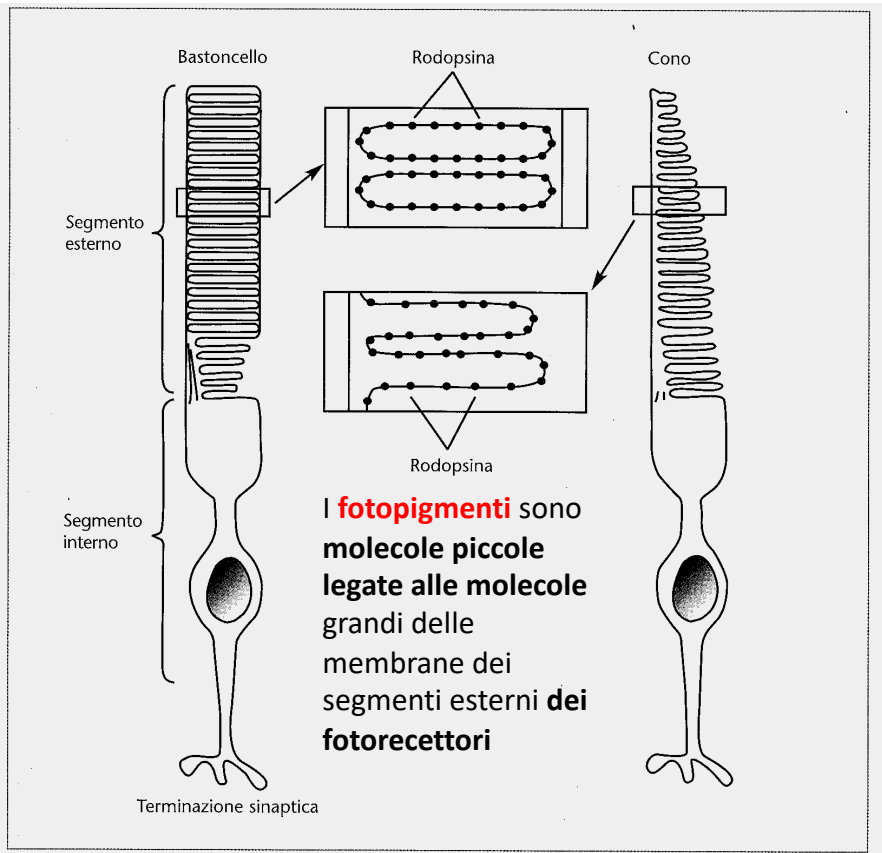


Come percepiamo i diversi colori

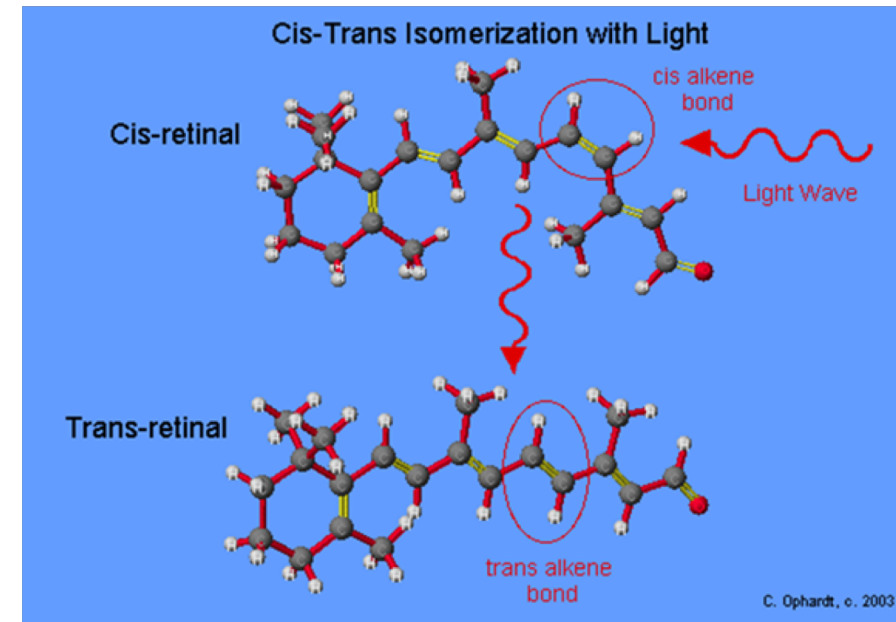
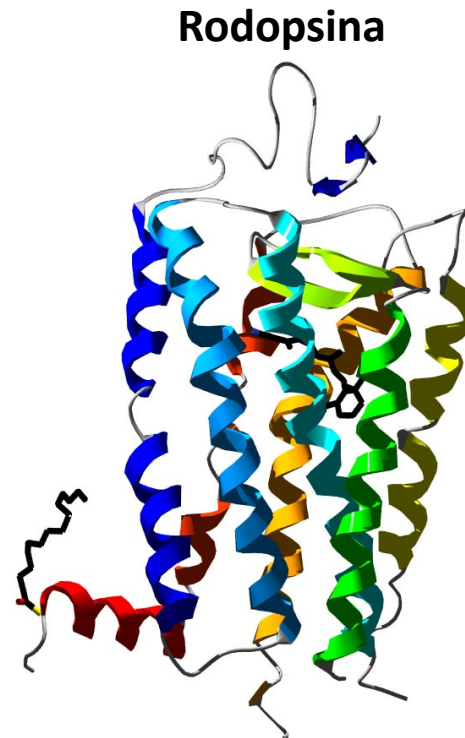


- Nella **prima fase** un gruppo di **fotoni** (stimolo visivo) arriva all'occhio, attraversa cornea, umore acqueo, pupilla, cristallino, umore vitreo e raggiunge i fotorecettori della retina (**bastoncelli e coni**), dai quali viene assorbito. Come risultato dell'assorbimento, i fotorecettori generano (in un processo detto trasduzione) **tre segnali nervosi**, che sono segnali elettrici in modulazione di ampiezza.
- La **seconda fase** avviene ancora a **livello retinico** e consiste nella **elaborazione e compressione dei tre segnali nervosi**, e termina con la **creazione dei segnali oppONENTI**, segnali elettrici in modulazione di frequenza, e la loro trasmissione al cervello lungo il nervo ottico.
- La **terza fase** consiste **nell'interpretazione dei segnali oppONENTI** da parte del **cervello** e nella percezione del colore.

Come percepiamo i diversi colori



- **Fotorecettori:** Cellule nella retina che trasducono l'energia della luce in "energia" neurale
- La luce è trasmessa da **due tipi di fotorecettori:** i coni e i bastoncelli
- **Bastoncelli:** Fotorecettori specializzati per la **visione notturna**
- **Coni:** Fotorecettori specializzati per la **visione diurna, la visione dei dettagli fini e la percezione del colore**



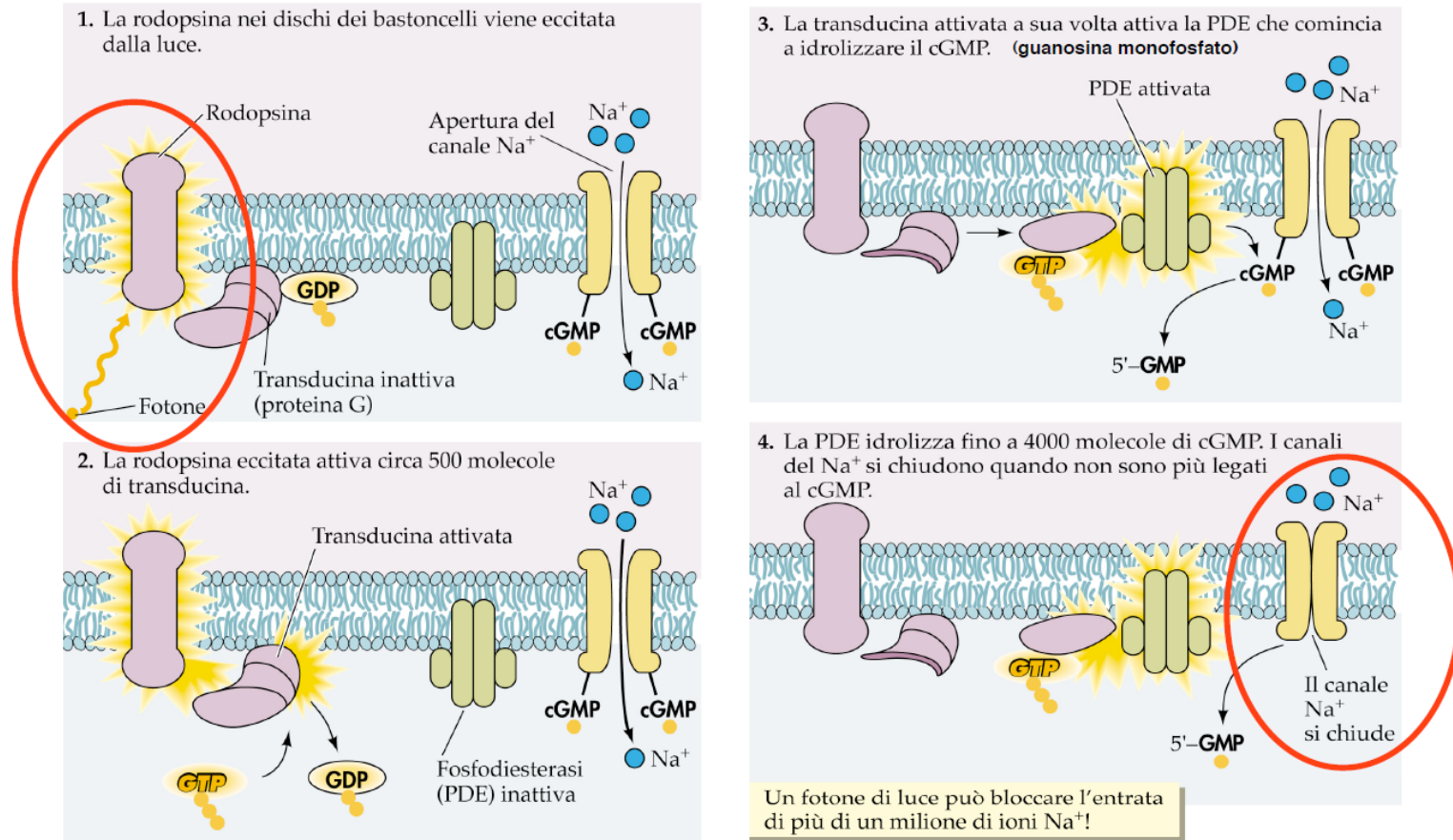
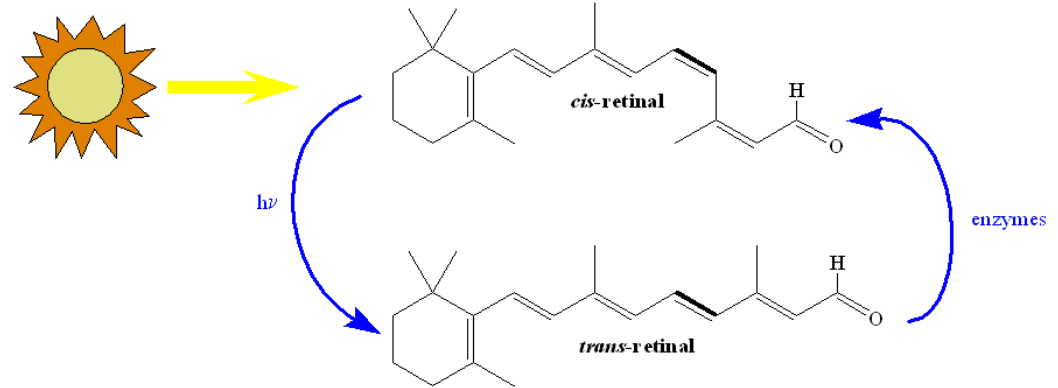
Come percepiamo i diversi colori

