

*Mais, beau sire, on ne peut voir que son horizon,
Et raisonner qu'avec ce qu'on a de raison ;*

Victor Hugo
La Légende des siècles, Chapitre XVIII,
L'Italie. – Ratbert, Les conseillers probes et libres.

Remerciements

Je remercie d'abord **Emmanuel**, directeur de thèse sérieux et charismatique qui n'aura pas hésité une seconde à m'appeler à 19h, un soir de ce mémorable 1^{er} confinement, pour me demander tout penaud d'aider sa femme à faire du caramel pour assouvir sa propre envie de bananes au caramel. J'ai d'ailleurs été honteusement tenu responsable de son échec au motif « qu'un doctorant a toujours tort », juste avant de me raccrocher au nez. Ma susceptibilité a tenu bon, mon égo en a pris un coup.

Toujours par monts et par vaux, tu as néanmoins réussi à être un directeur de thèse présent et attentif, surtout aux nombreuses bêtises qui recouvraient mon bureau et aux petites fautes glissées dans mes écrits et présentations. Pour le pauvre étudiant que j'étais, tes conseils et enseignements sont maintenant bien ancrés je pense. Je ne suis officiellement plus « en formation » il semblerait.

Tu m'as donné la chance de mettre un pied dans un petit monde feutré et discret mais si beau et éclatant. Personne d'autre n'aurait eu l'occasion de me demander sérieusement « si je voulais venir à Poil » ! J'ai été ravi de rencontrer cette belle bande de copains invités pour la plupart sur leur capacité à manger et à boire des spécialités du terroir avec joie et bonne humeur pendant deux jours. Ah ! oui certes, il y a la science aussi... mais elle vient souvent après les petites meringues au citron. Que de discussions intéressantes basées sur des jeux de mots et autres blagues à la limite de la bienséance. Ça n'était pas pour me déplaire. Dans un registre différent, c'est une bande de copains plus nombreuse et plus sérieuse qu'il a fallu gérer pendant l'IGC. Sacrée expérience ! Sacré congrès ! Que de plaisir de l'organiser avec toi et Nathalie.

Je ne peux aussi que te remercier d'avoir accepté que je sois ton portefaix pendant un superbe voyage à Tucson. Mon bras se souvient encore du poids de « Ruby & Sapphire, a gemmologist's guide », un petit livre de 733 grandes et épaisses pages illustrées. Une vraie merveille.

Emmanuel. L'irremplaçable Emmanuel. Un scientifique, un gemmologue, un observateur hors pair. Tu n'aurais pu faire que généticien si tu n'avais pas été gemmologue. Tu es le seul à avoir deviné mes faibles mais indéniables origines indiennes dans ce hochement latéral de tête si caractéristique. Merci pour tous ces si bons moments !

Mayté, toi qui t'es définie comme une consultante dans une thèse au sujet décalé, je tiens à te remercier particulièrement. Je dois te remercier d'autant plus que tu as encadré cette thèse non pas par défaut, mais par volonté et détermination. Ton avis, tes commentaires et ton aide ont toujours beaucoup compté pour moi.

Grâce à toi, j'ai pu m'investir dans des méthodes qui m'étaient inconnues : l'XPS, le TEM, la thermodiffraction, ... etc. Grâce à toi, nous sommes allés parcourir l'Europe pour faire d'incroyables analyses synchrotron. Grâce à toi, j'ai même pu aller faire du karaoké à Roscoff. Grâce à toi, j'ai pris des habitudes alimentaires extraordinaires suite au meilleur de tes conseils gastronomiques : « *quand on mange gras, il faut manger double pour garder la symétrie des hanches* »¹. Grâce à toi, je connais les premières notes de la chanson de Montand « à bicyclette » par cœur. Grâce à toi, je ne pourrai plus jamais écouter « il est où le Youki » et « La truite de Schubert » de la même façon. Grâce à toi, je connais maintenant la terrible différence entre les options 'le plus court' et 'le plus rapide' sur un GPS en Italie. Grâce à toi, je sais qu'un laboratoire de recherche est aussi un théâtre où se joue un interminable vaudeville. Grâce à toi, j'ai eu une leçon de résistance et de courage dans un milieu où le vieux machisme miteux et poussiéreux en aurait découragé plus d'une. Grâce à toi et à ta diplomatie, tu as su adoucir certaines situations délicates. Grâce à toi, enfin, j'écoute Dalida avec encore plus de plaisir maintenant que j'ai en tête les paroles que tu as écrites.

Autant de grâces qui font de toi une encadrante à jamais remarquable, impressionnante, joyeuse, joviale, dynamique, blagueuse et touchante. Merci !

¹ Repas de Noël de l'équipe MIOPS, 2019.

J'adresse un grand merci à **Stéphane** pour sa contribution dans cette thèse. Chef d'équipe attaché aux traditions fondatrices de ce laboratoire mais parfois aussi au souffle frais et original de la jeunesse. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec toi qui profites d'une surprenante culture scientifique pour fournir conseils et remarques avisés. J'ai aussi eu grand plaisir à découvrir un chercheur amusant, amusé, attentionné et attentif aux jeunes et moins jeunes de son équipe, tous avec des caractères si différents.

Comment oublier le tiers d'un trio infernal parti sur les routes italiennes ? Je ne pensais pas le faire un jour mais, **Jonathan**, merci pour ce rallye improvisé en plein Trieste. Un souvenir impérissable. Ceci dit, je ne retiendrai pas que ça. C'est grâce à toi que je suis allé si loin dans les analyses XPS et que ces manipes ont pu aboutir à « quelque chose de beau » comme tu le disais si bien. Nos longues discussions devant l'ULTRA à parler de choses et d'autres comme de jeux, de séries, de sport, de livres, de musique, de bons potes, d'anecdotes croustillantes, d'ésotérisme, de géniales inventions ou de choses plus « spéciales » vont me manquer.

Il me paraissait évident de remercier l'un de ceux qui m'a le plus aidé pour certaines synthèses cruciales. Merci **Yann** d'avoir été là pour m'aider à porter régulièrement 20 kg d'acier et de carbure de tungstène. Mes petits bras de doctorant fluet n'auraient jamais pu le faire sans entraîner le déboitement d'une de mes épaules ou la rupture d'une vertèbre. Et promis, la prochaine fois que je fais une thèse, je la fais sur l'albite, ce sera sûrement plus facile.

Merci à **Guy** pour ton accompagnement dans l'acquisition et le retraitement de données délicates. Cet épineux sujet de thèse nous aura donné du fil à retordre mais ton indéfectible soutien a été précieux. Je n'oublierai pas non plus les quelques anecdotes et conseils d'un ancien directeur de laboratoire désireux de faire appliquer une mutualisation « que le monde entier nous envie » maintenant. Une riche idée qui aura également beaucoup facilité mon travail.

Il me faut également remercier un nombre incalculable de collègues qui ont chacun à leur manière participé, aidé, conseillé, commenté ou même encouragé pour que ce travail aboutisse. Merci à toute l'équipe MIOPS. Merci à tous les ingénieurs. Merci aux gars de l'atelier. Merci aux chercheurs. Merci à l'équipe administrative. Merci enfin aux plus jeunes du laboratoire, post-doctorants et doctorants, pour tous ces bons moments !



Liste des minéraux cités

minéral	Composition nominale
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Barite	BaSO_4
Diamant	C
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Hackmanite	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$
Halite	NaCl
Hauÿne	$(\text{Na},\text{K})_3(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})$
Kunzite	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
Lazurite	$\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Marialite	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$
Meionite	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$
Néphéline	NaAlSiO_4
Noséane	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Quartz	SiO_2
Saphir	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Scapolite	$\text{A}_4(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}\text{X}$
Sodalite	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}$
Sylvialite	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$
Tugtupite	$\text{Na}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{Cl}_2$
Zéolite 4A (faujasite)	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$
Zircon	ZrSiO_4

Avant-propos

Me voilà donc face à la tâche ardue de vous présenter trois ans de recherches acharnées sur un sujet aussi passionnant que complexe. “À tes souhaits !” m’ont répondu certaines personnes goguenardes lorsque je leur ai donné l’exact intitulé de ma thèse. J’espère bien tous les moucher grâce à des descriptions, explications et démonstrations imagées et argumentées. Oui, mon travail a consisté à cibler une propriété par minéralomimétisme et cette propriété est bien le photochromisme de la sodalite et de la scapolite ! Autant de mots difficiles à prononcer que je me ferai un plaisir de manipuler sans retenue. Vous verrez, leur explication est simple et derrière des termes à l’apparence saugrenue se cache bien souvent des facilités de langage.

Au travers du minéralomimétisme, c’est la compréhension de l’origine du photochromisme qui est en jeu. Voilà le cœur du sujet de ma thèse : l’analyse de cette propriété optique unique. Pour ce faire, le fil rouge de ce document sera représenté par Chouchou et ses compères que vous aurez l’occasion de découvrir au cours de votre lecture. Ce fameux Chouchou m’aura accompagné du début à la fin de mon travail. Il sera donc l’introduction et la conclusion de ce manuscrit. Je ne voudrais surtout pas que le suspense sur Chouchou soit source d’incompréhension et il me tient à cœur de vous raconter une anecdote qui résume assez bien ce qu’est Chouchou pour moi et mes collègues.

Evidemment, même sans connaître encore la teneur exacte de ce texte, le principal intéressé de cette anecdote s’est déjà senti visé au travers d’un simple : “je vais encore me faire charrier ...?”². Il a sûrement raison. Ainsi donc, notre estimé chef d’équipe se donne un jour pour objectif de faire une démonstration des travaux les plus brûlants de notre équipe à des industriels en visite au laboratoire. Dans son dévouement sans limite, il pense présenter une propriété exceptionnelle sur laquelle travaille, ô hasard, l’un des étudiants de l’équipe. Cet étudiant a d’ailleurs, ô merveille, avec lui une boîte contenant une ribambelle de jolis exemples, tous capables de montrer avec splendeur cette curieuse propriété aux visiteurs. Seulement voilà, notre chef d’équipe n’a pas besoin de toute cette ribambelle. Il n’en a besoin que d’un seul. Le seul et unique petit exemple qui en vaille la peine. Le seul qui ait capté son attention grâce à ses capacités incroyables. Son chouchou. C’est donc au hasard d’une visite d’industriels que ce chef d’équipe accourt dans le bureau de cet étudiant et lui demande tout de go : “Tu peux me filer Chouchou s’il te plaît ?!”. Imaginez la surprise de cet étudiant nouvellement arrivé. Imaginez ma surprise.

Chouchou a été par la suite un sujet de fous rires sans cesse renouvelés tout au long de nos échanges scientifiques. Ecrire l’histoire de mon travail ne pouvait donc se faire sans parler des douces moqueries concentrées autour de cet échantillon nommé Chouchou.

J’ai essayé de faire en sorte que ce manuscrit ne soit pas seulement une présentation des résultats de ma thèse mais un recueil sur l’histoire des résultats de ma thèse. La prose utilisée pourra donc, à certains moments, déplaire à quelques esprits rigoristes et à l’indéfectible sérieux pour qui la science n’a le droit ni à l’humour, ni à la personnalisation. Ce n’est pas comme cela que je conçois la meilleure façon de partager la science, au moins pour un manuscrit de thèse. J’espère pouvoir faire transparaître ainsi le plaisir que j’ai eu à travailler sur ce sujet, les franches parties de rigolades mais aussi les nombreux déboires qu’il a su me procurer avec tous les intervenants qui y ont pris part. C’est aussi cela que je veux partager et cela n’entache en rien ni la véracité, ni la précision des informations qui seront données. On ne saurait faire de la science sans faire de l’humain.

Enfin, je ne peux m’empêcher de penser que cette façon d’écrire quelque peu inattendue est héritée ou au moins plébiscitée par mon directeur de thèse. Pendant ces trois ans, ses jeux de mots et ses blagues parfois douteuses ou d’un goût discutable auront peut-être fini par déteindre sur moi. Je vous laisse maintenant en juger et vous souhaite une agréable lecture.

² Communication personnelle avec Emmanuel Fritsch, avril 2020.

Sommaire

Introduction générale.....	10
Chapitre I : Introduction et état de l'art.....	12
I. Cibler une propriété par minéralomimétisme	12
I.1. Le Minéralomimétisme	12
I.1.1. <i>Chouchou, le point de départ</i>	12
I.1.2. <i>Minéralomimétisme et biomimétisme au quotidien</i>	13
I.1.3. <i>Définitions</i>	14
I.2. Propriétés optiques ciblées.....	15
I.2.1. <i>Les X-chromes</i>	15
I.2.2. <i>Minéralomimétisme et X-chromisme</i>	17
II. Le photochromisme.....	17
II.1. Terminologie	17
II.1.1. <i>Historique du mot et autres termes</i>	17
II.1.2. <i>Définition du photochromisme</i>	18
II.2. Applications.....	20
II.2.1. <i>Les avantages des minéraux photochromes</i>	20
II.2.2. <i>Applications technologiques</i>	21
II.3. Exemples de gemmes photochromes	22
III. La sodalite et sa variété photochrome hackmanite	24
III.1. Historique, minéralogie et gemmologie de la sodalite naturelle.....	24
III.1.1. <i>Découverte de la sodalite</i>	24
III.1.2. <i>Trois définitions du mot « sodalite »</i>	25
III.1.3. <i>L'espèce minérale sodalite dans la nature</i>	26
III.2. Propriétés physico-chimiques.....	27
III.2.1. <i>Résolution de la structure sodalite</i>	27
III.2.2. <i>Remplissage de la β-cage et taille de maille</i>	28
III.2.3. <i>Origine de la couleur dans la sodalite</i>	29
III.2.4. <i>Luminescence de la sodalite</i>	30
III.2.5. <i>Le photochromisme dans la sodalite variété hackmanite</i>	31
III.3. Synthèses d'hackmanite : les pionniers et leurs idées	32
III.3.1. <i>Les débuts de la synthèse d'hackmanite</i>	32
III.3.2. <i>Nécessité du soufre pour le photochromisme ?</i>	33
III.3.3. <i>Classification des synthèses d'hackmanite</i>	34
III.4. Origine et mécanisme du photochromisme : un débat sulfureux.....	36
III.4.1. <i>Les hypothèses et le modèle pour le photochromisme</i>	36
III.4.2. <i>Justifications théoriques et expérimentales du modèle soufré</i>	38
IV. La scapolite photochrome.....	41
IV.1. Historique, minéralogie et gemmologie de la scapolite naturelle.....	42
IV.1.1. <i>Découverte de la scapolite</i>	42
IV.1.2. <i>La scapolite naturelle</i>	42
IV.2. Propriétés physico-chimiques.....	43
IV.2.1. <i>Résolution de la structure scapolite</i>	43
IV.2.2. <i>La solution solide de la famille scapolite</i>	44
IV.2.3. <i>Propriétés optiques de la scapolite</i>	46
IV.2.4. <i>Photochromisme de la scapolite marialite</i>	47
IV.3. Synthèses de scapolites	48
Conclusion du chapitre I.....	49

Chapitre II : Matériaux et méthodes..... 50

I. Matériaux et leur synthèse	51
I.1. Echantillons naturels	51
<i>I.1.1. Les sodalites et hackmanites naturelles</i>	51
<i>I.1.2. Les scapolites naturelles</i>	54
I.2. Synthèses de sodalites	57
<i>I.2.1. Synthèse d'hackmanites</i>	57
<i>I.2.2. Synthèse de sodalites bleues</i>	57
I.3. Synthèses de scapolite marialite	58
II. Méthodes analytiques.....	62
II.1. Caractérisations chimiques	62
<i>II.1.1. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)</i>	62
<i>II.1.2. Spectrométrie de masse (ICPMS-LA)</i>	63
<i>II.1.3. Mesures de masses volumiques</i>	65
II.2. Caractérisations structurales	65
<i>II.2.1. Diffraction de Rayons-X</i>	65
<i>II.2.2. Bases de données et affinements</i>	66
II.3. Spectroscopies d'absorption UV-visible, vibrationnelles et d'émission	68
<i>II.3.1. Absorption UV-visible</i>	68
<i>II.3.2. Spectroscopie infrarouge</i>	69
<i>II.3.3. Spectroscopie Raman</i>	70
<i>II.3.4. Photoluminescence</i>	71
II.4. XPS, XANES et EXAFS (spectroscopies impliquant les rayons-X)	73
<i>II.4.1. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)</i>	73
<i>II.4.1.1. Appareillage</i>	73
<i>II.4.1.2. Conditions de mesure</i>	74
<i>II.4.1.3. Préparation des échantillons pour l'XPS.</i>	75
<i>II.4.1.4. Conditions exceptionnelles</i>	75
<i>II.4.2. XANES & EXAFS</i>	78
<i>II.4.2.1. Appareillage</i>	78
<i>II.4.2.2. Préparation des échantillons</i>	79
<i>II.4.2.3. Conditions exceptionnelles</i>	79
<i>II.4.2.4. Retraitement des données</i>	81
Prélude aux résultats : Influence du COVID sur ce travail	82

Chapitre III : Le photochromisme de l'hackmanite : rôle du soufre et propriétés optiques 83

Introduction.....	83
I. L'hackmanite et la sodalite naturelles comme modèle pour le minéralomimétisme	84
I.1. Spectroscopie d'absorption : couleurs et photochromisme	84
<i>I.1.1- Couleur des hackmanites naturelles dans leur état stable</i>	85
<i>I.1.2. Couleur des hackmanites naturelles dans leur état photogénéré</i>	86
<i>I.1.3. Cinétiques de coloration des hackmanites naturelles</i>	90
<i>I.1.4. Cinétiques de décoloration des hackmanites naturelles</i>	94
I.2. Physicochimie des échantillons naturels.....	95
<i>I.2.1. Spectres Raman des hackmanites</i>	95
<i>I.2.2. Analyse chimique des échantillons naturels</i>	97
Conclusion sur les hackmanites naturelles.....	100
II. Passage au synthétique : chimie et structure contrôlée ?	100
II.1. Analyses structurales des hackmanites synthétiques	100
II.2. Variation des quantités de soufre : pureté chimique et structurale	103
II.3. Chimie et caractéristiques optiques du synthétique	107

II.3.1. Généralités sur le photochromisme d'une hackmanite synthétique	107
II.3.2. Evolution des caractéristiques du photochromisme avec la concentration en soufre ..	109
II.3.3. Changement de l'halogène dans la synthèse d'hackmanite	111
III. Luminescences : indicatrices d'espèces sulfurées ?	113
III.1. Luminescence orange	113
III.1.1. Luminescence orange des hackmanites et sodalites : généralités	113
III.1.2. Etude de la structure vibronique	116
III.1.3. Luminescence orange et photochromisme	120
III.2. Luminescence bleue et luminescence persistante bleue	121
III.3. Luminescence rouge	124
Résumé sur les luminescences orange, bleue et rouge	127
Encart sur la sodalite bleue synthétique	128
IV. Analyses XPS du soufre, le cas de l'hackmanite	132
IV.1. Ligne de base et références	133
IV.2. Chimie et homogénéité de surface	137
IV.3. Décomposition des spectres	139
IV.4. Dégradation pendant l'analyse	141
IV.5. Méthodes pour maintenir l'état stable pendant une analyse XPS	144
IV.5.1. Chauffage	144
IV.5.2. Illumination laser	145
IV.6. Analyses XPS de sodalites sulfurées	149
IV.5.1. Spectre XPS d'une sodalite synthétique bleue	150
IV.5.2. Investigations XPS d'une sodalite présentant une luminescence rouge	151
Progrès en XPS pour l'analyse de soufre dans la sodalite et l'hackmanite	152
V. Analyses XANES et EXAFS du soufre	154
V.1. Références et décomposition	154
V.2. Dégradation sous faisceau synchrotron	156
V.3. Evolution des spectres XANES du soufre : photochromisme ?	157
V.4. Analyse des spectres EXAFS	158
Conclusion	159

Chapitre IV : Propriétés optiques de scapolites naturelles et synthétiques161

Introduction	161
I. Etude des scapolites naturelles	162
I.1. Couleur et photochromisme de la scapolite	162
I.1.1. Couleur des scapolites dans leur état stable	162
I.1.2. Couleur des scapolites dans leur état excité	164
I.1.3. Cinétiques de coloration des scapolites photochromes	168
I.1.4. Cinétiques de décoloration des scapolites photochromes	172
I.2. Physicochimie des échantillons naturels	173
I.2.1. Analyses chimiques	174
I.2.2. Combinaison de structure et de chimie : la masse volumique	176
I.2.3. Analyses structurales par DRX et spectroscopie Raman	178
I.2.4. Premiers indices pour un mécanisme de photochromisme	181
II. Synthèses de scapolite marialite	186
II.1. Conditions et rendement de synthèse	186
II.2. Dopages au soufre de synthèses de marialite	190
III. Caractérisation de scapolite marialite dopée au soufre	193
III.1. Luminescence orange de la scapolite	193
III.1.1. Centre émetteur de luminescence orange, fin des suppositions et des analogies.	193
III.1.2. Influence du degré d'oxydation des précurseurs de soufre	202
III.2. Cas particulier d'une scapolite synthétique à inclusions de sodalite	206

Conclusion	209
Conclusions générales	210
Références bibliographiques.....	214
Annexe 1 : Rapport d'analyses – hackmanite synthétique M023	225
Annexe 2 : Rapport d'analyses – hackmanite synthétique M036	227
Annexe 3 : Rapport d'analyses – hackmanite synthétique M111	229
Annexe 4 : Rapport d'analyses – sodalite synthétique M091.....	230
Annexe 5 : Rapport d'analyses – sodalite synthétique M093.....	232
Annexe 6 : Complément sur le retraitement des spectres EXAFS de l'hackmanite M023	233
Annexe 7 : Complément sur les synthèses de marialites et post-traitements.....	238
Annexe 8 : Complément sur l'affinement sur monocristal de marialite synthétique M098	241
Annexe 9 : Article 1	242
Annexe 10 : Article 2	248

Introduction générale

Après deux siècles d'industrialisation et de découvertes majeures, la communauté scientifique commence à bifurquer vers une prise de conscience écologique nécessaire. Une certaine idée que l'humain aurait outrepassé les règles de son habitat fragile s'est établie. Dans ce courant de pensée, une partie de cette communauté s'est tournée vers notre milieu naturel pour dénicher des caractéristiques et propriétés intéressantes pour des applications anthropiques qui respecteraient mieux notre environnement. De cette observation, de cette inspiration de la nature est né le biomimétisme. Copier le naturel ajouterait donc cette notion de respect de la nature qui manquait auparavant. Aujourd'hui le remplacement de technologies obsolètes ou polluantes doit s'adapter aux normes écologiques de plus en plus strictes. Le nombre de modèles dénichés dans la nature ne doit donc plus seulement se limiter aux modèles du vivant. Ces modèles sont aussi à chercher dans le vaste monde minéral.

Certains s'y essaient depuis plus de deux siècles. L'observation des minéraux, gemmes, pierres précieuses et autres splendeurs naturelles ont conduit à la découverte de propriétés surprenantes. Elles sont pour certaines discrètement déjà utilisées dans notre quotidien. Certaines autres ont fait l'objet de recherches poussées avant de trouver une application. D'autres encore manquent de quelques preuves expérimentales nécessaires au contrôle de la propriété visée. C'est le cas de la propriété qui nous intéresse : le photochromisme.

Le photochromisme a été décrit de manière éparse pour plusieurs gemmes naturelles. Elles apparaissent maintenant comme une alternative crédible et écologique à d'autres matériaux photochromes ayant une durée de vie limitée. C'est là qu'intervient Chouchou. Cette sodalite naturelle photochrome (« hackmanite ») égale les propriétés de bon nombre d'autres matériaux actuellement utilisés dans l'industrie. Néanmoins, la propriété photochrome dans l'hackmanite est encore mal comprise et nécessite de plus amples preuves expérimentales. L'hackmanite n'est aussi pas le seul minéral candidat pour ces applications industrielles. Plus récente et discrète, la découverte de scapolites photochromes lance l'ouverture de nouvelles recherches pour y trouver l'origine du photochromisme. C'est autour de ces deux minéraux que va se concentrer ce texte.

Le premier chapitre établit d'abord les fondations de cette étude. Il relie le processus de recherche, les définitions des termes employés et les informations déjà disponibles sur ce sujet. Notre processus de recherche, calqué sur le biomimétisme, nécessite un développement conséquent. Il en va de même pour la définition du photochromisme, une définition qui cache encore quelques failles, quelques imprécisions, quelques manques. Tout cela fera l'objet d'une discussion qui amène inévitablement à la comparaison du photochromisme avec d'autres matériaux organiques et hybrides et leurs applications. Les recherches sur l'hackmanite disponibles dans la littérature commencent avec des observations datant d'une période historique qui tombe dans l'oubli. Le résumé des recherches sur l'hackmanite est bâti sur des références parfois insolites mais aussi parfois difficiles à trouver. Pourtant le fil historique est indissociable de recherches scientifiques

vieilles de près de deux siècles. Le résumé équivalent sur la scapolite photochrome ne compte quant à lui que peu de références directement liées avec la propriété d'intérêt car découverte seulement récemment pour de très rares échantillons. La littérature apporte néanmoins des éléments de compréhension indubitablement utiles pour cerner le mystère de la scapolite photochrome.

Le second chapitre présente l'ensemble des échantillons naturels en notre possession. Cette collection accumulée au fil des années représente un capital scientifique inestimable. Elle représente notre modèle naturel, celui que nous allons chercher à mimer. Ce chapitre présente également les méthodes de synthèses utiles à la reproduction de la propriété à l'échelle du laboratoire dans des poudres polycristallines. Tous ces échantillons naturels et synthétiques contiennent les preuves expérimentales manquantes pour comprendre leur photochromisme. Une batterie d'analyses est décrite dans ce second chapitre. Les analyses structurales, chimiques et spectroscopiques constituent l'essentiel des méthodes utilisées mais certaines autres, plus marginales, ont tout de même fourni des informations intéressantes.

Le troisième chapitre rentre dans le vif du sujet et plus particulièrement dans l'analyse des hackmanites. Cela commence par l'analyse de notre modèle : la collection de gemmes naturelles. L'étude de ces gemmes montre à quel point notre compréhension du photochromisme et du contrôle de ses caractéristiques est limité. La variabilité naturelle de ce qui sera défini comme la qualité du photochromisme mais aussi les cinétiques de coloration et de décoloration sont sources d'informations quantifiables jusqu'ici laissées de côté. La synthèse et l'étude de matériaux synthétiques alimentera des discussions sur différentes luminescences. Elles alimenteront surtout des discussions sur l'analyse du photochromisme par XPS. Cette technique plus souvent utilisée pour l'analyse de propriétés de surface a fourni des caractérisations pertinentes et inédites sur les états d'oxydation du soufre dans nos hackmanites synthétiques.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la scapolite. Comme pour l'hackmanite, ce chapitre fait la part belle à notre modèle naturel et aux données quantifiables qu'il est possible d'en déduire au travers d'analyses spectroscopiques, chimiques et structurales. Le recoupement de ces analyses permet d'avancer une première hypothèse sur le mécanisme à l'origine du photochromisme. Aucune synthèse de scapolite photochrome n'a été répertoriée à ce jour. L'étude de la propriété est donc encore limitée aux gemmes naturelles de chimie complexe. Des tentatives de synthèses haute pression, haute température ont été menées pour espérer y introduire le photochromisme par dopage au soufre. Sans réussir à observer de photochromisme dans les produits synthétiques, d'autres propriétés d'absorption et de luminescence ont pu être analysées. Ces analyses interrogent sur l'insertion du soufre dans les aluminosilicates et son lien au photochromisme.

L'approche qui sera développée tout au long du manuscrit nécessite de comparer des modèles naturels et synthétiques. Conceptuellement, cette approche pourrait mener cette étude jusqu'à des applications technologiques. Nous nous limiterons ici à des recherches fondamentales riches en résultats.

Chapitre I : Introduction et état de l'art

I. Cibler une propriété par minéralomimétisme

I.1. Le Minéralomimétisme

I.1.1. Chouchou, le point de départ

Laissez-moi, comme convenu, vous présenter Chouchou. Chouchou est une petite gemme originaire de Birmanie (Myanmar), grosse comme une coccinelle et d'un blanchâtre laiteux des plus banals et sans grand intérêt esthétique. Pourtant Chouchou cache quelque chose qui le rend très spécial. Suffisamment spécial pour qu'il soit le sujet principal de ce manuscrit. Suffisamment spécial pour avoir acquis non seulement une valeur scientifique mais aussi une valeur sentimentale inestimable. Son nom vient d'ailleurs de cet attachement sentimental profond de certains de nos collaborateurs pour cet échantillon propice à d'extraordinaires démonstrations. Interdiction formelle de faire ne serait-ce qu'une égratignure à cette petite coccinelle blanche. Le secret de ce minéral ? Laissez-le une minute sous un grand soleil d'été ou illuminez-le quelques secondes avec une lampe à ultraviolets, il arborera ensuite une splendide couleur pourpre (Figure 1). Chouchou reprendra sa terne apparence blanchâtre si vous l'exposez à la lumière artificielle blanche une petite minute ou si vous l'oubliez dans sa petite boîte molletonnée pendant quelques jours, à l'abri de la lumière. Heureusement Chouchou a plus d'un tour dans sa structure cristalline et les cycles de coloration/décoloration peuvent être répétés a priori indéfiniment.



Figure 1 : Chouchou avant (gauche) et après (droite) illumination sous ultraviolet (254 nm) pendant quelques secondes.

Chouchou est en fait le point de départ le plus remarquable pour comprendre les notions propices à l'introduction de ce travail. Imaginez, vous avez dans les mains une gemme, un minéral, un matériau possédant une propriété rare qui pourrait répondre à des défis technologiques tels que les mémoires optiques. Seulement Chouchou est intouchable et, à moins de retourner la croûte terrestre et de réduire en poudre tous ses rares semblables pour

en faire une utilisation industrielle, il faut trouver un moyen de le dupliquer et d'en mimer la propriété. La mimer n'est pas une tâche simple. Cela nécessite une compréhension très poussée de ce qui donne à Chouchou cette propriété. Il faut ensuite synthétiser le matériau dont il est fait et y introduire cette propriété. La dernière étape consisterait alors à contrôler parfaitement la propriété du matériau synthétique pour envisager une application anthropique. Nous avons donné un nom à ce processus allant de cette gemme dans votre main à la mémoire optique dans votre ordinateur de demain. Nous le nommons minéralomimétisme.

1.1.2. Minéralomimétisme et biomimétisme au quotidien

En fait, le minéralomimétisme se cache déjà dans des petits détails de notre quotidien. Observez le verre de cette montre de luxe. Il est probablement en saphir synthétique, une gemme réputée pour sa dureté et sa résistance aux rayures (Prest et al., 2015). Toujours dans cette montre, le résonateur apportant cette oscillation rythmée du temps est peut-être en quartz synthétique lui aussi. Il profite de la propriété piézoélectrique du quartz qui acquiert une résonance mécanique sous l'effet d'un champ électrique (Brice, 1985). La découpe de votre nouveau carrelage sera sûrement parfaite grâce à cette carreleuse et sa lame diamantée. Cette lame est couverte de diamants synthétiques réputés pour être l'un des matériaux les plus durs (May, 1995). De manière générale, la synthèse de gemmes colorées pour la joaillerie est un exemple de minéralomimétisme. Ces gemmes synthétiques sont copiées sur des modèles naturels pour une utilisation non pas technologique mais purement esthétique (Kane, 2009). Les exemples ne manquent pas. Leur nombre est à la mesure des propriétés exceptionnelles du monde minéral de la même façon que pour celles du monde vivant. Pour le vivant justement, ce même processus de recherche est nommé biomimétisme. Que ce soit avec leur forme, leur propriété, leur comportement, leur matériau ou leur processus, les modèles pouvant conduire à des applications technologiques ou sociétales ne manquent pas dans notre milieu naturel.

Le biomimétisme est un néologisme introduit en 1997 (Benyus, 1997) pour préciser le concept antérieur de bio-inspiration. Il associe "bio" signifiant "vivant" en grec et "mimétisme" qui trouve sa racine dans la traduction grecque du mot "imiter". Le biomimétisme est un concept relativement répandu car les exemples d'applications sont souvent plus parlants. Notons, par exemple, le Shinkansen, un train à grande vitesse nippon dont la forme du nez est copiée sur celle d'un martin pêcheur (*Eng. Biomimicry*, 2013). Le velcroTM est, quant à lui une réplique des bogues de bardane qui profite de forces d'interactions faibles pour se coller et se décoller à loisir (Lurie-Luke, 2014). Ou encore le Eastgate Centre Harare au Zimbabwe, un immeuble construit sur le modèle d'une termitière intégrant ainsi un système naturel d'aération et de contrôle de la température intérieure (Turner & Soar, 2013).

Le minéralomimétisme se construit sur le même concept que le biomimétisme mais intégrant le "minéral" du latin "minae" signifiant "mine" (Figure 2). Cet autre néologisme

introduit donc le concept d'imitation du monde minéral avec un objectif d'applications concrètes. Néanmoins, la définition du minéralomimétisme reste encore à établir correctement.

1.1.3. Définitions

Nous nous proposons d'établir la définition du minéralomimétisme à partir de celle proposée pour le biomimétisme dans la norme ISO 18458 de 2015. Cette norme fait néanmoins la distinction entre le biomimétisme et le biomimétique de la manière suivante :

“Le biomimétisme : philosophie et approches conceptuelles interdisciplinaires prenant pour modèle la nature afin de relever les défis du développement durable (social, environnemental et économique).”

“Le biomimétique : coopération interdisciplinaire de la biologie et de la technologie ou d'autres domaines d'innovation dans le but de résoudre des problèmes pratiques par le biais de l'analyse fonctionnelle des systèmes biologiques, de leur abstraction en modèles ainsi que le transfert et l'application de ces modèles à la solution.”

Le biomimétisme serait alors l'approche générale dans laquelle se trouve le processus biomimétique. Cependant cette définition ne précise pas si les modèles naturels utilisés sont bien issus du « vivant ». En considérant que la nature rassemble les modèles du « vivant » et du « monde minéral », le minéralomimétisme serait alors une subdivision du biomimétisme. Sur ce point, nous considérerons que l'étymologie incluant « bio » (vivant) prime et que le biomimétisme et le minéralomimétisme sont deux termes parallèles. Sur cet exemple, nous proposons pour le minéralomimétisme et, par extension, le minéralomimétique :

“Le minéralomimétisme : philosophie et approches conceptuelles interdisciplinaires prenant pour modèle le monde minéral afin de relever les défis du développement durable (environnemental et économique)”

“Le minéralomimétique : coopération interdisciplinaire de la recherche scientifique, de la technologie et d'autres domaines de l'innovation qui, par l'observation du monde minéral (métaux, alliages, roches, minéraux, gemmes inorganiques, verres, argiles, etc. ...), s'emploie à reproduire voire améliorer des propriétés ou des structures naturelles au travers de matériaux synthétiques visant une application anthropique.”

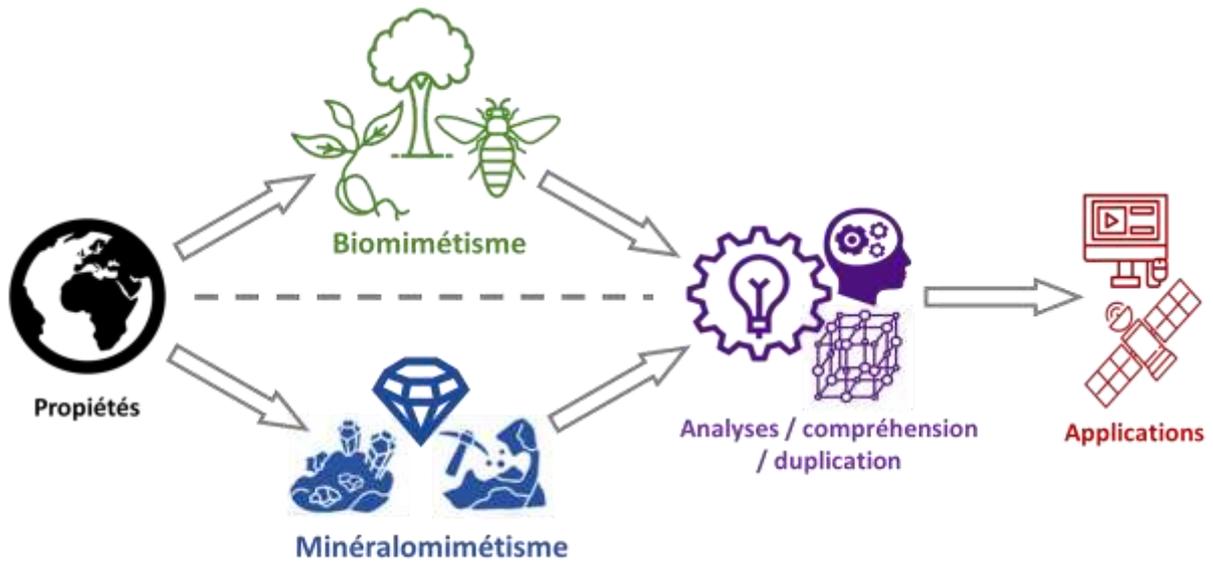


Figure 2 : Représentation du processus de minéralomimétisme parallèlement à celui du biomimétisme.

Les définitions du minéralomimétisme et du minéralomimétique évolueront en accord avec les modifications apportées aux définitions du biomimétisme. À la différence de celle du biomimétisme, la définition du minéralomimétisme ne fait pas apparaître l'aspect social du développement durable. Jusqu'à preuve du contraire, le comportement social des minéraux est encore relativement mystérieux. Par ailleurs, l'emploi de l'expression "monde minéral" peut prêter à controverse car bien que globalement correctement interprété, il ne repose sur aucune base scientifique. Ce terme reste cependant un moyen efficace et compris de tous pour décrire tout ce qui ne relève pas du « monde vivant », du "bio".

Ces deux processus de réflexion scientifique tendent à se répandre non seulement auprès de la communauté scientifique comme en atteste le nombre croissant de publications mentionnant le biomimétisme mais aussi auprès du grand public. De plus en plus d'ouvrages destinés au grand public font l'apologie d'une science basée sur la nature et donc, dans un sens, plus respectueuse de l'environnement (Mathieu & Lebel, 2015; Fournier, 2016; Camborde, 2018; De Swaef, 2018).

1.2. Propriétés optiques ciblées

1.2.1. Les X-chromes

Pour délimiter la portée de ce travail il convient d'abord de définir avec précision la propriété ciblée dans notre processus de minéralomimétisme. Nous nous focaliserons donc sur la propriété optique de la gemme naturelle prénommée Chouchou : ce changement de couleur réversible suite à une illumination UV. Ce changement est appelé photochromisme. Le photochromisme fait partie d'un ensemble de propriétés optiques similaires puisqu'entraînant toutes un changement du spectre d'absorption des matériaux concernés. Ces propriétés sont rassemblées sous le terme générique de X-chrome.

Le terme de X-chrome est relativement peu employé dans la littérature. On retrouve plus aisément le terme de "chromism" en anglais d'où la dérive en français de X-chromisme. Il est un terme générique bien pratique. Il résume à lui seul une multitude de propriétés ayant pour point commun un changement réversible du spectre d'absorption, de réflexion et/ou de réfraction (Vik & Periyasamy, 2018) d'un composé donc, la plupart du temps, de sa couleur. Ce changement a lieu sous l'impulsion d'un stimulus extérieur. Les termes dérivés de X-chrome précisent la nature de ce stimulus.

Il est possible de recenser au minimum 16 X-chromismes (Orville, 1975; Xu et al., 2009; Bamfield, 2010; Ferrara & Bengisu, 2014; Ntoi et al., 2017). Ces 16 propriétés sont listées dans l'ordre alphabétique dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés de X-chromismes répertoriés dans la littérature.

1- Biochromisme	5- Electrochromisme	9- Ionochromisme	13- Solvatochromisme
2- Cathodochromisme	6- Gazochromisme	10- Magneto chromisme	14- Thermochromisme
3- Chronochromisme	7- Halochromisme	11- Photochromisme	15- Tribochromisme
4- Cryochromisme	8- Hygrochromisme	12- Piezochromisme	16- Vapochromisme

Certains sont cependant des variantes subtiles d'une propriété déjà définie. Citons par exemple le thermochromisme (Bamfield, 2010) et le cryochromisme (Balli & Egger, 1977), deux propriétés distinctes par leurs dénominations mais toutes deux ayant pour stimulus la température. Les types de X-chromisme ne présentent pas tous un intérêt dans une démarche de minéralo-mimétisme. Ce processus scientifique se concentre principalement sur des matériaux solides cristallisés ou amorphes. Cela exclue donc les X-chromismes pour lesquels le stimulus est propre à la chimie des solutions tels que le solvatochromisme (polarité du solvant), le ionochromisme (ionité du solvant), ou le halochromisme (pH du solvant).

Bien qu'une classification complète et précise de tous les X-chromismes apparaisse superflue au regard du reste de ce document qui ne se concentre que sur une seule, il semble important de noter que les classifications existantes se fondent essentiellement, voire exclusivement, sur les exemples moléculaires organiques ou hybrides. Certaines de ces classifications reposent sur l'origine du stimulus. Les matériaux seront alors classés selon que le stimulus soit d'origine chimique, physique ou mécanique (Vik & Periyasamy, 2018). L'autre possibilité est de classer ces propriétés grâce à la cause intrinsèque du changement de couleur. Dans cette classification, cinq groupes apparaissent. Ils sont définis grâce aux origines suivantes :

- vibrations et simple excitation
- champ de ligands
- transition entre orbitales moléculaires
- transitions entre bandes d'énergie
- raisons géométriques et optique physique

1.2.2. Minéralomimétisme et X-chromisme

Parmi les quelques exemples de matériaux présentant des propriétés de X-chromisme et ayant un intérêt pour le minéralomimétisme, il est possible de citer la propriété piezochrome de la fluorite (CaF_2) (Przibram, 1929), la propriété électrochrome de l'anatase et du rutile (Dinh et al., 2003) ou encore la propriété thermochrome et photochrome de certains diamants dit "caméléons" (Fritsch et al., 2007).

Pour la suite de ce document, ne seront considérés que trois X-chromismes : le photochromisme, le thermochromisme et le cathodochromisme. Le photochromisme fera l'objet d'une partie plus détaillée tandis que le thermochromisme et le cathodochromisme ne seront que mentionnés. Ces deux dernières propriétés présentent un intérêt pour les matériaux de cette étude (la sodalite) mais ne sont pas l'objectif de ce travail.

II. Le photochromisme

II.1. Terminologie

II.1.1. Historique du mot et autres termes

Bon nombre d'articles attribuent la première description de la propriété photochrome à Fritzsche (Fritzsche, 1867) qui, en 1867, observe un changement de couleur dans une solution de tétracène (Bouas-Laurent & Dürr, 2001; Konorov et al., 2003; Sen et al., 2016). Pourtant une description similaire a déjà été publiée en 1834 pour des échantillons de minéraux (sodalite de variété hackmanite) découverts entre 1806 et 1808 (Allan, 1834). Cette découverte discrète mérite de retrouver sa place de première description publiée du photochromisme.

Bien après, en 1950, (Hirshberg, 1950) Hirshberg mène une étude sur une série de molécules, les bianthrone (molécule organique de formule $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$, un dérivé quinonique). Il visualise et note un changement réversible de couleur du vert au brun suite à une exposition successive de ses solutions à un rayonnement ultraviolet (365 nm) et à la lumière visible. Pour désigner ce phénomène il propose pour la première fois le mot "photochromisme" (Hirshberg, 1950; Bouas-Laurent & Dürr, 2001). Il souhaitait, grâce à cela, différencier l'observation d'un phénomène distinct des autres X-chromismes déjà connus. Le changement de couleur s'opérant sous l'effet d'un stimulus de nature photonique, Hirshberg propose l'utilisation du terme "photo" dérivé du mot grec désignant la lumière pour construire le photochromisme.

La propriété de photochromisme a pourtant été observée bien avant 1950 sur d'autres matériaux. Nombre d'autres termes ont donc été utilisés dans la littérature pour désigner ce phénomène mais il semble que le terme de photochromisme soit aujourd'hui largement accepté par la communauté scientifique. Parmi les autres termes plus anciens, il est possible de citer la ténébrescence relativement répandue parmi les minéralogistes (Claffy, 1953; Kirk, 1955; Chang, 1974; McClure et al., 2005; Gaft et al., 2009; Kondo & Beaton, 2009; Williams,

E.R. et al., 2010; Friis, 2011; Warner & Andersen, 2012; Norrbo et al., 2015; Renfro, 2016; Zahoransky et al., 2016; Curutchet & Le Bahers, 2017; Carvalho et al., 2018a). Ce terme est directement tiré de l'observation de minéraux adoptant une couleur plus sombre sous l'effet d'un rayonnement visible ou UV. Le mot ténébrescence est tiré du mot latin "tenebrae" signifiant obscure ou obscurcissement. Bien que plus explicite que le photochromisme pour décrire le phénomène, il se restreint à des matériaux adoptant une teinte plus sombre. Il ne rend pas non plus compte de la réversibilité du changement de couleur menant alors le matériaux d'une couleur sombre vers une plus claire. Le même commentaire peut être fait pour le terme "darkening", non traduit en français (Claffy, 1953; Smith, G., 1970; Fryer, 1981; Schiffman, 1981; Koivula & Kammelung, 1991).

D'autres termes aujourd'hui obsolètes font leur apparition dans certaines publications spécialisées principalement dans les domaines géologique et gemmologique. Parmi ceux-ci, il est possible de mentionner "transchromism" (Copeland et al., 1960) ou "phototropy" (Exelby & Grinter, 1965), ce dernier correspondant en fait à la croissance directionnelle d'une plante selon la direction de son éclairage. Le photochromisme est souvent paraphrasé par l'expression anglaise "colour change". Bien que pratique et apparemment explicite, le "colour change" est un moyen dangereux de décrire le photochromisme. Cette expression est fréquemment et plus volontiers associée à un changement de couleur suite à un changement d'illuminant (naturel, artificiel). Ce "change of colour" est donc associé à l'effet alexandrite, une gemme qui apparaît bleu-vert sous lumière naturelle et rouge-rose sous une lampe à incandescence (Liu, Y. et al., 1994).

Enfin, certaines expressions utilisées dans la littérature sont ambiguës vis-à-vis de la définition même du photochromisme. Il est par exemple possible de voir la propriété des hackmanites décrite comme un "photochromisme réversible" (Pizani & Terrile, 1985; Tardio et al., 2003; Ramírez et al., 2005; Gaft et al., 2009; Williams, E.R. et al., 2010; Friis, 2011; Warner & Andersen, 2012; Byrne et al., 2014; Carvalho et al., 2018a). Une telle expression est en fait un pléonasme bien superflu puisque le photochromisme est, par définition, réversible.

II.1.2. Définition du photochromisme

La définition donnée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) est la suivante (Bouas-Laurent & Dürr, 2001):

*"Le photochromisme est la transformation réversible d'une espèce chimique induite dans l'une ou les deux directions par l'absorption d'une radiation électromagnétique entre deux formes, **A** et **B**, ayant des spectres d'absorption différents. La forme thermodynamiquement stable **A** est transformée par irradiation en **B**. La réaction inverse peut survenir thermiquement (photochromisme de type T) ou photochimiquement (photochromisme de type P)."*

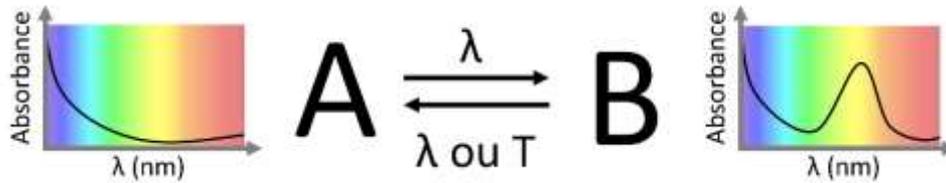


Figure 3 : Représentation graphique des éléments définissant le photochromisme.

Cette définition pose les bases théoriques de ce qu'est le photochromisme. L'état thermodynamiquement stable A est donc transformé sous irradiation en B, l'état excité. Cet état excité B est métastable vis-à-vis d'une excitation à une longueur d'onde dans sa zone d'absorption (λ) et/ou de la température (T). Ainsi, en l'absence d'illuminant et dans des conditions de températures adéquates, l'état excité B peut être considéré comme stable.

A partir de la définition IUPAC, trois points restent néanmoins à éclaircir et sont ouverts à la discussion. Premièrement, l'énergie de la radiation électromagnétique n'est pas limitée. L'observation expérimentale tend à montrer que la plupart des matériaux photochromes réagissent à une radiation dans le domaine du visible ou de l'UV. Néanmoins, les limites énergétiques haute et basse ne sont pas clairement définies. Il ne paraît pas absurde d'exclure les radiations du domaine infrarouge qui n'apporteraient pas suffisamment d'énergie. Fixer la limite haute en énergie est une chose plus délicate. Si le domaine UV est communément accepté, il n'en va pas de même pour les domaines plus énergétiques encore comme les rayons X ou γ . Il est plus communément accepté que les rayons X ou γ entraînent l'apparition de dégâts d'irradiation qui peuvent, dans certains cas, être métastables ou disparaître après un traitement thermique (Fritsch & Rossman, 1988).

Le second point discutable de cette définition est un paramètre non pris en compte : la cinétique des réactions de coloration et de décoloration. Notons qu'il ne sera fait ici aucune différence entre la cinétique de décoloration et le terme « fading » employé dans la littérature (Norrbo et al., 2015). De nombreux travaux sont dédiés à l'amélioration ou du moins au contrôle des cinétiques de coloration/décoloration (Lenoble & Becker, 1986; Willwohl et al., 1989; Malkin et al., 1994; Razavi et al., 2020). Les recherches vont souvent dans le sens de cinétiques plus rapides. Pour des applications technologiques comme les mémoires optiques, le changement doit être le plus rapide possible pour accélérer l'écriture de l'information sur le support. Il n'est donc pas rare de trouver des travaux sur des photochromismes dit « ultrafast » (Zhang et al., 1992; Holey et al., 2002). Le changement de couleur s'opère alors en quelques ps. Cela apporte un élément de discussion supplémentaire. Certaines cinétiques seraient si rapides que le changement de couleur serait imperceptible à l'œil. Considérons des cinétiques de coloration et de décoloration de l'ordre de la ps. À notre échelle de perception visuelle, le changement de coloration serait instantané. Il se peut alors que certains matériaux aux cinétiques trop rapides ne soient pas décrits comme photochromes du fait que nous ne puissions pas percevoir le changement. Citons l'exemple de corindon synthétique dopé au Mg pour lequel une propriété photochrome a été repérée uniquement à basse température, quand la cinétique de décoloration est ralentie (Tardio et al., 2003). L'inverse peut aussi être

envisagé. Des cinétiques de coloration et décoloration extrêmement lente peuvent conduire au même constat.

Enfin, le rapport de l'IUPAC où est énoncée cette définition souligne également l'importance de la fatigue d'un matériau menant inévitablement au décompte du nombre de cycles de coloration/décoloration. Cette notion de fatigue est un attribut principal pour caractériser un matériau photochrome organique ou hybride (Tubbs & Wright, 1971; Bouas-Laurent & Dürr, 2001; Chen et al., 2004). Dans la plupart de ces matériaux, l'origine du photochromisme est liée à une ou plusieurs ruptures de liaisons chimiques entraînant un changement de conformation stérique, une ouverture de cycle ou une transition de phase (Bamfield, 2010). Ces ruptures ne peuvent pas se produire indéfiniment et sont responsables de la photodégradation inéluctable des composés organiques sous un rayonnement UV. Le nombre de cycles de ces types de matériaux est donc fini. Bien que non démontré et dans son principe indémontrable, les matériaux photochromes inorganiques ne semblent pas sujets à la photodégradation. Dans les faits, le photochromisme dans les matériaux purement inorganiques est souvent dû à une transition électronique, sans rupture de liaison. Il ne serait donc pas nécessaire, a priori, de se préoccuper du nombre de cycles de coloration/décoloration dans nos matériaux.

II.2. Applications

II.2.1. Les avantages des minéraux photochromes

Pour envisager des applications durables, il est intéressant de se pencher sur la fatigue des matériaux utilisés comme indiqué dans la définition même du photochromisme. Ce paramètre est essentiel dans un contexte où la production de matériaux durables est devenue un argument de vente. Si les matériaux photochromes organiques et hybrides ont des caractéristiques qui restent, pour le moment, bien plus modulables, ils n'en restent pas moins limités par un nombre fini de cycles de coloration/décoloration. La dégradation progressive des parties organiques est certes un avantage pour créer une obsolescence programmée générant surconsommation et profits mais cela occulte totalement la notion écologique. C'est sur ce point que les matériaux inorganiques tels que les gemmes présentent un intérêt indéniable. Pourtant, pour le moment, la majorité des applications du photochromisme reposent sur l'utilisation de matériaux organiques.

Les composés photochromes trouvent une application pratique dans le domaine ophtalmique. Des lunettes dont les verres foncent lorsque la lumière extérieure devient très intense apportent confort et protection pour les yeux. De telles lunettes ont d'abord été commercialisées en utilisant des halogénures d'argent contenus dans un verre (Armistead & Stookey, 1964; Smith, G., 1970; Bamfield, 2010) mais le verre a été depuis remplacé par des matériaux composites plus légers. Des composés organiques ont donc été privilégiés pour s'intégrer dans des polymères (Osterby et al., 1991)(Figure 4).

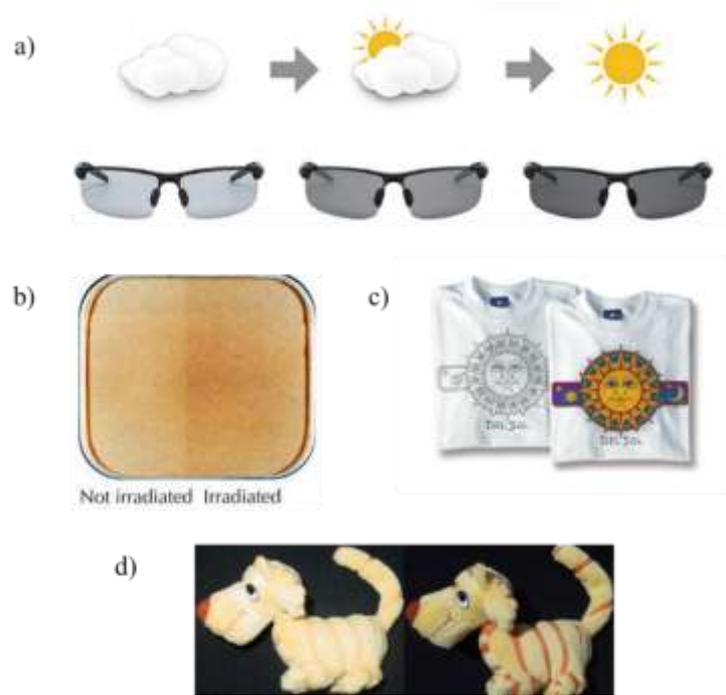


Figure 4 : a) Exemple de paires de lunettes aux verres photochromes (TJUTR vision™), b) fond de teint photochrome (Photolite, Yamaguchi Mica Co. LTD), c) vêtement photochrome (Quian Se Bian®) et d) peluche photochrome (SolarActive®).

La difficulté principale pour réaliser de telles lunettes est de ne pas tronquer les couleurs naturelles, notamment pour les signalisations routières. La coloration sous UV doit donc, dans l'idéal, être limitée au gris ou brun. Ces deux colorations ne peuvent être obtenues par excitation d'un seul composé faisant apparaître une seule bande d'absorption. Les colorations brune et grise sont donc le plus souvent un mélange de composés photochromes permettant de générer un continuum d'absorption dans le domaine du visible (Bamfield, 2010).

Une autre série d'applications plus esthétiques que pratiques a vu le jour récemment. Il s'agit d'applications en impression, textile et cosmétique. On trouve dans le commerce des jeux pour enfant, des vêtements ou plus rarement des produits de beauté contenant des composés photochromes (Figure 4).

II.2.2. Applications technologiques

Les matériaux photochromes peuvent également être utilisés pour la fabrication de mémoires optiques ou de commutateurs. Considérons les mémoires optiques en détail. Pour cibler au mieux une comparaison pertinente avec une application potentielle des composés photochromes, il est possible de se limiter aux mémoires optiques réinscriptibles. Dans ces mémoires optiques, le stockage de l'information repose actuellement sur un codage binaire. On utilise le chauffage spécifique par impulsion laser d'un alliage du type « AgInSbTe » (Borg et al., 1999) qui va transiter entre un état cristallin et un état amorphe. La différence d'indice optique entre les deux états est suffisante pour que le passage d'un rayonnement laser sur le matériau génère un code binaire.

La quantité d'information qu'il est possible de stocker sur une mémoire optique réinscriptible est limitée par la taille du support physique en premier lieu. Elle est aussi limitée par la taille du spot laser nécessaire pour chauffer la surface du matériau et par la diffusion de la chaleur dans le matériau. De ce point de vue, une mémoire optique basée sur une réaction photochrome aurait un avantage certain puisque limitée uniquement par la taille du spot laser et ne nécessitant, en principe, aucun chauffage (donc moins de puissance requise). La densité d'information stockée pourrait donc augmenter grâce à l'utilisation de minéraux photochromes (Dvornikov et al., 1994).

Les vitesses d'écriture et de lecture de l'information sont d'autres caractéristiques où les matériaux photochromes peuvent supplanter les matériaux de mémoire optique actuels. Bien qu'encore non prouvé, conceptuellement, les cinétiques de réaction entre un changement de phase et une réaction photonique sont dans des ordres de grandeur différents. Si un changement d'état (cristallin / amorphe) peut aller jusqu'aux alentours de 10^8 - 10^9 s (Yamada et al., 1991; Liu, R. et al., 2020), une réaction photochrome peut s'effectuer en 10^{-12} - 10^{-15} s (Zhang et al., 1992; Hogley et al., 2002). Les commutateurs reprennent dans les grandes lignes le principe d'écriture d'une mémoire optique.

11.3. Exemples de gemmes photochromes

Parmi les nombreux matériaux photochromes répertoriés, seul un petit nombre d'entre eux présente un intérêt vis-à-vis du minéralomimétisme. Les exemples sur lesquels nous nous pencherons ici se limitent à des minéraux ou matériaux de type gemme. Jusqu'à présent, moins d'une dizaine de minéraux ont été répertoriés comme photochromes. Bien que l'observation du photochromisme remonte parfois au siècle dernier voire au siècle antérieur (Allan, 1834; Bauer, 1904; Pough & Rogers, 1947; Copeland et al., 1960), les études menées peinent toujours à démontrer formellement l'origine du photochromisme.

En plus de la sodalite et de la scapolite, d'autres gemmes ont été répertoriées comme naturellement photochromes. Ces différentes gemmes font l'objet d'un article de review (Blumentritt & Fritsch, accepté dans *The Journal of Gemmology*) résumant les observations, recherches et connaissances sur leur propriété photochrome. Ce travail est résumé dans le **Tableau 2**. Pour le zircon, le diamant ou le corindon, plusieurs propriétés photochromes distinctes ont été reportées.

Tableau 2: Récapitulatif des propriétés photochromes observées dans les gemmes naturelles et synthétiques

Gemme photochrome Formule chimique	Photochromisme Couleur(s) stables/métastable(s)	Mécanisme proposé (ou suggestion, si possible)	Principale référence	
Sodalite hackmanite $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$	incolor/pourpre	$S_2^{2-} + V_{\text{Cl}}^0 \rightarrow S_2^- + V_{\text{Cl}}^-$	Curutchet et al., 2017	
Scapolite marialite $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$	incolor/bleu	?	McClure et al., 2005	
Tugtupite $\text{Na}_4\text{AlBeSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$	rose/rouge	$S_n^{x-} \rightarrow S_n^{(x-1)-}$	Sørensen et al., 1971	
Spodumene kunzite $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	incolor/rose, vert	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	Schmitz et al., 1975	
Diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	jaune/vert	?	Hyršl, 2016	
Zircon ZrSiO_4	incolor/brun	Défaut intrinsèque	Zeug et al., 2018	
	brun/orange	Défaut intrinsèque	M. Grey pers. comm.	
	Brun-jaune/incolor	Défaut intrinsèque	M. Grey pers. comm.	
Diamant C	Nat.	jaune/green (caméléon)	Centre impliquant N+H+Ni+O	Fritsch et al., 2018
	Nat.	rose/brun	Centre coloré	Byrne et al., 2012-2014
	Nat.	jaune/brun clair	?	Butler et al., 2017
	CVD synth.	Brun clair/brun foncé	Centre coloré	Khan et al., 2010
	CVD synth.	incolor/gris-bleu	$\text{SiV}^{2-} / \text{SiV}^0 \rightarrow \text{SiV}^-$	Breeze et al., 2020 / D'Haenens-Johansson et al., 2011
Corindon Al_2O_3	jaune/orange	Hole centre	Nassau et al., 1987	
	Gris-pourpre/pourpre clair	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^0$	Tardio et al., 2003	
Barite BaSO_4	incolor/bleu	Lié au soufre ?	King et al., 1987	

Le parallèle observable entre les trois aluminosilicates (sodalite, scapolite et tugtupite) fera l'objet d'un commentaire plus détaillé dans la suite de ce document. On note néanmoins que l'origine de la propriété photochrome est souvent associée à un transfert électronique depuis une espèce ou un ion donneur. Le Tableau 2 montre également le manque de connaissances sur ces gemmes photochromes pour lesquelles le mécanisme précis reste peu ou mal connu voire inconnu.

III. La sodalite et sa variété photochrome hackmanite

Après avoir défini le cadre, ciblé la propriété et entraperçu les perspectives de ce travail, il est temps pour moi de vous présenter le matériau principal de cette étude tel qu'il apparaît dans la littérature. Par bien des aspects, la sodalite présente de multiples intérêts. Sa découverte présente un intérêt historique. Sa genèse présente un intérêt minéralogique. Sa beauté présente un intérêt gemmologique. Enfin, ses propriétés physico-chimiques présentent un intérêt scientifique global. Ce document tente donc de rassembler toutes ces facettes et de leur donner un lien.

III.1. Historique, minéralogie et gemmologie de la sodalite naturelle

III.1.1. Découverte de la sodalite

La découverte assez surprenante de la sodalite est l'occasion de replonger dans une période historique mouvementée en Europe. Cette découverte qui mêle explorateurs et batailles navales n'est pourtant pas si ancienne puisqu'il ne faut remonter qu'au début du XIX^{ème} siècle.

En 1806, le naturaliste allemand Karl Ludwig Giesecke (1761-1833 ; Figure 5 à gauche) réussit à obtenir de la couronne danoise le financement d'une expédition scientifique au Groenland pour en explorer la géologie (Lorenzen, 1882; Whittaker, 2007). La même année, il expédie depuis le Groenland, une cargaison de minéraux à bord du *Freuhlin* pour Copenhague. Ce navire n'arrivera jamais à destination puisque le Danemark est en pleine Guerre des Canonnières avec le Royaume-Uni (1807-1814). Le *Freuhlin* est pris par la *Royal Navy* et son contenu est vendu, en 1808, à Edimbourg. Dans les collections préemptées, un certain M. Thomas Allan (1777-1833 ; Figure 5 au centre) fait l'acquisition de minéraux dont certains sont jusqu'alors non répertoriés (Friis, 2011). Ce minéralogiste écossais, éponyme de l'allanite³, permet de conserver intacte une partie la collection de Giesecke. Le reste de la collection aura été éparpillé ou détruit dans le bombardement de Copenhague en 1807 (Friis, 2011).

Il faudra attendre trois années supplémentaires pour qu'en début 1811 Jacques Louis de Bournon (1751-1825) alors futur directeur du cabinet de minéralogie de Louis XVIII pendant la Restauration, poursuive l'histoire dans une lettre adressée à M. Gillet-Laumont, inspecteur général au corps impérial des Mines (De Bournon, 1811). Il l'informe de la découverte de nouveaux minéraux après analyse chimique d'échantillons acquis par M. Thomas Allan. Cette analyse chimique a été réalisée par M. Thomas Thomson (1773-1852 ; Figure 5 à droite) qui donnera le nom de sodalite à l'un des minéraux découverts.

³ Allanite : $A_2M_3Si_3O_{12}(OH)$ avec $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}$, $M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$, etc ...



Figure 5 : De gauche à droite : Karl Thomas Giesecke, Thomas Allan (Sir John Watson Gordon) & Thomas Thomson.

Il tire ce nom de la composition chimique montrant une part importante de sodium d'où "soda" et "lite" de *lithos*, la pierre en grec donc littéralement "pierre de sodium". C'est également Thomson qui proposa le nom d'allanite en l'honneur de son collègue minéralogiste. À cause des guerres (Canonniers puis Napoléoniennes), Giesecke reste bloqué au Groenland jusqu'en 1813 avant de revenir en Europe et y recevoir les honneurs pour son travail pionnier au Groenland. Plusieurs autres noms, souvent à but commercial, ont été attribués à la sodalite dont la ditroite (Bonaney, 1902), l'alomite (Shipley, 1948) et la glaucolite (Chukhrov et al., 1970), des dénominations qui ne sont plus usitées aujourd'hui.

III.1.2. Trois définitions du mot « sodalite »

Avant d'aborder plus en détail la description de ce minéral, il est important de noter que le terme "sodalite" possède trois définitions distinctes dans la littérature. La sodalite peut ainsi être :

(1) une espèce minérale⁴ de formule $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ (Bye & White, 1970; Hassib et al., 1977; Annersten & Hassib, 1979; Pizani & Terrile, 1985; Koivula et al., 1992; Kondo & Beaton, 2009). C'est d'ailleurs cette définition qui sera prise en compte pour le reste de ce document. L'hackmanite est la variété photochrome de la sodalite.

(2) une famille de minéraux⁴. Cette famille rassemble, entre autres, l'espèce sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$), la noséane ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$), l'haüyne ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})$) ou la lazurite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}_3)$) qui sont le plus communément appelés « outremers » en référence à leur couleur bleue caractéristique (Hassan & Grundy, 1984; Kowalak et al., 1995; Tunzi & Pearson, 2008; Balassone et al., 2016; Finch et al., 2016).

(3) un type structural (Smith, J. V., 1963; Felsche et al., 1986; Hathaway et al., 1988; Chong et al., 2017; Depmeier, 2018; Rejmak, 2018) comme peut l'être la structure Grenat des YAG (Thangadurai et al., 2014) ou Opale (Waterhouse & Waterland, 2007). La sodalite est bien connue des chercheurs traitant de structures zéolitiques comportant des cages ou des tunnels. Dans ce dernier cas, la composition chimique des matériaux de structure sodalite

⁴ La classification des minéraux suit l'ordre suivant : Groupe > Famille > Espèce > Variété

peut différer drastiquement du minéral tel qu'il se présente naturellement. Il peut, par exemple, y avoir l'implication de molécules organiques comme dans le matériau $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(2\text{-methylimidazole})_2$ toujours de structure sodalite (Imawaka et al., 2019).

III.1.3. L'espèce minérale sodalite dans la nature

Pour son aspect naturel, la sodalite arbore typiquement une coloration bleue mais elle peut également être rosée, grise, verdâtre, jaunâtre ou simplement incolore (Figure 6). On trouvera de nombreux détails sur la sodalite naturelle, ainsi que de nombreuses illustrations, sur le site Mindat.com.



Figure 6 : Différents aspects de la sodalite naturelle bleue, incolore, jaune, pourpre et verte (voir Mindat.com).

De nombreux gisements autour du globe ont été recensés à ce jour (Figure 7). Ce minéral se retrouve principalement dans des roches alcalines dites sous-saturées (proportion faible en silice et alumine par rapport aux composants alcalins) du type syénite-néphéliniques ou phonolites. Cette sous-saturation est en partie expliquée par la structure cristallographique particulière en « cages » de la sodalite.

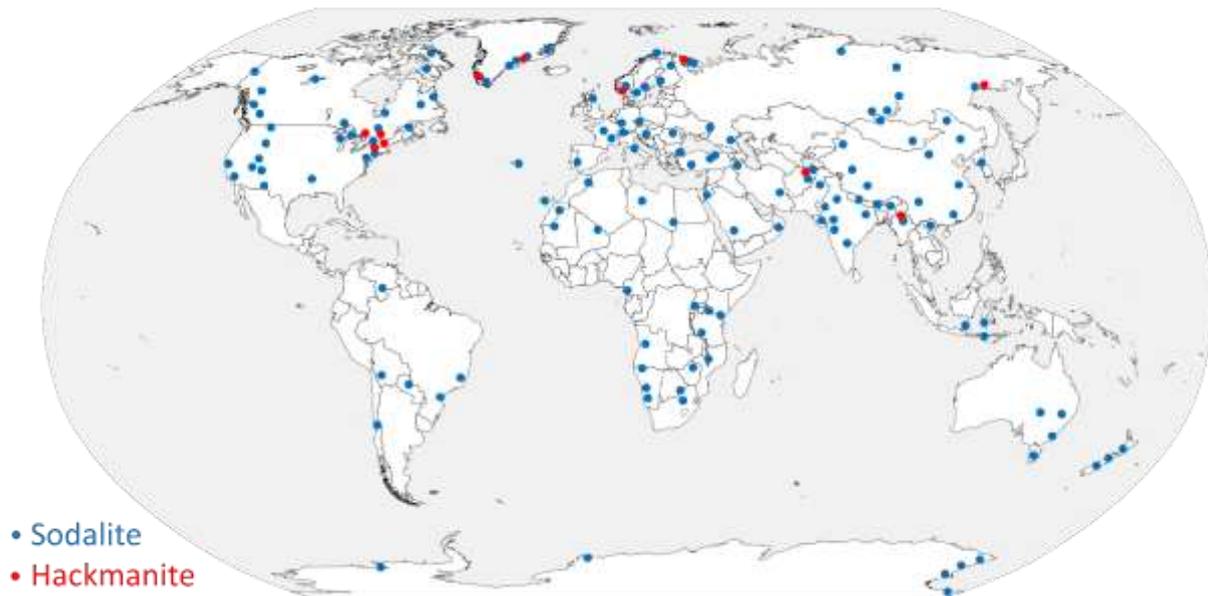


Figure 7 : Principaux gisements de sodalite (points bleus) et d'hackmanite, sodalite photochrome (points rouges). (Source : Mindat.com, vu le 05/06/2020).

Certains gisements sont connus depuis l'antiquité pour avoir fourni d'importantes quantités de sodalite ornementale bleue. C'est le cas des gisements d'Afghanistan (région du Badakhchan) qui alimentaient l'Égypte et le reste de l'occident en pierre d'ornement et pigment bleu (Bariand & Poirot, 1998).

III.2. Propriétés physico-chimiques

III.2.1. Résolution de la structure sodalite

La structure type de la sodalite est résolue pour la première fois par Pauling en 1930 (Pauling, 1930). Il prouve grâce à une analyse radiocristallographique que la structure est constituée de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 qui partagent leurs sommets pour former la charpente aluminosilicatée. La structure type sodalite se retrouve avec une formulation générique du type $M_8Al_{(12-x)}Si_xO_{24}X_2$ où M est un cation (Li, Na, K, Ca, ...) et X un groupement anionique (Cl, Br, I, OH, ...). Avec un ratio Al:Si de 1, la sodalite présente une alternance parfaite entre les tétraèdres de $[SiO_4]^{4-}$ et de $[AlO_4]^{5-}$. La charpente aluminosilicatée est agencée dans le groupe d'espace cubique P-43n. Six anneaux de quatre tétraèdres sont alignés deux à deux selon les trois axes cristallographiques a, b et c. Ces anneaux sont reliés entre eux de manière à former des cavités, ou β -cages (Weller, 2000). La structure type sodalite n'est finalement qu'un empilement de cages dans lesquelles peuvent venir se loger divers ions qui assurent l'électroneutralité de l'ensemble. La sodalite en tant qu'espèce minérale est définie parfois comme la chlorosodalite (Ballentyne & Bye, 1970; Chang & Onton, 1973) avec une formule structurale $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$. Dans cette espèce minérale sodalite, un atome de chlore se trouve au centre de la β -cage et est entouré par un tétraèdre de quatre atomes de sodium (Figure 8).

Le groupe d'espace étant cubique, il ne sera fait mention que du paramètre a pour désigner les caractéristiques de la maille dans la suite de ce document.

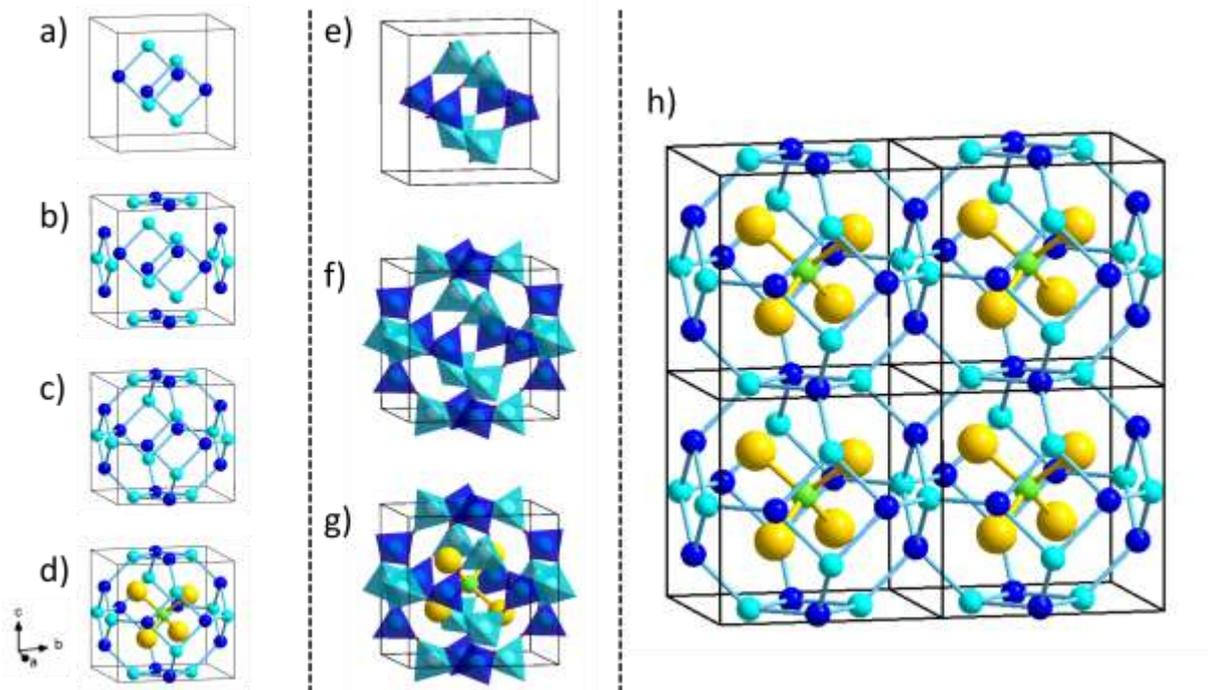


Figure 8 : structure de l'espèce minérale sodalite avec (a) deux anneaux de quatre tétraèdres puis (b) six anneaux de quatre tétraèdres, (c) les liaisons finissant de délimiter les cages et (d) la cage contenant les ions sodium et chlorure. (e, f et g) Une représentation de la construction de la structure sodalite avec les oxygènes. Enfin (h) la structure sans les oxygènes donne au terme cage un visuel plus parlant. (Si : bleu clair, Al : bleu foncé, Na : jaune, Cl : vert)

III.2.2. Remplissage de la β -cage et taille de maille

Revenons un instant à la troisième interprétation possible du mot sodalite : une structure générique. Cette structure est d'une très grande souplesse et accepte de multiples substitutions. Ainsi, à part la position cristallographique des atomes dans la maille, toute la composition chimique peut y être modifiée. Pour cette étude, il sera plus aisé de séparer en deux catégories les modifications de chimie susmentionnées. La première catégorie concerne les modifications du contenu de la β -cage et la seconde concerne la cage elle-même. Le contenu influence le paramètre de maille mesurable par DRX. Ainsi, en prenant le problème inverse, déterminer le paramètre de maille de la sodalite permet de remonter potentiellement au contenu des cages comme montré dans le Tableau 3.

Tableau 3: Dépendance du paramètre de maille de matériaux de formule $Na_xAl_6Si_6O_{24}X_y$ selon le contenu (X) de la β -cage. Il s'agit d'une compilation de données originales obtenues par diverses méthodes. Le nombre de chiffres significatifs du paramètre de maille est harmonisé au mieux pour favoriser la comparaison entre les différentes sources des dernières décennies.

N°	Formule structurale	Contenu de la β -cage	Paramètre de maille (Å)	Source bibliographique
1	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2$	HO^-	8,7342(8)	(Luger et al., 1987)
2	$Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 8(H_2O)$	8 H_2O	8,848(1)	(Felsche et al., 1986)
3	$Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$	Cl^-	8,887(4)	(Löns & Schulz, 1967)
4	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2 \cdot 2H_2O$	$HO^- + 2 H_2O$	8,904(1)	(Kendrick & Dann, 2004)
5	$Na_8Al_6Si_6O_{24}Br_2$	Br^-	8,9372(1)	(Murshed & Gesing, 2007)
6	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(NO_3)_2$	NO_3^-	8,978(1)	(Buhl & Löns, 1996)
7	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(OCN)_2$	OCN^-	8,9932(1)	(Buhl et al., 2003)
8	$Na_{7,88}Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_{0,73}(S_3)_{0,30} \cdot 1,32H_2O$	$CO_3^{2-} + S_3^- + H_2O$	8,9973(1)	(Climent-Pascual et al., 2009)
9	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(CO_3)$	CO_3^{2-}	9,001(1)	(Gesing & Buhl, 1998)
10	$Na_8Al_6Si_6O_{24}I_2$	I^-	9,009(?)	(Nielsen et al., 1991)
11	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(SO_4)$	SO_4^{2-}	9,045(?)	(Schultz & Saalfeld, 1965)
12	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(BF_4)_2$	BF_4^-	9,06911(5)	(Lezhnina et al., 2009)
13	$Na_6Al_6Si_6O_{24}$	vide	9,122(1)	(Felsche et al., 1986)
14	$Na_{9,4}Al_6Si_6O_{24}Cl_{1,2}Te_{1,1}$	$Cl^- + Te$	9,13(1)	(Lindner et al., 1996)

Cette forte dépendance du paramètre de maille s'avère très utile si le contenu de la β -cage est unique ou parfaitement défini. Un matériau de structure sodalite contenant par exemple simultanément plusieurs espèces de soufre dans ses β -cages aura un paramètre de maille pondéré entre toutes les espèces.

III.2.3. Origine de la couleur dans la sodalite

Parmi les nombreuses propriétés de la sodalite, nous nous limiterons ici à la présentation des propriétés optiques principales : les couleurs, les luminescences et le photochromisme. À leur manière, chacune d'elles apporte une pierre à l'édifice de ce travail. Concernant la couleur, un vif intérêt a été porté sur l'origine de la couleur bleue de la sodalite au début du siècle précédent (Seel, 1984). Aujourd'hui, cette couleur bleue est expliquée par la présence d'ions $(S_3)^-$ comme centre coloré en substitution du chlore dans les cages (Koch et al., 1995; Kowalak et al., 1995; Ledé et al., 2007; Climent-Pascual et al., 2009). La couleur jaune serait également due à la présence d'ions soufrés dans les cages mais sous forme de $(S_2)^-$ (Gobeltz-Hautecoeur et al., 2002). La couleur verte de la sodalite serait ainsi associée à la présence simultanée d'ions $(S_3)^-$ et $(S_2)^-$ (Reinen & Lindner, 1999; Gobeltz-Hautecoeur et al., 2002; Arieli et al., 2004). Certaines sodalites synthétiques montrent une couleur rouge qui serait due à la présence d'ions $(S_4)^-$ (Clark et al., 1983; Fleet & Liu, 2010) mais cette hypothèse requiert encore des justifications puisqu'aucune technique n'a jusqu'ici mis en évidence la présence effective d'ions $(S_4)^-$ dans les cages de sodalite.

III.2.4. Luminescence de la sodalite

La sodalite présente différentes photoluminescences concomitantes ou non avec d'autres propriétés optiques. Ces photoluminescences sont caractérisées par des émissions allant du violet (Gaft et al., 2009, 2015) au bleu (Van Doorn & Schipper, 1971; Finch et al., 2016) jusqu'au rouge (Kaiheriman et al., 2014) en passant par le vert (Gaft et al., 2005, 2009) et l'orange parfois perçu comme jaune (Colinet et al., 2020). Le Tableau 4 résume rapidement les caractéristiques et donne les centres émetteurs associés aux principales luminescences à ce jour. D'autres luminescences sont observées par la présence de terres rares (Tb par exemple) dans des échantillons naturels ou synthétiques (Kaiheriman et al., 2015). Ces luminescences sont plus anecdotiques au regard des compositions habituelles de sodalites naturelles.

Tableau 4: Détails des différentes luminescences répertoriées dans la sodalite

Couleur émise	Position de la bande d'émission	Commentaire sur cette bande d'émission	Centre émetteur (ion substitué)	références
Ultraviolet	340 nm	Bande étroite	Ce ³⁺ (?)	(Gaft et al., 2009, 2015)
Violet	405 nm	Bande large	Eu ²⁺ (Na ⁺)	(Gaft et al., 2009, 2015)
Violet	440 nm	Bande large	Pb ²⁺ (Na ⁺)	(Gaft et al., 2009, 2015)
Bleu	450-500 nm	Structure vibronique visible à 77K	O ₂ ⁻ (Cl ⁻)	(Van Doorn & Schipper, 1971; Finch et al., 2016)
Bleu	500 nm	Bande très asymétrique avec traîne jusqu'à 600 nm	Ti ³⁺ (Al ³⁺)	(Norrbo et al., 2016; Agamah et al., 2020)
Vert	480-550 nm	Structure vibronique visible à 8,5K	Mn ²⁺ (Na ⁺)	(Gaft et al., 2009; Kaiheriman et al., 2014)
Vert	490-540 nm	Structure vibronique visible à T _{amb}	UO ₂ ²⁺ (?)	(Gaft et al., 2005, 2009)
Orange	610-650 nm	Structure vibronique visible à T _{amb}	S ₂ ⁻ (Cl ⁻)	(Sidike, Aierken et al., 2007; Colinet et al., 2020)
Rouge	680-735 nm	Bande large	Fe ³⁺ (Al ³⁺)	(Van Doorn & Schipper, 1971; Kaiheriman et al., 2014)

III.2.5. Le photochromisme dans la sodalite variété hackmanite

La dernière, et la plus intéressante des propriétés optiques observées dans la sodalite est le photochromisme. L'histoire de la variété photochrome rejoint celle de la sodalite puisque c'est encore grâce au travail de Giesecke qu'elle a été mise au jour. La variété photochrome de la sodalite est décrite pour la première fois en 1834 par le fils de Thomas Allan, Robert Allan. Il observe dans les collections de son père (anciennement celles de Giesecke) des sodalites qui ont été découvertes roses ou pourpres et qui ont perdu leur couleur une fois exposées à la lumière du jour (Figure 9) pour prendre une apparence blanche laiteuse (Allan, 1834). La même description a été faite en 1901 par Leon H. Borgström (Borgström, 1901). Une certaine confusion s'instaure alors suite à des descriptions contradictoires. Pour certains, la coloration pourpre de l'hackmanite apparaîtrait à la lumière du soleil (Ho et al., 2018), contrairement à la description de Robert Allan (Allan, 1834). Cette contradiction peut aujourd'hui être expliquée par la différence de rayonnement solaire selon la zone géographique et la saison d'extraction de l'hackmanite. La réversibilité de la coloration n'est décrite que plus tard avec l'apparition des premières sources de rayons X puis des sources à ultraviolet (Lee, 1936; Ballentyne & Bye, 1970).

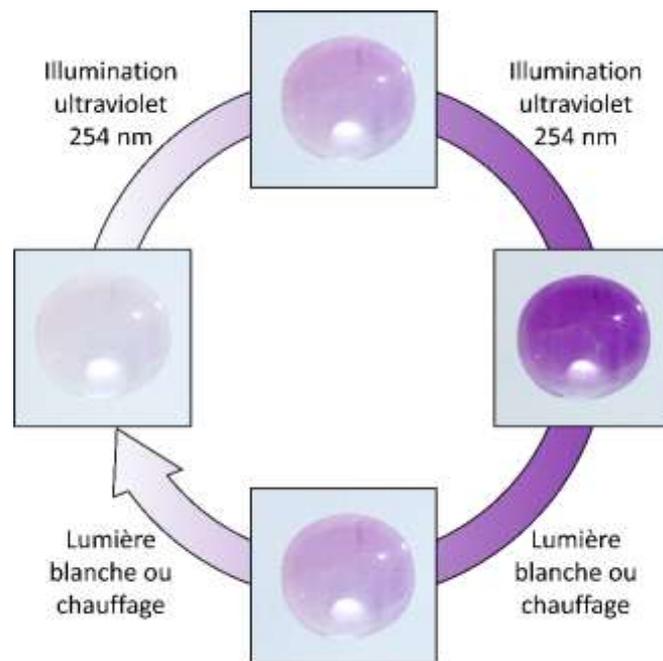


Figure 9 : Photochromisme de l'hackmanite naturelle

La rareté de cette variété minérale est confirmée par le nombre restreint de gisements naturels connus à ce jour (Figure 7).

Borgström nomme cette nouvelle variété photochrome d'après le nom du géologue Victor Axel Hackman qui lui avait fourni l'échantillon. Cette variété portera donc le nom d'hackmanite (Borgström, 1901). Borgström est également le premier à décrire cette variété comme une sodalite contenant une quantité non négligeable de soufre (titration du minéral dissout dans une solution d'acide chlorhydrique). On considère alors la formule chimique de

l'hackmanite comme $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$. Cette différence par rapport à la sodalite nominale $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ sera d'une importance capitale dans l'orientation des études sur le photochromisme. Il est à noter que le soufre peut aussi intervenir dans les trois propriétés optiques de la sodalite présentées ici (couleurs bleue, vert et jaune, luminescence orange, photochromisme). Cette hypothèse sera mise à profit pour caractériser les matériaux de cette étude car il peut y avoir une additivité des propriétés dans un même échantillon (Norro et al., 2015).

En terme d'utilisations et d'applications, la sodalite est employée dans des domaines très variés. Historiquement, elle a d'abord été utilisée comme pierre ornementale ou pour la bijouterie en profitant de sa couleur bleue caractéristique. Elle a également servi de pigment en peinture toujours pour fournir des pigments bleus (van Loon et al., 2020). Plus spécifiquement, la sodalite sert de tamis moléculaire car sa structure permet de sélectionner en taille des molécules la traversant. D'autres applications sont envisagées comme la capture de gaz (Barrer & Vaugiiian, 1971), la possibilité d'y fixer des ions radioactifs (Mon et al., 2005) comme l'iode ou encore comme système de transport de molécules dans le domaine médical (Rahmani et al., 2016). Le photochromisme de l'hackmanite permet d'envisager d'autres applications données dans la partie II.2.