Buio:

- retinale in forma **cis** (ripiegata) e legato ad opsina
- => canali Na^+ del segmento esterno aperti
- => influsso passivo di Na^+ nel segmento esterno
- => membrana depolarizzata
- => canali Ca^{2+} voltaggio dipendenti della porzione sinaptica aperti
- => rilascio neurotrasmettitore

Luce:

- Fotoni producono isomerizzazione di retinale da cis a trans** (conformazione diritta)
- => opsina cambia conformazione e
 - a) si stacca da retinale
 - b) opsina attiva la transducina
- => transducina attiva la GMP ciclico- PDE
- => idrolisi di GMP ciclico
- => chiusura canali Na^+
- => iperpolarizzazione
- => diminuzione di rilascio di neurotrasmettitore



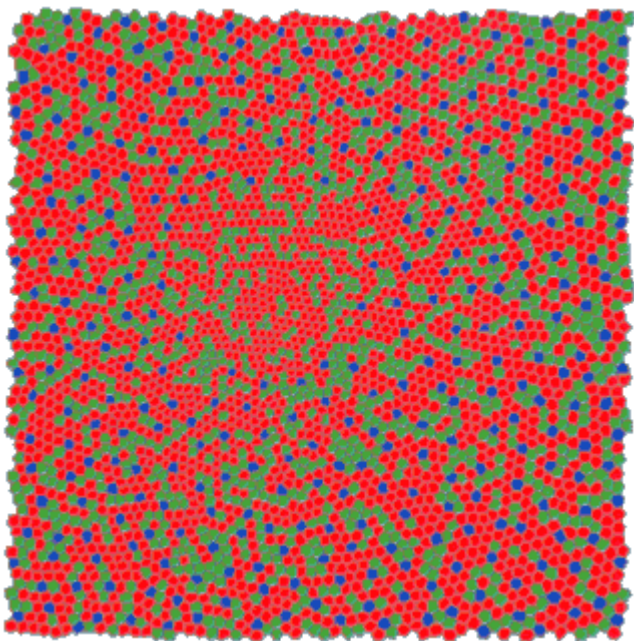
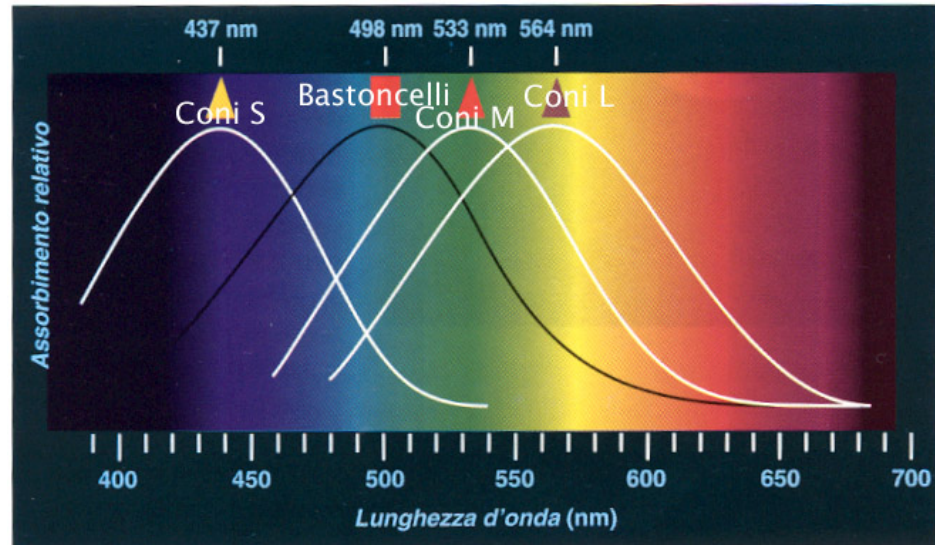
Come percepiamo i diversi colori

Se nella retina fosse presente un solo tipo di fotorecettori, non si avrebbe alcuna sensazione di colore ed il mondo verrebbe visto in bianco e nero.

Nella retina, però, oltre ai bastoncelli, esistono **tre tipi di coni**, contenenti **tre tipi di sostanze fotosensibili**: i **coni S** (S da short, corto) presentano il massimo **assorbimento** alle lunghezze d'onda comprese fra **400 e 500 nm**, **quelli M** (M da medium), sensibili alle **lunghezze d'onda intermedie**, **quelli L** (L da long, lungo), sensibili alle **lunghezze d'onda maggiori**; come si vede dal diagramma, i **bastoncelli** presentano invece il massimo **assorbimento a 498 nm**

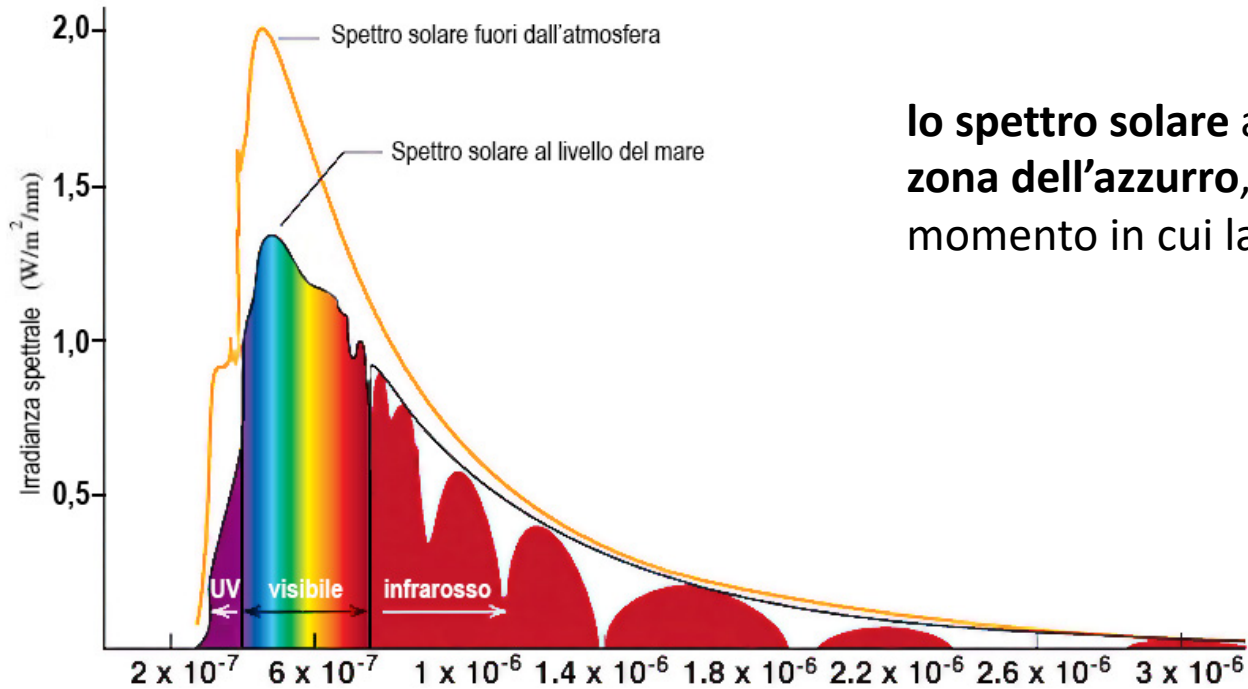
→ coni L, per il rosso, coni M per il verde e coni S per il blu

QUINDI: vediamo rosso quando la radiazione eccita maggiormente i coni con massimo di sensibilità a 560 rispetto a quelli con sensibilità massima a 530, cioè quando il rapporto della eccitazione del primo tipo di coni rispetto all'altro è più marcata. Nella regione dello spettro in cui questi due tipi di coni sono all'incirca ugualmente sensibili, vediamo giallo, dove invece l'eccitazione del secondo tipo di coni (con picco a 530 nm) è maggiore del primo (560 nm) vediamo verde.



Distribuzione coni nell'occhio umano

Come percepiamo i diversi colori



lo spettro solare al di fuori dell'atmosfera ha un **picco nella zona dell'azzurro**, picco che si riduce drasticamente nel momento in cui la luce solare arriva **al livello del mare**.



La "colpa" è della **posizione del Sole** rispetto a noi. **Trovandosi oltre l'orizzonte**, i suoi raggi attraversano un **lungo tratto di atmosfera** e la loro **componente blu viene tolta quasi del tutto, lasciando solo il rosso** a bagnare i nostri occhi. Più il Sole scende, più il rosso si fa acceso.

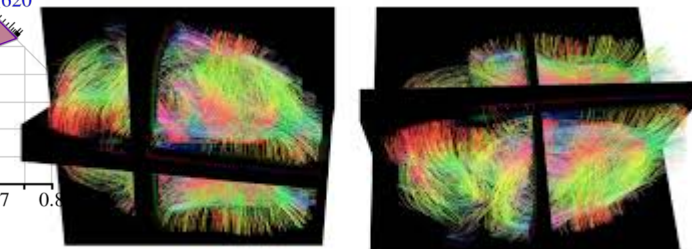
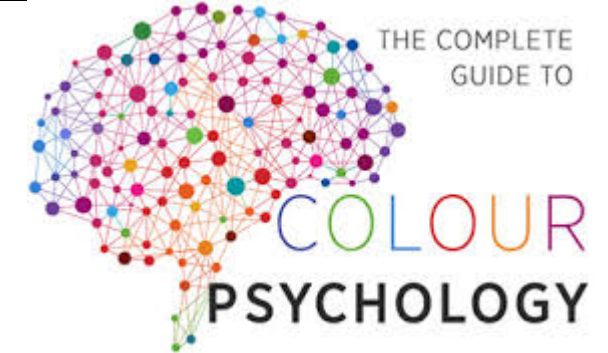
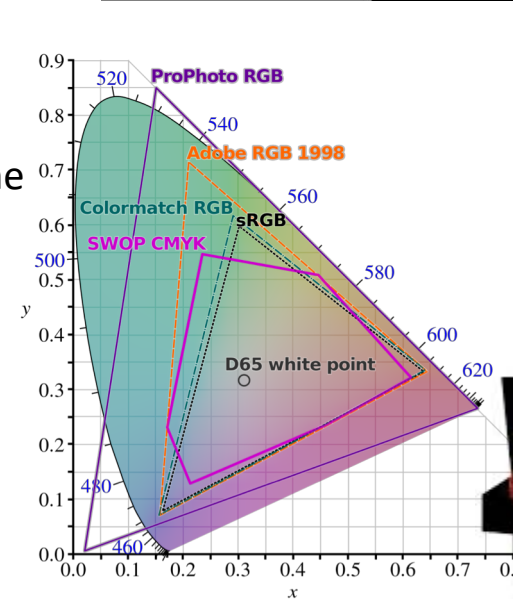
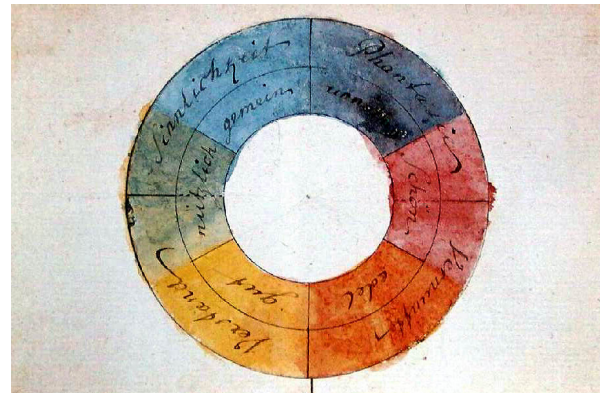


Le molecole dei **gas presenti in atmosfera**, troppo piccole per essere intercettate dai raggi ad alta lunghezza d'onda (rosso e arancione) che le "scavalcano" e continuano tranquilli il percorso verso la Terra, **tendono a interferire con** i raggi a lunghezza d'onda più corta (**azzurro e blu**) riflettendoli in varie direzioni:

Per questo vediamo il cielo blu

Il mondo del colore

- **la fisica**, in particolare l'ottica per tutto ciò che avviene all'esterno del sistema visivo;
- **la chimica**, per lo studio e la sintesi di sostanze colorate e coloranti;
- **la fisiologia**, per quanto riguarda il funzionamento dell'occhio e la generazione, elaborazione, codifica e trasmissione dei segnali nervosi dalla retina al cervello;
- **la psicologia**, per quanto riguarda l'interpretazione dei segnali nervosi e la percezione del colore;
- **la psicologia sperimentale**, per quanto riguarda la questione della percezione e categorizzazione del colore;
- **la neurobiologia**, con gli studi delle aree del cervello preposte.
- **la psicofisica**, che studia la relazione tra lo stimolo e la risposta del sistema visivo (la colorimetria è una parte della psicofisica);
- **la matematica**, necessaria per lo sviluppo di modelli rappresentativi della visione del colore;
- **la filosofia**, in particolare famosi sono i lavori di Johann Wolfgang von Goethe e Ludwig Wittgenstein.



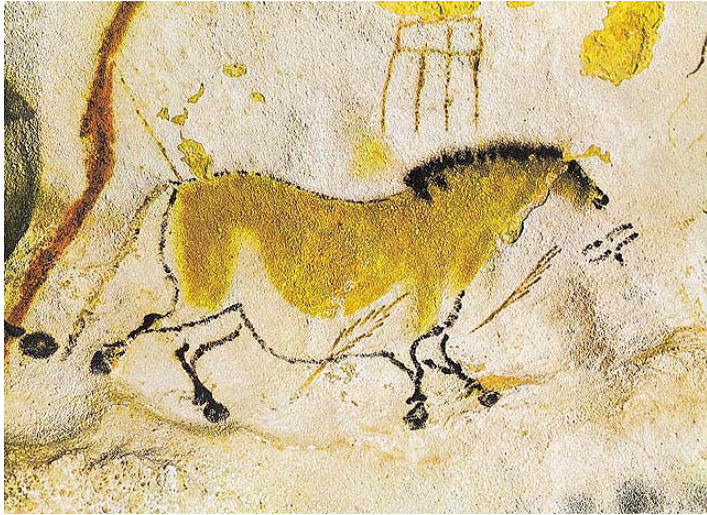


Il colore: L'ARTE

Il colore nell'arte

Arte preistorica (35000-10000 A.C.)

Colori dalla natura: argille, minerali, vegetali



Arte egizia (2500 A.C.)

Colori da macinazione pigmenti terre colorate (uso pennelli)



Arte greca e romana (1000A.C.-500D.C.)

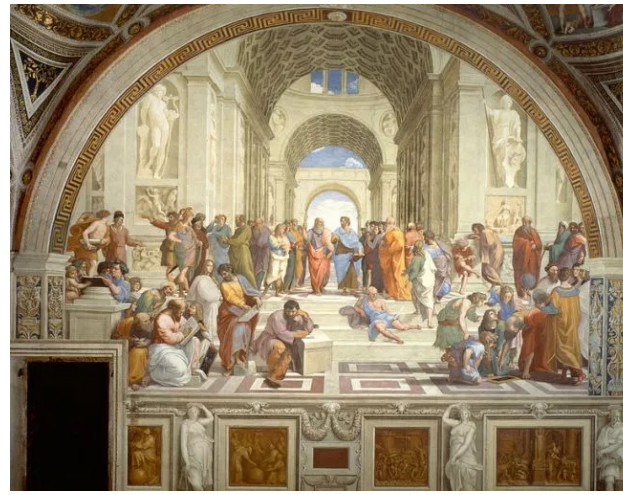
Decorazioni, affreschi su intonaci



Pittura medievale
Tempera su tavola



Pittura rinascimentale
Colori ad olio



Pittura contemporanea
Sviluppo di una miriade di tecniche, uso
di colori naturali e di sintesi

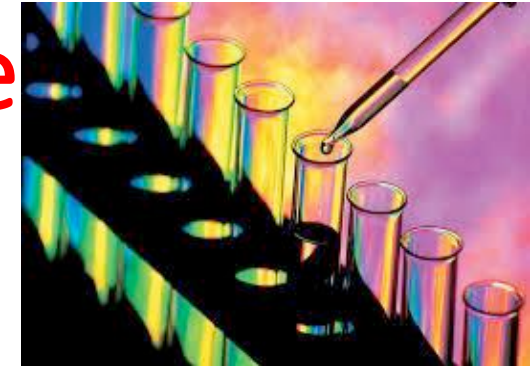




Il colore: l'espressione dell'arte

ARTE E
PITTURA

ALCHIMIA E
CHIMICA



Interconnesse



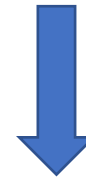
- ❖ immagine...
- ❖ tavolozza dei colori...
- ❖ museo o galleria d'arte...

- ❖ mondo scientifico, tecnologico...
- ❖ industria (plastiche, materiali...)...
- ❖ innovazione...