III.3. Synthèses d'hackmanite : les pionniers et leurs idées

III.3.1. Les débuts de la synthèse d'hackmanite

Dans le déroulement parfait d'un processus de minéralomimétisme, l'observation et l'analyse de l'hackmanite naturelle auraient été suffisantes pour comprendre la propriété. Cette propriété aurait été par la suite reproduite voire améliorée dans un matériau synthétique analogue au naturel. Pourtant, très rapidement, la nécessité de synthétiser l'hackmanite s'est fait ressentir devant l'impossibilité de caractériser parfaitement des matériaux naturels avec les techniques d'analyses actuelles. Toutes les explications ne peuvent être fondées que sur un produit dont la pureté est maîtrisée et avérée. Ainsi, les produits incluant une ou plusieurs impuretés non désirées seront obligatoirement sujets de doutes et de spéculations sur l'origine et le mécanisme du phénomène observé. L'hackmanite naturelle ne constituait donc pas un matériau idéal pour l'analyse du photochromisme puisque contenant la plupart du temps une multitude d'atomes normalement non constitutifs de la sodalite (Fe, Mn, ...) (Gaft et al., 2009) ou avec plusieurs substitutions partielles (Ga, Br, ...)(Finch et al., 2016).

Dès la fin du XIX^{ème} siècle, des minéralogistes se sont penchés sur la synthèse de sodalites puis d'hackmanites. En 1890 Friedel & Friedel décrivent probablement l'une des premières tentatives de synthèse de sodalite en chauffant un mélange de mica, de chlorure de sodium et de soude (Friedel & Friedel, 1890). Les observations des auteurs laissent penser que cette première synthèse fut un succès. Près d'un demi-siècle plus tard, c'est en 1953 que Medved donne un nouveau souffle à la synthèse de sodalite et plus directement d'hackmanite (Medved, 1953). Pour la synthèse d'hackmanite, il se reporte à des études ayant défini les

hydrures (H^-) comme responsables du comportement photochrome observé dans certains halogénures d'alcalins exposés aux rayons X (Hilsch et al., 1938). À partir d'une structure zéolitique (Figure 10), il synthétise de la sodalite dans laquelle le photochromisme serait introduit grâce à une étape de chauffage sous atmosphère « porteuse » de dihydrogène (Medved, 1953). Medved espère ainsi introduire des hydrures qui pourront donner lieu au photochromisme. En plus des hydrures, Medved propose d'associer le photochromisme à la présence de carbure qui viendrait substituer le chlore dans la structure.

En 1955, R. Kirk (Kirk, 1955) fait le lien entre les analyses élémentaires des hackmanites naturelles et le photochromisme dans les matériaux synthétiques. Plusieurs analyses ont montré une corrélation entre la présence de soufre et la propriété photochrome de la sodalite (Borgström, 1901). Les résultats de Kirk tendent à montrer que le soufre est nécessaire à l'apparition du photochromisme. Un an plus tard, Medved fait breveter la synthèse de sodalite photochrome mais l'analyse élémentaire de ses échantillons admet la présence de soufre en faible quantité (0.005 w% de SO_4). Cela remet en doute l'intégralité de ses conclusions (Medved, 1956) basées sur la « pureté chimique » de ses matériaux et discrédite quelque peu ses hypothèses sur les H^- ou les C^- , hypothèses d'ailleurs non reprises depuis lors. Il est intéressant de noter sur ce point que la synthèse de sodalite (non photochrome) ne sera brevetée qu'en 1959 (Earley & Milne, 1959).

III.3.2. Nécessité du soufre pour le photochromisme ?

En 1970, Ballentyne et Bye remettent en question la nécessité du soufre sur le devant de la scène (Ballentyne & Bye, 1970). Ils réalisent trois synthèses selon un procédé rigoureusement identique : une synthèse de sodalite (chlorosodalite), une de sodalite dopée au soufre et une dopée au sélénium. Bien que la sodalite « pure » ne contienne pas de soufre détectable (<10ppm), les synthèses sont toutes trois photochromes et avec la même couleur photogénérée. Seule la cinétique de coloration sous UV semble être affectée car plus longue pour l'échantillon non dopé. La coloration n'étant pas modifiée par la présence ou non de soufre, les auteurs proposent que la coloration serait due à la présence d'un électron dans une lacune de chlore (centre F). Cette lacune serait créée lors du chauffage sous atmosphère contenant le dihydrogène. Le chauffage favorise la mobilité des ions dans les cages de sodalite et le chlore peut sortir des β -cages. L'atmosphère utilisée possède aussi un caractère réducteur dont l'influence sera également soupçonnée. Cette proposition permettrait d'expliquer que les lacunes soient présentes aussi bien dans les sodalites soufrées que dans celles qui ne le sont pas. Dans le cas de la sodalite non soufrée, l'électron proviendrait d'un atome donneur et quoi de plus naturel que de penser que cet atome puisse être un oxygène puisque la synthèse est réalisée en conditions hydrothermales, donc permettant plus aisément l'incorporation de molécules d'eau dans la structure. Le mécanisme proposé porte donc sur la présence de O^{2-} substituant le chlore et créant une lacune par compensation de charge. Ils appuient leur explication sur le fait que l'oxygène, le soufre et le sélénium partagent

la même colonne du tableau périodique et qu'ils ont donc certains comportements en commun (notamment pour le nombre d'électrons de valence donc d'états d'oxydation).

Pour réaliser leurs échantillons, Ballentyne et Bye ont utilisé une synthèse hydrothermale. Ce type de synthèse possède quelques avantages par rapport à la voie solide puisque les cristaux formés sont souvent plus grands. Pour l'étude de propriétés optiques, le cristal est beaucoup plus pratique puisque les phénomènes de diffusion sont limités par rapport à une poudre.

III.3.3. Classification des synthèses d'hackmanite

En 1974, Chang (Chang, 1974) fait un état des lieux sur les synthèses existantes pour l'hackmanite. Il différencie cinq types de synthèses. Ces cinq types sont encore d'actualité (Figure 10). Chang sépare donc (1) les synthèses hydrothermales (qui peuvent être élargies aux synthèses solvothermales), (2) les synthèses avec utilisation de gels de silicium et d'aluminium, (3) les synthèses par réaction à l'état solide ou par frittage, (4) les synthèses par conversion de structure et (5) les synthèses par diffusion dans une zéolite. Chaque type fera l'objet d'un commentaire plus approfondi dans la suite de ce document.

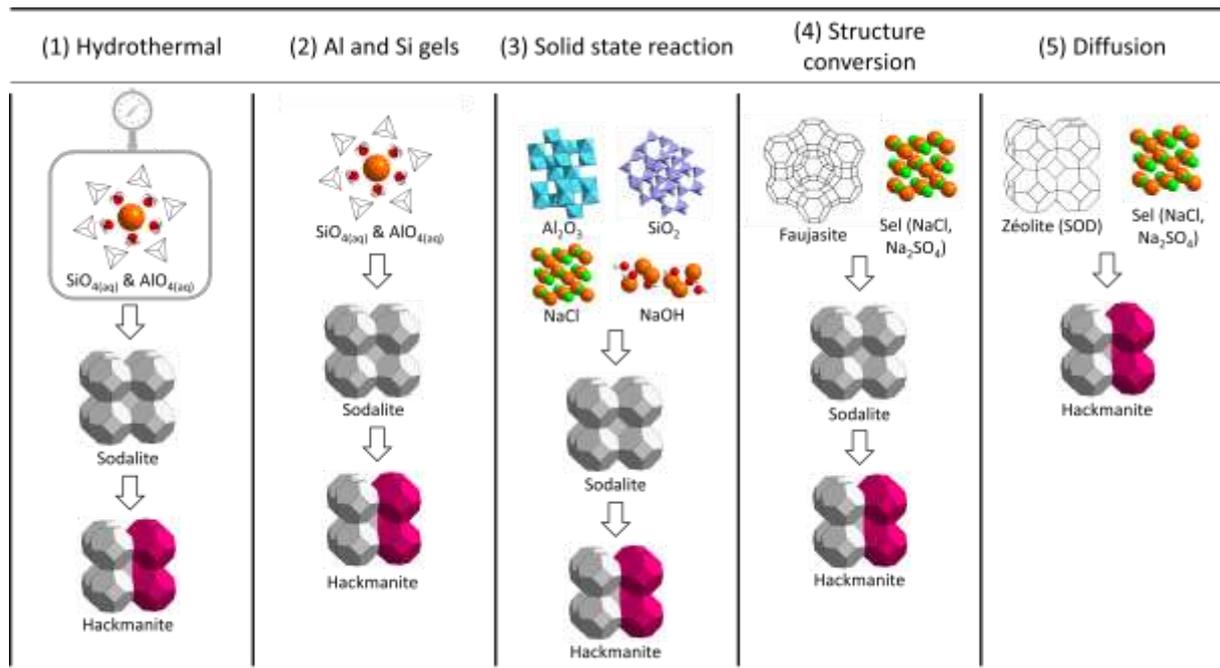


Figure 10 : Représentation graphique des différents modes de synthèse de la sodalite hackmanite. La différence entre les types (1) et (2) se trouve dans la première étape de formation de la sodalite. Un chauffage ($>100^\circ\text{C}$) et une pression autogène sont appliqués en synthèse hydrothermale tandis que le mélange de gels est chauffé ($\sim 100^\circ\text{C}$) sous pression atmosphérique pour le type (2).

Nombre de synthèses de sodalites sont réalisées par synthèse solvothermale (Friedel & Friedel, 1890; Medved, 1953, 1956; Tomisaka & Eugster, 1968; Williams, E.F. et al., 1969; Taylor et al., 1970; Schipper et al., 1971) mais ont souvent un rendement de cristallisation limité. En partant d'oxydes dissous dans une solution aqueuse, une phase amorphe reste

présente. Ces synthèses sont transposables aux hackmanites par ajout d'une étape « d'activation » du photochromisme. Pour les synthèses solvothermales, la structuration de la sodalite à partir d'un gel amorphe se fait grâce aux sphères de coordination autour des cations (Na). La seconde sphère de coordination formée par des tétraèdres d'aluminium et de silicium solvatés constitue, dans ce cas, la cage de la sodalite (Cundy & Cox, 2003). Le cation central peut être remplacé par une molécule imposant une structuration différente des tétraèdres. Les différentes zéolites sont ainsi formées par modification de la molécule utilisée (Cundy & Cox, 2003). Une fois les tétraèdres en place, la cage se forme grâce à des réactions d'oxolation qui lient les tétraèdres par des ponts Al-O-Si ou Si-O-Si. Ce processus entraîne le relargage d'une molécule d'eau qui peut rester emprisonnée dans la structure. La répartition des tétraèdres de silicium et d'aluminium est en partie dictée par la loi de Loewenstein. Cette loi empirique indique que la liaison Al-O-Al entre deux tétraèdres est moins stable dans une charpente aluminosilicatée qu'une liaison Si-O-Si ou Al-O-Si (Loewenstein, 1954). Bien qu'encore difficilement justifiable, les matériaux présentant une charpente aluminosilicatée avec un rapport Al/Si > 1 sont rares (Depmeier, 2012). En tenant compte du fait qu'une liaison Al-O-Al a du mal à se former, il n'est donc pas surprenant de voir des mélanges de réactifs avec un excès en aluminium. Cet excès aura tendance à favoriser les liaisons Al-O-Si plutôt que Si-O-Si et donc l'alternance attendue dans la charpente aluminosilicatée de la sodalite.

Certaines synthèses de chimie douce se basent aussi sur l'emploi d'un gel de silice et d'alumine. En revanche, à la différence des synthèses solvothermales, aucune pression autogène n'est imposée. Le système est laissé constamment à pression atmosphérique. Dans ce cas, les cages de sodalites se forment de la même façon que pour les synthèses hydrothermales mais sous simple agitation. La cinétique de cristallisation est souvent accélérée par un chauffage autour de 100°C puisque ces synthèses sont, la plupart du temps, réalisées dans une solution basique aqueuse (Barrer & White, 1952; Barrer et al., 1956; Carr et al., 1968; Schipper et al., 1971).

Le troisième type de synthèse de sodalite différencié par Chang s'appuie sur l'emploi d'un mélange d'oxydes chauffés à haute température (Prener & Ward, 1950; Kirk, 1954, 1955; Medved, 1956; Schipper et al., 1971). Ce troisième type est donc nommé réaction à l'état solide ou frittage. Dans la majorité des cas, les oxydes sont intimement liés par un broyage préalable. Certaines synthèses répètent d'ailleurs un cycle de broyage-chauffage jusqu'à l'obtention d'un rendement maximal.

Le quatrième type de synthèse utilise une structure zéolitique préexistante qui sera convertie en sodalite lors d'une étape de chauffage en présence d'ions. En diffusant dans la structure zéolitique, ces ions vont venir perturber la stabilité de la structure aluminosilicatée et la remodeler vers une structure plus stable qui, en l'occurrence, correspond à la structure sodalite (Chang & Onton, 1973; Chang, 1974). Ce type de synthèse introduit par Chang lui-même est aujourd'hui l'un des plus utilisés du fait de sa simplicité et des bons rendements de conversion obtenus.

Le cinquième et dernier type de synthèse pour la sodalite défini par Chang est directement dérivé du quatrième type. Ici, la synthèse de sodalite est directement réalisée à partir d'une structure zéolitique de type sodalite. La sodalite est formée uniquement par

diffusion d'ions dans la charpente préexistante. La diffusion des ions est obtenue par chauffage de la structure sodalite et du sel correspondant (NaCl).

Une sixième possibilité, non décrite par Chang, a vu le jour dans les dernières décennies avec l'émergence des synthèses assistées par microondes. Ce sixième type par microondes peut être, pour la synthèse d'hackmanite, considéré comme une variante de la synthèse par conversion de structure (Carvalho et al., 2018a).

Quel que soit le mode de synthèse, nombre de publications rapportent la synthèse d'hackmanites dopées au soufre arborant différentes couleurs photogénérées (Armstrong & Weller, 2006; Williams, E.R. et al., 2010; Norrbo et al., 2016). En considérant la sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) comme un modèle de structure, une large gamme de substitutions est possible. La substitution totale de l'halogène central ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Br}_2$, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{I}_2$) influe non seulement sur le paramètre de maille mais aussi sur la couleur de l'état excité. Il en va de même pour une substitution totale ou partielle de l'Al par du Ga ($\text{Na}_8\text{Ga}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) ou du Si par du Ge ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) (Williams, E.R. et al., 2010). L'hackmanite synthétique a donc l'avantage supplémentaire de présenter une multitude de couleurs photogénérées par simple modification de la composition chimique sans altérer les autres caractéristiques du photochromisme (cinétique de réaction, énergie nécessaire pour entraîner la coloration).

III.4. Origine et mécanisme du photochromisme : un débat sulfureux

III.4.1. Les hypothèses et le modèle pour le photochromisme

Retracer l'histoire des synthèses permet de donner les premiers éléments quant à l'origine du photochromisme dans l'hackmanite. Après le manganèse dans les échantillons naturels (Lee, 1936), après les hydrures (Medved, 1953), les carbures (Medved, 1953) ou l'oxygène (Bye, 1970), le soufre s'est imposé comme un élément central parmi les hypothèses formulées jusqu'à présent. Cependant il convient de repartir du début et de retourner aux minéraux naturels. Dès sa découverte, l'observation et l'analyse de l'hackmanite naturelle ont permis d'orienter les recherches et hypothèses. Il s'agit là du premier maillon dans le processus de minéralomimétisme. En partant du constat simple que la sodalite (non photochrome) et l'hackmanite ont une structure identique et une composition chimique quasi-identique, le photochromisme de l'hackmanite ne serait donc pas lié à un phénomène intrinsèque mais à un défaut présent uniquement dans l'hackmanite. Une différence principale, mais non exclusive, est repérée entre la sodalite et l'hackmanite (Kirk, 1955). Une majorité d'analyses chimiques concordent sur la mesure de teneurs non négligeables en soufre dans les hackmanites (Borgström, 1901; Haberlandt, 1949).

Pourtant la première hypothèse tentant d'expliquer le photochromisme est fondée sur une hackmanite synthétique réalisée sans soufre. Cette hypothèse proposée par Medved repose sur un modèle de structure électronique. Il introduit un modèle qui reste d'actualité pour tenter d'expliquer le phénomène de changement de couleur et sa réversibilité (Figure 11). Selon lui, l'état coloré est un état métastable relié à un niveau piège dans la structure

électronique. L'excitation sous UV aurait la capacité de promouvoir des électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons pourraient alors soit revenir dans la bande de valence par des processus non radiatifs, soit tomber sur ce niveau piège relativement proche en énergie de la bande de conduction. Le retour à l'état initial ne pourrait alors se faire que si les électrons piégés acquièrent une énergie suffisante pour repasser dans la bande de conduction et revenir à la bande de valence toujours via des processus non radiatifs.

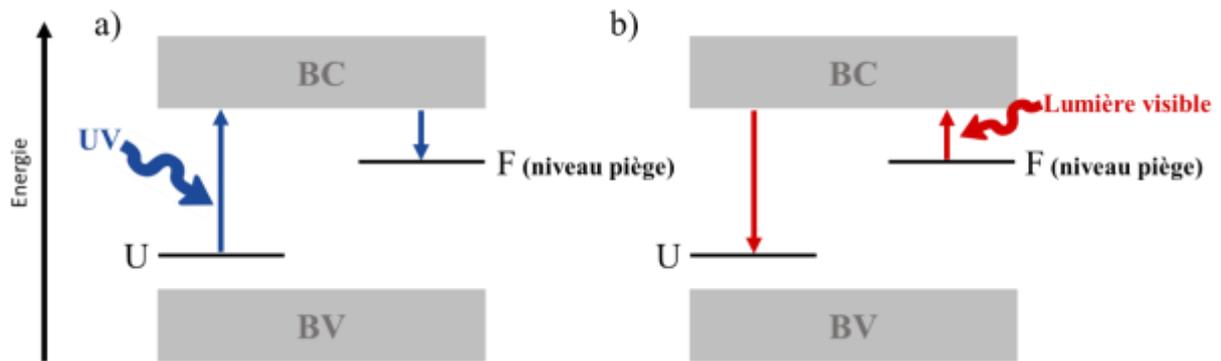


Figure 11 : Schéma simplifié de la structure électronique permettant d'expliquer le modèle du photochromisme de l'hackmanite introduit par Medved en 1953. En a), sous rayonnement UV un électron d'un niveau donneur U est éjecté vers la bande de valence avant de retomber sur un niveau piège. La réaction inverse se produit en b) avec l'absorption d'une longueur d'onde du domaine visible donnant la couleur photogénérée.

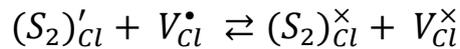
Ce modèle introduit l'idée qu'il existe une compétition entre les processus de désexcitation non radiatifs et le piégeage des électrons. L'état totalement excité, pour lequel tous les électrons disponibles se trouveraient sur le niveau piège, serait donc difficile, voire impossible à obtenir.

Deux questions se posent alors face à ce modèle qui s'accorde bien avec l'observation : d'abord, d'où proviennent les électrons impliqués dans le processus ? Leur existence serait-elle liée à la présence d'un défaut ou d'un atome donneur dans la structure ? Ensuite, quel centre, quel élément, quelle entité est responsable du niveau piège permettant la formation de l'état métastable ? A partir de ce moment, les travaux se sont majoritairement orientés vers la recherche de ces deux entités supposées propres à l'hackmanite.

En 1954, Kirk s'appuie sur le modèle des hackmanites naturelles pour proposer pour la première fois l'implication du soufre dans la réaction photochrome (Kirk, 1954). Il étudie en parallèle le photochromisme et la luminescence orange de la sodalite et de l'hackmanite. Il conclut que ces deux phénomènes sont probablement liés à la présence simultanée de plusieurs espèces de soufre dans les cages de la sodalite. Depuis lors, seules quelques études traitent du photochromisme de l'hackmanite indépendamment de la présence d'espèces soufrées (Bye, 1970).

En repartant du travail de Kirk, Hodgson (Hodgson et al., 1967) propose un modèle qui est aujourd'hui le plus favorisé dans la littérature. Ce modèle qui sera nommé « modèle

soufré » dans la suite de ce document, explique le photochromisme de l'hackmanite selon la réaction suivante (notations de Kröger-Vink) :



Dans ce modèle, un S_2^{2-} substituerait un chlore central dans la structure et induirait la présence d'une lacune dans une cage adjacente pour respecter l'électroneutralité du matériau. Sous l'effet d'un rayonnement UV, un électron du S_2^{2-} serait éjecté vers la lacune de chlore et laisserait derrière lui l'espèce S_2^- . L'électron piégé dans la lacune serait responsable de la création d'un niveau piège dont parle Medved et serait donc responsable du changement sur le spectre d'absorption et donc de la couleur. Dans son modèle, Hodgson favorise la réaction impliquant S_2^{2-} et S_2^- pour expliquer simultanément le photochromisme et la luminescence de la sodalite attribuée à l'ion S_2^- (Colinet et al., 2020). Cependant, il n'écarte pas totalement la possibilité que l'ion S^{2-} puisse entraîner la même réaction photochrome pour donner S^- . Cette nuance, bien que capitale, sera pourtant oubliée voir explicitement exclue dans la plupart des études tentant de prouver ce modèle (Carvalho et al., 2018b).

III.4.2. Justifications théoriques et expérimentales du modèle soufré

Une simulation théorique du modèle soufré est apportée par Curutchet et al. (Curutchet & Le Bahers, 2017). Ils démontrent la pertinence de ce modèle grâce à une très bonne concordance de leurs simulations théoriques avec les caractéristiques observées du photochromisme dans l'hackmanite (dopage au soufre, énergie des transitions électroniques). Les auteurs montrent également que le changement de couleur est accompagné par une modification de conformation des atomes autour du centre coloré (noté centre F). La promotion de l'électron de son état fondamental vers son état excité serait suivie par une relaxation géométrique qui viendrait changer la position des niveaux électroniques dans le gap (Figure 12). Cela accentuerait l'aspect métastable de cet état excité (Norrbo et al., 2018). Une telle relaxation géométrique a été possiblement observée par diffraction des neutrons sur une hackmanite synthétique (Armstrong & Weller, 2006). Le changement de l'état fondamental, incolore, vers l'état excité, coloré, induirait une augmentation infime du paramètre de maille de l'ordre de 10^{-3} Å.

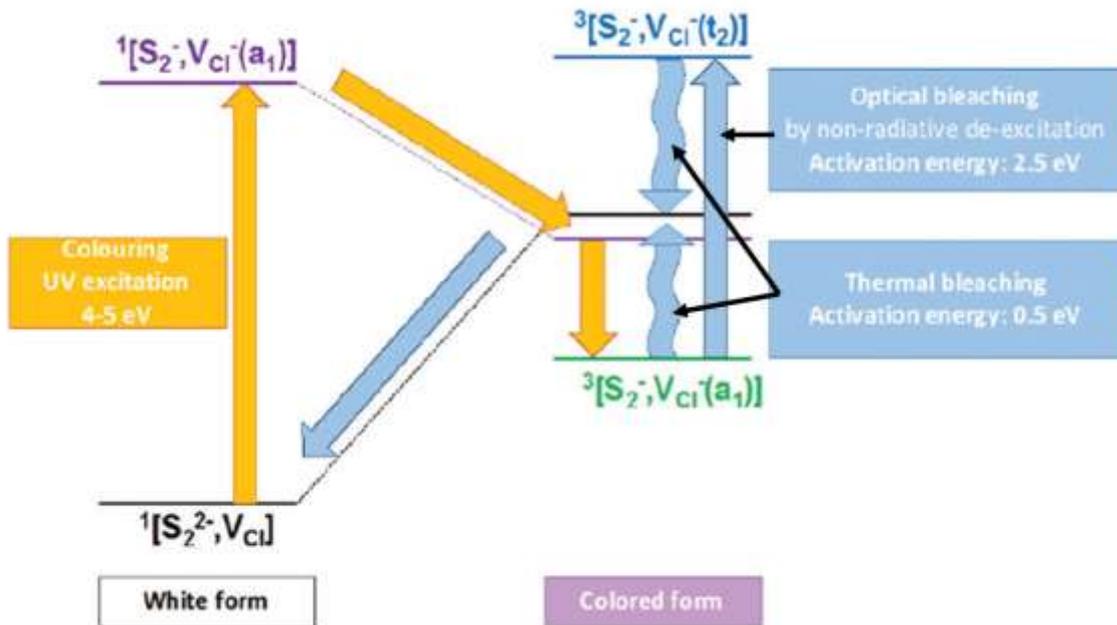


Figure 12 : Structure électronique publiée par Norrbo et al. (2018) expliquant la relaxation de géométrie après la promotion de l'électron vers l'état excité coloré. La coloration de l'échantillon suit le processus illustré par les flèches jaunes. Les flèches bleues illustrent le processus de décoloration. Les notations a_1 et t_2 sont relatives à l'occupation de deux états électroniques de la lacune de chlore.

Plusieurs stratégies sont mises en pratique pour tenter de prouver expérimentalement que ce modèle est correct. L'une d'elle s'attache à l'étude de chaque élément impliqué dans la réaction. Certaines analyses se sont donc focalisées sur la lacune de chlore ou plus précisément sur l'électron piégé dans la lacune. Une étude rapportée par Hodgson (Hodgson et al., 1967) présente les signaux RPE d'une hackmanite synthétique avant (incolore) et après (colorée) illumination aux UV. Les auteurs attribuent le signal observé dans l'état coloré (13 lignes) à un électron non apparié et environné par quatre atomes de sodium. La corrélation quasi-linéaire entre l'intensité de la coloration, déterminée sur des spectres de réflectance, et l'intensité du signal RPE (13 lignes) démontre que le centre coloré est bel et bien cet électron non apparié (Williams, E.F. et al., 1969). Ceci rejoint la conclusion de Bye (Ballentyne & Bye, 1970) qui montre que le centre coloré n'est pas un centre soufré puisque la même coloration photogénérée a été observée dans des sodalites photochromes non dopées en soufre.

L'électron environné par les quatre atomes de sodium peut être considéré d'un point de vue quantique et se voir réduit au modèle d'un électron dans une boîte. La taille de cette boîte serait en corrélation directe avec le paramètre de maille du matériau hôte de structure sodalite : l'hackmanite. Ainsi, il existe une corrélation quasi-linéaire entre la taille de la maille et le maximum de la bande d'absorption de l'état coloré (Taylor et al., 1970; Williams, E.R. et al., 2010). Les différences de dimension de la maille peuvent être entraînées par des changements de composition en remplaçant le chlore par d'autres halogènes plus gros (Br, I), en remplaçant l'alcalin (Li/Na/K/Rb) ou les atomes de la charpente aluminosilicatée (Al/Ga ou Si/Ge). La modification de la couleur serait alors expliquée par l'agrandissement de la boîte dans laquelle se trouve l'électron selon la relation suivante :

$$E = \frac{\pi^2(i^2 + j^2 + k^2)}{2a^2} \quad (\text{Eq.1})$$

où E est l'énergie de la transition électronique responsable de l'absorption dans le visible, i , j et k sont des entiers et a est la dimension de la boîte cubique (Williams, E.R. et al., 2010).

La majorité des études expérimentales concernant le photochromisme de l'hackmanite porte non pas sur l'électron mais sur l'analyse des espèces de soufre impliquées dans la réaction. Comme il s'agit d'une propriété optique, ces analyses sont principalement spectroscopiques. Dans le modèle soufré proposé dans la littérature, le soufre serait sous forme d'oligomère S_n^x où $n \geq 2$. Dans ce cas, l'entité moléculaire de soufre doit pouvoir être caractérisée par des modes de vibrations spécifiques mesurables par spectroscopie Raman ou infrarouge. La mesure de modes de vibrations caractéristiques des liaisons S-S dans des oligomères de soufre a été réalisée par Steudel (Steudel, 1975). Il démontre deux lois empiriques reliant l'énergie du mode de vibration de la liaison S-S à sa longueur pour les oligomères du type S_2^{x-} et S_3^{x-} . Il montre ainsi qu'il est possible de caractériser un oligomère de soufre grâce à une mesure Raman. Seulement, si cette conclusion est valable pour des espèces stabilisées en solution, une étude laisse entendre que déterminer l'état d'oxydation et la concaténation du soufre dans la sodalite, et donc de l'hackmanite, serait impossible (Hettmann et al., 2012). Cette impossibilité serait liée à la superposition systématique des modes de vibrations émanant du soufre avec ceux émanant de la charpente aluminosilicatée et la faiblesse du signal du soufre, une impureté, non un constituant.

Une autre analyse spectroscopique permettant de définir la spéciation du soufre est la Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS). Des analyses XPS sur les niveaux du soufre ont été menées sur un échantillon d'hackmanite synthétique (Norrbo et al., 2018). Cet échantillon dopé au soufre présentait également une substitution intentionnelle partielle du Na par du Rb ($[\text{Na,Rb}]_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[\text{Cl,S}]_2$). Les spectres des deux états incolore et coloré sont collectés et le signal est décomposé entre les contributions de S^{6+} , S^{4+} , S^{2-} , S^- , S^0 et $S^{0.5-}$. Outre le fait que certaines contributions introduites dans la décomposition des spectres soient inférieures au niveau de bruit en intensité, les auteurs ne prennent pas en compte l'effet du rayonnement X pendant la mesure. Comparativement aux UV, ce rayonnement est capable d'entraîner la coloration rapide de l'échantillon. Il se pourrait donc que la faible différence observée entre l'état présumé incolore et l'état coloré ne soit pas liée au photochromisme.

L'utilisation des rayons X est étendue à des analyses d'absorption de rayons X au seuil du soufre (XANES). L'analyse des spectres XANES effectuée par Goettlicher et al. indique que l'hackmanite présente un pic sous le seuil qui serait lié à une espèce de soufre réduite, par opposition aux espèces oxydées du type SO_4^{2-} également présente dans les échantillons analysés (Goettlicher et al., 2013). L'intensité de ce pic augmente lors de mesures rapides et successives sous faisceau avant de diminuer lors de mesures prolongées. Cette variation pourrait être liée à la réaction photochrome mais cette supposition n'a pas encore pu être justifiée par manque de référence pour expliquer quelle ou quelles espèce(s) de soufre est ou sont responsable(s) de ce pic.

La réaction photochrome décrite dans le modèle soufré implique également la formation de deux entités paramagnétiques : l'électron dans la lacune et S_2^- . Ils peuvent donc, en théorie, être analysés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). L'analyse RPE d'une hackmanite synthétique ($[Na,Rb]_8Al_6Si_6O_{24}[Cl,S]_2$) proposée par Norrbo dans ses états incolore et coloré tend à montrer une modification d'intensité pour un signal attribué à S_2^- (Norrbo et al., 2018). Cette attribution s'appuie sur les travaux de Arieli qui analysent des sodalites contenant S_2^- ($g_{xx} = 2.858$; $g_{yy} = 2.034$; $g_{zz} = 2.002$; $g_{iso} = 2.298$) et S_3^- (C_{2v} ; $g_{xx} = 2.061$; $g_{yy} = 2.039$; $g_{zz} = 2.002$; $g_{iso} = 2.034$) par une combinaison de mesures RPE et de calculs théoriques (Arieli et al., 2004). Compte tenu de la qualité du signal obtenu sur l'hackmanite synthétique par Norrbo et du fait que cet échantillon soit de la poudre, l'attribution de ce signal ($g = 2.005$; $g = 2.032$) à l'ion S_2^- semble discutable. Elle est d'autant plus discutable que les valeurs de g sont également proches de celles calculées pour l'ion S_3^- .

De manière générale, si l'on considère que le modèle soufré, l'analyse du soufre dans la sodalite est difficile. Il faut garder à l'esprit que la quantité de soufre nécessaire pour faire apparaître le photochromisme semble très faible, sans valeur clairement établie dans la littérature. Il est donc nécessaire, d'une part, de faire une quantification précise d'un élément en traces et, d'autre part, de pouvoir le caractériser précisément sachant qu'il est proche en terme de chimie des autres atomes constitutifs de la sodalite. Il ne s'agit pas d'un élément lourd ayant une signature (spectroscopique, magnétique, ... etc) facilement analysable dans la structure aluminosilicatée plus légère.

IV. La scapolite photochrome

La scapolite est une autre gemme photochrome proche de la sodalite en terme de chimie et de structure. Il a pourtant fallu attendre 2005 pour que la propriété photochrome de la scapolite soit décrite dans la littérature (McClure et al., 2005). Cette découverte est d'ailleurs née d'une confusion de certains échantillons naturels avec de l'hackmanite. Les recherches sur le photochromisme de la scapolite n'en sont donc qu'aux balbutiements et, pour ainsi dire, tout reste à faire. Dans ce cas, si rien n'est encore fait, quel est l'intérêt de se pencher sur ce matériau, petit nouveau dans le grand monde de la recherche, d'autant plus si son homologue sodalite est déjà largement étudié ? Et bien... À y regarder de plus près, la scapolite photochrome a pour elle d'avoir des caractéristiques très (TRÈS) similaires à celles de l'hackmanite, y compris par la présence de soufre dans les échantillons naturels. Coïncidence ? Nous n'y croyons pas...

IV.1. Historique, minéralogie et gemmologie de la scapolite naturelle

IV.1.1. Découverte de la scapolite

Reprenons un instant le cours de l'histoire. Revenons même trois siècles en arrière, au temps où les découvertes géologiques s'enchaînaient à folle vitesse. En 1786, un certain François Pierre Nicolas Gillet de Laumont, proche collègue de Jacques Louis de Bournon, fait la description d'un nouveau minéral. Ce nouveau minéral sera nommé dipyre par Haüy en 1801 (Lacroix, 1895). En 1800, d'Andrada avait introduit la wernerite et la scapolite, deux autres noms pour désigner des minéraux aux propriétés proches du dipyre (Dana, 1904). Ces trois dénominations sont utilisées de manière un peu confuse comme nom de famille, d'espèce ou de variété jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle. Entre temps, d'autres appellations sont apparues dans la littérature comme la meionite (Haüy, 1801), la mizzonite, la marialite et la sylvialite (Shaw, 1960). Une foule d'autres noms a été donnée à ce minéral mais ces noms sont aujourd'hui tombés dans l'oubli (glaucolite, nuttallite, passauite, porzellanite, ontariolite, ekerbergite, prehnitoid, couseranite, riponite, ersbyite et paranthite) (Shaw, 1960). C'est donc à la fin du XIX^{ème} siècle que les esprits s'accordent sur les termes et font du mot « scapolite » le nom d'une famille minérale regroupant les espèces marialite, meionite, mizzonite, dipyre et sylvialite (Tschermak, 1883; Dana, 1904). Le terme scapolite est construit à partir du grec « skapos » signifiant « tige » et faisant allusion à la forme prismatique souvent allongée des cristaux naturels.

Les difficultés liées à la définition de cette famille viennent du fait qu'elle constitue une solution solide entre plusieurs pôles (Shaw, 1960). Une infinité de compositions intermédiaires est ainsi possible, d'où des propriétés légèrement différentes pour chaque échantillon et donc des descriptions ne concordant pas parfaitement. Cette solution solide sera décrite plus en détails dans la partie IV.2 avec la description de la structure cristallographique.

IV.1.2. La scapolite naturelle

Les cristaux naturels de scapolite présentent le plus souvent une couleur allant du jaune au pourpre mais aussi de l'incolore à brun (Figure 13). Une couleur bleue est parfois mentionnée dans la littérature (Deer et al., 1963) mais les preuves qu'il ne s'agit pas de sodalite (plus communément bleue) sont manquantes. Certaines gemmes présentent en plus un phénomène d'astérisme (phénomène optique que l'on observe par diffraction de la lumière de certaines inclusions orientées dans le cristal) et sont le plus souvent reconnues sous le nom de « cat-eyes scapolites » (Schmetzer & Bank, 1983).



Figure 13 : Différents échantillons de scapolite naturelle présentant des couleurs typiques de cette famille minérale. L'échantillon brun présente également un phénomène d'astérisme. De nombreux détails, photos, carte de localisation de gisements sont accessibles sur le site Mindat.com.

Les gisements de scapolite sont répartis sur la quasi-totalité du globe mais les plus belles gemmes sont extraites d'Afghanistan, du Brésil, du Canada, du Kenya, de Madagascar, du Mozambique, du Myanmar, du Sri Lanka ou de la Tanzanie (Schmetzer & Bank, 1983).

IV.2. Propriétés physico-chimiques

IV.2.1. Résolution de la structure scapolite

La scapolite est un autre aluminosilicate formé par des chaînes de tétraèdres de AlO_4 et SiO_4 reliés par leurs sommets. La charpente aluminosilicatée voit ses charges neutralisées par différents ions. De même que pour la sodalite, la structure de la scapolite est résolue par Pauling (Pauling, 1930) conjointement avec d'autres études (Schiebold & Seumel, 1932; Scherillo, 1935). De ces différentes résolutions découlent deux groupes d'espaces $I4/m$ et $P4_2/n$. Si la structure globale de la charpente aluminosilicatée reste cohérente entre les deux groupes d'espace, c'est la position cristallographique des différents ions qui est incertaine. C'est pourquoi il est reconnu aujourd'hui que l'affinement de structure de l'un ou l'autre de ces groupes d'espace n'influe pas sur la position globale des atomes dans les mailles (Antao & Hassan, 2011). Dans ces groupes d'espaces, la structure est composée par des anneaux de quatre tétraèdres connectés entre eux par les sommets (Figure 14). Ces anneaux sont empilés selon l'axe c et interconnectés par 4 piliers de deux tétraèdres pour former des rubans infinis de $\frac{1}{\infty}[(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}]$. Pour finir, ces rubans condensent pour former la structure tridimensionnelle où apparaissent des espaces vides (ou cages), comme pour la sodalite. Le remplissage de ces cages définit le placement de l'espèce étudiée dans la solution solide scapolite.

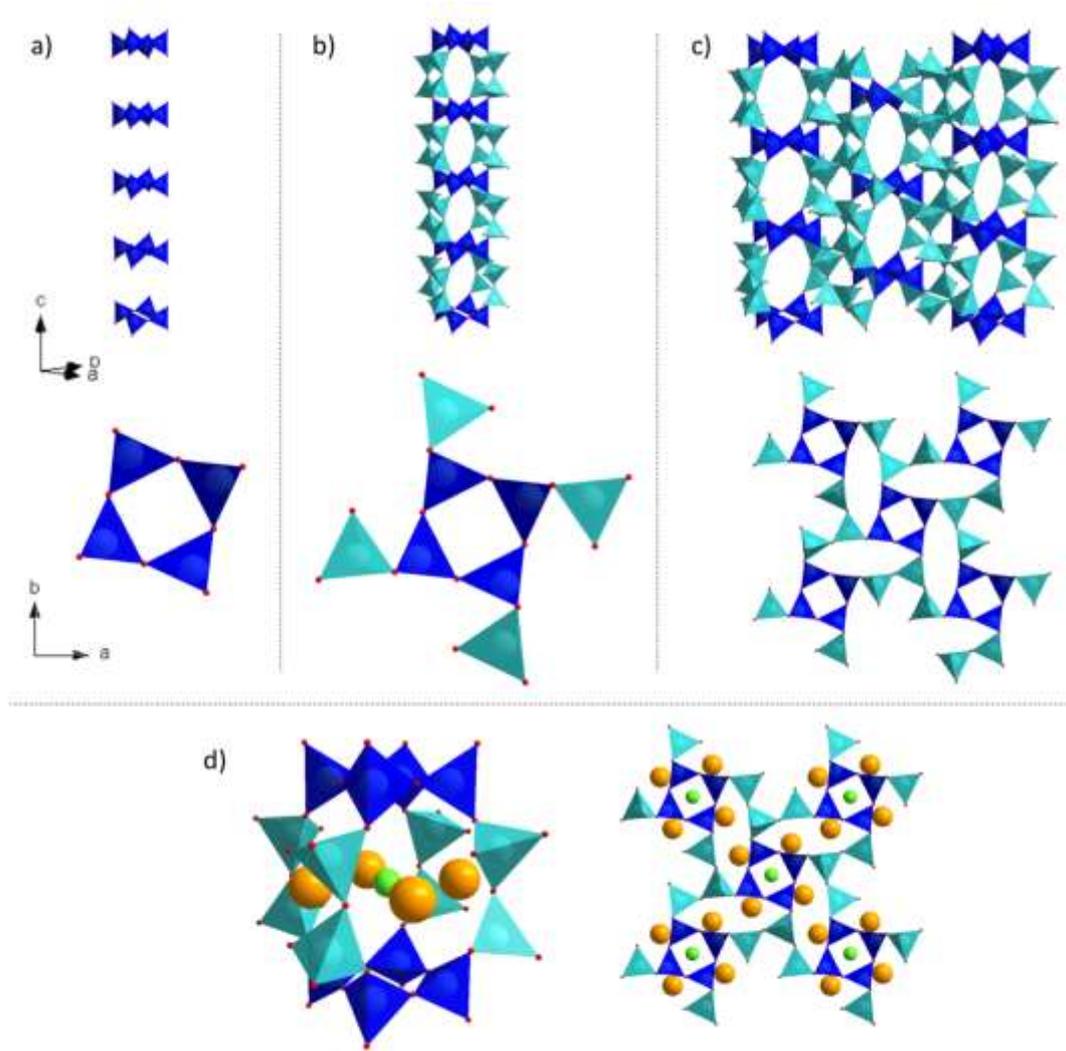
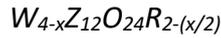


Figure 14 : Construction de la structure scapolite avec en a) l'empilement d'anneaux de tétraèdres selon l'axe c, b) les rubans de $1/\infty[(Al,Si)_{12}O_{24}]$, c) la condensation des rubans pour former la structure 3D et d) l'exemple de la marialite avec le remplissage des cages par les couples d'ions Na⁺ et Cl⁻. (Al et Si : bleu clair et foncé, O : rouge, Na : orange, Cl : vert).

IV.2.2. La solution solide de la famille scapolite

Les bornes de cette solution solide sont fixées par le remplissage de toutes les cages par un seul et unique couple d'ions (Ca, CO₃), (Na, Cl) ou (Ca, SO₄). Ce couple d'ion adopte une conformation commune où 4 cations forment un plan carré autour d'un anion central à la cage et à la maille. Dans la solution solide, la meionite (Me) occupe donc le pôle Ca-CO₃, la marialite (Ma) le pôle Na-Cl et la sylvialite (Sy) le pôle Ca-SO₄ (Figure 15). En plus du changement d'ion dans les cages, le passage de la marialite à la meionite ou à la sylvialite s'accompagne d'une modification du rapport Al/Si qui passe de 1/3 (Ma) à 1 (Me et Sy). La formule structurale de la scapolite peut ainsi être écrite :



avec W : Na, Ca et aussi K ; Z : Al et Si ; et R : CO₃, SO₄ et Cl.

Les espèces intermédiaires mizzonite et dipyre décrites dans la littérature pendant presque deux siècles ont aujourd'hui disparu de la liste de l'International Mineralogical Association (IMA 2021) et ne sont plus des espèces officielles de la famille scapolite. Cela simplifie grandement la nomenclature de cette famille où deux autres compositions limites ont été mentionnés sans être nommés par Borgström (Borgström, 1915). Ces pôles hypothétiques sont les combinaisons logiques des trois autres à savoir des compositions limites (Na, CO₃) et (Na, SO₄). Néanmoins, si des analyses ont pu prouver la présence simultanée de sodium avec des sulfates et/ou des carbonates dans des échantillons de scapolites (Teertstra et al., 2002), ces pôles limites ne restent pour l'instant qu'hypothétiques car toujours accompagnés par des quantités dominantes de calcium.

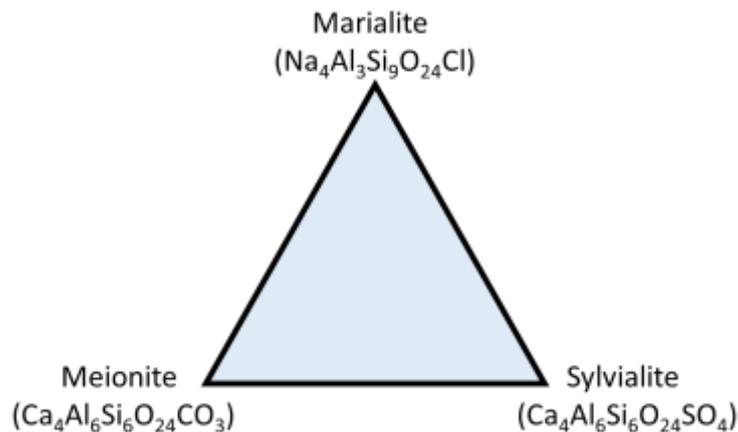


Figure 15 : Représentation graphique de la solution solide formant la famille scapolite avec les trois pôles limites marialite, meionite et sylvialite.

L'étude menée par Shaw en 1960 indique que les compositions limites de la famille scapolite ne seraient, elles aussi, qu'hypothétiques au moins pour les échantillons naturels (Shaw, 1960). Les échantillons naturels auraient donc tous une composition intermédiaire à deux ou trois pôles de la solution solide. Dans l'étude de ces échantillons naturels, Shaw note des tendances générales entre les pôles marialite et meionite. Dans de nombreuses études, les échantillons naturels sont décrits selon leur position par rapport au pôle meionite (CaCO₃) grâce à la relation :

$$\%Me = \frac{[Ca]}{[Ca] + [Na]} \quad (\text{Eq.2})$$

En s'appuyant sur des études antérieures (Winchell, 1924) ainsi que sur ses propres analyses, Shaw montre que le pourcentage de meionite (%Me) est corrélé avec la densité et l'indice de réfraction. Cette corrélation quasi-linéaire est utilisée dans la négoce de pierres pour différencier facilement des échantillons bruts (Pradat, 2012).

IV.2.3. Propriétés optiques de la scapolite

Les propriétés optiques de la scapolite sont déterminées par la présence des ions dans les cages. Les différentes couleurs sont ainsi attribuées à des centres colorés relatifs à l'irradiation de centres Cl^- , CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} sans plus de précisions (Marfunin, 1979).

La scapolite a été étudiée plus en détail pour ses propriétés de photoluminescence. Les principales couleurs de luminescence sont résumées dans le **Tableau 5**. Les scapolites luminescent le plus souvent jaune à orange sous exposition aux rayonnements ultraviolets (Figure 2), mais aussi parfois rose, rouge ou rouge-orangé (Choudhary, 2015) avec une plus grande intensité aux ondes longues (365 nm). La luminescence rouge est attribuée à la présence de Fe^{3+} (Marfunin, 1979) comme dans les feldspaths (White et al., 1986; Krbetschek et al., 2002), la sodalite ou la tugtupite (Gaft et al., 2009). L'émission rose résulte souvent de la combinaison d'une émission orange avec une émission bleue. Des émissions bleues peut-être liées à la présence de dioxygène (O_2^-) ou d'euporium Eu^{2+} ont été documentées par Gorobets & Rogojine (Gorobets & Rogojine, 2002).

Tableau 5: Détail des principales luminescences documentées dans la scapolite.

Couleur émise	Maximum de la bande d'émission	Commentaire sur cette bande d'émission	Centre émetteur (ion substitué)	références
Violet	420 nm	Bande étroite	Eu^{3+} (Na^+)	(Gorobets & Rogojine, 2002)
Bleu	450-510 nm	Bande large avec structure vibronique visible à T_{amb}	O_2^- (Cl^-)	(Gorobets & Rogojine, 2002)
Orange	520-610 nm	Structure vibronique visible à T_{amb}	S_2^- (Cl^-) ?	(Sidike, Aierken et al., 2007)
Orange	640 nm	Bande large	Mn^{2+} (Na^+)	(Gorobets & Rogojine, 2002)
Rouge	750 nm	Bande large	Fe^{3+} (Al^{3+})	(Marfunin, 1979)

L'émission orange intéresse la communauté scientifique pour sa remarquable intensité et est étudiée depuis les années 30 (Iwase, 1937; Haberlandt, 1949). La structure vibronique observée sur les spectres avec ses pics presque équidistants sera d'abord supposée être liée à la présence d'uranium (Haberlandt, 1949). Cette hypothèse engendrera une certaine confusion qui a perduré jusque dans les années 1980 (Deer et al., 1963; Webster, 1975; Level & Level, 1980).

L'hypothèse de l'uranium a pourtant été mise à mal par une étude menée sur des composés totalement différents de la scapolite dès les années 1960. En 1964, Schulman et Kirk dopent des cristaux d'halogénures alcalins (KCl et KBr) avec du soufre (Schulman & Kirk, 1964). Ils observent alors une luminescence émanant de ces cristaux dopés qui présente une structure vibronique très similaire, bien que décalée en énergie, à la luminescence de centres

(O₂)⁻ dans ces mêmes matériaux. L'hypothèse est donc faite que la luminescence jaune-orange des halogénures alcalins dopés au soufre serait due à la présence de l'ion moléculaire (S₂)⁻ par simple analogie, sans preuve formelle. Cet ion sulfuré est donc, par conséquent, immanquablement associé à une luminescence présentant une structure vibronique visible même à température ambiante avec un spectroscope à main de gemmologue (Webster, 1975). Cette association sera remarquée par Povarennykh en 1971 (Povarennykh et al., 1971). Il fait une nouvelle analogie, cette fois, entre la luminescence des halogénures alcalins et celle de la tugtupite, un aluminosilicate de formule Na₈Al₂Be₂Si₆O₂₄Cl₂, (« beryllo-sodalite »). Il associe donc (S₂)⁻ à la luminescence orange de la tugtupite par comparaison. Celle-ci sera reprise, à nouveau, pour expliquer la luminescence des scapolites (Burgner et al., 1978; Sidike, A. et al., 2008) et des sodalites (Gaft et al., 2009). De fil en aiguille la luminescence de la scapolite a donc été associée à (S₂)⁻ par analogie et acceptée sans qu'aucune preuve formelle n'ait été publiée.

IV.2.4. Photochromisme de la scapolite marialite

La dernière des propriétés optiques de la scapolite présentées dans ce document est évidemment le photochromisme. Le photochromisme de la scapolite est officiellement découvert relativement tardivement par rapport aux autres aluminosilicates comme la sodalite par exemple (McClure et al., 2005). En 1947, Pough avait publié une description de scapolites irradiées aux rayons X devenant pourpre (et non bleu) et revenant à leur état incolore initial après chauffage ou conservation dans le noir (Pough & Rogers, 1947). Cette description pourrait convenir à la création de centres colorés métastables résultants de dégâts d'irradiation plus que de photochromisme. En 2005 donc, l'analyse d'échantillons de McClure, considérés d'abord comme des hackmanites, a révélé qu'il s'agissait de scapolite et plus précisément de marialite contenant une quantité non négligeable de soufre (Na₄Al₃Si₉O₂₄Cl_{0.9}So_{0.09}; microsonde électronique). Depuis 2005, quelques spectres ont été publiés (Milisenda et al., 2015) et la scapolite est parfois mentionnée aux côtés de l'hackmanite comme gemme photochrome (Krzemnicki, 2018).

Une étude plus récente compare deux lots de scapolites photochromes naturelles, l'un préalablement irradié par des rayons X et l'autre non (Allen et al., 2014). Cette comparaison tend à montrer que les scapolites préalablement irradiées acquièrent une coloration plus intense après exposition aux UV pour déclencher la réaction photochrome. Cette coloration bleue de la scapolite photochrome aurait donc un lien direct ou indirect avec des dégâts d'irradiation. L'étude confirme également que ces échantillons photochromes sont proches du pôle marialite de la solution solide scapolite. Cette information sera réexaminée dans le Chapitre IV sur les scapolites.

Depuis lors, la scapolite photochrome conserve tous ses mystères. Aucune théorie sur l'origine du photochromisme n'a été formulée avant ce travail. Néanmoins, la scapolite marialite présente une similitude structurale et chimique flagrante avec l'hackmanite. Dans l'hackmanite l'anion central est entouré par un tétraèdre de sodium quand dans la marialite

c'est un plan carré qui l'environne. Ce parallèle frappant avec l'hackmanite pousse inévitablement vers une hypothèse où le soufre aurait un rôle. Seulement voilà, tous les échantillons naturels sont un mélange où le cation Na^+ ou Ca^+ , l'anion Cl^- , SO_4^{2-} ou CO_3^{2-} mais également le rapport Al/Si varient conjointement avec subtilité. Imaginez maintenant que l'on fasse entrer en jeu un système complexe de substitutions de l'anion central par du soufre sous une forme indéfinie. Est-il besoin de dire que l'étude du photochromisme de la scapolite qui découlerait de ces substitutions dans les matériaux naturels ne se présentait pas bien ? Notre approche par minéralomimétisme implique donc de se tourner vers des modèles simplifiés : des produits synthétiques à chimie contrôlée.

IV.3. Synthèses de scapolites

Les premières synthèses de scapolite remontent probablement aux essais de Wilhelm Eitel en 1925. Eitel est conscient de la complexité que de cette solution solide apporte à la synthèse de scapolite mais semble être le premier à synthétiser de la scapolite pure (Eitel, 1925). Pour ce faire il porte un mélange d'anorthite naturelles ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) avec $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ à 1000°C sous une pression de CO_2 de 50 bars (Eitel, 1925). Eitel rapporte la formation de meionite mais la présence de sodium indiquerait qu'il s'agirait plutôt d'une composition intermédiaire dans la solution solide. De nouvelles tentatives sont faites en 1960 par Eugster et Prostka. Un très court résumé de leurs travaux laisse entendre qu'ils auraient pu synthétiser de la marialite quasi-pure à partir de mélanges d'oxydes et de sel (Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , NaCl) chauffés avec un germe sous une pression d'un bar (Eugster & Prostka, 1960). De la meionite pure a aussi pu être synthétisée à partir d'un mélange d'oxydes et de sel (Ca_2CO_3) mais sous une pression de CO_2 comprise entre 1.10^{-4} GPa et 4.10^{-4} GPa (1 et 4 bars). De telles synthèses n'ont jusqu'à aujourd'hui jamais été reproduites.

Les domaines de stabilité de la meionite et de la sylvialite ont été établis dans les années 1970 (Goldsmith & Newton, 1977). Les synthèses ayant servies à établir ces domaines sont généralement obtenues à partir de mélanges de minéraux naturels (néphéline - $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$, ablite - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ...) ou d'oxydes chauffés ($600-900^\circ\text{C}$) et portés à haute pression (0,4-1 GPa ; 4-10 kbar) avec les sels correspondants (CaCO_3 , CaSO_4 ; (Millhollen, 1974; Newton & Goldsmith, 1975; Orville, 1975; Goldsmith & Newton, 1977). Certaines synthèses sont également produites en ajoutant de l'eau servant de fluide censé favoriser la réaction de formation de la meionite à haute pression (Millhollen, 1974; Goldsmith & Newton, 1977).

Le domaine de stabilité de la marialite a été établi en 2017 (Almeida & Jenkins, 2017). Ce domaine de la marialite se situe à plus haute pression (le centre du domaine se trouvant à des pressions supérieures à 1GPa ; 10 kbar) ce qui peut, pour des raisons techniques, expliquer sa découverte plus tardive. Dans l'article publié par Almeida, les synthèses sont réalisées à partir d'un mélange d'oxydes et de sel (Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2CO_3 décarbonaté et NaCl ; (Almeida & Jenkins, 2017). Contrairement aux synthèses de meionite et de sylvialite, un soin particulier est apporté à la déshydratation du mélange de réactifs puisque l'eau défavoriserait la réaction de production de marialite. Cette supposition est confirmée par des tentatives de

déstabilisation de marialite avec ajout d'eau dans des conditions de pression et température normalement favorables à la formation de la marialite. La synthèse de marialite requiert deux conditions essentielles en plus des hautes pressions ($P > 0,5 \text{ Gpa}$; 5 kbar) : des hautes températures ($700\text{-}1050^\circ\text{C}$) et de grandes concentrations en NaCl (Almeida & Jenkins, 2017, 2019). Ces conditions de synthèses particulières expliqueraient la rareté de la marialite puisqu'obtenu dans des systèmes géologiques très particuliers (Almeida & Jenkins, 2017).

Conclusion du chapitre I

Vous voilà, je l'espère, plus familiarisés avec le minéralomimétisme, le photochromisme et nos minéraux d'intérêt : la sodalite, l'hackmanite et la marialite. Le processus de minéralomimétisme apporte une structuration à notre travail de recherche et permet de garder en toile de fond un modèle naturel essentiel. Ce modèle naturel représente un jeu de paramètres de base, une sorte de base de données où les couleurs et cinétiques peuvent varier selon l'origine géographique ou d'autres paramètres physicochimiques. Si le photochromisme de l'hackmanite est aujourd'hui relativement bien étudié, celui de la scapolite n'en est qu'au début essentiellement parce que sa synthèse nécessite d'avoir recourt à la haute pression. L'apport des réponses expérimentales manquantes pourraient permettre d'aboutir à une compréhension fiable du photochromisme. Ces réponses sont également attendues pour aboutir à des applications industrielles contrôlées.

Ainsi, Chouchou, notre hackmanite favorite, garde encore une partie de ses secrets, patient et infatigable dans sa petite boîte molletonnée. Les études sur ses congénères n'ont jusqu'ici abouti qu'à des modèles partiellement prouvés. Des preuves expérimentales sont encore attendues pour annoncer de manière définitive l'implication du soufre dans la réaction. Cela semble d'autant plus nécessaire que l'implication du soufre est mise à mal par certaines études. Il est clair que cet atome a un rôle dans le mécanisme du photochromisme quand il est présent dans la structure de l'hackmanite. Néanmoins, cela n'exclue pas totalement qu'il puisse se produire la même réaction à partir d'autres atomes, dont l'oxygène par exemple. Ces hypothèses sur l'oxygène et autres ont été mises de côté depuis le début des années 1970. Dans ce travail, nous nous concentrerons sur le modèle soufré du photochromisme pour tenter de démontrer expérimentalement la forme sous laquelle se trouve celui-ci quand il est impliqué dans la réaction.

Pour la scapolite, le parallèle avec l'hackmanite est très aguichant mais, pour confirmer toute hypothèse, le modèle naturel ne semble pas encore apporter suffisamment d'éléments. La structure scapolite accueille bon nombre d'ions qui floutent la compréhension du photochromisme. Cela est d'autant plus vrai pour les échantillons synthétiques puisqu'aucune scapolite photochrome synthétique n'a été décrite à ce jour. Ce sera donc le cheval de bataille sur le front de la scapolite photochrome. Sa synthèse est primordiale au regard du processus de minéralomimétisme.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation des échantillons, tels que Chouchou, et des analyses utiles à l'étude du photochromisme. Nous aurons l'occasion de passer en revue les nombreux échantillons naturels sans oublier la description des méthodes de synthèses et d'analyses. Les caractérisations chimiques, structurales et spectroscopiques ont entraîné l'utilisation de nombreuses techniques avec des conditions opératoires spécifiques. Quelques-uns des paramètres ont pu faire l'objet d'une optimisation préliminaire qui peut ne pas apparaître dans ce rapport.

Dans la mesure du possible et non par fainéantise mais par souci de faciliter la lecture, les conditions opératoires seront formulées le moins possible sous forme de texte. Pour alléger encore un peu plus cette partie et quand cela semble pertinent, les montages expérimentaux seront schématisés avec force détails. Je me suis laissé dire qu'une bonne figure vaut mieux qu'une page de description⁵.

Revenons maintenant à notre minéralomimétisme. J'ai eu la chance d'avoir entre les mains nombre d'échantillons naturels démontrant l'impressionnante diversité des caractéristiques (paramètres du photochromisme, luminescences, compositions chimiques, ...etc) au sein d'une même variété minérale. Ces matériaux naturels ont constitué la collection de base sur laquelle s'appuie ce travail. Ils représentent en fait un capital de comparaison pour tous les échantillons synthétiques réalisés par la suite. En somme, cette collection permet sans cesse de se poser la question suivante : avec nos échantillons synthétiques, arrivons-nous à reproduire voire améliorer la propriété de photochromisme observé dans la nature ? La première partie de ce chapitre sera donc un état des lieux sur les collections de sodalites, d'hackmanites et de scapolites et surtout de leurs représentants les plus remarquables. Chouchou en fait évidemment partie.

L'imitation de cette propriété nécessite ensuite la synthèse de ce matériau. La suite de ce chapitre s'attardera sur les conditions de synthèses retenues pour allier reproduction de la propriété photochrome, pureté du produit obtenu avec la plus grande simplicité possible, et coût énergétique de production. Il me semble important de garder à l'esprit qu'une dimension fonctionnelle et écologique doit intervenir dans nos choix si une application industrielle est envisagée. L'autre raison essentielle qui intervient dans ces choix est évidemment le matériel à disposition pour réaliser ces synthèses dans le laboratoire.

Finalement, vient cette de description instrumentale tant redoutée et souvent reléguée au rang d'informations supplémentaires dans les articles quand elle n'est pas compactée en petits caractères dans un coin. Cette partie est nécessaire pour toute comparaison avec d'autres résultats similaires. Principalement trois grands types d'analyse ont été réalisés. Les analyses chimiques sont le premier type où la détection d'éléments minoritaires dans la structure nous a bien souvent donné du fil à retordre. Les analyses structurales sont le deuxième type. Enfin le troisième type regroupe toutes les analyses

⁵ « Good picture is worth a thousand words » selon l'expression consacrée.

spectroscopiques. Elles sont un peu comme la clef de voûte de ce travail puisque les plus adaptées pour comprendre le photochromisme de l'hackmanite et de la scapolite. D'autres types d'analyses viendront ponctuellement compléter cette étude mais restent à la marge.

I. Matériaux et leur synthèse

I.1. Echantillons naturels

La collection mise à disposition appartient au CRG (Centre de Recherche en Gemmologie – Jean-Pierre Chenet, Nantes), à l'Université de Nantes ou fait partie d'une collection personnelle (Pr. Emmanuel Fritsch, Nantes) selon le financement des gemmes. Les échantillons de sodalites, d'hackmanites et de scapolites sont présentés du Tableau 6 au Tableau 10. La collecte de certaines gemmes présentées ici a fait également partie de ce travail de recherche. Il a fallu pour cela traverser l'Atlantique et rencontrer des marchands au fait des dernières découvertes à la grande bourse internationale de Tucson, Arizona, USA (2019). Leurs récits et descriptions sont souvent venus corroborer voire compléter les connaissances sur le photochromisme de certaines gemmes. Ils n'ont pas manqué l'occasion de nous montrer, de nous vendre ou même de nous donner les dernières raretés. Après tout, la science est une publicité aux allures sérieuses et agréables pour un marchand de bonne volonté et curieux.

I.1.1. Les sodalites et hackmanites naturelles

La richesse de la collection de sodalites et d'hackmanites est en partie due à la qualité gemme de la majorité des échantillons. On distinguera les échantillons taillés ou polis en notant leur masse en carat (1 ct = 0,2 g) tandis que celle des échantillons bruts sera en gramme, une convention de la communauté gemmologique.

Pour certains échantillons, des analyses préalables ont dû être menées pour vérifier qu'il s'agissait bien de sodalite ou d'hackmanite. Bien que non présentée en détails ici, la vérification se fait le plus souvent avec l'utilisation de bases de données mises à disposition en ligne (RRUFF, ICSD, Mineral Spectroscopy Server, ...). Une méthodologie similaire a été utilisée pour vérifier la nature des scapolites.

Tableau 6 : Echantillons de sodalites naturelles (donc non photochromes) à disposition lors de cette étude.

N° éch.	Masse (ct ou g) Dimensions (mm) Forme, taille Origine géographique	Photo	N° éch.	Masse (ct ou g) Dimensions (mm) Forme, taille Origine géographique	Photo
1329	0,10 ct 3 x 3 x 2 Princesse Inconnue		3342	0,81 ct 11,0 x 4,9 x 3,1 Poire Afghanistan	
2260	0,13 g 9,7 x 9 x 3,2 Fragment brut Inconnue ⁶		3151	4,49 ct 20,3 x 12,3 x 3,5 Cabochon Inconnue	
3340	0,65 ct Ø6,2 x 5,8 Poire Afghanistan		3358	0,80 ct 7,9 x 5,1 x 3,2 Emeraude Badakhchan (Afghanistan)	

⁶ Fragment prélevé sur l'échantillon du musée d'histoire naturelle de Nantes.

Tableau 7 : Echantillons d'hackmanites naturelles à disposition lors de cette étude (partie 1).

N° éch.	Masse (g ou ct) Dimensions (mm) <i>Forme, taille</i> Origine géographique	Photo état stable	N° éch.	Masse (g ou ct) Dimensions (mm) <i>Forme, taille</i> Origine géographique	Photo état stable
1304 <i>Chouchou</i>	0,48 ct Ø6,5 x 2 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)		2932	1,85 ct 9,4 x 7,9 x 4,2 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
1308	1,25 ct 9 x 6 x 3 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)		2933	1,74 ct 9 x 7,7 x 3,9 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
1328	0,21 ct 4,5 x 4,5 x 2,5 <i>Trillion</i> Mt St Hilaire (Québec, Canada)		2934	2,25 ct 9,6 x 8 x 5 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
2015	0,80 ct 7,5 x 5,3 x 3,4 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)		2935	1,40 ct 11 x 9,4 x 7,2 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
2016	0,74 ct 8,5 x 5,2 x 2,9 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)		2936	4,50 ct 11 x 8,3 x 7,8 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
2904	27,1 ct 24 x 19 x 5 <i>Plaque polie</i> Mogok (Myanmar)		2937	0,63 g 12,6 x 9,2 x 7,9 <i>Fragment naturel</i> Mt St Hilaire (Québec, Canada)	
2909	0,12 ct Ø3,4 x 2,4 <i>Brillant</i> Mt St Hilaire (Québec, Canada)		2941	8,46 ct 6 x 13,5 x 17 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
2930	0,95 ct 8 x 6 x 3,4 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)		2942	3,99 ct 4,1 x 11,5 x 14 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	
2931	1,90 ct 14 x 7,2 x 3 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)		2943	5,09 ct 6,5 x 11 x 12 <i>Cabochon</i> Mogok (Myanmar)	

Tableau 8 : Echantillons d'hackmanites naturelles à disposition lors de cette étude (partie 2).

N° éch.	Masse (ct) Dimensions (mm) Forme, taille	Photo état stable	N° éch.	Masse (ct) Dimensions (mm) Forme, taille	Photo état stable
Origine géographique					
3339	0,71 ct Ø7 x 5,8 Cabochon Mogok (Myanmar)		3348	2,72 ct Ø10 x 4,3 Cabochon Mogok (Myanmar)	
3341	0,97 ct 7,9 x 5,9 x 3,1 Cabochon Mogok (Myanmar)		3349	3,05 ct Ø10,7 x 4,5 Cabochon Mogok (Myanmar)	
3346	17,15 ct 15,8 x 21,6 x 8 Cabochon Mogok (Myanmar)		3350	3,24 ct 10,8 x 9,1 x 5,3 Cabochon Mogok (Myanmar)	
3347	4,80 ct 15,5 x 11,4 x 5 Cabochon Mogok (Myanmar)		3351	2,25 ct 8,6 x 8 x 4,5 Cabochon Mogok (Myanmar)	

La plupart des hackmanites de cette collection sont originaires du Myanmar (localité : Mogok). L'achat de ces gemmes a été fait à l'occasion d'une mission d'Emmanuel Fritsch au Myanmar en 2016. On notera aussi que dans cette collection, aucune hackmanite ne provient de la localité historique au Groenland.

1.1.2. Les scapolites naturelles

La majorité de la collection de scapolites photochromes est un don de M. Dudley Blauwet (*Dudley Blauwet Gems, Louisville, Colorado, www.dudleyblauwetgems.com* rencontré à Tucson en 2019) de fragments bruts, tous de qualité gemme. Une partie de ces échantillons étaient préalablement traitée par irradiation. La nature exacte de ce traitement réalisé au Pakistan reste inconnue. Ces vingt échantillons sont originaires de la mine de Dar-e-Zu dans le district de Sar-e-Sang (Badakshan, Afghanistan).

Ces échantillons photochromes sont représentatifs de la localité déjà rapportée dans la littérature : l'Afghanistan (McClure, 2005). Néanmoins, cette collection comprend un échantillon de l'Île de Baffin au Canada, une localité jusqu'ici jamais rapportée, même dans la littérature gemmologique. Il s'agit d'un don de Bradley Wilson (Alpine Gems, Coast to Coast Rare Strones International, www.alpinegems.ca, Tucson, 2019).

Tableau 9 : Echantillons de scapolites naturelles à disposition lors de cette étude (partie 1). Les échantillons photochromes sont marqués d'un « * ».

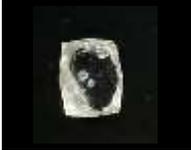
N° éch.	Masse (ct) Dimensions (mm) <i>Forme, taille</i> Origine géographique	Photo état stable	N° éch.	Masse (ct) Dimensions (mm) <i>Forme, taille</i> Origine géographique	Photo état stable
1325	0,37 ct 4,5 x 4 x 3 <i>Coussin</i> Inconnue		3320	0,097 ct Ø3,0 x 2,1 <i>Rond brillant</i> Inconnue	
1475	0,77 ct 7,0 x 4,7 x 3,4 <i>Emeraude</i> Inconnue		3321	0,107 ct Ø3,1 x 2,2 <i>Rond brillant</i> Inconnue	
1630	1,13 ct 8,0 x 5,9 x 4,1 <i>Ancienne</i> Afghanistan		3337*	0,91 ct Ø7,7x5,7 <i>Ovale</i> Afghanistan	
1976	1,34 g 12,1 x 9,3 x 8,2 <i>Fragment brut</i> Tanzanie ?		3338*	2,58 ct 12 x 8,5 <i>Poire</i> Afghanistan	
1977	1,10 g 15,0 x 7,0 x 5,2 <i>Fragment brut</i> Inconnue		3365	16,85 10,4 x 5,9 x 5,7 <i>Fragment brut</i> Afghanistan	
2992	0,63 ct Ø6 x 5 <i>Ancienne</i> Afghanistan		3366*	0,56 ct Ø5,6 x 3,5 <i>Rond brillant</i> Île de Baffin (Canada)	
2995	0,09 ct Ø3,2 x 2,1 <i>Rond brillant</i> Afghanistan		3368	0,084 ct Ø3,2 x 1,7 <i>Rond brillant</i> Afghanistan	
2996	1,32 ct 9 x 7 x 4 <i>Ancienne</i> Afghanistan		3369	0,12 ct Ø3,3 x 2,2 <i>Rond brillant</i> Afghanistan	
2997	1,75 ct 9 x 8 x 4 <i>Coussin</i> Badakshan (Afghanistan)		3374*	0,79 g 16,1 x 13,3 x 3,7 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	
2998	3,48 ct 11,8 x 8,8 <i>Ancienne</i> Karur (Inde)		3375*	0,36 g 11,1 x 4,9 x 3,7 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	

Tableau 10 : Echantillons de scapolites naturelles à disposition lors de cette étude (partie 2). Les échantillons photochromes sont marqués d'un « * ».

N° éch.	Masse (ct) Dimensions (mm) <i>Forme, taille</i> Origine géographique	Photo état stable	N° éch.	Masse (ct) Dimensions (mm) <i>Forme, taille</i> Origine géographique	Photo état stable
3377*	0,46 g 8,4 x 8,4 x 3,7 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3391*	0,59 g 14,3 x 9 x 5 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	
3379*	0,40 g 16,3 x 4,2 x 2,9 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3392*	0,61 g 17,8 x 7,2 x 3,4 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	
3380*	0,48 g 11,3 x 5,6 x 3,9 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3393*	0,47 g 15 x 7,3 x 3,9 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	
3381*	0,29 g 10,3 x 6 x 3,5 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3394*	0,23 g 10 x 4,8 x 2,4 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	
3382*	0,71 g 12,8 x 8,1 x 6 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3395*	0,19 g 9,5 x 4,2 x 2,3 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)	
3383*	0,50 g 15,4 x 5,8 x 3 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3910	0,92 g 10,6 x 7,8 x 5,8 <i>Fragment brut</i> Pakistan	
3384*	0,32 g 10,4 x 7,2 x 2,9 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3911	0,55 g 9,8 x 6,7 x 4,8 <i>Fragment brut</i> Pakistan	
3386*	0,55 g 15,6 x 8,5 x 4 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3912	0,62 g 10,4 x 6,9 x 6,0 <i>Fragment brut</i> Pakistan	
3388*	0,27 g 10,3 x 8,3 x 2,9 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3913	0,32 g 7,4 x 5,5 x 4,6 <i>Fragment brut</i> Pakistan	
3389*	1,09 g 12,9 x 12,2 x 5,6 <i>Fragment brut</i> Sar-e-Sang (Afghanistan)		3914	0,34 g 11,0 x 4,3 x 3,4 <i>Fragment brut</i> Pakistan	

1.2. Synthèses de sodalites

1.2.1. Synthèse d'hackmanites

Plusieurs méthodes de synthèse ont été tentées par souci de comparaison mais une seule a véritablement été privilégiée grâce à la qualité et la reproductibilité des synthèses. Cette méthode de synthèse est celle décrite par Warner et al. (2012). Ces synthèses reposent sur une méthode dite de « conversion de structure » à partir de zéolite A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$; produit commercial Prolabo; pureté inconnue). En présence d'halogénures d'alcalins et/ou de sels (Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , Na_2S , ...), la structure de la zéolite A est convertie en structure sodalite à haute température (700-900°C).

Les synthèses réalisées pour les analyses suivent la procédure décrite ci-après. Les proportions exactes en précurseurs dans le mélange initial seront données dans le chapitre III. Un mélange de zéolite A, de chlorure de sodium et de sulfate de sodium est préparé sous atmosphère sèche pour éviter l'hydratation de la zéolite, très hygroscopique. Ce mélange est ensuite placé dans une quantité suffisante d'acétone (RPE grade, Carlo Erba) puis mixé au broyeur à boules pendant 8h (400-500 rpm). Le mélange de poudre intimement liées est séché à l'étuve (100°C, 1-2h) avant d'être placé dans un four tubulaire. Un vide partiel est réalisé dans le four avant d'y faire passer un flux de gaz réducteur (Ar/H₂ : 95/5, 30 ml/min). Le programme de chauffage suit une rampe de 200°/h pour atteindre 900°C. Cette température est maintenue pendant 8h puis le retour à température ambiante est opéré avec une rampe de 200°C/h à nouveau. La poudre résultante est homogénéisée au mortier et lavée à l'eau déionisée en cas de présence de résidus de sels.

1.2.2. Synthèse de sodalites bleues

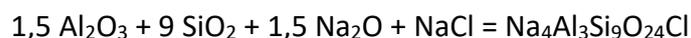
Afin de mieux caractériser certaines espèces de soufre, de la sodalite n'ayant que du soufre comme anion dans ses cages a été produite [$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2)$]. Pour ce faire, une méthode dite d'imprégnation (Kowalak, 1995) a été utilisée. Cette fois-ci, la zéolite est plongée dans un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO), de sulfure de sodium décahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\geq 60\%$, Sigma-Aldrich) et de soufre natif (S; 99,98%, Aldrich). Les proportions en Na_2S et soufre natif sont ajustées pour favoriser la formation de Na_2S_3 en solution. Le mélange contenant la zéolite est agité à température ambiante pendant un minimum de 8h avant d'être séché.

Au mélange de poudres sèches est ajouté un excès de carbone graphite comme agent réducteur. Le tout est ensuite placé dans une nacelle en alumine et chauffé à 850°C pendant 2 heures. La poudre produite arbore une couleur bleue outremer caractéristique. Certaines poudres sont lavées à l'eau pour supprimer des résidus de sels éventuels.

1.3. Synthèses de scapolite marialite

Comme exposé dans le Chapitre I, la scapolite marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$) ne peut visiblement pas être synthétisée à pression atmosphérique bien que quelques tentatives aient été menées aussi bien dans la littérature (Eugster, 1960) que lors de cette thèse. Elles sont, dans le second cas, toutes restées infructueuses. Pour pallier cet échec, un système de synthèse à haute pression a donc été utilisé au sein du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG) sous la supervision de Yann Morizet. Le piston cylindre et la méthode de préparation des synthèses sont décrits ci-dessous.

Les synthèses de scapolite marialite ont été réalisées à partir de mélanges d'oxydes suivant la réaction :



Un excès de chlorure de sodium est utilisé pour tenter de favoriser la formation de la scapolite par rapport à l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Suivant les synthèses réalisées par Almeida *et al.*, un soin particulier a été dédié à la déshydratation des précurseurs qui contiennent naturellement une proportion non négligeable d'eau de surface et/ou de structure (Almeida *et al.*, 2017). Cette préparation des précurseurs est décrite dans la Figure 16. Les spécifications concernant les réactifs utilisés sont présentées dans le Tableau 11. Les proportions exactes en réactifs seront données dans le Chapitre IV et dans l'**Annexe 7**. Puisqu'intimement liées aux résultats (DRX, absorption, ...) concernant les scapolites. Il paraissait donc inutile de présenter ces mélanges de réactifs dans cette partie du manuscrit.

Tableau 11 : Spécifications des réactifs utilisés pour les synthèses de scapolites marialite. Le carbonate de sodium est utilisé comme précurseur de Na_2O après décarbonatation. Le sulfure et le sulfate de sodium ont été utilisés ponctuellement pour l'introduction de soufre dans la scapolite.

Réactif	Fournisseur	Pureté
Al_2O_3 - α phase	Alfa Aesar	99,997%
SiO_2	Alfa Aesar	99,8%
Na_2CO_3	Prolabo	99,5%
NaCl	Alfa Aesar	99,999%
Na_2SO_4	Alfa Aesar	99,9955%
S_8	Aldrich	99,98%
Na_2S	Sigma-Aldrich	< 97%

Pour que la déshydratation de SiO_2 soit plus efficace, le composé a d'abord été passé au broyeur à boules pendant 8h avant d'être chauffé comme précisé sur la **Figure 1**.

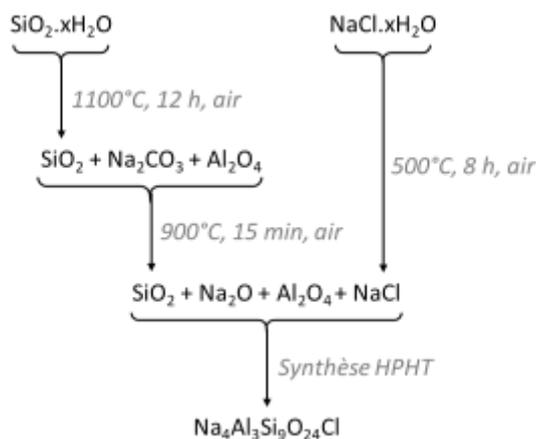


Figure 16 : Etapes de préparation du mélange de précurseurs pour la synthèse de scapolite marialite.

Avant utilisation, le mélange de précurseurs est conservé à l'étuve (environ 100°C) pour éviter toute réhydratation. La composition de ces mélanges sera détaillée dans l'**Annexe 7** sur les résultats liés à la scapolite et sa synthèse. Pour débiter la synthèse haute pression, haute température (HPHT), le mélange de précurseurs est d'abord introduit dans une capsule en Au-Pd ($T_{\text{fusion}} = 1410^\circ\text{C}$; American Elements®) ou Pt ($T_{\text{fusion}} = 1772^\circ\text{C}$; American Elements®). La présence de soufre dans certains mélanges de précurseurs a fait craindre une réaction avec l'or et des capsules en platine ont donc été utilisées dans un premier temps. Néanmoins des synthèses ont prouvées que le soufre réagissait également avec le platine (formation de PtS et PtS₂). Finalement les capsules en Au-Pd ont été favorisées. Ces capsules sont produites sur mesure à partir de tubes de 5,4 mm de diamètre externe. Elles sont découpées et recuites sous la flamme d'un chalumeau pour éliminer d'éventuels résidus organiques et pour pouvoir manipuler le métal plus facilement du fait qu'il gagne en souplesse. Des capuchons sont poinçonnés dans le métal et façonnés à l'aide d'un emporte-pièce. Les capsules remplies de précurseurs sont ensuite soudées à l'arc aux deux extrémités avec des capuchons pour être parfaitement étanches. La capsule est ensuite placée dans un assemblage permettant d'exercer et de maintenir une pression la plus isotrope possible. L'assemblage complet est présenté sur la Figure 17.

Cet assemblage est à usage unique mais nécessite une préparation longue et minutieuse. Les trois pièces en céramique (Céramique Magnorite© fournie par Saint Gobain) sont usinées, percées si besoin puis ajustées manuellement à la taille adéquate pour que l'ensemble de l'assemblage ne dépasse pas 40 mm de hauteur. Le chauffage de l'assemblage est assuré par un four en graphite résistif. Le four est entouré d'un tube de pyrex qui assure le maintien du four durant le chauffage et limite la diffusion d'oxygène et d'hydrogène depuis l'extérieur vers la capsule. Enfin, le tube en pyrex est placé dans un enrobage composé d'un matériau isolant électrique et dont la déformation est isotrope sous pression. Ainsi cet enrobage (en talc, en sel, ...) est le principal maintien de l'assemblage pendant la mise sous pression.

Les filaments du thermocouple de type B (Platinum Rhodium – 30% / Platinum Rhodium – 6%) sont introduits dans la canne en alumine puis un point de soudure est opéré à l'une des extrémités créant le contact entre les deux filaments.

Lors de la mise sous pression, des déformations de la capsule et de l'assemblage peuvent amener le thermocouple, fixe et ne subissant aucune pression, à percer la capsule. Un disque en céramique ajusté à la main est ajouté au-dessus de la capsule pour prévenir ce problème.

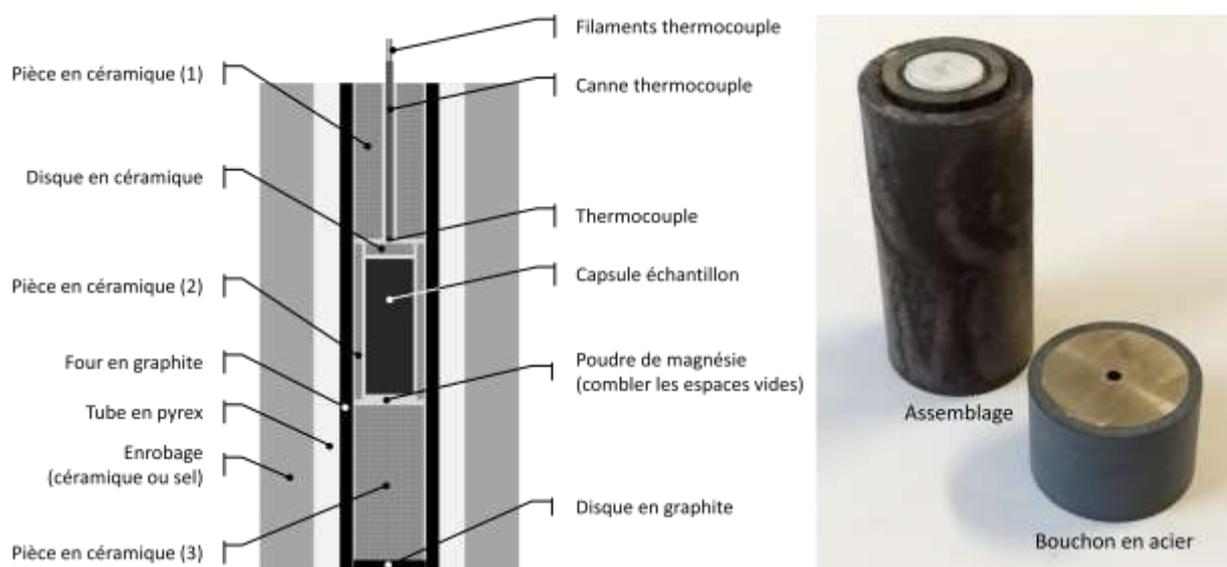


Figure 17 : A gauche, schéma de principe d'un assemblage pour une capsule 1/2 pouce placé dans l'enceinte de pression pour les synthèses HPHT de scapolite marialite. A droite, un assemblage complet avec un enrobage en sel et un bouchon en acier entouré de céramique.

On notera que le thermocouple mesure une température toujours légèrement inférieure à celle réellement appliquée à la capsule. La zone de température maximale, dite « zone chaude », se situe au centre du four en graphite et donc de la capsule. On considère que le gradient de température sur la longueur de la capsule est d'environ 100°C.

Le four est fermé à sa base par un disque en graphite et est de type résistif. Selon les conditions redox souhaitées, l'enrobage peut être en talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) ou en sel (NaCl). Les enrobages en sel sont produits sur mesure via une procédure de broyage, mise sous pression et recuit de chlorure de sodium. Leur fragilité en fait l'un des éléments les plus longs et compliqués à fabriquer pour une synthèse de ce type. L'assemblage est complété par un bouchon en acier entouré d'un cylindre de céramique au travers duquel passe la canne du thermocouple. Ce bouchon permet entre autres de transmettre la tension électrique au four résistif.

L'assemblage étant amené à subir une pression importante, il est entouré par un chemisage en plomb. Ce dernier permettra de retirer l'assemblage déformé plus facilement de l'enceinte de pression. De la même façon, le bouchon en acier entouré d'un cylindre de céramique est chemisé avec un ruban en téflon pour les mêmes raisons.

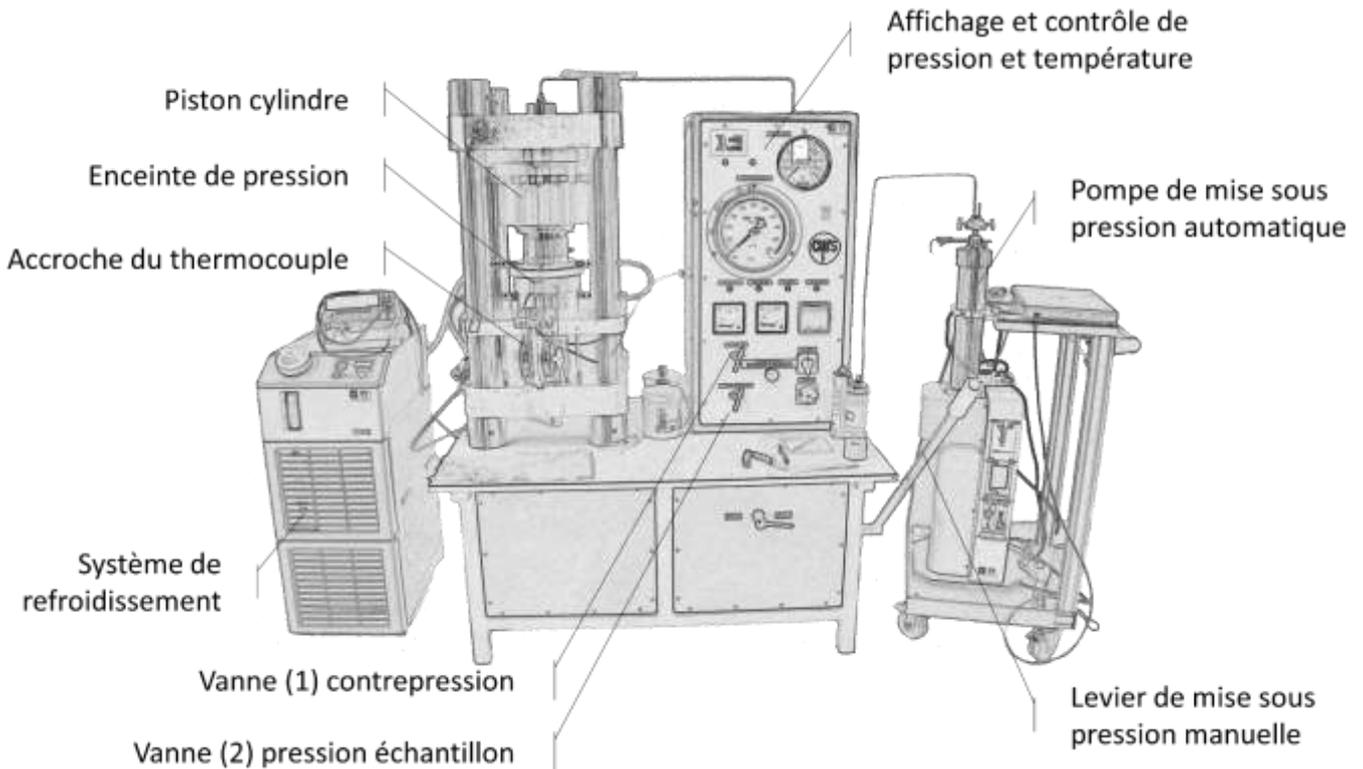


Figure 18 : Système haute pression utilisé pour les synthèses de scapolite.