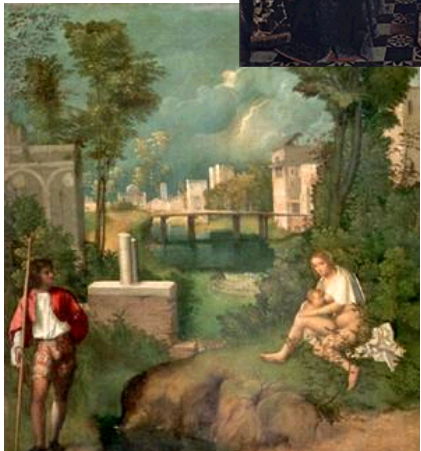


A. Callen (storica d'arte)

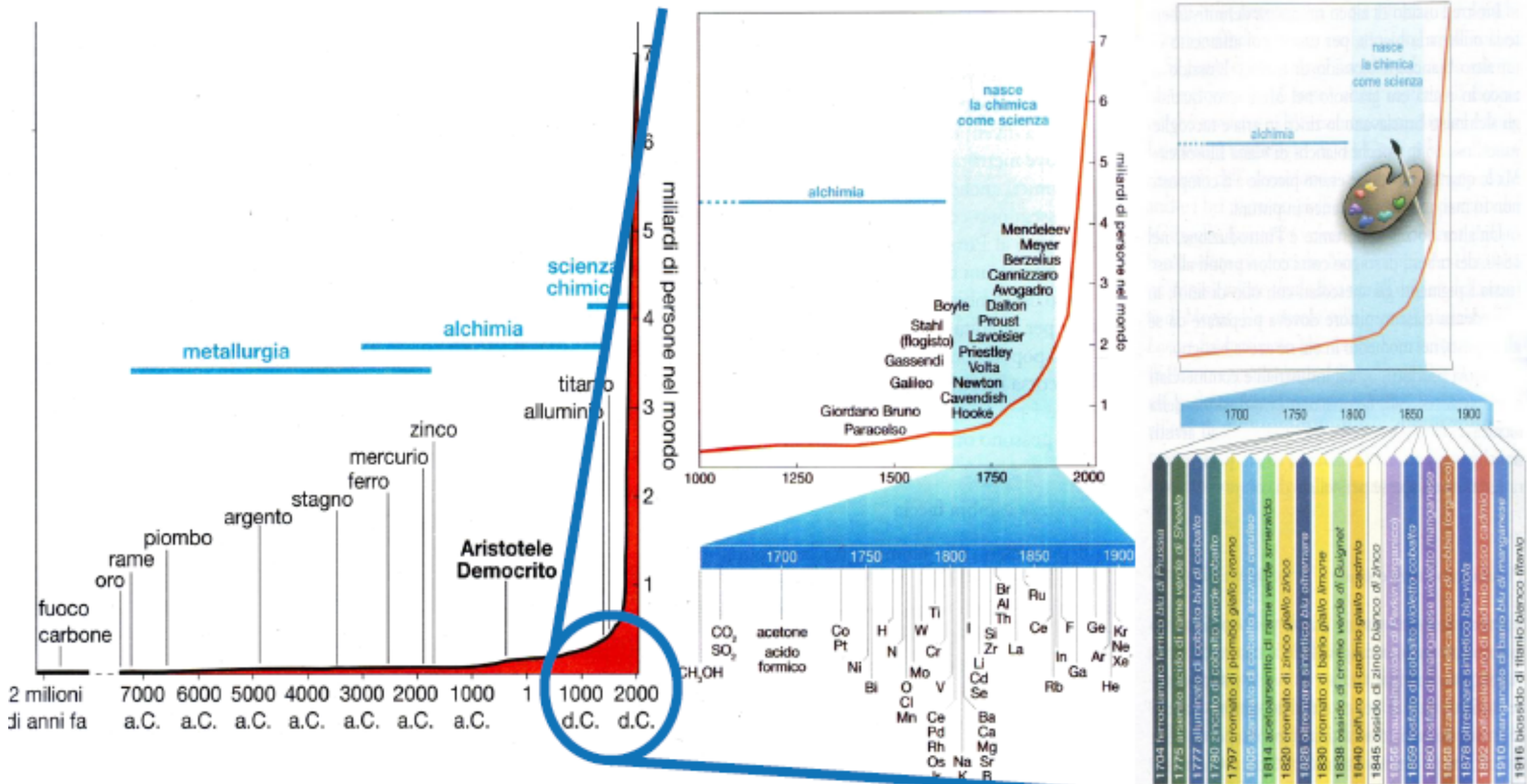
“ogni opera d'arte è determinata in primo luogo e soprattutto dai **materiali a disposizione dell'artista e dalla sua abilità nel manipolarli**”



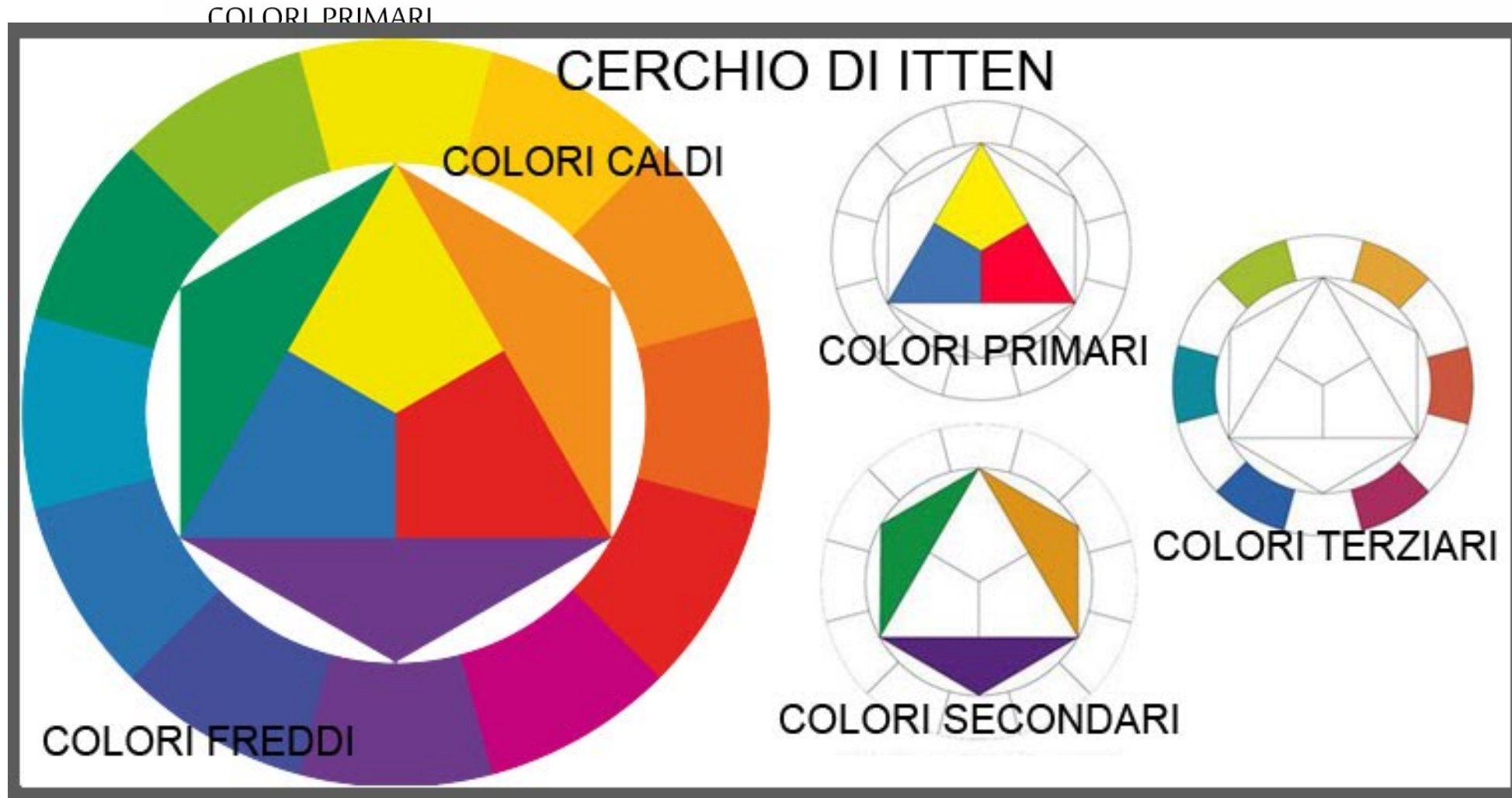
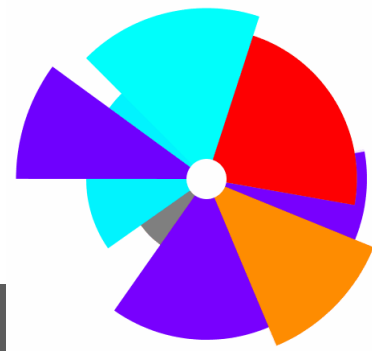
nel corso della storia umana **colori evoluti e diversificati** arricchendo la tavolozza dei pittori con **tonalità diverse e abbondanze cromatiche**



Il colore: lo sviluppo scientifico e dell'arte



L'arte: i colori primari e colori derivati



I colori nell'arte

I pigmenti

- ❖ polveri sottili, colorate, **insolubili** nel mezzo disperdente; **dimensione (mm)**
- ❖ disperso forma una pasta; l'evaporazione del liquido causa la formazione di una pellicola, che garantisce l'aderenza alla superficie del dipinto;
- ❖ quasi tutti di **origine minerale** e **struttura cristallina**; rappresentano la maggior parte dei materiali pittorici in arte;

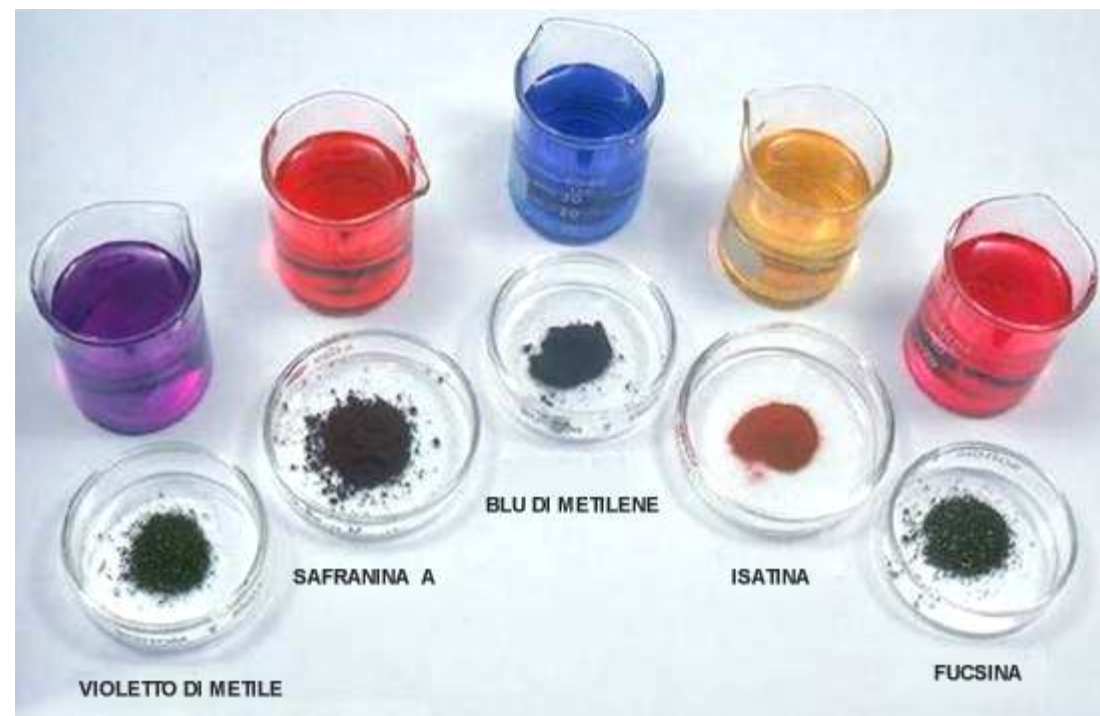
esempio: *cinabro*



I coloranti

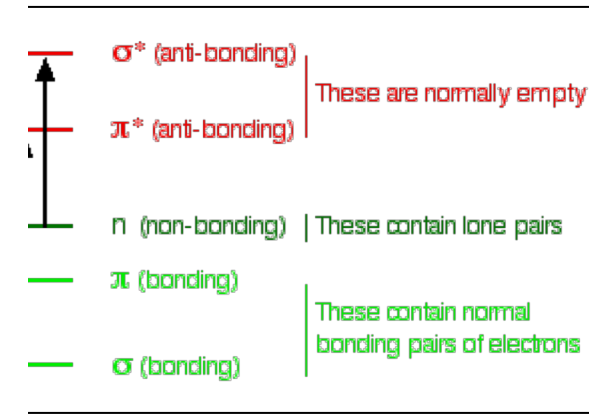
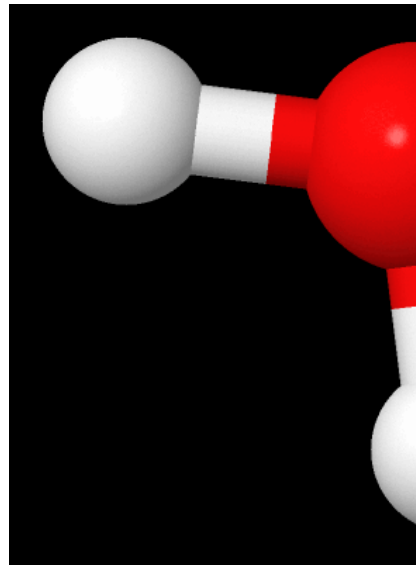
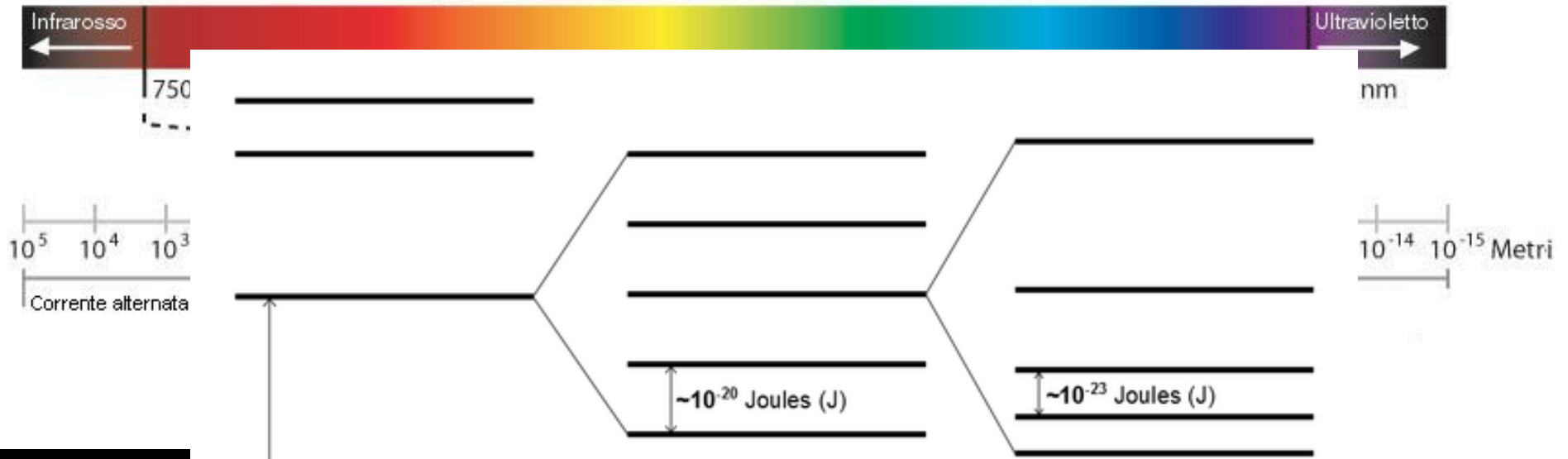
- sono **organici (molecolari)**, **trasparenti, solubili**;
- giocano un ruolo minoritario nei coatings rispetto ai pigmenti insolubili, sebbene abbiano buon potere colorante (**coprente**) e **alta purezza** nel colore;

esempio: *ftalocianine*



Colore: perché assorbimento luce visibile?

Spettro di luce visibile all'occhio umano



Spettroscopia UV-visibile

Spettroscopia IR

I coloranti organici

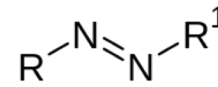
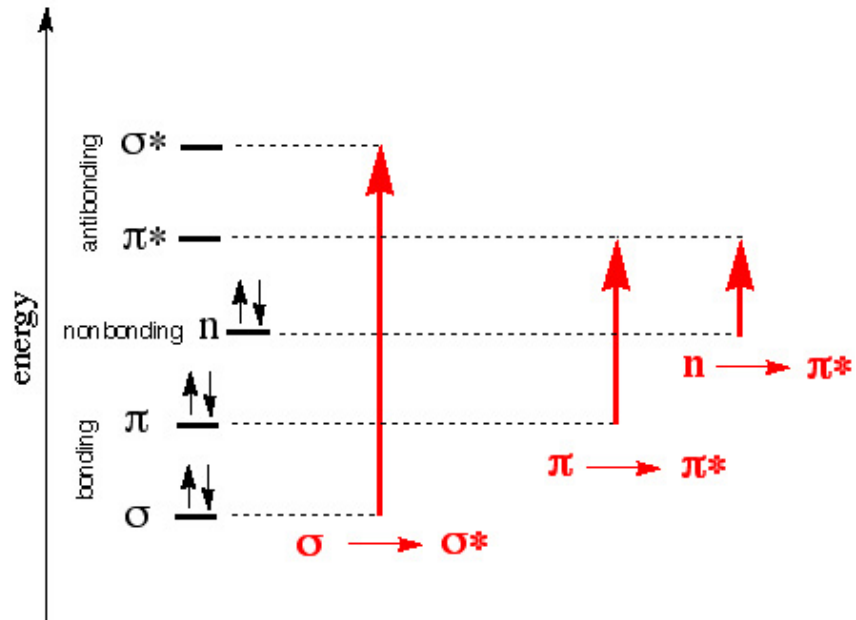
Possibili in **composti organici** la cui configurazione degli orbitali molecolari consente **transizioni elettroniche** dovute all'assorbimento di radiazione **visibile e assorbimento nell'UV non lontano**. In genere, **tutti i gruppi insaturi** possono definirsi cromofori, in particolare: **C≡C, C=C, C=N, C=O, C=S, N=N, N=O**, sistemi polienici, anelli aromatici ecc. Colore brillante e pulito

Le **transizioni responsabili** del carattere cromoforo sono dei seguenti tipi:

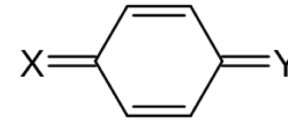
$\pi \rightarrow \pi^*$ tipiche dei composti insaturi

$n \rightarrow \sigma^*$ tipiche della presenza di eteroatomi a

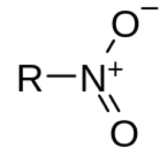
$n \rightarrow \pi^*$ formare radicali



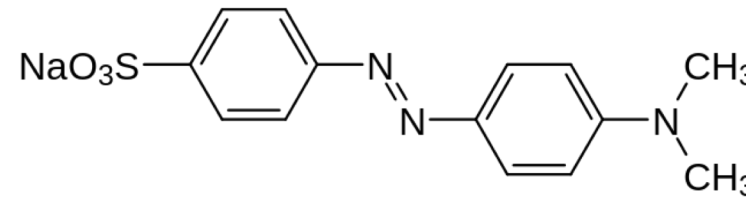
(A1)



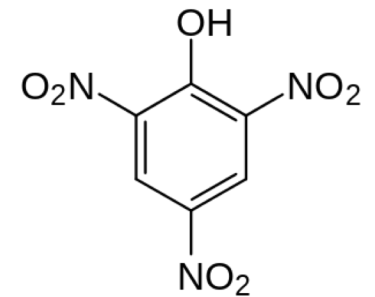
(B)



(C1)



(A2)



(C2)

Dei **particolari gruppi cromofori**, in grado di generare colorazione **fluorescente o fosforescente** in determinate condizioni, **sono chiamati fluorofori**.