Une fois l'ensemble des pièces du piston cylindre mises en place (Figure 18), la vanne du circuit de pression échantillon est ouverte et la pression est d'abord montée manuellement avant d'être reprise et maintenue par la pompe à 1,5 GPa.

Le système de refroidissement à eau autour de l'enceinte de pression est lancé. L'alimentation générale est alors ouverte et la température peut être augmentée manuellement (augmentation de l'Operating Power ; OP) ou automatiquement grâce à la programmation d'un profil de chauffe. L'arrêt de la synthèse s'effectue par une trempe isobare (ou non) en coupant simplement la tension appliquée sur le four en graphite.

Les restes de l'assemblage sont alors extraits de l'enceinte de pression à l'aide d'un piston à pression manuelle. Parmi ces restes on peut retrouver l'enrobage, le tube en pyrex et les différentes céramiques presque réduits à l'état de poudres (Figure 19). De cet amas déformé, est extrait la capsule elle aussi fortement déformée mais ayant gardé son intégrité. Avant son ouverture, la capsule fait l'objet d'un soin particulier pour nettoyer les restes de céramiques ou autres. Ce nettoyage prévient toute pollution du composé une fois la capsule ouverte. L'ouverture se fait à la main avec des pinces et la poudre est retirée petit à petit. Le métal de la capsule est récupéré et recyclé tandis que les restes de l'assemblages sont jetés.

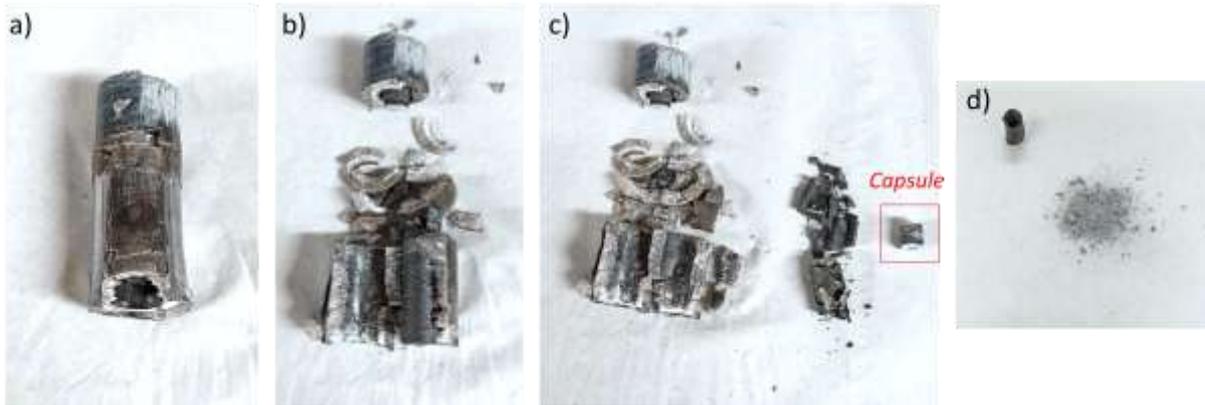


Figure 19 : Assemblage extrait de l'enceinte de pression et récupération de la charge dans la capsule. En a), l'assemblage tout juste extrait de l'enceinte de pression. En b), ouverture de l'assemblage laissant apparaître le four en graphite (tube noir). En c), récupération de la capsule (à droite sur la photo) au centre du four en graphite. En d), la charge de la capsule est extraite une fois la capsule nettoyée et ouverte.

La poudre résultante est broyée et homogénéisée au mortier avant de subir de plus amples analyses.

II. Méthodes analytiques

II.1. Caractérisations chimiques

II.1.1. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

Les échantillons analysés en EDS sont des poudres et nécessitent une préparation particulière. Des cylindres (7 x Ø24 mm) en PMMA comportant de 1 à 5 trous sont utilisés comme base pour cette préparation (Figure 20). Les échantillons en poudre sont déposés au fond de chaque trou préalablement bouché par un morceau de scotch. Le reste du trou est comblé avec de la résine époxy (mélange Caldofix-2) de manière à laisser un minimum de bulles d'air dans le trou. Pour chasser les bulles restantes, l'ensemble est soumis à un vide primaire pendant quelques secondes. Le cylindre est ensuite placé dans une étuve pour accélérer le durcissement de la résine. Une fois la résine durcie, le scotch est retiré et la surface sur laquelle se trouve la poudre est polie sur du papier de verre au grain de plus en plus fin (jusqu'à 1µm).

Le cylindre poli est métallisé avec le dépôt d'une couche de carbone par vaporisation. Cette couche évite les effets de charge lors de l'analyse et est très peu absorbante pour les électrons et rayons-X secondaires.



Figure 20 : Préparation des échantillons pulvérulents pour l'analyse EDS avec (à droite) un cylindre vide et (à gauche) un cylindre rempli, poli et métallisé pour l'analyse EDS.

L'analyse EDS est faite sur un microscope à balayage JEOL JSM 5800LV (15 kV, 5 nA, Distance de travail, 15 mm) équipé d'un spectromètre SDD SAMx pour les analyses en dispersion d'énergie. Cet appareil offre la possibilité d'analyser les échantillons par détection des électrons secondaires (topographie et EDS) ou des électrons rétrodiffusés (cartographie chimique). Pour une mesure EDS, on considère que le grossissement doit être supérieur à x500 pour avoir une focalisation suffisante du faisceau d'électrons. Les intensités mesurées sont ensuite corrigées par des valeurs tabulées pour des composés de référence.

II.1.2. Spectrométrie de masse (ICPMS-LA)

Pour analyser des éléments en trace dans les échantillons naturels et synthétiques, des analyses par spectrométrie de masse couplé à une torche à plasma (*Quadrupole Varian 820-MS*) ont été mises en place (Analyses réalisées au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique sous la supervision de l'ingénieure Carole La). Nos échantillons étant tous à l'état solide, l'analyseur est couplé à un système d'ablation laser (*Photon Machine (193 nm)* ; Figure 21). Des gemmes naturelles ont ainsi pu être analysées sans préparation particulière. Seule une surface plane et une relative homogénéité de l'échantillon sont requises pour garantir la fiabilité des résultats. Pour les échantillons pulvérulents, une préparation analogue à celle utilisée pour les analyses EDS est privilégiée : ils sont enrésinés et polis pour que les grains affleurent à la surface de la résine.

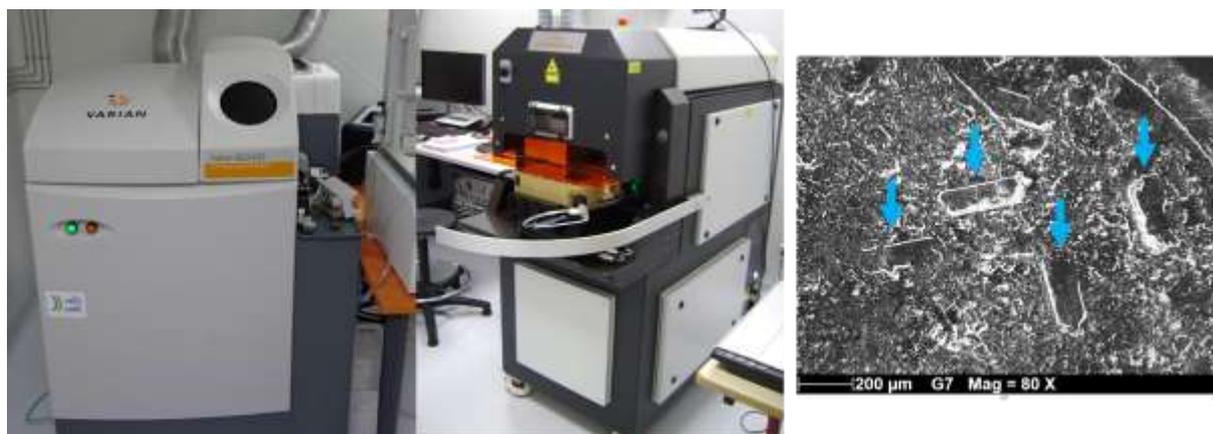


Figure 21 : A gauche, le spectromètre de masse *Quadrupole Varian 820-MS* équipé d'un atomiseur à torche plasma et couplé avec (au centre) un système d'ablation laser *Photon Machine (193 nm)*. A gauche, les marques d'ablations rectilignes (marqués par des flèches bleues) sur un échantillon pulvérulent enrésiné (image MEB). Photos des appareillages : LPG©.

Les conditions opératoires sont données dans le Tableau 12 : Conditions opératoires des analyses ICPMS-LA.. Ces conditions regroupent la fluence de l'ablation laser et les spécifications du spot analysé sur l'échantillon. La zone subissant l'ablation est un segment en surface (Figure 21) dont la longueur est calculée pour que chaque mesure dure environ 1,5 minutes. Il y a d'abord l'enregistrement du niveau de bruit pendant environ 30 secondes, puis l'ablation pendant 30 secondes et enfin un temps de retour aux conditions initiales d'environ 30 secondes également. Un segment en surface est favorisé par rapport à un puit pour l'ablation afin de conserver un flux d'ion le plus constant possible dans l'analyseur. Un puit aura tendance à entraîner un flux plus important au début qu'à la fin, lorsque la matière ablatée aura plus de mal à sortir du puit avant d'être entraînée dans le flux d'argon.

Tableau 12 : Conditions opératoires des analyses ICPMS-LA.

Paramètre	Spécification/Valeur
Longueur d'onde du laser	193 nm
Intensité de sortie du laser	50 %
Fluence du laser	4,54 - 7,00 J.cm ⁻²
Fréquence du pulse laser	10 Hz
Diamètre du spot laser	110 µm
Nombre de coups (shot count)	300
Gaz vecteur : ablation vers analyseur	Argon
Torche à plasma	Plasma d'argon
Analyseur	Quadrupôle
Détecteur	Multiplicateur d'électrons

Tous les éléments d'intérêt sont analysés en même temps. L'analyseur ajuste le temps de comptage de chaque élément en fonction de leur nombre total. Plus ce nombre est important, plus le temps de comptage par élément sera faible et la mesure imprécise. Pour augmenter la fiabilité des analyses sur les éléments en faible concentration, au moins deux isotopes stables sont mesurés par élément. Cette astuce n'est parfois pas une solution parfaite puisque la masse atomique de certains isotopes correspond à des recombinaisons d'ions. Citons par exemple l'isotope 32 du soufre, pourtant essentiel pour cette étude, dont la masse est presque égale à un ion étant la recombinaison de deux isotopes 16 de l'oxygène. Dans ce cas, la comparaison avec l'isotope 33 du soufre est nécessaire.

Le retraitement des données est ensuite effectué sur le logiciel Glitter®. Toutes les concentrations sont mesurées relativement au silicium dont le rapport de concentration avec les autres éléments est supposé fixe et constant. Les intensités mesurées sont également normalisées par rapport à des références dans lesquelles les concentrations sont connues. Ces références sont des verres de composition standard produites par le National Institute of Standard and Technology (NIST 610 et NIST 612).

II.1.3. Mesures de masses volumiques

Il a été établie expérimentalement, pour le cas particulier des scapolites naturelles, qu'une mesure de masse volumique peut être employée pour estimer la composition chimique (Pradat, 2012). Les masses volumiques ont été acquises sur une balance (METTLER TOLEDO, XS104) avec une première mesure de masse comparée avec une seconde réalisée en immersion dans un solvant, ici l'eau déionisée. La masse volumique est calculée à partir de la relation :

$$\rho_{\text{minéral}} = \frac{m_0 \cdot \rho_x}{m_0 - m_1} \quad (\text{Eq.3})$$

Où m_0 est la masse de l'échantillon avant immersion, m_1 sa masse en immersion (masse échantillon + masse du volume de liquide déplacé) et ρ_x la masse volumique du fluide d'immersion (eau déionisée).

II.2. Caractérisations structurales

II.2.1. Diffraction de Rayons-X

Une grande majorité des analyses de diffraction de rayons-X a été réalisée sur des poudres. Pour privilégier cette répartition aléatoire et homogène, les échantillons pulvérulents sont préparés sur une plaque comme présenté dans la Figure 22.

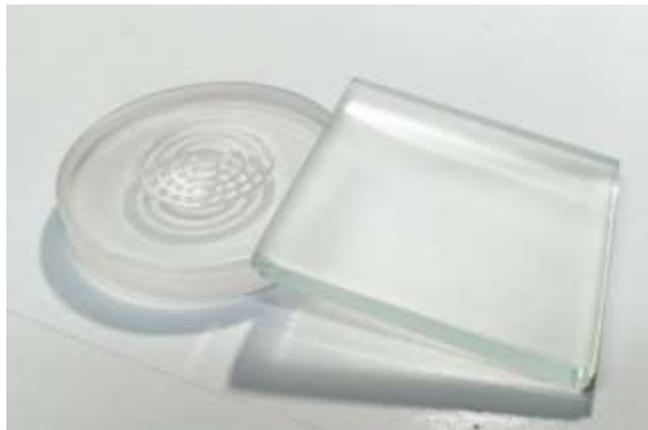


Figure 22 : Support d'échantillon en PVC et plaque de verre dépolie pour la préparation d'échantillons pour l'analyse DRX sur poudre. La poudre est placée dans le creux comportant des rainures concentriques. La surface de la poudre est arasée (et non écrasée pour éviter tout phénomène d'orientation préférentielle) avec la place de verre dépolie pour obtenir une surface plane mais présentant une répartition statistique de toutes les orientations des grains.

Cette solution n'est pourtant valable que si l'échantillon est en quantité suffisante. Dans le cas où l'échantillon ne permet pas de remplir le porte-échantillon, il est placé dans un capillaire

en verre (Hilgenberg, verre n°0140) de 0,3 mm de diamètre externe et analysé en géométrie Debye-Scherrer.

Pour les échantillons sur plaque, ils sont analysés sur un appareil D8 Advance de marque Bruker. Les conditions opératoires liées à cet appareil sont listées dans le Tableau 13. Cet appareil utilise une géométrie Bragg-Brentano où la source de rayons X est fixe et l'échantillon et le détecteur sont mobiles. Le logiciel de pilotage de cet appareil permet de générer différents programmes de mesure. Pour ce travail, principalement deux programmes de mesure ont été utilisés. Ils sont détaillés dans le Tableau 14.

Si la quantité d'échantillon est trop faible et préparé en capillaire, les mesures sont faites sur un appareil INEL présentant une géométrie Debye-Scherrer dont les spécifications sont quasi-identiques à celles de l'appareil D8 Advance.

Tableau 13 : Conditions de mesures de DRX sur l'appareil D8 Advance (Bruker).

Caractéristique	Valeur/spécification
Source rayons X (anode)	Cu
Tension	40 kV
Courant	40 mA
K α 1	1,54060 Å
K α 2	1,54439 Å
Monochromateur	Ge (111)

Tableau 14 : Détail des programmes de mesures d'échantillon par DRX.

	Programme n°1 – 2h	Programme n°2 – 8h
Domaine angulaire (2θ)	15 – 90°	5 – 90°
pas	0,012°	0,008°
Temps d'intégration par pas	189 s	472,5 s

Une acquisition de diffraction sur monocristal a été menée sur un matériau synthétique produit dans ce travail. L'appareil utilisé est un diffractomètre Rigaku Synergy S muni d'un tube type microsource à anode de Mo et d'un détecteur Si à pixel hybrides Hypix6000.

II.2.2. Bases de données et affinements

Les diffractogrammes bruts sont d'abord analysés à l'aide du logiciel Diffract.EVA (version 4.3.0.1) et sont comparés à une base de donnée (PDF-2 2004) pour déterminer, en première approche, les phases en présence dans le composé.

Les affinements des diffractogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel JANA (version 2006). Avant de commencer un affinement de structure sur un diffractogramme, le logiciel est paramétré pour inclure les caractéristiques de l'appareil dans une approche fondamentale. Cette approche n'est valide que pour les diffractogrammes acquis sur le D8 Advance.

Pour les affinements Rietveld, un modèle de structure (.cif) est implémenté dans le logiciel comme base de calcul pour les positions des raies et les intensités relatives. Tous les paramètres sont d'abord bloqués puis l'affinement se déroule en libérant un à un les paramètres donnés dans l'ordre ci-après. Le premier paramètre libéré est celui incluant les termes de la ligne de base (type polynômes de Legendre). Le nombre de termes varie entre 5 et 20 selon la ou les courbures de la ligne de base (selon la présence ou non de phases amorphes). Le second paramètre est un facteur d'échelle qui vient aligner au mieux les intensités relatives calculées sur les intensités mesurées. Le troisième paramètre libéré est lié à la hauteur réelle de l'échantillon au sein de l'appareil et dont la valeur est directement corrélée avec la préparation de l'échantillon sur la plaque (Figure 22). Quelle que soit la qualité de l'arasement à la surface de la poudre, cette dernière n'est jamais exactement à la hauteur des bords du porte-échantillon. On corrige donc le décalage en hauteur par ce troisième paramètre, corrigeant ainsi la position angulaire des pics mesurés.

Les paramètres de maille sont ensuite libérés pour caler la position des raies du diffractogramme calculé sur l'expérimental. Viennent ensuite les paramètres relatifs au profil de raie. Un profil de raie de type pseudo-voigt est favorisé et deux termes sont affinés. Le premier est relatif à la partie lorentzienne et rend compte de la taille des cristallites. Le second est relatif à la partie gaussienne et rend compte des contraintes mécaniques au sein des cristallites. Ces deux termes déterminent la largeur à mi-hauteur des raies calculées.

A ce stade, les positions atomiques peuvent être affinées selon l'ordre d'importance des atomes dans la maille. Leur importance est définie en prenant en compte leur masse atomique (de la plus grande à la plus petite) et leur position dans la maille (atomes plus ou moins susceptibles d'être mobiles). Enfin le dernier paramètre libéré pour l'affinement rend compte de l'agitation thermique des atomes considérée isotrope. Ce dernier paramètre permet par exemple de vérifier qu'un atome n'est pas sur un mauvais site ou même excédentaire (paramètre trop élevé).

Dans notre cas, il peut être utile d'affiner également le taux d'occupation des atomes. Par exemple, dans un modèle où l'on considère une substitution du chlore par du soufre, il faut introduire un site mixte dans la sodalite. Les taux d'occupations peuvent alors être mis en lien avec des analyses chimiques permettant de définir le rapport Cl/S. Néanmoins, dans le cas de la substitution du chlore par le soufre, la relative proximité de ces deux éléments dans le tableau périodique les rend indiscernables pour une analyse de diffraction de rayons X. Il en va de même pour les substitutions éventuelles entre Al^{3+} et Si^{4+} . Ce paramètre est pris en compte lors de la création d'un site mixte et de l'affinement des taux d'occupation. Pour estimer les différences de densités électroniques dans la maille entre le modèle calculé et les données expérimentales, une différence de Fourier $F(obs)-F(calc)$ peut être calculée. Cette dernière permet de visualiser un site où la ou les différences de densité électronique sont trop importantes pour être négligées.

II.3. Spectroscopies d'absorption UV-visible, vibrationnelles et d'émission

II.3.1. Absorption UV-visible

Les échantillons utiles à cette étude peuvent être divisés en trois catégories par rapport à une analyse d'absorption UV-visible. Chaque catégorie d'échantillons a fait appel à une technique ou une mise en place particulière. Deux appareils ont été utilisés pour mesurer les spectres d'absorption. Ces deux appareils sont présentés dans le Tableau 15.

La première catégorie rassemble les échantillons naturels pouvant être analysés par transmission donc étant suffisamment fins ou transparents et présentant deux faces parallèles ou quasi-parallèles. Les gemmes de cette catégorie sont souvent taillées en cabochons et sont simplement positionnées avec la base perpendiculaire à l'axe du faisceau.

La seconde catégorie regroupe les échantillons naturels facettés pour lesquels une analyse en transmission classique est impossible du fait de ne pas avoir deux faces parallèles. Pour ces échantillons, le faisceau transmis subit des phénomènes de réfraction sur les facettes qui l'empêchent d'atteindre le détecteur. Cette catégorie est donc analysée en plaçant l'échantillon à l'entrée d'une sphère d'intégration. La sphère permet de collecter le ou les faisceaux réfractés dans la gemme jusqu'à ce qu'ils atteignent le détecteur.

La troisième catégorie d'échantillons est composée par les pierres naturelles opaques et les échantillons synthétiques en poudre. Pour cette catégorie l'absorption est analysée par réflectance diffuse. Les gemmes naturelles sont polies à la main pour obtenir une face la plus plane possible. Les échantillons en poudre sont déposés et maintenus sur une vitre en verre de silice pour présenter une face plane également.

Tableau 15 : Caractéristiques des spectromètres d'absorption et conditions usuelles de collecte des spectres.

Equipement	MagiLab GemmoSphere™	Perkin Elmer Lambda 1050
Lampe(s)	Xenon	Tungstène-halogène, Deutérium
Détecteur(s)	CCD	Photomultiplicateur, InGaAs, PbS
Mode de collecte	Sphère d'intégration PTFE 100 mm (transmission)	Sphère d'intégration PTFE 150 mm (transmission et réflectance)
Domaine spectral	365 – 1000 nm	250 – 850 nm
Bande passante	automatique	1 nm
Temps d'intégration		0,54 s
pas		1 nm
Spectres de référence	Spectres de la source - 0% et 100%	

Pour le retraitement de certains spectres d'absorption, une échelle en énergie plutôt qu'en longueur d'onde a été préférée en utilisant la relation $E(eV) = hc/\lambda(nm)$ avec $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15} eV \cdot s$ et $c = 299792458 m \cdot s^{-1}$. Pour les spectres de réflectance diffuse, une transformation de Kubelka-Munk a été occasionnellement utilisée pour présenter

des spectres en absorbance. Cette transformation repose sur la relation $A \propto \frac{(1-R)^2}{2R}$ où l'absorbance (A) est proportionnelle à la réflectance (R, en valeur absolue ; Kubelka & Munk, 1931).

II.3.2. Spectroscopie infrarouge

Des spectres d'absorption infrarouge ont été collectés sur un appareil Vertex 70 FTIR de marque Bruker. Cet appareil a permis de mesurer les spectres d'absorption dans le moyen infrarouge (400-4000 cm^{-1}). Selon l'aspect et l'opacité de l'échantillon, ces spectres ont été réalisés en transmission ou en réflectance diffuse. Pour des mesures en réflectance diffuse sur de petites quantités de poudre, un accessoire est adapté dans le compartiment échantillon. Cet accessoire, dit « mante-religieuse » (Praying Mantis, Euro Labo), est présenté sur la Figure 23.

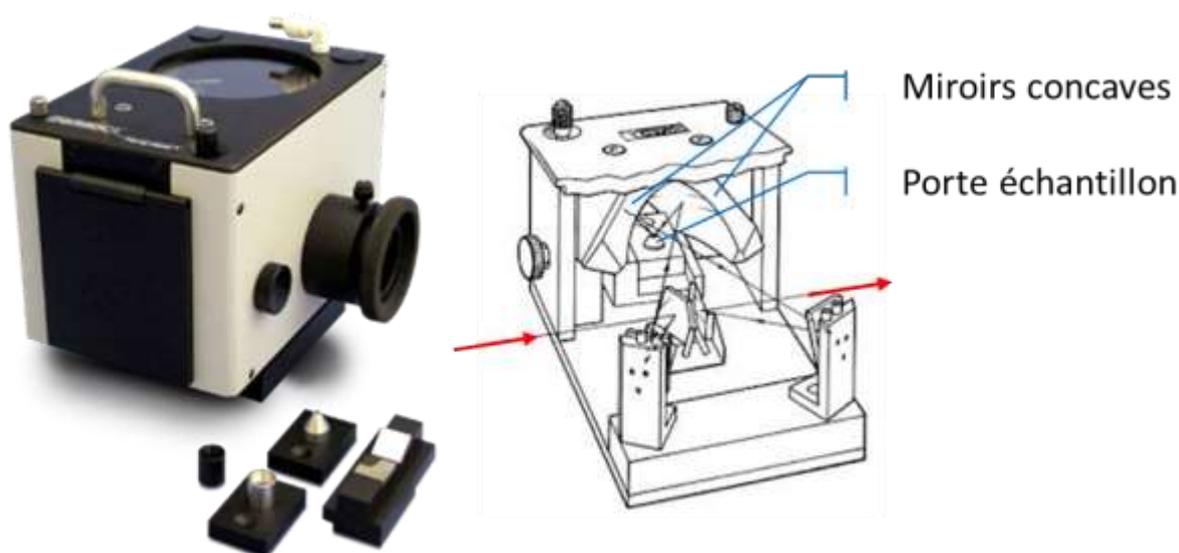


Figure 23 : Mante-religieuse permettant des mesures d'absorption infrarouge en réflexion diffuse.

Dans cette mante-religieuse, l'échantillon est déposé dans une cupule et sa surface est arasée de manière à obtenir une surface plane au niveau des bords de la cupule. Par un jeu de miroirs, le faisceau vient frapper la poudre. Une partie des faisceaux diffusés est collectée par un miroir concave et sont redirigés vers le détecteur.

Que ce soit en transmission ou en réflectance diffuse, les paramètres de mesures usuels restent les mêmes et sont détaillés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres de mesure de spectres d'absorption infrarouges.

Paramètre	Valeur/spécification
Domaine spectral	400-4000 cm^{-1}
résolution	2-4 cm^{-1}
Nombre de scans	100

Un grand nombre de spectres infrarouge ont été enregistrés sur les échantillons naturels et synthétiques. Ces mesures se sont révélées sans grand intérêt pour l'étude du photochromisme et il n'y sera donc pas fait allusion dans les chapitres suivants. Cependant, il nous semblait important de décrire cette analyse pour rendre compte au mieux des diverses analyses réalisées au cours de ce travail.

II.3.3. Spectroscopie Raman

Pour les mesures de diffusion Raman, les spectres ont été collectés sur deux spectromètres présentant des caractéristiques et avantages spécifiques. Ces deux appareils sont présentés sur la Figure 24 et leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 17.



Figure 24 : Spectromètres Raman MultiRam (Bruker ; à gauche) et InVia (Renishaw ; à droite).

Le signal Raman des matériaux analysés est souvent entaché d'un signal d'émission de photoluminescence. Les analyses Raman sur ces appareils sont donc souvent un compromis entre la résolution géométrique de la zone d'analyse et l'intensité de la diffusion Raman par rapport à la luminescence.

Tableau 17 : Caractéristiques et avantages des deux spectromètres Raman utilisés.

Appareil	Bruker FT-Raman MultiRam	Renishaw InVia
Source(s) laser	1064 nm (Nd-YAG)	1 - 514 nm (Ar) 2 - 633 nm (He-Ne) 3 - 785 nm (diode)
Puissance	0,3 – 2 W	/
Détecteur	Ge	CCD
Calibration en énergie	Automatique (laser interne)	Manuelle (Si cristallin)
Taille de la zone d'analyse		
Avantages spécifiques	- Rapidité d'analyse - Réduction de la luminescence	- Platine XY micrométrique - Grossissement x100 - Cartographies

D'un appareil à l'autre, les conditions de mesure n'ont que peu différées. Ces conditions de mesures sont indiquées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Conditions de mesure des spectres Raman.

Paramètre	Valeur/spécification
Domaine spectral	100-2000 cm^{-1}
Résolution	2-4 cm^{-1}
Nombre de scans	20-100

II.3.4. Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence (émission et excitation) ont été acquis sur le spectrofluorimètre FLUOROLOG 3 JOBIN-YVON. Les caractéristiques de cet appareil sont indiquées dans le Tableau 19. Les conditions de mesures étant hautement variables d'un échantillon à l'autre, il serait superflu de les rapporter toutes ici. Elles seront précisées avec le spectre lorsque celui-ci sera présenté dans le reste de ce document.

Tableau 19 : Caractéristiques du spectrofluorimètre FLUOROLOG 3 Jobin-Yvon.

Caractéristique	Valeur/spécification
Source	Xénon, 450 W
Détecteur monochromateur	Photomultiplicateur R13456, Hamamatsu Double : 1 dans bloc émission et 1 dans bloc détection

Le spectrofluorimètre utilisé peut être équipé d'un cryostat (Oxford OptistatDN-V) permettant de réaliser des mesures à basse température par refroidissement à l'azote liquide. Pour éviter l'apparition d'artefacts liés à l'excitation (dû au deuxième ordre de diffraction), des filtres coupe-bas (en longueur d'onde) absorbants peuvent être placés devant le bloc de détection.

Ce spectrofluorimètre a également été utilisé pour enregistrer les cinétiques de coloration et de décoloration des échantillons de manière dynamique. L'utilité première du spectrofluorimètre est ici détournée pour profiter d'un système avec une source lumineuse intense et une décomposition spectrale possible pour l'excitation et pour la détection.

Quelques études se sont employées à décrire et quantifier avec plus de précision des cinétiques du photochromisme (Bye 1970) mais ont travaillé en séquentiel. Dans ce mode, les échantillons sont exposés aux UV pendant un temps défini entre deux mesures de spectres d'absorption. Pour des mesures en dynamique, le spectrofluorimètre peut irradier et détecter à la même longueur d'onde. Cela correspond donc à une mesure d'absorption en réflectance. Le montage pour enregistrer les cinétiques est présenté sur la Figure 25.

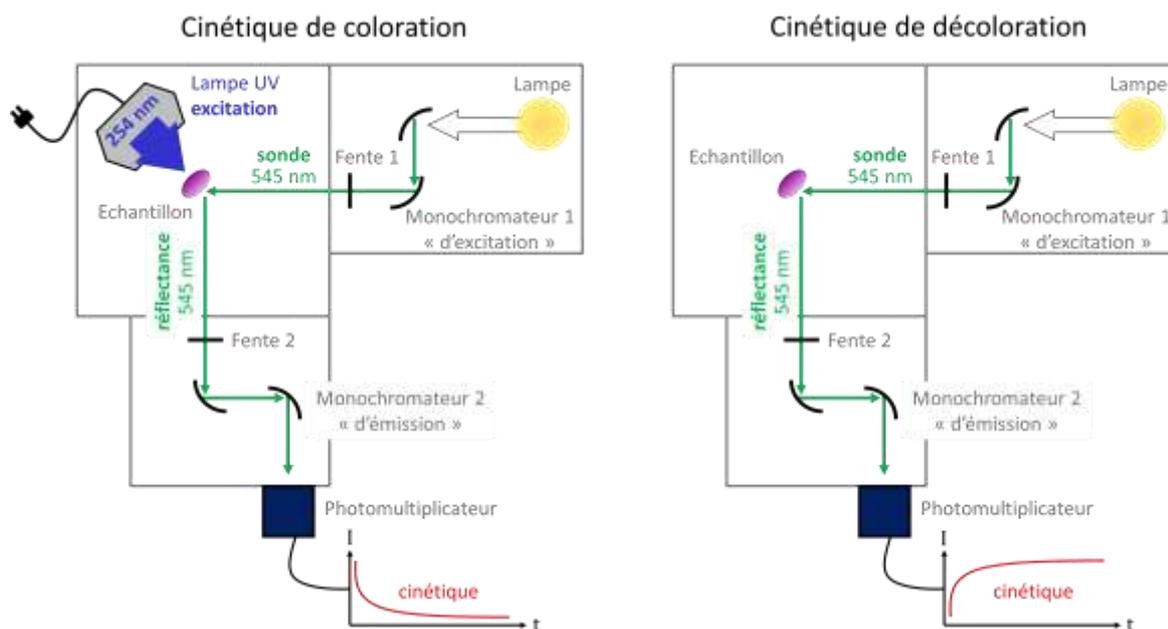


Figure 25 : Montages expérimentaux sur le spectrofluorimètre utilisés pour l'enregistrement des cinétiques de coloration et de décoloration.

Pour les mesures de cinétique de coloration, l'échantillon doit avoir une face relativement plane orientée de façon à maximiser l'intensité du faisceau réfléchi vers le photomultiplicateur. Le choix de la longueur d'onde de mesure est fondé sur les spectres d'absorption des états stable et excité du minéral photochrome. La différence entre les deux spectres fait apparaître un maximum d'absorption, où la variation d'absorption est donc la plus importante. La mesure de réflectance pour enregistrer la cinétique de coloration se fait donc à la longueur d'onde du maximum d'absorption entre état stable et état excité. Dans le cas de l'hackmanite, ce maximum d'absorption se situe autour de 545 nm. Une fois l'échantillon en place et la longueur d'onde de travail choisie, une lampe UV est placée derrière l'échantillon. Le mesure de cinétique est lancée lorsque la lampe est allumée. Dans ces conditions, l'échantillon se colore sous illumination UV, l'absorption du faisceau incident augmente et l'intensité du faisceau réfléchi vers le photomultiplicateur diminue.

Pour enregistrer une cinétique de décoloration, l'échantillon est préalablement coloré sous illumination UVC pendant 10 minutes. La mesure est faite sans illumination UV pendant l'enregistrement. Le faisceau incident décolore l'échantillon, l'absorption de ce faisceau diminue et l'intensité du faisceau réfléchi augmente.

Pour pouvoir comparer les cinétiques d'un échantillon à l'autre, l'intensité du faisceau incident doit être la même pour toutes les mesures. Ainsi, l'ouverture de la fente 1 (bloc d'excitation) a été fixée à une ouverture équivalente de 0,6 nm pour les cinétiques de coloration et 4 nm pour les cinétiques de décoloration. L'ouverture équivalente de la fente 2 (bloc d'émission) est ajustée pour chaque échantillon afin de ne pas saturer le photomultiplicateur.

II.4. XPS, XANES et EXAFS (spectroscopies impliquant les rayons-X)

II.4.1. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

L'XPS est l'une des techniques d'analyse ayant requis le travail le plus important autant en terme de réflexion sur la mesure que de temps passé pour le retraitement des résultats. Ces analyses font donc l'objet d'une description plus poussée et détaillée.

II.4.1.1. Appareillage

Le spectromètre XPS utilisé pour ce travail est un Axis ULTRA de marque Kratos®. Cet appareil est présenté sur la Figure 26. Les spécifications techniques relatives à cet appareil sont décrites dans le Tableau 20. Ces spécifications sont restées inchangées pendant toute la durée de cette étude. Certains éléments ont pu être dégradés et remplacés suite à des pannes (cathode percée sur la source de rayons-X) ou des pièces endommagées (cartes électroniques). Néanmoins, les conditions listées dans le Tableau 20 n'ont pas dévié. Malgré son âge respectable (acheté neuf en 1998), cet instrument de mesure reste compétitif et les données sont en tous points comparables voire inédites par rapport à certaines publiées dans la littérature.

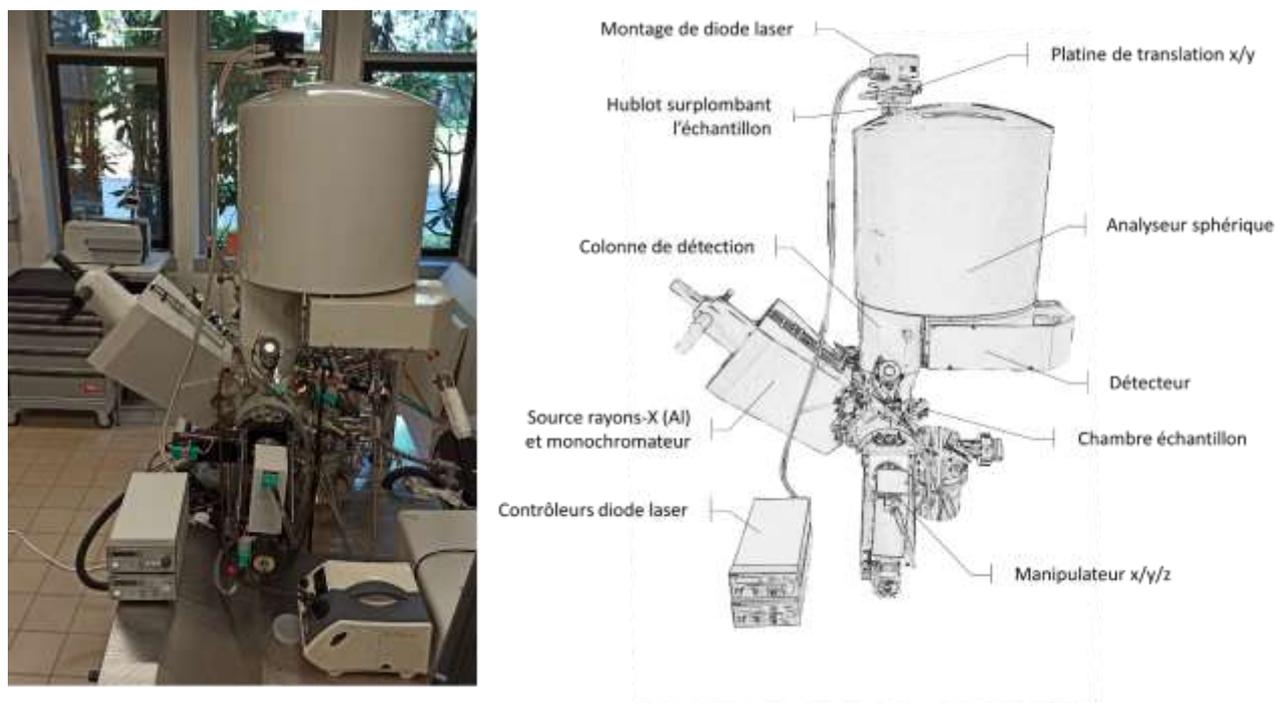


Figure 26 : Axis ULTRA de marque Kratos® à gauche. A droite, un schéma des éléments de production, d'extraction, de collecte et de détection des photoélectrons issus de l'échantillon. Le montage réalisé sur mesure pour l'utilisation d'une illumination laser est également présenté sur cette figure.

Un autre spectromètre XPS plus récent et de même marque (Axis NOVA) aurait pu être utilisé pour réaliser les mesures. Cependant, il a été considéré préférable de continuer sur

l'Axis ULTRA puisque beaucoup plus modulable et sur lequel des modifications sur-mesure ont été plus facile comme l'installation d'une illumination laser in situ (voir ci-dessous). Sa conception présentant plusieurs voies d'entrées et de sorties a facilité certains réglages ou visualisation de l'échantillon durant la mesure.

Tableau 20 : Spécifications liées à l'appareillage Axis ULTRA.

Paramètre	spécification/valeur
Type de source	Aluminium
Monochromateur	Quartz
Energie de la source	1486,6 eV
Angle d'incidence des RX	30°
Pression	1.10 ⁻⁸ mbar

II.4.1.2. Conditions de mesure

Le reste des conditions de mesure sur un même échantillon diffèrent selon que l'on réalise un spectre large ou de zone. Ces conditions liées à l'enregistrement de spectres sont présentées dans le Tableau 21. Un spectre large a pour objectif de donner une analyse chimique globale de l'échantillon tandis qu'un spectre de zone permet d'analyser un (ou quelques) éléments pour en évaluer les caractéristiques précises. Les conditions de mesure sont relatives aux éléments de l'appareillage, présenté sur la Figure 28.

Tableau 21 : Conditions de mesure des spectres XPS. Le mode hybride des lentilles désigne une combinaison des lentilles magnétiques et électrostatiques pour maximiser le flux du faisceau de photoélectrons sans tenir compte de la résolution spatiale inutile dans notre cas.

Type de scan	domaine spectral (eV)	Mode des lentilles	Résolution	Échantillonnage (eV)
Spectre large	-4 ; 1200	hybride	160	0,5
Bande de valence	0 ; 15		40	0,1
Spectres de zone : (Élément niveau)				
C 1s	276 ; 300	hybride	20	0,1
S 2p / Si 2s	140 ; 180		20	0,1
S 2s / Cl 2p	190 ; 240		20	0,1
Na 1s	1061 ; 1078		20	0,1
O 1s	522 ; 543		20	0,1

Aux conditions de mesure listées dans le Tableau 21, s'ajoute une dernière spécificité. Les échantillons de sodalite étant considérés comme isolants, la perte des photoélectrons lors de la mesure entraîne un effet de charge localisé à l'origine d'un décalage progressif des

spectres en énergie. Cet effet est contrebalancé par le neutraliseur qui envoie des électrons de faible énergie cinétique sur l'échantillon et vient compenser la charge accumulée.

II.4.1.3. Préparation des échantillons pour l'XPS.

Des échantillons principalement pulvérulents ont été analysés par XPS. Selon le nombre d'échantillons par série de mesure ou selon les conditions particulières appliquées, les poudres parfois sous forme de pastilles ont été collées par scotch carbone sur une barre ou un plot (Figure 27). En cas de dépôt brut, la surface du dépôt de poudre est simplement arasée pour rendre la surface la plus lisse possible et avec une répartition la plus homogène possible des grains.



Figure 27 : Supports d'échantillons pour des analyses XPS avec la barre ou le plot sur lesquels sont fixés les poudres (pastilles ou non) à l'aide de scotch carbone.

II.4.1.4. Conditions exceptionnelles.

L'analyse XPS revêt un caractère primordial pour la justification d'un mécanisme de photochromisme. Néanmoins, comme expliqué dans le chapitre I, le faisceau de rayons-X utilisé lors de la mesure implique inévitablement la coloration du matériau. Un système supplémentaire a donc dû être employé pour maintenir un état incolore même sous faisceau X. Deux moyens sont mis en œuvre pour y arriver :

1) chauffage in situ

L'appareil de mesure XPS possède un moyen de chauffer un échantillon. Une simple tension électrique est appliquée sur une résistance placée sur le manipulateur, juste à la base du porte échantillon (plot). La température est mesurée par un thermocouple également placé à la base du porte échantillon. On considèrera donc toujours qu'il existe un gradient entre la température mesurée et la température réellement appliquée à l'échantillon. Le système est prévu pour un chauffage jusqu'à 600°C environ.

2) illumination laser

Une diode laser (535 nm) a été installée sur le spectromètre XPS. Pour des raisons pratiques cette diode a été placée en haut de la colonne de détection. Sur une bride, deux montants ont été fixés pour visser une plaque faite sur-mesure et percée en son centre. Sur cette plaque est vissé une platine permettant des translations horizontales (vis micrométriques) utiles à l'alignement. Au montage de diode dans lequel est fichée la diode laser est ajouté une lentille de simple focale 1 m (considérant que la divergence naturelle du faisceau émis par la diode est négligeable sur les quelques centimètres séparant la diode de la lentille). L'ensemble est fixé à la platine de manière à faire pointer la sortie de diode vers l'échantillon situé environ 1,20 m plus bas comme montré sur la Figure 28.

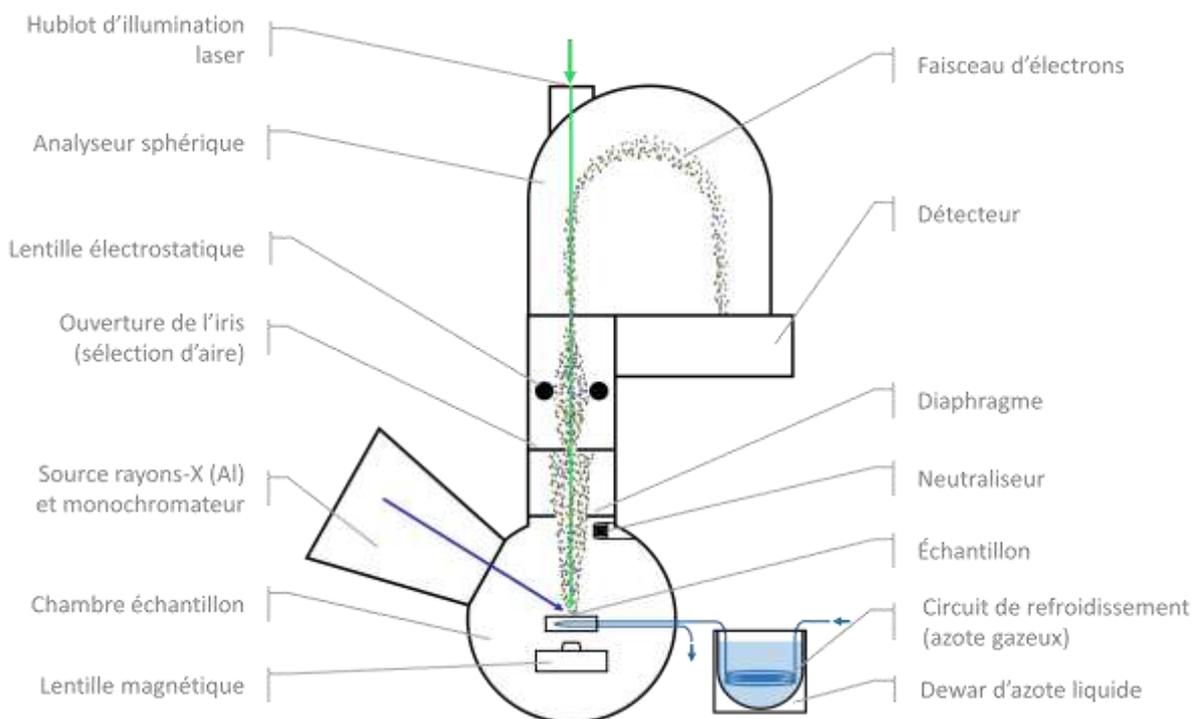


Figure 28 : Schéma de principe des différents éléments du spectromètre XPS avec l'illumination laser (flèche verte) et le circuit de refroidissement de l'échantillon. L'illumination laser passe à travers toute la colonne de détection, la lentille électrostatique, l'ouverture et l'iris avant d'arriver sur l'échantillon. (Échelle arbitraire)

Le faisceau laser passe à travers un hublot surplombant la zone d'analyse et n'est ensuite visible que sur l'échantillon, le reste de la colonne de détection étant totalement close. Cette installation a représenté un grand défi dans la mesure où l'illumination de la zone d'analyse a nécessité un alignement complexe et d'une précision millimétrique. Le faisceau laser doit pointer l'échantillon en passant au travers de l'ouverture circulaire de l'iris entre 0.15 et 10 mm de diamètre. L'alignement a également dû prendre en compte l'infime inclinaison de toute la colonne de détection. Le système complet est présenté sur la Figure 28.

La diode laser est reliée à deux contrôleurs, l'un pour contrôler la puissance, l'autre pour contrôler la température du montage de diode. Les conditions utilisées pour le fonctionnement de la diode laser sont résumées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions d'utilisation de la diode laser.

Caractéristique	Valeur
Température de fonctionnement de diode	25°C
Longueur d'onde émise	535 nm
Puissance de sortie	40 mW
Courant de fonctionnement	330 mA
Tension de fonctionnement	1,9 V
Divergence naturelle du faisceau	12 mrad

3) refroidissement de l'échantillon

Pour limiter des effets de dégradation dus à l'irradiation par les rayons-X, certaines mesures ont été effectuées à froid. Dans ces mesures, l'échantillon est conditionné sous forme de pastille et posé sur un plot sans scotch carbone. La pastille est maintenue en place par une tige en métal. Le spectromètre XPS est équipé d'un circuit de refroidissement dans lequel ne peut circuler que de l'azote gazeux. Ce circuit passe dans le manipulateur et c'est par conduction via le plot en cuivre que le refroidissement de l'échantillon s'opère.

Le circuit est préalablement purgé avec de l'azote de grande pureté pour évacuer l'humidité susceptible de cristalliser et de le boucher. Si un bouchon se forme, le flux de gaz diminue et le refroidissement n'est plus efficace. Le tuyau alimentant le circuit en azote gazeux est plongé dans un Dewar rempli d'azote liquide (Figure 28). Dans cette configuration, l'azote gazeux est refroidi par l'azote liquide et circule jusque dans le manipulateur de l'échantillon avant de ressortir à l'air libre. La température est conditionnée par le flux d'azote gazeux circulant dans le système.

La lecture de la température est faite grâce à un thermocouple dont l'extrémité se situe à la base du plot en cuivre comme pour le système de chauffage. On admettra donc une différence entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon. La température minimale mesurée est d'environ -165°C.

II.4.1.5. Retraitement des données

Les spectres XPS sont retraités à l'aide du logiciel CasaXPS® (version 2.3.21). Pour chaque nouvel échantillon analysé, un spectre large est enregistré pour vérifier que la composition de surface s'approche de celle attendue. Pour chaque élément constitutif, une région est créée et l'air sous le pic est calculée en utilisant une ligne de base linéaire. La quantification est réalisée à l'aide des facteurs de sensibilité relative (R.S.F.) implémentés dans la librairie du logiciel (CasaXPS lib).

L'étalonnage en énergie des spectres de zone est réalisé par rapport au niveau Si 2s fixé à 151,1 eV.

Pour les spectres de zone (principalement du S 2p), la ligne de base est construite comme une superposition additive de fonctions notées « U4 Tougaard » et « U+ Tougaard ». La construction utilisée pour la zone S 2p est détaillée dans le Chapitre III. Pour cette zone S 2p, chaque contribution relative à un état d'oxydation du soufre est représentée par un doublet (S 2p 1/2 et S 2p 3/2) séparés de 1,18 eV (valeur tabulée du logiciel CasaXPS) et dans un rapport d'intensité de 1/2. Les largeurs à mi-hauteur des deux pics du doublet sont maintenues égales.

Les formes de raies utilisées sont adaptées au mieux des spectres de composés de référence. Pour les contributions S 2p du soufre, la forme de raie qui apparaît la plus adaptée est une Lorentzienne finie (« finite lorentzian » ou « LF » ; Major et al., 2020). Les paramètres de cette fonction sont ajustés par dichotomie. Pour la contribution Si 2s, une fonction pseudo-Voigt (« GL ») a été favorisée avec un rapport gaussienne/lorentzienne de 0,3.

Lors de la simulation des spectres de zone, les paramètres des différentes contributions (position, largeur à mi-hauteur, aire) ne sont pas contraints. Une attention particulière est dédiée aux largeurs à mi-hauteur pour vérifier qu'elles soient proches pour les contributions d'un même niveau. La simulation est optimisée grâce à un algorithme de Marquardt.

II.4.2. XANES & EXAFS

II.4.2.1. Appareillage

Les mesures d'absorption de rayons X au seuil du soufre ont été réalisées aux Synchrotrons SOLEIL (Gif-sur-Yvette) et ELETTRA (Trieste). L'accès à ces mesures s'est fait par dépôt d'un dossier de présentation du projet et des résultats principaux attendus. Une première demande a été refusée (SOLEIL) mais deux autres demandes ont été acceptées.

Les premières mesures au synchrotron SOLEIL s'étant déroulées du 13 au 16 mars 2020, elles ont dû être stoppées net pour des raisons sanitaires. Un complément de temps de faisceau a été accordé pour compenser la gêne en juillet 2020. Outre la gêne occasionnée, cet intervalle a permis de prendre le temps de la réflexion sur les premiers résultats et de demander des conditions expérimentales différentes lors du complément accordé.

Conditions de mesure (SOLEIL)

Les mesures ont été faites sur la ligne LUCIA ayant l'énorme avantage de comporter une chambre d'échantillon travaillant sous vide primaire (Tableau 23). De la plus simple des façons, cet avantage permet de changer les échantillons beaucoup plus vite que s'ils étaient soumis à un vide poussé. Les conditions de sécurité sont aussi grandement simplifiées puisque l'air est un bon absorbeur de rayons X et rend l'installation de blindages en plomb inutiles.

D'autre part, cela laisse plus de souplesse pour ajouter des conditions supplémentaires (brides avec passage de fibres optiques, autres analyses *in situ* comme le Raman).

Tableau 23 : Conditions de mesure XANES et EXAFS (Synchrotron SOLEIL).

Caractéristique	Valeur
Pression dans la chambre échantillon	3-5.10 ⁻¹ mbar
Taille du faisceau	2x2 mm
Angle échantillon - détecteur	5°
Position du détecteur	Ajustée pour max 400 kCPS
Domaine spectral	2400-2800 eV

II.4.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons, tous pulvérulents, sont soit simplement déposés sur scotch carbone et dont la surface est arasée soit pressés sous forme de pastille. Des échantillons de référence ont été analysés pour caractériser au mieux les états d'oxydation et la concaténation du soufre. Ces références sont listées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Composés de référence utilisés pour l'analyse XANES et EXAFS du soufre.

Composé	Fournisseur	Pureté
TiS ₂	Sigma-Aldrich	99,995 %
Na ₂ SO ₄	Alfa Aesar	99,9955 %
Na ₂ SO ₃	Alfa Aesar	98 %
Na ₂ S	Sigma-Aldrich	<97 %
FeS ₂	Echantillon naturel broyé	inconnue
S ₈	Aldrich	99,98%

La sensibilité d'une mesure d'absorption de rayons-X (XAS) étant bien supérieure à celle d'une mesure XPS par exemple, la concentration en soufre des références est naturellement trop importante et sature inmanquablement le détecteur. Les composés de référence sont donc dilués au 1/10^{ème} massique dans du carbone graphite. La dilution est faite par mélange dans un mortier puis la poudre est pressée en pastille pour présenter une surface d'analyse plane. Un soin particulier est apporté à la préparation de ces pastilles pour éviter toute pollution. Dans ce sens, les deux blocs métalliques pressant la poudre dans le bloc à pastiller sont recouverts de scotch kapton® (polymère inerte chimiquement).

II.4.2.3. Conditions exceptionnelles

Irradiation laser

Pour les mêmes raisons que pour l'XPS, le faisceau de rayons-X arrivant sur les hackmanites entraîne la réaction photochrome et l'échantillon se colore. Pour avoir un spectre de l'état incolore, une illumination laser a été mise en place. Cette mise en place a

requis l'utilisation d'une bride étanche pour un passage de fibre optique. La diode laser utilisée est la même que celle présentée dans la partie sur l'XPS. Ses conditions de fonctionnement y sont déjà détaillées.

Dans la chambre d'analyse, la sortie de la fibre optique est maintenue pointée sur le porte échantillon en utilisant un col de cygne comme support (Figure 29). Les couplages successifs de fibre optiques (diode > adaptateur fibre > fibre 1 > bride étanche > fibre 2 > échantillon) entraînent inévitablement une perte de puissance qui n'a pas été évaluée.

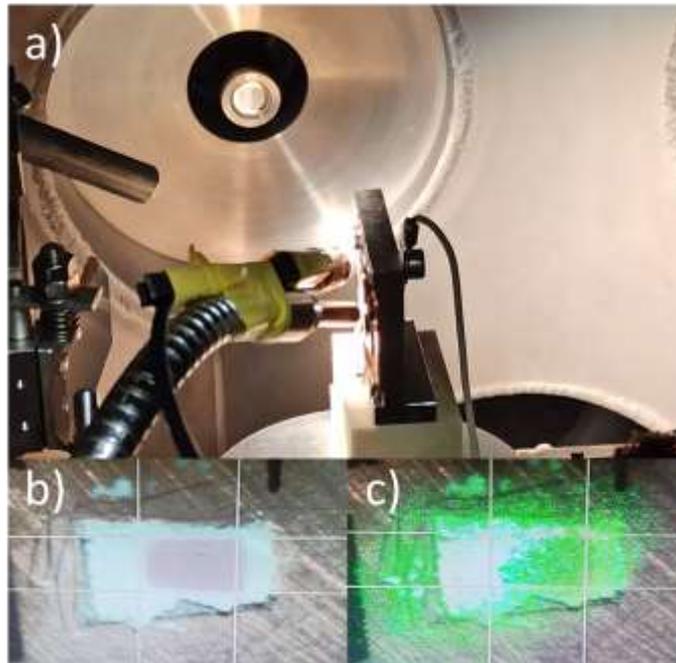


Figure 29 : Installation de l'illumination laser dans la chambre échantillon lors d'une acquisition XAS. a) La fibre optique est scotchée sur un col de cygne pour que sa sortie soit pointée vers le porte-échantillon. b) Un échantillon d'hackmanite synthétique (MO23) sous faisceau X dont la marque rose-pourpre dessine la zone d'analyse. c) Le même échantillon d'hackmanite sous illumination laser une fois l'ensemble du montage ajusté. La couleur verte est celle du laser, pas celle de l'échantillon (la zone blanche indique la saturation de la caméra).

Mesures à froid

Comme pour l'XPS, des phénomènes de dégradation ont été constatés. Pour éviter ou limiter ces phénomènes, des mesures à basse température ont été menées. Pour ces mesures à basse température, une circulation d'hélium liquide dans un doigt froid a été utilisée. Le transfert de température jusqu'à l'échantillon est fait par convection via une tresse en cuivre (Figure 30). La température mesurée par un thermocouple coincé dans le porte échantillon indique un minimum atteint d'environ 40 K.

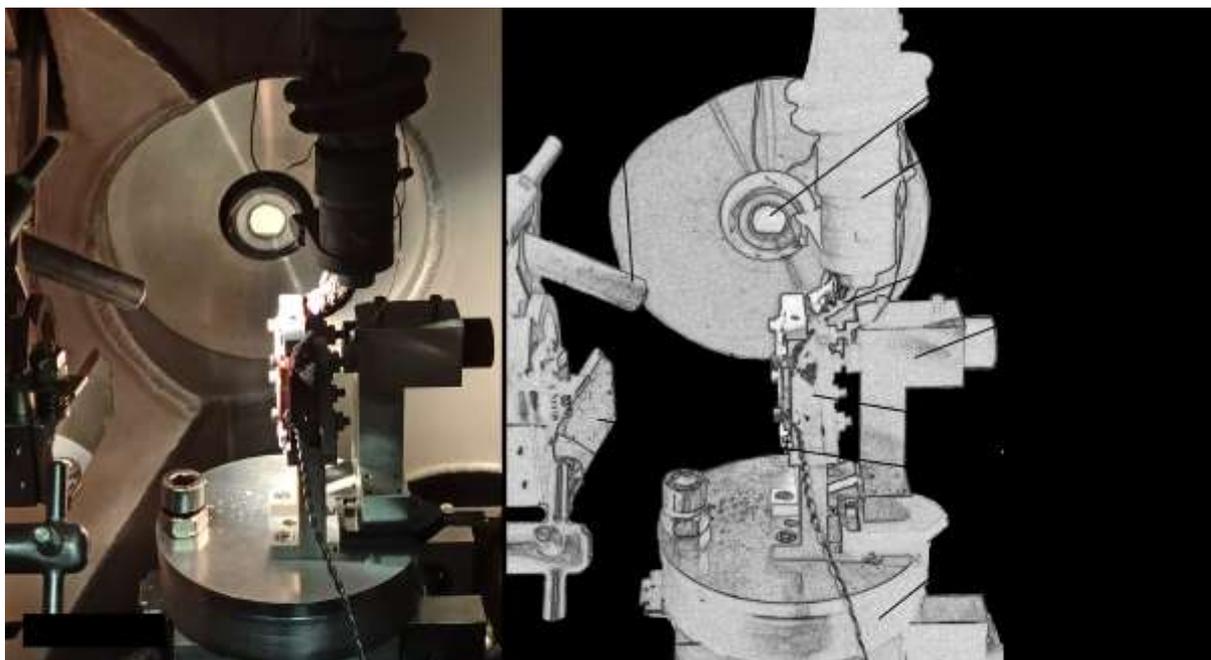


Figure 30 : Montage spécifique pour des mesures XANES et EXAFS à basse température.

II.4.2.4. Retraitement des données

Les données ont été retraitées avec les logiciels Athena (XANES, Demeter 0.9.26, Bruce Ravel) et Artemis (EXAFS, Demeter 0.9.26, Bruce Ravel). Le retraitement passe d'abord par le logiciel Athena qui permet de normaliser les spectres et de déterminer la valeur du seuil du soufre sur chaque spectre. Le logiciel Artemis est utilisé pour simuler les spectres EXAFS.

Prélude aux résultats : Influence du COVID sur ce travail

En lisant la suite de ce manuscrit, vous aurez, je l'espère, le sentiment que les résultats ont été obtenus, retraités et mis en forme avec une simplicité déconcertante. Pourtant il n'en est rien. Et si cette simplicité est nécessaire pour une présentation claire et compréhensible des résultats, elle ne relate pas les difficultés et limitations auxquelles nous avons été confrontés. Ces contraintes font partie intégrante d'un travail de thèse. Il semblait donc important de mentionner les principales contraintes presque toutes liées à la situation exceptionnelle de pandémie mondiale, aujourd'hui gravée dans le marbre des mémoires collectives.

Le 15 mars 2020, nous sommes alors en pleine expérimentation au synchrotron SOLEIL à Paris. L'ambiance est tendue, dans l'expectative et l'incertitude d'une situation alarmante. Des annonces gouvernementales déplaisantes sont attendues dans les jours prochains. Deux semaines plus tôt un congrès de géologie international en Inde auquel je devais participer avec mon directeur de thèse a été annulé. Malgré ce climat d'anxiété, nous touchons au but dans nos expérimentations au synchrotron. Une ultime mesure va être lancée. Elle sera la clef de voute de mon travail de thèse, nous en sommes tous persuadés. Soudain, la sonnerie d'un appel téléphonique retenti. On nous intime l'ordre de tout stopper net, de plier bagage et de rentrer dans les meilleurs délais. Le virus est officiellement en France et un cas positif a été détecté parmi les utilisateurs précédents de notre ligne de mesure. Le premier confinement national est annoncé le lendemain. Les expériences qui devaient se tenir du 26 au 28 mars au synchrotron ELETTRA à Trieste sont reportées à une date ultérieure dans l'urgence.

Avec le confinement, c'est tout le travail de recherche expérimental qui est stoppé net et sans alternative. Les deux mois suivants ont été deux longs mois à vide où seule la rédaction et la lecture d'articles ont pu compenser le temps perdu pour les mesures. L'activité au laboratoire n'a repris que lentement après le confinement. Les limitations de nombre de personnes sur site ont freiné l'acquisition de données dans une période cruciale de la thèse. Le retour à la « normale » ne s'est opéré que courant juillet 2020 mais avec des répercussions sur l'ensemble de la thèse.

Les difficultés ne se sont pas limitées à l'arrêt temporaire des expérimentations, mais se sont étendues à des pannes liées à une utilisation, et donc une surveillance, plus sporadique des appareils. Le spectromètre XPS a été durement touché par une fuite du système de refroidissement directement dans la chambre sous vide. Inutilisable, l'appareil n'est revenu que progressivement et péniblement à la normale trois mois plus tard. Cela a retardé l'installation de l'illumination laser sur le spectromètre. Ce retard s'est ajouté à une collecte laborieuse et entachée de pannes des éléments nécessaires au fonctionnement du laser et des pièces faites sur mesure pour son installation. Sur le spectromètre XPS toujours, les réparations de pannes ont été souvent retardées par la sortie du Royaume-Uni de l'Europe, le constructeur y étant installé.

Les retards accumulés dans les synthèses haute pression ont entraîné une demande accrue d'utilisation. L'ensemble du travail sur le photochromisme de la scapolite en a été grandement impacté. Une synthèse pouvant demander des heures de travail réparties sur plusieurs semaines sans compter le temps de synthèse en lui-même, le nombre de tentatives souhaitées n'a malheureusement pas pu être atteint.

À tout cela s'ajoute aussi d'incontrôlables périodes d'isolement forcées consécutives à des contacts avec des personnes positives au virus. Des périodes qui interviennent toujours dans les pires moments, là où les expériences principales avaient été planifiées ou là où des réunions importantes auraient été beaucoup plus productives en présentiel.

Voici donc la toile de fond de cette thèse. Une histoire chahutée dans laquelle, malgré tout, la science a fait des progrès. Mais trêve d'histoire, place aux résultats !

Chapitre III : Le photochromisme de l'hackmanite : rôle du soufre et propriétés optiques

Introduction

Ce chapitre reprend la démarche de minéralomimétisme à sa racine avec l'observation des hackmanites naturelles à notre disposition. Les échantillons naturels sont trop souvent cités en exemple ou brièvement mentionnés dans l'introduction d'études sur des échantillons synthétiques. L'analyse de ces gemmes naturelles se limite alors à quelques observations ou analyses complétant les descriptions mais n'apportant que peu de données supplémentaires sur le photochromisme. Nous mettrons donc à profit notre collection de gemmes naturelles (présentée dans le Chapitre II, *partie I.1.1.*) pour extraire des données quantifiables et les comparer à d'autres échantillons naturels ou synthétiques. Pour reprendre mon fil rouge, c'est ici que Chouchou va pouvoir démontrer son remarquable potentiel.

Certains facteurs du photochromisme de l'hackmanite naturelle sont aujourd'hui bien définis. La réaction aux UV, la couleur pourpre de l'état excité et l'implication du soufre sont maintenant des acquis indiscutables. Néanmoins, des disparités apparaissent entre les différents échantillons de la collection. Cette variabilité naturelle est riche en informations et en données quantifiables. Cependant, comme exprimé dans le chapitre I, les matériaux naturels sont porteurs d'une variabilité chimique qui ne peut être connue parfaitement. Cela peut être contourné grâce à l'étude de matériaux synthétiques préparés avec des précurseurs de pureté contrôlée.

Pourtant, passer au synthétique s'accompagne d'autres problématiques qui peuvent, ou non, avoir un intérêt pour l'étude du photochromisme. Des choix ont dû être opérés parmi ces autres problématiques. Toutes les propriétés de luminescence observées dans les matériaux synthétiques font partie des discussions abordées dans ce chapitre. Elles mènent à la caractérisation d'espèces de soufre que l'on devrait retrouver dans des analyses XPS d'hackmanites synthétiques. La décomposition des spectres XPS d'hackmanites synthétiques entreprise au cours de cette thèse pour mieux connaître les espèces en présence a nécessité le recoupement d'analyses structurales, chimiques et spectroscopiques (luminescence, absorption). Ces résultats seront comparés avec des données XANES et EXAFS.

Les propriétés optiques observées et décrites dans les matériaux synthétiques seront systématiquement comparées avec les gemmes naturelles. Il apparaît essentiel de garder à l'esprit que ce modèle naturel peut présenter des propriétés aux caractéristiques meilleures que celles du synthétique. Cependant, notre objectif premier reste de favoriser l'observation inverse et de produire des matériaux synthétiques avec des caractéristiques meilleures que

celles du naturel. On s'attachera donc également à tirer profit des connaissances issues du minéral pour tenter d'exacerber les propriétés observées dans les échantillons synthétiques.

Postulats et définitions utiles à ce chapitre

Il sera plusieurs fois question d'illumination sous ultraviolet dans ce chapitre. Par souci de simplicité, on définira la notation UVC (ultraviolet courts) comme une illumination à une longueur d'onde proche de 254 nm. De la même façon, la notation UVL (ultraviolet longs) recouvre une illumination à une longueur d'onde proche de 365 nm.

Ce chapitre fait également beaucoup référence à des ions impliquant des atomes de soufre. Il existe une ambiguïté de terminologie pour ces ions qui ont parfois individuellement des dénominations précises (sulfates, sulfites, sulfures, polyanions soufrés, etc... (Steudel, 2003). Pour désigner l'ensemble de ces ions, le terme « ion soufré » sera employé ici sans distinction du degré d'oxydation du soufre ou de son taux de concaténation.

1. L'hackmanite et la sodalite naturelles comme modèle pour le minéralomimétisme

Si les hackmanites naturelles ont été décrites de nombreuses fois dans la littérature, les données quantifiables sur leur photochromisme sont rares (Medved, 1953; Warner & Andersen, 2012). Comment alors comparer deux échantillons naturels et comment juger de ce que l'on pourrait appeler la « qualité du photochromisme » ? Cette partie tente de combler ce manque par l'extraction de données à partir de spectres d'absorption, l'absorption étant l'analyse toute désignée pour explorer les variations de couleur. Cette analyse non invasive et surtout non destructive permet à elle seule de juger de la qualité du photochromisme grâce à l'étude des échantillons dans leur état stable puis excité et à l'étude des cinétiques (vitesses) de coloration et de décoloration. La mise en relation de ces données spectroscopiques avec les mesures physicochimiques pourrait mettre en lumière quelques tendances pour l'amélioration des caractéristiques du photochromisme dans l'hackmanite de synthèse.

1.1. Spectroscopie d'absorption : couleurs et photochromisme

La première analyse utilisée dans ce travail est une observation à l'œil nu. Mais l'œil humain a ses limites et ne peut ni décomposer un spectre, ni quantifier une perception subjective. Ayant donc affaire à une propriété mettant en jeu la couleur de nos échantillons naturels, il paraissait judicieux de poursuivre nos analyses par l'acquisition de spectres d'absorption UV-visible. Pour simplifier les descriptions des états de l'hackmanite, on considèrera un état A comme l'état thermodynamiquement stable et B comme l'état métastable, photogénéré et appelé abusivement « état excité » ci-après. Ce formalisme présenté pour l'hackmanite sur la Figure 31 sera utilisé dans le reste de ce chapitre.

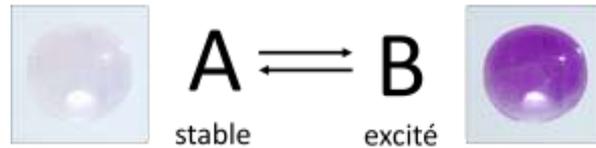


Figure 31 : Définition des états stable (A) et photogénéré (B) pour l'hackmanite.

Toutes les hackmanites naturelles de la collection arborent invariablement une coloration pourpre (claire ou sombre) dans leur état excité, après exposition aux UVC (254 nm). Dans le cas général, les échantillons dans leur état stable sont blancs ou incolores. Cependant il existe des échantillons présentant une coloration différente dans leur état stable. Le cas général ainsi que les autres couleurs sont détaillées dans la partie suivante.

1.1.1- Couleur des hackmanites naturelles dans leur état stable

Parmi les échantillons de la collection dans leur état initial stable, on distingue quatre couleurs : blanc (ou incolore), jaune, bleu et pourpre (ou rose). Quatre échantillons représentatifs de ces quatre couleurs sont présentés sur la Figure 32 avec leurs spectres d'absorption respectifs. Ces quatre échantillons seront pris comme exemple pour présenter la variabilité naturelle observée pour d'autres caractéristiques et propriétés optiques. Cette observation reflète la complexité des roches minérales qui peuvent se distinguer des autres matériaux par de légères différences de compositions chimiques ayant une importance capitale sur le rendu visuel. Les autres échantillons de la collection présentent souvent des couleurs intermédiaires ou des zonages de couleurs.

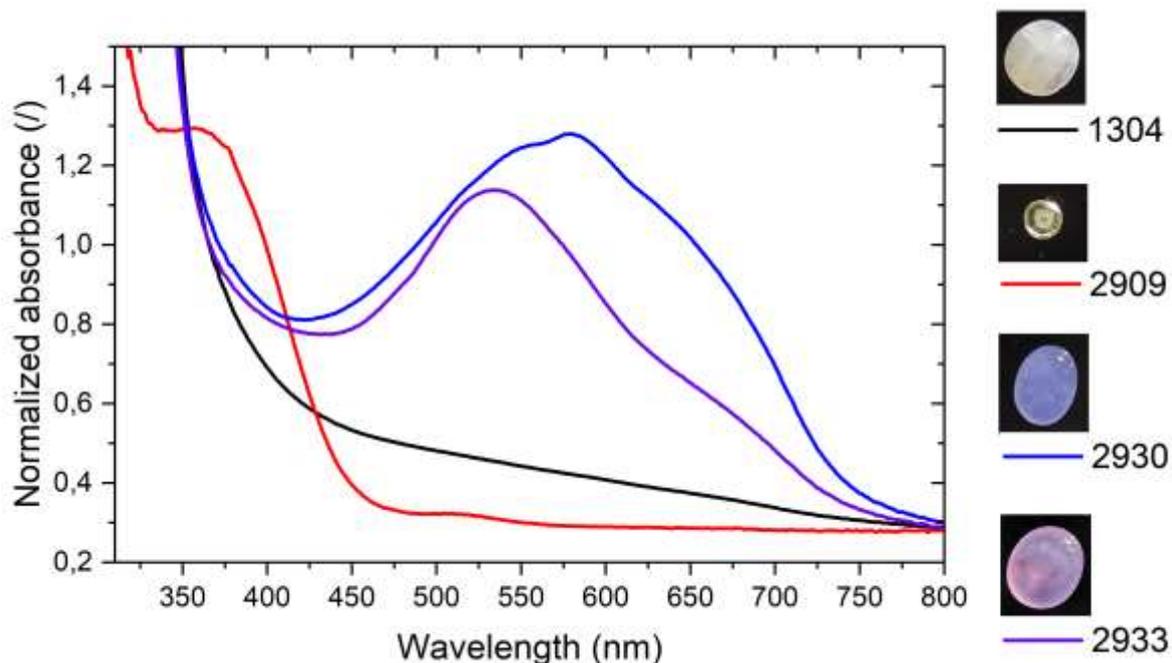


Figure 32 : Spectres d'absorption d'échantillons d'hackmanite naturelles dans leur état stable vis-à-vis du photochromisme. La couleur du tracé est indiquée sous les photos des échantillons correspondants à droite.

Pour l'échantillon 1304, aucun défaut coloré se traduisant par une absorption dans le visible n'est mesurée. La coloration jaune de l'échantillon 2909 est induite par une bande d'absorption superposée à un continuum d'absorption croissant vers l'UV. Le maximum de cette bande est à environ 390 nm avec un seuil d'absorption dans le domaine de visible commençant autour de 450 nm. Cette bande est caractéristique de la présence d'ions $(S_2)^-$ en quantité importante (Seel, 1984). La coloration bleue de l'échantillon 2930 est principalement due à une large bande d'absorption complexe centrée à 610 nm, une bande caractéristique de l'ion $(S_3)^-$ dans la sodalite et les autres outremers (Linguerra et al., 2008). La présence simultanée de $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ dans la sodalite peut entraîner une coloration verte (Cato et al., 2018), non observée parmi les échantillons d'hackmanite à disposition. Enfin, la couleur pourpre de l'échantillon 2933 est expliquée par une bande centrée à 545 nm. Cette bande est similaire à celle d'un échantillon d'hackmanite après exposition aux UV. Pourtant l'échantillon se trouve bien dans son état stable. Même après une exposition prolongée à la lumière visible induisant la disparition de la coloration pourpre de tous les autres échantillons, la coloration pourpre de cet échantillon reste. Il pourrait donc s'agir du même centre coloré que celui créé dans la réaction photochrome mais qui serait, d'une manière ou d'une autre, stabilisé de façon permanente dans nos conditions d'observation. La stabilisation du centre coloré dans l'hackmanite pourpre n'a pas fait l'objet d'investigations plus poussées ici, faute de temps.

Les exemples d'hackmanite bleue et jaune prouvent que le photochromisme de l'hackmanite n'est pas incompatible avec la présence additive d'espèces soufrées en quantité suffisante pour donner lieu à une coloration visible par l'œil humain. En revanche, la sodalite bleue souvent décrite sous le terme plus large « d'outrigger » n'a jamais été décrite comme photochrome dans la littérature. Cela se vérifie avec nos échantillons de sodalite bleue sur lesquels une exposition prolongée aux UVC n'a aucun effet. Il se pourrait donc qu'un effet de saturation en chromophore $(S_3)^-$ dans les cages de sodalite soit incompatible avec le photochromisme. Cela n'est pas surprenant en considérant le modèle soufré puisque la substitution du Cl^- par $(S_3)^-$ n'entraîne pas la formation de lacunes, a priori nécessaire pour le photochromisme (Hodgson et al., 1967). Cela écarterait aussi totalement une potentielle implication de l'ion $(S_3)^-$ dans la réaction photochrome.

1.2.2. Couleur des hackmanites naturelles dans leur état photogénéré

Une fois placés sous ultraviolet (UVC ; 254 nm) pendant une dizaine de minutes, les échantillons semblent tous atteindre la coloration pourpre la plus sombre, sans distinction fondée sur la couleur de l'échantillon dans son état stable. Cela indique qu'il existe une limite supérieure d'absorption pour nos échantillons. Les spectres d'absorption des quatre mêmes échantillons naturels 1304, 2909, 2930 et 2933 avant et après coloration sous UV sont présentés sur la Figure 33. Pour l'enregistrement des spectres de l'état photogénéré, les échantillons sont tous placés sous UVC pendant 10 minutes avant d'être transférés dans le spectromètre sans délai.

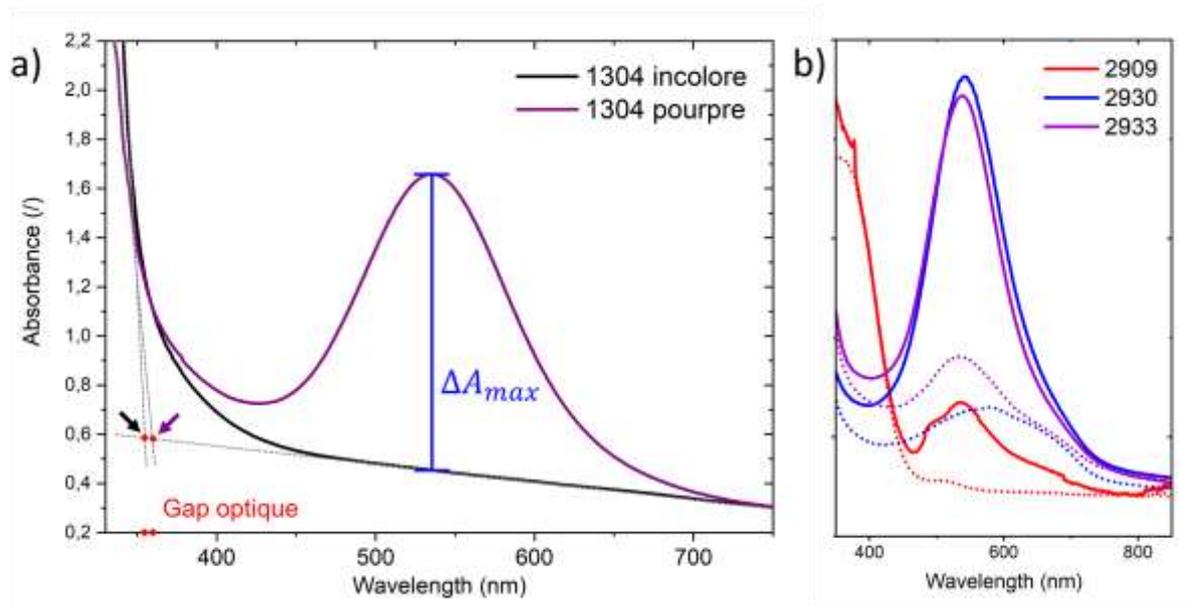


Figure 33 : a) Spectres d'absorption avant et après excitation sous UVC pendant 10 minutes d'un échantillon d'hackmanite naturelle (1304). Les mesures de gap optique sont symbolisées par les points rouges aux intersections des droites en pointillés. La valeur de ΔA_{max} est mesurée par le segment bleu. b) spectres d'absorption des trois autres échantillons 2909, 2930 et 2933 avant (pointillés) et après exposition aux UV (trait plein).

On note d'abord pour ces échantillons après exposition qu'une bande d'absorption unique apparaît dans le visible. Même pour l'échantillon 2909 présentant une bande d'absorption photogénérée peu intense, la couleur globale observée à l'œil est pourpre claire. Il ne s'agit, de prime abord, que de l'apparition d'une contribution avec un maximum apparent autour de 540 nm (2,30 eV). Il n'y aurait donc qu'un seul type de centre coloré responsable de cette nouvelle bande d'absorption. Cela rejoint les conclusions de Hodgson (Hodgson et al., 1967) selon lesquelles le seul centre coloré formé par l'excitation UVC dans une hackmanite est un électron dans une lacune de chlore. Cette bande d'absorption correspond à l'énergie nécessaire pour que l'électron sorte de la lacune et retourne à son état initial. On connaît donc l'énergie du retour vers l'état stable mais les informations à disposition ne permettent pas de placer les niveaux électroniques associés à cette transition dans une structure électronique.

On note également sur les spectres des échantillons avant et après excitation aux UVC, une légère modification du cutoff abusivement associé au « gap optique » de nos matériaux (Figure 33 a). La différence de « gap » mesurée n'est que de 0,03 eV (3,46 eV dans l'état incolore et 3,43 eV dans l'état coloré) et pourrait simplement être due à une incertitude expérimentale mais elle est reproductible d'une mesure à l'autre et pour la plupart des échantillons de la collection. Une observation similaire a été faite pour les échantillons synthétiques décrits dans la suite de ce chapitre.

Pour mieux se rendre compte de la contribution apparaissant dans le spectre d'absorption une fois l'échantillon dans son état photogénéré, pourpre, les spectres différences entre état stable et état excité de tous les échantillons de la collection sont juxtaposés sur la Figure 34. On se rend alors parfaitement compte de la variabilité naturelle sur

l'ensemble des hackmanites étudiées avec néanmoins toujours une seule bande photogénérée à environ 540 nm.

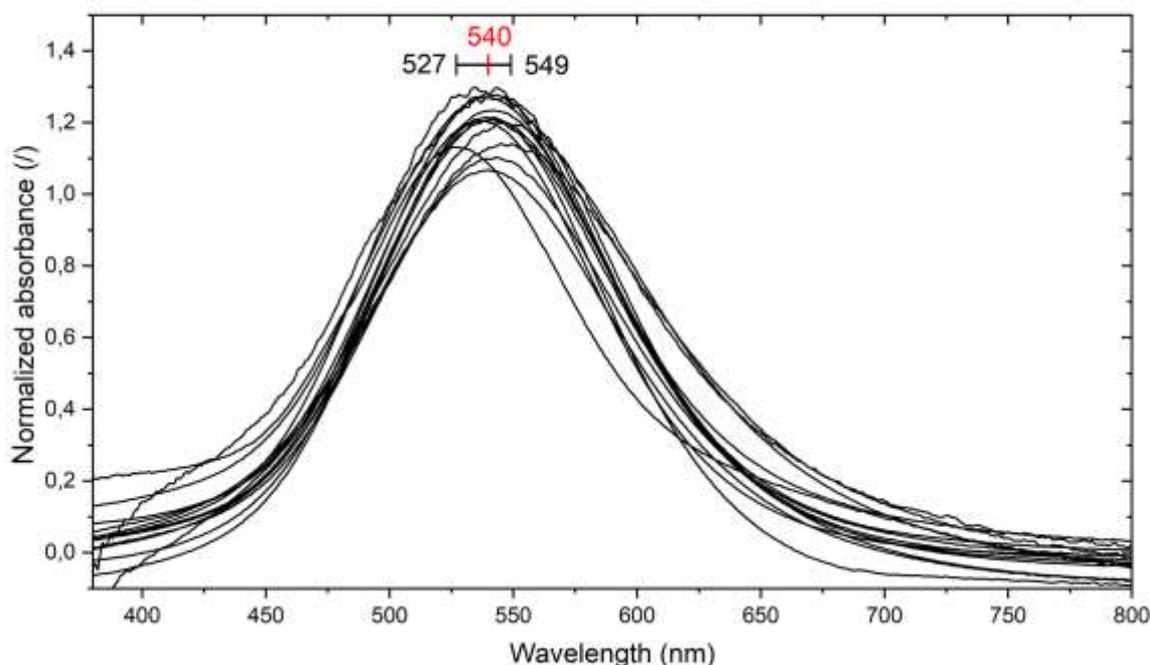


Figure 34 : Spectres différence entre spectres d'absorption des états stables et excités des hackmanites de la collection. Le maximum d'absorption de la bande photogénérée dans l'état excité varie entre 527 et 549 nm avec une moyenne à 450 nm. (Spectres différences normalisés).

Ces spectres « différence » montrent que, globalement, la bande d'absorption du centre coloré créé dans la réaction photochrome est bien centrée autour d'une valeur moyenne de λ_{\max} de 540 nm (2,30 eV). Néanmoins quelques légères variations sont mesurées sur la valeur exacte du maximum d'un échantillon à l'autre et on enregistre des maxima entre 527 (2,35 eV) et 549 nm (2,26 eV). Nous proposons que ces différences soient dues principalement à des variations de composition chimique, notamment des atomes autour du centre coloré (V_{Cl}^-). Un commentaire plus détaillé sera donné sur ces compositions dans la suite de ce chapitre.

Pour juger de la « qualité » du photochromisme d'un échantillon, il est essentiel de connaître quelle différence d'absorption maximale peut être atteinte entre état stable et état excité. La différence d'absorption rend compte de la concentration en centre coloré photogénérée lors de la réaction photochrome. Ce serait donc une mesure indirecte de la concentration en électrons piégés dans les lacunes de chlore $[V_{Cl}^-]$ selon la réaction $(S_2)_{Cl}' + V_{Cl}^0 \rightarrow (S_2)_{Cl}^x + V_{Cl}^x$. On définit donc le ΔA_{\max} comme la différence d'absorption maximale, suivant la relation de Beer-Lambert :

$$\Delta A_{\max} = A_{\text{excité}} - A_{\text{stable}} = \varepsilon l ([V_{Cl}^-]_{\text{excité}} - [V_{Cl}^-]_{\text{stable}}) = \varepsilon l [V_{Cl}^-]$$

où ε est le coefficient d'absorptivité molaire et l est la longueur du trajet optique, soit l'épaisseur de l'échantillon. On considère ici que l'électron dans la lacune est le seul centre coloré formé lors de la réaction photochrome et donc que les coefficients d'absorptivité molaire sont identiques d'un échantillon à l'autre. Dans l'état stable, on peut raisonnablement

supposer que la concentration en centre coloré $[V_{Cl}^-]_{stable}$ est négligeable (spectre d'absorption dans l'état stable) par rapport à la concentration dans l'état excité $[V_{Cl}^-]_{excité}$ et la différence peut donc être associée à une concentration $[V_{Cl}^-]$ formée uniquement lors de la réaction photochrome.

La mesure de ΔA_{max} montrée sur l'échantillon 1304 (Figure 33 a) a été faite pour chaque échantillon. Ces valeurs de ΔA_{max} sont reportées dans le Tableau 25. Pour être comparables entre elles, ces valeurs sont à normaliser par rapport à l'épaisseur de l'échantillon (longueur du trajet optique). On peut alors associer ce ΔA_{max} normalisé ($\Delta A_{max}/\text{épaisseur}$) à une valeur de coefficient d'absorption. Ces valeurs de coefficient d'absorption sont données également pour chaque échantillon dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Valeurs numériques extraites des spectres d'absorption montrant une variabilité de la concentration en centres colorés d'une gemme à l'autre, et de la position du maximum d'absorption (λ_{max}). (Sont exclus ici les échantillons trop opaques pour réaliser une mesure en transmission).

N° échantillon	Epaisseur (mm)	λ_{max} (nm)	ΔA_{max}	Coefficient d'absorption (mm^{-1})
1304	2,7	537	1,20	0,44
1308	3,2	539	1,63	0,51
1328	3,1	527	0,32	0,10
2015	3,3	542	1,86	0,56
2016	2,8	540	0,80	0,29
2909	2,1	541	0,46	0,22
2930	3,2	541	2,02	0,63
2931	2,7	542	1,94	0,72
2932	4,1	541	1,70	0,41
2933	3,7	539	0,84	0,23
2934	4,8	537	0,23	0,05
2935	3,2	539	1,43	0,45
2936	7,1	549	1,03	0,15
2942	4,0	542	1,48	0,37
3339	2,5	547	2,01	0,80
3341	2,9	536	2,46	0,85
3347	4,8	542	1,30	0,27

Les valeurs de coefficient d'absorption sont comprises entre 0,05 et 0,85 mm^{-1} avec une moyenne de 0,41 mm^{-1} sur l'ensemble des échantillons. Ces différences laissent penser que les concentrations en $[V_{Cl}^-]$ varient d'un échantillon à l'autre. Il y a donc dans les hackmanites naturelles un facteur entraînant la formation de plus ou moins de lacunes de chlore dans la structure hôte. Ce facteur pourrait être lié à la substitution de chlore Cl^- par un anion divalent X_n^{2-} , qu'il soit soufré ou non.

Pour résumer les informations obtenues sur les spectres d'absorption, deux choses sont à noter. Plaçons-nous dans le modèle soufré suivant la réaction $(S_2)_{Cl} + V_{Cl}^0 \rightarrow (S_2)_{Cl}^{\times} + V_{Cl}^{\times}$. Dans cette hypothèse :

- 1) Les spectres d'absorption de certains échantillons naturels dans leur état stable indiquent la présence d'espèces soufrées comme $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$. Les spectres de l'état excité sont pourtant similaires pour toutes les hackmanites de la collection. L'hackmanite peut donc supporter la présence simultanée de plusieurs types d'espèces soufrées dans sa structure, et cela dans des proportions différentes, sans modification majeure de la propriété photochrome.
- 2) La compilation des coefficients d'absorption indique que la concentration en lacune varie d'un échantillon à l'autre. Dans le modèle soufré, la lacune serait une compensation de charge due à la présence de l'ion S_2^{2-} . La variation de coefficient d'absorption pourrait donc être due à des concentrations en S_2^{2-} différentes. Pourtant, il paraîtrait surprenant d'exclure d'autres anions divalents X_n^{2-} qui pourraient aussi être à l'origine de la création de lacunes de chlore impliquées dans la réaction photochrome. Citons par exemple l'anion SO_4^{2-} communément rencontré dans des structures de type sodalite (Schultz & Saalfeld, 1965).

Les mesures d'absorption ne se limitent pas aux spectres des deux états. L'enregistrement dynamique de la coloration ou de la décoloration permet de remonter jusqu'aux cinétiques mises en jeu lors de la réaction photochrome. Les cinétiques de coloration et de décoloration n'ont encore jamais été étudiées de manière systématique sur des échantillons naturels dans la littérature. Elles sont pourtant des paramètres déterminants pour des applications technologiques potentielles comme la détection UV ou la protection des UV via un commutateur. Dans les deux cas, on attend des cinétiques de coloration rapides (voir Chapitre I, **partie II.2.2.**).

1.1.3. Cinétiques de coloration des hackmanites naturelles

Prenons d'abord la coloration des pierres naturelles. À l'œil, les cinétiques de coloration des échantillons apparaissent plus ou moins rapides. Certains échantillons se colorent complètement en quelques secondes quand, pour certains, la coloration complète requiert une exposition de plusieurs minutes sous UVC. Pour enregistrer la cinétique de coloration, on s'appuie sur la variation du spectre d'absorption lors de l'illumination UVC de l'échantillon. Nos conditions expérimentales pour les mesures de cinétiques imposent de faire une mesure en réflectance (voir Chapitre II, **partie II.3.4.**). On mesure donc la variation du pourcentage de réflectance (%R) à une longueur d'onde proche du maximum de la bande d'absorption centrée à 540 nm où l'on observe la plus grande variation. Le montage expérimental ne permet pas de faire une mesure en %R mais enregistre directement la variation d'intensité réfléchi par l'échantillon en fonction du temps. Pour plus de détails, voir Chapitre II, **partie II.3.4.**

La Figure 35 présente les cinétiques de coloration pour les 4 échantillons remarquables déjà présentés en Figure 32. Avec la méthode expérimentale utilisée, la décroissance d'intensité peut être associée à la diminution du pourcentage de transmission et donc à la coloration de l'échantillon.

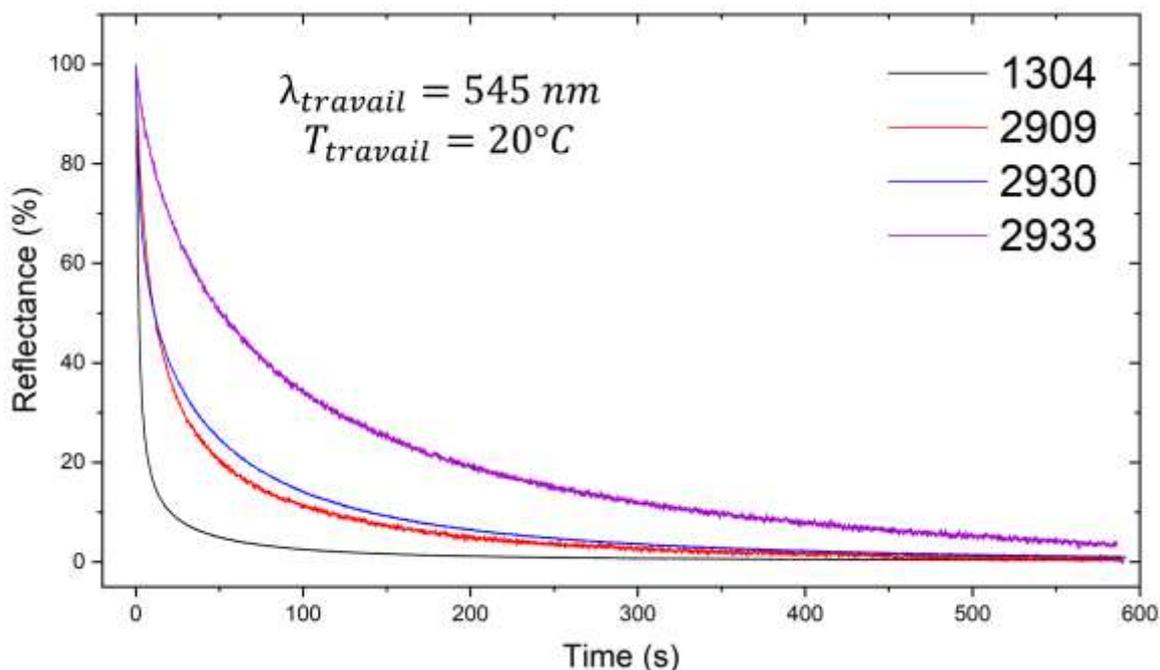


Figure 35 : Cinétiques de coloration des échantillons d'hackmanite naturelle blanche (1304), jaune (2909), bleue (2930) et pourpre (2933). La décroissance d'intensité mesurée est liée à la chute du pourcentage de réflectance lors de la coloration.

Cette méthode de mesure dynamique de la cinétique de coloration dans l'hackmanite reste pour l'instant inédite à notre connaissance et donc aucune comparaison avec des données publiées n'est possible. Néanmoins, ces mesures pourront à minima être comparées avec des mesures réalisées en point par point⁷. Ces courbes de décroissance dynamique peuvent toutes être simulées par une fonction impliquant une double exponentielle comme suit :

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{t_2}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

où I est l'intensité mesurée, I_0 l'intensité initiale, t_1 et t_2 sont les temps caractéristiques d'une cinétique impliquant deux mécanismes et A_1 et A_2 des facteurs relatifs à la proportion entre les deux voies d'excitation possédant chacune un temps caractéristique (t_1 et t_2 respectivement). À titre d'exemple et de comparaison, les valeurs de t_1 , A_1 , t_2 et A_2 des échantillons naturels présentés sur la Figure 35 sont données dans le Tableau 26.

⁷ Mesures effectuées lors d'un stage en amont de ce travail de thèse où l'échantillon était alternativement irradié sous UVC pendant un temps défini puis analysé par absorption UV-visible. Un spectre complet (200-800 nm) était enregistré entre chaque périodes d'irradiation. On note alors la valeur de l'absorption d'un point au maximum de la bande photogénérée pour chaque spectre. La courbe de cinétique est tracée avec ces points en fonction du temps total qu'a passé l'échantillon sous irradiation UVC.

Tableau 26 : Temps caractéristiques extraits des courbes de décroissance relatives à la cinétique de coloration des échantillons 1304, 2909, 2930 et 2933.

N° d'éch.	t ₁ (s)	A ₁	t ₂ (s)	A ₂	R ² courbe simulée	τ _{coloration} (s)
1304	2,26±0,01	1932000±6000	39,0±0,3	391000±3000	0,99267	8,44
2909	10,77±0,07	463000±1000	91,2±0,5	252000±1000	0,99769	39,1
2930	8,75±0,09	666000±3000	89,7±0,4	597000±2000	0,99648	47,0
2933	29,2±0,2	215000±1000	174,6±0,8	299700±900	0,99932	113,8

Pour les quatre échantillons du Tableau 26, on observe un t₁ de l'ordre de 2 à 30 s. Les t₂ sont systématiquement très supérieurs aux t₁ et sont compris entre 40 et 175 s environ. Puisque donnant deux temps caractéristiques, la cinétique de coloration peut être décrite par au moins deux processus distincts mais concomitants. Néanmoins l'observation à l'œil ne permet de se rendre compte que d'une réaction globale avec un seul temps caractéristique. On peut remonter à ce temps caractéristique global τ de coloration de l'échantillon grâce à la relation :

$$\tau = \frac{A_1 t_1 + A_2 t_2}{A_1 + A_2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Il est alors possible de mettre en relation ce temps caractéristique global τ avec les temps caractéristiques t₁ et t₂ pour chaque échantillon. Si ces temps t₁ et t₂ sont normalisés avec leurs proportions relatives [A₁/(A₁+A₂)] et [A₂/(A₁+A₂)] respectivement, on observe les tendances présentées sur la Figure 36. Chaque échantillon y est représenté par un couple de points à une valeur τ.

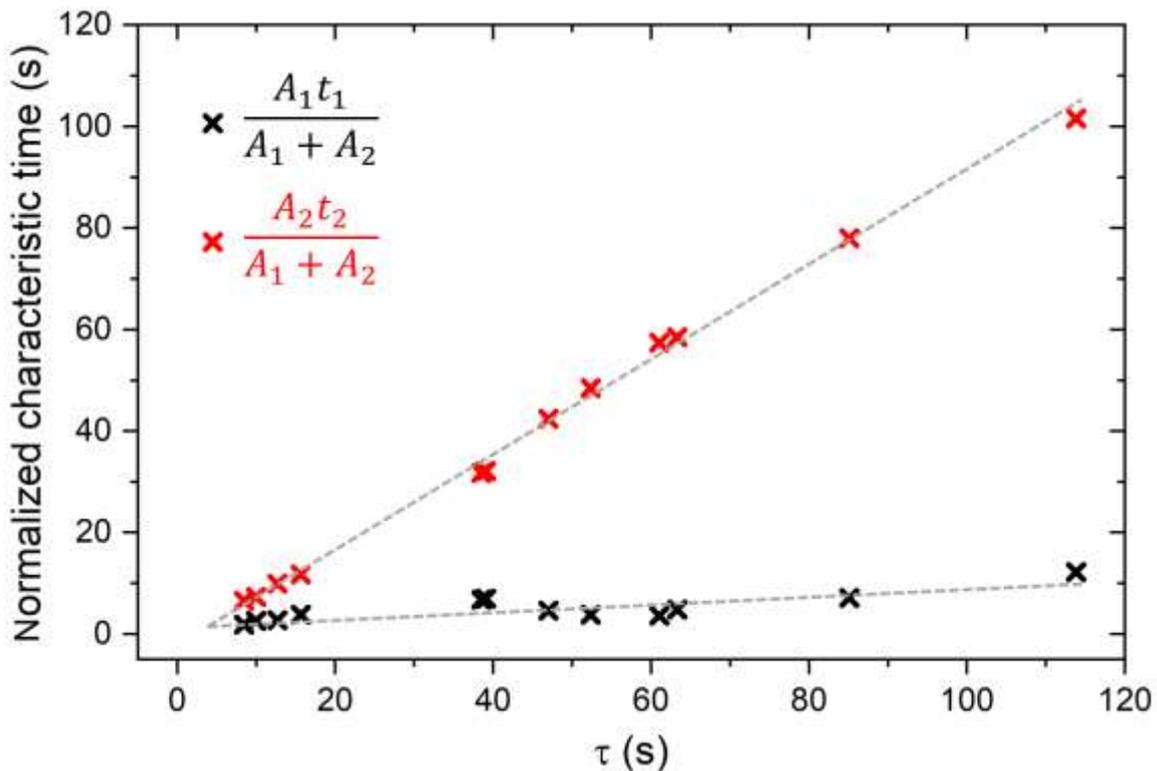


Figure 36 : Evolution des temps caractéristiques de coloration t₁ et t₂ normalisés en fonction du temps caractéristique global de coloration de tous les échantillons de la collection.

Le temps caractéristique global (τ) varie entre 8,44 et 113,8 secondes pour les quatre échantillons présentés ici. Pour comparer ces résultats avec la méthode en « point par point », le temps caractéristique global mesuré à 8,44 s en dynamique est de 749 s en point par point en utilisant des traitements de données identiques (fonction de simulation, calcul du τ). Ces différences importantes mènent à la conclusion attendue que les temps caractéristiques mesurés sont dépendants de la méthode expérimentale et principalement de la quantité de photon (UV) reçu par l'échantillon lors de sa coloration. Dans la méthode « point par point », l'échantillon est approximativement à 2 cm de la lampe UV avec une exposition de l'échantillon à la lumière visible pour placer et retirer la lampe UV entre chaque spectre. Pour la méthode en dynamique le montage expérimental permet une illumination UV continue de l'échantillon à une distance de moins d'1 cm sans exposition de l'échantillon à la lumière extérieure. Il y a donc bel et bien un paramètre supplémentaire à considérer pour le photochromisme : la fluence de la source UV et la quantité de photons effectivement absorbés par l'échantillon.

Revenons à l'évolution des t_1 et t_2 normalisés en fonction du temps global τ de coloration (Figure 36). Si la cinétique relative au temps caractéristique t_1 reste quasi-constante quel que soit l'échantillon et la valeur de τ , la cinétique relative à t_2 augmente en même temps que τ . On en déduit donc que pour les deux processus de coloration mis en jeu, la cinétique de coloration est avant tout pilotée par un processus relatif au temps t_2 . Considérons une fois de plus la méthode expérimentale en dynamique utilisée lors des mesures de cinétique de coloration. Dans ces conditions, il se peut que le processus lié au temps t_1 puisse avoir un lien avec l'exposition simultanée aux UVC et à 545 nm entraînant l'apparition d'un équilibre coloration/décoloration (Figure 37).

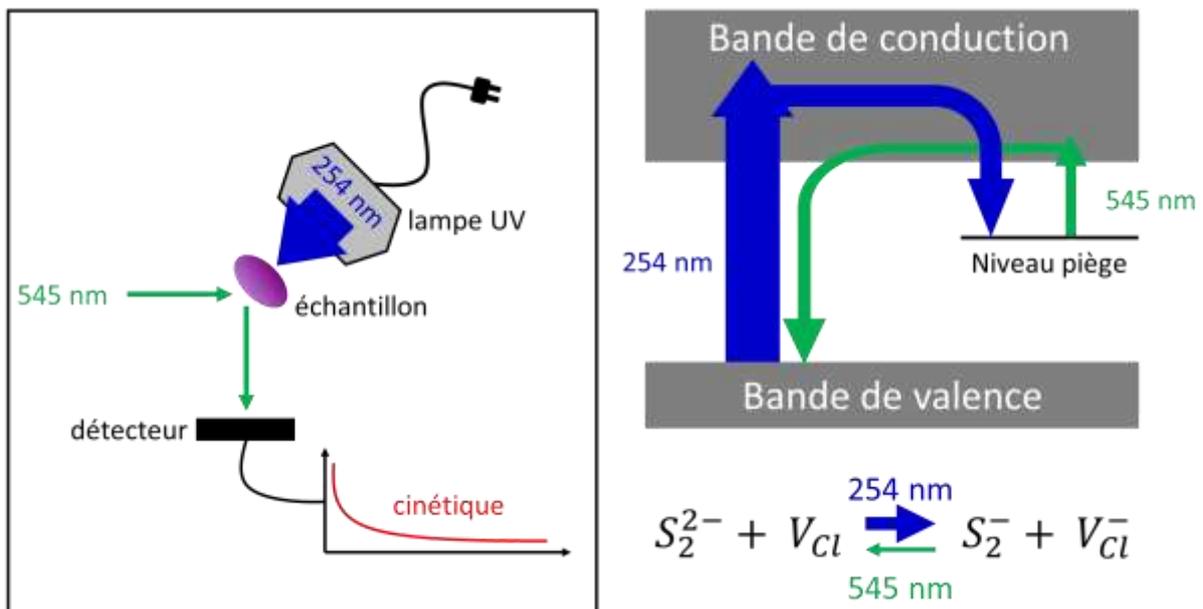


Figure 37 : Schéma de principe du montage expérimental utilisé pour mesurer les cinétiques de coloration et pouvant expliquer les deux mécanismes observés au travers des temps caractéristiques t_1 et t_2 . Le premier mécanisme (t_1) serait lié à un équilibre entre excitation sous UV et détection du faisceau réfléchi à 545 nm. Le second (t_2) ne serait lié qu'à l'effet de l'excitation par la lampe UV.

Le temps caractéristique pour atteindre l'équilibre entre excitation sous UV et désexcitation sous 545 nm serait toujours du même ordre de grandeur. Cela pourrait expliquer la faible variation de t_1 par rapport au temps caractéristique global. L'équilibre entre excitation UV – désexcitation sera, par définition, absent lors des mesures de décoloration. On pourra voir lors des mesures de cinétiques de décoloration si ce temps caractéristique t_1 apparaît à nouveau, ou pas.

1.1.4. Cinétiques de décoloration des hackmanites naturelles

Passons donc aux cinétiques de décoloration. Ces cinétiques de décoloration sont enregistrées de façon similaire aux cinétiques de coloration à la différence près que l'échantillon est initialement coloré et seulement exposé à une longueur d'onde de 545 nm pour la détection. Principalement deux comportements sont observés lors de la décoloration parmi les échantillons analysés. Les courbes de cinétiques de décoloration sont présentés sur la Figure 38 pour les quatre échantillons représentatifs. Les courbes ne permettent pas de distinguer les deux comportements mais les simulations montrent bien des différences nettes (voir Tableau 27).

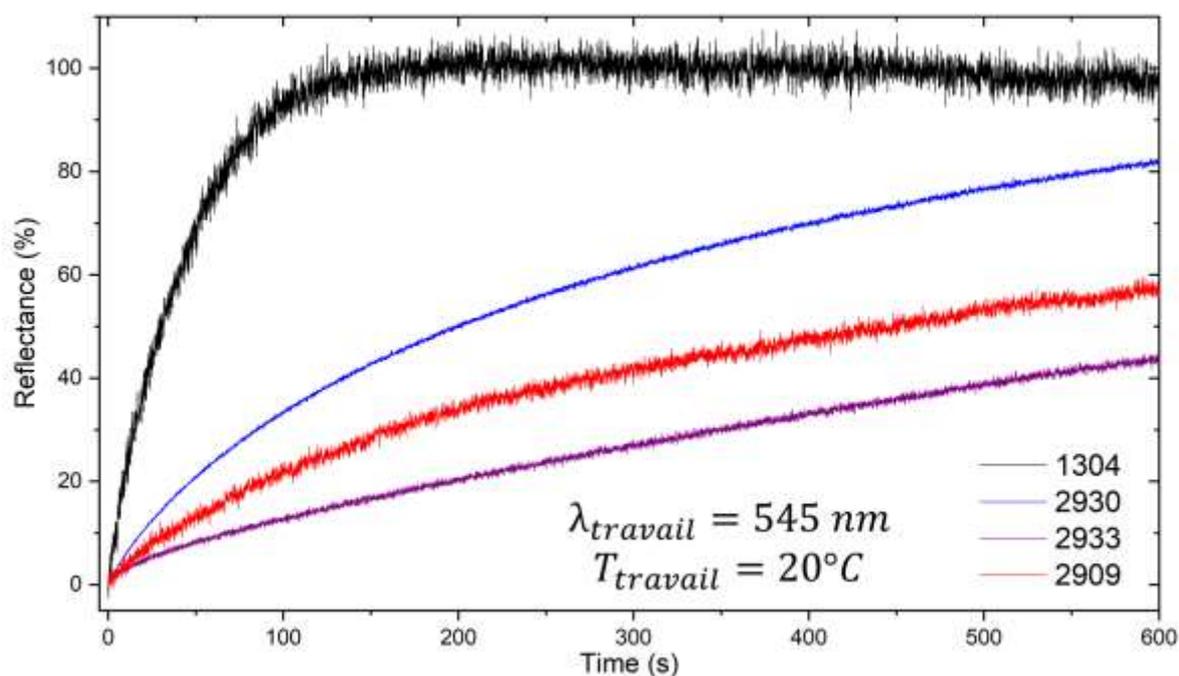


Figure 38 : Courbes de cinétiques de décoloration des échantillons d'hackmanites naturelles 1304 (blanc), 2930 (bleu), 2933 (pourpre) et 2909 (rouge).

Le premier comportement, observé par les échantillons d'hackmanite 1304 et 2909, va dans le sens d'une réaction unique avec une simulation possible avec une seule exponentielle. Le second comportement (échantillons 2930 et 2933) contredit l'hypothèse d'une réaction unique car les courbes sont simulées uniquement par une double

exponentielle. Les résultats des simulations avec les temps caractéristiques sont donnés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Temps caractéristiques extraits des courbes de croissances relatives à la cinétique de décoloration des échantillons 1304, 2909, 2930 et 2933.

N° d'éch.	t_1' (s)	A_1'	t_2' (s)	A_2'	R ² courbe simulée	$\tau_{\text{décoloration}}$ (s)
1304	40,5±0,1	191600±500	-	-	0,98082	40,5
2909	289±1	241400±300	-	-	0,99382	289
2930	56,3±0,5	143000±1000	398±2	670600±400	0,99979	338
2933	30,4±0,9	10000±100	1136±14	231000±2000	0,99855	1090

Pour ces cinétiques de décoloration, il semble qu'il n'y ait aucune corrélation entre t_1' , t_2' et $\tau_{\text{décoloration}}$ qui permettrait d'orienter les hypothèses. Il est clair que la réaction photochrome, au moins pour certains échantillons, ne résulte pas d'un unique mécanisme. Cela suggère que ces mécanismes sont associés à différentes vitesses de retour des électrons piégés dans les lacunes vers les centres donneurs ($V_{Cl}^- + X_n^- \rightarrow V_{Cl} + X_n^{2-}$). Ce ou ces mécanismes de décolorations restent à éclaircir.

Résumons rapidement sur ces données de cinétiques de coloration et de décoloration. Si la cinétique de décoloration est plus difficile à interpréter dans la globalité, la cinétique de coloration reste cohérente pour tous les échantillons. Pour cette cinétique de coloration justement, il s'agit maintenant de savoir s'il existe une quelconque corrélation entre t_2 , τ et un paramètre lié à la physicochimie de l'échantillon. Quel facteur, quel élément est responsable d'une cinétique de coloration rapide ou lente ? Les réponses à ces questions se trouvent peut-être dans la composition chimique de ces échantillons. Cependant, notons que des mesures chimiques ne permettent pas de connaître la nature des défauts dans nos matériaux, d'autant plus s'il s'agit de défauts intrinsèques comme des lacunes. Ces derniers sont généralement difficiles à mettre en évidence. Nous garderons donc à l'esprit que les analyses chimiques présentées dans la partie suivante offrent une vision simplifiée d'un système contenant probablement des défauts complexes ou non discernables.

1.2. Physicochimie des échantillons naturels

1.2.1. Spectres Raman des hackmanites

Déterminer la pureté structurale de minéraux naturels constitue un défi permanent. Il serait facile de déterminer quelles sont les phases en présence avec une analyse de DRX sur poudre mais cela nécessiterait le broyage d'une partie des échantillons. Il a été jugé préférable d'utiliser d'autres techniques pour conserver la collection de gemmes intacte. Pour confirmer la structure sodalite, des spectres Raman ont été enregistrés sur chaque échantillon d'hackmanite.

La plupart des échantillons ont des signaux Raman superposés avec un artefact dû au chauffage de l'échantillon par le laser. Ce dernier se manifeste par une bande large et intense. Pourtant, tous les échantillons naturels présentent les modes de vibration de la sodalite par comparaison avec des spectres de références RRUFF. On note d'ailleurs qu'il n'existe pas de différence systématique entre les spectres Raman de la sodalite et de l'hackmanite. Aucune différence ne permet de distinguer l'espèce pure et sa variété par cette technique. Les spectres Raman d'une sodalite naturelle de référence (RRUFF, X050146, sodalite, Canada ; (Lafuete et al., 2015) et des quatre échantillons de la collection (1304, 2909, 2930 & 2933) sont présentés sur la Figure 39 à titre d'exemple.

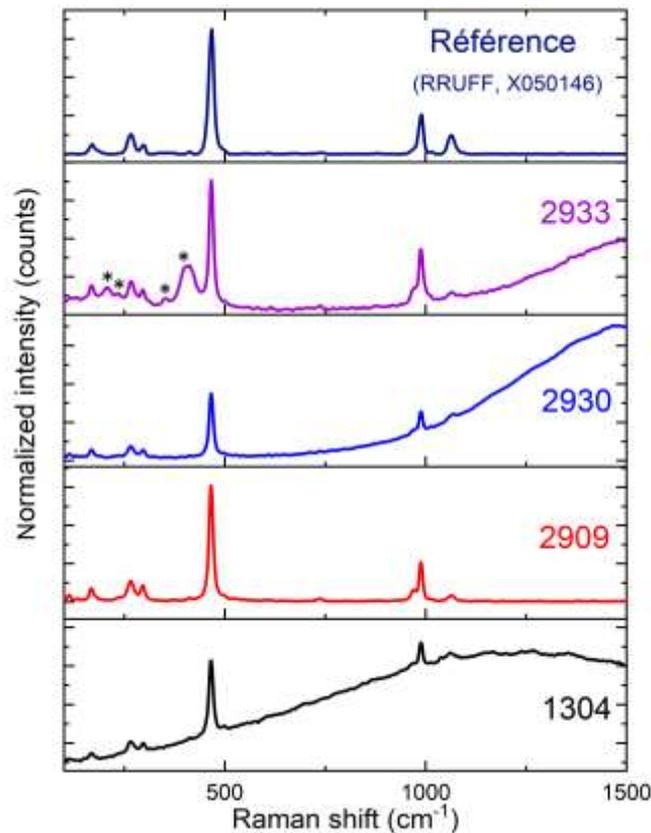


Figure 39 : Spectres Raman d'une sodalite de référence issue de la base de données RRUFF et des hackmanites naturelles distingués pour leurs couleurs caractéristiques (1304 : blanc, 2909 : jaune, 2930 : bleue, 2933 : pourpre). Les pics de l'échantillon 2933 distingués par des « * » correspondent à une phase de néphéline.

L'assignation des pics Raman de la sodalite et, par extension, de l'hackmanite est connue (Zahoransky et al., 2016) et ne sera pas rediscutée ici. La bonne correspondance entre référence et spectres des échantillons de la collection laisse penser que ces derniers sont tous bien constitués de sodalite (variété hackmanite si l'échantillon est photochrome) et seront désignés comme tel jusqu'à la fin de ce document. On considèrera aussi que la propriété photochrome de tous les échantillons naturels émane bien de la phase majoritaire : l'hackmanite. Certains échantillons montrent des pics qui ne correspondent pas à ceux de la structure de la sodalite ou de l'hackmanite démontrant la présence d'autres phases minérales.

C'est le cas pour l'échantillon 2933 présenté sur la Figure 39 dans lequel on observe une phase de néphéline. Ces autres phases n'ont fait l'objet d'aucune analyse complémentaire car jugées hors propos pour l'étude du photochromisme.

Le modèle proposé dans la littérature indique le soufre comme élément responsable de la réaction photochrome (Norrbo, 2019). Les spectres Raman des hackmanites ont donc été regardés avec attention pour déceler d'éventuels traces d'ions soufrés. Comme développé dans le Chapitre I, **partie III.4.2.**, les modes de vibrations associés aux ions soufrés (principalement $(S_2)^-$, $(S_3)^-$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-}) peuvent normalement être mesurés par spectroscopie Raman (Steudel, 2003). Néanmoins la sodalite est un cas particulier dans lequel les modes de vibration de la structure sont superposés à ceux des espèces soufrées (Hettmann et al., 2012). Il paraissait donc plus simple de s'intéresser à la caractérisation des espèces de soufre au travers des échantillons synthétiques plus concentrés en soufre. Néanmoins des analyses chimiques LA-ICPMS ont été menées pour avoir une idée des teneurs en soufre dans certains échantillons naturels, décrites ci-après.

1.2.2. Analyse chimique des échantillons naturels

Il n'a pas été possible d'enregistrer les concentrations en soufre pour toutes les hackmanites de la collection. Un échantillonnage de 10 échantillons a paru suffisant pour tenter de distinguer quelques grandes tendances entre qualité du photochromisme (ΔA_{max}), cinétiques et chimie. Conformément au modèle soufré $[(S_2)'_{Cl} + V_{Cl}^0 \rightarrow (S_2)^\times_{Cl} + V_{Cl}^\times]$ proposé dans la littérature (Hodgson et al., 1967), la caractérisation du soufre a été supposée essentielle à la compréhension du photochromisme de l'hackmanite. Les teneurs en soufre de 9 hackmanites et 1 sodalite sont données dans le Tableau 28 avec les valeurs de ΔA_{max} et de τ correspondantes. Lors de ces analyses chimiques, les teneurs en Na, K, Ca, Al, Si, Cl et S ont été enregistrées. Le potassium et le calcium sont des éléments qui ont été détectés dans la plupart des échantillons naturels avec des concentrations non négligeables. Ces mesures chimiques montrent que les rapports entre éléments majeurs et constituants (Na, K, Ca, Al, Si, Cl et S) des hackmanites s'approchent grossièrement de ceux de la formule idéale $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2$. Les déviations par rapport à cette formule idéale seront rediscutés ci-dessous. Les formules chimiques expérimentales calculées à partir des concentrations sont également données dans le Tableau 28. Pour leur calcul, on considère le silicium comme un élément de référence à 6 atomes. Le nombre d'oxygènes est ajusté pour préserver l'électroneutralité.

Tableau 28 : Teneurs en soufre mesurées (ICPMS) dans 9 hackmanites et une sodalite (en rouge) naturelles. Les échantillons sont classés du plus riche au plus pauvre en soufre. Les formules sont calculées en prenant Si comme référence à 6 atomes et en ajustant le taux d'oxygène pour préserver l'électroneutralité. Les valeurs de ΔA_{max} , $\tau_{coloration}$ et $\tau_{décoloration}$ sont reportées pour faciliter les comparaisons.

N° échantillon	Formule expérimentale calculée	Teneur en soufre (ppm)	Coef. d'absorption	$\tau_{coloration}$ (s)	$\tau_{décoloration}$ (s)
2909	(Na _{5,33} K _{0,05} Ca _{0,01})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{24,02} (Cl _{0,87} S _{0,10})	2566±643	0,22	39,1	289
1328	(Na _{5,23} K _{0,02})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{23,95} (Cl _{0,88} S _{0,09})	2381±593	0,10	38,5	284
3358	(Na_{6,39}K_{0,10}Ca_{0,03})Al_{6,82}Si_{6,00}O_{24,85}(Cl_{1,23}S_{0,07})	1761±1014	/	/	/
3339	(Na _{4,86} K _{0,04} Ca _{0,57})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{24,40} (Cl _{0,81} S _{0,04})	953±219	0,80	85,1	747
2942	(Na _{5,44} K _{0,08} Ca _{0,09})Al _{6,82} Si _{6,00} O _{24,55} (Cl _{1,03} S _{0,04})	896±626	0,37	107	184
1304	(Na _{4,45} K _{0,09} Ca _{0,25})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{23,94} (Cl _{0,73} S _{0,03})	873±271	0,44	8,44	40,5
3341	(Na _{4,31} K _{0,03} Ca _{0,52})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{24,12} (Cl _{0,72} S _{0,03})	841±305	0,85	22,2	432
2015	(Na _{3,75} K _{0,09} Ca _{0,16})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{23,52} (Cl _{0,71} S _{0,03})	800±143	0,56	15,6	2009
2932	(Na _{5,19} K _{0,09} Ca _{0,14})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{24,14} (Cl _{0,86} S _{0,03})	795±217	0,41	61,1	282
1308	(Na _{3,40} K _{1,78} Ca _{0,35})Al _{6,54} Si _{6,00} O _{24,73} (Cl _{0,01} S _{0,03})	640±196	0,51	12,7	366

Regardons d'abord l'effet de la concentration en soufre dans les hackmanites et sodalite naturelles du Tableau 28. A priori, pour ces 10 échantillons aucune corrélation directe entre la concentration en soufre et le coefficient d'absorption n'est détectable. Si ce coefficient est un indicateur de la concentration en lacunes de chlore comme évoqué dans la **partie 1.2.2.** de ce chapitre, il semblerait que la teneur en soufre des échantillons ne puisse pas expliquer les variations de concentration en lacunes. À l'examen des temps caractéristiques $\tau_{coloration}$ et $\tau_{décoloration}$, la teneur en soufre ne semble pas non plus corrélée avec une cinétique de coloration ou de décoloration lente ou rapide. L'échantillon de sodalite (donc non photochrome) prouve d'ailleurs qu'une grande teneur en soufre n'est pas gage d'un « bon » photochromisme et qu'il faut nécessairement s'intéresser à l'état d'oxydation du soufre pour qu'une corrélation puisse éventuellement apparaître.

Au-delà des teneurs en soufre, ces mesures chimiques montrent également qu'il n'y a aucune corrélation simple entre les caractéristiques du photochromisme (coefficient d'absorption et τ) et les éléments constitutifs (Na et Al) et/ou les impuretés (K et Ca). Si les éléments majoritaires (Na, K, Ca, Al, Si, Cl et S) ne semblent pas pouvoir expliquer les variations de caractéristiques du photochromisme avec une corrélation simple, peut-être que certains éléments en trace le peuvent. Pour se rendre compte des multiples possibilités d'éléments en trace, un échantillon a été jugé suffisamment particulier (1304, cinétiques rapides et grand coefficient d'absorption dans l'état coloré) pour faire une mesure étendue à d'autres éléments chimiques. Les concentrations des éléments majoritaires et de ceux en traces sont donnés dans le Tableau 29.

L'échantillon 1304 (Tableau 29) montre que parmi les 31 éléments analysés, 17 éléments sont détectables dont certains sont relativement exotiques pour une hackmanite et dans des concentrations non négligeables (Sr, Ba et W par exemple). Il démontre la complexité de l'étude d'un système naturel où les éléments en trace pourraient aussi avoir une influence sur le photochromisme (changement de couleur et cinétiques). Une étude sur la chimie complète (tableau périodique complet) de toute la collection aurait éventuellement pu apporter plus de réponses au travers d'une analyse en composantes principales (ACP) par exemple. Malheureusement, une telle étude aurait demandé plus de temps qu'il n'était possible de prendre pour l'analyse des échantillons naturels.

Tableau 29 : Concentrations des éléments majoritaires et en trace mesurées par LA-ICPMS dans l'hackmanite naturelle 1304 parmi 31 éléments analysés. La concentration en ppm se réfère à la composition chimique totale du matériau analysé.

élément	Concentration (ppm)	élément	Concentration (ppm)
Na	128000 ± 4000	Ni	< 23
Al	166000 ± 5000	Cu	< 18
Si	170000 ± 10000	Zn	< 36
P	< 115	Ga	21 ± 2
Cl	20900 ± 900	Ge	< 15
S	900 ± 100	Br	300 ± 100
Mg	960 ± 40	Rb	6,1 ± 0,4
K	1370 ± 50	Sr	53 ± 2
Ca	4900 ± 700	Y	< 0,19
Sc	< 5	Zr	< 0,51
Ti	< 11	I	< 0,00
V	< 1,3	Ba	108 ± 4
Cr	< 30	Eu	< 0,020
Mn	8 ± 2	W	20 ± 1
Fe	60 ± 10	Pb	0,40 ± 0,04

Au regard de ces analyses chimiques présentées dans le Tableau 28 pour 10 échantillons dont 9 hackmanites et dans le Tableau 29 pour l'échantillon 1304, un commentaire sur le remplissage des β -cages s'impose. Dans nos 9 hackmanites, les formules expérimentales calculées indiquent que les éléments de la charpente aluminosilicatée respectent globalement les proportions attendues, avec une composition idéale de $[Al_6Si_6O_{24}]^{6-}$ par maille. Cependant, dans les β -cages formées par la charpente, nos matériaux naturels sont systématiquement lacunaires en cations (principalement Na, K et Ca) et en anions (principalement Cl et S). Selon nos mesures, les 8 sites cationiques par maille d'hackmanite (position de Wyckoff 8e, P-43n, No. 218) n'ont pas un taux d'occupation de 100%. Il en va de même pour les 2 sites anioniques par maille (position de Wyckoff 2a). Les autres éléments en trace analysés pour l'échantillon 1304 ne permettent pas d'expliquer ces taux d'occupations plus bas qu'attendus. La sodalite naturelle 3358 (non photochrome) se distingue nettement des hackmanites par des taux d'occupations plus grands en cations Na, K et Ca et en anions Cl et S. On en arrive donc à se

demander si le photochromisme n'est finalement pas plus dépendant du caractère lacunaire du matériau que de sa concentration en soufre.

Conclusion sur les hackmanites naturelles

L'étude de cette collection d'hackmanite aura permis de comprendre la diversité naturelle et de fixer quelques bornes pour les caractéristiques du photochromisme. Les gemmes naturelles ont permis de définir clairement au moins trois données quantifiables et utiles pour décrire avec précision les caractéristiques du photochromisme. Il semble que les variations observées sur la « qualité » du photochromisme (coefficient d'absorption) et les cinétiques de coloration/décoloration (τ/τ') ne soient pas en relation simple avec la concentration d'un quelconque élément majoritaire ou en trace. Il faudrait a priori se tourner vers l'étude des éléments en trace ou la recherche statistique de corrélations impliquant plusieurs facteurs. Il a été jugé préférable de simplifier le système en s'attaquant à la production et à l'étude d'hackmanite synthétiques de chimie mieux contrôlée.

II. Passage au synthétique : chimie et structure contrôlée ?

II.1. Analyses structurales des hackmanites synthétiques

Au cours de ce travail, un grand nombre d'hackmanites ont été synthétisées. Le premier objectif de ces synthèses a été d'obtenir un produit monophasé. Les premiers essais ont donc contribué à définir les conditions de synthèses optimales, dans notre laboratoire, pour obtenir ce produit et possédant une propriété de photochromisme comparable à celle observée dans les échantillons naturels.

En s'appuyant sur les synthèses de sodalites et d'hackmanites présentées dans la littérature, la synthèse utilisée lors de ce travail repose sur une méthode dite de conversion de structure (Chang, 1974), voir **chapitre II, partie I.2.1.**). Le point de départ le plus simple semble de prendre la réaction de conversion de structure de la zéolite (FAU ; Faujasite) en sodalite dans des conditions stœchiométriques :



Dans ces conditions, pour une sodalite dopée au soufre, l'analyse DRX du produit montre la présence de sodalite mais aussi de néphéline (Figure 40) de formule NaAlSiO_4 . Cette dernière cristallise dans le groupe d'espace $P6_3$. Les conditions de synthèse permettent donc la formation de sodalite (ou d'hackmanite, si photochrome) et de néphéline à partir du même mélange de réactifs. L'association de ces deux minéraux semble d'ailleurs relativement commune dans la nature (Mindat.org). Seulement la sodalite est chlorée et la néphéline ne l'est pas. Cette dernière ne pourrait, a priori, pas contenir de chlore car n'ayant pas de site anionique autre que ceux des oxygènes fortement liés au silicium dans les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ (Tait et al., 2003). La présence de néphéline dans le produit indique ainsi une probable sous-

saturation en chlore dans le mélange de réactif. Cette sous-saturation en chlore peut être éventuellement imputée à la vaporisation partielle du NaCl qui est liquide aux températures atteintes lors du chauffage sous flux ($T_{\text{chauffage}} = 850^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{fusion}}(\text{NaCl}) = 801^{\circ}\text{C}$). D'une manière ou d'une autre, le flux de gaz réducteur peut aussi favoriser l'évaporation du NaCl malgré sa pression de vapeur saturante très faible (1,2 mbar à 846°C ; (Ewing & Stern, 1974).

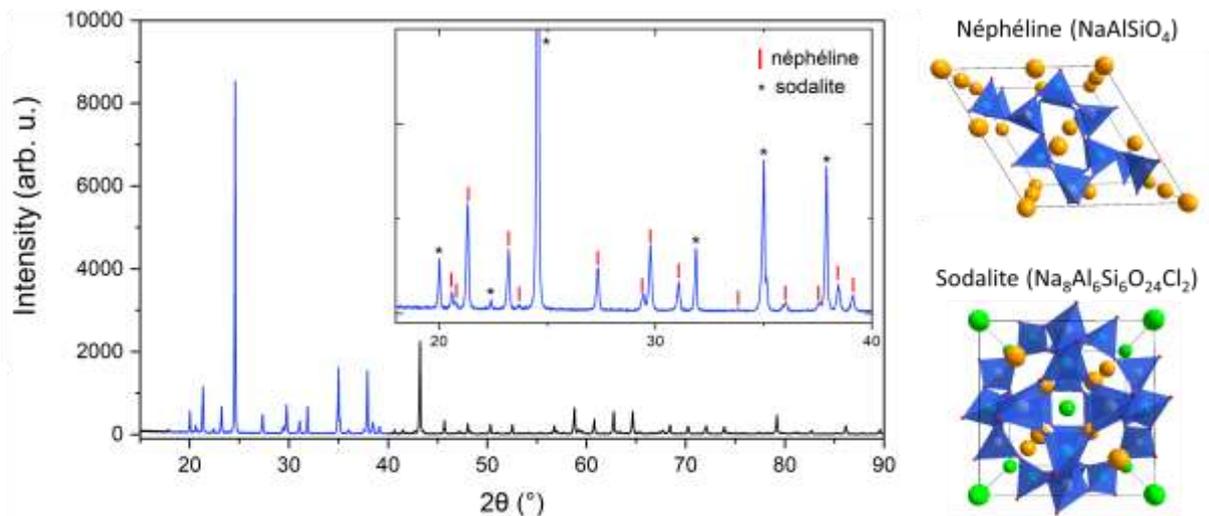


Figure 40 : Exemple de synthèse (M005) où la DRX révèle la présence de néphéline en plus de la sodalite.

Pour éviter la formation de néphéline, un excès de NaCl est donc nécessaire dans le mélange de réactifs. Ce mélange se doit également d'être aussi intime que possible pour garantir la répartition homogène du NaCl avec la zéolite (d'où le broyage au broyeur à boule pendant 8h dans l'acétone). Ces conditions saturantes en chlore ont mené à la production systématique de sodalites (et d'hackmanites) sans production de néphéline (Figure 41).

L'hackmanite synthétique M023 est un bon exemple de synthèse réalisée avec un excès important en NaCl (mélange initial : $0,5 \text{ Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} + 8 \text{ NaCl} + 0,5 \text{ Na}_2\text{SO}_4$). Le produit obtenu ne contient ainsi pas d'autres phases que de l'hackmanite et présente un photochromisme marqué. Son diffractogramme ainsi que les paramètres cristallographiques issus de l'affinement Le Bail sont présentés sur la Figure 41. C'est cette synthèse M023 qui a été choisie pour approfondir l'étude du photochromisme de nos matériaux synthétiques (XPS, XANES, EXAFS). Les analyses chimiques et spectroscopiques du matériau issu cette synthèse seront présentées dans la suite de ce chapitre. Une compilation des résultats sur ce produit de synthèse est également donnée en **Annexe 1**.

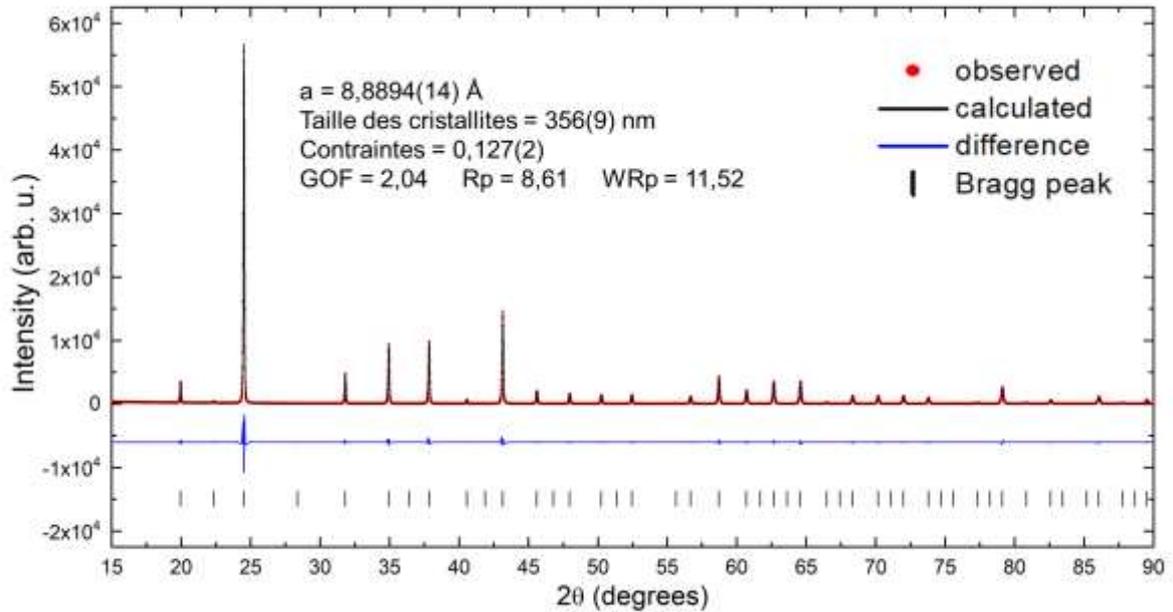


Figure 41 : Diffractogrammes expérimental et simulé de l'hackmanite synthétique M023 et tous les paramètres cristallographiques issus d'un affinement Le Bail (le contenu exact des cages de sodalite n'étant pas connu, un affinement Rietveld est trop aventureux à ce stade).

Par rapport à une sodalite de composition idéale $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, cette hackmanite synthétique (dopée au soufre) a un paramètre de maille à peine supérieur (8,8894 Å contre 8,887 Å dans une sodalite idéale). Néanmoins, l'observation fine de ce diffractogramme et notamment du résidu entre les diffractogrammes expérimental et calculé indiquerait la présence d'une seconde phase. Cette seconde phase aurait également une structure du type sodalite mais avec un paramètre de maille légèrement différent. Une proposition d'affinement avec deux phases est présentée en Figure 42 sur la réflexion (2 2 2) pour étayer cette remarque.

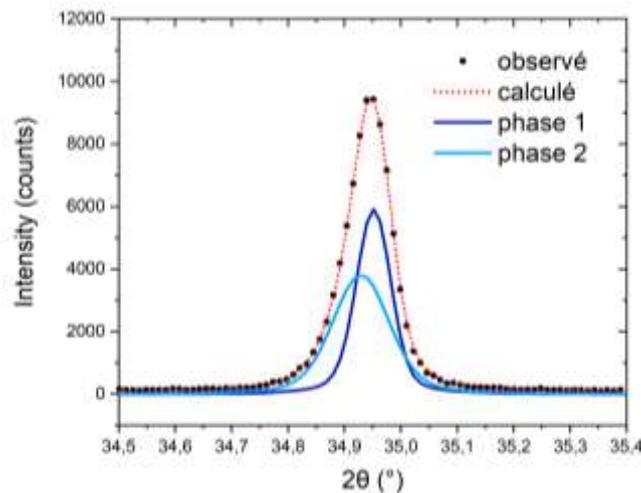


Figure 42 : Proposition d'affinement du diffractogramme de l'hackmanite synthétique M023 avec deux phases de structure sodalite. La réflexion présentée est la (2 2 2).

L'affinement donne ainsi deux paramètres de maille de 8,8890(2) et 8,8945(6) Å pour chaque phase. La phase avec le paramètre de maille le plus petit de 8,8890(2) Å est toujours relativement proche d'un paramètre attendu pour une sodalite (non soufré) de composition idéale $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$.

Des analyses EDX, menées sur un nombre significatif de grains, ont permis de distinguer deux compositions différentes dans cette synthèse M023. La première, très majoritaire, se rapproche de la composition idéale d'une sodalite avec une formule mesurée (1) $\text{Na}_{8,36}\text{Al}_{6,10}\text{Si}_{5,90}\text{O}_{24,20}\text{Cl}_{1,96}$ et dans laquelle le soufre n'a pas été détecté. La seconde composition mesurée, minoritaire, est (2) $\text{Na}_{6,19}\text{Al}_{6,23}\text{Si}_{5,76}\text{O}_{23,00}\text{Cl}_{1,95}\text{S}_{0,04}$, contenant bien ici du soufre. On se retrouve donc avec deux phases de structure sodalite et deux compositions distinctes. Sur les deux phases détectées par DRX l'une a un paramètre de maille plus proche d'une composition idéale de sodalite sans soufre. L'analyse EDX semble conforter le rapprochement à la composition idéale avec la composition majoritaire (1), sans soufre. La seconde phase aurait donc une composition (2), minoritaire, contenant du soufre mais avec un paramètre de maille légèrement plus grand que la première phase.

Au regard des analyses DRX et EDX des deux phases observées, on peut donc raisonnablement supposer que la phase avec un paramètre de maille de 8,8890(2) Å correspond à la composition sans soufre (1) et la phase de paramètre supérieur (8,8945(2) Å) a une composition contenant du soufre (2). Il semble donc que l'insertion du soufre dans la structure sodalite entraîne l'augmentation du paramètre de maille créant un dédoublement des pics de diffraction. Pour mettre en exergue ce dédoublement de phase, différents taux de dopage en soufre ont été introduits dans les synthèses présentées dans la partie suivante.

II.2. Variation des quantités de soufre : pureté chimique et structurale

Comme observé pour la synthèse notée M023, la variation du taux de soufre, c'est-à-dire la quantité de Na_2SO_4 dans le mélange de réactifs, apporte une contrainte pour l'obtention d'un composé monophasé d'hackmanite. Comme exposé dans le chapitre I (**partie III.2.2.**), le contenu de la β -cage influe sur le paramètre de maille moyen mesuré par DRX. Ainsi, l'ajout de soufre en quantité variable devrait être visible sur le paramètre de maille d'une hackmanite. L'ajout progressif de quantités de plus en plus importantes de Na_2SO_4 dans le mélange de précurseurs devrait donc entraîner une augmentation régulière du paramètre de maille du produit.

Pour illustrer ce propos, sept synthèses dont une sans soufre et les autres dopées au soufre ont été réalisées à partir des mélanges de réactifs présentés dans le Tableau 30. Tous ces produits synthétiques sont photochromes (y compris celui non dopé en soufre, voir Figure 43), avec des degrés de coloration plus ou moins forts. Après 20 minutes d'exposition aux UVC (254 nm), la synthèse la moins dopée en soufre (M007) présente une légère coloration rose. La synthèse la plus dopée (M014) présente quant à elle une teinte pourpre foncée. A l'œil, la

teinte dans l'état photogénéré est donc renforcée quand la concentration en soufre augmente.

Avant de revenir plus en détails sur l'ensemble des sept synthèses, attardons-nous sur la synthèse M036, non dopée. Cet échantillon, préparé sans soufre, montre un faible changement de couleur après exposition prolongée aux UVC. Une photo illustrant ce faible mais indubitable photochromisme est présentée en Figure 43. De nombreuses analyses chimiques ont été réalisées sur cet échantillon pour tenter de détecter une potentielle pollution au soufre. Ces analyses ont mis en évidence une pollution au soufre intervenue pendant la préparation de l'échantillon pour l'analyse chimique (EDX, WDS, ICPMS-LA) mais pas de l'échantillon lui-même. C'est finalement la spectroscopie d'absorption X (voir **Annexe 2** pour plus de détails) qui donne la mesure la plus fiable pour démontrer que le soufre n'a pas été détecté au seuil de détection de 10 ppm.

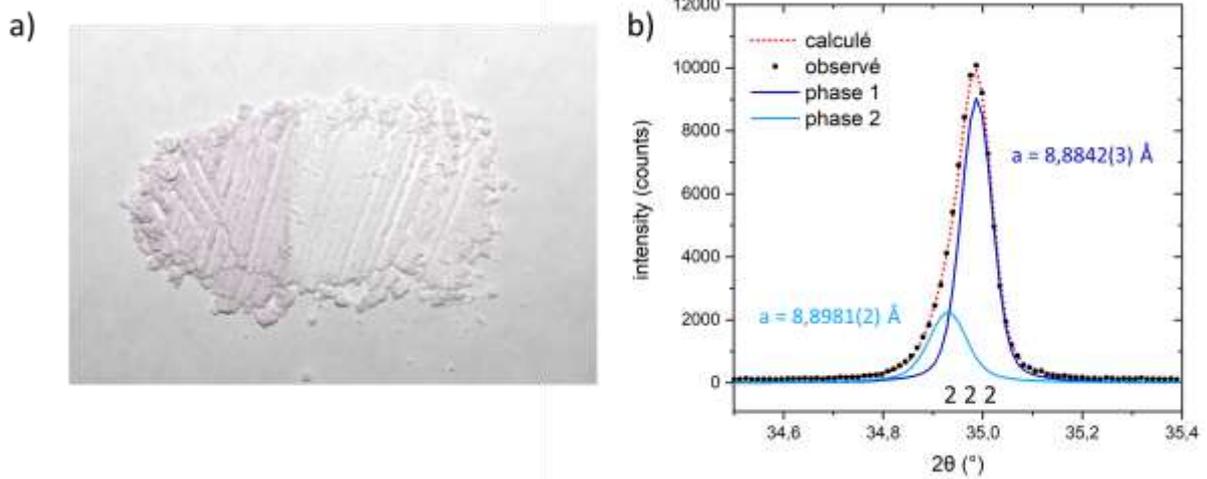


Figure 43 : a) Photographie de l'échantillon synthétique M036 préparé sans soufre nominal mais présentant un faible changement de couleur (sur la partie gauche) après exposition prolongée sous UV (20 minutes). b) Détail du diffractogramme du même échantillon montrant l'asymétrie des pics de diffraction (2 2 2). L'affinement avec deux phases de structure sodalite avec des paramètres de maille proches semble expliquer cette asymétrie de façon satisfaisante.

L'analyse du diffractogramme de cette synthèse M036 montre, comme pour l'échantillon dopé M023, une asymétrie des pics de diffractions cachant un chevauchement de deux phases de structure sodalites avec des paramètres de maille proches (Figure 43 b). Jusqu'ici, le soufre était mis en cause pour tenter d'expliquer le dédoublement de phase dans la synthèse M023. Puisque non soufrée, la même explication ne peut pas s'appliquer pour la synthèse M036. Il a été prouvé dans la littérature que le chauffage d'un cristal de sodalite entraîne la perte de NaCl et donc la formation de lacunes sans modification de la structure des β -cages (Alig, 1973). A l'instar d'une sodalite de composition $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)$, une sodalite dont les β -cages sont vides a un paramètre de maille largement supérieur (9,112(1) Å ; Felsche et al., 1986) à une sodalite de composition $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ (Chapitre I, Tableau 3). Une sodalite lacunaire aurait donc un paramètre de maille supérieur à une sodalite dont tous les sites à l'intérieur des β -cages ont des taux d'occupation de 100%. On peut donc s'interroger ici sur le rôle des lacunes dans la formation de deux phases de structure sodalite dans un

produit synthétique non dopée en soufre. Pour expliquer le dédoublement, on peut imaginer une première phase de composition idéale $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ et la seconde, avec un paramètre de maille supérieur, de composition $(\text{Na},\square)_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\square)_2$ avec \square , représentant des lacunes.

Tableau 30 : Mélanges de réactifs utilisés pour produire des sodalites dopées au soufre pour illustrer l'apparition d'un dédoublement des pics de DRX.

Synthèse n°	n _{zéolite} (mmol)	n _{NaCl} (mmol)	n _{Na₂SO₄} (mmol)
M036	0,5	8	0
M007	0,5	8	0,1
M009	0,5	8	0,2
M010	0,5	8	0,3
M011	0,5	8	0,4
M012	0,5	8	0,5
M014	0,5	8	0,6

Revenons maintenant à l'ensemble des sept synthèses. L'analyse DRX de la synthèse M036 non dopée mais aussi des six autres poudres montre un dédoublement systématique des pics de diffraction de la structure sodalite. Il a préalablement été vérifié que ce dédoublement n'était pas causé par les conditions expérimentales (monochromateur). Il y a donc dans ces poudres deux phases de sodalite de paramètres de maille distincts et donc de compositions distinctes. Le contenu exact des mailles n'est pas connu avec précision à ce stade. Une analyse chimique (EDX, ICP, WDS) ne pourrait révéler qu'une composition globale sans distinction du degré d'oxydation des éléments notamment du soufre quand il est présent (SO_4^{2-} , S_2^- , S_3^- , etc ...). L'extraction des paramètres cristallographiques a donc été obtenue par affinement Le Bail uniquement. Seuls les paramètres de maille et les paramètres de microdéformation (taille de cristallites et contraintes) ont été affinés sans tenir compte de la chimie des échantillons. Les paramètres relatifs à la qualité de ces affinements sont donnés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Paramètres de maille et paramètres relatifs à la qualité des affinements Le Bail.

Echantillon	Paramètre de maille phase 1 (Å)	Paramètre de maille phase 2 (Å)	GOF	Rp	wRp
M036	8,8842(3)	8,8981(2)	1,52	6,29	8,50
M007	8,8911(1)	8,9066(4)	1,58	5,67	8,84
M009	8,8890(3)	8,9022(1)	1,44	10,08	16,34
M010	8,8896(2)	8,905(2)	1,66	5,88	9,20
M011	8,8928(3)	8,907(4)	1,18	8,70	13,10
M012	8,8928(2)	8,9124(7)	1,20	8,93	13,27
M014	8,8926(2)	8,9166(4)	1,95	7,51	10,82

Bien que les intensités des pics calculés soient simplement ajustées au diffractogramme expérimental dans un affinement Le Bail, ce dernier est rendu difficile par le chevauchement des pics de diffraction des deux phases. La Figure 44 montre l'exemple de la réflexion (2 2 2) pour deux synthèses où l'on observe a priori deux phases de sodalite. Les paramètres de mailles des deux phases observées dans les échantillons M036, M007, M009, M010, M011, M012 et M014 sont également reportés sur cette Figure 44 b pour plus de clarté.

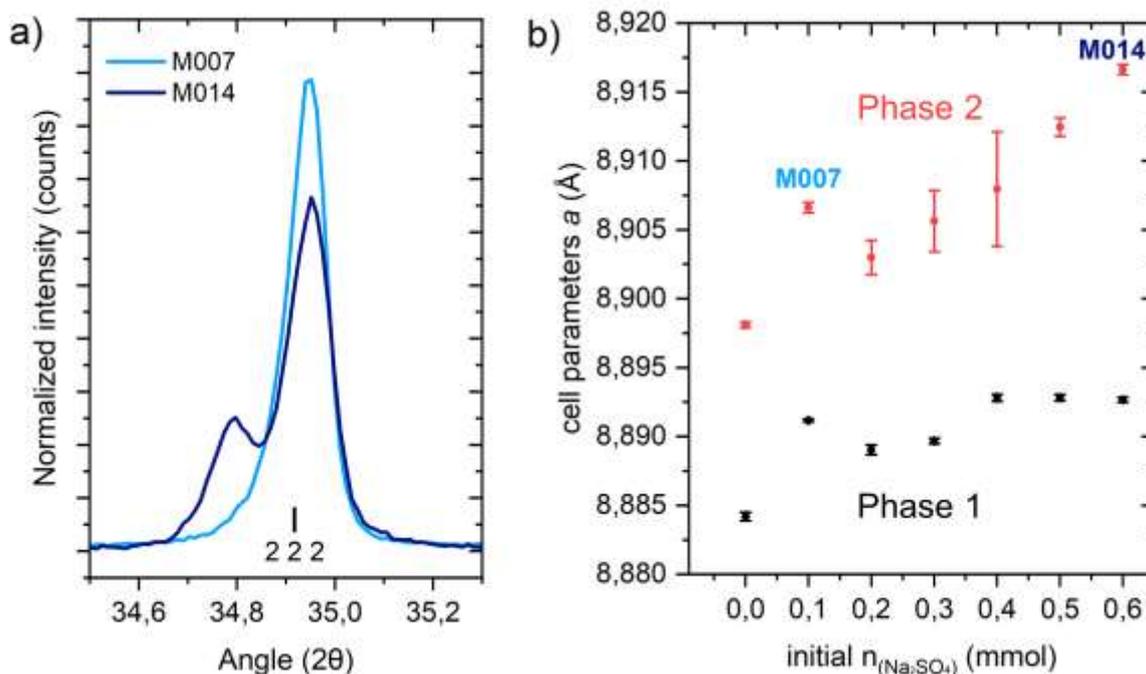


Figure 44 : a) Exemple de dédoublement du pic de diffraction (2 2 2) pour les hackmanites synthétiques M007 et M014. b) Evolution des paramètres de maille des deux phases de sodalites observées selon l'augmentation du taux de soufre dans le mélange de réactifs.

On note qu'une des deux phases (phase 1, en noir) conserve un paramètre de maille ne dépassant pas 8,895 Å quel que soit le taux de soufre du mélange initial. En revanche, la seconde phase (phase 2, en rouge) voit son paramètre de maille globalement augmenter de façon concomitante avec la quantité de soufre initiale. On notera que les paramètres de maille des deux phases dans l'échantillon M036, non dopé en soufre, suivent une évolution relativement cohérente avec ceux des échantillons soufrés.

Comme pour la synthèse M023, le paramètre de maille de la phase 1 est très proche de celui donné dans la littérature pour une sodalite de formule idéale $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ à 8,887 Å (Löns & Schulz, 1967). Sur la base de ces observations, on peut supposer que la première phase de paramètre quasi-constant aurait des β -cages contenant majoritairement du chlore. Le paramètre de maille de la phase 2 montre une évolution plus marquée en fonction du taux initial de Na_2SO_4 dans le mélange de réactifs. Notons que la synthèse M007 semble avoir un paramètre de maille plus grand qu'attendu pour la phase 2 si l'on tient compte de l'évolution observée pour les autres synthèses. Ce décalage est éventuellement dû au fait que l'affinement des pics de diffraction des deux phases est rendu difficile par leur chevauchement important sur le diffractogramme (Figure 44 a). En mettant l'échantillon M007 de côté, on

observe ainsi une évolution quasi-linéaire du paramètre de maille de la phase 2 en fonction du taux initial de soufre dans le mélange de réactifs.

On suppose donc, en première approche, que l'insertion du soufre dans la sodalite entraîne majoritairement l'augmentation du paramètre de maille de la phase 2. Reprenons maintenant les conclusions sur la synthèse non dopée (M036) qui impliquerait la présence de lacunes ainsi que les conclusions sur les six autres synthèses dopées. Fondé sur nos observations, nous proposons que la phase 1 ait donc une composition proche de $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ et que la phase 2 contienne des lacunes puis, avec le dopage, différentes espèces de sulfures pour avoir une composition s'approchant de $(\text{Na}, \square)_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{S}, \square)_2$ où \square symbolise des lacunes dans les β -cages. Cette seconde composition nous ramène aux considérations sur les compositions chimiques lacunaires mesurées dans les hackmanites naturelles (*partie 1.2.2.*). On peut donc à nouveau s'interroger sur la nécessité absolue du soufre pour le photochromisme sachant qu'un composé synthétique sans soufre mais probablement lacunaire est photochrome. Des considérations similaires ont déjà été formulées dans la littérature (Ballentyne & Bye, 1970) mais de façon différente et malheureusement non reprises depuis dans la littérature récente.

Notons ici que ces observations sur les dédoublements de phases n'avaient jusqu'ici pas été reportées dans la littérature, même pour des composés réalisés dans des conditions similaires (Norrbo, 2019). Pourtant l'observation attentive des diffractogrammes publiés laisse entrevoir la même asymétrie des pics de diffraction (Norrbo, 2015, Norrbo, 2018).

II.3. Chimie et caractéristiques optiques du synthétique

Mettons maintenant en relation l'insertion de soufre dans les produits de synthèse avec cette propriété photochrome.

II.3.1. Généralités sur le photochromisme d'une hackmanite synthétique

Pour ce qui est du cas typique d'une hackmanite synthétique (M023), son aspect initialement blanc impliquerait, a priori, l'absence de $(\text{S}_2)^-$ (couleur jaune quand en grande quantité), $(\text{S}_3)^-$ (couleur bleue), ou $(\text{S}_4)^-$ (qui donnerait la couleur rouge). Les spectres d'absorption de cette hackmanite synthétique (M023) dans son état initial, blanc et dans son état coloré sont présentés sur la Figure 45. Comme attendu, aucune absorption significative n'est mesurée dans le domaine du visible quand l'échantillon est dans son état stable. En revanche, une bande d'absorption centrée autour de 520 nm apparaît après illumination sous UV.

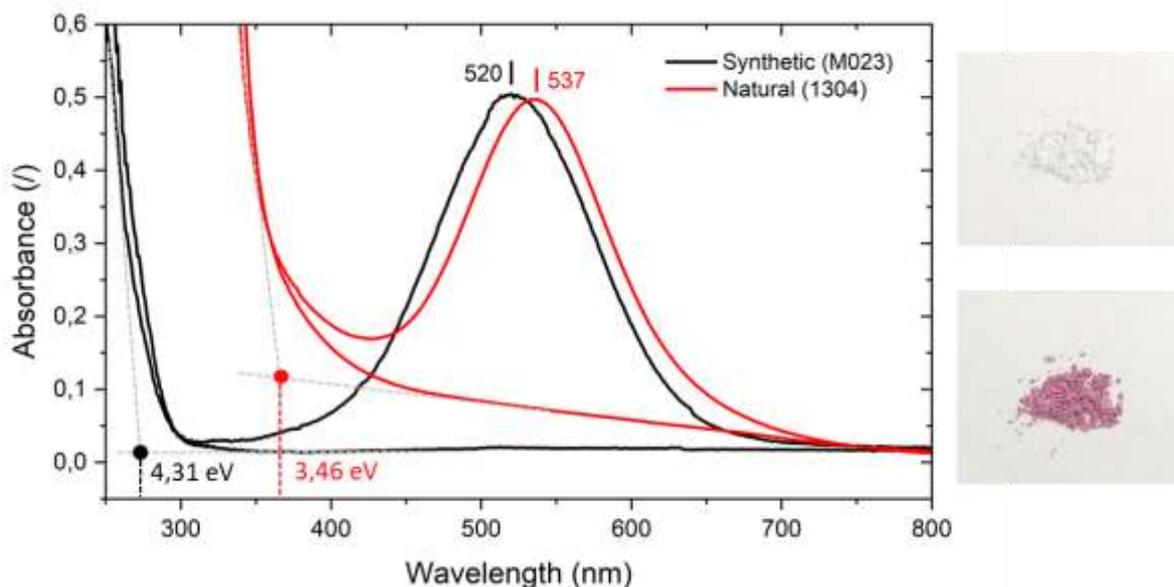


Figure 45 : Spectres d'absorption d'une hackmanite synthétique (M023 ; noir) avant et après exposition aux UVC pendant 5 minutes. Les spectres correspondants pour une hackmanite naturelles (1304 ; rouge) sont reportés pour comparaison. Les traits en pointillés gris montrent la méthode de mesure des gaps optiques. A droite, les photos correspondantes de l'échantillon synthétique (M023) dans son état stable, blanc et excité, pourpre après illumination aux UVC.

Par rapport aux spectres d'absorption des hackmanites naturelles, le maximum d'absorption est légèrement décalé. Au lieu d'un maximum à 537 nm (2,30 eV) dans notre échantillon naturel (540 nm en moyenne pour les hackmanites naturelles), cet échantillon synthétique a un maximum apparent plus bas en longueur d'onde à 520 nm (2,38 eV). Comme énoncé dans le premier chapitre (Williams et al., 2010, voir chapitre I, **partie III.4**), l'énergie absorbée par le matériau pour revenir à l'état stable est inversement proportionnelle à la taille de la maille dans laquelle se situe l'électron dans la lacune (modèle de l'électron dans une boîte quantique). On peut donc supposer à ce stade que le paramètre de maille du matériau synthétique est légèrement plus petit que celui du matériau naturel.

On note également le décalage important du cut off, associé abusivement au « gap optique », entre échantillon naturel (1304 ; $\approx 3,4$ eV) et échantillon synthétique (M023 ; $\approx 4,3$ eV). Cet écart de gap est sûrement, principalement dû à des compositions chimiques différentes. Les variations de maximum de la bande d'absorption et de gap optique entraînent un décalage des fenêtres de transmission et donc de la couleur globale. L'échantillon synthétique apparaît ainsi plus rosé que pourpre.

Comme déjà observé pour certains échantillons naturels, on observe une légère différence de gap optique entre les états blanc et pourpre des hackmanites synthétiques. Comme pour les hackmanites naturelles, l'écart de gap optique est aussi d'environ 0,03 eV (4,31 eV pour l'état incolore et 4,28 eV pour l'état pourpre). On aurait donc une réduction du gap optique après coloration. Néanmoins cette constatation n'a jusqu'ici jamais été notée dans la littérature et la faible différence reste trop sujette aux spéculations.

Cet échantillon M023 typique montre les principales caractéristiques du photochromisme pour des hackmanites synthétiques. Il montre également des différences avec les hackmanites naturelles et l'influence de ces différences sur le photochromisme (gap, couleur).

II.3.2. Evolution des caractéristiques du photochromisme avec la concentration en soufre

Les résultats de la **partie II.2.** démontrent que l'ajout de soufre dans les mélanges de réactifs induit l'augmentation du paramètre de maille d'une seule phase sur les deux observées par DRX. Le modèle soufré propose que le soufre soit l'élément central voire essentiel pour le photochromisme dans l'hackmanite. Selon la littérature (Norrbo et al., 2015), plus le taux de soufre est élevé dans l'hackmanite, plus le changement de couleur est grand (ΔA_{\max}). En fait, on s'intéresse ici à la relation entre taux de dopage au soufre, importance du changement de couleur, paramètres de maille et maximum d'absorption de l'état photogénéré de nos synthèses. Pour illustrer cette relation, quatre synthèses ont été produites. Les proportions en précurseurs dans le mélange de réactifs sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Mélanges de réactifs utilisés pour produire des sodalites dopées en quantités variables de soufre.

Synthèse n°	n _{zéolite} (mmol)	n _{NaCl} (mmol)	n _{Na2SO4} (mmol)	n _s /n _{Cl}
M036	0,5	8	0	0
M007	0,5	8	0.1	0.0125
M014	0,5	8	0,6	0.075
M111	0,5	4	4	1

Pour ces quatre synthèses, le rapport n_s/n_{Cl} varie entre 0 et 1. Selon les dernières publications traitant du photochromisme d'hackmanites synthétiques, la présence de soufre est nécessaire pour que le changement de couleur soit effectif (Norrbo et al., 2015; Norrbo, 2019).

Les caractérisations par absorption, par DRX et la compilation des données extraites de ces analyses pour les quatre échantillons synthétiques M036, M007, M014 et M111 sont données en Figure 46.

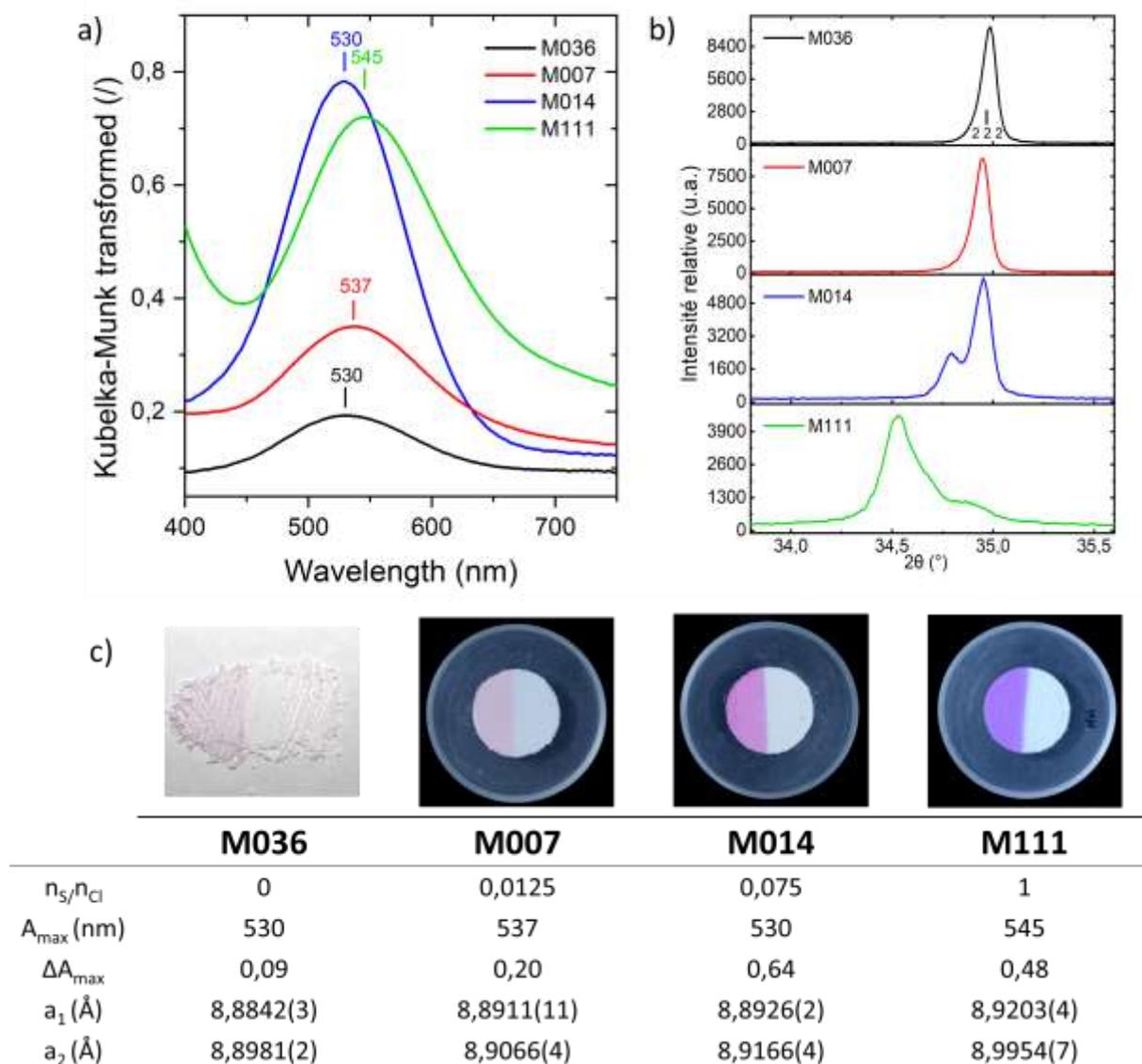


Figure 46 : En a), les spectres d'absorption UV-visible des échantillons M036, M007, M014 et M111 après exposition aux UVC pendant 10 minutes. En b), l'effet du dopage en soufre sur la réflexion (2 2 2). Les diffractogrammes calculés ne sont pas représentés pour simplifier la lecture de la figure. En c), photos des échantillons avec une partie illuminée pendant 10 minutes sous UV et compilation des données extraites des spectres d'absorption (A_{max} et ΔA_{max}) et des diffractogrammes (paramètres de maille des deux phases de sodalite a_1 et a_2).

Pour les échantillons M036, M007 et M014, les valeurs de ΔA_{max} et le paramètre de maille de la phase 2 (a_2) semblent suivre une évolution commune. Pour ces trois échantillons, plus la teneur en soufre est grande, plus le ΔA_{max} et le paramètre de maille de la phase 2 augmentent. La couleur photogénérée reste néanmoins essentiellement rose. Dans l'hypothèse du modèle soufré impliquant $(S_2)^{2-}$ comme donneur d'électron et induisant la formation de lacunes, l'ajout progressif de soufre entraînerait la formation de plus en plus de donneurs et de lacunes augmentant la concentration de centres colorés et donc la qualité du photochromisme (quantifié ici par ΔA_{max}). Pour l'échantillon M111, il semble que l'ajout de

soufre en trop grande quantité puisse aussi être délétère pour le photochromisme. Par rapport à l'échantillon M014, on observe une diminution significative du ΔA_{\max} et un changement net de couleur vers le pourpre.

Comme discuté pour les sodalites bleues naturelles (**partie I.1.1.**), il se pourrait qu'il existe une limite de concentration à partir de laquelle la saturation des cages en soufre dégrade les propriétés du photochromisme. En revanche, la synthèse M111 présente un maximum d'absorption décalé par rapport aux autres échantillons (545 nm). L'analyse DRX montre que le paramètre de maille le plus élevé de cette synthèse (8,9954(7) Å) serait cohérent avec la présence d'une majorité de groupements sulfates dans la structure sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)$; $a = 9,045$ Å ; (Nielsen et al., 1991). Ce maximum d'absorption à 545 nm se rapproche d'ailleurs de celui observé en moyenne dans les échantillons naturels. Cela conduit à l'idée que les sodalites naturelles qui présentent une bande d'absorption dans leur état excité autour de 540 nm puissent également avoir une grande proportion d'ions sulfates parmi les espèces chimiques dans les β -cages.

En résumé, augmenter la concentration en soufre serait un moyen efficace d'augmenter le ΔA_{\max} dans l'hackmanite. Dans le cas où le rapport Cl/S se rapproche ou excède 1, le soufre serait également un moyen de faire varier la couleur photogénérée sans changer les précurseurs pour sa synthèse. Les espèces de soufre (principalement SO_4^{2-} et éventuellement SO_3^{2-}) augmenteraient la taille moyenne de la β -cage et donc la boîte quantique (lacune de chlore) dans laquelle se trouve l'électron dans l'état excité. L'énergie absorbée par le système pour que cet électron dans la lacune revienne à son état initial serait donc modifiée, changeant ainsi la couleur de l'état excité. Cette proposition n'a jusqu'ici jamais été observée ou mentionnée dans la littérature.

II.3.3. Changement de l'halogène dans la synthèse d'hackmanite

Une autre façon de démontrer la relation entre paramètre de maille et couleur photogénérée est justement de changer la composition chimique et de remplacer l'anion central Cl^- par un autre halogène (Br^- ou I^-) pour une teneur en soufre fixe. Les mélanges de réactifs des trois synthèses illustrant le remplacement de Cl^- par Br^- ou I^- sont listés dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Mélanges de réactifs utilisés pour produire des sodalites photochromes avec différents halogènes comme anion central (Cl, Br ou I).

Synthèse n°	$n_{\text{zéolite}}$ (mmol)	n_{NaX} (mmol)	$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mmol)
M012	0,5	8 (NaCl)	0,5
M015	0,5	8 (NaBr)	0,5
M016	0,5	8 (NaI)	0,5

L'analyse DRX de ces trois poudres apporte un élément supplémentaire de discussion. Pour la synthèse M012 de composition idéale $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$ on observe deux phases de structure sodalite, comme pour les synthèses soufrées présentées précédemment. La première phase a un paramètre correspondant à un remplissage majoritaire des cages par le chlore (Tableau 34). La seconde phase a un paramètre de maille supérieur incluant probablement du chlore, des lacunes et des espèces de soufre. En revanche pour les synthèses M015 et M016 de compositions idéales $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Br},\text{S})_2$ et $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{I},\text{S})_2$ respectivement, une seule phase de structure sodalite est visible sur les diffractogrammes (Figure 47).

Tableau 34 : Données issues de l'affinement Le Bail des diffractogrammes des synthèses M012, M015 et M016.

N° échantillon	Paramètres de maille des phases de sodalite(Å)	GOF	Rp	wRp
M012 (Cl)	8,8928(2) 8,9124(7)	1,23	9,76	13,97
M015 (Br)	8,9441(11)	1,92	8,34	11,42
M016 (I)	9,0233(10)	1,37	6,81	9,48

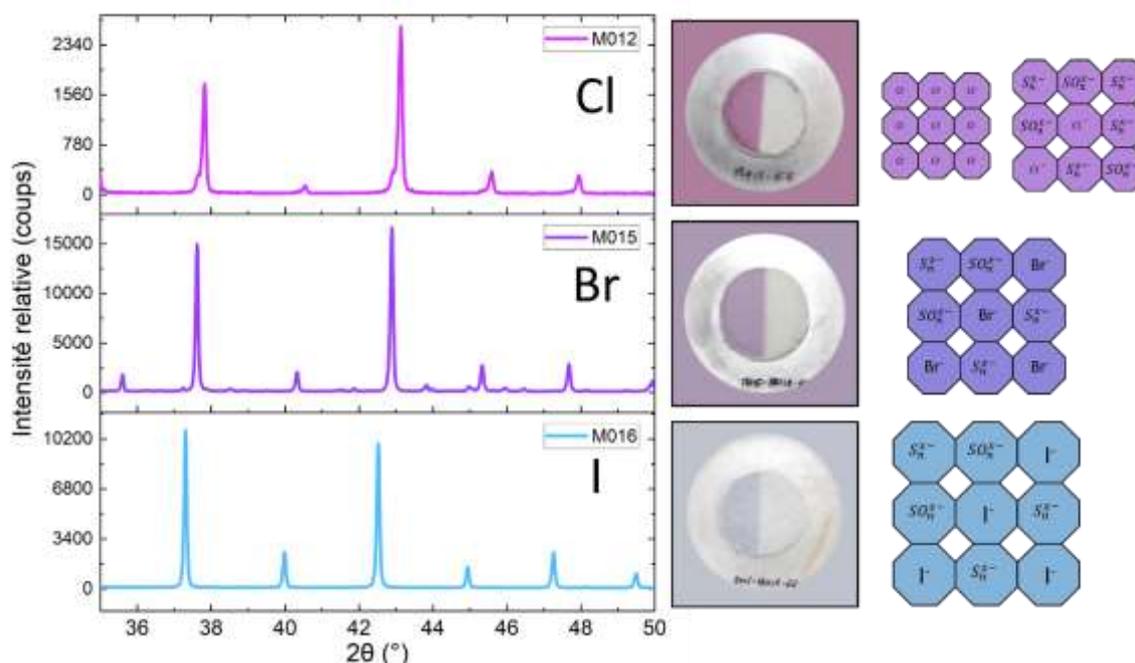


Figure 47 : Diffractogrammes et photos des sodalites photochromes préparées avec différents halogènes. Des épaulements systématiques sur le diffractogramme de la synthèse M012 indiquent la présence de la seconde phase de sodalite. La synthèse M015 admet la présence de $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sans conséquence apparente pour l'illustration du propos sur la sodalite. Sur les photos des synthèses, la partie colorée a été exposée aux UVC pendant 10 minutes. Les schémas sur la droite sont une représentation simplifiée de mailles contenant différents anions chlorure, bromure, iodure et d'ions soufrés.

Dans la littérature, les paramètres de maille de chlorosodalites (Löns & Schulz, 1967), bromosodalites (Murshed & Gesing, 2007) et iodurosodalites (Nielsen et al., 1991) sont respectivement donnés à 8,887, 8,904 et 9,009 Å. On mesure dans nos échantillons des paramètres de maille systématiquement plus grands. La différence pourrait être due au dopage en soufre et/ou aux lacunes dans les synthèses préparées lors de ce travail. A priori, le plus grand ion soufré observé dans une structure sodalite est l'ion sulfate SO_4^{2-} ($Na_8Al_6Si_6O_{24}(SO_4)$) ; (Schultz & Saalfeld, 1965). Une sodalite ne contenant que des groupement sulfates comme anion au centre de la β -cage a un paramètre de maille de 9,045 Å (Schultz & Saalfeld, 1965). Puisque le précurseur est Na_2SO_4 , on peut supposer que, lors de la synthèse, des ions sulfates soient introduits dans certaines β -cages en substitution partielle sur le site de l'halogène. On devrait donc observer un paramètre de maille pondéré entre le paramètre de maille d'une sodalite « 100% halogène » et une « 100% sulfate ». Cela semble se vérifier pour les synthèses M015 et M016 mais pour M014 (Cl⁻) au lieu d'une, on observe deux phases de paramètres de maille proches. Dans le cas des synthèses M015 et M016, ce serait l'halogène plus proche en taille des espèces soufrées (dont le sulfate), qui dicterait la taille moyenne des cages. L'insertion des espèces soufrées n'induirait alors pas de seconde phase de sodalite puisque compatibles avec la taille moyenne des cages.

Ces synthèses confirment que le photochromisme est modulable non seulement grâce à la quantité de soufre inséré dans les cages de sodalite mais aussi grâce à diverses substitutions. L'étude des cinétiques de coloration et de décoloration de ces échantillons synthétiques n'a pas pu être menée à terme, par manque de temps.

III. Luminescences : indicatrices d'espèces soufrées ?

Au cours des synthèses successives de sodalites et d'hackmanites, les poudres ont été systématiquement placées sous ultraviolet pour tester leur photochromisme. Au cours de ces tests, plusieurs émissions ont été observées et documentées avec l'acquisition de spectres d'émission et d'excitation. Certaines luminescences sont utiles pour l'étude du photochromisme car les centres émetteurs sont supposés impliqués dans le mécanisme de la réaction photochrome.