I pigmenti inorganici

I **pigmenti inorganici** sono composti naturali minerali o di sintesi contenenti uno o più atomi di metallo (M)

OSSIDI = M_2O , MO , M_2O_3

CARBONATI = MCO_3

SOLFATI = MSO_4

SOLFURI = MS , M_2S_3

CROMATI = $MCrO_4$

SILICATI = $M_n[SiO_4]_x$

Il **colore** dipende principalmente dalla sua struttura chimica che influenza le proprietà di **assorbimento e riflessione della luce**

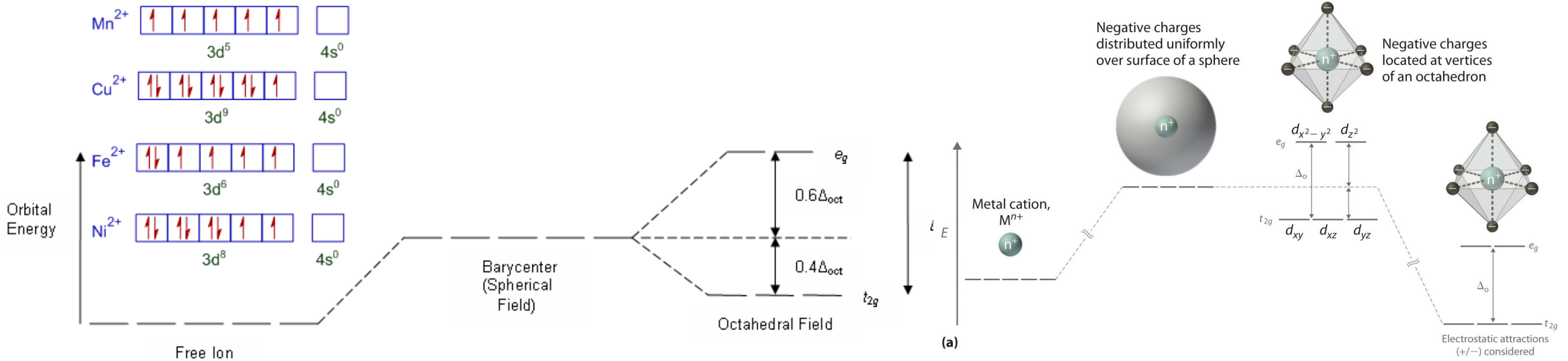
Lanthanoids →	57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.9253	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.9668
Actinoids →	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.03806	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [262]	102 No Nobelium [262]	103 Lr Lawrencium [262]

Post-transition metals	Transition metals	Lanthanide	Alkaline earth metals	Metaloids	Alkali metals	Other nonmetals	Halogens	Actinide	Noble gases	Radioactive element	Synthetic element	H Gas	Hg Liquid	Li Solid
------------------------	-------------------	------------	-----------------------	-----------	---------------	-----------------	----------	----------	-------------	---------------------	-------------------	----------	--------------	-------------

Metalli di transizione: split degli orbitali d

A causa della loro struttura particolare, i **metalli di transizione formano una vasta gamma di ioni e complessi colorati**: i loro colori variano anche fra diversi ioni di uno stesso elemento, per esempio il tetrossido di manganese (MnO_4^- , Mn in stato di ossidazione 7+) è viola, mentre lo ione Mn^{2+} è rosa pallido

Teoria del campo cristallino

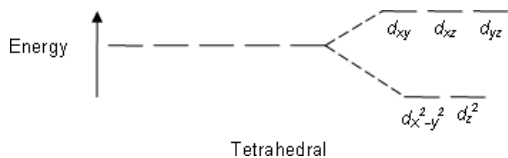
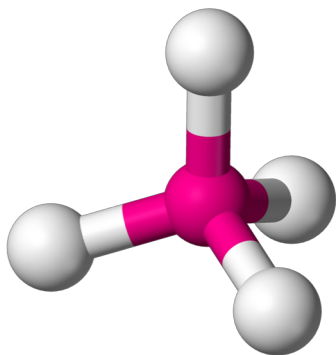
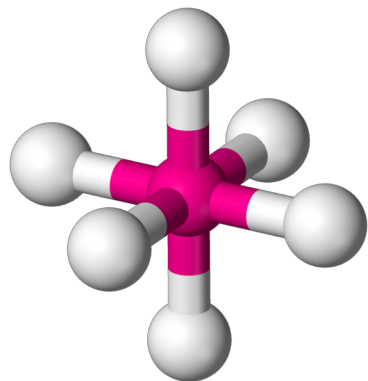


La formazione di complessi può giocare un ruolo nella determinazione del **colore del composto di un metallo di transizione**. Questo per **l'effetto della coordinazione sul sottoguscio d**: gli atomi coordinati deformano gli orbitali d e li dividono in gruppi con energia diversa. La luce che colpisce un atomo in questo stato viene assorbita selettivamente a seconda della sua frequenza, spostando gli elettroni da uno all'altro dei due gruppi di orbitali 3d. **Una spiegazione di questi effetti è formulata nella teoria del campo cristallino.**

Il colore di un complesso dipende da:

- La natura dello ione metallico, per la precisione dal numero di elettroni negli orbitali d.
- Il tipo di coordinazione attorno allo ione (per esempio gli isomeri geometrici possono avere colori diversi).
- La natura degli atomi coordinati che circondano lo ione. Più forte è la coordinazione e maggiore è la differenza energetica fra i gruppi 3d superiori e inferiori.

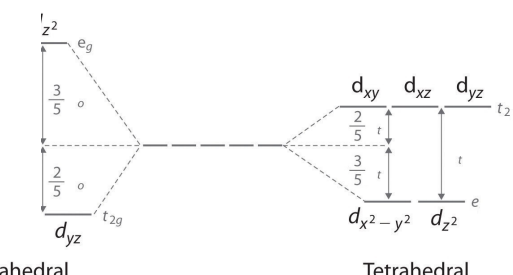
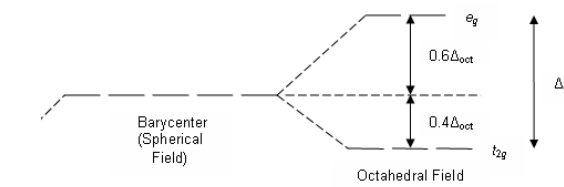
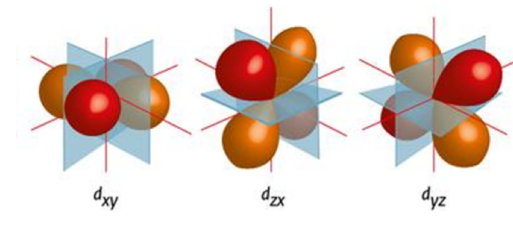
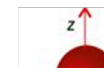
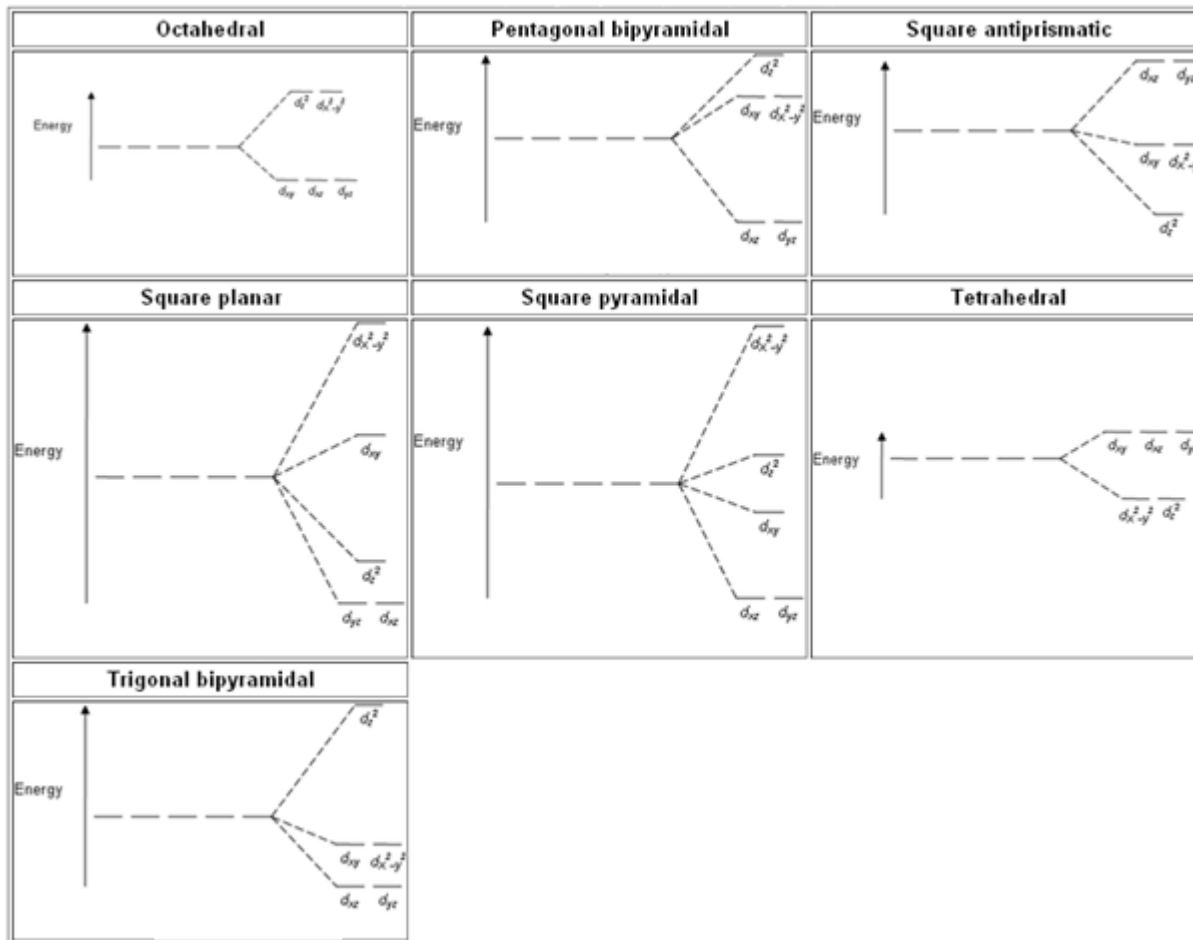
Metalli di transizione: geometria del complesso



ML6
 y^2 , su
 alla
 dall'a
 speri
 loro
 corris

ML4. I
 ai liga
 punta
 dyz e
 punta
 posizi
 esatta
 dell'ottaedro.