III.1. Luminescence orange

III.1.1. Luminescence orange des hackmanites et sodalites : généralités

La première émission remarquable parmi certaines hackmanites et sodalites synthétiques est visible sous UVL (365 nm) et montre une couleur jaune-orangée. Cette émission jaune-orangée est illustrée par la Figure 48 sur laquelle un échantillon de sodalite naturelle et un échantillon d'hackmanite synthétique montrent une luminescence orange

marquée sous une illumination UV. La couleur émise par les échantillons synthétiques est comparable à celle observée dans la plupart des échantillons naturels d'hackmanite ou de sodalite verte et incolore. Cette luminescence est communément associée à l'ion $(S_2)^-$ en substitution du chlore au centre de la cage de sodalite (Sidike, Aierken et al., 2007; Colinet et al., 2020).



Figure 48 : Luminescence orange marquée d'une hackmanite synthétique (M034) placée sous illumination UVL à 365 nm.

L'échantillon d'hackmanite synthétique sur la Figure 48 (M034) ne présente qu'une faible variation de couleur après exposition aux UVL. Sa luminescence orange illustre néanmoins parfaitement l'émission du $(S_2)^-$. Pour la suite des études sur cette luminescence, un autre échantillon d'hackmanite a été favorisé pour son photochromisme présentant un changement de couleur marqué. Cet autre échantillon d'hackmanite (M023) ne montre pas une luminescence jaune-orange aussi nette à l'œil mais l'émission, bien que plus faible, a pu être mesurée. Les spectres d'émission et d'excitation de cet échantillon synthétique (M023) et d'un échantillon naturel (1304) sont comparés sur la Figure 49. Coordinence coordinance

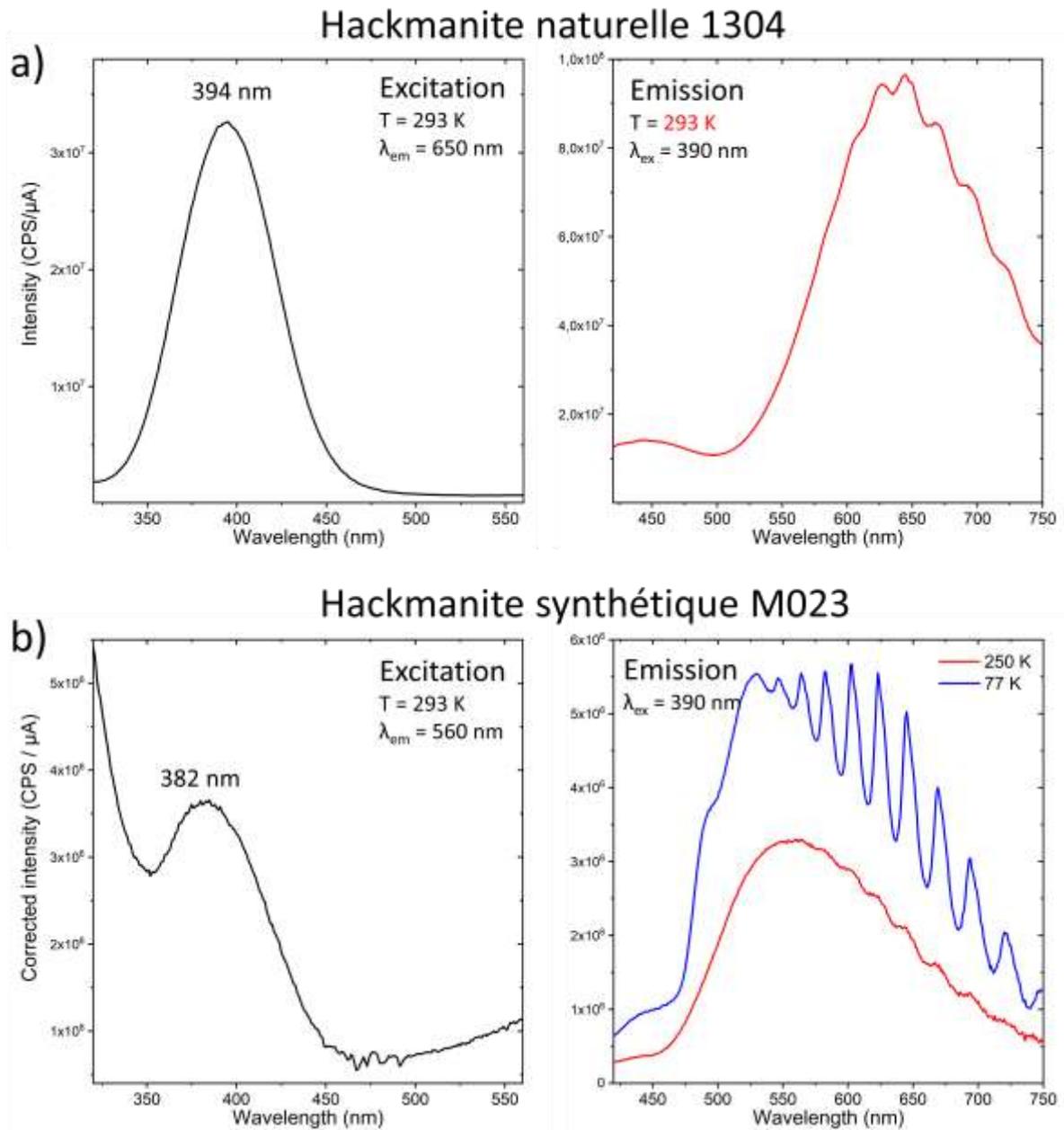


Figure 49 : Spectres d'excitation (à gauche ; T_{amb}) et d'émissions (à droite) d'une hackmanite naturelle (1304) en a) et d'une hackmanite synthétique (M023) en b). Les mesures d'émission à basse température (77K) montrent sans ambiguïté la structure vibronique centrée autour de 620 nm environ.

Sur les spectres d'émission, la large bande montre des oscillations caractéristiques de cette luminescence jaune-orange. Cette bande trouve son maximum autour de 650 nm pour l'hackmanite naturelle quand celle de l'hackmanite synthétique pointe autour de 560 nm (250 K). Pour l'échantillon naturel, son spectre d'émission avec un maximum apparent à 650 nm devrait donner une couleur rouge. Néanmoins l'orange est perçu de façon beaucoup plus intense que le rouge par l'œil humain (Wald, 1945). Le déplacement de Stokes passe donc de 1,24 eV pour l'hackmanite naturelle à 1,03 eV pour l'hackmanite synthétique. Cette différence importante pourrait être expliquée par la différence de composition chimique des deux hackmanites. Par ICPMS, les compositions chimiques de ces hackmanites sont mesurées

comme suit (le silicium est pris comme référence et la teneur en O est ajustée pour assurer l'équilibre des charges) :

- Hackmanite naturelle (1304) : $(\text{Na}_{4,43}\text{K}_{0,03}\text{Ca}_{0,17})\text{Al}_{5,76}\text{Si}_6\text{O}_{22,64}(\text{Cl}_{0,73}\text{S}_{0,03})$, avec traces de Mg, Mn, Fe, Ga, Br, Rb, Sr, Ba, W et Pb.
- Hackmanite synthétique (M023) : $(\text{Na}_{5,71}\text{K}_{0,08}\text{Ca}_{0,04})\text{Al}_{4,10}\text{Si}_6\text{O}_{19,88}(\text{Cl}_{1,69}\text{S}_{0,36})$, traces non analysées

Les proportions variables en cations Na, K ou Ca pourraient être à l'origine d'environnements différents autour du centre émetteur $(\text{S}_2)^-$ puisqu'étant ses premiers voisins. Les différences de contraintes exercées sur ce $(\text{S}_2)^-$ du fait de la modification de son environnement pourrait expliquer la différence de déplacement de Stokes entre naturel et synthétique, un état plus contraint pour un site ayant un plus petit déplacement de Stokes. On pourrait associer cet effet à un effet de champ cristallin autour du centre $(\text{S}_2)^-$. Les spectres d'excitation présentent des maxima vers 394 (1304) et 382 nm (M023). Les matériaux synthétiques et naturels restent donc très comparables mais pas identiques. Néanmoins, le matériau synthétique se distingue du naturel avec un continuum d'absorption en-dessous de 350nm.

III.1.2. Etude de la structure vibronique

Les oscillations sur les spectres d'émission des deux échantillons (naturel et synthétique) semblent provenir d'une structure vibronique éventuellement superposée avec une ou plusieurs autres émissions. Cette structure vibronique est confirmée par le spectre d'émission à 77K de l'échantillon synthétique. Néanmoins, par rapport à ce qui a pu être publié pour des échantillons naturels ou synthétiques (Sidike, Aierken et al., 2007), les bandes de cette structure vibronique sont visiblement asymétriques. Pour tenter d'interpréter l'asymétrie sur la structure vibronique, une décomposition empirique du spectre d'émission de l'hackmanite M023 est proposée en Figure 50. Cette décomposition est faite avec l'addition de contributions de type pseudo-Voigt (convolution 50% Gaussienne, 50% Lorentzienne). Leurs positions en énergie, leurs intensités et leurs largeurs à mi-hauteur ne sont pas contraintes dans le processus de décomposition. Ces paramètres sont ajustés automatiquement pour réduire la différence entre la somme des contributions pseudo-Voigt et la mesure expérimentale par une méthode des moindres carrés. On considèrera que le nombre de contributions le plus faible possible est le plus souhaitable pour expliquer les données expérimentales.

La décomposition proposée sur la Figure 50 laisse apparaître une structure vibronique principale (contributions bleues). Les données expérimentales entre 2,3 et 2,7 eV (zone grisée) ne semblent pas suffisamment détaillées pour qu'une décomposition certaine puisse être proposée. Aussi, pour cette zone, il est possible qu'une bande d'émission due à un autre centre émetteur soit superposée (contribution grise). On écartera donc cette zone de la discussion suivante pour se concentrer sur la zone entre 1,7 et 2,3 eV.

La façon la plus simple pour reproduire l'asymétrie observée sur le spectre expérimental est de rajouter des contributions (fonctions pseudo-Voigt) qui viennent constituer une structure vibronique secondaire (contributions rouges sur la Figure 50). Pour interpréter les deux structures vibroniques superposées, on peut considérer les isotopes stables du soufre, une possibilité déjà suggérée dans la littérature pour ce même $(S_2)^-$ (Rolfe, 1968; Sidike, Aierken et al., 2007). Si le soufre ^{32}S est l'isotope stable majoritaire à 94,93% (Audi et al., 2003), les isotopes ^{33}S (0,76 %), ^{34}S (4,29 %) et ^{36}S (0,02 %) n'en sont pas moins présents. Leur présence dans l'ion $(S_2)^-$ affecte la masse réduite du vibrateur S-S, donc sa pulsation et sa fréquence de vibration. La fréquence de vibration moyenne (écart moyen entre les positions en énergie des contributions) associée à la structure vibronique principale (bleue) est mesurée à $535 \pm 21 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence de vibration moyenne de la structure vibronique secondaire (rouge) est mesurée à $550 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$. Les incertitudes ne permettent pas d'être catégorique sur la différence réelle entre les fréquences de vibration.

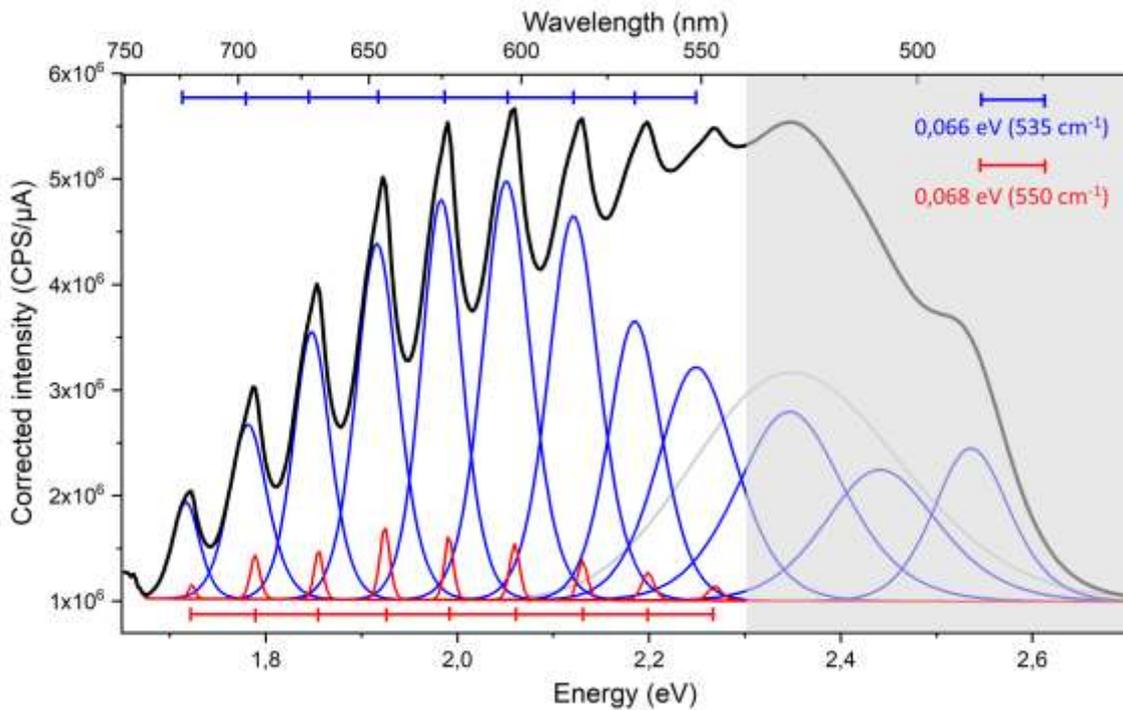


Figure 50 : Décomposition empirique du spectre d'émission d'une hackmanite synthétique (M023). La possible superposition avec une autre bande d'émission (centre émetteur inconnu) est suggérée par la courbe grise. Cette superposition rend la décomposition du spectre plus hasardeuse entre 2,2 et 2,4 eV.

La décomposition du spectre apporte un élément supplémentaire par rapport à ce qui a déjà été publié. Cette décomposition permet de comparer les aires sous l'ensemble des bandes de la structure vibronique principale et secondaire. Le rapport d'aire entre la structure vibronique principale et secondaire est de 0,033. Cette valeur représenterait donc le rapport entre $^{32}S-^{32}S$ et $^{32}S-xS$ ($x = 33, 34$ ou 36). En utilisant les pourcentages naturels en isotopes stables du soufre on peut calculer un rapport théorique entre $^{32}S-^{32}S$ et $^{32}S-xS$. Ce rapport théorique est de 0,053. Encore une fois, bien que les valeurs théorique et expérimentale

soient relativement éloignées, elles sont indéniablement du même ordre de grandeur. Cet élément vient appuyer l'hypothèse d'un dédoublement dû aux isotopes d'autant plus que la valeur expérimentale présentée ici ne tient pas compte des effets de fractionnements isotopiques lors de la synthèse à haute température ou d'autres effets similaires initialement dans les précurseurs.

Nous en convenons, cette discussion sur les isotopes ne semble pas avoir de lien direct avec le photochromisme. Néanmoins, par rapport à la littérature présentant ce point sur l'ion $(S_2)^-$ et sa luminescence particulière (Rolfe, 1968; Sidike, Aierken et al., 2007), nos analyses ont permis de pousser la discussion un peu plus loin et d'ouvrir les possibilités sur d'autres arguments semi-quantitatifs.

Pour appuyer la décomposition empirique proposée en Figure 50 et conforter l'idée d'un dédoublement des bandes dû aux isotopes du soufre, il est possible de simuler la position et l'intensité relative des bandes des niveaux vibrationnels. Beaucoup de simulations de ce type considèrent l'enveloppe globale de l'émission comme une enveloppe gaussienne (Kutsyk & Pidzyrailo, 1998; Sekiya et al., 2000; Correcher & García-Guinea, 2001). Cela est pertinent pour des luminescences où le déplacement de Stokes est grand (Li et al., 2015). En revanche, quand le déplacement de Stokes est petit, l'enveloppe globale de la structure vibronique s'approche plus d'une enveloppe dite pékarienne (Figure 51).

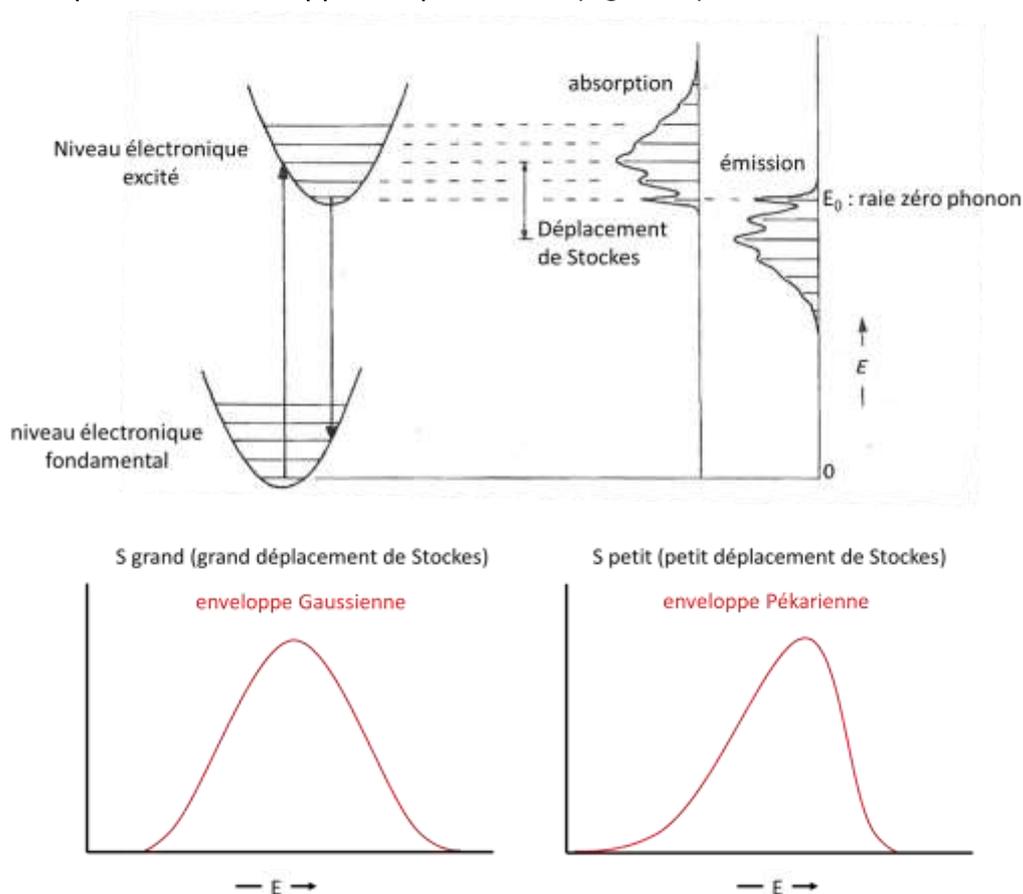


Figure 51 : schéma de principe montrant les structures vibroniques des spectres d'absorption et d'émission associés aux transitions entre niveau électronique fondamental et excité (adapté de (Henderson et al., 1989)). L'enveloppe générale de la bande d'absorption ou d'émission est

dépendante du déplacement de Stokes et tendra soit vers une fonction gaussienne soit vers une fonction pékarienne. *La raie zéro phonon est observée dans des cas particuliers (Green et al., 2017) et plus aisément à très basse température.*

Dans le cas de $(S_2)^-$ dans la structure sodalite, on se trouverait dans un « cas d'école » où la structure vibronique est visible et dont l'enveloppe globale tend vers une enveloppe pékarienne. La simulation de cette fonction pékarienne où l'intensité de luminescence des niveaux vibroniques séparés de $n\hbar\omega$ est calculée grâce à la relation suivante (Henderson et al., 1989) :

$$I(E) = I_0 \sum_n \frac{\exp(-S)S^n}{n!} \delta(E_0 - n\hbar\omega - E) \quad (\text{Eq. 6})$$

où I_0 est un facteur d'échelle, E_0 est associé à l'énergie de la raie zéro phonon et S est le paramètre de Huang-Rhys relatif au déplacement de Stokes via la relation $\Delta S = (2S-1)\hbar\omega$. Ce dernier paramètre caractérise l'interaction électron-phonon en définissant le nombre moyen de phonons émis durant la transition électronique. La simulation de la luminescence (bandes principales ^{32}S - ^{32}S et bandes secondaires ^{32}S - ^{34}S) de $(S_2)^-$ dans l'hackmanite naturelle par cette fonction pékarienne est présentée sur la Figure 52.

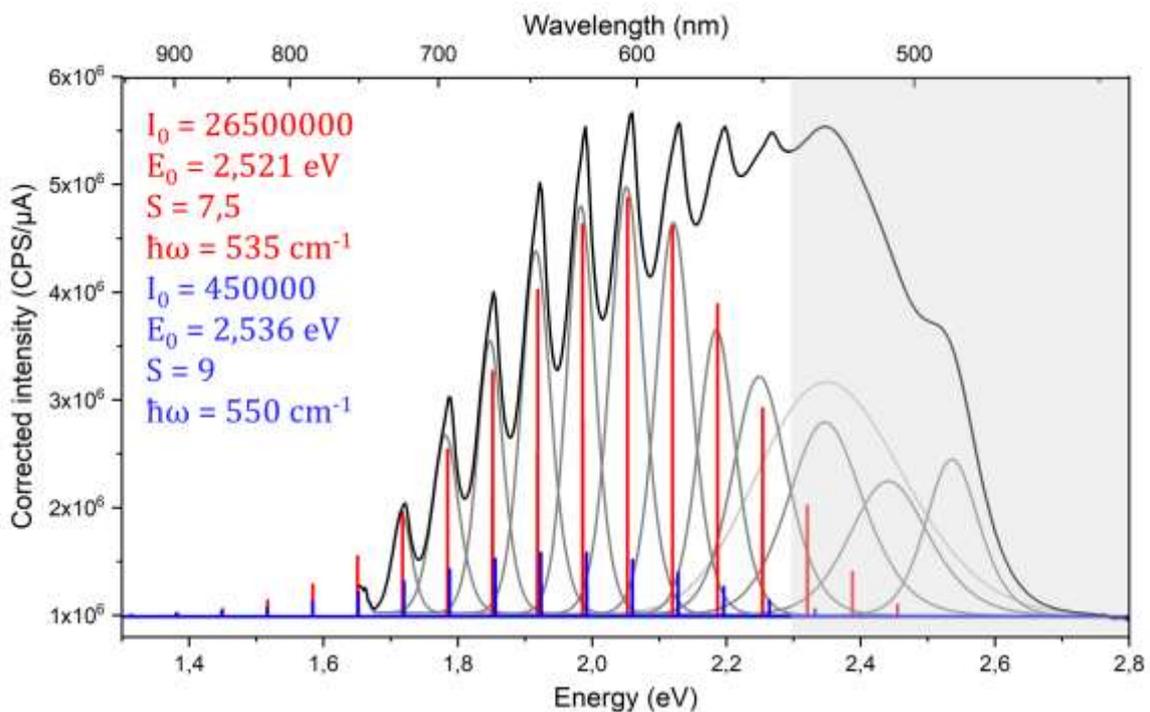


Figure 52 : Mesure expérimentale à basse température (77K) de la luminescence orange dans la synthèse M023 (courbe noire) avec la simulation par une fonction pékarienne (rouge et bleue). La décomposition empirique proposée précédemment est également reportée ici pour faciliter la comparaison (gaussiennes grises).

Du fait de l'incertitude sur la position des bandes au-dessus de 2,3 eV (zone grisée), les valeurs de E_0 restent hypothétiques. Néanmoins l'accord en position et en intensité laisse penser que les raies zéro phonon se situent bien à 2,521 eV (structure vibronique principale) et 2,536 eV (structure vibronique secondaire). La simulation pékarienne ne prend pas en compte les effets de température et suppose que les transitions électroniques se produisent à 0 K. La mesure expérimentale n'est pas à 0 K, mais proche de 77 K. Malgré toutes ces incertitudes et imperfections, l'accord entre mesure expérimentale, décomposition empirique et simulation pékarienne reste tout à fait correct. On retient de cette discussion deux méthodes (empirique et calcul) capables de renseigner sur la décomposition d'une structure vibronique à partir d'une enveloppe de luminescence. La décomposition indique ainsi la fréquence de vibration du centre émetteur.

Pour conclure rapidement sur ce point puisque déjà largement discuté dans la littérature (voir par exemple (Sidike, Aierken et al., 2007)), la fréquence de vibration d'un oligomère de soufre $(S_2)^{\times-}$ ou $(S_3)^{\times-}$ permet de remonter à la longueur de liaison S-S du vibreur via la relation empirique de Steudel (Steudel, 1975). En utilisant cette relation, on calcule une longueur de liaison de 2,06 Å pour la structure vibronique principale (fréquence de 535 cm^{-1}) et de 2,05 Å pour la structure secondaire (fréquence de 550 cm^{-1}). Ces longueurs de liaison se rapprochent effectivement de la longueur de liaison S-S pour un $(S_2)^-$ à 2,03 Å (King & Prewitt, 1979). On a ici un outil de caractérisation de l'ion $(S_2)^-$ assez puissant pour se substituer à une mesure Raman qui pourrait également donner la fréquence de vibration de la liaison S-S (Holzer et al., 1969). La luminescence a l'avantage certain d'être plus sensible qu'une mesure Raman (facteur 10^6 - 10^7) et on peut donc caractériser des espèces soufrées en faible concentration dans nos matériaux synthétiques.

III.1.3. Luminescence orange et photochromisme

Un dernier point sur cette luminescence orange est justement en lien avec un autre phénomène d'auto-absorption directement corrélé avec le photochromisme. Revenons à notre modèle naturel pour une explication plus facile. Prenons une hackmanite avec un fort changement de couleur et une luminescence jaune-orange marquée. Dans son état stable une concentration donnée de $(S_2)^-$ donne lieu à la luminescence jaune-orange. Si l'on s'en tient à l'hypothèse que le photochromisme est dû à la réaction $(S_2)'_{Cl} + V_{Cl}^0 \rightarrow (S_2)^{\times}_{Cl} + V_{Cl}^{\times}$, alors la concentration de $(S_2)^-$ doit augmenter lors de l'étape de coloration, augmentant ainsi l'intensité de luminescence. Il serait donc envisageable de suivre la cinétique de coloration (ou de décoloration) en mesurant l'évolution d'intensité de luminescence de $(S_2)^-$. Seulement la bande d'absorption créée par la réaction photochrome, apparaissant autour de 540 nm, entraîne un phénomène d'auto-absorption qui diminue l'intensité de cette luminescence au cours de la coloration. Ce phénomène est illustré sur la Figure 53.

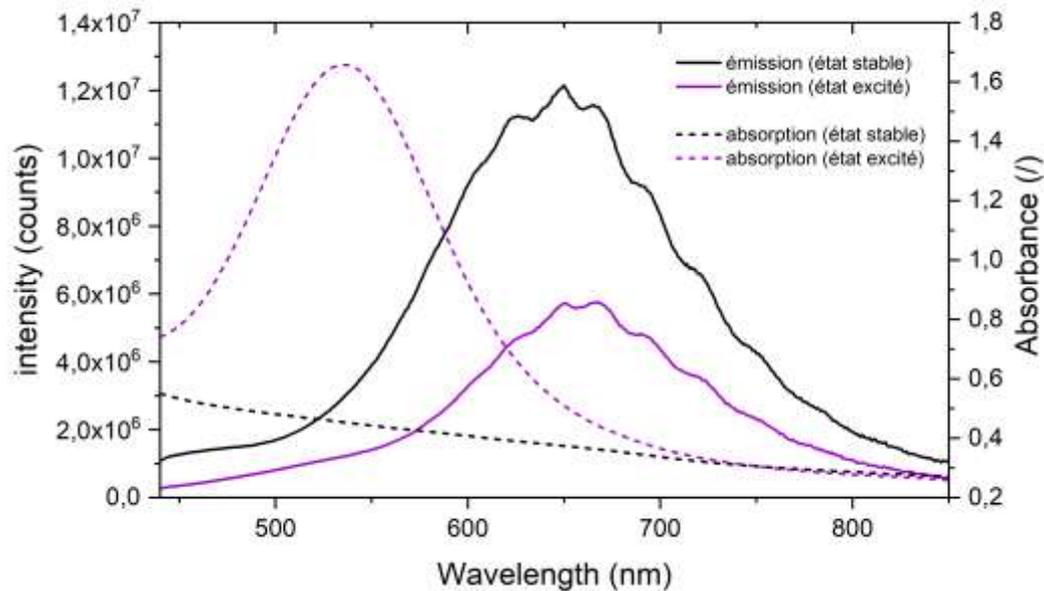


Figure 53 : Spectres de luminescence et d'absorption d'une hackmanite naturelle (1304) dans son état stable (blanc) et excité (pourpre).

Il semble donc délicat de suivre les cinétiques du photochromisme grâce à cette luminescence.

III.2. Luminescence bleue et luminescence persistante bleue

Le deuxième type de luminescence observé dans certaines hackmanites est une luminescence persistante bleue. Dans la littérature, cette luminescence persistante a été documentée et est attribuée à la présence de Ti^{3+} dans la structure (Agamah et al., 2020). Ce Ti^{3+} serait placé en substitution d'un atome d'aluminium dans un site tétraédrique, chose assez inhabituelle pour cet ion plus facilement observé en site octaédrique (voir par exemple : (Gaft et al., 2004; Page et al., 2010; Sidike, Aierken et al., 2010)). Selon la littérature toujours, la luminescence serait a priori en relation avec la présence simultanée de Ti^{3+} comme centre émetteur et de lacunes d'oxygènes comme réservoir d'électrons (Norrobo et al., 2015; Agamah et al., 2020). Néanmoins la corrélation entre la concentration en Ti et l'intensité de luminescence n'a pas été prouvée dans une série d'échantillons naturels (Agamah et al., 2020).

Un échantillon d'hackmanite (M013) ayant un changement de couleur très faible après illumination prolongée sous UVC présente effectivement cette luminescence persistante bleue. Cet échantillon d'hackmanite a été synthétisé selon un processus de synthèse légèrement différent des autres échantillons d'hackmanite synthétique mais sans jamais introduire sciemment du Ti. Ainsi, contrairement aux autres échantillons, le mélange de réactifs a simplement été broyé au mortier avant d'être chauffé sous atmosphère réductrice. Le temps de retour à température ambiante du produit a été accidentellement augmenté avec une rampe à 110°C/h au lieu de 200°C/h. Cet accident a le mérite d'étendre la discussion sur

les luminescences de la sodalite et de l'hackmanite. L'échantillon en question est présenté sur la Figure 54 avec un échantillon d'hackmanite naturelle présentant cette même luminescence persistante.

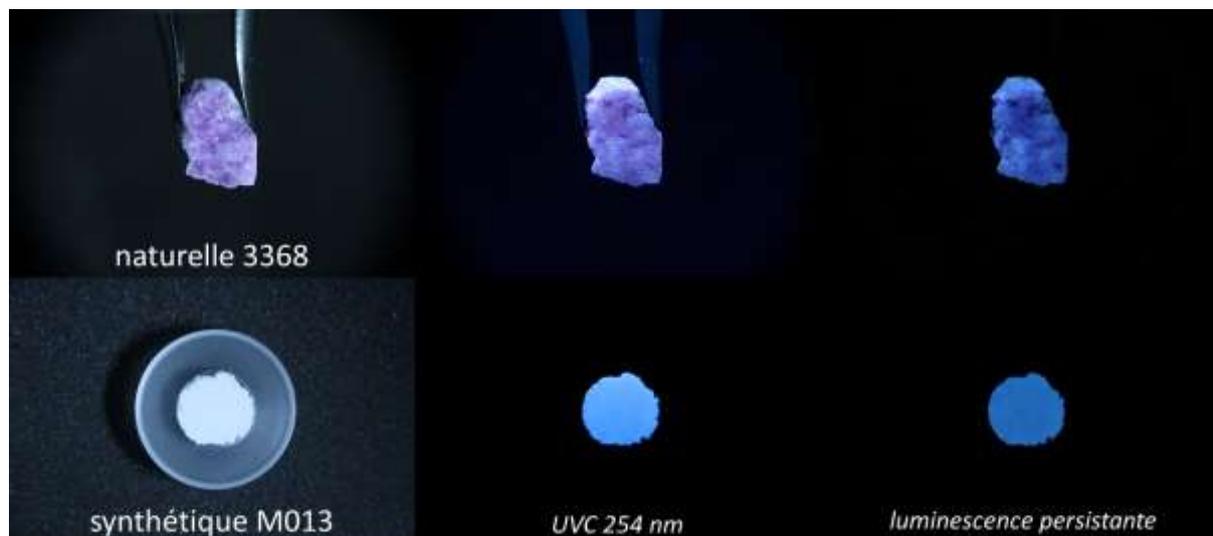


Figure 54 : Echantillons d'hackmanite naturelle et synthétique sous lumière naturelle (gauche), sous UVC (centre) et une fois la lampe UVC éteinte pour n'avoir que la luminescence persistante (droite).

Les spectres d'excitation et d'émission enregistrés à basse température pour les échantillons synthétique (M013) et naturel (3368) sont présentés en Figure 55. Ces spectres révèlent des éléments intéressants concernant l'origine de cette luminescence bleue. L'émission, essentiellement dans le bleu se prolonge jusque dans l'orange voire le rouge couvrant presque tout le domaine du visible et donnant donc un aspect globalement bleu-blanc à l'échantillon sous UVC (Figure 54). Il serait donc possible que plusieurs contributions soient associées avec cette émission et qu'elles aient des origines différentes. Le spectre d'excitation présente au moins trois maxima pouvant éventuellement aller dans le sens d'origines diverses pour la luminescence.

Bien que la présence de titane ait été effectivement détectée dans ces deux échantillons naturel et synthétique par ICPMS (125 ± 4 ppm et 39 ± 2 ppm respectivement), le dopage n'est certainement pas intentionnel dans la synthèse et ce titane provient de toute évidence des réactifs utilisés. Même en considérant le programme de chauffage différent pour cet échantillon, les réactifs sont les mêmes pour toutes les synthèses. En supposant que nos réactifs soient homogènes, toutes nos synthèses pourraient donc présenter une luminescence bleue. Il apparaît que seuls quelques échantillons parmi ceux synthétisés sont effectivement luminescents dans le bleu. D'autres facteurs entrent probablement en jeu.

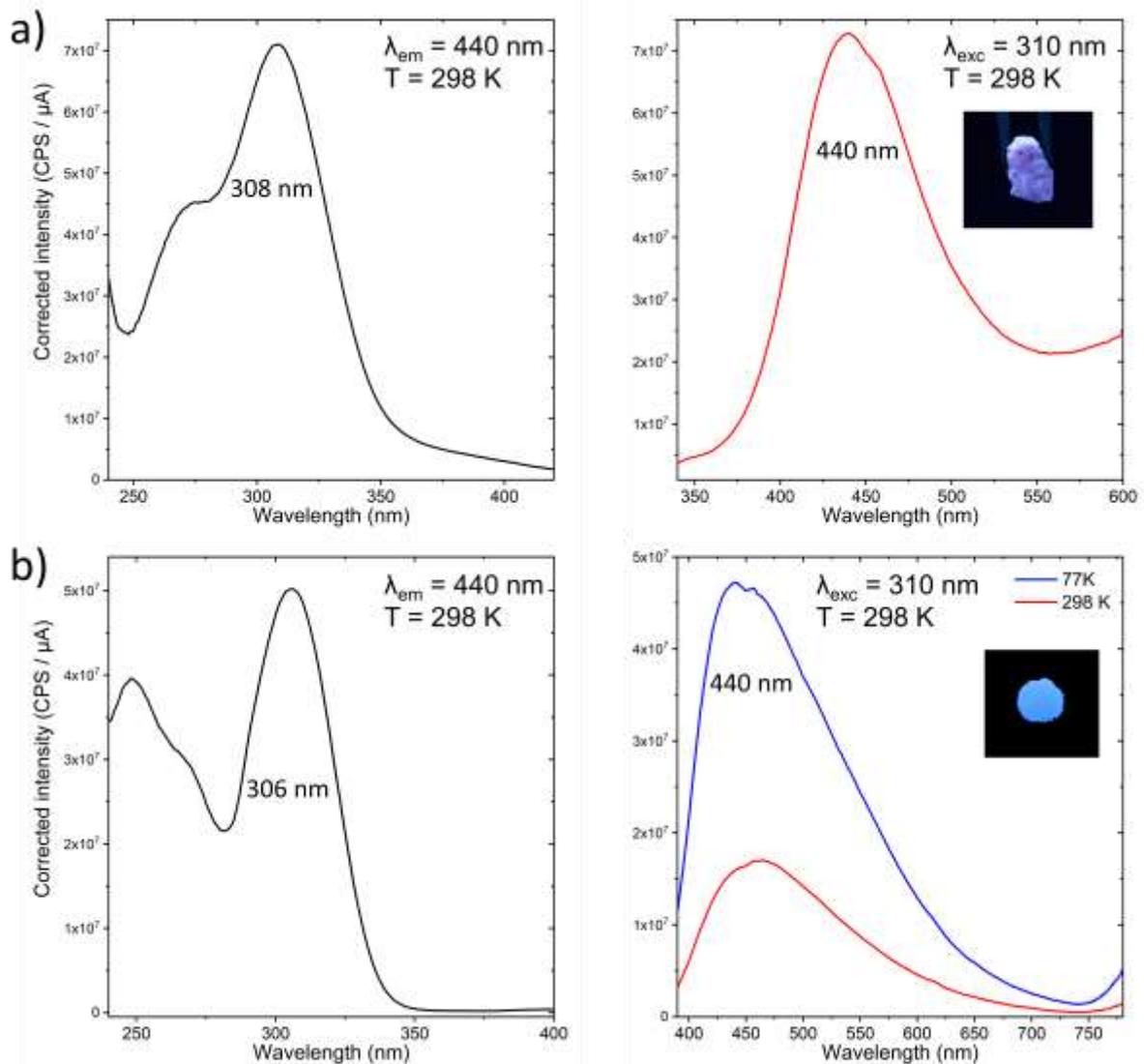


Figure 55 : Spectres d'excitation (gauche) et d'émission (droite) d'un échantillon d'hackmanite naturelle (3368) en a) et d'hackmanite synthétique (M013) en b) présentant une luminescence persistante bleue.

Si le titane n'est pas seul à jouer un rôle dans cette luminescence, quel autre centre émetteur pourrait intervenir ? En première approche, O_2^- , analogue à S_2^- , a été identifié comme émettant entre 450 et 500 nm dans la sodalite (Schipper et al., 1971; Finch et al., 2016). La littérature précise qu'une structure vibronique peut être observée à basse température (77K). Malheureusement, l'analyse de la luminescence de notre échantillon à 77K ne révèle aucune structure vibronique. Ceci ne permet donc pas de statuer sur l'implication du O_2^- dans le processus de luminescence observé. La forme générale du spectre d'émission pourrait néanmoins suggérer la présence d'une structure vibronique sous-jacente qui ne serait discernable qu'à très basse température (hélium liquide).

Concernant la forme générale des spectres de luminescence, prenons comme exemple le spectre d'émission de l'échantillon synthétique M013 à basse température. Les articles désignant le Ti comme responsable de cette luminescence considèrent la bande comme une seule contribution vaguement gaussienne avec un maximum apparent comme unique valeur

quantifiable (Norrobo et al., 2015; Agamah et al., 2020). Cette bande n'est pourtant pas une gaussienne mais une pékarienne qui, comme pour $(S_2)^-$ peut être modélisée par la fonction présentée en Eq. 6. Faisons l'hypothèse que le centre émetteur soit $(O_2)^-$. Pour cet ion, la fréquence de vibration de la liaison O-O expérimentale est donnée à environ 930 cm^{-1} (Shao et al., 2006). Avec cette valeur de fréquence fixe, la fonction pékarienne simule alors les niveaux vibroniques et leur intensité relative comme présenté sur la Figure 56. La position de la raie zéro phonon est estimée en calculant le barycentre entre le maximum d'émission et le maximum du spectre d'excitation à 306 nm. Cette position est calculée à environ 2,35 eV.

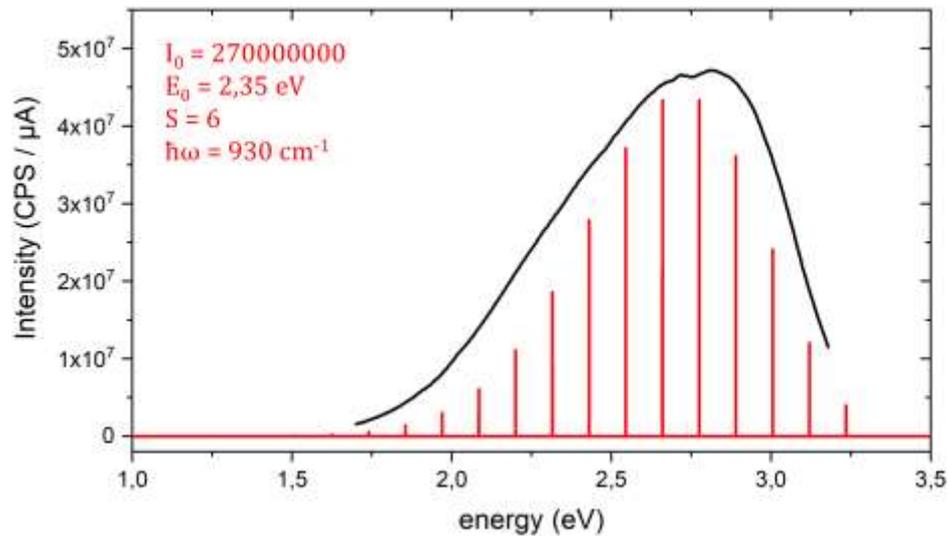


Figure 56 : Simulation du spectre de luminescence bleue de l'échantillon synthétique M013 par une fonction pékarienne (rouge).

L'implication de $(O_2)^-$ dans la luminescence bleue reste une proposition mais force est de constater que la simulation correspond aux données expérimentales de façon remarquable.

Alternativement, le soufre pourrait être une autre hypothèse tout à fait valable puisqu'introduit dans des quantités non négligeables dans la synthèse présentée ici. Jusqu'ici, aucune luminescence bleue issue d'un centre soufré n'a été répertoriée dans un matériau de structure type sodalite. Pourtant il est maintenant connu qu'une luminescence bleue issue du soufre est observée dans certaines laves en fusion où les teneurs en soufre sont élevées (Rakovan, 2016; Valeur, 2020). Une autre luminescence à la limite du domaine visible (bande large entre 360 et 450 nm) observée dans des verres dopés au soufre est attribuée à la présence de soufre diatomique $(S_2)^0$ (Zavorotny et al., 2001). Ce soufre diatomique aurait une fréquence d'élongation de la liaison S-S de 880 cm^{-1} (Startsev, 2019), très proche de celle de $(O_2)^-$ à 930 cm^{-1} (50 cm^{-1} d'écart soit 0,006 eV). La simulation de la possible luminescence de cette molécule $(S_2)^0$ serait donc très similaire de celle calculée pour $(O_2)^-$.

III.3. Luminescence rouge

C'est au cours de la synthèse infructueuse d'une sodalite bleue qu'un échantillon a montré une luminescence rouge intense. En tentant de forcer la réduction du soufre, un mélange de réactifs suivant la synthèse par imprégnation a été chauffé sous atmosphère réductrice (Ar/H_2) et non sous air mais avec le même processus de chauffage. Le produit est grisâtre sous lumière du jour mais émet une intense couleur rouge sous UVL. Cet échantillon (M093) est présenté sur la Figure 57. Il ne possède aucune propriété de photochromisme mais a une structure sodalite et mérite une attention particulière car il semble que cette propriété n'ait jamais été décrite dans la littérature. Aucune correspondance parmi les échantillons naturels à disposition n'a été trouvée.

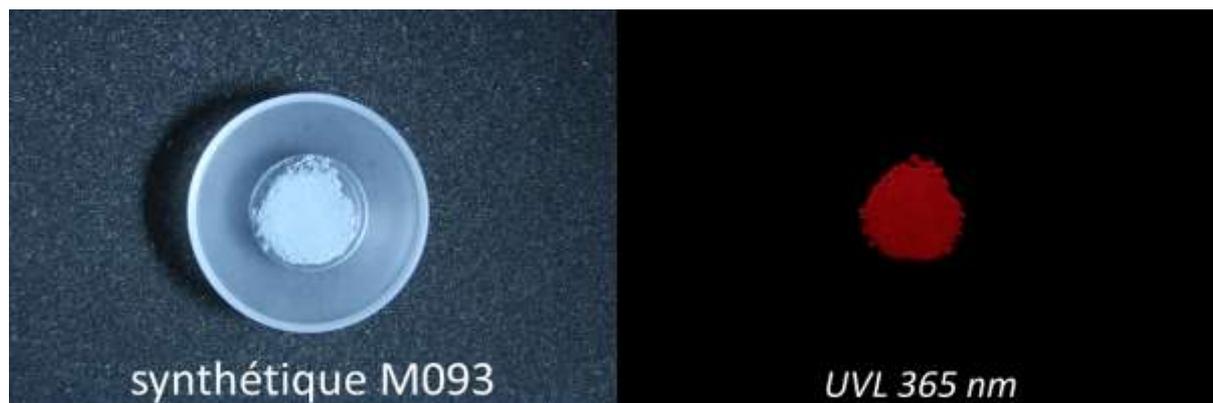


Figure 57 : Sodalite (M093) préparée par imprégnation dans du DMSO et chauffée sous atmosphère réductrice. Photos sous lumière artificielle à gauche et sous UVL à droite.

Les spectres d'émission et d'excitation de cet échantillon (M093) sont donnés en Figure 58. La luminescence rouge des sodalites et des hackmanites est communément associée avec la présence de fer en substitution du Al^{3+} (Schipper et al., 1971; Kaiheriman et al., 2014). Néanmoins, les spectres d'émissions associés à un Fe^{3+} comme centre émetteur ont un maximum entre 635 et 735 nm (voir Chapitre I, Tableau 4). Le maximum apparent de la luminescence observée dans notre échantillon (M093) est autour de 810 nm. Ce maximum d'émission se trouve donc hors du domaine visible et on ne perçoit, à l'œil, que le pied de l'émission entre 600 et 800 nm.

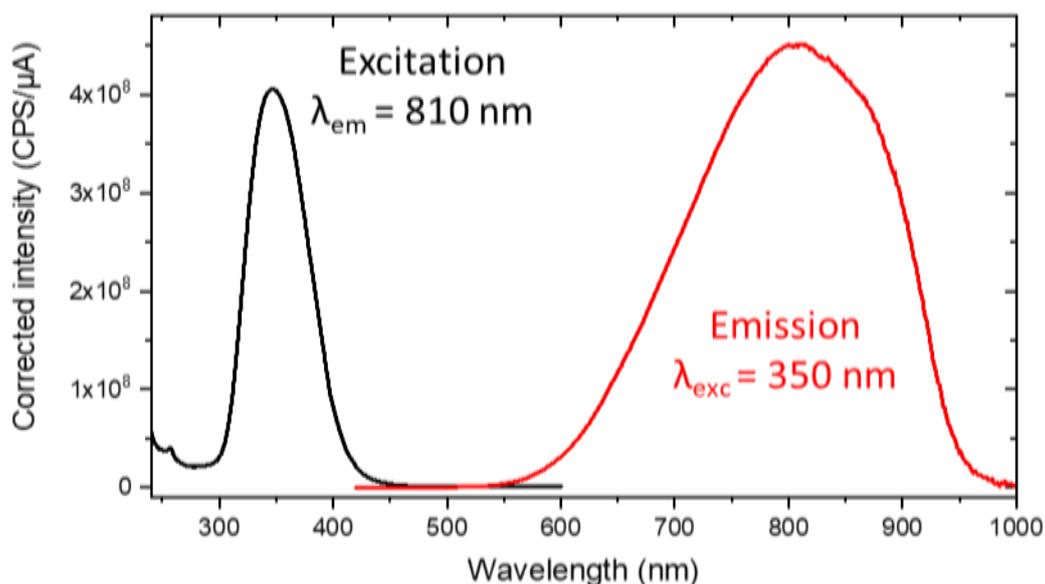


Figure 58 : Spectres d'excitation et d'émission d'une sodalite (M093) ayant une luminescence rouge intense avec une bande large centrée sur 810 nm environ.

Comme preuve supplémentaire que cette luminescence n'est pas due au Fe^{3+} , le spectre d'excitation ne correspond en rien à l'absorption de Fe^{3+} isolé avec plusieurs pics étroits caractéristiques que l'on trouve dans les feldspaths (White et al., 1986; Krbetschek et al., 2002). Le maximum observé pour l'excitation du Fe^{3+} se situerait autour de 264 nm (Kaiheriman et al., 2014) tandis que l'excitation observée dans ce travail se situe autour de 348 nm. Pour aller un peu plus loin sur l'étude de cette luminescence rouge, le spectre d'absorption UV-visible de cette poudre (M093) est présenté en Figure 59.

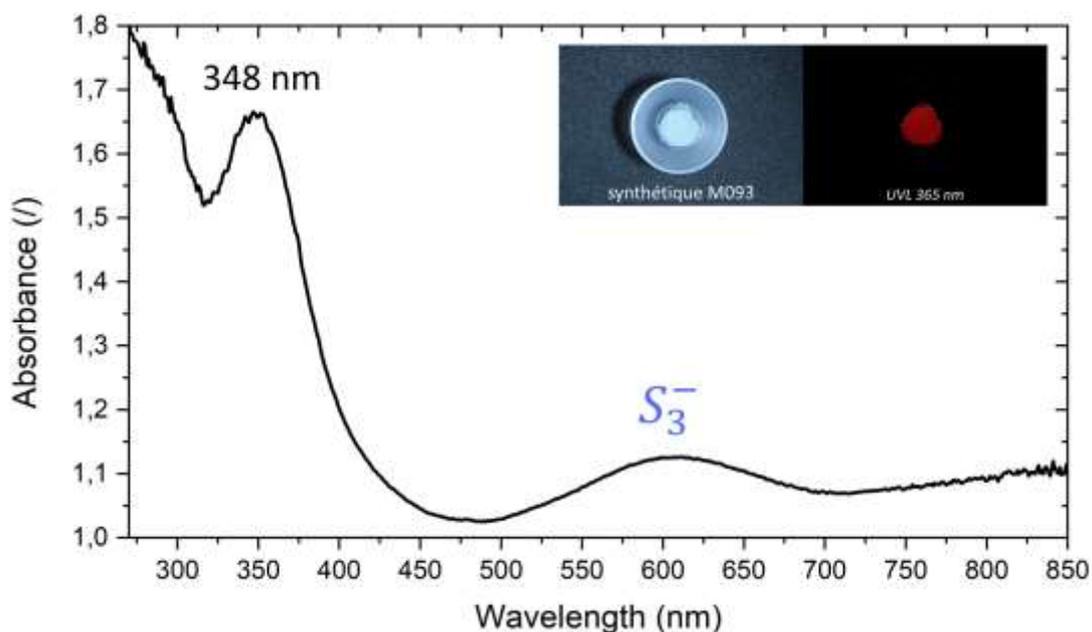


Figure 59 : Spectre d'absorption d'une sodalite synthétique (M093) présentant une luminescence rouge.

Ce spectre d'absorption UV-visible est cohérent avec le spectre d'excitation en Figure 58 : on y retrouve bien un maximum d'absorption autour de 348 nm. Ce maximum d'absorption pourrait correspondre à l'absorption d'un ion soufré du type $(S_2)^{2-}$ ou $(S_3)^{2-}$ dont les absorptions calculées sont centrées respectivement sur 364 et 351 nm, le plus proche (Blumentritt et al., 2020). On y trouve également la signature de l'ion $(S_3)^-$ donnant lieu à une absorption centrée sur 610 nm.

Pour résumer brièvement les éléments sur cette luminescence rouge :

- Il ne s'agit pas de l'émission du Fe^{3+} (spectre excitation)
- Les seuls ions introduits volontairement dans la structure sont des ions soufrés (synthèse)
- Des ions $(S_3)^-$ sont présents sur le spectre d'absorption mais ne donneraient lieu à aucune luminescence connue.
- Des spectres d'absorptions calculés pourraient appuyer l'hypothèse du soufre comme centre émetteur sous la forme $(S_2)^{2-}$ ou $(S_3)^{2-}$ par exemple.

Compte-tenu de ces éléments, un polyanion soufré, peut-être $(S_3)^{2-}$, est une hypothèse satisfaisante pour expliquer cette luminescence mais reste à confirmer. Pour tenter d'appuyer cette hypothèse, l'analyse XPS des niveaux du soufre dans cette sodalite est décrite dans la **partie IV.5.2.**

Résumé sur les luminescences orange, bleue et rouge

Les propriétés de luminescences font de la sodalite et de l'hackmanite des candidats idéaux pour le développement de matériaux multifonctionnels. L'hackmanite peut par exemple combiner photochromisme et luminescence orange. Ces deux propriétés impliqueraient d'ailleurs le même ion soufré $(S_2)^-$. L'implication d'espèces soufrées dans les luminescences bleue et rouge n'est pas encore prouvée et demanderait une étude plus approfondie. On retiendra que l'analyse de la luminescence dans la sodalite et l'hackmanite est un outil de caractérisation puissant pour des espèces en très faible concentration, non visibles en absorption ou par spectroscopie Raman.

Encart sur la sodalite bleue synthétique

Dans les analyses XPS sur nos matériaux, la complexité du signal des niveaux du soufre indique la présence de plusieurs espèces soufrées. Pour en déterminer certaines, des composés de référence ont été analysés. Cependant, les matériaux de référence à notre disposition pour l'ion $(S_3)^-$ ont révélé la présence de potassium et de calcium dans l'environnement du soufre. Nous avons alors jugé plus pertinent de produire nous-même une sodalite de chimie contrôlée, contenant cet ion $(S_3)^-$. Pour ce faire, une sodalite bleue (non photochrome) dont la couleur est due à l'ion $(S_3)^-$ (Cato et al., 2018) a été produite suivant la méthode dite par imprégnation. Cette synthèse et son produit n'étant pas en lien direct avec le photochromisme de l'hackmanite, nous avons fait le choix de placer l'étude de cette poudre dans cet encart.

Le spectre d'absorption de cette sodalite synthétique bleue (M091) est présenté sur la **Figure A**. On y observe trois bandes distinctes à 290, 390 et 600 nm. Si les bandes d'absorption à 390 et 600 nm sont répertoriées dans la littérature, la bande à 290 nm ne semble pas avoir eu d'attribution en lien avec une quelconque espèce soufrée. Aussi, cette bande ne participant pas à la coloration du matériau car hors du domaine visible, son interprétation reste sujette à trop de doutes pour formuler une hypothèse.

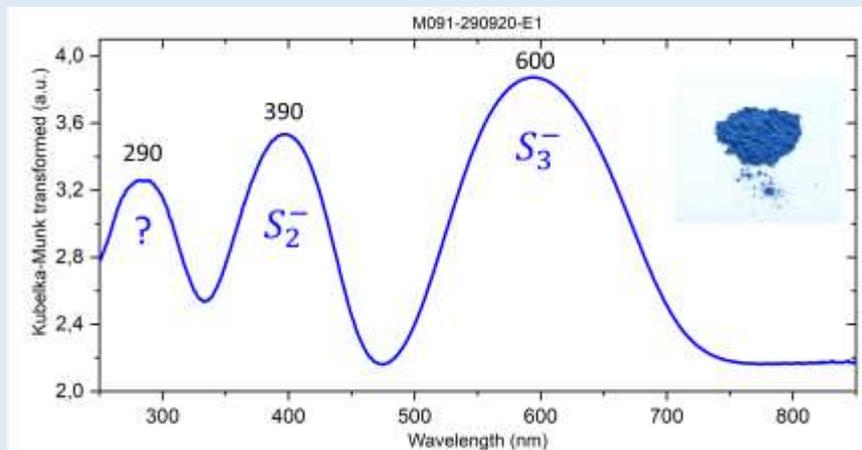


Figure A : Spectre d'absorption UV-vis d'une sodalite synthétique bleue (M091).

La bande d'absorption à 390 nm serait liée à la présence de l'ion $(S_2)^-$. La bande principale à 600 nm, comme pour les sodalites naturelles, est attribuée à l'absorption de l'ion $(S_3)^-$. Puisque les deux ions $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ sont présents, on pourrait s'attendre à ce que la couleur de l'échantillon s'approche du vert (Cato et al., 2018). Néanmoins la fenêtre de transmission principale à 480 nm est toujours dans le bleu. Pour obtenir un échantillon de couleur verte, il faudrait changer les proportions pour que $(S_3)^-$ soit minoritaire et que la fenêtre de transmission se déplace vers 500-520 nm, dans le vert.

La sodalite bleue (M091) montre sur son spectre d'absorption une bande associée à la présence de $(S_2)^-$. Cette sodalite synthétique devrait donc présenter une luminescence orange similaire à celle de l'hackmanite synthétique M023. Des calculs théoriques récents (Stoliaroff et al., 2021) ont également montré que les enthalpies de formation de $(S_3)^-$ et $(S_2)^-$ sont relativement proches. Si l'un de ces ions est présent dans la structure, il existe donc une forte probabilité que l'autre ait été également formé durant la synthèse. La luminescence n'est pourtant pas visible à l'œil comme montré sur la **Figure B**. Seul l'enregistrement des spectres de luminescence a confirmé les hypothèses formulées à partir du spectre d'absorption et des calculs théoriques.



Figure B : Sodalite bleue synthétique (M091) sous lumière naturelle à gauche et sous UVL à droite. Sur ces photos, rien ne semble indiquer une quelconque luminescence de l'échantillon.

Pour cet échantillon (M091), aucune asymétrie des bandes de la structure vibronique n'a été repérée à température ambiante. Il n'a pas été jugé utile d'étendre les analyses sur le dédoublement des bandes de la structure vibronique de manière systématique. Les spectres d'excitation et d'émission sont présentés sur la **Figure C**.

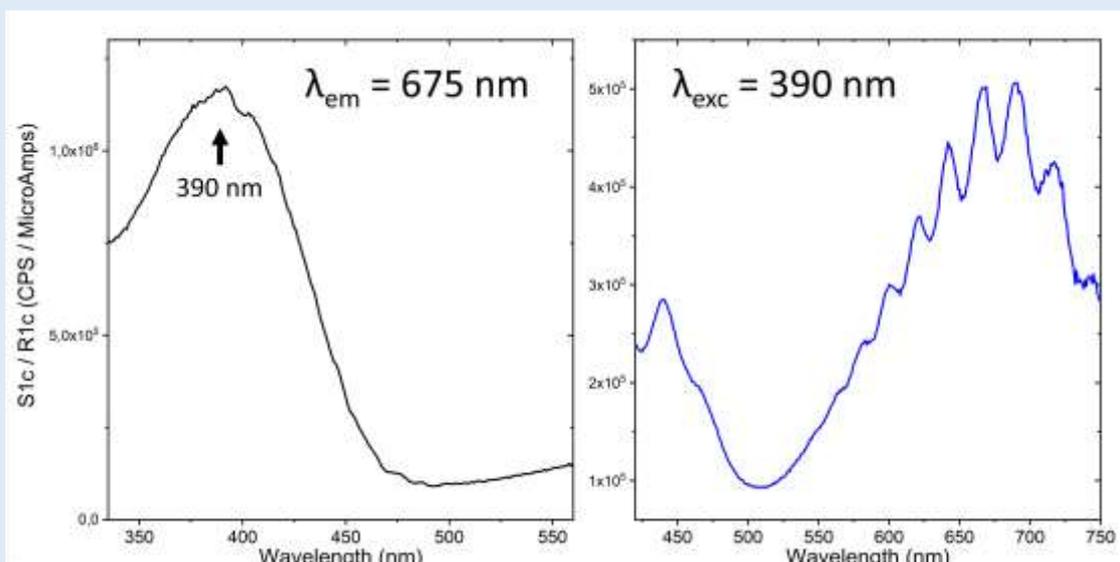


Figure C : Spectres d'excitation (gauche) et d'émission (droite) d'une sodalite bleue (M091).

Pour cet échantillon, le maximum apparent de la structure vibronique (675 nm) dans cette sodalite bleue est fortement décalé par rapport à celui dans une hackmanite synthétique ou d'autres sodalites naturelles (voir Figure 49 pour l'hackmanite). Le déplacement de Stokes est ici d'environ 2,34 eV (1,24 eV mesuré pour l'hackmanite naturelle et 1,03 eV pour l'hackmanite synthétique). Ce décalage pourrait être entraîné par la bande d'absorption centrée autour de 600 nm associée à l'ion $(S_3)^{\cdot-}$. La luminescence dont la bande d'émission est sujette à un phénomène d'auto-absorption (self-absorption en anglais) illustré sur la **Figure D**. Cela expliquerait que cette luminescence orange soit moins visible voire quasi indétectable à l'œil nu (rapport signal sur bruit plus faible sur le spectre).

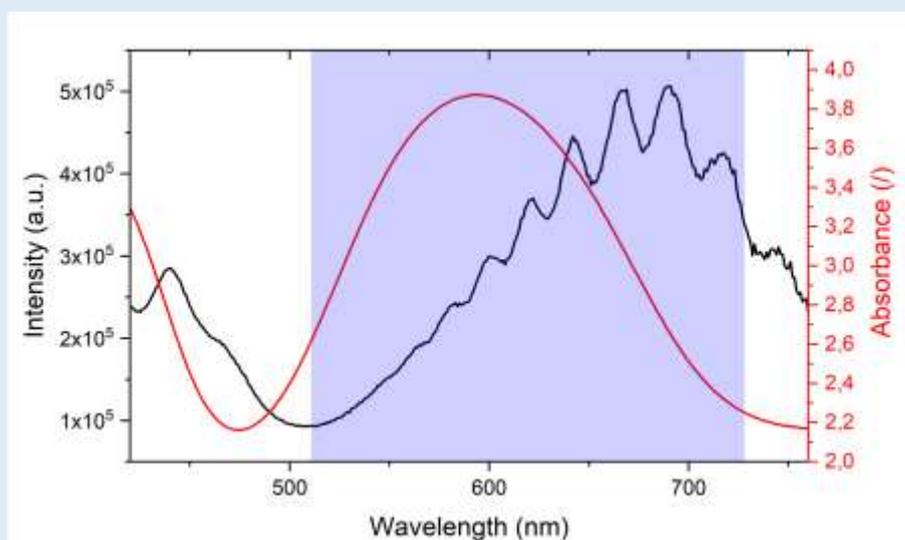


Figure D : Comparaison des spectres d'émission de $(S_2)^{\cdot-}$ dans une sodalite bleue (M091 ; noir) et de son spectre d'absorption (rouge). La zone colorée indique le domaine d'émission soumis au phénomène d'auto-absorption.

La **Figure D** démontre la compétition entre absorption du $(S_3)^-$ et émission assignée à $(S_2)^-$ qui décale le maximum apparent de la structure vibronique. Pour cette sodalite bleue on peut donc confirmer, grâce à ces analyses de luminescence, l'assignation de la bande d'absorption de $(S_2)^-$ faite sur le spectre d'absorption à 390 nm.

Spécifiquement pour cet échantillon où la concentration en $(S_2)^-$ semble plus importante que dans les autres hackmanites synthétiques (en se fondant sur les spectres d'absorption), il est possible d'enregistrer les fréquences des modes de vibration de cet ion $(S_2)^-$ avec une mesure Raman. Un spectre Raman de cette sodalite synthétique bleue enregistré dans des conditions résonantes est présenté sur la **Figure E** et comparé avec un spectre d'hackmanite synthétique (M023).

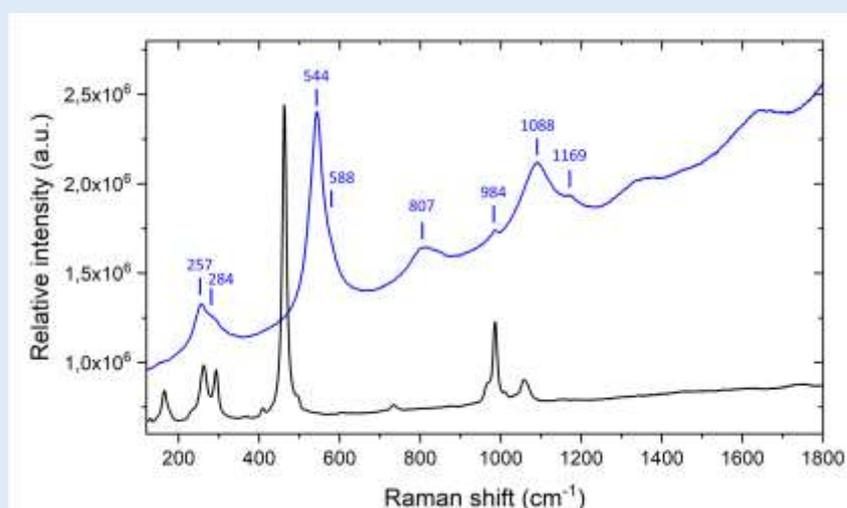


Figure E : Spectres Raman d'une sodalite bleue synthétique (M091 ; *trait bleu*) et d'une hackmanite synthétique (M023 ; *trait noir*). L'excitation à 633 nm permet de se placer dans des conditions résonantes pour l'ion $(S_3)^-$.

Certains pics Raman semblent apparaître sur les spectres de la sodalite bleue et l'hackmanite avec des positions identiques. Ces superpositions sont visiblement fortuites car tous les pics observés dans la sodalite bleue seraient attribués à des modes de vibration des ions $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ (Ledé 2007) à l'exception du pic à 984 cm^{-1} qui pourrait provenir d'un mode de vibration des groupements sulfates (Hapanowicz & Condrate, 1996). Il est intéressant de constater que les modes de vibration des ions $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ occultent totalement, et non partiellement, les modes de vibration liés à la structure sodalite. La fréquence de vibration mesurée à environ 588 cm^{-1} émanerait de l'ion $(S_2)^-$ (Ledé et al., 2007) mais la position exacte est difficile à définir du fait du chevauchement avec le mode de vibration de $(S_3)^-$ à 544 cm^{-1} .

Pour la sodalite bleue, il est donc possible de s'appuyer sur deux analyses spectroscopiques pour caractériser l'ion $(S_2)^-$. Néanmoins, ces deux analyses sont rendues difficiles par la présence de $(S_3)^-$ qui implique soit un phénomène de réabsorption pour la luminescence, soit une superposition des pics Raman.

IV. Analyses XPS du soufre, le cas de l'hackmanite

L'analyse XPS du soufre est un réel défi dans la sodalite et dans l'hackmanite. Dans cette partie seront présentés principalement les résultats XPS sur les niveaux 2p du soufre et leur traitement. Après avoir défini le fond continu de la région concernée, c'est vers les effets intrinsèques de l'analyse XPS que sera orientée la discussion. Le rayonnement X entraîne deux phénomènes distincts sur une hackmanite. Il entraîne d'abord la coloration de l'échantillon photochrome. En conditions standards et à température ambiante, il n'est donc pas possible d'enregistrer que des spectres de l'état excité, pourpre. La volonté d'enregistrer des spectres de l'état stable nous a mené à l'utilisation d'un système de chauffage ou d'une illumination laser *in situ*. Le deuxième effet intrinsèque est la dégradation progressive du matériau sous l'effet du rayonnement X qui sera différente selon les conditions d'analyses mentionnées (température, laser). L'analyse du photochromisme et de la dégradation des échantillons analysés constitue donc l'essentiel de la discussion de cette partie.

Dans la littérature, des spectres XPS d'une hackmanite synthétique dans ses états stable et photogénéré ont déjà été publiés (Norrbo et al., 2018). Néanmoins l'analyse et les conclusions qui ont été présentées pour ces spectres ne tiennent pas compte des deux effets de coloration sous RX et de dégradation. Ces deux effets seront largement discutés dans cette partie pour démontrer leur influence capitale sur l'analyse XPS du photochromisme. Les résultats obtenus sur nos échantillons ont également permis de définir avec précision des espèces soufrées jusqu'ici mal caractérisées dans des structures de type sodalite.

Dans cette partie, cinq échantillons synthétiques sont pris comme exemple pour nourrir la discussion. Les détails sur les synthèses et les analyses structurales, chimiques et spectroscopiques de ces cinq échantillons sont résumées dans les annexes comme suit :

- Hackmanite synthétique M023 : **Annexe 1**
- Sodalite synthétique M036 : **Annexe 2**
- Hackmanite synthétique M111 : **Annexe 3**
- Sodalite synthétique bleue M091 : **Annexe 4**
- Sodalite synthétique à luminescence rouge M093 : **Annexe 5**

Les résultats XPS s'appuient parfois sur les caractérisations présentées dans ces annexes. Néanmoins il s'est avéré préférable de placer ces caractérisations à part pour ne pas alourdir le propos et se concentrer sur l'apport des échantillons. Dans la mesure du possible, les compositions chimiques mesurées en surface sur les spectres larges par XPS seront données pour chaque échantillon.

Au cours de ce travail, plusieurs hackmanites naturelles ont été analysées par XPS mais la concentration de soufre n'a pas permis d'en obtenir des signaux exploitables. Il ne sera donc présenté que des résultats sur des échantillons synthétiques.

IV.1. Ligne de base et références

Les états d'oxydation du soufre dans la sodalite sont nombreux et parfois dans des concentrations très minoritaires. Les résultats qui vont suivre le démontrent. Pour ces états d'oxydation, la contribution relative au spectre XPS est mineure. Il est donc nécessaire, pour les états d'oxydation du soufre au moins, de définir une ligne de base avec beaucoup de précautions.

La stratégie employée ici a été de définir la ligne de base à partir d'une sodalite non soufrée. Le signal du soufre n'étant pas présent, la mesure révèle toutes les contributions qui ne sont pas liées au soufre et qui peuvent donc être prises en compte dans la ligne de base.

Avant de poursuivre dans la description de la ligne de base, il est important de noter que les spectres XPS présentés dans la suite de ce travail n'ont pas été étalonnés par rapport au pic du carbone mais par rapport au niveau de cœur Si 2s (151,1 eV). Le silicium étant un élément majoritaire dans les échantillons analysés, cet étalonnage permet une plus grande souplesse d'acquisition des spectres (notamment ceux correspondants aux niveaux d'intérêt S 2p).

Le niveau 2p du soufre se situe entre 156 et 172 eV environ. Ce domaine d'énergie se superpose avec des oscillations que l'on peut associer à des pics peu intenses et larges. Ce sont les plasmons du niveau de cœur Si 2s (151 eV). Ces plasmons sont liés à des électrons du niveau Si 2s ayant transférés de l'énergie cinétique entraînant une oscillation collective d'électrons de surface ou de volume. Leur modélisation dans la ligne de base est indispensable pour qu'ils ne soient pas confondus avec des contributions du soufre apparaissant dans la même gamme d'énergie, surtout si cette contribution des plasmons est faible en intensité. Pour cela une ligne de base de type Tougaard (U4) est utilisée (Tougaard, 1989). La fonction qui génère cette ligne de base repose sur l'approximation de la section efficace et prend en compte les données elles-mêmes dans le calcul. En fait, la ligne de base est construite avec une superposition (additive) de deux fonctions Tougaard modélisant chacune un plasmon. Une troisième fonction est ajoutée, sa justification est donnée dans la suite de cette partie. La ligne de base sommant ces trois fonctions est représentée sur la Figure 60.

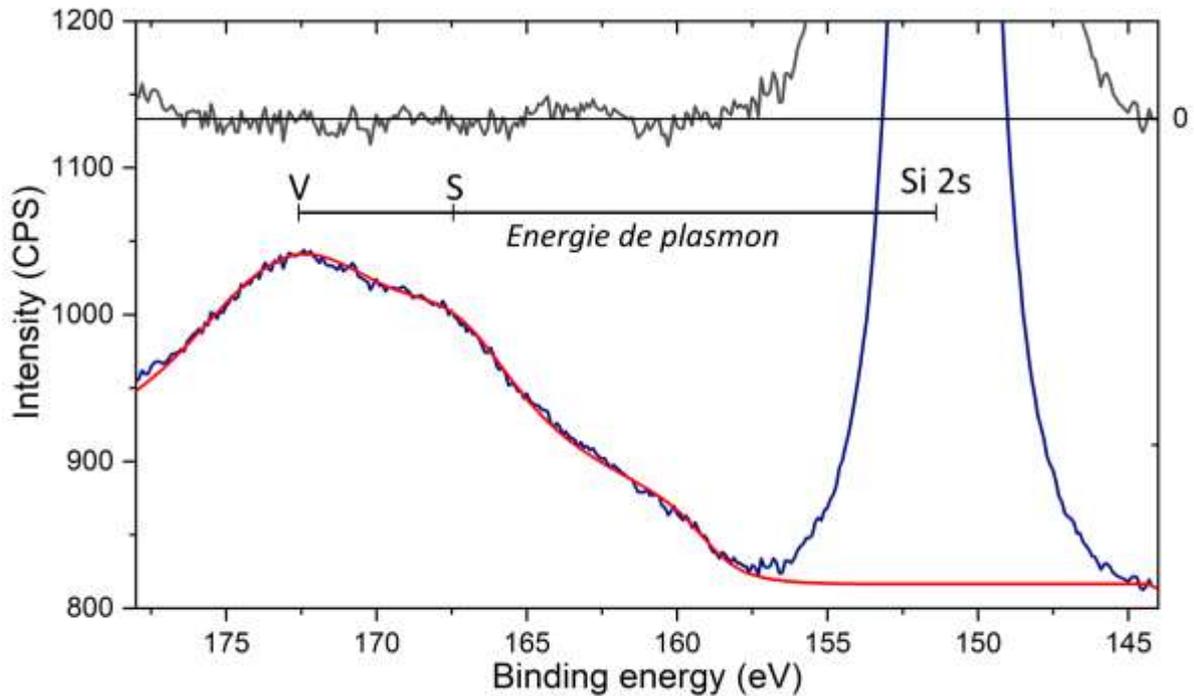


Figure 60 : Spectre XPS du niveau Si 2s et de ses plasmons pour un échantillon de sodalite (M036) non soufré. La superposition de lignes de base U4 Tougaard (en rouge) prend en compte les plasmons de volume (V) et de surface (S) liés au pic du niveau 2s du silicium. Le spectre résiduel (noir) est donné à titre indicatif.

L'énergie de plasmon de volume est définie comme l'intervalle d'énergie entre le pic principal (Si 2s) et le premier pic du plasmon. Pour un échantillon métallique, l'énergie de plasmon de surface est égale à l'énergie du plasmon de volume divisée par un facteur $\sqrt{2}$. Cette observation s'applique relativement bien dans notre cas (bien qu'isolant) et facilite le placement des deux plasmons relativement faibles en intensité et proches en position. Les énergies de plasmon de volume et de surface sont environ de 22,08 et 16,24 eV respectivement. Le paramétrage précis de la ligne de base est fait par dichotomie. Aucun algorithme n'est implémenté dans le logiciel (Casa XPS) pour en optimiser les paramètres automatiquement.

Dans les conditions citées ci-dessus, le spectre résiduel apparaît suffisamment acceptable pour transférer les paramètres de cette ligne de base à un échantillon de sodalite dopée au soufre. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les pics entre 0 et 151 eV, en plus du silicium et de ses plasmons, influent également sur la ligne de base du domaine d'intérêt (Figure 61). Il peut, par exemple, y avoir un effet dû aux plasmons du niveau de cœur Al 2s (117 eV). Tous ces effets relatifs aux niveaux plus bas en énergie de liaison sont pris en compte virtuellement avec l'ajout de la troisième fonction Tougaard dans la ligne de base.

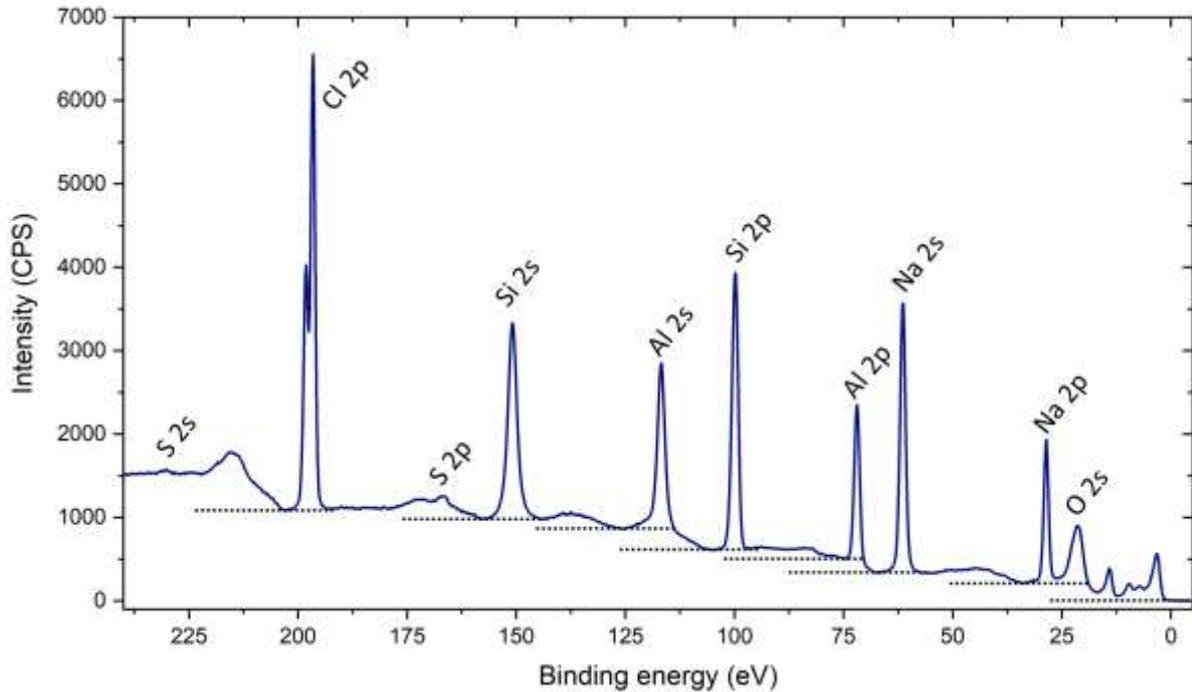


Figure 61 : Spectre XPS d'une sodalite faiblement dopée en soufre. La longue acquisition de ce spectre étendu montre l'influence successive des niveaux de l'oxygène, du sodium, de l'aluminium et du silicium sur le niveau 2p du soufre par cette augmentation progressive du fond continu (lignes en pointillés).

Maintenant que la ligne de base est établie, il est possible de procéder à la décomposition des spectres d'échantillons dopés au soufre. Néanmoins la ligne de base ne sera pas exactement la même pour un échantillon non soufré que pour un échantillon qui l'est. Le soufre apporte également un effet sur le fond continu comme montré sur la Figure 62.

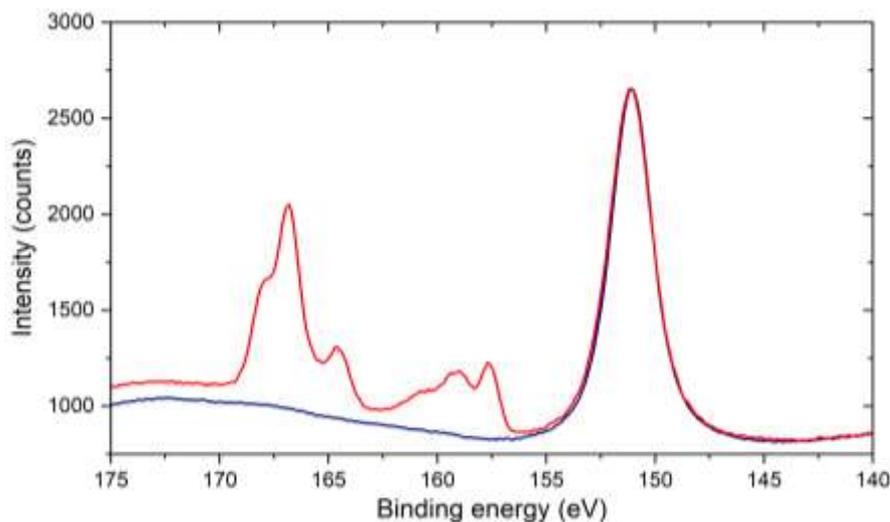


Figure 62 : Comparaison des spectres XPS normalisés d'un échantillon de sodalite (M036) non dopé au soufre (bleu) et d'une hackmanite (M023) dopée au soufre (rouge). L'effet de la présence du soufre sur le fond continue est visible par la différence d'intensité entre 170 et 175 eV. (Ces spectres sont la somme de 10 spectres successifs).

Le spectre XPS de l'hackmanite dopée au soufre montre la complexité du signal du niveau de cœur 2p du soufre. Ce spectre est typique pour les hackmanites qui ont été synthétisées lors de cette thèse. Il montre surtout que le soufre se trouve simultanément sous plusieurs degrés d'oxydation dans les β -cages. Pour déterminer quels sont ces degrés d'oxydation, des références ont été analysées. Le choix de ces références s'est avéré capital dans la mesure où l'énergie de liaison mesurée est dépendante de l'environnement de l'atome analysé. Ainsi, pour un signal de soufre complexe où les différentes contributions se superposent, les références doivent présenter un environnement du soufre identique ou similaire à l'hackmanite. Dans l'hackmanite, quel que soit le degré d'oxydation considéré, le soufre est placé au centre de la cage et est donc entouré par des atomes de sodium. Les références doivent donc présenter des structures où le soufre a des atomes de sodium comme premiers voisins. Les références choisies sont donc Na_2SO_4 , Na_2SO_3 et Na_2S . Leurs spectres sont présentés sur la Figure 63.

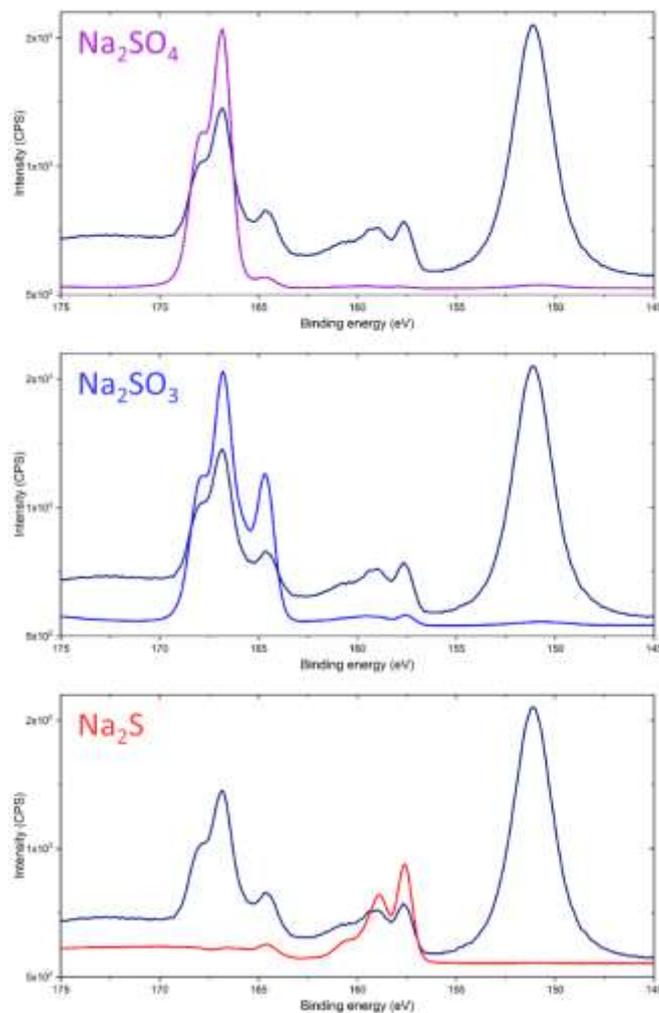


Figure 63 : Superposition des spectres XPS des références sur celui d'une hackmanite synthétique dopée au soufre (M023). Les échelles sont adaptées pour faciliter la comparaison.

La Figure 63 montre une bonne superposition des contributions de SO_4^{2-} , SO_3^{2-} et S^{2-} sur les spectres des références avec l'allure du spectre de notre hackmanite. Notons qu'aucun étalonnage de l'énergie de liaison (carbone par exemple) n'a été opéré sur les spectres des références. Ces spectres permettent de placer sans ambiguïté les contributions des groupements sulfates (SO_4^{2-} ; 166,8 eV), des groupements sulfites (SO_3^{2-} ; 164,6 eV) et des sulfures (S^{2-} ; 157,3 eV) sur le spectre de l'hackmanite synthétique. En plus de la position en énergie, c'est à partir des spectres de ces références que les paramètres de forme de raie ont été extraits.

IV.2. Chimie et homogénéité de surface

L'XPS est avant tout une analyse de surface. Son utilisation pour des matériaux où la propriété est aussi observée dans le volume requiert donc certaines nuances et précautions. On considèrera pour cette étude que l'épaisseur analysée ne dépasse pas 10 nm. Il se peut donc qu'un composé en surface vienne perturber l'analyse de la sodalite ou de l'hackmanite. Cela peut être le cas si des résidus de précurseurs comme Na_2SO_4 et NaCl sont encore présents dans le produit, même après un lavage. Il peut aussi y avoir migration d'ions à l'intérieur de la structure voire même la dégradation de notre matériau sous faisceau au profit d'une autre phase en surface. Pour alimenter la discussion, prenons l'exemple d'une hackmanite synthétique M023. Les résultats d'analyses EDX, WDS et XPS sont comparés à une composition idéale dans le Tableau 35. Cette composition idéale sera prise comme $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_{1.82}\text{S}_{0.18}$ en considérant le rapport $\text{S}/\text{Cl} = 1/10$ dans le mélange initial de réactifs. Notons à nouveau que deux compositions distinctes ont été mesurées par EDX sur cet échantillon comme déjà discuté dans la **partie II.1.**

Tableau 35 : Comparaisons des pourcentages atomiques obtenus grâce à des analyses chimiques de volume (EDX, WDS) et de surface (XPS) avec ceux d'une composition idéale de l'hackmanite synthétique M023.

Élément	%A (idéal)	%A compo. 1 (EDX)	%A compo. 2 (EDX)	%A (WDS)	%A (XPS)
Na	17,39	17,9	16,5	12,33	42,75
Al	13,04	13,0	16,6	13,75	4,38
Si	13,04	12,7	15,4	14,21	4,63
O	52,17	52,2	46,1	55,20	42,76
Cl	3,93	4,2	5,2	4,28	3,15
S	0,39	--	0,1	0,24	2,33

Les analyses EDX et WDS donnent des pourcentages atomiques relativement cohérents avec ceux de la composition idéale sachant que l'oxygène et le sodium sont des éléments difficiles à analyser via ces techniques (migration sous faisceau, effets de charge, références pour les calculs de pourcentages). On a en revanche une analyse XPS donnant des pourcentages en sodium et oxygène complètement aberrants par rapport à une composition idéale. En

rapportant les pourcentages de silicium et d'aluminium à des valeurs proches des 13,04 % attendus, on observe que les pourcentages en soufre et en chlore ne sont également pas cohérents avec une composition idéale d'hackmanite. En associant les excédents de soufre et de chlore avec des résidus de Na_2SO_4 et de NaCl respectivement, il reste néanmoins un excès de sodium et d'oxygène dans des proportions proches de $\text{O}/\text{Na} = \frac{1}{2}$. On peut alors supposer soit la formation de Na_2O en surface soit sous faisceau, soit pendant la synthèse de l'hackmanite. Néanmoins la présence de Na_2O n'a pas été observée sur le diffractogramme DRX de cet échantillon avant l'analyse XPS. Il est donc plus probable que ce sous-produit se soit formé sous faisceau X. En résumé, lors de l'analyse de cet échantillon M023, on analyserait un mélange de composés et sous-produits dont les proportions seraient les suivantes :



Considérant ces résultats, il faudra constamment garder à l'esprit que ce qui apparait sur les spectres XPS n'est pas forcément issu de la sodalite ou de l'hackmanite. Loin de rendre cette étude impossible, l'étude en surface impose des contraintes et de la prudence sur l'interprétation des résultats.

Maintenant que des nuances sont apportées sur les mesures de chimie de surface, intéressons-nous aux comparaisons possibles entre différents spectres. Revenons sur le spectre XPS de cette hackmanite synthétique (M023) présenté sur les Figure 62 et Figure 63. Bien que la taille de sonde soit relativement grande ($300 \times 700 \mu\text{m}$) des inhomogénéités de concentration en soufre ont été mesurées (Figure 64).

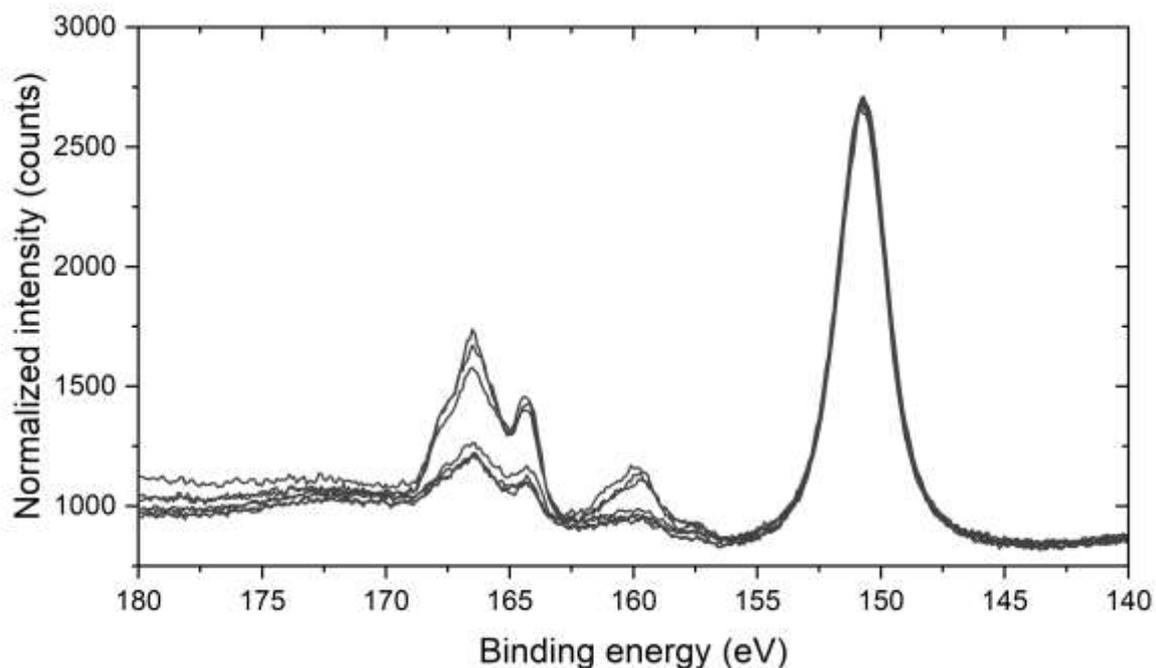


Figure 64 : Spectres XPS de plusieurs zones d'analyses donnant un aperçu de l'inhomogénéité de concentration en soufre à la surface d'un échantillon d'hackmanite synthétique (M023).

Dans la mesure où les contributions des différents degrés d'oxydation du soufre ont l'air de conserver des proportions équivalentes dans tout l'échantillon, cette inhomogénéité n'est pas

un problème pour la décomposition des spectres. Néanmoins, cela est limitant pour pouvoir comparer les spectres entre eux.

Pour chaque spectre des niveaux de cœur S 2p, le signal du niveau de cœur Si 2s est enregistré aussi pour faciliter l'adaptation de la ligne de base. On supposera que le signal du silicium est un indicateur suffisamment fiable pour donner des rapports S/Si comparables entre les différentes mesures XPS. On supposera également que le silicium ne peut être issu que de l'hackmanite ou de la sodalite. Ainsi, pour chaque échantillon présenté dans la suite de cette partie, le rapport S/Si sera donné sur les figures correspondantes. Ce rapport S/Si est idéalement compris entre 0,02 et 0,667 pour l'hackmanite M023 correspondant respectivement aux compositions limites $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_{0.8}\text{S}_{0.1}$ (taux initial de soufre utilisé dans le mélange de précurseurs) et $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S}_2)_2$ (groupements $(\text{S}_2)^-$ en substitution du Cl^-).

IV.3. Décomposition des spectres

Une fois les contributions relatives aux références placées sur le spectre de l'hackmanite synthétique (M023), on obtient la décomposition proposée en Figure 65. Ce spectre étant la somme de 10 spectres accumulés sur des temps très longs (3,2 h par spectre), le signal de soufre a subi quelques évolutions qui seront détaillées dans la suite de cette partie.

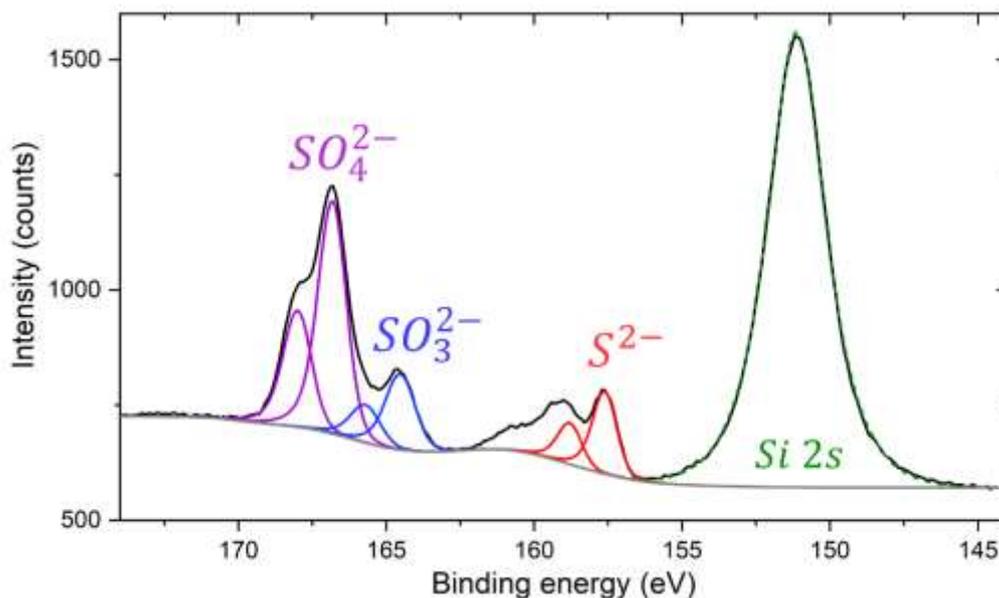


Figure 65 : Spectre XPS d'une hackmanite (M023) avec les contributions extraites depuis les références. Ce spectre est une somme de 10 spectres successifs mesuré sur une seule zone d'analyse.

On observe sur la Figure 65 que le signal du soufre se scinde en deux parties ; d'un côté les espèces de soufre oxydées (SO_4^{2-} et SO_3^{2-}) et les espèces réduites (S^{2-}) de l'autre. Si la partie oxydée semble être expliquée entièrement par les contributions de SO_3^{2-} et SO_4^{2-} , les ions sulfures n'expliquent pas à eux seuls la partie réduite. Une ou plusieurs contributions sont de toute évidence manquantes. Nous partons du principe que l'ajout d'un minimum de

contributions pour expliquer le spectre est le plus souhaitable. Ainsi, une solution avec l'ajout d'une et une seule contribution sera favorisée. Cette hackmanite étant blanche dans son état initial avec un spectre d'absorption ne présentant aucune bande dans le visible, la présence de $(S_3)^-$ peut être écartée. En revanche cette hackmanite présente un spectre de luminescence avec une émission ayant la structure vibronique caractéristique de $(S_2)^-$. Une contribution supplémentaire attribuée à l'ion $(S_2)^-$ est donc ajoutée sur la Figure 66.

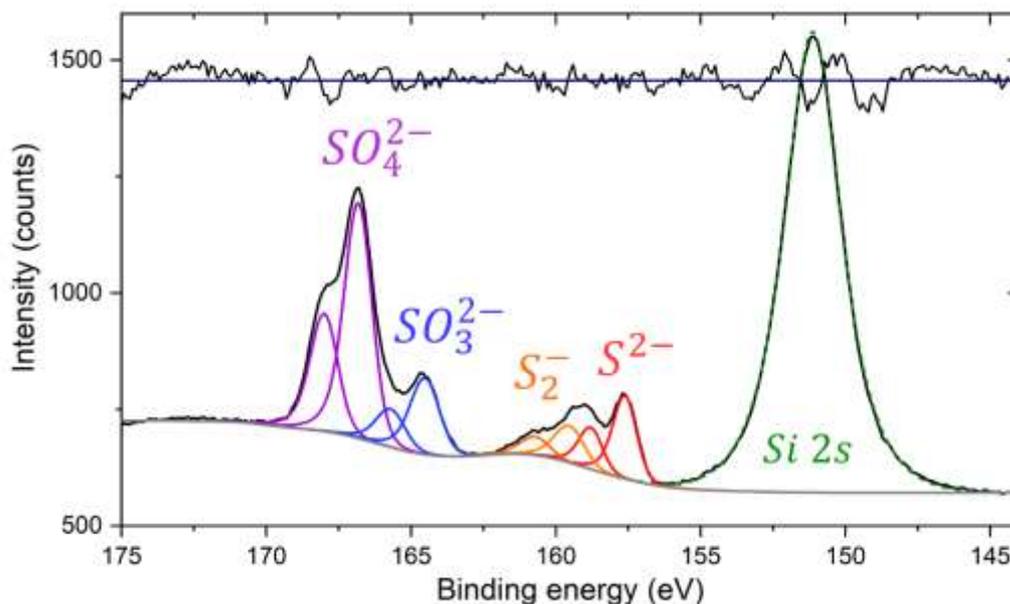


Figure 66 : Décomposition complète du spectre XPS d'une hackmanite synthétique (M023). L'enveloppe du fit n'est pas présentée ici mais le spectre résiduel montre l'accord entre la décomposition proposée et les données expérimentales. (SO_4^{2-} : 166,8 eV, SO_3^{2-} : 164,5 eV, $(S_2)^-$: 159,5 eV, S^{2-} : 157,6 eV).

A ce niveau dans la décomposition du signal XPS de l'hackmanite, trois commentaires sont à formuler. Premièrement, à la vue du spectre résiduel sur la Figure 66, l'ajout d'autres contributions nécessiterait une justification solide puisqu'elles seraient largement minoritaires par rapport à celles déjà présentes. Si elles existent, elles se confondent avec le bruit ou ont déjà été facilement dégradées pendant la mesure même.

Le second commentaire est que cette contribution attribuée à $(S_2)^-$ nécessite une comparaison avec d'autres échantillons de sodalite, pas forcément photochromes, mais au moins présentant une luminescence orange. Sur la base des spectres d'absorption et d'émission, nous avons confirmé la présence des ions $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ dans une sodalite bleue synthétique (M091). Cette synthèse sera donc utilisée comme un composé de référence pour confirmer la position relative du $(S_2)^-$ sur les spectres XPS. La décomposition d'un spectre XPS des niveaux S 2p de cette sodalite synthétique bleue est donnée à la fin de cette partie.

Troisièmement, contrairement à ce qui pouvait être attendu par rapport au modèle soufré $(S_2)_{Cl}^+ + V_{Cl}^0 \rightarrow (S_2)_{Cl}^{\times} + V_{Cl}^{\times}$ (Norrbo et al., 2018), aucune contribution attribuée à $(S_2)^{2-}$ n'est mesurée dans cette hackmanite. Dans ce cas, cette contribution peut, comme annoncé dans le premier commentaire, être trop faible en intensité ou éliminée lors de la mesure par

dégradation. Il se peut également que tous les ions $(S_2)^{2-}$ soient photoionisés en $(S_2)^{\cdot-}$ dans l'état photogénéré que l'on observe sur la Figure 66. Une autre proposition pourrait aussi être envisagée, une proposition qui exclue simplement $(S_2)^{2-}$ de la réaction photochrome au profit d'une autre espèce soufrée.

Maintenant que les espèces de soufre dans l'hackmanite ont été déterminées, au moins en surface et dans un état « stationnaire », il semblait opportun de s'intéresser aux évolutions des spectres.

IV.4. Dégradation pendant l'analyse

Comme beaucoup de matériaux organiques ou inorganiques, l'hackmanite est sujette à la dégradation lors de mesures XPS. Cela ne rend pas l'analyse du photochromisme impossible mais la dégradation est néanmoins un facteur très important à prendre en compte. Elle est d'autant plus importante que la dégradation pourrait se superposer voire se confondre avec les modifications dues au photochromisme sur des spectres successifs. On considèrera comme dégradation, toutes les réactions chimiques induites par le rayonnement X et/ou par les conditions opératoires.

Une succession de 5 spectres a donc été enregistrée dans des conditions standards. Ces spectres bruts sont présentés sur la Figure 67. Un effet de charge est repéré par un décalage progressif des signaux vers les hautes énergies de liaison. Outre cet effet de charge, ce sont les variations d'intensités des contributions qui nous intéressent ici.

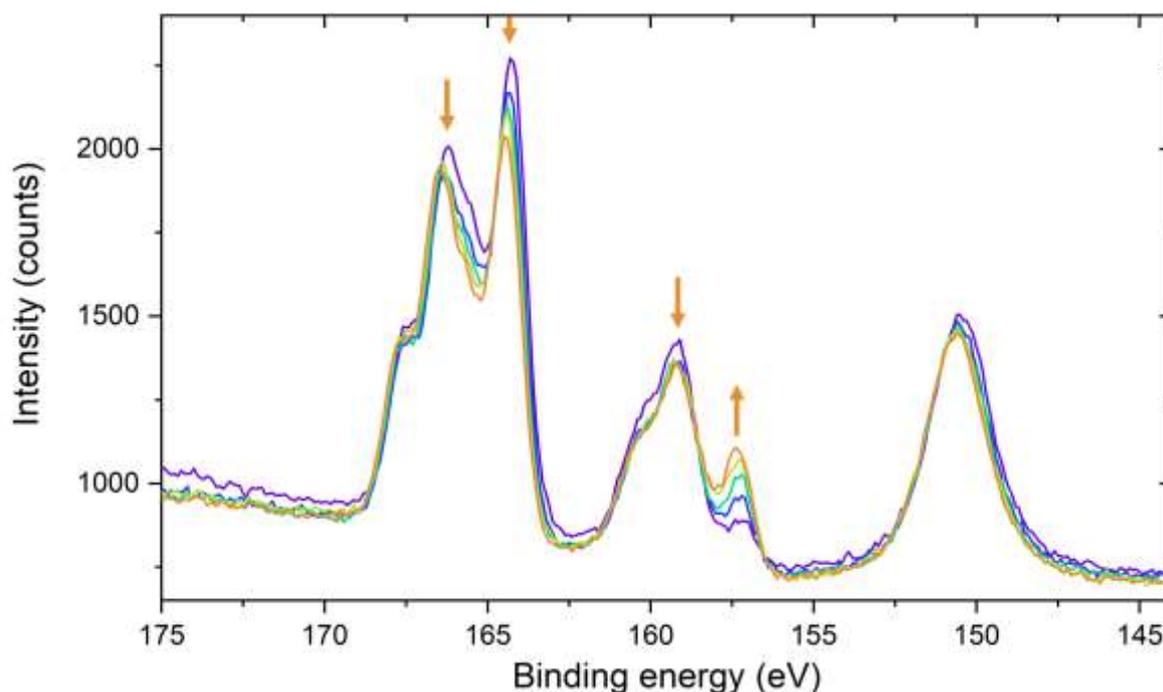
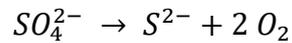


Figure 67 : Dégradation typique d'une hackmanite (M023) pendant une série de mesures XPS standard. Une réduction progressive faisant augmenter la proportion en S^{2-} est observée tandis que toutes les autres contributions ont tendance à diminuer.

Les intensités des ions SO_4^{2-} , SO_3^{2-} et $(S_2)^-$ diminuent tandis que celle de S^{2-} augmente significativement. Un phénomène de réduction se met donc en place lors de l'analyse. Cette réduction peut être entraînée par la neutralisation qui projette des électrons de faible énergie cinétique sur la surface exposée aux rayons-X. Concernant la réduction des groupements sulfates et sulfites, cette réduction peut aussi venir d'une perte de dioxygène du type :



La diminution de la quantité d'ions $(S_2)^-$, bien que faible au regard des autres, est plus difficile à expliquer dans la mesure où sa dégradation suppose éventuellement une rupture de la liaison S-S et une migration de l'un des deux atomes de soufre vers une autre cage. Ces spéculations ne trouveront pas de justification dans la suite de ce document mais cette dégradation a le mérite d'être bel et bien observée. Elle sera donc prise en compte pour d'éventuelles variations de la contribution de $(S_2)^-$. Il est important de noter ici qu'une fois ces acquisitions terminées, la zone d'analyse n'est plus photochrome et reste donc blanche de façon permanente même sous illumination UV. La dégradation a donc soit endommagé les centres donneurs d'électrons soit entraîné la recombinaison des lacunes de chlore.

Au cours des analyses XPS qui ont été menées, certaines ont été faites sous illumination laser. Les résultats liés à cette illumination et en rapport avec le photochromisme sont développés plus loin mais la dégradation sous illumination laser est un paramètre qui mérite un commentaire plus approfondi. La même hackmanite synthétique (M023) a donc été placée dans des conditions d'analyses similaires à celle décrites plus haut comme « standard » mais avec une illumination laser (532 nm). Une succession de 20 spectres dans ces conditions est représentée sur la Figure 68.

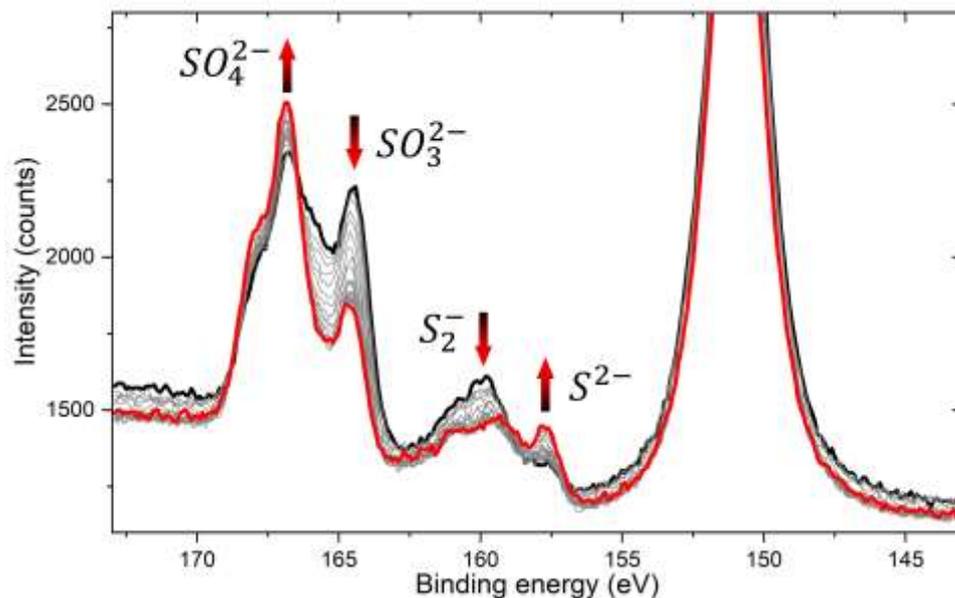


Figure 68 : Evolution du niveau S 2p sur le spectre XPS d'une hackmanite (M023) sous illumination laser continue (532 nm). Le spectre noir est le 1^{er} spectre enregistré et le rouge le dernier (20^{ème}). Le rapport S/Si est ici de 0,31.

On note ici deux différences par rapport à la dégradation observée dans des conditions standards. D'abord, au lieu de diminuer, la contribution des ions sulfates augmente. Ensuite, la contribution du sulfite diminue de manière beaucoup plus rapide dans ces conditions, sous illumination laser. On observe donc un phénomène de dégradation où l'on aurait en même temps l'augmentation de la contribution de S^{2-} , donc une réduction, et l'augmentation de la contribution de SO_4^{2-} , donc une oxydation. Pour développer plus avant cette discussion, les spectres ont été décomposés avec les quatre contributions de SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $(S_2)^-$ et S^{2-} . Les aires des composantes sont intégrées et leur pourcentage relatif extrait pour chaque spectre. L'évolution de ces pourcentages est représentée sur la Figure 69.

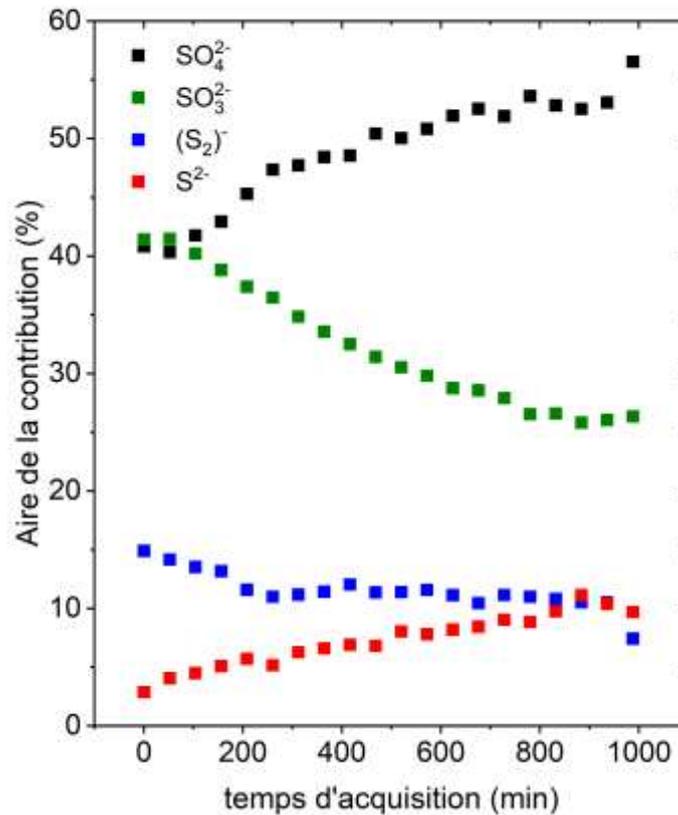
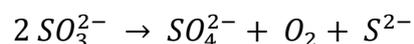


Figure 69 : Evolution relative des contributions des espèces de soufre du niveau S 2p dans une hackmanite (M023) sous illumination laser pendant une mesure XPS, donc aussi sous faisceau X. Le temps d'acquisition correspond ici au temps d'exposition aux rayons X.

Face à cette évolution des contributions des différents ions soufrés, on peut supposer que le phénomène de réduction serait entraîné par le même processus que dans des conditions d'analyses standards, à savoir l'effet de la neutralisation. Le phénomène d'oxydation conduit quant à lui à supposer un effet dû directement à l'illumination laser qui pourrait entraîner un échauffement localisé de la surface du matériau. La diminution plus rapide du pourcentage de sulfites laisse penser que ces derniers auraient une réactivité exacerbée. On peut donc supposer, dans ce cas, une réaction du type :



Dans cette réaction, on suppose que deux ions SO_3^{2-} dans des cages adjacentes réagissent entre eux pour donner un ion sulfate, un ion sulfure et une molécule de dioxygène qui serait probablement dégazée. On note également dans ces conditions incluant l'illumination laser que la zone d'analyse n'est plus photochrome suite à ces mesures successives et reste blanche de façon permanente.

Pour résumer, il est clair que la dégradation de notre matériau pendant une mesure XPS doit être continuellement suspectée en cas d'évolution des spectres. Ainsi, connaître ces effets de dégradation pourrait permettre de les dissocier des effets du photochromisme. Sinon, pour contrer l'effet de la dégradation, seule la température peut être utilisée. Contrebalancer l'échauffement dû au laser par une mesure réalisée à froid (proche de la température de l'azote liquide) pourrait s'avérer d'une grande aide sachant que la réaction photochrome a lieu même à basse température. Cette solution sera développée plus avant dans la suite de cette partie.

IV.5. Méthodes pour maintenir l'état stable pendant une analyse XPS

IV.5.1. Chauffage

Maintenant que la décomposition du niveau S 2p est proposée et que les effets de dégradation ont été discutés, venons-en au but même de cette décomposition et à son application pour l'hackmanite et son photochromisme. Jusqu'à présent les spectres XPS d'hackmanite qui ont été présentés ne sont représentatifs que de l'état photogénéré sous faisceau X sur les deux états du photochromisme. Lors d'une mesure où aucune condition particulière n'est appliquée, le faisceau de rayons-X entraîne inévitablement la coloration de l'hackmanite. Pour tenter d'enregistrer les deux états séparément et analyser la différence, il faut un moyen de maintenir l'échantillon dans son état initial, stable, blanc sous faisceau X.

La première stratégie utilisée (car la plus simple à mettre en place) a été de profiter de l'effet de la température. En chauffant l'échantillon durant la mesure, aussitôt dans le niveau piège suite à l'exposition aux rayons-X, les électrons reviendraient dans leur état initial grâce à l'énergie thermique apportée. Cette solution fonctionne sur les échantillons naturels qui, chauffés aux alentours de 400°C, ne peuvent être visuellement colorés sous illumination UV.

Un échantillon d'hackmanite synthétique (M023) a été pressé en pastille puis placé sur un plot XPS. Une fois dans l'appareil, sous vide, un premier spectre a été enregistré (Figure 70). Comme pour les spectres déjà présentés précédemment de cette hackmanite (M023), le spectre présente ici aussi les quatre contributions de SO_4 , SO_3 , $(\text{S}_2)^-$ et S^{2-} dans des proportions

légèrement différentes. Cela conforte les analyses sur l'inhomogénéité de l'échantillon discutée précédemment, sans répercussion sur la suite du propos tenu ici. La température a ensuite été augmentée jusqu'à ce que la coloration due au premier spectre disparaisse et que l'aspect de la pastille reste blanc même sous faisceau. Un second spectre a été enregistré pendant le chauffage, il est en tous points similaire au spectre présenté sur la Figure 70 (en rouge), enregistré une fois l'échantillon revenu à température ambiante.

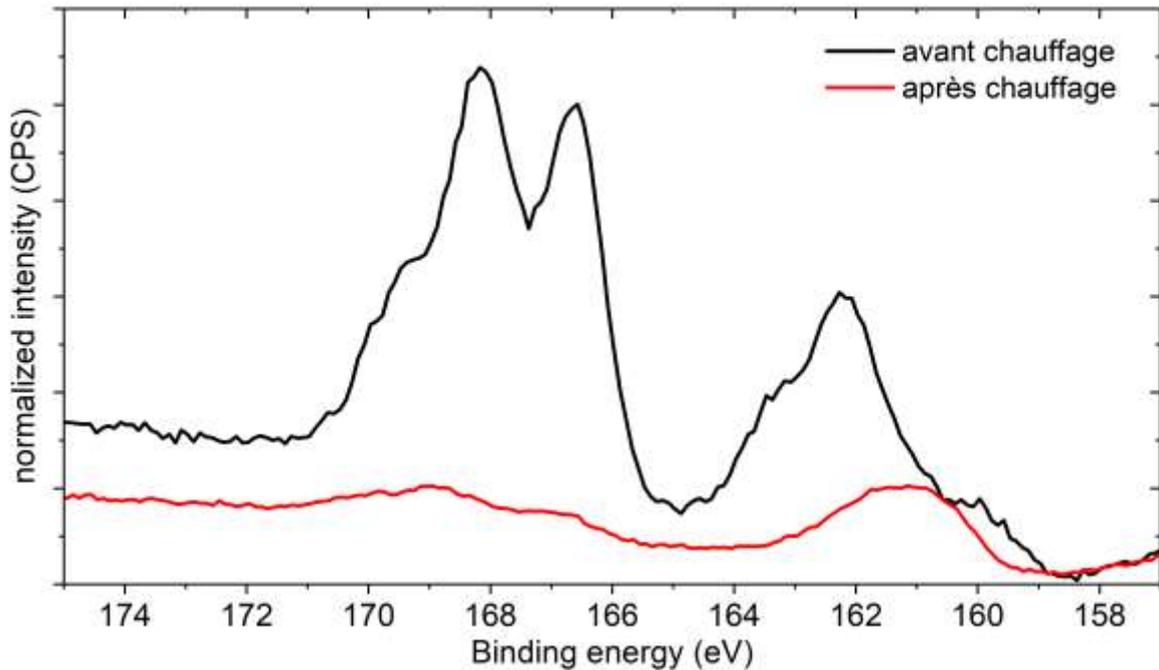


Figure 70 : Spectres XPS du niveau S 2p dans une hackmanite synthétique (M023) avant et après chauffage à ~400°C.

La différence entre les deux spectres avant/après chauffage montre non pas l'origine du photochromisme mais une perte du signal du soufre. Dans ces conditions de vide poussé et de chauffage, le soufre sort de la structure sodalite. Cette conclusion marque l'impossibilité d'utiliser une désexcitation thermique pour mesurer l'état initial, blanc de l'hackmanite.

IV.5.2. Illumination laser

Une seconde solution pour maintenir une hackmanite dans son état blanc sous faisceau X doit donc être employée. Cette seconde solution est l'illumination laser.

Pour pouvoir comparer des spectres XPS d'une hackmanite dans son état blanc et coloré, il est préférable d'analyser un même échantillon. Pour enregistrer un signal de soufre exploitable, la ou les zone(s) d'analyse va(vont) être amenée(s) à subir une longue exposition aux UV. L'échantillon sera donc sujet à la dégradation naturelle sous faisceau et à la dégradation induite par le faisceau laser. C'est pour limiter ces effets que des mesures à basse température ont été menées. Le reste des spectres présentés dans la suite de cette partie sont donc

enregistrés à basse température. Néanmoins, le refroidissement n'annule pas complètement l'évolution des degrés d'oxydation du soufre. Plusieurs stratégies sont alors envisagées pour obtenir les spectres comparables des deux états blanc et pourpre de l'hackmanite. Ces stratégies sont présentées graphiquement sur la Figure 71.

Pour suivre correctement l'évolution des degrés d'oxydation du soufre, il est préférable de faire l'acquisition de spectres de courte durée (20-30 minutes). Il est alors nécessaire de compenser le faible rapport signal sur bruit par l'acquisition d'un plus grand nombre de spectres qui pourront être sommés.

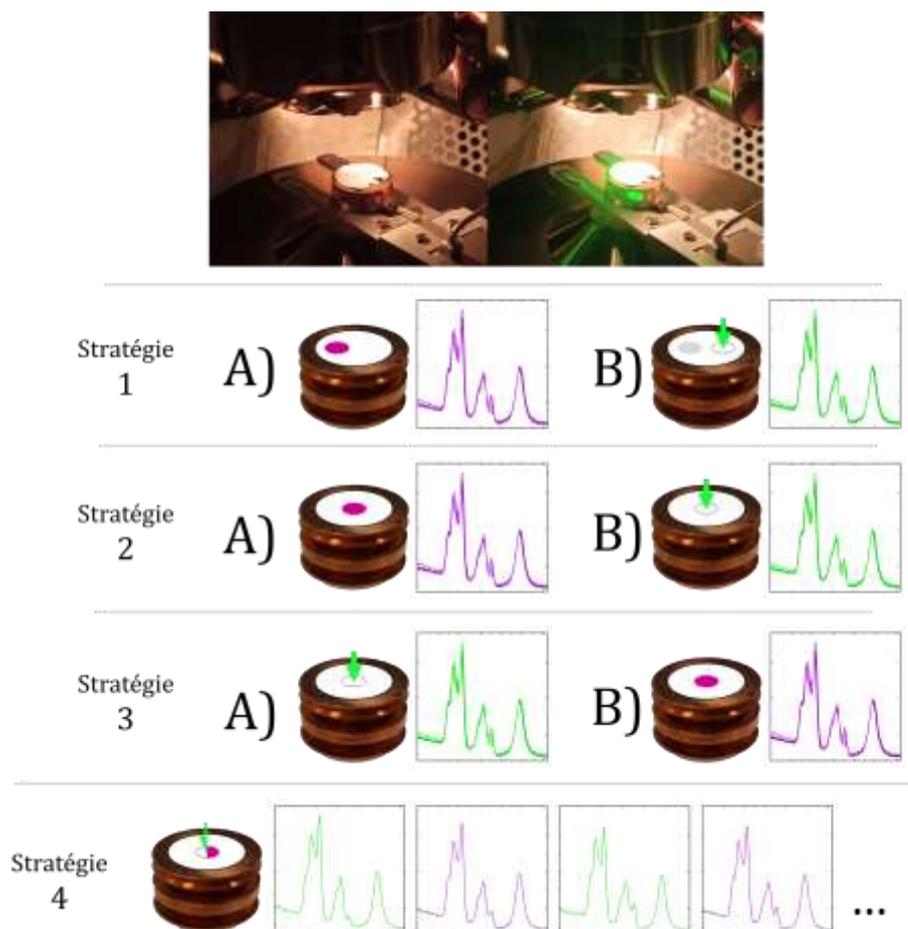


Figure 71 : Les photos illustrent un échantillon sous forme de pastille sur un plot pendant une mesure XPS sans ou avec illumination laser. Les stratégies d'acquisition pour enregistrer les états stable et excité de l'hackmanite sont schématisées en prenant une pastille d'échantillon sur un plot d'analyse XPS. Les ellipses sur les pastilles représentent les zones d'analyses quand l'échantillon est dans son état excité (ellipse pourpre) ou dans son état stable sous laser (ellipse blanche avec flèche verte). Les encadrés associés à chaque plot suggèrent l'acquisition d'un grand nombre de spectres à chaque étape (A ou B) sauf pour la stratégie 4 où un seul spectre est enregistré à chaque changement d'état de l'échantillon.

La stratégie 1 présente un avantage certain : utiliser deux zones distinctes assure une analyse de l'échantillon initialement non dégradé. Néanmoins cette stratégie doit prendre en compte les effets d'inhomogénéité dans les échantillons et suppose que les degrés

d'oxydations sont uniformément répartis sur toute la surface analysable de l'échantillon. La contrainte la plus importante dans cette stratégie est que le phénomène de dégradation sera différent lors de l'illumination laser. Si elle existe, la différence observée entre les deux spectres (des états blanc et pourpre) pourra donc provenir de la réaction photochrome mais aussi de la différence de dégradation entre mesures sous faisceau X uniquement et mesures combinant (même pour des mesures à basse température).

Les stratégies 2 et 3 sont similaires et seront discutées dans le même paragraphe. Ces deux stratégies utilisent une seule zone d'analyse permettant de s'affranchir de l'inhomogénéité de l'échantillon. Pourtant, ici aussi, les effets de dégradation sont limitants pour conclure sur une différence entre les états pourpre et blanc. Un premier type de dégradation est susceptible d'intervenir dans les premiers spectres et de changer drastiquement avec les conditions de mesure.

La stratégie 4 présente une alternance entre illumination laser (état blanc) et conditions normales (état pourpre) dans l'acquisition successive des spectres. Les deux phénomènes de dégradations interviennent successivement. Dans ce cas, la sommation des spectres dans l'état blanc donnerait un spectre où les deux effets de dégradation serait pris en compte. Son équivalent pour la sommation des spectres dans l'état pourpre suivrait le même raisonnement. La comparaison de ses deux spectres sommés ne montrerait donc aucune différence liée à la dégradation. Cette stratégie semble donc être un bon compromis pour se passer ou, au moins, minimiser les effets de la dégradation dans le spectre différence entre état blanc et état pourpre.

Des mesures à basse température suivant la stratégie expérimentale 4 (Figure 71) ont été menées sur une hackmanite synthétique (M023). La superposition des spectres enregistrés avec ou sans illumination laser sont présentés sur la Figure 72. La mesure à basse température implique que la zone d'analyse reste fixe du début à la fin de la mesure. Pour ne pas initier le phénomène de dégradation, aucune mesure préalable n'a été acquise pour assurer une quantité suffisante de soufre dans la zone choisie. Pour ces mesures, l'inhomogénéité de l'échantillon n'a permis l'acquisition que de spectres présentant un faible signal de soufre.

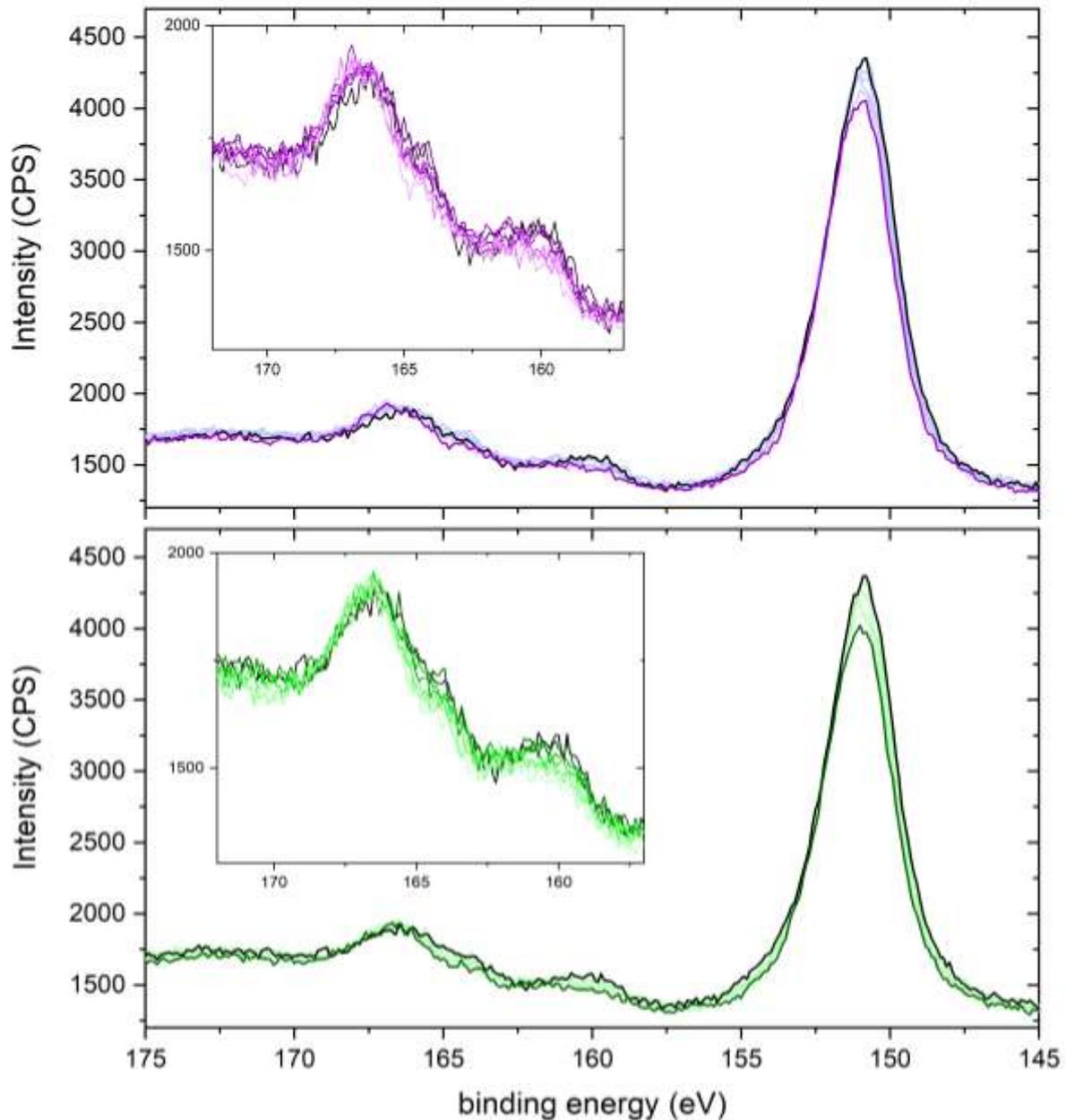


Figure 72 : Acquisition successive de spectres XPS d'une hackmanite synthétique (M023) à basse température et sans illumination laser (état pourpre ; tracés violets) ou avec illumination laser (état blanc ; tracés verts).

Que ce soit sur les spectres sans illumination ou avec illumination laser, et malgré la basse température, les degrés d'oxydations du soufre évoluent au cours des acquisitions successives. Pourtant ce phénomène de dégradation suit une évolution équivalente entre les deux conditions de mesure (avec ou sans laser). C'est sur ce point que la stratégie expérimentale utilisée trouve son avantage. En sommant respectivement les spectres acquis avec ou sans illumination laser, la comparaison des spectres sommés doit faire disparaître virtuellement l'évolution dû à la dégradation pour ne laisser apparaître que l'effet du photochromisme. Ces spectres sommés sont présentés sur la Figure 73.

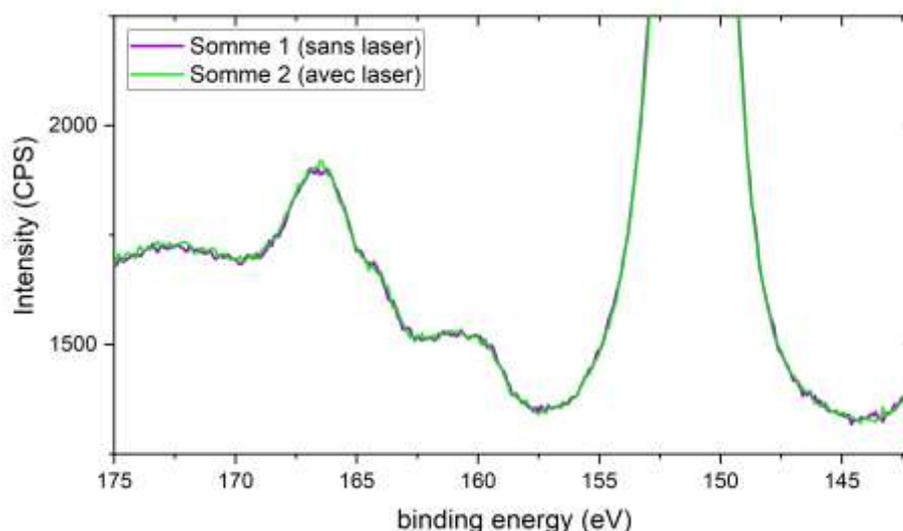


Figure 73 : Comparaison entre la somme (1) des spectres sous illumination laser (état blanc) et la somme (2) des spectres dans des conditions normales de simple irradiation X (état pourpre).

La comparaison des spectres sommés avec et sans illumination laser ne laisse apparaître aucune différence notable. Cette constatation mène à deux commentaires :

D'abord, la stratégie expérimentale faisant intervenir une alternance entre illumination laser et conditions normales semble porter ses fruits. Bien que les dégradations entre ces deux conditions soient différentes, leurs disparités n'apparaissent pas sur la Figure 73.

Le second commentaire est plus sujet à controverse. Si aucune différence n'est visible, qu'en est-il de la relation entre photochromisme et soufre ? Comment interpréter le fait qu'aucune différence entre l'état coloré et l'état blanc ne soit visible sur ces spectres XPS ? Ce pourrait-il que la différence entre les deux états soit tellement faible et subtile que l'XPS ne puisse pas faire la différence ? Ce pourrait-il que l'XPS n'ait pas une limite de détection suffisamment basse pour voir un éventuel changement de degré d'oxydation du soufre dans la réaction photochrome ? Pour répondre à ses questions, seule la concentration en soufre dans l'échantillon pourrait être augmentée pour maximiser son signal et tenter d'extraire une différence aussi minime soit-elle entre les deux états.

Un autre échantillon préparé avec une teneur en soufre bien plus grande (M111) devait subir une analyse similaire. Malheureusement une panne prolongée sur l'appareil n'a pas permis de faire l'acquisition de ces mesures avant le rendu de ce manuscrit.

IV.6. Analyses XPS de sodalites soufrées

Deux autres matériaux non photochromes sont présentés dans cette partie. Le premier est une sodalite bleue synthétique qui a été utilisée comme référence pour caractériser les espèces $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ dans la sodalite. Le second est la sodalite synthétique présentant une luminescence rouge.

IV.5.1. Spectre XPS d'une sodalite synthétique bleue

Une étude publiée en 2018 (Cato et al. 2018) s'est attaché à décomposer les niveaux du soufre sur les spectres XPS de pigments bleus et verts (structure sodalite). Néanmoins, les décompositions proposées ne permettent pas de définir avec précision la position relative en énergie des différentes espèces de soufre. Les auteurs de ces décompositions utilisent alternativement 4 ou 5 contributions pour expliquer leurs spectres, sans justification.

Les échantillons de sodalite bleue synthétisés lors de ce travail ont permis d'obtenir des spectres XPS clarifiant la position en énergie des contributions de $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ dans une structure sodalite. Le spectre XPS d'une de ces sodalites bleues synthétiques (M091) est présenté sur la Figure 74. Par comparaison avec la décomposition précédente du niveau S 2p sur le spectre XPS de l'hackmanite, moins de contributions sont présentes. La ligne de base est également adaptée de la sodalite sans soufre et les formes de raies sont adaptées des références connues. Pour ce spectre de sodalite bleue, trois contributions sont suffisantes. En accord avec la référence Na_2SO_4 , la première contribution correspond au sulfate. Sa présence est imputée à une potentielle ré-oxydation du soufre en surface.

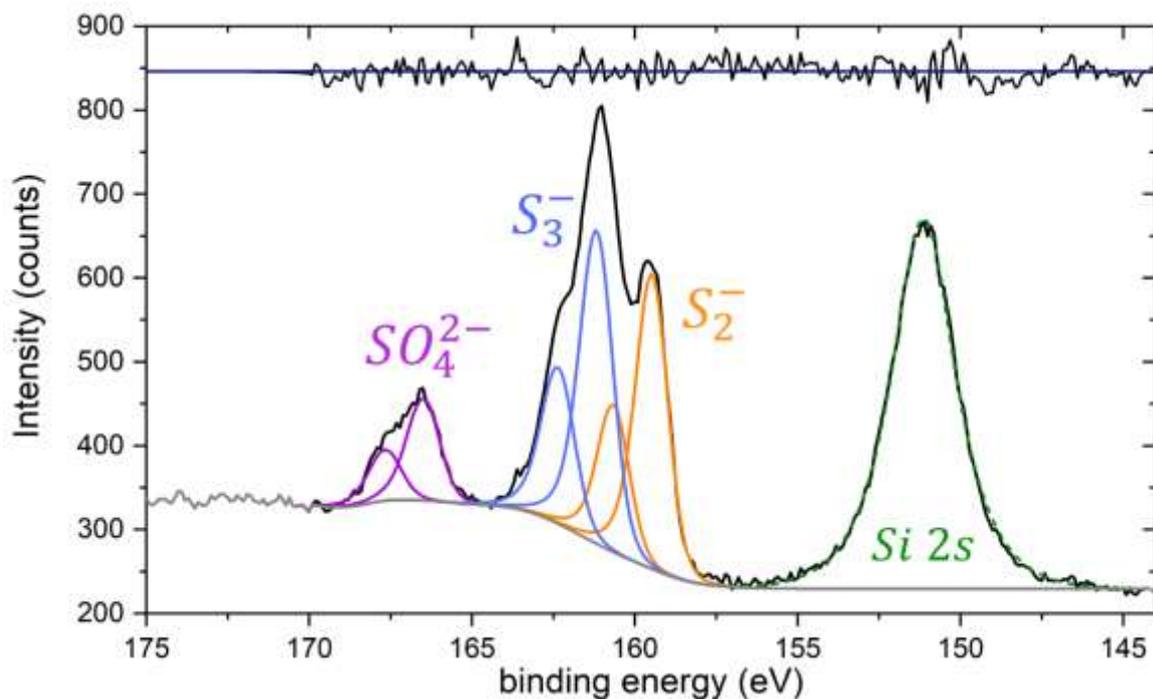


Figure 74 : Spectre XPS d'une sodalite synthétique bleue (M091) préparée sans chlore. La position des compositions est la suivante : SO_4^{2-} : 166,4 eV, $(S_3)^-$: 161,1 eV, $(S_2)^-$: 159,4 eV.

En accord avec les spectres d'absorption et de luminescence de cette sodalite bleue, les deux ions $(S_3)^-$ et $(S_2)^-$ sont présents. Une contribution pour chaque ion est ajoutée au fit. La contribution attribuée à $(S_2)^-$, non contrainte pour son placement en énergie, se place à 159,4 eV. Cela corrobore et appuie donc le placement de la contribution du même ion dans le spectre de l'hackmanite M023 à 159,5 eV.

Pour la contribution de l'ion $(S_3)^-$, sa position en énergie est cohérente avec le degré d'oxydation formel du soufre de $-1/3$. Néanmoins cette contribution mérite un plus long commentaire. Une étude publiée en 1999 (Smart et al. 1999) introduit l'idée que pour un polysulfure du type $(S_n)^{2-}$ le spectre XPS du niveau S 2p présenterait deux contributions, l'une pour les atomes dans la chaîne et l'autre pour les atomes de soufre aux extrémités (Figure 75).

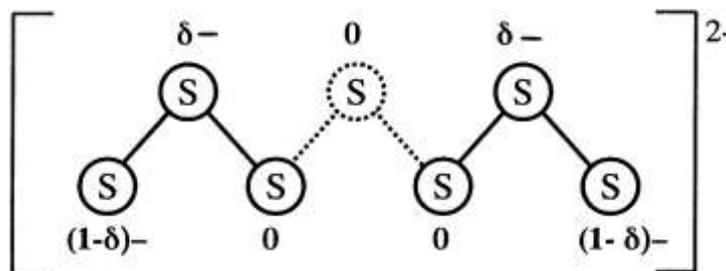


Figure 75 : Représentation schématique d'un polysulfure $(S_n)^{2-}$ (extrait de Smart et al. 1999).

L'ion $(S_3)^-$ n'est pas un polysulfure comme peut l'être celui représenté sur la Figure 75, néanmoins la question d'un possible dédoublement de sa contribution se pose si sa symétrie est C_{2v} . Dans un modèle où l'électron célibataire serait délocalisé sur les trois atomes de soufre de façon homogène, ces trois atomes auraient effectivement tous une charge formelle de $-1/3$. Mais dans un modèle où une polarisation serait induite justement par la délocalisation de l'électron célibataire, les deux sulfures aux extrémités pourraient ne pas partager la même charge formelle que l'atome central. Dans ce cas, cela se traduirait sur le spectre XPS soit par un élargissement de la largeur à mi-hauteur de la contribution, soit par un dédoublement de la contribution si la résolution est suffisante. Dans notre exemple expérimental de sodalite bleue, une seule contribution semble expliquer le signal induit par $(S_3)^-$ et avec une largeur à mi-hauteur comparable aux autres contributions. L'ion $(S_3)^-$ aurait donc une charge délocalisée sur les trois atomes de soufre.

IV.5.2. Investigations XPS d'une sodalite présentant une luminescence rouge

Au regard des analyses menées sur la luminescence rouge dans une sodalite synthétique (M093), le soufre a été considéré comme un potentiel centre émetteur à l'instar de $(S_2)^-$. Le spectre XPS des niveaux 2p du soufre est présenté sur la Figure 76.

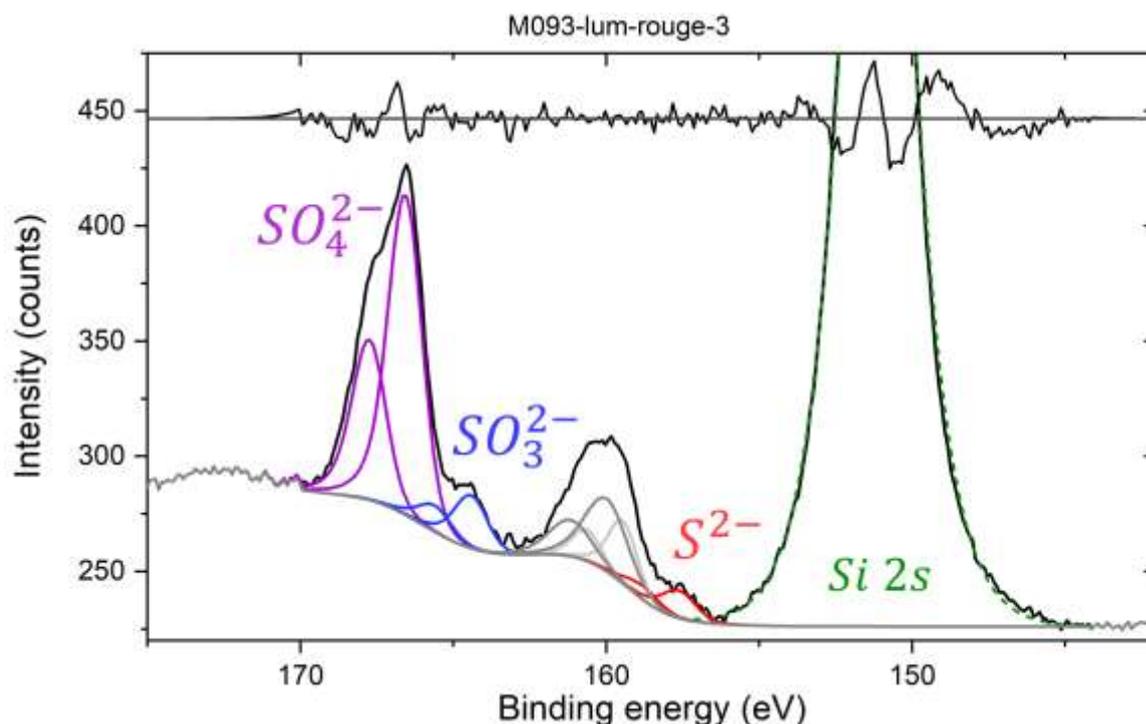


Figure 76 : Spectre XPS d'une sodalite synthétique (M093) présentant une luminescence rouge intense. La décomposition du signal des espèces de soufre réduites présente une difficulté pour l'interprétation d'un lien avec la luminescence rouge.

L'analyse DRX de l'échantillon synthétique M093 aurait pu abonder dans le sens d'un ion $(S_2)^{2-}$ ou $(S_3)^{2-}$ comme proposé grâce au spectre d'excitation. Néanmoins, la présence majoritaire d'ions sulfates dans la structure gouverne le paramètre de maille et les résidus électroniques détectés lors de l'affinement ne permettent pas de définir quelle(s) autre(s) espèce(s) sont présents. Le spectre XPS indique sans ambiguïté la présence d'ions sulfites et d'ions sulfure. Le signal qui se dessine entre les pics des sulfites et des sulfures (autour de 161 eV) n'apporte malheureusement que peu d'éléments supplémentaires. La superposition des contributions rend la décomposition impossible car plusieurs solutions à deux, trois (ou plus) contributions donnent toutes un spectre résiduel comparable.

Progrès en XPS pour l'analyse de soufre dans la sodalite et l'hackmanite

Les différentes positions en énergie des contributions liées au niveau S 2p mesurées dans les échantillons M023, M091, M093 et les références sont listées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Position en énergie des ions soufrés présents dans les cages de sodalites et d'hackmanites (calibration sur le niveau Si 2s à 151,13 eV)

Matériau	Contribution	Forme de raie LF(x;y;z;n)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Ion soufrée
Na ₂ SO ₄	1	LF(0,935;1,38;28,7;289)	166,8	1,1	SO ₄ ²⁻
Na ₂ SO ₃	1	LF(0,935;1,38;28,7;289)	164,6	1,0	SO ₃ ²⁻
Na ₂ S	1	LF(0,935;1,38;28,7;289)	157,6	1,0	S ²⁻
Hackmanite (M023)	1	LF(0,935;1,38;28,7;289)	166,8	1,1	SO ₄ ²⁻
	2	LF(0,935;1,38;28,7;289)	164,5	1,2	SO ₃ ²⁻
	3	LF(0,935;1,38;28,7;289)	159,5	1,2	(S ₂) ⁻
	4	LF(0,935;1,38;28,7;289)	157,6	1,0	S ²⁻
Sodalite bleue (M091)	1	LF(0,935;1,38;28,7;289)	166,4	1,2	SO ₄ ²⁻
	2	LF(0,935;1,38;28,7;289)	161,1	1,2	(S ₃) ⁻
	3	LF(0,935;1,38;28,7;289)	159,4	1,2	(S ₂) ⁻
Sodalite à luminescence rouge (M093)	1	LF(0,935;1,38;28,7;289)	166,5	1,2	SO ₄ ²⁻
	2	LF(0,935;1,38;28,7;289)	164,4	1,1	SO ₃ ²⁻
	3	LF(0,935;1,38;28,7;289)	159,9	1,1	?
	4	LF(0,935;1,38;28,7;289)	159,4	1,2	?
	5	LF(0,935;1,38;28,7;289)	157,6	1,3	S ²⁻

Il est intéressant de constater que les positions des contributions du soufre suivent une évolution quasi-linéaire en fonction de la charge formelle du soufre considérée, excepté pour l'ion (S₃)⁻ qui s'en éloigne un peu. Cette relation est présentée sur la Figure 77. Il y est reporté toutes les énergies de liaison des espèces soufrées déterminées dans cette partie du manuscrit.

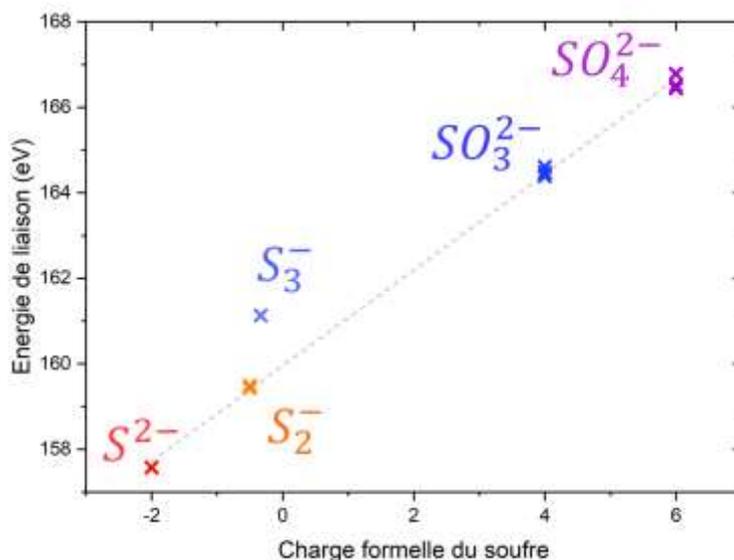


Figure 77 : Energies de liaison des espèces de soufre dans un environnement d'atomes de sodium (Na₂SO₄, Na₂SO₃, Na₂S, sodalites, hackmanite) en fonction de la charge formelle du soufre. La droite en gris clair ne fait que souligner l'évolution quasi-linéaire de l'énergie de liaison.

Bien que tout à fait empirique, cette relation particulière peut aider à définir grossièrement le degré d'oxydation de l'espèce de soufre observée dans une sodalite. Pour gagner en précision, ces énergies de liaisons pourraient être mises en relation avec l'énergie des électrons Auger qui n'a pas été mesuré dans ce travail.

Pour conclure sur l'ensemble de ces analyses XPS, il apparaît que cette technique est adaptée pour l'analyse du soufre dans la sodalite et l'hackmanite, mais avec de multiples contraintes. Par rapport à ce qui a pu être publié (Cato et al., 2018; Norrbo et al., 2018), les positions en énergie des contributions des différentes espèces de soufre sont maintenant connues avec une bien meilleure précision sur la position et la forme. Si les ions $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ ont bien été mis en évidence grâce à ces mesures, il n'existe toujours aucune preuve expérimentale que $(S_2)^{2-}$ soit présent dans la structure de l'hackmanite. Cela remet en question le mécanisme actuellement proposé pour expliquer le photochromisme. Néanmoins, il se pourrait que des analyses XPS sur un échantillon avec une concentration plus forte en soufre montre une différence entre spectres avec et sans illumination laser. Des mesures seront conduites pour tenter de valider cette hypothèse.

V. Analyses XANES et EXAFS du soufre

V.1. Références et décomposition

Après s'être intéressé aux niveaux électroniques remplis via des analyses XPS, intéressons-nous maintenant aux niveaux vides. La spectroscopie d'absorption de rayons-X offre la possibilité de compléter notre vision des réactions dans l'hackmanite. En plus de l'absorption au seuil du soufre (XANES), l'EXAFS pourrait apporter quelques éléments sur l'environnement direct des atomes de soufre, utile notamment pour caractériser de possibles oligomères de soufre $(S_n)^x$. Enfin, par rapport à l'XPS qui n'analyse qu'une dizaine de nanomètres (typiquement 5 à 10 nm) d'épaisseur à la surface de l'échantillon, l'absorption de rayons-X permet d'analyser un volume d'échantillon beaucoup plus conséquent (typiquement $3\mu\text{m}$ d'épaisseur).

Pour ces analyses expérimentales, des spectres de composés de référence ont été enregistrés au seuil du soufre. Ces spectres sont présentés sur la Figure 78. Par rapport à l'XPS, l'environnement proche des atomes de soufre influence uniquement la forme (et non la position) du seuil dans une mesure d'absorption X (XANES). Une information structurale précise est contenue dans la partie EXAFS. En plus des références Na_2SO_4 , Na_2SO_3 et Na_2S , quatre autres composés de référence ont donc été considérés (thiosulfate, soufre natif, FeS_2 et TiS_2).

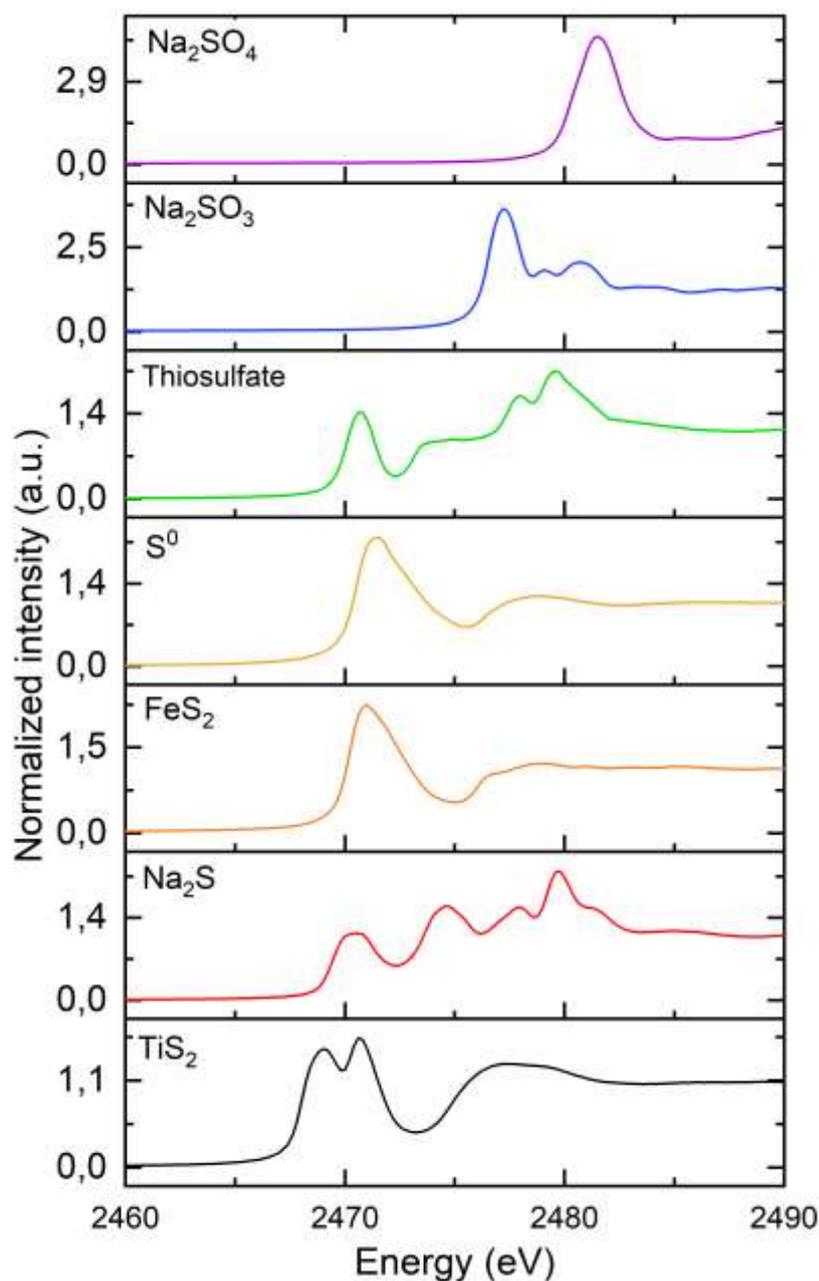


Figure 78 : Spectres XANES au seuil du soufre des composés de référence utiles à cette étude.

Dans cette partie, on considèrera le seuil du soufre comme le maximum le plus bas en énergie observé sur la dérivée première du signal. Pour les sept composés de référence, le seuil varie donc entre 2480 eV (Na_2SO_4) et 2467 eV (TiS_2).

Pour faciliter les comparaisons avec les résultats obtenus en XPS, le même échantillon d'hackmanite synthétique M023 a été analysé. Son spectre XANES est présenté en Figure 79 avec quatre composés de référence sur les 7 analysés pour faciliter la lecture de la figure.

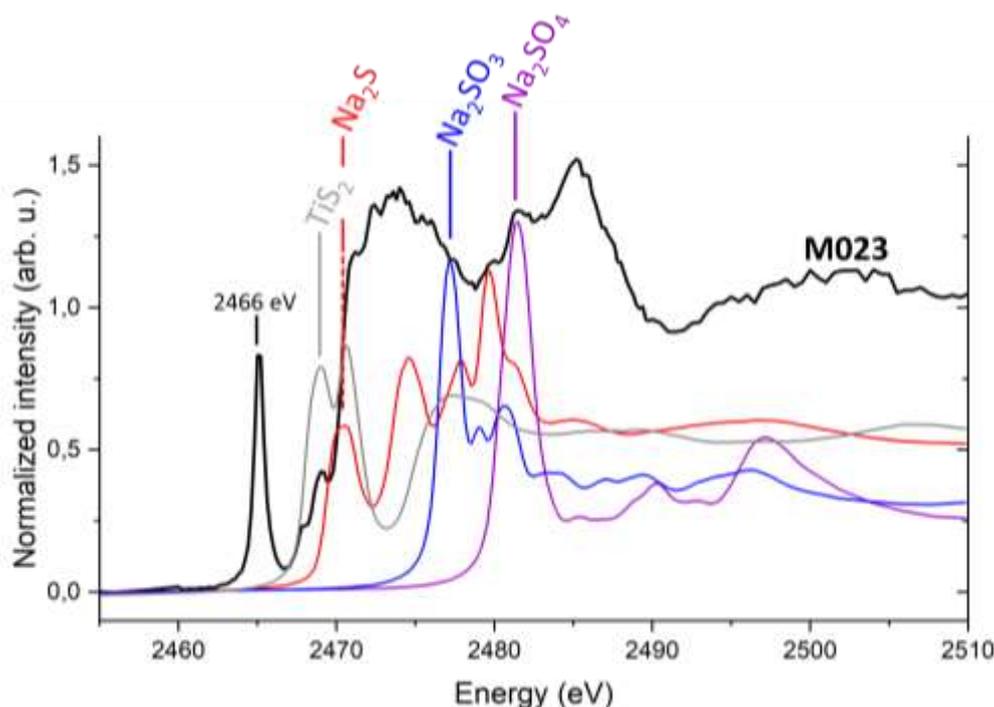


Figure 79 : Comparaison du spectre XANES de l'hackmanite synthétique M023 avec quatre composés de référence (TiS_2 , Na_2S , Na_2SO_3 et Na_2SO_4).

On note sur le spectre de l'hackmanite synthétique M023 la présence de plusieurs maxima que l'on peut associer à la présence de groupements sulfites, sulfates et de sulfures. Néanmoins un pré-pic déjà observé dans des hackmanites (Goettlicher et al., 2013) apparaît avec un maximum apparent à 2466 eV. Ce pré-pic a un maximum inférieur au seuil du composé de TiS_2 . Ce dernier contient pourtant le soufre dans son état d'oxydation S^{2-} le plus réduit parmi les composés de référence étudiés ici. Le pré-pic observé dans l'hackmanite serait donc lié une transition électronique d'une espèce de soufre plus réduite encore que S^{2-} , ou plus probablement à une espèce moléculaire inusuelle. Jusqu'ici, aucune attribution formelle de ce pré-pic n'a été établie expérimentalement. Néanmoins, très récemment, il a été proposé que ce pré-pic soit attribué à une transition $1s \rightarrow \pi^*$ sur la base de simulations théoriques avec le cluster $[\text{Na}_4\text{S}_2]^{3+}$, soit à l'espèce $(\text{S}_2)^-$ (Vuori et al., 2021).

V.2. Dégradation sous faisceau synchrotron

De la même façon que lors d'une analyse XPS, l'échantillon est sujet à un phénomène de dégradation lors d'une acquisition de spectre XANES. Ce phénomène de dégradation est illustré sur la Figure 80 avec l'acquisition successive de plusieurs spectres sur une même zone d'analyse.

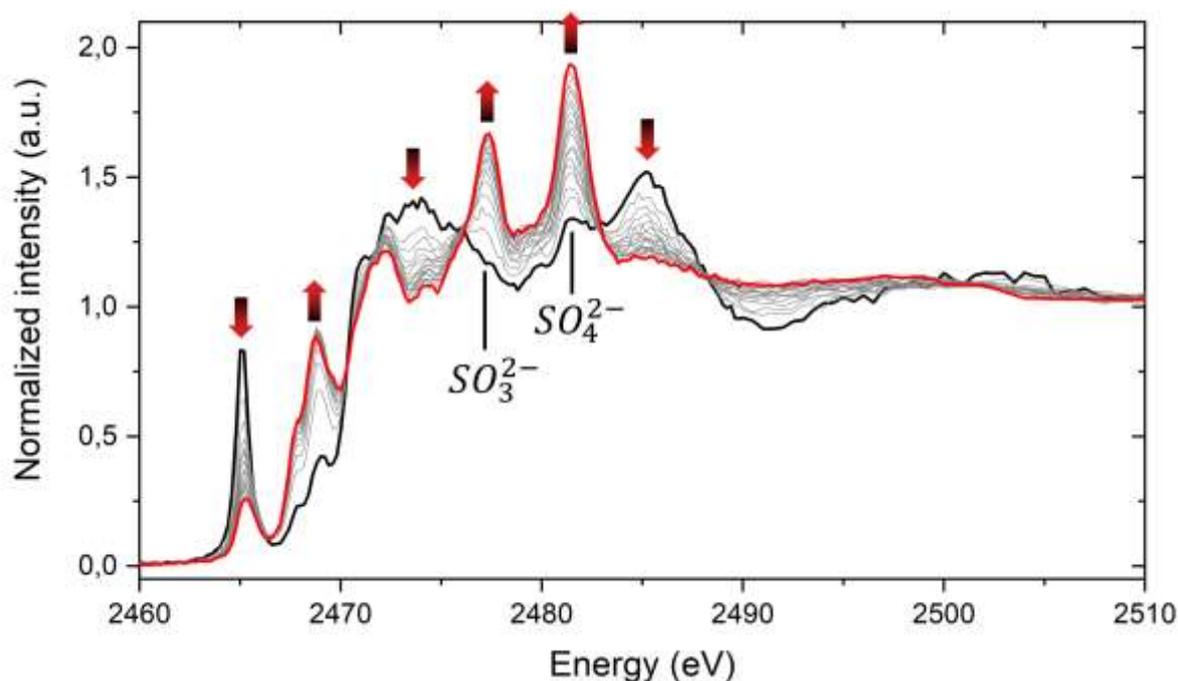


Figure 80 : Superposition de spectres XANES d'une hackmanite synthétique (M023) laissant apparaître la dégradation progressive (du noir vers le rouge).

La décomposition des spectres avec les contributions des différents états d'oxydation du soufre est rendue plus difficile qu'en XPS. Néanmoins, par comparaison avec la Figure 79 l'augmentation des pics à 2477 et 2481 eV correspond à des transitions vers des niveaux de soufre dans les groupements sulfite et sulfate respectivement. On se trouverait donc devant une dégradation du composé par oxydation (oxygénation) du soufre.

Quels qu'aient pu être les phénomènes de dégradation, l'échantillon après enregistrement de 19 spectres d'environ 20 minutes n'est plus photochrome. Les rayons-X sont donc capables de provoquer la perte de la propriété, comme déjà observé avec les résultats XPS.

V.3. Evolution des spectres XANES du soufre : photochromisme ?

L'acquisition de courts spectres (4 minutes chaque) à basse température (≈ 40 K) a permis d'observer des évolutions différentes de la dégradation. Ces observations ont déjà été décrites dans la littérature (Goettlicher et al., 2013; Vuori et al., 2021). En réalisant des spectres courts sur une zone d'analyse initialement blanche, l'échantillon se colore progressivement sous faisceau synchrotron. L'évolution notée sur une succession de 22 spectres courts est illustrée sur la Figure 81.

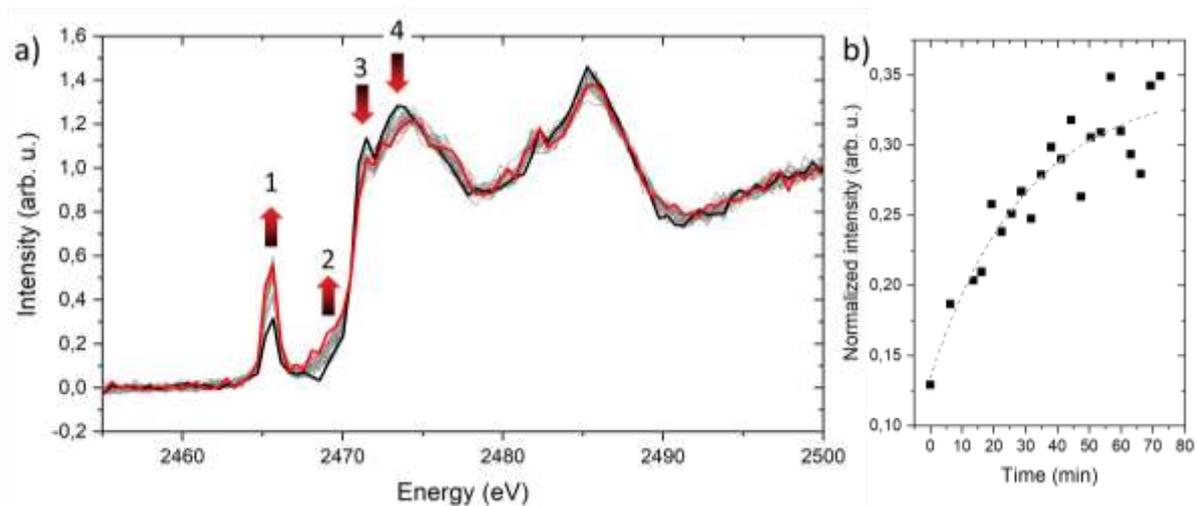


Figure 81 : a) Evolution observée sur 22 scans rapides (4 minutes) successifs acquis à basse température (≈ 40 K) sur une même zone de l'hackmanite synthétique M023. b) Evolution de l'intensité du pré-pic à 2466 eV. La courbe en pointillés gris est ajoutée pour guider le regard.

Par rapport aux variations observées lors de la dégradation de l'échantillon, le pré-pic augmente en intensité au lieu de diminuer (Figure 81 b). Les autres maxima notés 2, 3 et 4 sur la Figure 81 suivent des tendances identiques à celles de la dégradation. Il se pourrait donc que ce pré-pic soit lié avec la réaction photochrome mais les éléments à notre disposition ne permettent pas de mieux comprendre la relation entre ce pré-pic et le changement de couleur. L'hypothèse impliquant le pré-pic dans le mécanisme de photochromisme a déjà été formulée dans la littérature (Goettlicher et al., 2013) et d'autres mesures ont très récemment fait avancer la discussion (Vuori et al., 2021) au-delà de ce qu'il nous était possible de conclure. Nous ne nous attarderons donc pas d'avantage sur ce point. On notera simplement que cette évolution au seuil du soufre est un argument fort pour conforter le modèle soufré.

V.4. Analyse des spectres EXAFS

Jusqu'à présent aucune analyse EXAFS de l'hackmanite n'a été décrite dans la littérature. Les mesures réalisées au cours de ce travail ne sont pas d'une qualité suffisante pour apporter des éléments majeurs sur l'analyse du photochromisme mais elles donnent quelques informations intéressantes. Les détails sur le retraitement des spectres EXAFS de l'hackmanite synthétique M023 sont donnés en **Annexe 6**. Nous ne reprendrons ici que les conclusions principales de ce retraitement.

La fonction de distribution radiale calculée à partir du signal EXAFS de l'hackmanite synthétique M023 montre deux maxima à 1,3 et 2,1 Å correspondant à des distances effectives d'environ 1,5 et 2,4 Å respectivement. La première distance de 1,3 Å est associée à une distance soufre-oxygène, présente dans les groupements sulfates et sulfites. L'affinement de la coordinence du soufre entouré par des oxygènes démontre que les groupements sulfates comptent pour environ 9,5% des espèces soufrées dans notre matériau. Cette valeur est corroborée par la décomposition du signal XANES du même échantillon.

La seconde distance à 2,1 Å sur la fonction de distribution radiale est modélisable par une liaison soufre-sodium avec une coordinence proche de 4, c'est-à-dire d'un atome de soufre isolé dans le tétraèdre d'atomes de sodium. Nos analyses ne permettent donc pas de prouver la présence de liaisons soufre-soufre comme attendu avec les résultats de luminescence et d'XPS [(S₂)⁻]. L'absence de contribution liée aux liaisons soufre-soufre est imputé à une annulation virtuelle de son signal causée par une opposition de phase des signaux EXAFS des liaisons soufre-soufre et soufre-oxygène (SO₄, SO₃). Nos matériaux, contenant des groupements sulfates et sulfites, tombent alors dans un cas particulier et complexe où l'EXAFS ne pourrait pas répondre à notre problématique sur l'implication du soufre dans la réaction photochrome.

Conclusion

Ce chapitre III a commencé avec l'étude des échantillons naturels. Nous avons extrait des données numériques des spectres d'absorption et des courbes de cinétiques pour caractériser la propriété photochrome de façon systématique. Ces données ont ensuite été mises en lien avec des mesures chimiques. Le rapprochement entre chimie et photochromisme met en avant l'importance des lacunes et non du soufre pour le photochromisme. En effet, aucune corrélation directe n'a été observée entre la concentration en soufre et les caractéristiques du photochromisme (coefficients d'absorption, cinétiques).

Des matériaux synthétiques photochromes ont été produits en utilisant la méthode dite de conversion de structure. Tous nos produits synthétiques préparés par cette méthode sont photochromes, y compris ceux non dopés en soufre. Les analyses DRX de ces produits révèlent un dédoublement systématique des pics de diffraction de la structure sodalite. Ceci indique la présence de deux phases de compositions distinctes. Pour les échantillons dopés en soufre, il apparaît que la première phase serait sans soufre et la seconde, de paramètre de maille légèrement supérieur, avec soufre. Cette explication apparaît convaincante pour les échantillons dopés. Néanmoins, un dédoublement similaire est observé pour un échantillon non dopé en soufre et présentant, en plus, une faible propriété photochrome. Pour ce dernier, le caractère lacunaire de l'une des deux phases est favorisé pour expliquer son paramètre de maille supérieur à la première phase qui s'approcherait de la composition idéale de la sodalite Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂. Au final, nous concluons que les lacunes, plus que le soufre, sont essentielles pour le photochromisme dans l'hackmanite. Le soufre serait un moyen d'augmenter la saturation de la couleur de l'état photogénéré (représenté dans ce chapitre par ΔA_{max}) jusqu'à un certain point. Au-delà d'une certaine valeur de concentration, encore à définir, le soufre aurait un effet délétère sur la propriété photochrome.

Les propriétés de luminescence ont largement contribué à caractériser des espèces de soufre dans les hackmanites naturelles et synthétiques. Ainsi, la luminescence orange avec une structure vibronique caractéristique sur le spectre d'émission est un marqueur sensible prouvant la présence d'ions (S₂)⁻. Les simulations de la structure vibronique avec des fonctions Pékariennes donnent des données semi-quantitatives permettant de connaître les fractions

en isotopes du soufre, sans recourir à des analyses de spectroscopie de masse. Pour la luminescence persistante bleue, jusqu'ici attribuée à la substitution d' Al^{3+} par des traces de titane, la combinaison de plusieurs centres émetteurs est ici proposée. Ainsi, les données spectroscopiques pourraient également correspondre à l'émission d'un centre $(\text{O}_2)^{\cdot-}$ ou même de soufre diatomique $(\text{S}_2)^0$. Enfin la luminescence rouge observée dans un échantillon synthétique ne semble pas avoir été déjà documentée. Sur la base de nos premiers résultats à disposition, il est possible que l'émission rouge puisse être due à des centres soufrés du type $(\text{S}_3)^{2-}$.

Les mesures XPS montrent qu'il existe simultanément plusieurs espèces de soufre dans la structure de l'hackmanite synthétique. Au moins 5 espèces de soufre ont été déterminées sans ambiguïté sur les spectres. Fondé sur nos résultats, nous n'avons pas encore mis en évidence la présence de $(\text{S}_2)^{2-}$. L'étude du photochromisme par XPS semble pourtant toujours pertinente car elle permettra de déterminer quelle ou quelles espèce(s) de soufre, éventuellement autres que $(\text{S}_2)^{2-}$, est(sont) impliquée(s) dans la réaction photochrome. Cependant les limitations sont nombreuses. La coloration sous faisceau et la dégradation ont pu être maîtrisées par la mise en place de protocoles d'analyses à basse température et sous illumination laser. Les mesures XPS les plus déterminantes n'attendent plus qu'un échantillon adéquat.

Enfin, les analyses XANES apportent une preuve supplémentaire que, d'une manière ou d'une autre, le soufre participe à la réaction photochrome au travers de l'évolution du pré-pic observé sur les spectres. Le recoupement avec les analyses EXAFS démontrent à minima qu'un effet d'oxydation de surface se met en place dans les hackmanites synthétiques.

Chapitre IV : Propriétés optiques de scapolites naturelles et synthétiques

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de comprendre le mécanisme à l'origine du photochromisme de certaines rares scapolites naturelles. Notre démarche de minéralomimétisme implique de débiter cette étude par l'observation et l'analyse des matériaux naturels à notre disposition. Les efforts de recherches ont donc été dédiés, pour moitié, à l'étude spectroscopique, chimique et structurale de la collection de gemmes naturelles présentées dans le Chapitre II. Nos résultats permettent de proposer un mécanisme général pour expliquer le photochromisme de la scapolite.

L'autre moitié des efforts de recherche a été consacrée à la synthèse de scapolite de chimie contrôlée. Contrairement à la sodalite et à l'hackmanite, la scapolite est un minéral qui ne peut être synthétisé qu'à haute pression. Un système de piston-cylindre a pu être utilisé pour réaliser ces synthèses au travers d'une collaboration avec Yann Morizet du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (Université de Nantes ; projet CIPress⁸). Comme évoqué dans le chapitre II, **partie I.3.**, les synthèses haute pression sont chronophages en préparation et de nombreux paramètres peuvent intervenir sur le rendement final. Peu de publications ou de travaux de recherche ont été menés sur la synthèse haute pression de scapolite. Il a donc été nécessaire d'optimiser les conditions de synthèses sur la base de nos résultats pour améliorer les rendements de scapolite.

Sur le modèle du photochromisme de l'hackmanite et d'indices émanant de l'étude des scapolites naturelles, il a été supposé que le soufre pourrait aussi avoir un rôle dans le photochromisme de la scapolite. Des synthèses de scapolite dopées au soufre ont ainsi été produites. Différentes conditions de synthèse seront discutées avec leur influence sur le degré d'oxydation du soufre dans le produit.

La comparaison entre scapolites naturelles et synthétiques dopées au soufre met en lumière l'implication du soufre dans la luminescence orange de ces matériaux. Un échantillon synthétique a tout particulièrement attiré notre attention pour sa similitude avec un échantillon naturel peu commun. L'étude comparative de ces deux échantillons ouvre des questionnements sur la nature des espèces de soufre insérées dans les aluminosilicates potentiellement photochromes que sont la scapolite et la sodalite.

⁸ Projet financé par la Région Pays de la Loire regroupant des chercheurs du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG), de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et du Laboratoire SUBAtomique et TECHNOlogies associées (SUBATECH).

1. Etude des scapolites naturelles

A l'instar des hackmanites, l'analyse de la collection de scapolites permet d'apporter des données numériques sur les caractéristiques du photochromisme. À ce jour, il n'existe pas de nom de variété pour désigner spécifiquement les scapolites photochromes, comme peut l'être la variété hackmanite pour les sodalites photochromes.

Pour simplifier la description des échantillons et leurs analyses, il est possible de séparer la collection de scapolites naturelles en deux. D'un côté se trouvent les échantillons non photochromes (catégorie 1). Cette catégorie ne fera pas l'objet d'une présentation aussi développée que pour les échantillons photochromes dans ce chapitre. De l'autre côté se trouvent donc les échantillons photochromes (catégorie 2). Parmi les échantillons de cette seconde catégorie, certains ont été préalablement traités par irradiation, un procédé supposé améliorer les caractéristiques du photochromisme (Allen et al., 2014). Les détails précis sur la nature du traitement ne sont pas connus. Les échantillons nous ont été donnés en l'état.

Concernant la dénomination du photochromisme pour la scapolite, le même formalisme que pour l'hackmanite sera utilisé. Ainsi, l'état avant exposition aux UVC sera dit stable tandis que celui après exposition sera dit excité (ou photogénéré).

1.1. Couleur et photochromisme de la scapolite

1.1.1. Couleur des scapolites dans leur état stable

Au sein des 41 échantillons de la collection de scapolites naturelles, toutes les couleurs typiquement observées sont représentées. Pour illustrer la diversité de cette collection, 8 échantillons ont été retenus pour leurs couleurs ou leurs propriétés représentatives (photochromisme, luminescence). Les spectres d'absorption collectés avec des mesures en transmission de ces 8 échantillons dans leur état stable sont présentés sur la Figure 82. On trouve dans la catégorie 1 des scapolites incolores, jaunes et pourpres. Les échantillons de la catégorie 2 sont majoritairement incolores mais certains ont des inclusions ou zonages jaune-orange ou brunes. Sur la Figure 82, les échantillons sont ainsi séparés selon qu'ils soient non photochrome (Catégorie 1) ou photochrome (catégorie 2).