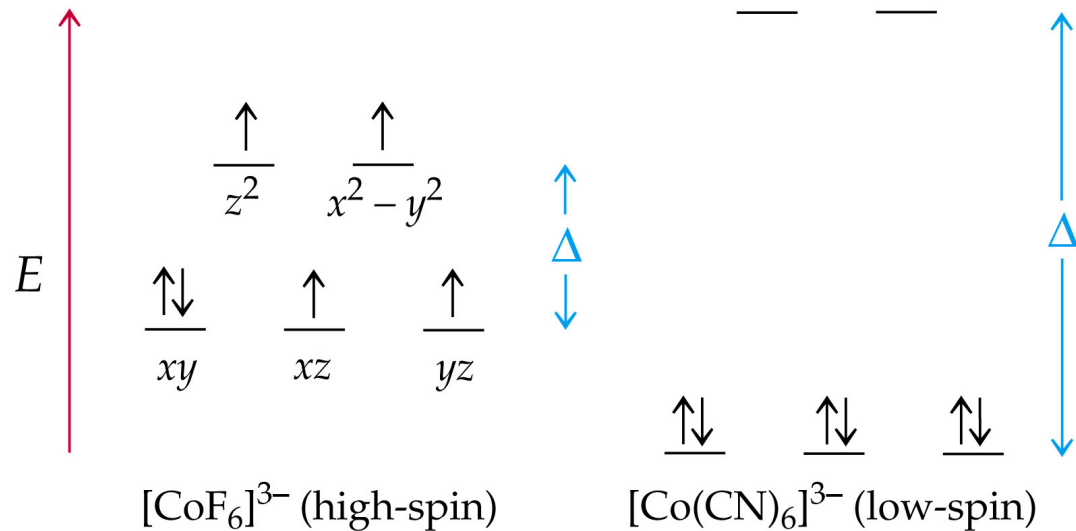
Crystal Field splitting diagrams (pi-acceptor ligands)



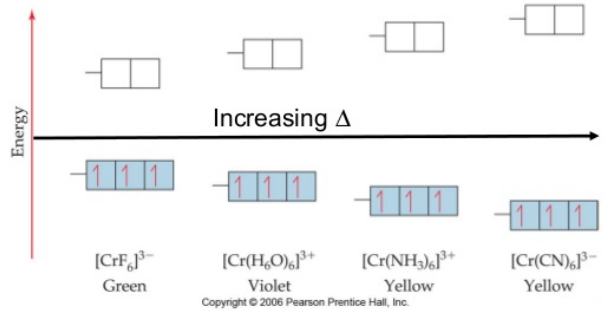
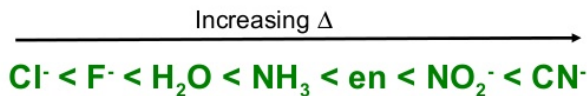
(a) (b)

Metalli di transizione: tipo di sostituente

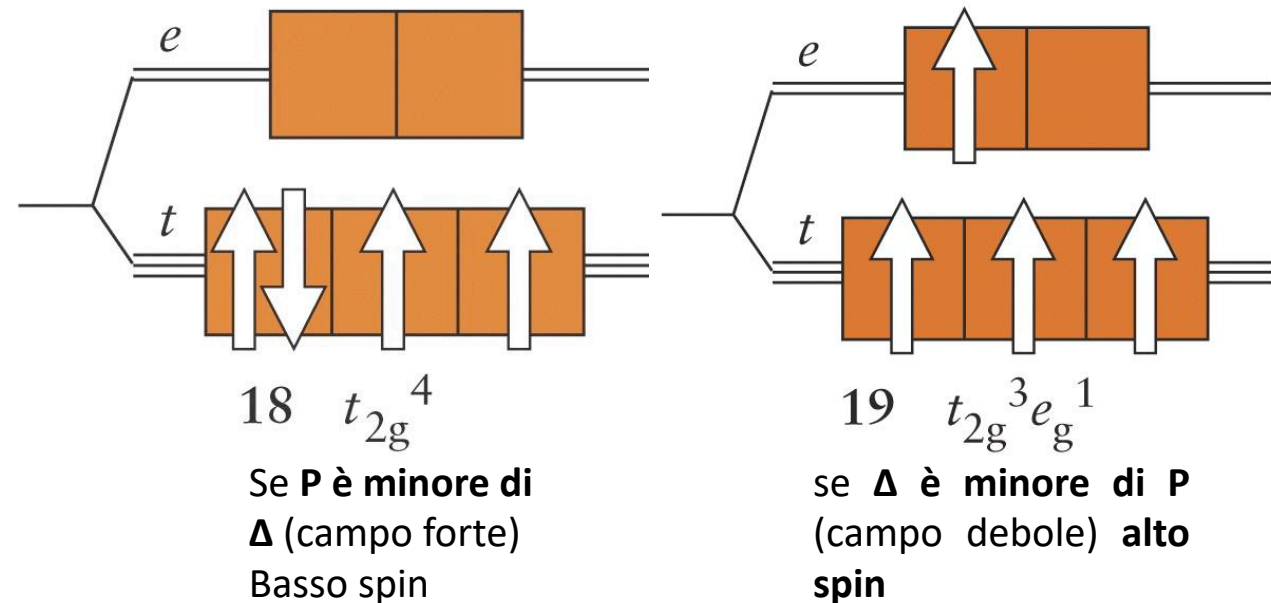
Ligandi differenti provocano una **differente separazione energetica degli orbitali d** all'interno di un campo di definita simmetria. Nel riempire questi nuovi orbitali, sempre in base al principio dell'Aufbau, quando il numero di elettroni è maggiore di tre è possibile sistemare questi ultimi in due modi differenti. Nel fare ciò occorre considerare quantitativamente l'entità della **separazione energetica Δ** e la cosiddetta **energia di accoppiamento di spin (P)**



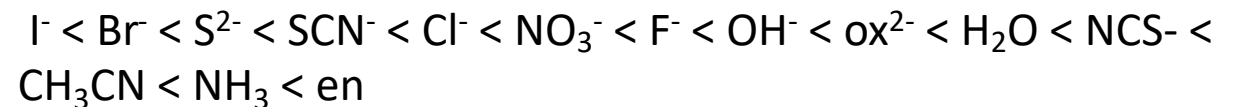
Spectrochemical series (strength of ligand interaction)

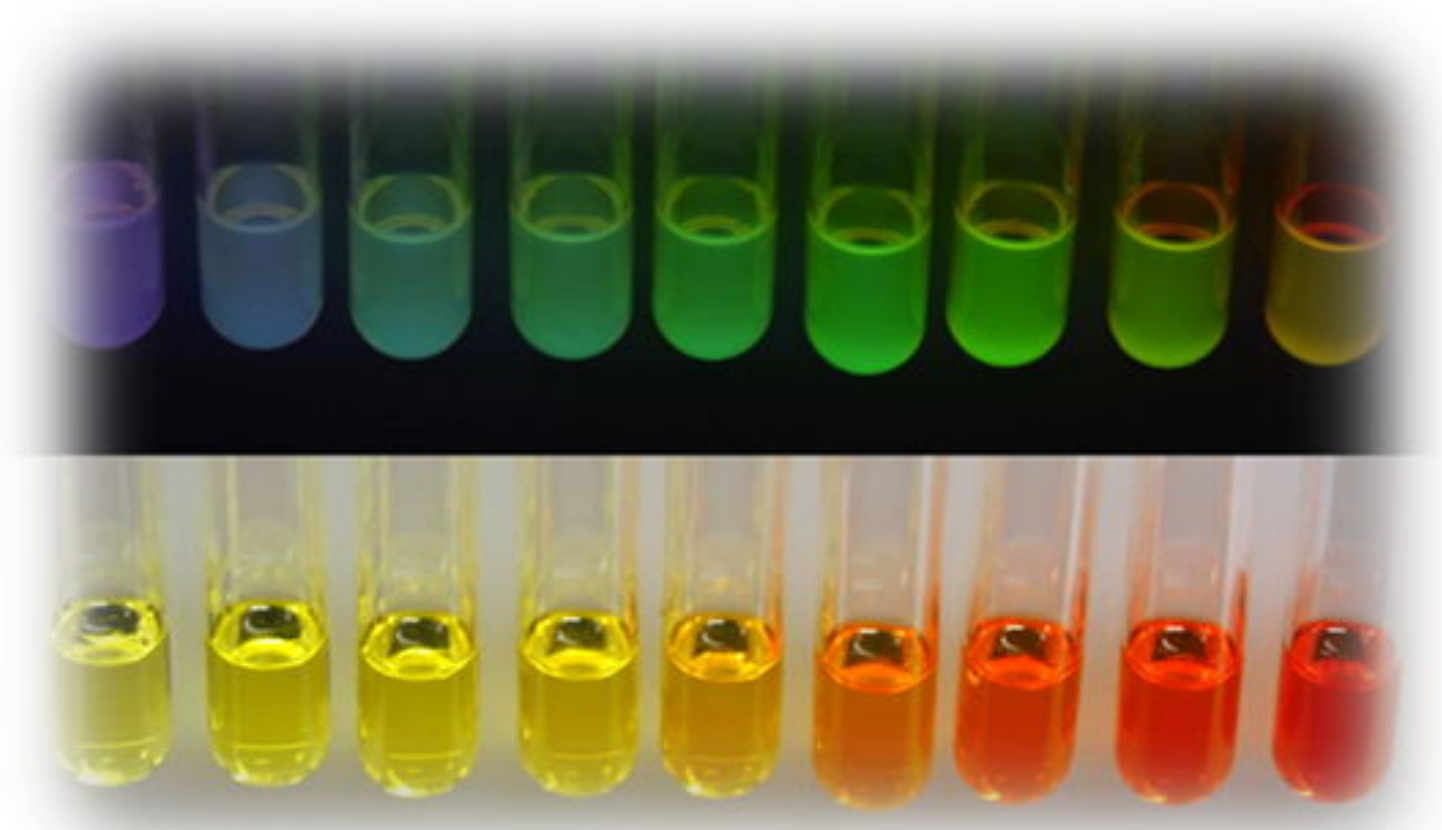


Know low spin versus high spin



Andamento dipende dalla natura del sostituente: elettronegatività e carica





Nanoparticelle e dimensioni: influenza sul colore

Nanoparticelle e dimensioni: influenza sul colore

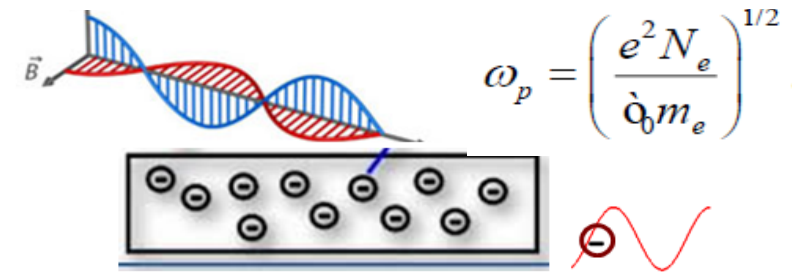
Più raramente il **colore** dipende non dai pigmenti ma dalla **struttura** .