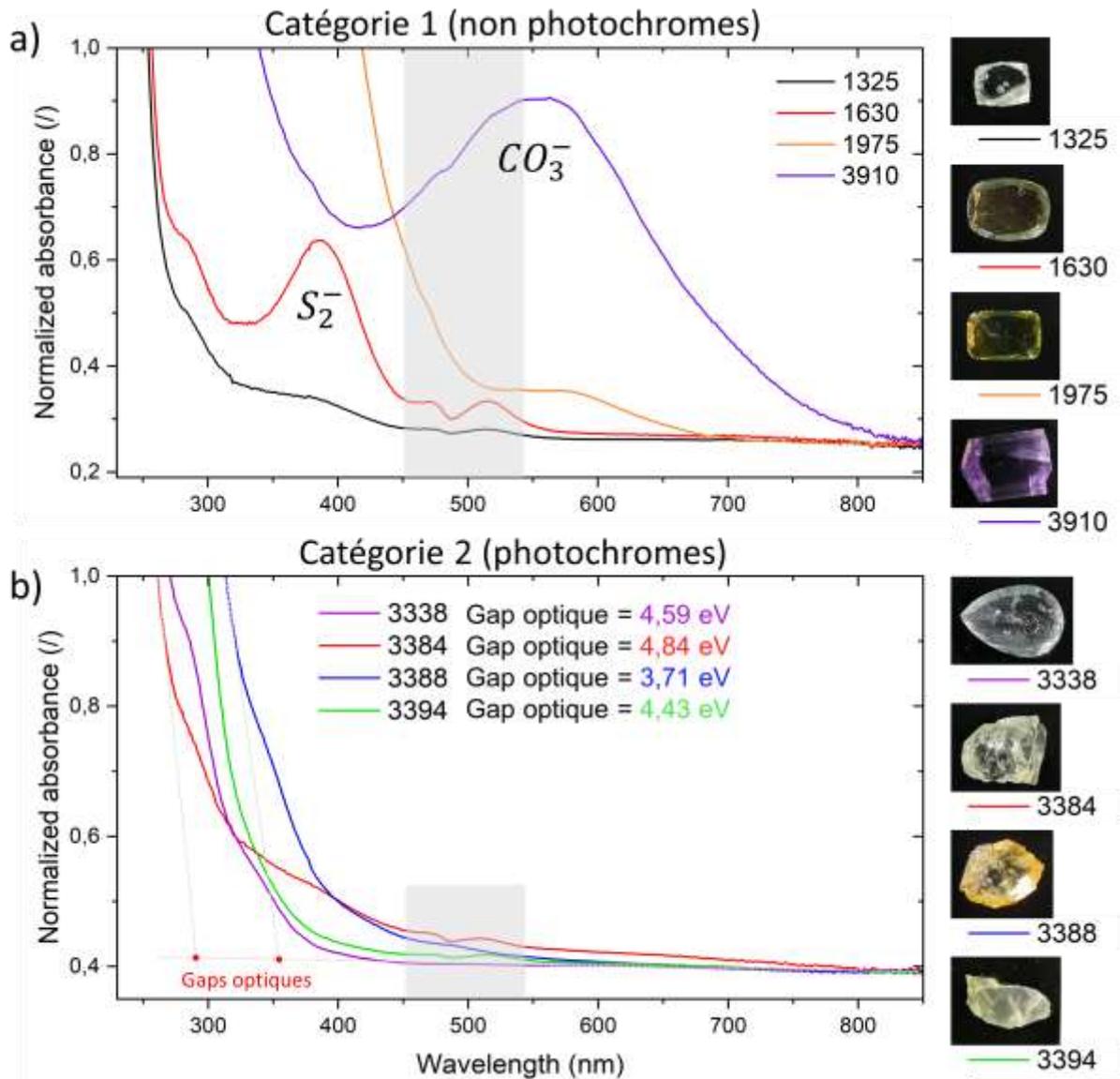


Figure 82 : Spectres d'absorption de 8 scapolites dans leur état stable et choisies pour leurs couleurs et propriétés caractéristiques. En a) les spectres d'absorption des échantillons non photochromes de la catégorie 1 et en b) les spectres d'absorption des échantillons photochromes de la catégorie 2. Parmi ces échantillons (catégorie 2), les scapolites 3388 (—) et 3394 (—) ont préalablement été soumises à un traitement par irradiation. Les zones grisées indiquent la position d'artéfacts potentiellement liés à une anomalie de Wood.

Commençons d'abord par l'analyse des spectres des échantillons de la catégorie 1. Comme attendu pour un échantillon incolore, le spectre d'absorption de l'échantillon 1325 ne présente aucune bande d'absorption importante dans le domaine du visible. Le spectre de l'échantillon 1630 est dominé par une bande centrée sur 390 nm assignée à l'ion (S_2^-) (Sidike et al., 2008 ; voir spectres d'excitations) et donnant la coloration jaune clair. Deux autres bandes moins intenses avec des maxima à 472 et 509 nm sont présentes. Ces deux bandes sont probablement liées à un artéfact de détection (anomalie de Wood : polarisation partielle du faisceau par l'échantillon ; (Wood, 1935)). La couleur jaune plus intense de l'échantillon 1975 est expliquée par un continuum débutant autour de 500 nm et augmentant jusqu'à 400

nm. Pour cet échantillon, une bande d'absorption large et peu intense se détache du fond continu avec un maximum apparent autour de 580 nm. Cette bande ne semble pas avoir d'influence sur la couleur globale de l'échantillon. Enfin, le spectre de l'échantillon 3910 présente une bande large centrée autour de 550 nm imputée à la présence de groupements (CO_3^+) consécutifs à une irradiation (naturelle) de groupements carbonates (Belichenko et al., 1968). Les fenêtres de transmission dans le violet et le rouge donnent ainsi la couleur pourpre à cet échantillon.

Pour beaucoup d'échantillons photochromes (cat. 2) dans leur état stable, les spectres ne révèlent aucune bande d'absorption significative dans le domaine du visible. Cette observation est valable pour l'échantillon 3338 (tracé violet). Seules les deux bandes peu intenses et larges apparaissent avec des maxima à 472 et 509 nm pour certains échantillons comme 3384 (tracé rouge) et 3394 (tracé vert). Ces deux bandes sont, ici aussi, attribuées à un artéfact de la détection.

Les échantillons ayant été traités par irradiation ont globalement un seuil d'absorption dans l'UV décalé vers le domaine du visible donnant aux échantillons concernés une coloration jaune à brun au moins sur certaines zones. Cette observation est confortée par les mesures de gaps optiques (« cutoff ») de chaque échantillon photochrome (données rassemblées dans le Tableau 37). Ces gaps optiques sont en moyenne de 3,81 eV pour les scapolites traitées et 4,68 eV pour les scapolites non traitées. L'apparition de bandes d'absorption dans le domaine UV a été décrit pour d'autres minéraux suite à un traitement par irradiation. C'est le cas du quartz qui change de l'incolore au jaune (citrine : variété jaune du quartz) suite à une irradiation sous rayons-gamma (Nunes et al., 2013). Cet exemple donne une idée de ce que peut être la nature du traitement par irradiation appliqué sur les scapolites étudiées ici.

On peut conclure à partir de ces spectres d'absorption que les scapolites photochromes à notre disposition, dans leur état stable, ne présentent pas de centre coloré absorbant dans le visible en concentration significative pour donner lieu à une coloration des échantillons (sauf zonations non photochromes jaunes à brunes). À ce titre, les scapolites photochromes se différencient des hackmanites qui peuvent présenter plusieurs centres colorés dans leur état stable (bleu, jaune, pourpre ; voir chapitre III, **partie I.1.1.**).

1.1.2. Couleur des scapolites dans leur état excité

Comme décrit dans la littérature (McClure et al., 2005), les scapolites photochromes de la collection étudiée ici montrent toutes une couleur bleue sombre après une exposition aux UVC (254 nm ; Figure 83). La coloration bleue la plus sombre est obtenue après une exposition d'environ 10 minutes même si certains échantillons semblent atteindre la plus forte absorption après 2 ou 3 minutes seulement.

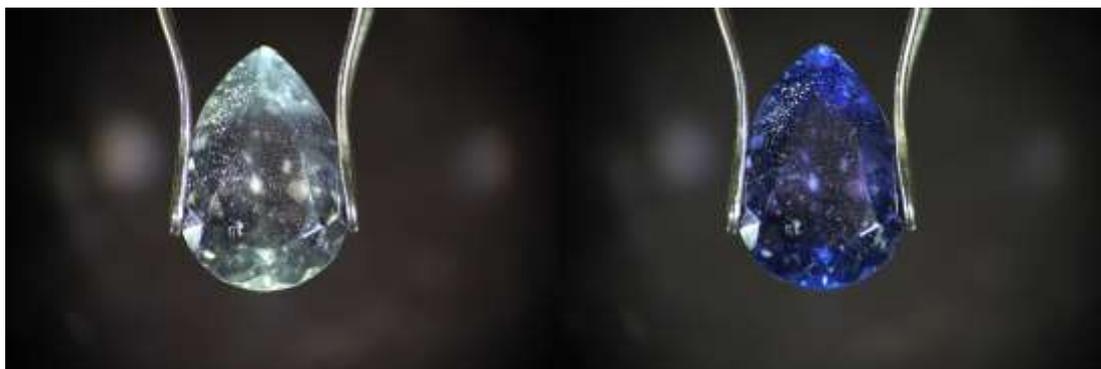


Figure 83 : Photos d'une scapolite naturelle (3338) montrant une propriété de photochromisme. L'échantillon présente une coloration bleue sombre après 10 minutes sous illumination aux UVC.

Les spectres d'absorption des états stables et excités des échantillons photochromes (catégorie 2) 3338, 3384, 3388 et 3394 sont présentés sur la Figure 84. Pour les spectres des états photogénérés, les quatre échantillons ont été exposés aux UVC pendant 10 minutes avant de placer l'échantillon directement dans le spectromètre pour enregistrer les spectres d'absorption sans délai.

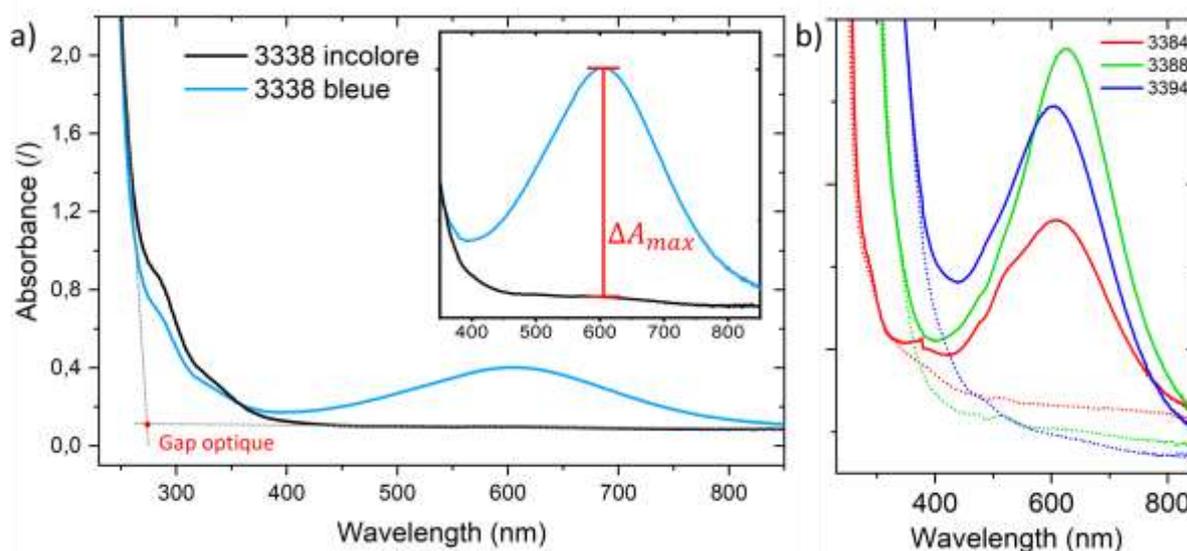


Figure 84 : En a) les spectres d'absorption avant (—) et après (—) illumination sous UV pendant 10 minutes de l'échantillon 3338. Le segment rouge représente la mesure de ΔA_{max} . En b) les spectres d'absorption avant (pointillés) et après (traits pleins) illumination sous UVC pendant 10 minutes des trois autres échantillons sélectionnés dans la catégorie 2. Les échantillons 3338 (—) et 3384 (—) sont des scapolites non traitées et les échantillons 3388 (—) et 3394 (—) ont été traités par irradiation.

Après exposition aux UVC, les spectres d'absorption dans le domaine du visible sont tous dominés par une bande d'absorption dont le maximum apparent λ_{max} est centré autour de 609 nm (2,04 eV). Pour certains échantillons comme celui présenté sur cette figure (3338), une absorption hors du domaine visible (autour de 300 nm) diminue après exposition aux UV.

De ces spectres dans les états stable et excité, on extrait les maxima apparents λ_{max} et la différence d'absorption maximale entre les états stable et état excité ΔA_{max} . Ce ΔA_{max} peut

être normalisé par rapport à l'épaisseur des échantillons pour calculer un coefficient d'absorption proportionnel à la concentration en centres colorés dans le matériau.

Tableau 37 : Valeurs numériques extraites des spectres d'absorption montrant une variabilité de la position du maximum d'absorption et de la concentration en centres colorés. Les échantillons ayant été soumis à un traitement par irradiation sont notés en bleu.

N° échantillon	Gap optique (eV)	λ_{\max} (nm)	ΔA_{\max}	Epaisseur (mm)	Coefficient d'absorption (mm^{-1})*
E2992	4,36	608	0,463	4,10	0,11
E3337	4,64	601	0,520	3,90	0,13
E3338	4,59	606	0,304	4,60	0,07
E3366	3,97	610	0,066	3,50	0,02
E3374	4,82	602	0,249	3,70	0,07
E3375	4,84	606	0,250	3,70	0,07
E3377	4,84	612	0,294	3,50	0,08
E3379	4,77	616	0,332	2,90	0,11
E3380	4,79	605	0,341	3,90	0,09
E3381	4,88	607	0,244	3,50	0,07
E3382	4,68	610	0,240	5,80	0,04
E3383	4,88	603	0,277	3,00	0,09
E3384	4,84	613	0,256	2,90	0,09
E3386	4,71	620	0,162	3,70	0,04
E3387	3,71	611	0,350	3,15	0,11
E3388	3,71	607	0,362	3,10	0,12
E3389	3,77	606	0,315	3,90	0,08
E3391	2,71	609	0,379	5,00	0,08
E3392	3,76	606	0,425	4,60	0,09
E3393	3,75	606	0,355	3,20	0,11
E3394	4,43	625	0,462	2,40	0,19
E3395	3,72	614	0,361	2,30	0,16
Moyennes (non traités)	4,68	608	0,295	3,8	0,08
Moyennes (traités)	3,81	612	0,352	3,5	0,11
Moyennes globales	4,33	609	0,319	3,65	0,09

* Coefficient d'absorption = $\Delta A_{\max} / \text{épaisseur}$

Avec ces données extraites des spectres d'absorption, on peut retirer deux informations intéressantes. D'abord, par rapport aux coefficients d'absorption des hackmanites (moyenne de $0,41 \text{ mm}^{-1}$), ceux des scapolites sont significativement plus petits avec une moyenne de $0,09 \text{ mm}^{-1}$ pour l'ensemble de la collection. La concentration en centres colorés serait donc environ 4,5 fois plus faible dans les scapolites que dans les hackmanites si l'on suppose que les absorptivités molaires sont les mêmes.

La seconde information intéressante de ces données concerne l'effet du traitement par irradiation des scapolites photochromes. Il y a une différence notable entre la moyenne de coefficient d'absorption des échantillons non traités ($0,08 \text{ mm}^{-1}$) et ceux traités par irradiation ($0,11 \text{ mm}^{-1}$). Ces données confirmeraient que le traitement par irradiation « améliore » le photochromisme des scapolites comme déjà proposé par Allen et al. par augmentation du nombre de centres colorés photogénérés (Allen et al., 2014).

La comparaison des spectres d'absorption des échantillons naturels traités avec d'autres minéraux (quartz/citrine) suggère que les scapolites aient pu être exposées à un rayonnement gamma ou plus énergétique encore. Il est connu que des traitements par irradiation sous faisceau gamma peuvent entraîner la formation de différents défauts dont des lacunes dans les gemmes naturelles (Fritsch & Rossman, 1988). On peut donner l'exemple de corindons (saphirs ; Al_2O_3) pour lequel des lacunes d'oxygène (typiquement désignées comme centre F) sont créées sous irradiation gamma (Govinda, 1976; Kortov et al., 1985; Evans et al., 1994; Dalmaso et al., 2006; Izerrouken & Benyahia, 2010). Suivant ce raisonnement, l'augmentation de la concentration en centres colorés après traitement dans nos échantillons permettrait de supposer que le centre coloré photogénéré pourrait être lié à une lacune.

Intéressons-nous maintenant à ce centre coloré photogénéré et à sa bande d'absorption. Pour cette étude, on s'appuiera sur les spectres différences entre état stable et état coloré pour ne faire apparaître que la contribution photogénérée lors la réaction photochrome. Les spectres différence de tous les échantillons photochromes sont présentés sur la Figure 85.

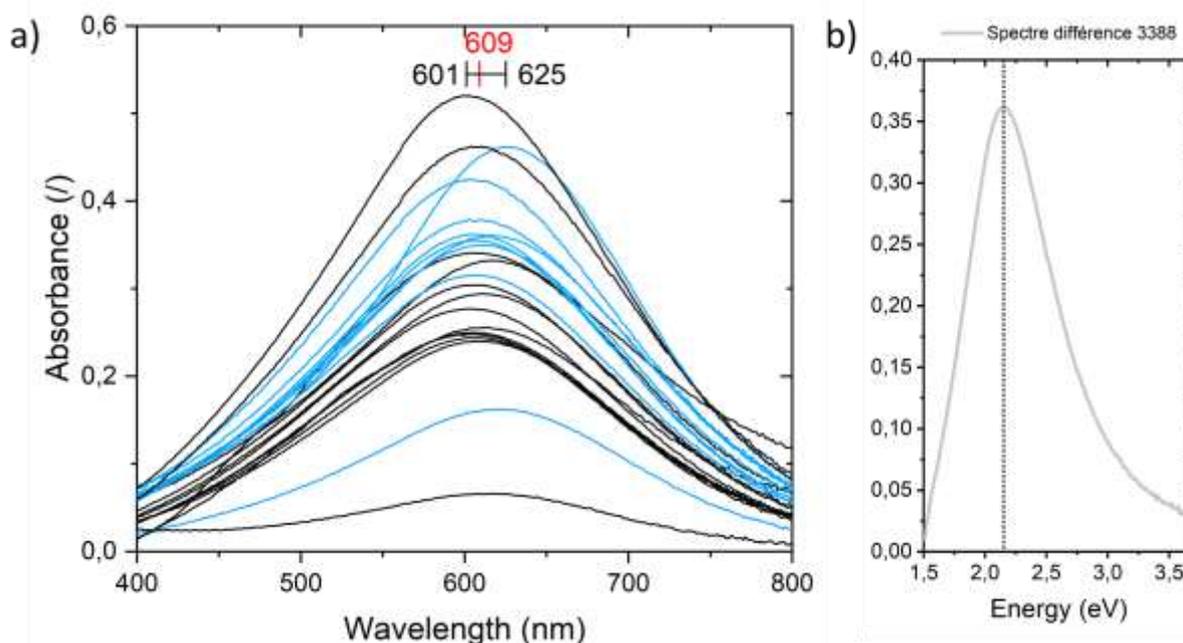


Figure 85 : a) Spectres différences entre état excité et état stable pour toutes les scapolites photochromes de la collection. Ces spectres montrent la contribution apparaissant dans le domaine du visible après exposition aux UVC pendant 10 minutes. Les spectres différences des échantillons traités par irradiation sont tracés en bleu, les autres échantillons non traités sont tracés en noir. b) Exemple d'un spectre différence typique montrant une asymétrie de la bande d'absorption photogénérée (échantillon 3388).

Tout comme pour les hackmanites, on retrouve une variabilité du maximum de la bande d'absorption créée par l'exposition aux UVC. D'un échantillon à l'autre, ce maximum varie entre 601 (2,06 eV) et 625 nm (1,98 eV) avec une moyenne de tous les maxima à 609 nm (2,04 eV).

En première approche, la différence entre les spectres d'absorption des états stable et excité dans la scapolite fait apparaître une seule bande. On pourrait donc faire l'hypothèse que cette bande est due à un unique centre coloré. Cependant, une fois les spectres différence tracés en fonction d'une énergie et non d'une longueur d'onde, on remarque une asymétrie de la bande (Figure 85 b). Cela se vérifie pour tous les échantillons à disposition. Ce point sera rediscuté dans la suite de ce chapitre.

On observe donc un centre coloré photogénéré donnant à la scapolite une couleur bleue. La couleur bleue dans les aluminosilicates (sodalite et outremers) est communément associée à la présence d'ions $(S_3)^-$ qui ont bien une bande d'absorption avec un maximum apparent autour de 610 nm. De prime abord, on pourrait donc supposer que l'ion $(S_3)^-$ soit le centre coloré photogénéré dans la scapolite. Néanmoins, si $(S_3)^-$ est effectivement le centre coloré photogénéré, le maximum d'absorption apparent devrait être constant d'un échantillon à l'autre et non varier entre 601 et 625 nm. De plus, si $(S_3)^-$ est responsable de la couleur bleue dans les scapolites après illumination aux UV, il ne fera apparaître qu'une bande d'absorption à l'allure globalement gaussienne (ou pseudo-Voigt). Ce centre coloré ne peut donc pas expliquer à lui seul l'asymétrie de la bande d'absorption photogénérée.

Pour résumer, il semble plus probable que la réaction photochrome repose sur un mécanisme n'impliquant pas $(S_3)^-$. Les différences entre scapolites photochromes traitées et non traitées par irradiation indiquent que le centre coloré pourrait être lié à des dégâts d'irradiation comme des lacunes. Jusqu'ici l'étude rapide des spectres d'absorption ne donne pas de preuve directe ou indirecte sur l'origine et le mécanisme du photochromisme de la scapolite. Elle permet cependant d'écarter une hypothèse. Nous poursuivons ainsi l'étude spectroscopique des matériaux naturels par les mesures de cinétiques de coloration et de décoloration.

1.1.3. Cinétiques de coloration des scapolites photochromes

Un montage expérimental identique à celui présenté pour mesurer les cinétiques de coloration des hackmanites (Chapitre II, *partie II.3.4.*) a été utilisé pour les scapolites. Seule la longueur d'onde de travail est modifiée pour correspondre au maximum apparent de la bande d'absorption créée lors de la coloration des échantillons autour de 600 nm.

Les courbes de cinétique de coloration des quatre échantillons représentatifs de la catégorie 2 sont présentées sur la Figure 86.

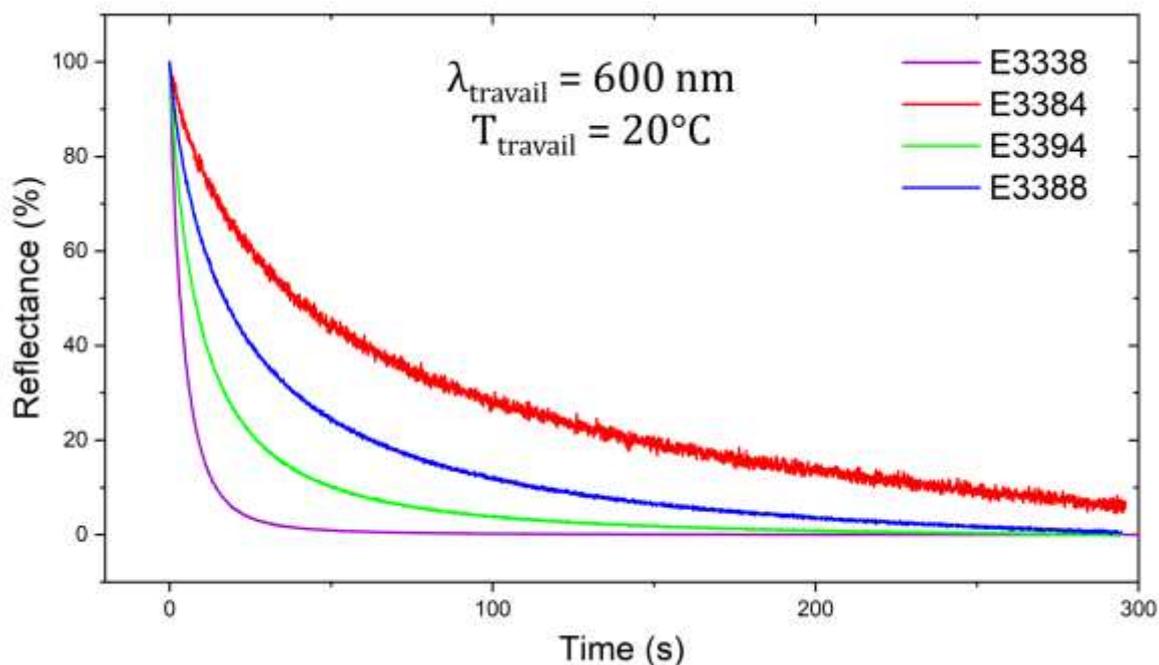


Figure 86 : Cinétiques de coloration des échantillons de scapolites naturelles photochromes (3338, 3384, 3388 et 3394).

De la même façon que pour les hackmanites naturelles, les courbes de cinétique de coloration peuvent être simulées par une fonction impliquant deux exponentielles (voir chapitre III, **partie I.1.3.**, Eq. 4). On extrait alors deux temps caractéristiques t_1 et t_2 . Avec les coefficients A_1 et A_2 , on remonte au temps caractéristique global τ de la réaction. Les valeurs de t_1 , t_2 , A_1 , A_2 et τ sont regroupées dans le Tableau 38 pour les quatre échantillons naturels 3338, 3384, 3388 et 3394.

Tableau 38 : Temps caractéristiques (t_1 et t_2) et temps caractéristiques globaux (τ) associés à la cinétique de coloration des échantillons de scapolite naturelle 3338, 3384, 3388 et 3394. Les échantillons ayant subi un traitement par irradiation sont notés en bleu.

N° d'éch.	t_1 (s)	A_1	t_2 (s)	A_2	R ² courbe simulée	τ (s)
3338	3,77±0,01	1007000±3000	13,40±0,07	337000±3000	0,99946	6,19
3384	20,2±0,3	126000±1000	133±2	202000±800	0,99836	90
3388	12,92±0,06	600000±2000	75,6±0,3	541000±2000	0,99944	42,6
3394	7,89±0,04	682000±2000	43,7±0,2	347000±2000	0,99900	20,0

Pour les quatre échantillons présentés ici, comme pour l'ensemble des scapolites photochromes, le temps caractéristique t_1 est systématiquement plus petit que t_2 . Pour ces quatre échantillons, le temps caractéristique global se situe entre 6,19 et 170 s. Ces valeurs sont globalement comparables à celles obtenues pour les hackmanites mesurées entre 8,44 et 113,8 s. Néanmoins la valeur moyenne des τ est légèrement plus grande à 59 s pour les scapolites (48 s en moyenne pour les hackmanites). Ces premiers résultats (Tableau 38) ne

semblent pas indiquer d'effet du traitement pas irradiation sur la cinétique de coloration puisque les échantillons traités ont des temps caractéristiques ni plus grands ni plus petits que ceux des échantillons non traités.

Si une tendance peut se dégager des résultats liés à la cinétique de coloration, il est préférable de regarder les résultats sur l'ensemble de la collection. Les temps caractéristiques $t_{1(\text{normalisé})}$ ($t_{1(\text{normalisé})} = t_1 A_1 / (A_1 + A_2)$) et $t_{2(\text{normalisé})}$ ($t_{2(\text{normalisé})} = t_2 A_2 / (A_1 + A_2)$) sont représentés en fonction de τ pour l'ensemble des échantillons de scapolites photochromes de la collection sur la Figure 87.

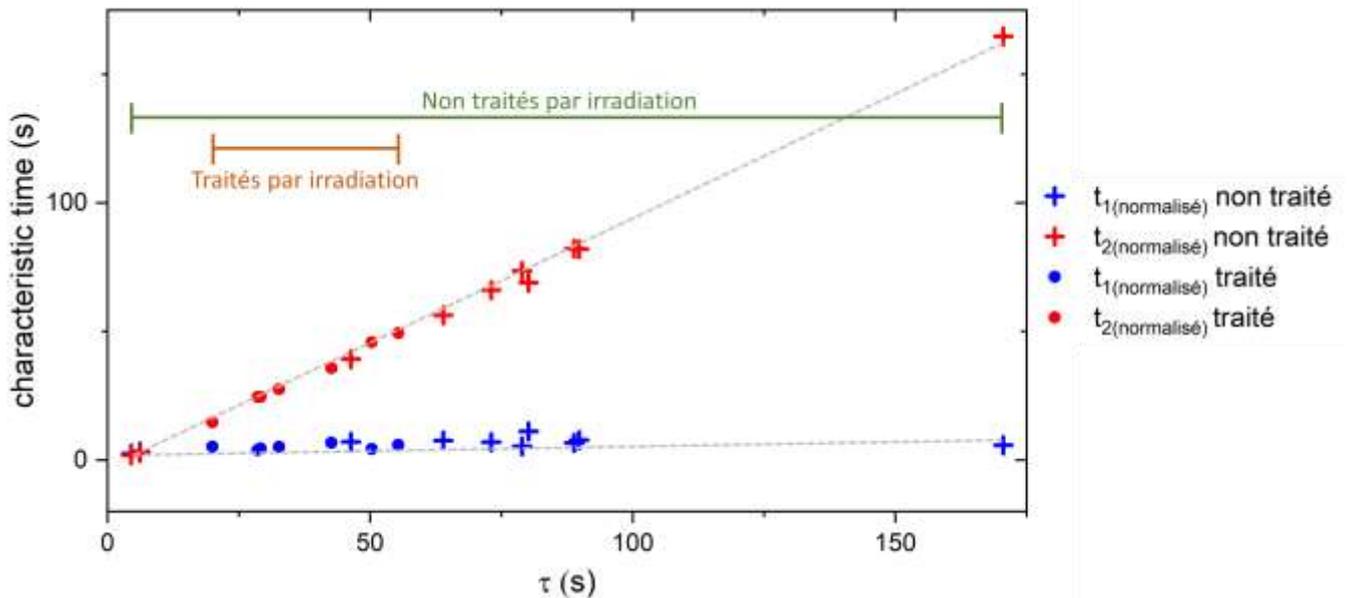


Figure 87 : Evolution des $t_{1(\text{normalisé})}$ et $t_{2(\text{normalisé})}$ en fonction du temps caractéristique global τ de tous les échantillons de la collection. Les échantillons non traités par irradiation sont symbolisés par des croix et ceux traités le sont par des points. Les tracés en pointillés suggèrent la tendance globale des $t_{1(\text{normalisé})}$ et $t_{2(\text{normalisé})}$.

On retrouve ici une évolution des temps caractéristiques t_1 et t_2 similaire à celle observée pour les hackmanites naturelles (chapitre III, **partie I.1.3.**). On aurait donc, à nouveau, un temps caractéristique t_1 qui serait relatif à un équilibre entre exposition aux UV et détection à 600 nm et donc quasi-constant quel que soit l'échantillon. Le temps caractéristique t_2 serait, lui, lié à la cinétique de coloration propre à l'échantillon et piloterait le temps caractéristique global τ .

Sur l'ensemble des données, on note que les cinétiques de coloration des échantillons traités par irradiation (points sur la Figure 87) sont relativement courtes par rapport à l'ensemble des cinétiques mesurées. Le traitement par irradiation aurait donc une influence non seulement sur l'intensité du changement de couleur (concentration en défauts), mais aussi sur la cinétique de coloration. Pour confirmer cette supposition, un échantillon initialement non traité et avec une cinétique de coloration relativement longue a été soumis à un traitement par irradiation (Rayons-X, source Mo, 40 mA, 40kV pendant 10 h). La cinétique de coloration de cet échantillon a été à nouveau mesurée. La différence entre les deux cinétiques mesurées est présentée sur la Figure 88.

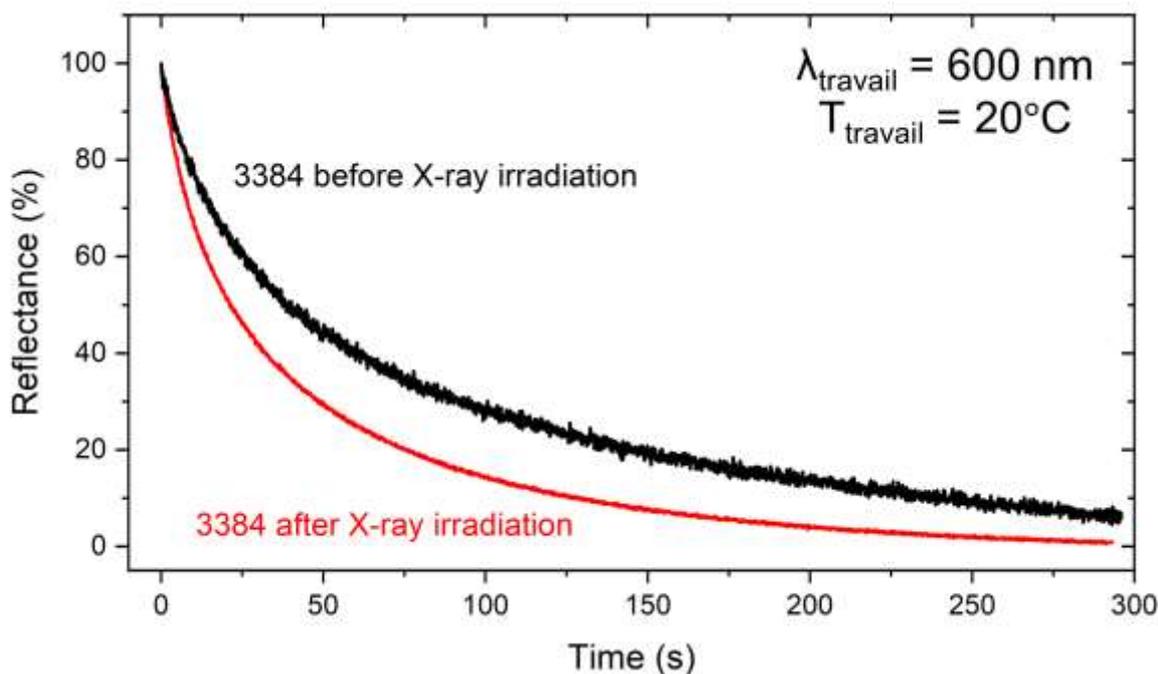


Figure 88 : Cinétiques de coloration mesurées l'échantillon 3384, avant (noir) et après (rouge) traitement par irradiation au rayons-X pendant 10h.

Ces deux cinétiques mesurées avant et après irradiation de l'échantillon démontrent que le traitement par irradiation d'une scapolite affecte bien la propriété photochrome. Les temps caractéristiques extraits de ces courbes sont données dans le Tableau 39. Dans la simulation de la cinétique de l'échantillon après irradiation, le temps caractéristique t_1 a été maintenu égal à celui avant irradiation puisque considéré comme lié à l'équilibre entre excitation UV (effet de coloration) et détection dans le visible (600 nm ; effet de décoloration). Ce temps t_1 n'aurait donc pas de raison d'être différent pour l'analyse de la cinétique d'un même échantillon. Le R^2 de la courbe simulée prouve que la fixation du t_1 est sans conséquence majeure sur la qualité de la simulation ($R^2 = 0,99892$). La valeur de t_2 est obtenue avec la simulation de la courbe de cinétique.

Tableau 39 : Temps caractéristiques de la cinétique de coloration de l'échantillon 3384 avant et après traitement par irradiation aux RX pendant 10h.

N° d'éch.	t_1 (s)	A_1	t_2 (s)	A_2	R^2 courbe simulée	τ (s)
3384	$20,2 \pm 0,3$	126000 ± 1000	133 ± 2	201600 ± 800	0,99836	90
3384-irradié	20,2	408000 ± 2000	$99,3 \pm 0,6$	440000 ± 1000	0,99892	61,2

Ces données prouveraient que le traitement par irradiation entraînerait l'abaissement du temps caractéristique global τ de 90 à 61,2 s. Ce serait donc une méthode qui améliorerait la cinétique de coloration comme supposé avec les valeurs de τ des groupes d'échantillons traités et non traités. Néanmoins, pour confirmer ces résultats, il serait bon d'étendre ces

mesures sur l'ensemble de la collection de scapolites photochromes non traitées par irradiation.

1.1.4. Cinétiques de décoloration des scapolites photochromes

Pour compléter l'étude de la cinétique du photochromisme dans les scapolites naturelles, les courbes de la cinétique de décoloration ont aussi été enregistrées pour tous les échantillons naturels. Pour illustrer la discussion sur ces cinétiques, les courbes associées à la décoloration des 4 échantillons photochromes sélectionnés sont présentées en Figure 89.

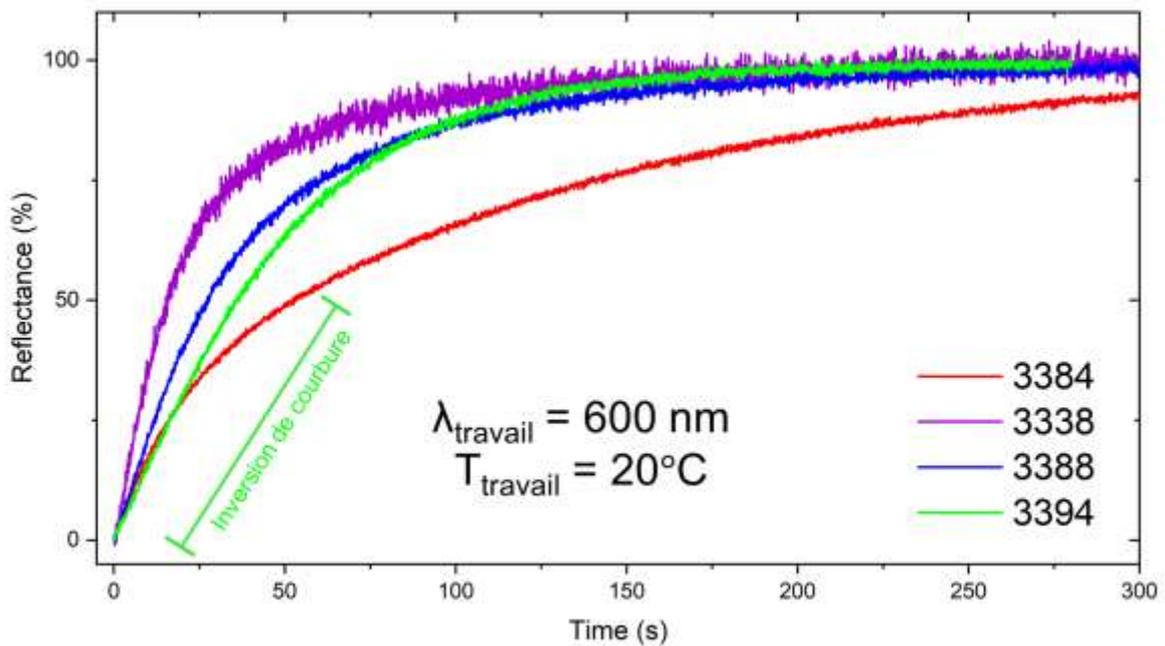


Figure 89 : Courbes des cinétiques de décoloration des scapolites naturelles 3384, 3338, 3388 et 3394.

Les simulations de ces courbes pour les échantillons 3338, 3384 et 3388 montrent l'implication d'au moins deux processus de désexcitation avec des temps caractéristiques t_1' et t_2' . L'échantillon 3394 présente une courbe relativement différente avec une légère inversion de courbure entre 0 et 50 s environ (courbe verte). Cette inversion de courbure est donc liée à un phénomène allant à l'encontre du mécanisme de décoloration de l'échantillon. Nous ne savons quel peut être l'origine de ce phénomène. Ce dernier s'estompe progressivement jusqu'à ce que la courbe reprenne une évolution comparable aux autres échantillons. On peut donc en extraire un seul temps caractéristique en ne tenant compte que des données entre 50 et 300 s d'illumination à 600nm. Ce temps caractéristique, ainsi que ceux des trois autres échantillons sont rassemblés dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Temps caractéristiques et temps caractéristiques globaux associés à la cinétique de décoloration des échantillons de scapolite naturelle 3338, 3384, 3388 et 3394. Les échantillons ayant subi un traitement par irradiation sont notés en bleu.

N° d'éch.	t_1' (s)	A_1'	t_2' (s)	A_2'	R ² courbe simulée	τ' (s)
3338	15,4±0,2	41200±400	79±2	15000±400	0,99201	32
3384	16,4±0,1	239000±1000	131,6±0,5	642000±700	0,99968	100,4
3388	28,3±0,3	287000±4000	100±3	116000±3000	0,99900	48,9
3394	47,85±0,07	597200±500	-	-	0,99879	47,85

Par rapport aux temps caractéristiques issus des cinétiques de coloration, ces valeurs pour les cinétiques de décoloration sont relativement proches. Cette observation est valable pour l'ensemble des échantillons où les cinétiques de décoloration ne sont systématiquement ni supérieures, ni inférieures aux cinétiques de coloration. On retrouve cependant des résultats similaires sur l'ensemble des échantillons : les scapolites photochromes traitées par irradiation ont des cinétiques de décolorations en moyenne plus courtes que celles des scapolites non traitées. Ainsi le traitement par irradiation aurait un effet sur la coloration (ΔA_{\max}), sur la cinétique de coloration (τ) et sur la cinétique de décoloration (τ'). Cela serait un avantage par rapport à l'hackmanite pour laquelle l'amélioration des caractéristiques du photochromisme semble compromise avec l'utilisation d'un traitement par irradiation qui tendrait, au contraire, à endommager la propriété. On rappelle que l'on observe ainsi la disparition de la propriété photochrome des hackmanites synthétiques après une exposition prolongée sous rayons-X (voir Chapitre II, **partie IV.4.**).

Résumons en quelques mots l'apport des cinétiques sur la compréhension du photochromisme de la scapolite. En elles-mêmes, les données acquises pour caractériser les cinétiques de coloration et de décoloration ne donnent pas d'indication directe sur la nature du mécanisme à l'origine du photochromisme. Cependant, en comparant ces données avec celles acquises pour les hackmanites, on se rend compte que les ordres de grandeurs sont identiques. Ainsi, on peut supposer que les propriétés photochromes de l'hackmanite et de la scapolite suivent le même type de réaction, c'est-à-dire un transfert électronique.

1.2. Physicochimie des échantillons naturels

Pour l'instant, les analyses spectroscopiques n'ont pas permis de dégager un mécanisme pour expliquer le photochromisme de la scapolite. Ces analyses suggèrent seulement un parallèle intéressant entre les cinétiques de coloration et de décoloration de la scapolite et de l'hackmanite. L'étude des matériaux naturels se poursuit avec les analyses chimiques et structurales. L'objectif est de définir s'il existe une caractéristique chimique ou structurale propre aux scapolites photochromes, tout en gardant à l'esprit que le phénomène photochrome peut provenir d'une toute petite concentration de défauts.

1.2.1. Analyses chimiques

Dans la collection de gemmes naturelles, 6 échantillons ont été sélectionnés pour des analyses chimiques car ils semblent représenter la variabilité rencontrée dans la nature. Les mesures ICPMS de ces 6 échantillons naturels sont présentées dans le Tableau 41. Ces mesures ne prennent pas en compte la possible présence de carbone sous forme de groupements carbonate. Une estimation commode, mais pas aussi précise qu'une analyse chimique, peut estimer la teneur en groupements carbonate en calculant le %Me (pourcentage de Meionite⁹) grâce à la relation décrite par Shaw (Shaw, 1960) et utilisée dans la littérature plus récente (Pradat, 2012) :

$$\%Me = \frac{[Ca]}{[Ca] + [Na] + [K]} \quad (\text{Eq. 7})$$

Le %Me indique ainsi où se situe l'échantillon sur l'axe marialite-meionite dans la solution solide scapolite. Cependant, ce calcul reste d'autant plus une estimation large puisqu'il ne prend pas en compte la sylvialite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)$), troisième pôle de la solution solide, pour estimer la teneur en groupements sulfate.

Tableau 41 : Formules calculées et teneurs en soufre de 6 échantillons de scapolite naturelle. Le pourcentage de meionite est calculé grâce à la relation (Eq. 7). Les densités sont reportées ici ainsi que les coefficients d'absorption pour les échantillons photochromes. Les échantillons non photochromes sont inscrits en rouge.

N° échantillon	Formule calculée	Teneur en soufre (ppm)	%Me (%)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Coefficient d'absorption
1325	(Na _{2,07} K _{0,52} Ca _{0,14})Al _{3,23} Si _{9,00} O _{24,00} (Cl _{0,37} S _{0,09})	4800±300	5,0	2,491	/
2992	(Na _{1,97} K _{0,49} Ca _{0,11})Al _{2,94} Si _{9,00} O _{23,44} (Cl _{0,44} S _{0,09})	5000±2000	4,3	2,529	0,11
2993	(Na _{2,08} K _{0,52} Ca _{0,15})Al _{3,21} Si _{9,00} O _{23,99} (Cl _{0,38} S _{0,08})	4300±400	5,3	*	0,12
2996	(Na _{1,54} K _{0,25} Ca _{2,12})Al _{4,21} Si _{9,00} O _{26,96} (Cl _{0,36} S _{0,19})	8000±3000	54,2	2,636	/
3337	(Na _{2,04} K _{0,52} Ca _{0,12})Al _{3,11} Si _{9,00} O _{23,79} (Cl _{0,37} S _{0,09})	4800±400	4,4	2,546	0,13
3338	(Na _{1,97} K _{0,48} Ca _{0,13})Al _{3,00} Si _{9,00} O _{23,61} (Cl _{0,35} S _{0,07})	4200±400	4,9	2,563	0,07

*L'échantillon 2993 a été réduit en poudre pour effectuer d'autres analyses rendant la mesure de masse volumique impossible.

On note parmi ces échantillons une relative homogénéité de la teneur en soufre, surtout si l'on tient compte des incertitudes de mesure. L'échantillon 2996 qui a un pourcentage %Me de 54,2, montre que la concentration en soufre est indépendante de la position dans la solution solide scapolite. En revanche, on confirme bien que pour les 6 échantillons analysés ici, seuls les échantillons photochromes sont des scapolites marialites. Ces échantillons ont tous des concentrations en calcium relativement faible par rapport à celles en sodium.

⁹ Pour rappel : Meionite = $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)$, Marialite = $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$ et Sylvialite = $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)$.

Les coefficients d'absorption des échantillons photochromes varient entre 0,07 et 0,13. Les données du Tableau 41 montrent qu'il n'y a pas de corrélation directe entre les coefficients d'absorption et la teneur en soufre ou avec le %Me. Une grande teneur en soufre ne permet pas d'avoir le plus grand changement de couleur. Les comparaisons avec les teneurs en soufre sont cependant rendues difficiles par leur relative homogénéité dans les 6 échantillons analysés ici. Si le soufre est impliqué dans la réaction photochrome, comme pour l'hackmanite, l'ensemble des atomes de soufre ne participerait pas à cette réaction.

Pour affiner les connaissances sur les autres éléments présents dans les scapolites naturelles et leurs relations potentielles avec le photochromisme, un échantillon suffisamment représentatif (grandes valeurs de coefficient d'absorption et cinétiques rapides) a été analysé plus en détail avec la mesure de concentration de 31 éléments. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Concentration mesurées par ICPMS de 31 éléments sur l'échantillon de scapolite naturelles photochrome 3337.

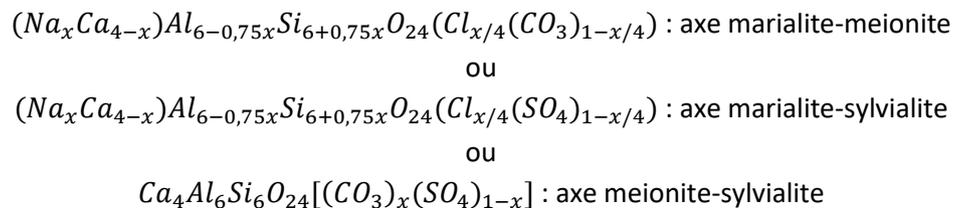
élément	Concentration (ppm)	élément	Concentration (ppm)
Na	112000 ± 4000	Ni	< 20
Al	166000 ± 5000	Cu	< 18
Si	510000 ± 30000	Zn	< 40
P	< 120	Ga	21 ± 2
Cl	21000 ± 1000	Ge	< 15
S	4000 ± 300	Br	300 ± 200
Mg	< 40	Rb	28 ± 1
K	28000 ± 900	Sr	129 ± 4
Ca	6500 ± 300	Y	< 0,20
Sc	< 5	Zr	< 0,5
Ti	< 10	I	< 0,00
V	< 1,4	Ba	200 ± 7
Cr	< 30	Eu	0,013 ± 0,007
Mn	< 5	W	< 0,03
Fe	< 300	Pb	7,9 ± 0,3

Sur les 31 éléments analysés de cet échantillon 3337, 14 sont détectés avec des concentrations supérieures à la limite de détection. Sur ces 14 éléments, 6 sont normalement constitutifs de la scapolite (Na, Ca, Al, Si, Cl, S) avec le potassium comme substituant commun de Ca et Na (Sidike, A. et al., 2008). La présence des 7 autres éléments détectés dans cet échantillon peut être expliquée par différentes substitutions des éléments majoritaires (substitutions Al-Ga, Cl-Br, Ca-Sr-Ba, Na-K-Rb) ou comme défaut extrinsèque (Eu, Pb). Dans tous les cas, la diversité des éléments présents dans le matériau naturel ne facilite pas l'étude de la propriété photochrome qui pourrait être impactée par des substitutions ou entraînée par la présence d'un élément en trace.

Pour résumer rapidement, les analyses chimiques sur les 6 échantillons sélectionnés semblent indiquer que la propriété de photochromisme n'est observée que dans les scapolites du pôle marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$). Il est important de noter que l'inverse n'est pas vrai : toutes les marialites ne sont pas photochromes. Pour arriver à dégager une tendance plus générale entre chimie et photochromisme, il eut été avantageux de faire l'analyse chimique approfondie de tous les échantillons de la collection. Une autre mesure plus rapide a été privilégiée pour confirmer que toutes les scapolites photochromes sont proches du pôle marialite : la masse volumique.

1.2.2. Combinaison de structure et de chimie : la masse volumique

Comme déjà mentionné dans le chapitre I (**partie IV.2.2.**), la densité est une donnée permettant de différencier la marialite de la meionite sans recourir à une analyse chimique (Pradat, 2012). Pour développer la relation entre composition chimique de la scapolite et densité, des masses volumiques théoriques ont été calculées à partir de compositions idéales suivantes :



Pour le calcul de masse volumique, on prendra une évolution linéaire du volume de maille entre deux pôles de la solution solide ($V_{\text{marialite}} = 1101 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{meionite}} = 1123 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{sylvialite}} = 1118 \text{ \AA}^3$). Cette évolution linéaire est empiriquement appliquée pour l'étude d'autres solutions solides (exemple des feldspaths ; (Miyake et al., 2000). Avec les compositions idéales, on peut calculer la masse molaire (MM) de toutes les espèces intermédiaires entre les compositions limites et calculer la masse volumique avec la relation suivante :

$$\rho = \frac{Z \cdot MM}{Na \cdot V} \quad (\text{Eq. 8})$$

où Na est le nombre d'Avogadro et Z est le nombre de groupements formulaires par maille ($Z = 2$). On obtient ainsi une estimation de l'évolution de la densité entre les trois compositions limites marialite, meionite et sylvialite (Figure 90). L'évolution de la masse volumique entre les trois pôles ne suit pas une évolution linéaire mais s'en rapproche fortement. Les valeurs calculées s'accordent relativement bien avec les mesures données dans la littérature (Shaw, 1960). Ces valeurs issues de la littérature ne considéraient pas le pôle sylvialite et sont donc reportées uniquement sur l'axe marialite-meionite. Sur les 6 échantillons analysés par ICPMS dans la **partie 1.2.1.**, 5 sont reportés avec leur masse volumique sur la Figure 90. Les données à disposition ne permettent que de placer ces 5 points que sur l'axe marialite-meionite.

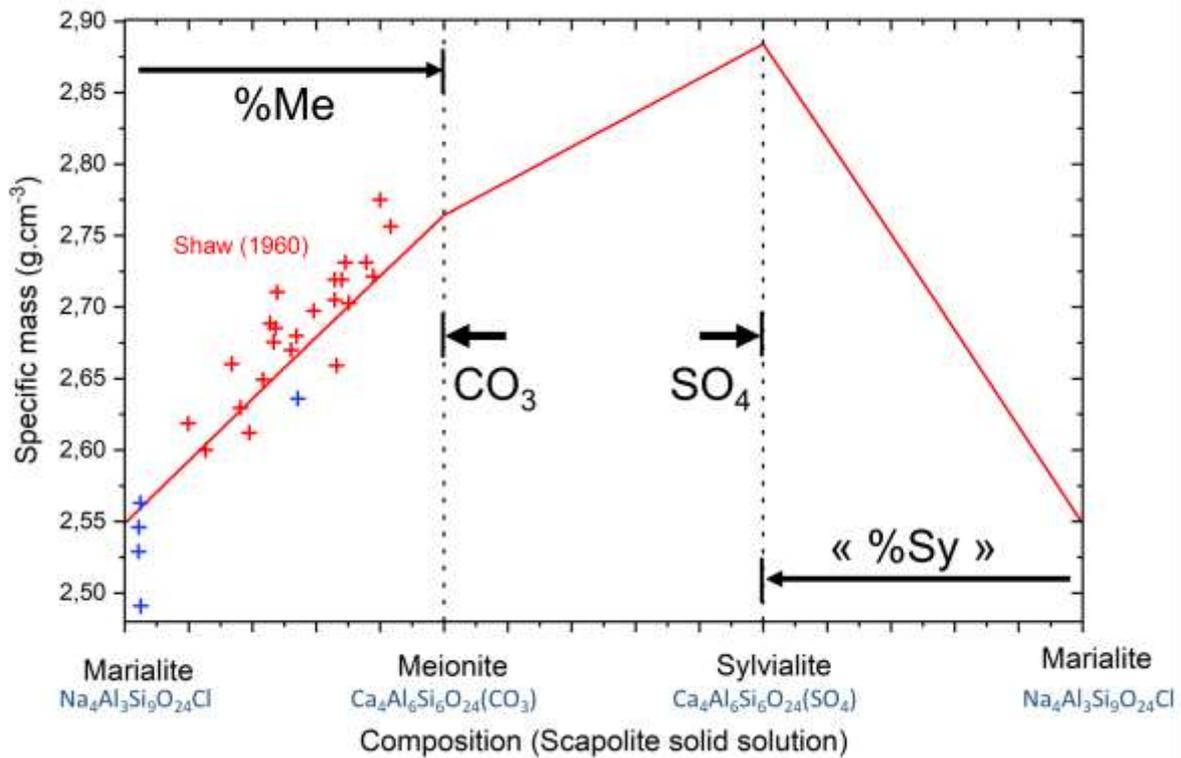


Figure 90 : Calculs de densités et d'indices de réfractions théoriques entre les trois compositions limites de la solution solide scapolite (marialite, meionite et sylvialite ; tracé rouge). Les données expérimentales réunies par Shaw (Shaw, 1960) y sont reportées (croix rouges) ainsi que 5 des six échantillons analysés dans cette étude (croix bleues). Sur le modèle du pourcentage de meionite (%Me), un pourcentage de sylvialite (%Sy) est proposé. Nous ne ferons aucune distinction entre %Me et %Sy pour nos échantillons qui se rapprochent du pôle marialite.

Les calculs de densité théoriques présentés sur la Figure 90 montrent que la densité théorique la plus faible est de 2,55 g.cm⁻³, obtenue pour le pôle marialite de composition idéale Na₄Al₃Si₉O₂₄Cl. En plus des données expérimentales mesurées sur les 5 échantillons analysés par ICPMS, les densités de tous les échantillons naturels ont été enregistrées. Ces mesures sont réunies dans le Tableau 43.

Tous les échantillons photochromes ont des masses volumiques inférieures à 2,60 g.cm⁻³ démontrant leur relative proximité du pôle marialite de la solution solide. Les mesures de densité donnent, pour certains échantillons, des valeurs clairement inférieures à 2,55 g.cm⁻³. On peut donc supposer soit la présence d'inclusions (type inclusions fluides), soit la présence de lacunes diminuant la densité du matériau. Prenons comme exemple un matériau lacunaire en sodium et en chlore avec une formule théorique de (Na_{3,5}□_{0,5})Al₃Si₉O₂₄(Cl_{0,5}□_{0,5}). La masse volumique d'un tel matériau est alors calculée à 2,46 g.cm⁻³ correspondant à la valeur de masse volumique la plus basse mesurée parmi les échantillons. Si la présence de lacunes est suggérée par les mesures de densité des échantillons photochromes, cela pourrait être un argument allant dans le sens d'un mécanisme impliquant un transfert électronique similaire à celui de l'hackmanite impliquant un défaut de type lacune.

Tableau 43 : Mesures de masses volumiques pour tous les échantillons de la collection de scapolites (catégories 1 et 2). Les valeurs inférieures à 2,55 g.cm⁻³ sont indiquées en rouge.

Catégorie 1 (non photochromes)		Catégorie 2 (photochromes)			
		Non traités		Traités par irradiation	
n° éch.	masse volumique (g.cm ⁻³)	n° éch.	masse volumique (g.cm ⁻³)	n° éch.	masse volumique (g.cm ⁻³)
E3365	2,630	E2992	2,529	E3386	2,468
E3910	2,610	E3337	2,546	E3387	2,514
E3911	2,610	E3338	2,563	E3388	2,562
E3912	2,609	E3366	2,586	E3389	2,541
E3913	2,593	E3374	2,564	E3391	2,508
E3914	2,591	E3375	2,536	E3392	2,515
E3915	2,559	E3377	2,561	E3393	2,535
E1325	2,491	E3379	2,535	E3394	2,545
E1630	2,573	E3380	2,542	E3395	2,529
E1975	2,747	E3381	2,526		
E1976	2,618	E3382	2,543		
E1977	2,628	E3383	2,537		
E2996	2,636	E3384	2,545		
E2997	2,575				
E2998	2,651				

Ainsi, avec ces mesures de densité, on confirme bien que toutes les scapolites photochromes à disposition sont proches du pôle marialite de la solution solide. Le reste du chapitre se focalisera donc sur la marialite. Il faut maintenant savoir s'il existe une quelconque différence entre marialite photochrome et marialite non photochrome. Les analyses chimiques réalisées ici ne permettent pas, en l'état, de faire la différence.

1.2.3. Analyses structurales par DRX et spectroscopie Raman

Pour ce qui est de la structure, aucune mesure n'a jusqu'ici été publiée pour définir s'il existe une quelconque différence structurale entre une marialite photochrome et une marialite non photochrome. Pour répondre à cette question, une marialite photochrome naturelle a été réduite en poudre (2993) et un diffractogramme a été enregistré. Ce diffractogramme est présenté sur la Figure 91 avec le diffractogramme calculé suivant un affinement Rietveld. Cet affinement est basé sur la composition chimique mesurée par ICPMS : (Na_{2,08}K_{0,52}Ca_{0,15})Al_{3,21}Si_{9,00}O_{23,99}(Cl_{0,38}S_{0,08}). Cette dernière indique que l'échantillon est, comme attendu, proche du pôle marialite de la solution solide scapolite. C'est donc avec

le modèle structural de la marialite (Kabalov et al., 1998, 1999) et la composition mesurée de l'échantillon 2993 qu'a été réalisé l'affinement.

Pour comparer cet échantillon photochrome à une marialite non photochrome il a été préféré de prendre un échantillon synthétique pour préserver les gemmes naturelles non photochromes de la collection. Cet échantillon synthétique M098 est celui ayant donné le plus haut rendement de marialite facilitant donc la comparaison avec l'échantillon naturel. Il contient néanmoins une phase de NaCl et d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). De plus amples détails seront donnés sur cet échantillon dans la **partie II.2.** de ce chapitre.

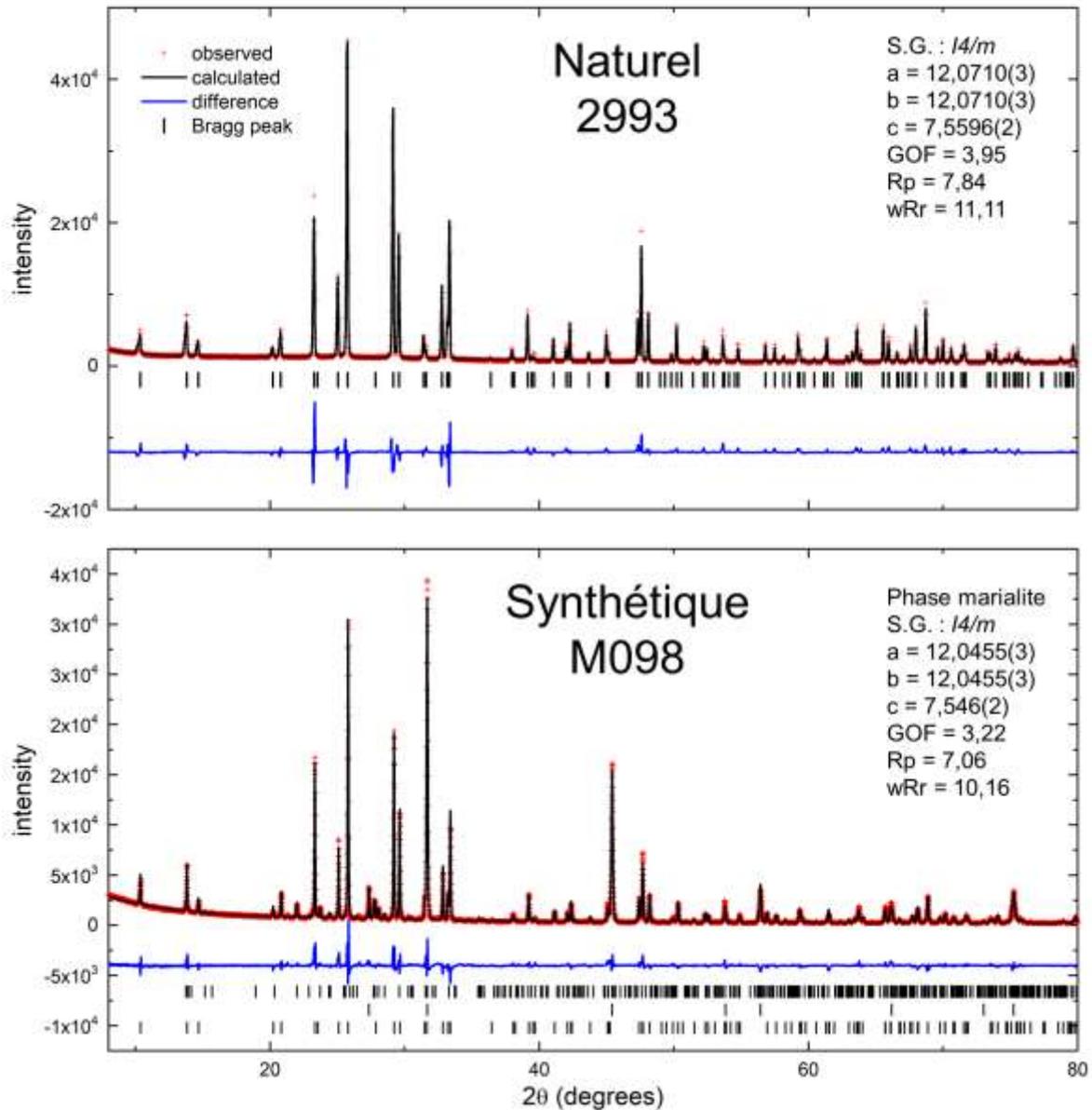


Figure 91 : Diffractogrammes expérimentaux (croix rouges) et calculés (tracés noirs) pour l'échantillon naturel photochrome 2993, et l'échantillon synthétique non photochrome M098 (3 phases : Marialite, NaCl et albite). La différence entre les deux spectres est tracée en bleu. L'encart en haut à droite rassemble les paramètres de maille et les données issues de l'affinement Rietveld.

La comparaison entre l'échantillon naturel photochrome et l'échantillon synthétique non photochrome ne révèle aucune différence majeure liée à la structure marialite. Les paramètres de maille sont similaires au centième d'angström près.

Concernant les autres échantillons de la collection, des spectres Raman ont été enregistrés pour confirmer la structure scapolite par rapport à des spectres de référence. Les deux spectres de références utilisés sont relatifs aux espèces marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$) et meionite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)$). Les spectres Raman des 8 échantillons représentatifs des catégories 1 et 2 sont présentés sur la Figure 92 avec les deux spectres de référence (RRUFF ; meionite : R040169 et marialite : R050123).

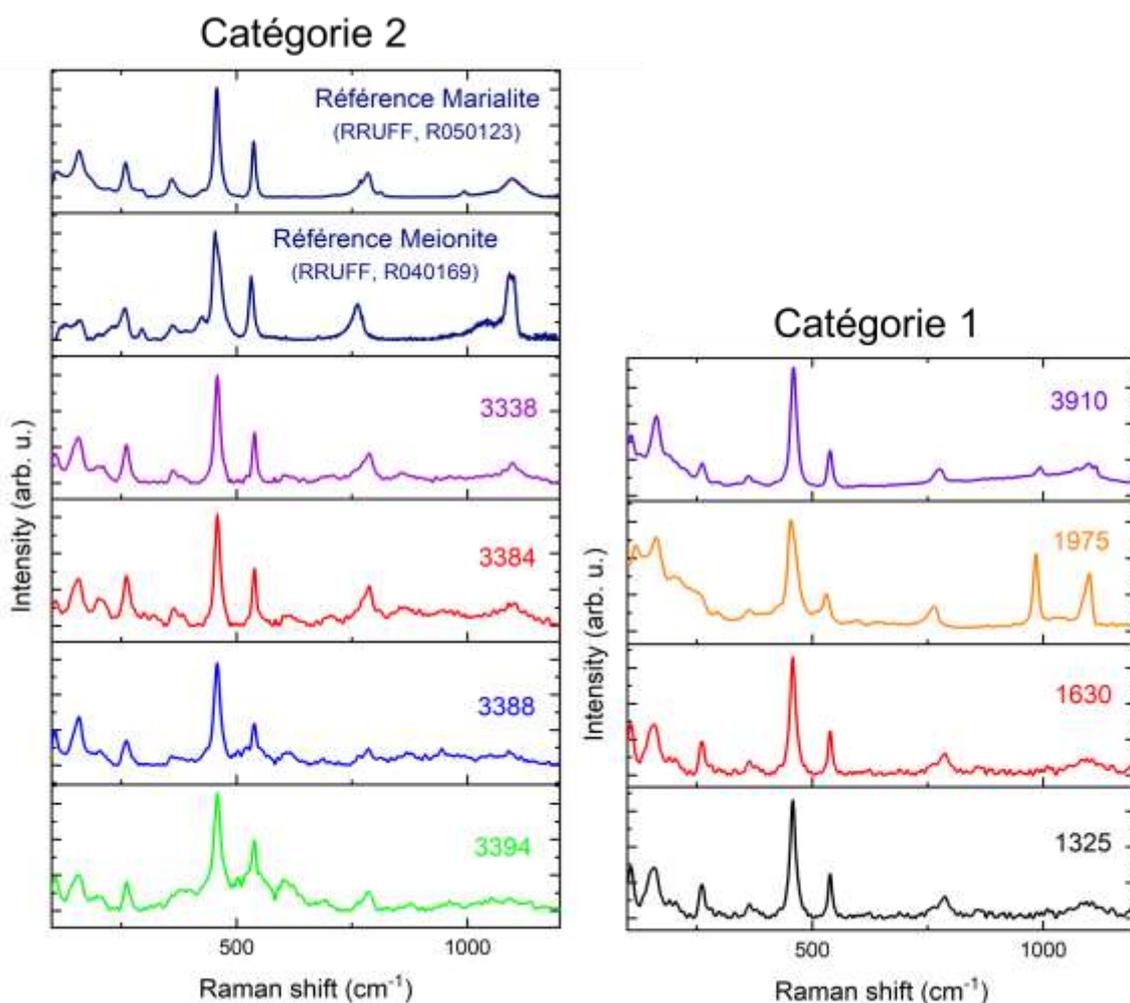


Figure 92 : Spectres Raman d'une marialite (R050123) et d'une meionite de référence (R040169), des 4 échantillons de scapolite photochromes 3338, 3384, 3388 et 3394 ainsi que des quatre échantillons non photochromes 3910, 1975, 1630 et 1325.

La correspondance des positions des bandes entre les spectres de référence et ceux des échantillons de la collection semble confirmer que tous que les échantillons ont une structure scapolite. Cette observation est valable pour l'ensemble des échantillons photochromes et non photochromes. L'observation attentive des pics sur les spectres Raman des scapolites photochromes et non photochromes ne montre aucune différence systématique. Les

différences les plus importantes sont liées au placement des échantillons dans la solution solide. Ainsi, tous les échantillons photochromes ont des pics correspondant à ceux d'une marialite. Ces derniers ont en fait une concentration en groupements carbonates plus faible que les échantillons de meionite. Cela est visible grâce à l'intensité relative du pic étroit autour de 1100 cm^{-1} (Dufresne et al., 2018) caractéristique des groupements carbonates.

Avec les analyses DRX, on montre qu'il n'y a pas de différence structurale majeure entre marialite photochrome et marialite non photochrome. Le Raman indique simplement que la concentration en CO_3^{2-} dans les marialites est variable mais n'est pas un critère pour savoir si la marialite est photochrome ou non.

1.2.4. Premiers indices pour un mécanisme de photochromisme

Avec les échantillons naturels à disposition, on sait maintenant que les scapolites photochromes s'approchent toutes du pôle marialite. Le contenu des cages de la scapolite serait donc un critère pour que le photochromisme puisse apparaître dans l'échantillon. Ce contenu doit donc être majoritairement composé d'atomes de sodium et de chlore.

Sur cette base on trouve là une similitude troublante entre la marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$) et l'hackmanite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$) qui sont formées des mêmes éléments chimiques (excepté pour le soufre) et cristallisent dans des structures similaires (cages). Les cinétiques de coloration et de décoloration étant proches, on pourrait avoir des mécanismes analogues impliquant un transfert électronique vers une lacune de chlore. Cependant, si les similitudes structurales et chimiques sont convaincantes, elles n'expliquent pas la différence de couleur photogénérée. Comment expliquer qu'après illumination sous UV, la scapolite soit bleue et l'hackmanite soit pourpre si les mécanismes sont les mêmes ?

Pour tenter d'expliquer cette différence, revenons un instant sur la couleur photogénérée dans l'hackmanite. Le centre coloré photogénéré dans l'hackmanite est un électron piégé dans une lacune donnant lieu à l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine visible (Williams, E.R. et al., 2010). Dans le cas typique d'une hackmanite dopée au soufre, la bande d'absorption photogénérée présente un maximum autour de 520 nm donnant une couleur pourpre. Il a été redémontré dans le chapitre III, que la couleur pourpre de cet état photogénéré peut être modifiée grâce à des substitutions. Plus précisément, dans le Chapitre III, **partie II.3.3.**, le changement de l'halogène (Cl, Br, I) dans des hackmanites synthétiques entraîne le changement de la couleur de l'état photogénéré.

Ainsi, pour une « bromo-hackmanite » synthétique dopée au soufre ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Br},\text{S})_2$), le maximum de la bande d'absorption photogénérée (λ_{max}) se situe autour de 540 nm donnant une couleur mauve. Pour une « iodo-hackmanite » synthétique dopée en soufre de composition $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{I},\text{S})_2$, le maximum de la bande d'absorption λ_{max} , est décalé à 580 nm (2,14 eV) donnant une coloration bleue claire. En résumé, plus l'halogène est gros et plus le maximum de la bande d'absorption photogénérée (λ_{max}) est décalé vers les basses énergies (grandes longueurs d'onde)

Pour l'hackmanite, on associe l'énergie absorbée (donnant lieu à cette bande d'absorption) à la taille d'une boîte quantique dans laquelle serait piégé l'électron (voir Chapitre I, **partie III.4.2.** ; (Williams, E.R. et al., 2010)). Ainsi, plus la boîte est grande, et plus l'énergie absorbée dans l'état photogénéré (λ_{\max}) est faible.

Pour une marialite, la bande d'absorption photogénérée a un maximum λ_{\max} autour de 609 nm (2,04 eV). Ce maximum d'absorption est plus petit que celui des trois « chloro », « bromo » et « iodo-hackmanites ». Suivant le modèle de la boîte quantique, la taille de cette boîte pour la marialite devrait donc être plus grande encore que pour une « iodo-hackmanite ». Le parallèle entre les deux matériaux photochromes pousse à supposer que si une lacune est impliquée dans la réaction pour la marialite, elle serait une lacune de chlore au centre du plan carré formé par les atomes de sodium (les 4 atomes de sodium forment un tétraèdre autour de la lacune de chlore dans l'hackmanite). Pour avoir une idée de la taille de la boîte quantique, que l'on peut associer à la lacune de chlore, la Figure 93 représente une estimation du volume disponible pour cette lacune en l'absence de l'halogène (Cl, Br ou I).

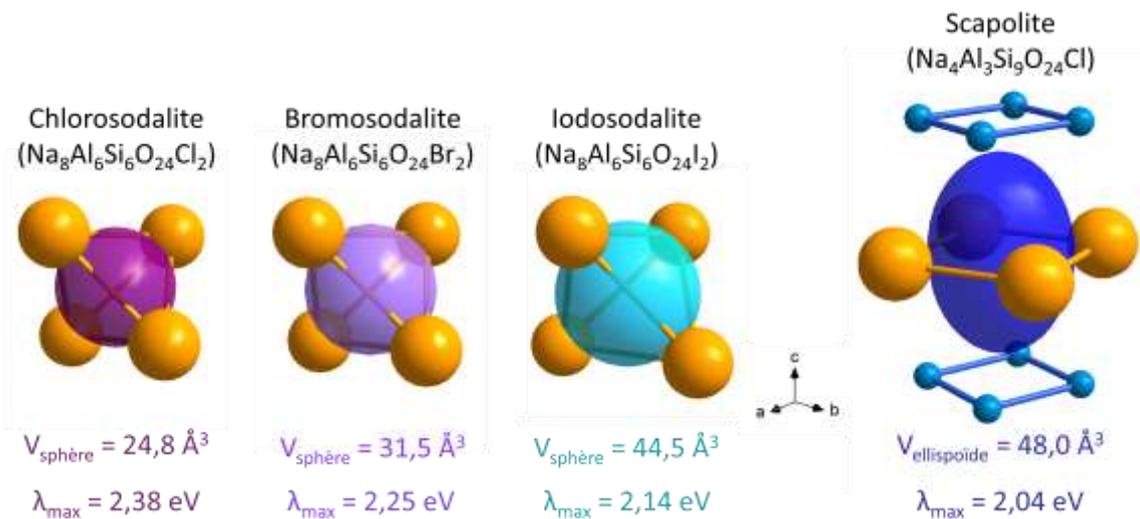


Figure 93 : Evolution de la couleur photogénérée avec les volumes disponibles pour une lacune dans une chlorosodalite, bromosodalite, iodosodalite et une scapolite marialite. Le volume est estimé avec la relation $\frac{4}{3}\pi r^3$ ou $\frac{4}{3}\pi r^2 r'$ pour une ellipse (r' étant la plus grande distance de l'ellipse) en tenant compte des rayons ioniques des atomes environnant la position centrale du tétraèdre ou du plan carré. (Couleurs des atomes Na : orange ; Si : bleu). Pour chaque matériau est également reporté l'énergie du maximum apparent de la bande d'absorption photogénérée.

Pour la lacune dans la structure sodalite (Cl, Br ou I), le volume disponible est limité dans les trois directions de l'espace par le tétraèdre d'atomes de sodium environnant le site de l'halogène. Le volume disponible pour la lacune (donc de la boîte quantique de l'électron piégé) peut donc être plus correctement associé à une sphère (et non un cube, comme utilisé dans la littérature (Williams, E.R. et al., 2010)). Le volume de cette sphère est estimé, pour la iodosodalite, à $44,5 \text{ \AA}^3$. Pour la lacune dans la scapolite, le plan carré formé par les atomes de sodium autour du site central n'impose pas de restriction selon l'axe c. Le volume disponible pour la lacune peut donc être associé ici à une ellipsoïde limitée dans deux directions (a et b)

par les atomes de sodium et par la charpente aluminosilicatée selon c (atomes bleus sur la Figure 93). On a donc un volume, disponible pour la lacune, estimé à $48,0 \text{ \AA}^3$. Ce volume disponible pour la lacune dans la marialite serait donc bien plus grand que dans la iodosalite. La couleur de l'état excité dans la marialite suit ainsi la même évolution que pour les hackmanites chlorée, bromée et iodée. Cette observation vient appuyer l'hypothèse d'une réaction photochrome impliquant un transfert électronique vers une lacune pour la scapolite.

On a considéré jusqu'ici un unique centre coloré qui est supposé être un électron dans une lacune et entouré d'un plan carré formé par quatre atomes de sodium. Néanmoins, la différence des spectres d'absorption entre l'état stable et l'état coloré montre l'apparition d'une bande asymétrique (Figure 85). Cette bande d'absorption asymétrique pourrait être modélisée par plusieurs contributions impliquant donc plusieurs centres colorés.

Pour alimenter cette discussion, on s'appuiera sur l'exemple de l'échantillon naturel typique 3337. Grâce à des analyses par ICPMS, la composition chimique de cet échantillon est connue $[(\text{Na}_{2,04}\text{K}_{0,52}\text{Ca}_{0,12})\text{Al}_{3,11}\text{Si}_{9,00}\text{O}_{23,79}(\text{Cl}_{0,37}\text{S}_{0,09})]$. Cet échantillon 3337 est donc bien une scapolite s'approchant du pôle marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$). La différence d'absorption entre les spectres des états stable et excité est présenté sur la Figure 94 avec une proposition de décomposition (fonctions pseudo-Voigt, convolution 50% Gaussienne, 50% Lorentzienne). Le spectre différence serait ici composé d'au moins quatre bandes d'absorption avec des pourcentages d'aire respectivement de 74, 15, 7 et 4%. On aurait donc quatre centres colorés dont l'un serait très majoritaire par rapport aux trois autres.

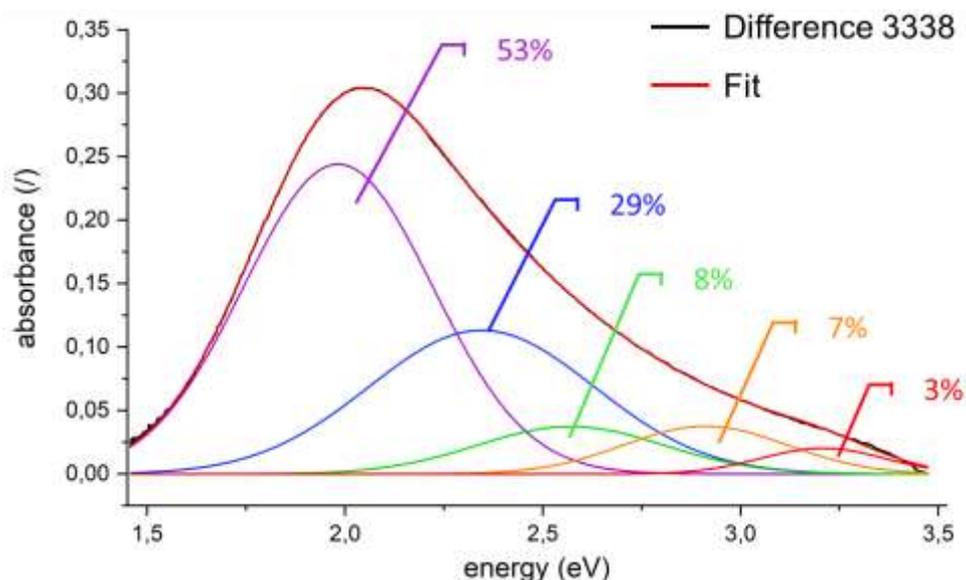


Figure 94 : Simulation empirique de la différence entre les spectres d'absorption des états stable et excité de la scapolite 3338. Cette simulation est réalisée par l'addition de 5 fonctions pseudo-Voigt (Gaussienne/Lorentzienne : 50/50) dont les pourcentages respectifs des aires sont reportés sur le graphique.

Si l'on s'en tient à l'hypothèse que le centre coloré d'une marialite dans son état photogénéré est un électron dans une lacune (V_{Cl} ici), on peut supposer que les cinq bandes

sur le spectre différence sont dues à cinq environnements différents autour de la lacune. Le parallèle avec l'hackmanite porte à croire que l'environnement autour de la lacune V_{Cl} est bien, de prime abord, un plan carré d'atomes de sodium dans la marialite. L'environnement de la lacune est donc constitué par le plan carré d'atomes de sodium mais aussi par la cage formée par la charpente aluminosilicatée. Pour les hackmanites, il a été démontré que la substitution des cations de la charpente (Si/Ge, Al/Ga) a une influence sur la couleur photogénérée (Williams, E.R. et al., 2010). Il est possible que des substitutions analogues aient le même effet dans la scapolite et puissent expliquer les différentes bandes d'absorption sur la Figure 94. Néanmoins, on s'intéressera à un modèle simplifié en ne tenant compte que du plan carré d'atomes autour de la lacune de chlore V_{Cl} . Les effets induits par les substitutions d'autres éléments de la structure seront négligés mais en gardant à l'esprit que la complexité du modèle est supérieure à celle décrite ici.

On s'intéresse donc au modèle d'une lacune entourée par 4 atomes de sodium. Cependant la marialite 3338 ne contient pas que du sodium et ce dernier peut être substitué par du potassium ou du calcium. Les concentrations de ces trois atomes sont données dans le Tableau 44. Pour l'environnement de la lacune on aurait ainsi quatre positions avec trois atomes possibles soit $3^4 = 81$ possibilités de plans carrés réduites à 15 combinaisons différentes. Le raisonnement qui va suivre s'appuie sur les probabilités d'existence de ces combinaisons.

Tableau 44 : Concentrations mesurées par ICMPs pour cations Na, K et Ca dans la marialite naturelle 3338 avec leurs pourcentages relatifs.

élément	Concentration (ppm massique)	Concentration (ppm atomique)	Pourcentage (%)	Probabilité associée à l'élément
Na	113000 ± 4000	4920	84,7	0,847
K	28000 ± 900	710	12,3	0,123
Ca	7000 ± 300	170	3,0	0,030
somme	-	5800	100	1

Les pourcentages relatifs en cations Na, K et Ca, peuvent être associés à une probabilité avec laquelle il est possible de calculer la probabilité d'existence de chacune des 15 combinaisons de plan carré (ex : $P_{[Na_4]} = 1 \times 0,847^4 = 0,514$ ou $P_{[Na_2K_2]} = 6 \times 0,847^2 \times 0,123^2 = 0,065$). Les probabilités d'existence des 15 combinaisons sont reportées dans le Tableau 45. Il apparaît que les cinq combinaisons les plus probables dans la scapolite 3338 sont $[Na_4]$, $[Na_3K]$, $[Na_3Ca]$, $[Na_2K_2]$ et $[Na_2KCa]$.

Sur ces 5 combinaisons, comme attendu avec les concentrations, la plus probable reste celle constituée de 4 atomes de sodium $[Na_4]$. Elle représente 52,2 % de probabilité d'existence si on rapporte la somme des probabilités d'existence des 5 combinaisons à 100%. Ce 52,2 % est une valeur qui se rapproche des 53 % correspondant au pourcentage d'aire de la bande principale photogénérée dans la marialite 3338. Cela implique que statistiquement, on retrouve un pourcentage d'existence qui s'accorde avec le pourcentage de la bande d'absorption principale photogénérée. Les probabilités d'existence des quatre autres

combinaisons suivent une évolution similaire aux quatre autres bandes d'absorption dans la décomposition sur la Figure 94.

Tableau 45 : Détails sur les 15 combinaisons de plans carrés formés de 4 atomes (Na, K ou Ca) avec leurs probabilités d'existence classées de la plus forte à la plus faible. Les cinq combinaisons les plus probables sont grisées.

N°	Atomes formant le plan carré	Probabilité d'existence basée sur la concentration réelle en cation (3338)	Pourcentage relatif calculé sur les probabilités d'existence des 5 combinaisons (%)
1	[Na ₄]	0,514	52,2
2	[Na ₃ K]	0,299	30,4
3	[Na ₃ Ca]	0,073	7,4
4	[Na ₂ K ₂]*	0,065	6,7
5	[Na ₂ KCa]*	0,032	3,2
	somme	0,983	100
6	[NaK ₃]	6,35.10 ⁻³	
7	[NaK ₂ Ca]*	4,65.10 ⁻³	
8	[Na ₂ Ca ₂]*	3,89.10 ⁻³	
9	[NaKCa ₂]*	1,13.10 ⁻³	
10	[K ₄]	2,31.10 ⁻⁴	
11	[K ₃ Ca]	2,26.10 ⁻⁴	
12	[NaCa ₃]	9,22.10 ⁻⁵	
13	[Ca ₂ K ₂]*	8,26.10 ⁻⁵	
14	[Ca ₃ K ₁]	1,34.10 ⁻⁵	
15	[Ca ₄]	8,19.10 ⁻⁷	

* Ces combinaisons sont proposées sans distinction pour le placement des atomes formant le plan carré. La probabilité d'existence prend néanmoins en compte un facteur multiplicatif pour le nombre réel de possibilités pour chaque combinaison de plan carré. Exemple : [Na₃Ca] peut former 4 plans carrés différents si l'on distingue les 4 positions atomiques. $P_{[Na_3Ca]} = 4 \times P_{(Na)}^3 \times P_{(Ca)}$.

Il existerait donc une relative cohérence entre composition chimique et le photochromisme. D'une façon ou d'une autre, la substitution de Na par K ou Ca pourrait avoir une influence sur l'environnement de l'électron dans la lacune V_{Cl}. On peut imaginer que la substitution du sodium entraîne une distorsion de l'environnement de la lacune et serait donc visible sur le maximum de la bande d'absorption photogénérée. Une façon simple de vérifier cette hypothèse serait de produire un échantillon synthétique photochrome ne contenant que du sodium. On attendrait donc qu'une seule et unique bande d'absorption photogénérée.