Pattern superficiali alla micro o nanoscala (di dimensioni tipiche comparabili a quelle della radiazione visibile) provocano interferenza tra luce incidente e riflessa causando colori diversi.

E' il principio su cui si basano i **cristalli fotonici**

	Soluzioni	Colloidi	Sospensioni
Dimensioni	< 1nm	1 ÷ 1000 nm	> 1000 nm
Interazione con la luce -	No	si	Si
Effetto Tyndall	Raggio laser invisibile	Raggio laser evidente e nitido	Raggio laser confuso Forte diffusione
Si depositano (gravità)	no	no	si

Il colore nei metalli Risonanza plasmonica



Elettroni di valenza

Forza elastica di richiamo degli **ioni**

Frequenza di plasma (di risonanza del sistema)

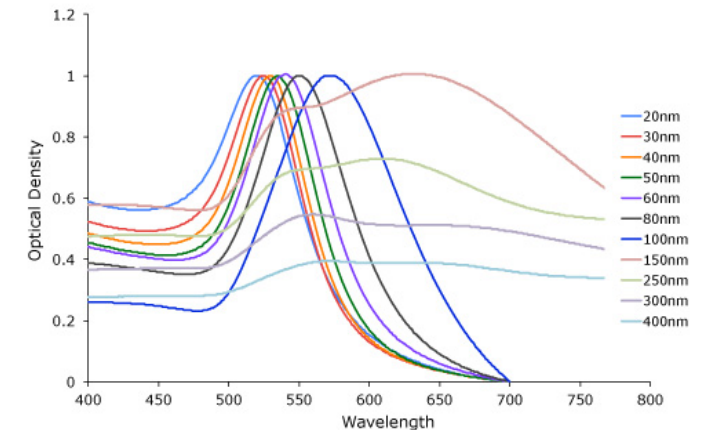
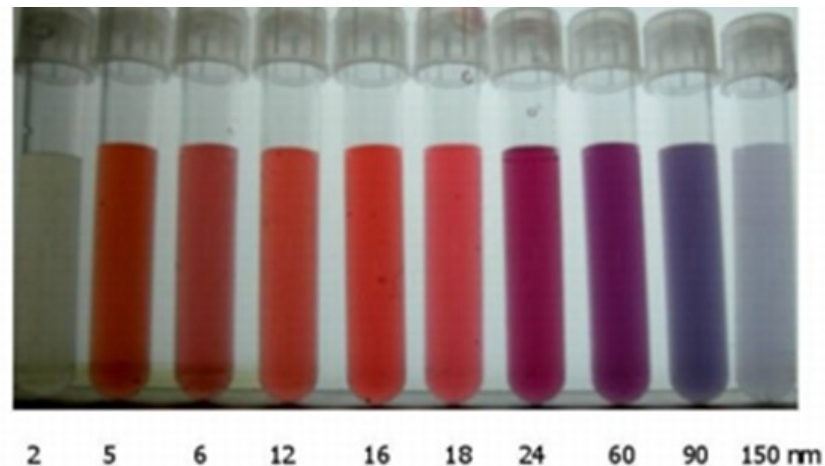
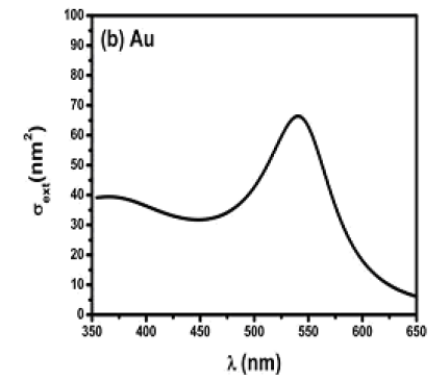
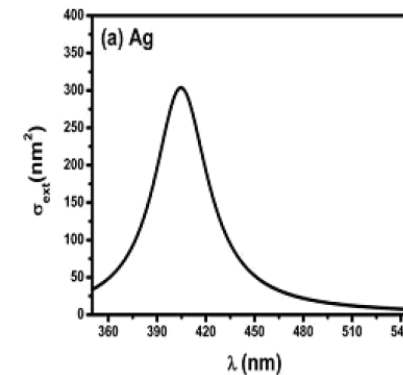
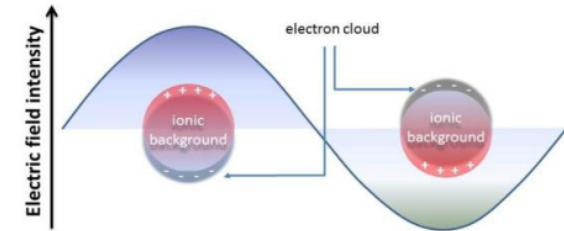
C.E. Applicato uguale frequenza

→ Moto oscillatorio armonico

Nanoparticelle e dimensioni: influenza sul colore

Per le nanoparticelle metalliche i plasmoni dipendono non solo dal **materiale**, ma anche da
a) **dimensioni**; b) **forma**; c) **costante dielettrica** del mezzo in cui sono immerse (grande rapporto superficie/volume) al crescere di ϵ_m , la posizione spettrale del picco di risonanza si sposta verso lunghezze d'onda maggiori (rosso.)

E' proprio questa forte dipendenza che permette di utilizzare le **nanoparticelle come** sensori molecolari con altissima sensibilità: **sensori colorimetrici**.



E ora? Nuovi colori!

28 Società **LA STAMPA**
MARTEDÌ 16 MAGGIO 2017

VITTORIO SARADIN

È stato scoperto un nuovo colore, di un blu così intenso come non si era mai visto prima. Anche i bambini sanno che pasticciando con i colori se ne possono creare all'infinito di nuovi. Ma i colori mescolati non sono pigmenti puri e non possono dunque definirsi colori. Per trovare un nuovo colore puro ci vuole molto tempo, parecchia costanza e a volte anche un po' di fortuna.

Il nuovo blu, oggi riconosciuto finalmente come un nuovo colore, è stato scoperto nel 2009 da uno studente dell'Università dell'Oregon, Andrew Smith, che stava studiando come ottenere una fibra ad alta conducibilità elettrica. Andrew ha preso una manciata di ossidi di ittrio, indio e manganese e li ha messi in un forno a 1200 gradi. La poltiglia che ne è



Lo scopritore

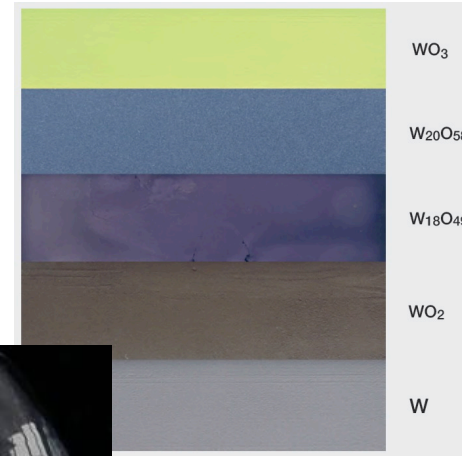
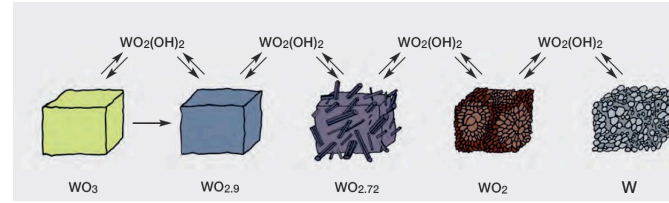
Il nuovo blu è stato scoperto nel 2009 da uno studente dell'Università dell'Oregon, Andrew Smith, che stava studiando una fibra ad alta conducibilità elettrica con ossidi di ittrio, indio e manganese. Il suo professore, Mas Subramanian (foto sopra), ha subito pensato di trovarsi di fronte a una grande scoperta

Blue

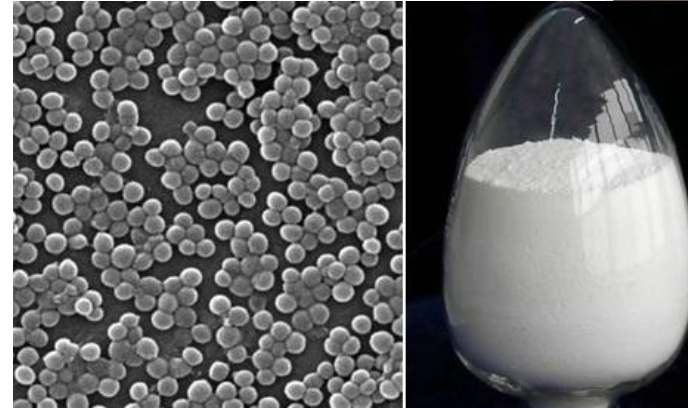
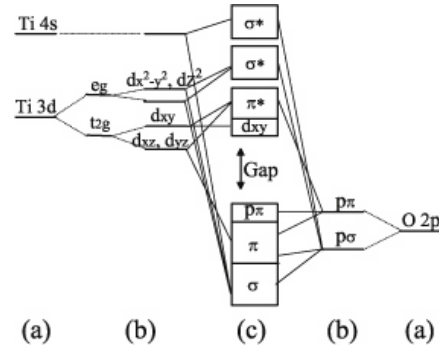
Scoperta una nuova tonalità, YInMn
Ora un concorso per darle un nome

Attività

- Sintesi complessi tungsteno



- Sintesi TiO₂



- Blu di prussia



- Complessi del rame