En résumé, la couleur bleue photogénérée dans les marialites photochromes s'inscrit dans une suite logique avec l'hackmanite si l'on considère que le centre coloré est un électron dans une lacune de chlore. Avec cette hypothèse, on peut également expliquer l'asymétrie de la bande d'absorption de ce centre coloré. On a réussi à démontrer l'influence de l'environnement proche de la lacune (plan carré) grâce au recoupement des analyses

spectroscopiques et chimiques. Ces deux arguments sont les premiers à venir conforter le postulat de départ fondé sur la similitude chimique et structurale entre hackmanite et marialite photochrome. La réaction de photochromisme de la marialite semble donc être un transfert électronique vers une lacune de chlore, comme dans l'hackmanite. Ces deux arguments reposent sur l'étude des gemmes naturelles de chimie complexe. Certaines preuves expérimentales pourraient être obtenues grâce à la synthèse de marialite photochrome de chimie contrôlée notamment par le contrôle de l'environnement chimique autour de la lacune de chlore.

II. Synthèses de scapolite marialite

II.1. Conditions et rendement de synthèse

La marialite ne pouvant être formée qu'à haute pression, sa synthèse requiert des équipements coûteux et la littérature est donc très limitée sur ce sujet. Le seul diagramme pression/température où apparaît le domaine de stabilité de l'espèce marialite a été publié par Almeida *et al.* en 2017. Ce diagramme est reporté en Figure 95. C'est sur cette figure que s'appuient les conditions de synthèses des marialites réalisées dans ce travail. Au regard du faible nombre de recherches associées à la synthèse de marialite, nous avons tenté de mieux définir le domaine de stabilité de la marialite avec différentes conditions de synthèses. Toutes les synthèses (en grand nombre, fructueuses ou non) ne seront pas présentées dans cette partie pour garder la fluidité de lecture du chapitre sur le photochromisme de la scapolite (pour plus d'informations, voir **Annexe 7**).

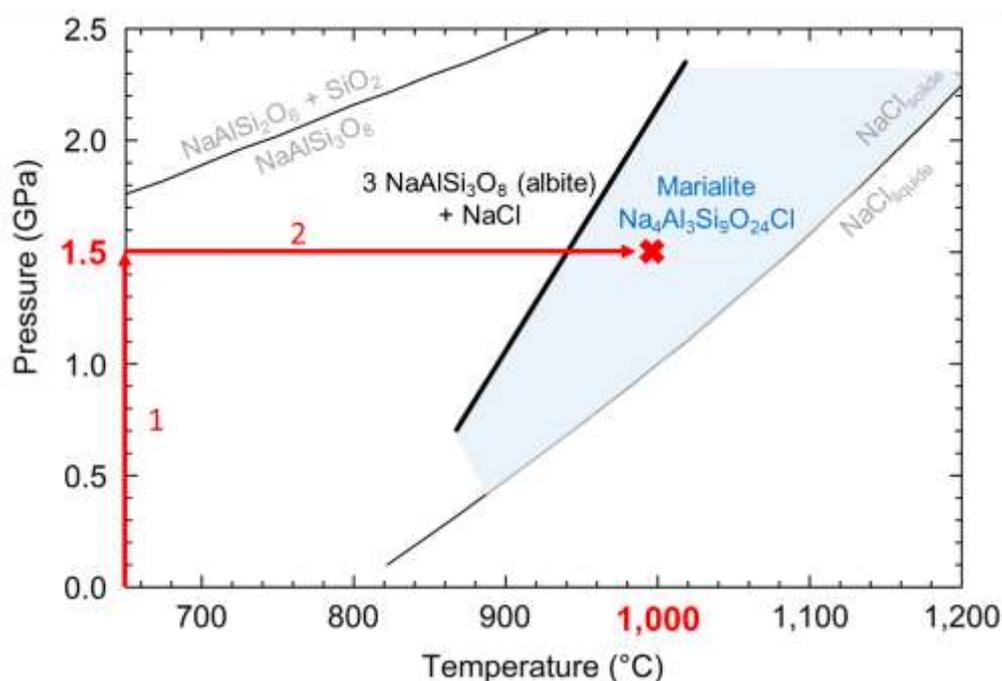


Figure 95 : Diagramme pression-température laissant apparaître le domaine de stabilité de la marialite (bleu clair) et du mélange albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et NaCl (d'après Almeida *et al.* 2017). Sont également représentés les domaines de stabilité de la jadéite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) et la délimitation entre NaCl

solide et liquide. Les flèches rouges indiquent que dans nos synthèses, la pression est d'abord augmentée à 1,5 GPa avant d'augmenter la température à 1000°C.

Pour favoriser la formation de marialite lors de la synthèse, il a été tenté de se placer dans des conditions de pression-température qui s'approchent du centre du domaine de stabilité. Ainsi, en se plaçant à une pression de 1,5 GPa (15 kbar), la température idéale serait autour de 1000°C. En tenant compte de la différence entre la température mesurée par le thermocouple et la température effective du mélange de réactifs (voire Chapitre II, **partie I.3.**), il a été supposé qu'en mesurant une température de 975°C, le milieu réactionnel se trouverait autour de 1000°C. La première synthèse de marialite a donc été réalisée à une pression de 1,5 GPa et avec une consigne de température à 975°C.

En tenant compte de ce diagramme donné dans la littérature, une première synthèse (notée M062) a été produite. A la sortie de la capsule, la poudre a été homogénéisée au broyeur et analysée par DRX. Le diffractogramme résultant est présenté en Figure 96.

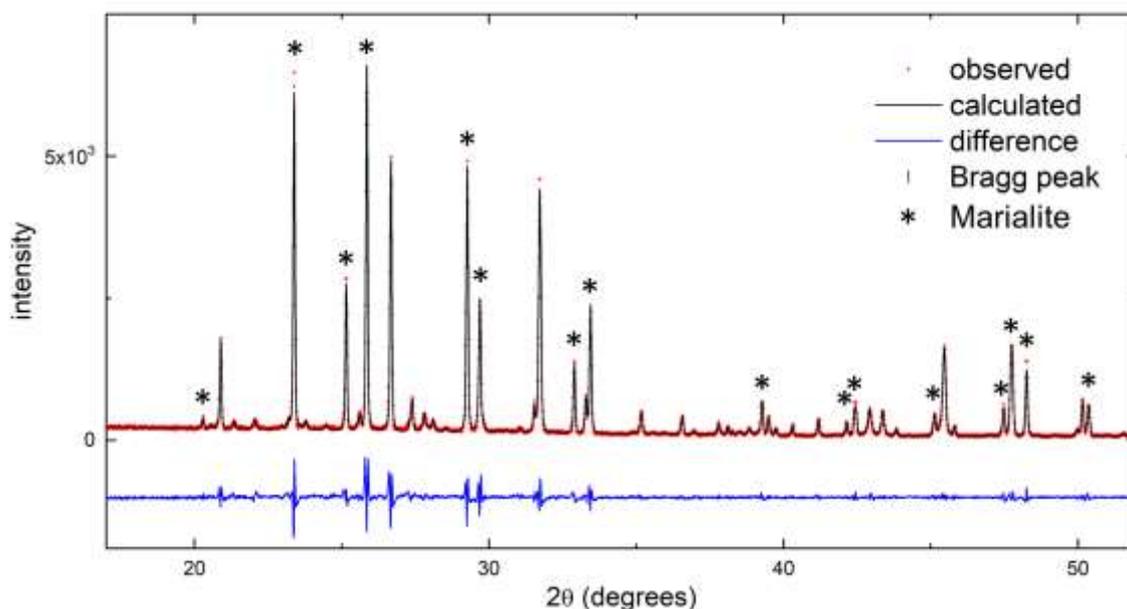


Figure 96 : Diffractogramme de la synthèse M062. L'affinement Le Bail est réalisé avec six phases : marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$), SiO_2 , albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Al_2O_3 , NaCl et néphéline (NaAlSiO_4). Les pics de diffraction de la marialite sont indiqués par un « * ».

Dans ce diffractogramme, on trouve la présence d'au moins 6 phases cristallisées. On y trouve d'abord des résidus de précurseurs Al_2O_3 , SiO_2 et NaCl . Les trois autres phases dans la poudre sont de structure marialite, albite et néphéline. On confirme bien que les conditions pression/température utilisées pour cette synthèse sont donc favorables à la formation de marialite. Un affinement Le Bail est présenté sur la Figure 96 pour extraire les paramètres cristallographiques des six phases. L'observation fine du spectre différence ($F(\text{obs})-F(\text{calc})$) montre que les résidus sont principalement liés aux réflexions de la phase marialite. Ce point sera développé avec la présentation des analyses chimiques sur cette synthèse.

Pour mesurer le rendement de marialite dans cette synthèse, les pourcentages massiques sont extraits du logiciel Diffract.Eva (valeurs de pourcentages massiques semi-quantitatifs calculées à partir du rapport I/I_{cor}). Le rendement de marialite est ici estimé à 64 w%, soit 72 w% après lavage à l'eau pour retirer NaCl (le lavage à l'eau entraîne une perte conséquente de produit et n'a donc pas été réalisé systématiquement sur les autres synthèses). Les détails sur les conditions de synthèse, sur le mélange de réactifs et sur le produit sont reportés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Synthèses de marialites présentant différentes conditions pour augmenter le rendement de synthèse. (Ma. = Marialite, $NaAlSi_3O_8$ = Albite, $NaAlSiO_4$ = néphéline). Les valeurs de pourcentage massique entre parenthèse correspondent à ceux après lavage à l'eau du produit pour retirer le NaCl du mélange.

N° synth.	Mélange de précurseurs (mmol)	Enrobage	Temp. (°C)	Gradient (°C/min)	Pression (GPa)	Temps (h)	Capsule	Produits (w%)
M062	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 4 NaCl	Talc	975	100	1,5	48	Au-Pd	Ma. : 64 (72) SiO ₂ : 14 (16) NaCl : 11 (-) Al ₂ O ₃ : 5 (6) NaAlSi ₃ O ₈ : 2 (2) NaAlSiO ₄ : 4 (4)

Une analyse chimique par EDX a été menée sur certains grains de cette synthèse (M062). Les images enregistrées en électrons secondaires et rétrodiffusés sont présentées sur la Figure 97 a et b. Grâce aux images d'électrons rétrodiffusés, on observe qu'un même grain a plusieurs zones de compositions chimiques différentes rejoignant l'analyse DRX montrant plusieurs phases. L'analyse chimique par EDS de ces différentes phases est détaillée sur la Figure 97 c.

En comparaison avec l'analyse DRX, on retrouve bien des compositions attendues pour les phases Al₂O₃, SiO₂ et marialite ($Na_{3,7}Al_{3,0}Si_{9,0}O_{23,9}Cl_{0,9}$). Les compositions chimiques de l'albite et de la néphéline peuvent être facilement distinguées de la marialite car ne contenant pas de chlore. Ces deux phases n'apparaissent intentionnellement pas sur la Figure 97 c. Aucun grain de NaCl n'a été détecté par EDS. Il a été supposé que ces grains aient été dissouts lors du polissage à l'eau pour la mise en forme de l'échantillon laissant des cavités visibles au centre du grain sur la Figure 97 a et b.

Une phase de composition proche de la marialite mais plus pauvre en aluminium (rapport Si/Al \approx 11/1 ; $Na_{3,0}Al_{0,9}Si_{11,1}O_{24,8}Cl_{0,4}$) entoure les phases cristallisées définies par la DRX. L'affinement Le Bail (Figure 96) avait mis en évidence que les différences majeures étaient liées aux pics de diffraction de la marialite. Ces différences montrent une asymétrie des pics de diffractions qui laisse supposer qu'une seconde phase de structure marialite pourrait être présente. Ce matériau de composition proche de la marialite pourrait ainsi correspondre à cette seconde phase plus pauvre en aluminium, expliqué par une diffusion limitée de cet atome dans le mélange réactionnel à partir des grains d'alumine.

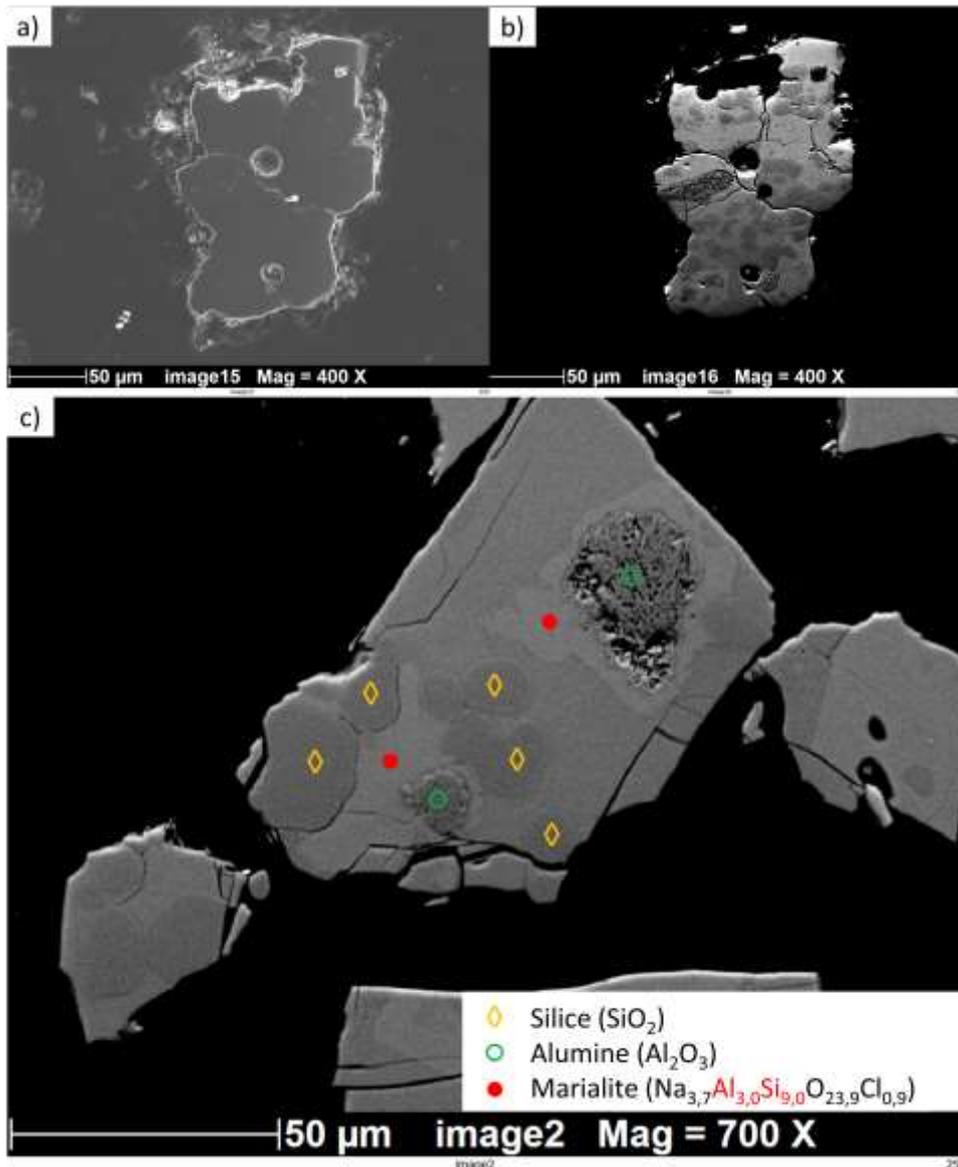


Figure 97 : a) image d'un grain de poudre synthétique (M062) obtenue par acquisition des électrons secondaires. b) image du même grain mais en enregistrant les électrons rétrodiffusés. c) détail d'un grain avec la répartition des phases de SiO_2 , Al_2O_3 et marialites (électrons rétrodiffusés). Les compositions sont calculées à partir d'analyses EDS en prenant le Si comme référence et en ajustant le taux d'oxygène pour équilibrer les charges.

Le produit de cette synthèse M062 donne plusieurs indications sur l'optimisation des conditions de synthèses. D'abord, les résidus de précurseurs dans le produit final indiquent que la réaction n'est pas complète. On déduit donc que soit le temps de réaction n'est pas assez long, soit les réactifs ne sont pas adaptés (taille initiale des grains d'oxydes par exemple). Cette dernière proposition a été écartée avec l'utilisation de nano-silice, très réactive à des températures entre 700 et 900 °C et formant donc une importante proportion d'albite dans le mélange final. Le temps de synthèse a lui été allongé de 48 à 72h (dans une limite raisonnable pour tous les utilisateurs du piston-cylindre pour les synthèses haute pression).

Ensuite la présence d'albite en faible quantité témoignerait d'un équilibre entre la marialite et le mélange albite + NaCl comme présenté sur le diagramme pression/température (Figure 95). Pour favoriser la formation de marialite l'excès de NaCl a donc été augmenté. Cependant, pour atteindre les conditions de pression température dans le domaine de stabilité de la marialite, le système de piston-cylindre impose de passer par le domaine de stabilité de l'albite lors de la montée en température. Un moyen de réduire la nucléation d'albite est donc d'augmenter le gradient de température pour atteindre le domaine de stabilité de la marialite le plus vite possible. Cependant, l'albite est toujours présente dans le produit final du fait que l'on passe par son domaine de stabilité. Il n'est ainsi pas possible de produire un produit composé à 100% de marialite.

A partir des résultats cet échantillon M062, d'autres synthèses ont été produites pour tester les conditions différentes submentionnées. Pour la fluidité de lecture de ce chapitre, ces autres synthèses ne sont pas présentées ici. Il s'est révélé préférable de placer les résultats en Annexe (**Annexe 7**).

II.2. Dopages au soufre de synthèses de marialite

Comme déjà mentionné dans la **partie I.2.4.**, les similitudes structurales et chimiques entre hackmanite et scapolites sont séduisantes. Il a été proposé que le centre coloré photogénéré dans la scapolite soit un électron dans une lacune de chlore. Reste à savoir d'où provient cet électron. Pour l'hackmanite, le soufre a été confirmé comme donneur d'électron pour la réaction photochrome. Il se pourrait donc qu'il en soit de même pour la marialite. Des synthèses de marialites dopées en soufre ont donc été produites. Ces synthèses de marialite dopée au soufre sont inédites dans la littérature et aucune comparaison avec des résultats publiés n'a été possible.

L'hypothèse principale pour débiter ces synthèses a été de considérer que la présence de soufre en faible concentration dans le mélange réactionnel ne changerait pas ou peu le domaine de stabilité de la marialite. Les mêmes conditions de synthèses de départ ont donc été utilisées pour la synthèse numérotée M067 dans le Tableau 47. D'autres synthèses de marialite dopées au soufre sont également rassemblées dans ce tableau avec leurs conditions de synthèses et les pourcentages massiques des phases dans le produit. Ces pourcentages sont estimés grâce à l'affinement Rietveld des diffractogrammes en considérant chaque phase avec une composition idéale.

La première synthèse numérotée M067 donne un produit constitué à 64 % massique de marialite (66 w% après lavage à l'eau). Elle confirme d'abord que le postolat de départ était correcte : l'ajout de soufre en faible concentration ne semble pas modifier radicalement le domaine de stabilité de la marialite. L'observation de la poudre obtenue sous lampe UV n'a pas mis en évidence de propriété photochrome. Néanmoins, cette synthèse de marialite soufrée présente une luminescence orange typique des scapolites (Sidike, A. et al., 2008). Cette propriété de luminescence est l'objet de la **partie III.1.1** dans la suite de ce chapitre.

Tableau 47 : Synthèses de marialites dopées au soufre et présentant les différentes conditions de synthèse. (Ma. = Marialite, Alb. = Albite, Sod. = Sodalite, neph. = néphéline).

N° synth.	Mélange de précurseurs (mmol)	Enrobage	Temp. (°C)	Gradient (°C/min)	Pression (GPa)	Temps (h)	Capsule	Produits (w%)
M067	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 1,6 NaCl 0,2 Na ₂ S	Talc	975	100	1,5	48	Pt	Ma. : 64 (66) SiO ₂ : 13 (13) NaCl : 3 (-) Al ₂ O ₃ : 2 (2) Alb. : 18 (19)
M098	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl 2 Na ₂ S	Sel	1000	200	1,5	72	Pt	Ma. : 66 (90) NaCl : 27 (-) Alb. : 7 (10)
M099	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl 2 Na ₂ S	Sel	1000	200	1,5	72	Pt, Double capsule en graphite	Ma. : 60 (73) SiO ₂ : 5 (6) NaCl : 18 (-) Graphite : 5 (6) Neph. : 10 (12) Alb. : 2 (3)

De la même façon que pour la première synthèse de marialite non dopée (M062), des investigations par microscopie électronique à balayage ont été conduites sur cette synthèse dopée (M067). On y observe des phases de forme circulaires (ou sphérulites) qui supposent une croissance radiale à partir d'un point central. Les sphérulites sont caractéristiques d'une croissance cristalline rapide (Sunagawa, 2005). Une composition, sur les deux observées par EDS serait donc favorisée par rapport à la seconde. Les électrons rétrodiffusés montrent également deux compositions de marialite sur les mêmes grains (Figure 98). Ces deux compositions ont été mesurées par EDS.

Les deux compositions différentes de marialite mesurées par EDS dans les grains de la synthèse M067 sont reportées sur la Figure 98. Dans les deux compositions, le soufre s'est bien inséré dans la structure. On note pourtant pour la seconde composition (2) que le taux de remplissage du site avec les atomes de chlore et de soufre n'est pas de 100%. Cela est cohérent avec un rapport Al³⁺/Si⁴⁺ plus grand que dans la première composition (1). Ainsi, la compensation des charges serait assurée par un taux de remplissage plus faible du site central par les atomes de chlore et de soufre.

La synthèse (M098) s'appuie sur les résultats des synthèses non soufrées pour tenter d'augmenter le rendement de formation de marialite. Ainsi, la température a été augmentée de 975 à 1000°C, le gradient de 100 à 200°C/minutes, le temps de synthèse allongé de 48 à 72h et l'excès en NaCl dans le mélange de réactif multiplié par 10, et non par 4. Avec toutes ces modifications apportées aux conditions de cette synthèse M098, le pourcentage massique

de marialite soufrée a pu atteindre 66 w%, soit 90 % massique une fois la synthèse lavée à l'eau pour retirer l'excès de NaCl. Il s'agit là du meilleur rendement de marialite obtenu au cours de ce travail de thèse. Ce bon résultat a été mis en lien avec l'augmentation du gradient de 100 à 200°C/minutes qui limiterait grandement la nucléation d'albite durant la montée en température. Comme pour la première synthèse soufrée (M067), tous les tests sous lampe UV n'ont pu mettre en évidence une quelconque propriété photochrome pour cet échantillon (M098). Cette synthèse est également luminescente sous UVL avec une émission orange.

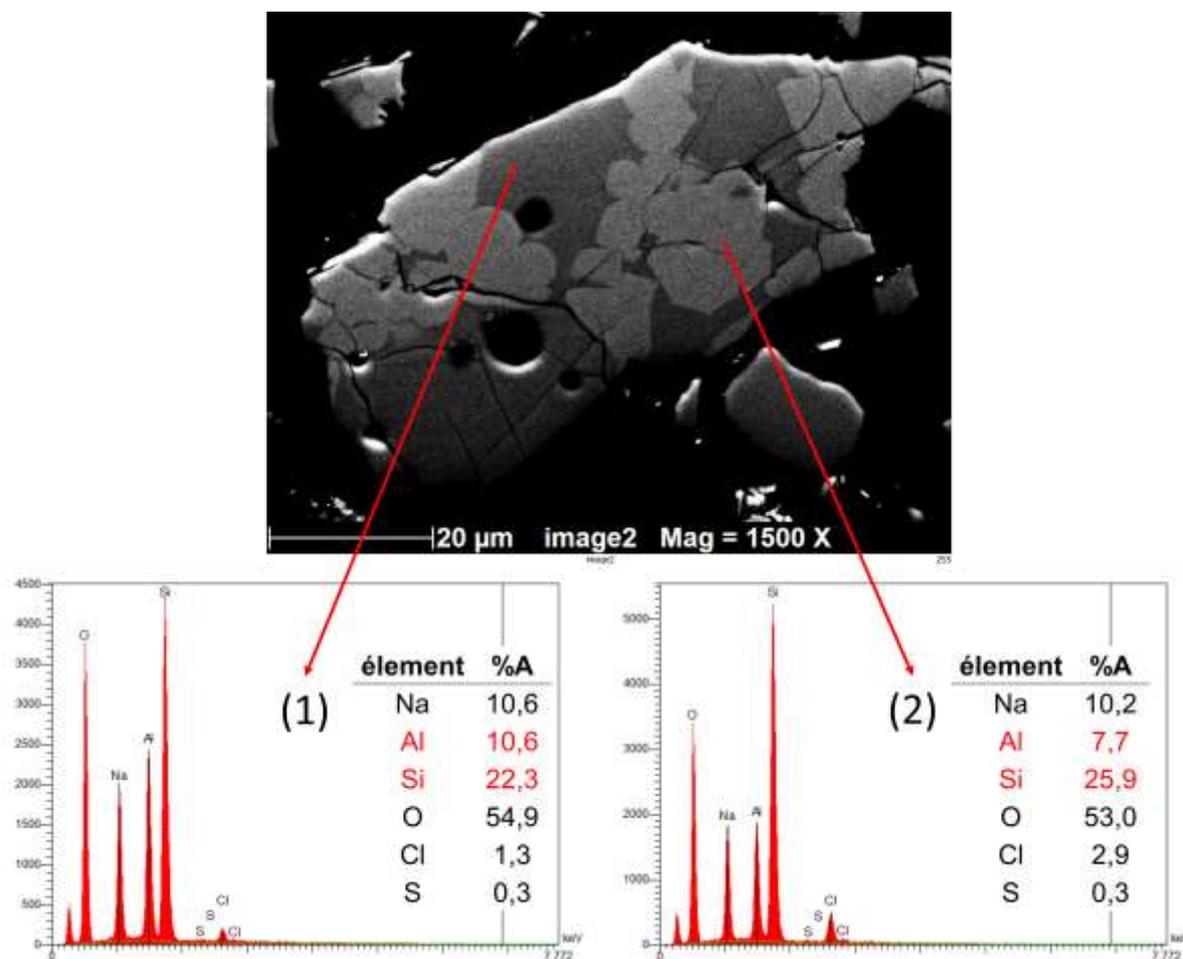


Figure 98 : Image d'un grain de la synthèse M067 obtenu par électrons rétrodiffusés laissant apparaître deux compositions de marialite avec deux spectres EDS représentatifs de ces deux compositions. La différence est principalement visible sur le rapport entre silicium et aluminium.

En reprenant donc toutes les conditions de la synthèse M098, une nouvelle synthèse a été produite avec une capsule en platine dans laquelle a été introduite une capsule en graphite, elle-même contenant le mélange de réactifs. Cette double capsule en graphite aurait pour effet de maintenir un environnement réducteur lors de la synthèse et de favoriser la formation d'oligomères de soufre (S_n)^{x-} avec $n \geq 2$. Cette synthèse a donné un produit constitué par au moins 6 phases (marialite, NaCl, néphéline, SiO₂, graphite et albite). La présence de toutes ces phases rend l'affinement du diffractogramme incertain et l'estimation du pourcentage massique des phases n'est donné qu'à titre indicatif. On note cependant que la phase majoritaire reste la marialite (autour de 60 w%).

De façon surprenante, cette synthèse a entraîné la formation de néphéline ($\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) en tant que sous-produit. La néphéline est connue pour être un sous-produit formé lors des synthèses de sodalite mais pas de la scapolite marialite. Dans les conditions précises de cette synthèse, on observerait une superposition des domaines de stabilité de la marialite et de la néphéline. Concernant le dopage au soufre, si des oligomères de soufre ont été formés et intégrés dans la structure scapolite, ils n'entraînent pas de propriétés optiques. Les grains de la poudre sont incolores (sauf pour les grains noirs associés au graphite) et sont inertes sous UVC et sous UVL.

Les synthèses de marialite dopées au soufre sont une première mondiale. Les rendements de marialite dopée obtenus sont également très satisfaisants. Dans les deux conditions de synthèse utilisées (avec ou sans double capsule en graphite), le produit obtenu est majoritairement composé de marialite. L'optimisation des conditions de synthèse a permis d'atteindre des rendements allant jusqu'à environ 90 % massique de marialite dans le mélange final après lavage à l'eau. Les propriétés optiques observées se limitent à une émission orange sous UVL quand la synthèse est réalisée sans double capsule.

Par rapport au photochromisme de la marialite, aucune synthèse dopée se semble présenter de changement de couleur. Des traitements (traitements thermiques sous atmosphère réductrice, traitements sous irradiation RX) ont été réalisés sur des poudres synthétiques pour tenter de reproduire le photochromisme mais sans succès.

III. Caractérisation de scapolite marialite dopée au soufre

III.1. Luminescence orange de la scapolite

III.1.1. Centre émetteur de luminescence orange, fin des suppositions et des analogies.

La luminescence orange des scapolites a été un sujet de débat scientifique, à l'origine d'une certaine confusion quant à son origine. Si l'implication de groupements uranyles (Webster, 1975) semble aujourd'hui écartée, l'hypothèse d'un groupement $(\text{S}_2)^-$ n'avait jusqu'à présent pas de justification formelle. Nous avons réussi à le prouver grâce aux analyses réalisées ici à partir d'échantillons naturels mais aussi, pour la première fois, synthétiques. Ces analyses ont fait l'objet d'un article (Blumentritt et al., 2020) dont les principaux résultats sont développés dans cette partie. On ne considèrera ici la luminescence orange que dans les marialites.

Sur les 40 échantillons de la collection de scapolites naturelles, 29 présentent une luminescence orange sous UVL. Parmi ces 29 échantillons luminescents, on retrouve tous les échantillons photochromes.

Pour confirmer l'hypothèse que le $(S_2)^-$ est bien responsable de la luminescence dans les scapolites, il convient d'abord de savoir si la présence de soufre dans les scapolites peut induire une émission orange. Deux synthèses déjà présentées dans les Tableau 46 et Tableau 47 ont été réalisées. La première (M062) est réalisée à partir d'un mélange d'oxydes et de sels sans ajout de soufre. La seconde (M067) est dopée au soufre avec l'introduction de Na_2S dans le mélange réactionnel. Les photos des produits de ces synthèses sont comparées avec un échantillon naturel (2993) sur la Figure 99.

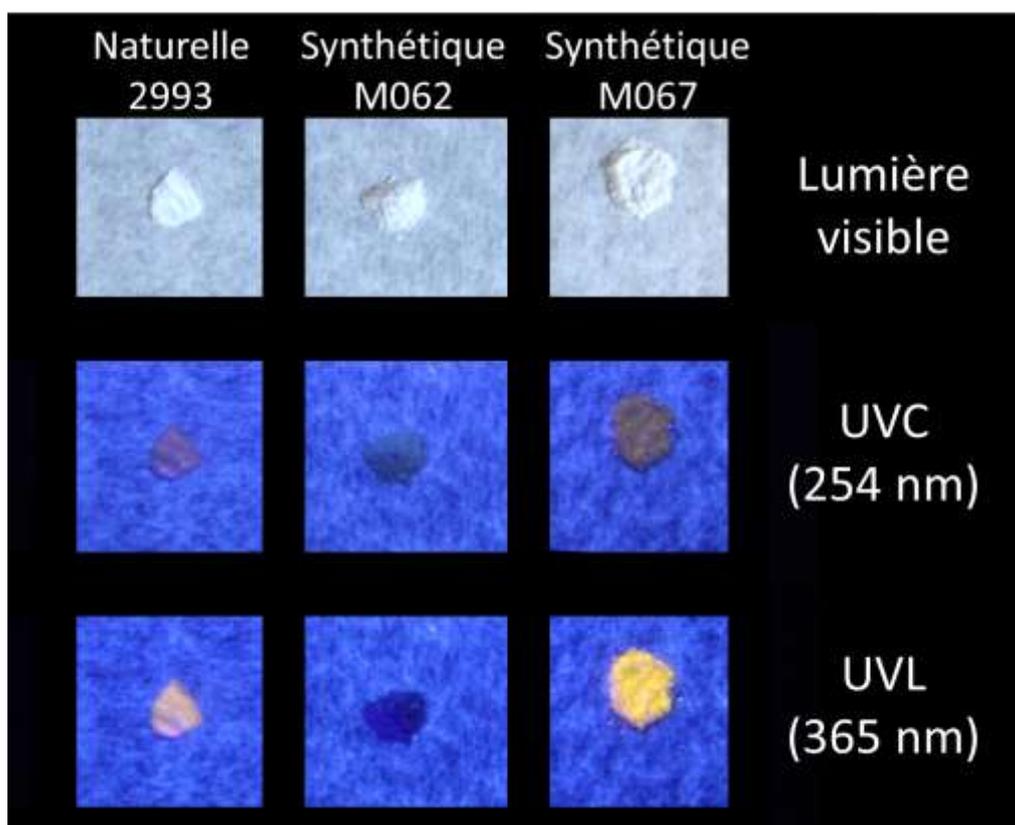


Figure 99 : Comparaison des trois échantillons 2993 (naturel), M062 (synthétique non dopé au soufre) et M067 (synthétique dopé au soufre) sous forme de poudre et exposés à la lumière visible, aux UVC et aux UVL.

Ces photos montrent que l'échantillon naturel 2993 et l'échantillon synthétique dopé au soufre (M068) présentent la même luminescence orange sous UVC et surtout sous UVL (lampe UV à main). L'échantillon synthétique non dopé semble inerte sous UVC et sous UVL dans les mêmes conditions d'observation. Pour développer la comparaison des émissions de la scapolite naturelle et de M067, les spectres d'émission des trois échantillons 2993, M062 et M067 sont présentés sur la Figure 100.

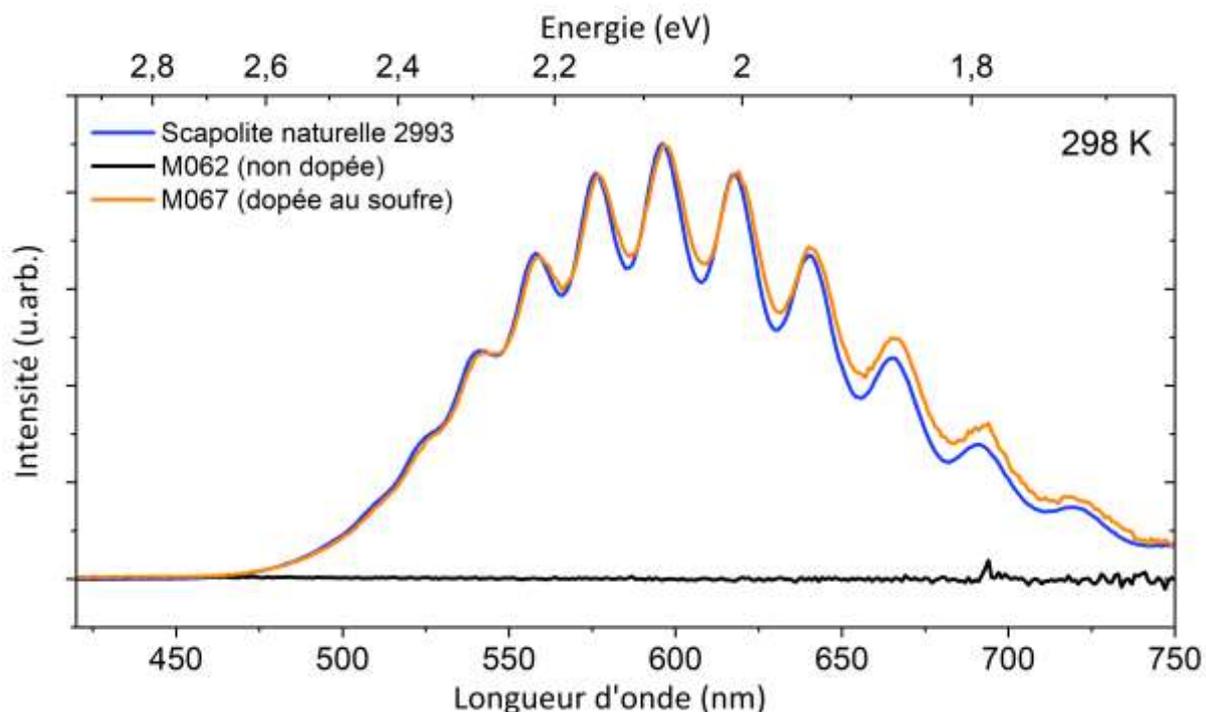


Figure 100 : Spectres d'émission d'une scapolite naturelle (2993) et de deux scapolites synthétiques non dopée (M062) et dopée au soufre (M067). ($\lambda_{exc} = 290$ nm).

Les spectres d'émission de la Figure 100 apportent une réponse simple à la question de l'implication réelle du soufre dans la luminescence orange des scapolites. Le spectre d'émission de la scapolite synthétique non dopée (M062) ne montre aucune émission détectable dans le domaine du visible, comme attendu au regard des photos de la Figure 99 où l'échantillon semblait inerte sous illumination UV. En revanche les spectres de l'échantillon naturel 2993 et de l'échantillon synthétique M067 présentent tous deux une émission centrée à 600 nm environ avec des structures vibroniques quasi-superposables. Cette similitude est aussi observée sur les spectres d'excitation, non présentés ici. Ces trois spectres confirment donc que le soufre est bien responsable de la luminescence orange dans la scapolite. De plus, la superposition des spectres d'émission des échantillons M067 et 2993 suggère que le centre émetteur serait le même pour l'échantillon naturel et le synthétique.

Pour la suite de la discussion sur le centre émetteur, seuls les résultats émanant du modèle naturel seront présentés. Les résultats sur l'échantillon synthétique M067 conduisent aux mêmes conclusions mais seraient soumis à des spéculations puisque non composé à 100% de scapolite. Ainsi, les spectres d'émission de l'échantillon naturel 2993 enregistrés à des températures allant de 293 à 77 K sont présentés sur la Figure 101 a.

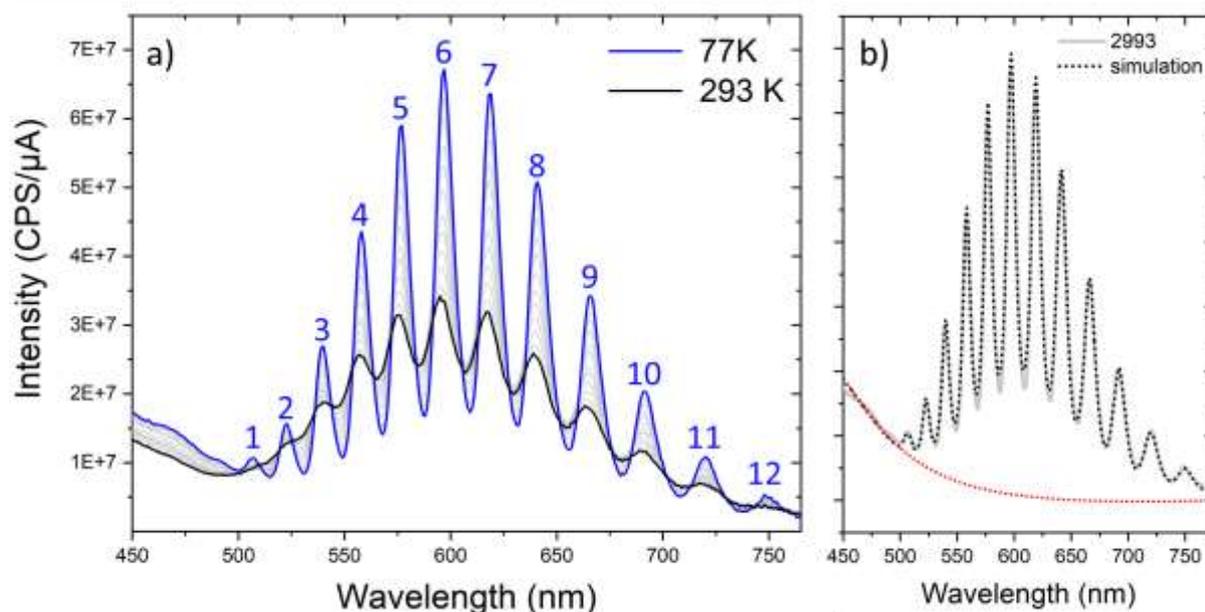


Figure 101 : a) spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 290$ nm) de l'échantillon naturel 2993 à température ambiante (tracé noir), à 77K (tracé bleu) ainsi que les températures intermédiaires (en gris clair). b) simulation du spectre d'émission à 77K avec 13 fonctions pseudo-Voigt (12 pics + 1 pour l'excitation en rouge).

L'abaissement de la température entraîne l'augmentation de l'intensité des pics de la structure vibronique par abaissement des processus non radiatifs et favorisant donc les processus radiatifs (Dramićanin, 2016). On distingue alors aisément 12 pics à 77K (tracé bleu sur la Figure 101 a). Ces pics peuvent chacun être simulés par une fonction pseudo-Voigt¹⁰ et, en ajoutant une fonction pour simuler le résidu de l'excitation (pointillés rouges), on peut simuler l'ensemble du spectre (Figure 101 b). Les positions en longueur d'onde des pics de la structure vibronique sont extraits grâce à la simulation du spectre d'émission à 77K. Ces positions sont reportées dans le Tableau 48.

La différence entre deux pics de la structure vibronique correspond à une énergie de vibration d'une liaison du centre émetteur. Les différences d'énergie entre deux pics successifs sont donc calculées et reportées dans le Tableau 48. Ces différences sont comprises entre 0,0762 et 0,0665 eV. On note ainsi une diminution progressive de la différence calculée lorsque l'on se déplace vers des pics de plus basses énergies. Cette diminution est illustrée sur la Figure 102.

¹⁰ Fonction pseudo-Voigt comprenant une composante Gaussienne et une Lorentzienne dans les proportions 50:50. La simulation est optimisée par une méthode des moindres carrés en prenant une abscisse en énergie (eV) en non en nm pour les données expérimentales.

Tableau 48 : Extraction des positions en nm et en eV des pics de la structure vibronique (éch. 2993, 77K) et de la différence entre deux pics successifs. Le grand nombre de chiffres significatifs est permis par la simulation de la structure vibronique par 12 fonctions pseudo-Voigt.

N° du pic	Position des pics de la structure vibronique (nm)	Position des pics de la structure vibronique (eV)	Différence entre deux pics successifs (eV)
1	506,87	2,4461	
2	522,64	2,3723	0,0738
3	539,98	2,2961	0,0762
4	558,43	2,2202	0,0759
5	577,05	2,1486	0,0716
6	597,17	2,0762	0,0724
7	618,95	2,0031	0,0731
8	641,57	1,9325	0,0706
9	666,37	1,8606	0,0719
10	692,30	1,7909	0,0697
11	720,28	1,7213	0,0696
12	749,23	1,6548	0,0665

La différence entre deux niveaux vibroniques est représentée par la valeur $\hbar\omega$. Dans un modèle anharmonique cette valeur diminue quand l'énergie augmente. La diminution des différences entre niveaux vibroniques observée expérimentalement est donc en accord avec le modèle anharmonique. Néanmoins, s'engager sur l'étude d'une luminescence avec une structure vibronique dans un modèle anharmonique compliquerait grandement la discussion pour des conclusions similaires à un modèle harmonique. On se placera donc dans un modèle harmonique où l'énergie entre les niveaux vibrationnels est considérée constante. On prend donc la moyenne de toutes les énergies entre niveaux vibrationnels. Cette moyenne est de 0,0719 eV, soit 580 cm^{-1} environ. Cette fréquence de vibration n'est pas visible sur les spectres Raman acquis sur les échantillons à disposition.

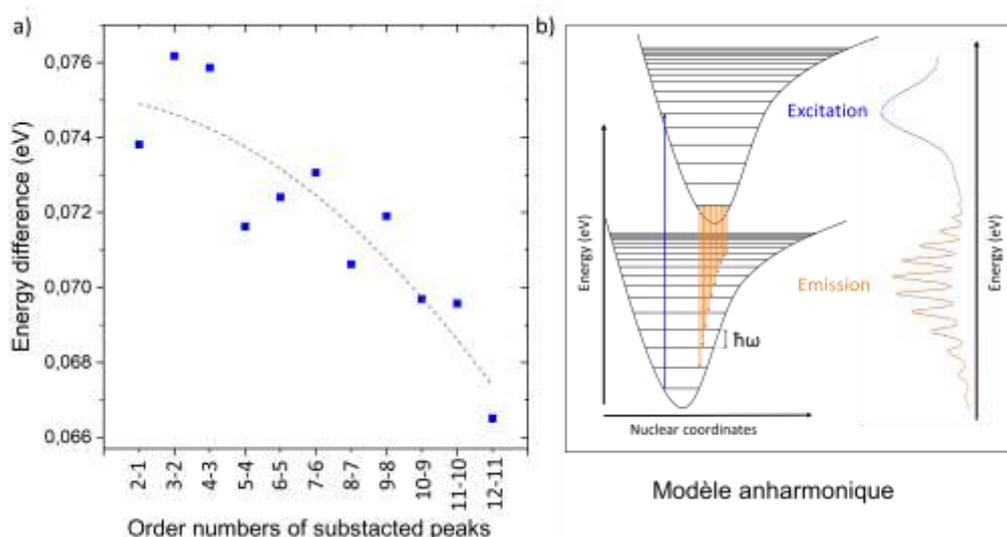


Figure 102 : a) Evolution de la différence d'énergie entre deux pics successifs de la structure vibronique de l'émission orange pour un échantillon naturel (2993) à 77K. Le tracé en pointillés n'est

représenté que pour guider le regard. b) modèle anharmonique où l'énergie entre les niveaux vibroniques de l'état excité ($\hbar\omega$) diminue vers les hautes énergies.

Avec la mesure de fréquence, on peut considérer divers ions soufrés à deux, trois ou quatre atomes de soufre comme centres émetteurs potentiels. Ces divers ions ainsi que leurs liaisons S-S sont rassemblés dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Liste des longueurs de liaisons S-S pour différentes espèces de soufre. La ligne en pointillés sépare les espèces à 2 atomes des autres espèces à 3 ou 4 atomes pour lesquels une loi de Steudel différente s'applique (Steudel, 1975).

Espèce soufré	Matériau hôte	Longueur de la liaison S-S (Å)	Référence
(S ₂) ⁰	S ₂ (calc.)	1,90	Wang et al., 2009
(S ₂) ⁻	CuS ₂	2,03	King et al., 1979
(S ₂) ²⁻	Na ₂ S ₂	2,15	Jaroudi et al., 2000
(S ₃) ⁻	S ₃ ⁻ (calc.)	2,02	Tossel, 2012
(S ₃) ²⁻	Na ₂ S ₃	2,08	Jaroudi et al., 2000
(S ₄) ²⁻	Zeolite (LTA)	2,16	Lim et al., 2018

Si l'on suppose que le centre émetteur est un dimère, l'utilisation de la loi empirique de Steudel (Steudel, 1975) indique que sa liaison S-S se situerait autour de 2,02 Å. Cette longueur de liaison est tout à fait cohérente avec un centre (S₂)⁻ où la liaison S-S est de 2,03 Å (Tableau 49). Les autres candidats (S₂)⁰, (S₂)²⁻ ont des longueurs de liaisons S-S plus éloignées puisque respectivement mesurées à 1,90 et 2,15 Å. Si l'on suppose que le centre émetteur est un trimère (ou plus : (S_n)^{x-} où n>3), une loi de Steudel légèrement différente¹¹ s'applique. L'utilisation de cette seconde loi dans notre cas donne une longueur de liaison de 1,94 Å qui est beaucoup trop courte pour envisager la possibilité d'avoir comme centre émetteur (S₃)⁻, (S₃)²⁻ ou même (S₄)²⁻. La fréquence de vibration mesurée sur les spectres d'émission de l'échantillon naturel 2993 est donc en accord avec l'hypothèse d'un (S₂)⁻ comme centre émetteur.

Par rapport aux hackmanites synthétiques, la synthèse à haute pression permet de synthétiser des cristaux de plus grande taille, adaptée pour des mesures de diffractions sur monocristal. Ainsi, afin de compléter l'argumentation sur la présence effective de (S₂)⁻ dans la structure scapolite et sa position dans la maille, des mesures de diffraction de rayons X sur monocristal ont été menées¹² sur une marialite synthétique dopé au soufre (M098).

Dans la littérature, il a été suggéré à partir de mesures RPE, que le (S₂)⁻ substituait le chlore dans les cages de la scapolite, avec la liaison S-S orientée selon une diagonale du plan carré formé par les atomes de sodium (Curie et al., 1981). Un cristal de la synthèse M098 a été sélectionné sous illumination UVL pour confirmer sa luminescence et écarter les cristaux

¹¹ Loi de Steudel pour les dimères de soufre : $d_{s-s}(\text{Å}) = 2,57 - 9,47 \cdot 10^{-4} \nu_{s-s}(\text{cm}^{-1})$ et pour les trimères ou plus : $d_{s-s}(\text{Å}) = 2,53 - 1,041 \cdot 10^{-3} \nu_{s-s}(\text{cm}^{-1})$.

¹² Mesure et affinement réalisés par Maria Teresa Clades et Catherine Guillot-Deudon.

de sous-produits (NaCl ou albite). La résolution de la structure du cristal sélectionné, réalisée à l'aide du programme JANA, confirme une structure scapolite dans le groupe d'espace $I4/m$ (n°87) $a = 12,062(1) \text{ \AA}$, $c = 7,5512(8) \text{ \AA}$. Les valeurs des facteurs de confiance sont les suivantes : $GOF(\text{obs}) = 3.19$, $R(\text{obs}) = 4.48$ et $wR(\text{obs}) = 6.2$. Les conditions d'enregistrement et l'ensemble de données cristallographiques sont données dans l'**Annexe 8**.

L'affinement montre des valeurs de paramètre de déplacement atomique (ADP) relativement élevées pour le Cl ($0,036(2) \text{ \AA}^2$) et le Na ($0,030(2) \text{ \AA}^2$) avec des taux d'occupation de ces sites aux alentours de 98%. Cependant l'analyse du cristal par EDS (voir Figure 103) montre l'absence de lacunes de Na et de Cl ainsi que la présence de S ($\sim 3 \%$). Par ailleurs les pourcentages atomiques expérimentaux sont en très bon accord avec les pourcentages théoriques attendus pour une marialite de composition idéale $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}:\text{S}$. Cela signifie probablement que les valeurs élevées des ADP et les sites lacunaires sont le reflet d'un déplacement atomique pour le Na. Dans le cas du Cl, deux phénomènes peuvent être envisagés : la substitution du Cl par du S avec un déplacement atomique concomitant. Cependant puisque ces 2 atomes sont voisins dans le tableau périodique, il est impossible de les distinguer par une expérience de DRX classique.

D'autre part, la différence de Fourier $F(\text{obs}) - F(\text{calc})$ révèle la présence de faibles résidus de densité électronique localisés de part et d'autre du site du chlore selon l'axe c (voir sphères jaunes sur la Figure 103 a et b)

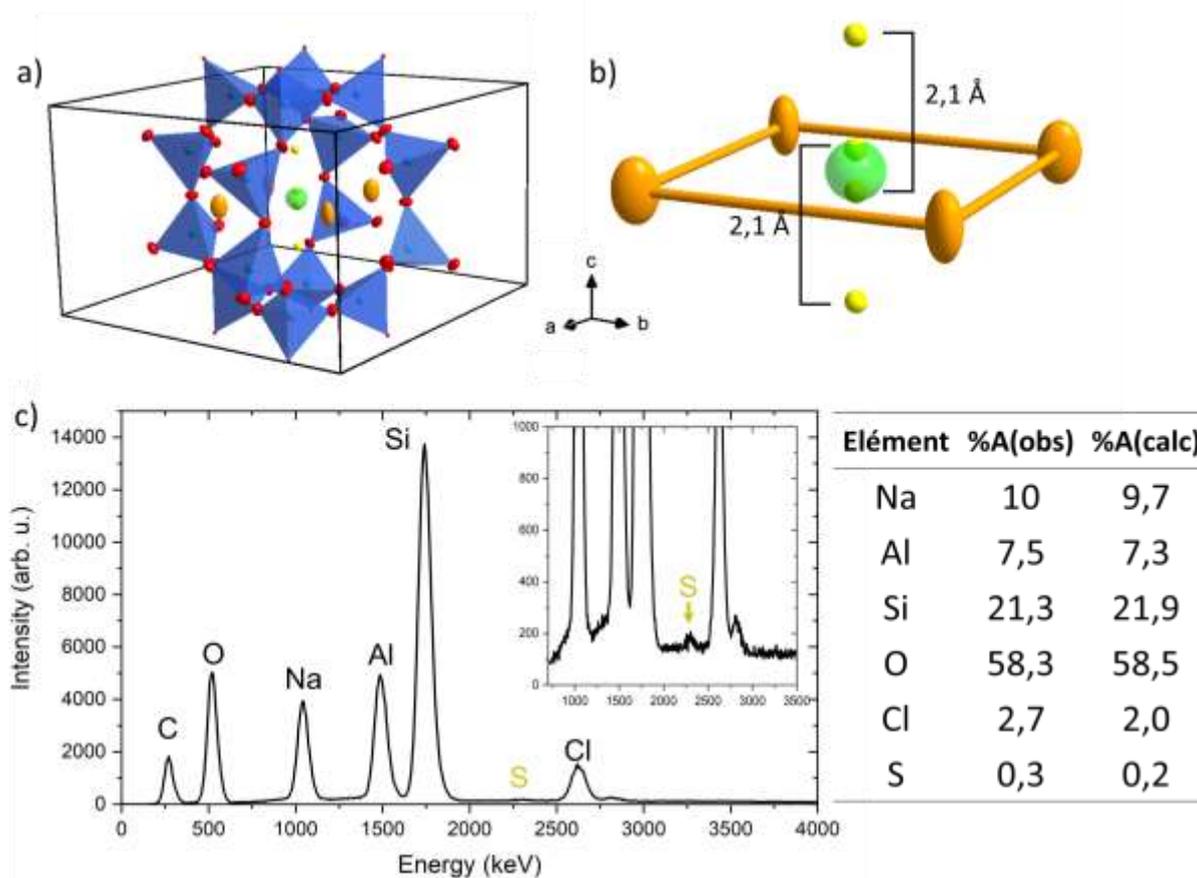


Figure 103 : Structures cristallographiques d'un cristal de la synthèse M098 déduites de mesures DRX sur monocristal. En a) la structure déterminée suite à l'affinement avec les atomes représentés par des ellipsoïdes prenant en compte leurs facteurs ADP respectifs. En b) un détail sur les atomes de

sodium (formant le plan carré) avec l'atome de chlore au centre représentés par des ellipsoïdes en prenant en compte leurs facteur ADP et les résidus électroniques (en jaune) placés de part et d'autre du chlore selon l'axe c. En c) la mesure EDS sur le cristal sélectionné pour l'analyse de diffraction.

Ces 2 paires de résidus pourraient être interprétés comme la signature de deux paires $(S_2)^-$ avec la liaison S-S selon l'axe c, occupant alternativement les cages à la place du Cl. Pour valider la possibilité d'intégrer une paire $(S_2)^-$ dans la structure, un second affinement a été tenté avec deux atomes de soufre séparés d'une distance fixe de 2,1 Å. Malheureusement, compte-tenu de la faible concentration de soufre et de la difficulté de distinguer le Cl et le S, l'affinement de sa position atomique s'est avéré impossible. La distance S-S observée ainsi que l'orientation de la paire corroborent les résultats du calcul DFT. Le déplacement atomique selon l'axe c du Na représenté dans la Figure 103 b par des ellipsoïdes a également été suggéré par les calculs où l'optimisation de géométrie distord le plan carré pour tendre vers un tétraèdre.

Un dernier argument pour confirmer que l'ion $(S_2)^-$ est le centre émetteur de la luminescence orange des scapolites vient de la simulation théorique. Les détails de ces simulations théoriques ne seront pas repris ici¹³. A partir des résultats expérimentaux, les modèles atomiques utilisés pour simuler les propriétés d'absorption et d'émission sont composés soit d'un ion soufré isolé [$(S_2)^-$, $(S_2)^{2-}$, $(S_3)^-$, ...] soit de l'ion soufré dans le plan carré formé par les atomes de sodium. L'exemple des modèles utilisés pour l'ion $(S_2)^-$ est illustré sur la Figure 104.

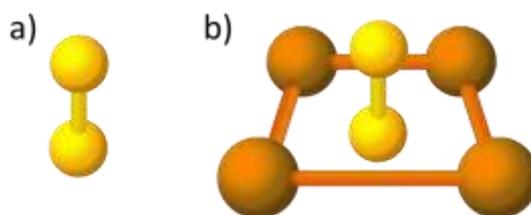


Figure 104 : Modèles atomiques utilisés pour les simulations théoriques de l'absorption et de l'émission des ions soufrés avec l'exemple de $(S_2)^-$ isolé (a) ou entouré du plan carré d'atomes de sodium (b) formant le cluster $[Na_4S_2]^{3+}$. (soufre : jaune, sodium : orange).

Les structures électroniques ont été calculées à partir des modèles atomiques d'ions soufrés isolés et les transitions énergétiques entre niveaux ont permis de simuler leurs spectres d'absorption présentés sur la Figure 105. Sur cette figure apparaissent les résultats des simulations théoriques d'absorption pour les ions $(S_2)^-$, $(S_2)^{2-}$, $(S_3)^-$ et $(S_3)^{2-}$.

¹³ Calculs théoriques réalisés par Camille Latouche. Pour plus d'informations, voir la publication correspondante (Blumentritt et al., 2020) placée en **Annexe 9**.

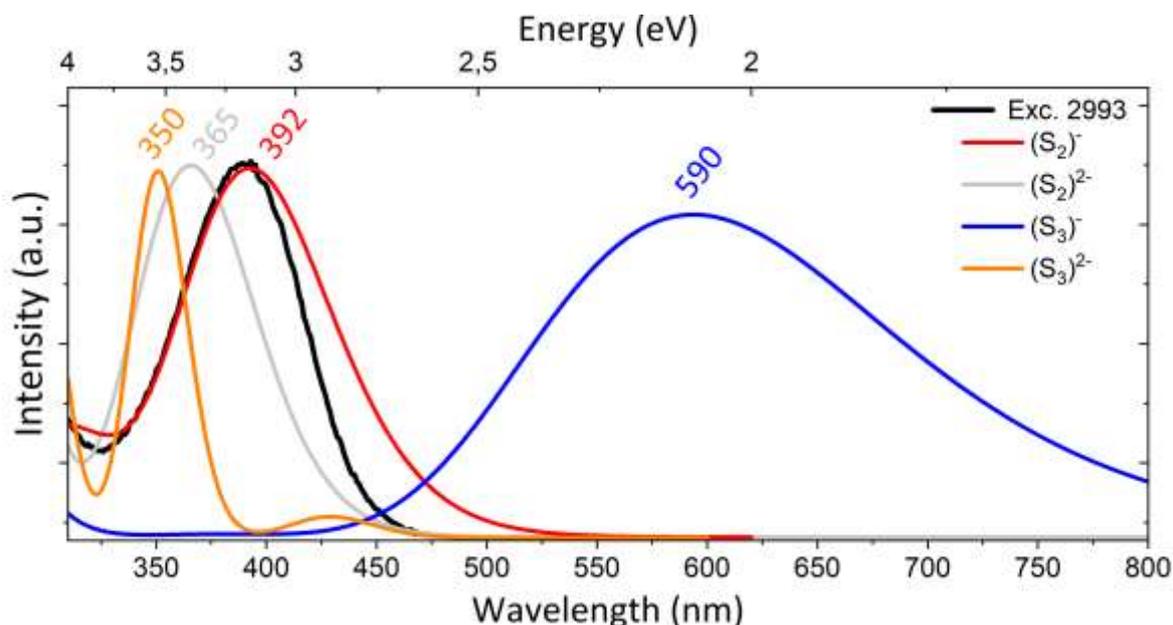


Figure 105 : Spectre d'excitation de l'émission orange de la scapolite naturelle 2993 à 77K (tracé noir) et spectres d'absorption simulés à partir de calculs théoriques pour $(S_2)^-$ (rouge), $(S_2)^{2-}$ (gris), $(S_3)^-$ (bleu) et $(S_3)^{2-}$ (orange).

Les maxima d'absorption des ions soufrés sont respectivement à 350 nm pour $(S_3)^{2-}$, 365 nm pour $(S_2)^{2-}$, 392 nm pour $(S_2)^-$ et 590 nm pour $(S_3)^-$. Avec un spectre d'excitation expérimental présentant un maximum à 390 nm, la correspondance avec l'ion $(S_2)^-$ est encore une fois confirmée. Ainsi donc, cet ion $(S_2)^-$ serait non seulement le centre émetteur, mais aussi le centre absorbeur donnant lieu à la luminescence orange. Sur cette base, l'émission de $(S_2)^-$ a été simulée suivant un modèle d'ion isolé ou d'ion dans un plan carré de sodium $[Na_4S_2]^{3+}$. Ces spectres d'émission simulés sont présentés sur la Figure 106. L'optimisation de géométrie du cluster $[Na_4S_2]^{3+}$ pour diminuer l'énergie totale du système a entraîné une légère distorsion du plan carré d'atomes de sodium pour tendre vers une géométrie à mi-chemin entre plan carré et tétraèdre.

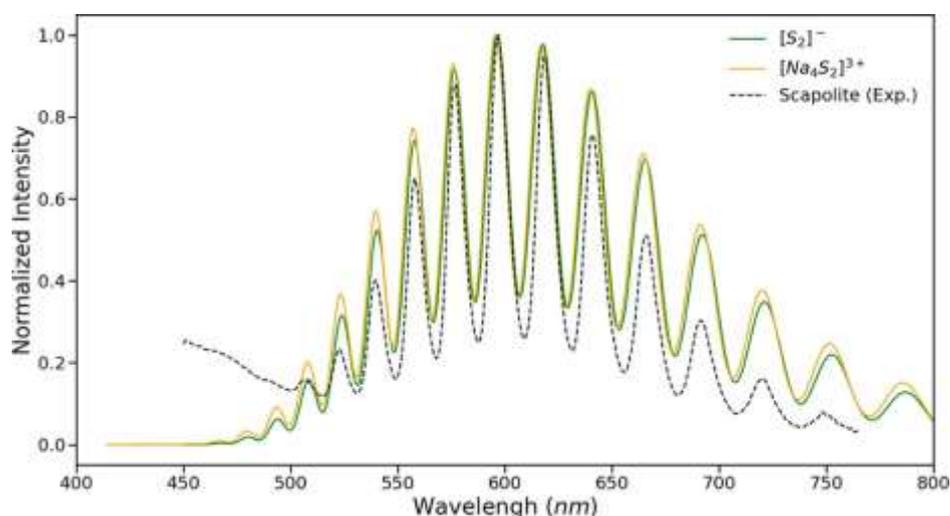


Figure 106 : Spectres d'émission expérimental d'une scapolite naturelle (2993, 77K) et simulés pour l'ion moléculaire $(S_2)^-$ seul (tracé vert) et pour le cluster $[Na_4S_2]^{3+}$ (tracé jaune).

La superposition quasi-parfaite du spectre expérimental avec les spectres simulés atteste que $(S_2)^-$ est responsable de l'émission orange dans la scapolite. On note d'ailleurs que les simulations théoriques sur l'ion isolé ou dans son environnement plan carré conduisent à des spectres d'émissions presque identiques. L'environnement plan carré autour de $(S_2)^-$ n'a donc que peu d'influence sur l'émission et peut donc être écarté de toute implication majeure dans l'absorption ou l'émission.

Pour résumer, l'accumulation de preuves concordantes pour confirmer l'origine de la luminescence orange des scapolites a suivi une démarche de minéralomimétisme rigoureuse. C'est l'observation des échantillons naturels qui a permis d'orienter les suppositions vers un ion soufré. Néanmoins c'est grâce aux échantillons synthétiques, dupliquant la propriété, que l'implication du soufre a été prouvée. Les résultats expérimentaux et théoriques ont ensuite déterminé sans ambiguïté que l'ion $(S_2)^-$ était bien le centre absorbeur et émetteur. Le processus de minéralomimétisme voudrait que la suite des études soient portées sur une potentielle application industrielle de cette luminescence. Tel n'est pas l'objectif de ce travail.

Par rapport au photochromisme de la marialite, la luminescence orange apporte une information capitale. Comme déjà énoncé au début de cette partie, tous les échantillons photochromes de la collection étudiée ici présentent cette luminescence orange. On confirme donc la présence de soufre dans tous les échantillons photochromes à disposition. Néanmoins, ici encore, la réciproque n'est pas vraie : tous les échantillons qui luminescent orange ne sont pas photochromes. Il est donc possible que la présence de soufre dans les échantillons soit indépendante de la propriété photochrome.

III.1.2. Influence du degré d'oxydation des précurseurs de soufre

Ainsi donc le photochromisme, quelle que soit son origine, peut coexister avec la luminescence de $(S_2)^-$ et ce de manière systématique pour les échantillons naturels étudiés ici. Ceci-dit, cela ne prouve en rien une quelconque relation entre les deux propriétés. D'un point de vue phénoménologique, il semble normal que l'ion $(S_2)^-$ ne soit pas lié au photochromisme puisque n'entraînant pas la formation de lacune quand il substitue Cl^- . En supposant que le soufre soit nécessaire au photochromisme dans la marialite, il faut trouver un autre moyen de produire des lacunes de chlore. Pour ce faire, on peut s'appuyer sur le modèle de l'hackmanite où la lacune est produite par compensation de la charge d'un ion soufré chargé 2- (S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-}). D'autres précurseurs de soufre que Na_2S ont donc été introduits dans certaines synthèses pour tenter d'y introduire ces espèces soufrées et donc des lacunes.

Les trois synthèses de marialite M109, M113 et M121 présentées dans le Tableau 50 ont respectivement pour précurseur de soufre Na_2S , S^0 et Na_2SO_4 . Par rapport aux autres synthèses dopées au soufre déjà présentées (M067, M098 et M099 ; voir Tableau 47), le temps de synthèse a été raccourci de 72 à 48h¹⁴.

¹⁴ Demande plus grande pour l'utilisation du piston cylindre suite aux restrictions sanitaires en lien avec le COVID-19

Pour la première synthèse M109 réalisée avec Na₂S comme précurseur de soufre, le pourcentage massique de marialite dans le produit final atteint 38 w% (environ 74 w% sans NaCl, après lavage à l'eau). Dans cette synthèse, une phase de structure néphéline a été détectée par DRX. De manière surprenante, le produit final ne contient pas de SiO₂ alors que les pics de diffraction de Al₂O₃ sont clairement discernables. Les calculs de pourcentages molaires de Si indiquent pourtant que le % molaire de Si dans le mélange de réactifs (14 %molaire) est quasi identique au % molaire dans le mélange de phases du produit final (12 %molaire). Tout le SiO₂ aurait ainsi été consommé durant la synthèse.

La seconde synthèse M113 est produite avec du soufre natif comme précurseur soufré. Un problème technique survenu pendant cette synthèse a entraîné le sectionnement du thermocouple. La température n'étant plus mesurée automatiquement, elle a été maintenue manuellement grâce au contrôle de la tension appliquée sur le four en graphite. La température réellement subie par le mélange de réactifs a pu donc s'éloigner significativement de 1000°C. La poudre résultante (M113) présente une coloration bleu-gris comme montrée sur la Figure 108 (*partie III.2.*). Le mélange de phases du produit comprend de la marialite à hauteur d'environ 7,5 w% seulement. Le reste du mélange est composé, pour partie, des résidus de précurseurs (SiO₂, Al₂O₃ et NaCl) et par deux phases de structure albite et sodalite respectivement. La proportion relativement élevée en albite par rapport à la marialite tend à montrer que la température maintenue manuellement était probablement bien en dessous des 1000°C.

Tableau 50 : Conditions de synthèse de marialites réalisées avec des précurseurs de soufre différents. Les estimations de pourcentages massiques (w%) des phases dans les produits sont extraits des diffractogrammes sur poudre. (Ma. = marialite, Alb. = albite, Neph. = néphéline, Sod. = sodalite).

N° synth.	Mélange de précurseurs (mmol)	Enrobage	Temp. (°C)	Gradient (°C/min)	Pression (GPa)	Temps (h)	Capsule	Produits (w%)
M109	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl 4 Na ₂ S	Sel	1000	200	1,5	48	Au-Pd	Ma. : 38 (74) NaCl : 49 (-) Al ₂ O ₃ : 5 (10) Alb. : 5 (10) Neph. : 3 (6)
M113	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl 10 S ⁰	Sel	≈ 1000	200	1,5	48	Au-Pd	Ma. : 7,5 (8) SiO ₂ : 51 (51) NaCl : 0,5 (-) Al ₂ O ₃ : 15 (15) Alb. : 24 (24) Sod. : 2 (2)
M121	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl 4 Na ₂ SO ₄	Sel	1000	120	1,5	48	Au-Pd	Ma. : 37 (56) SiO ₂ : 8 (12) NaCl : 34 (-) Al ₂ O ₃ : 3 (5) Neph. : 2 (3) Na ₂ SO ₄ : 11 (17) Thenardite : 5 (7)

La présence de sodalite est plus surprenante. Néanmoins elle pourrait expliquer la présence de néphéline dans les synthèses précédentes. On peut supposer que la sodalite est formée dans des conditions proches de celles de l'albite. Une fois dans le domaine de stabilité de la marialite, l'albite serait stable mais la sodalite se convertirait en néphéline (sous-produit typique lors de synthèses de sodalites ; voir chapitre III, **partie II.1.**).

La troisième et dernière synthèse de cette série (M121) a été préparée avec Na_2SO_4 comme précurseur de soufre. Pour des raisons techniques¹⁵, le gradient a été diminué de 200 à 120°C/min pour cette synthèse. Le produit en résultant est composé d'au moins 6 phases rendant approximative l'estimation des pourcentages massiques des phases. Parmi ces 6 phases, on trouve en majorité de la marialite (environ 37 w%). Viennent ensuite les résidus de précurseurs (NaCl , SiO_2 , Al_2O_3 et Na_2SO_4). Enfin, on note la présence de néphéline et de thénardite, ce dernier étant une forme allotropique de Na_2SO_4 et décrite dans la littérature comme $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ (Linnow et al., 2006) de groupe d'espace *Fddd* (70) et non *Cmcm* (63). Cette synthèse est la seule où un précurseur de soufre est encore visible dans le produit final. Tous les atomes de soufre introduits dans le mélange réactionnel ne se sont donc pas intégrés dans la structure marialite ou dans les autres sous-produits. Le produit M121 est également le seul produit à ne pas présenter de pics de diffractions permettant d'identifier l'albite. Il se pourrait donc que le groupement sulfate ait une influence sur la nucléation de l'albite mais aucune autre expérience n'a été menée pour vérifier cette supposition.

Sur ces trois synthèses, aucune ne présente de propriété de photochromisme. En revanche, elles présentent toutes une luminescence orange. Les spectres d'émission et d'excitation de ces trois synthèses sont présentés sur la Figure 107.

¹⁵ Plusieurs tentatives successives infructueuses probablement dues à un court-circuit entre le thermocouple et le bâtis du piston-cylindre

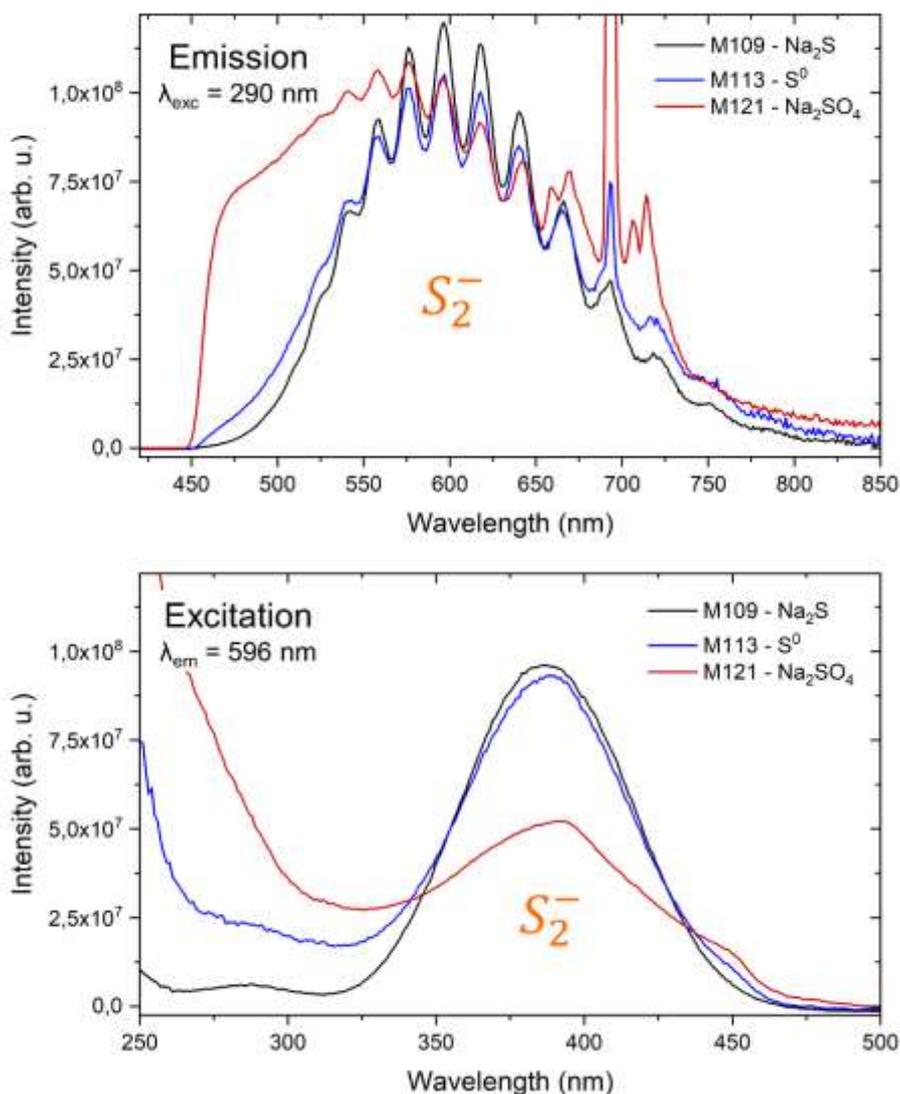


Figure 107 : Spectres d'émission et d'excitation des échantillons synthétiques M109, M113 et M121 dont les précurseurs utilisés pour leur dopage en soufre sont respectivement Na₂S, S⁰ et Na₂SO₄. Le pic d'émission à 697 nm est associé à la présence de traces de chrome dans le résidu de Al₂O₃ (Fritsch & Waychunas, 1994).

Avec l'apparition de la structure vibronique centrée sur 600 nm environ et un maximum d'excitation à 390 nm, ces spectres confirment que la luminescence observée dans les trois synthèses émane du centre (S₂)⁻. On se retrouve donc devant trois synthèses préparées respectivement avec des précurseurs de soufre de degrés d'oxydations -II, 0 et +VI et qui montrent toutes la formation de l'espèce (S₂)⁻. Ces synthèses prouvent donc que les conditions redox du milieu réactionnel sont majoritairement imposées par le mélange de réactifs dans son ensemble. Ces conditions redox favorisent la formation de l'espèce de soufre réduit (S₂)⁻ indépendamment de la spéciation du précurseur.

Aucune autre espèce de soufre que (S₂)⁻ n'a pu être mise en évidence. Des analyses XPS ont été menées sur ces produits mais la concentration effective en soufre n'a pas permis de détecter un signal de soufre analysable. D'autres conditions de synthèses avec des niveaux de dopage plus importants seraient donc à tester.

Dans les trois synthèses décrites dans cette partie, l'échantillon numéroté M113, de par sa couleur relativement originale, a fait l'objet d'une observation plus attentive décrite dans la partie suivante.

III.2. Cas particulier d'une scapolite synthétique à inclusions de sodalite

L'aspect globalement bleu-gris de la synthèse M113 (Figure 108 b) a éveillé quelques soupçons sur la possibilité de reproduire le centre coloré photogénéré des scapolites photochromes dans un matériau synthétique. Notons que jusqu'à maintenant, nous n'avons pas connaissance de scapolites naturelles ou même synthétiques présentant une couleur bleue dans leur état stable.

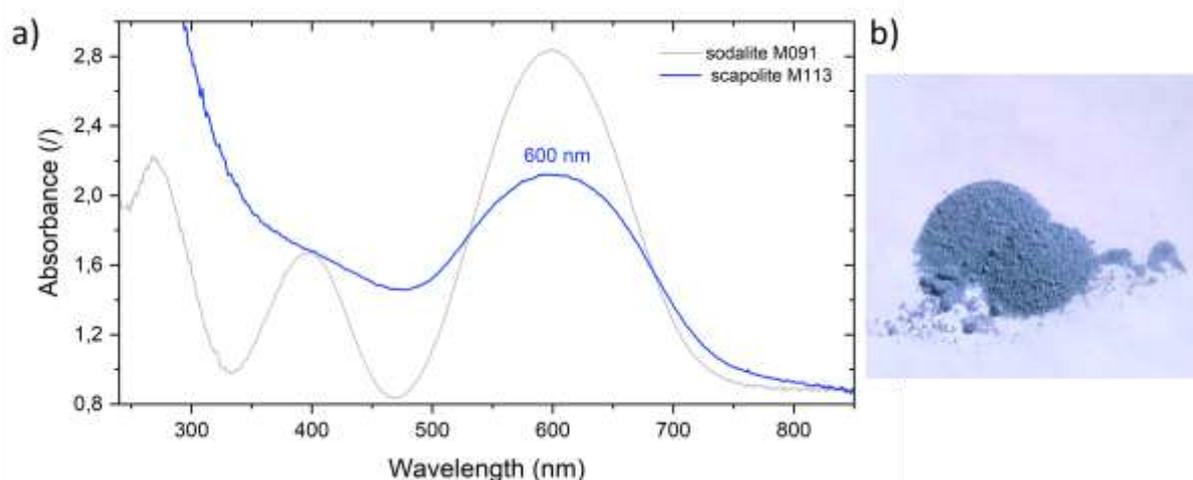


Figure 108 : a) Spectres d'absorption de la scapolite synthétique M113 (bleu) et de la sodalite synthétique bleue M091 (gris). b) photo de l'échantillon M113.

Le spectre d'absorption de cet échantillon M113 (Figure 108 a) montre une bande d'absorption avec un maximum autour de 600 nm superposée à un continuum d'origine inconnue. Cette bande d'absorption centrée sur 600 nm est similaire à celle observée dans les sodalites bleues (tracé gris sur la Figure 108 a) où l'on associe cette bande à la présence d'ions $(S_3)^-$.

L'observation de la poudre au microscope montre que la couleur bleu-gris n'est pas homogène. La poudre est composée par des grains incolores et d'autres bleus, avec une saturation variable de la couleur bleue. Quelques amas de grains suffisamment volumineux sont essentiellement incolores mais présentent parfois quelques zones bleues, similaires à des inclusions. Ces observations ont été comparées à un échantillon rare de scapolite naturelle (2997) présentant également des inclusions de couleur bleue. Les photos des deux échantillons, naturel et synthétique, sont compilées sur la Figure 109. En plus des inclusions,

ces deux échantillons M113 et 2997 présentent une luminescence orange due à l'ion $(S_2)^-$ visible soit à l'œil (2997 ; Figure 109 b) soit sur le spectre d'émission (M113 ; Figure 107).

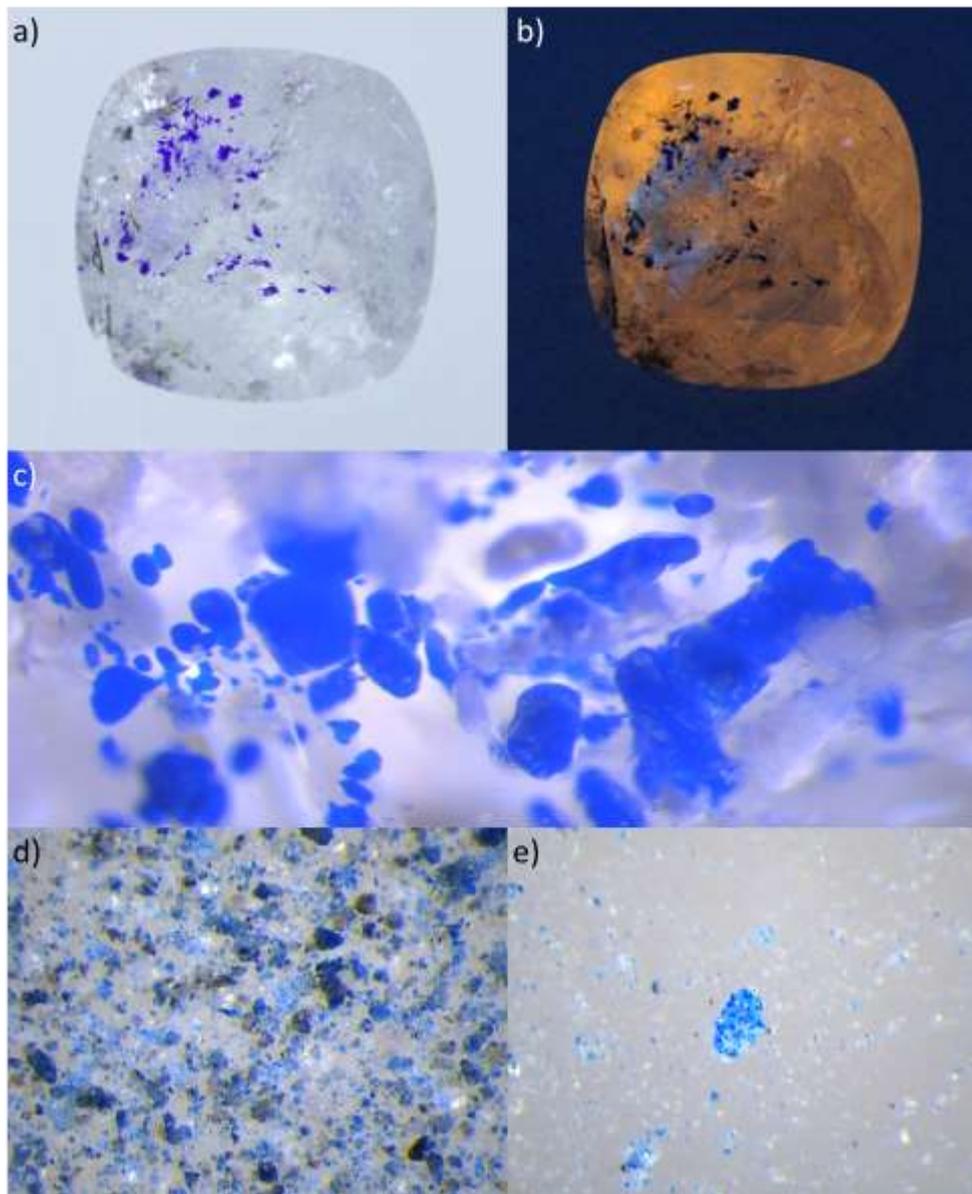


Figure 109 : En a) la photo d'un échantillon de scapolite naturelle (2997) avec des inclusions de sodalite bleue. En b) le même échantillon placé sous UVL montrant la luminescence orange due à $(S_2)^-$. En c) un détail des inclusions de l'échantillon naturel. En d) un aperçu d'ensemble des grains de la synthèse M113. En e) le détail d'un grain de la synthèse M113 avec des inclusions de sodalite bleue.

Concernant les compositions, celle de l'échantillon synthétique M113 déterminée par DRX démontre la présence de plusieurs phases dont un composé de structure sodalite (Tableau 50). Dans l'échantillon naturel, l'analyse Raman de la matrice confirme bien qu'il s'agit d'une scapolite. Cependant les spectres focalisés sur les inclusions bleues ne révèlent que la signature de l'ion $(S_3)^-$. Il s'est donc révélé impossible de déterminer la nature de ces inclusions par spectroscopie Raman pour l'échantillon naturel. Il en va de même pour l'échantillon

synthétique. Les spectres Raman focalisés sur les inclusions bleues pour les deux échantillons (M113 et 2997) sont présentés en Figure 110.

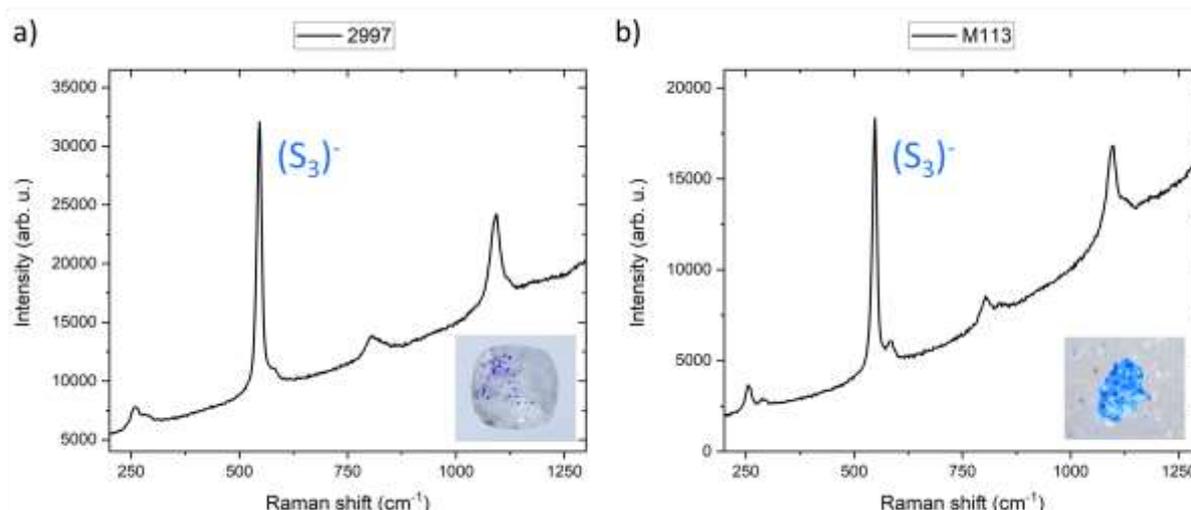


Figure 110 : Spectres Raman focalisés sur les inclusions bleues de la scapolite naturelle 2997 et de l'échantillon synthétique M113. Ces deux spectres prouvent la présence de l'ion $(S_3)^-$ dans les deux matériaux.

On a donc deux matériaux, l'un naturel et l'autre synthétique présentant tous deux des signatures optiques liées aux ions soufrés $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$. L'ion $(S_2)^-$ peut se trouver dans les phases sodalite ou scapolite pour produire la luminescence orange. On peut donc supposer que ce dimère se trouve dans les deux phases de l'échantillon naturel et dans les phases marialite et sodalite de l'échantillon synthétique. Pour l'ion $(S_3)^-$, sa répartition dans le matériau semble indiquer qu'il est restreint à une seule phase. Parmi les phases détectées par DRX dans l'échantillon M113, la phase de sodalite semble la plus à même pour contenir ces ions $(S_3)^-$. On peut alors étendre cela à l'échantillon naturel 2997 et supposer que les inclusions bleues sont constituées d'un matériau de structure sodalite (outremer). Cela signifierait que l'ion $(S_3)^-$ ne peut pas se trouver dans une structure scapolite.

Concernant ce cas particulier, deux points importants sont à noter. D'abord, on a ici un exemple très intéressant de minéralomimétisme. Les inclusions sont souvent des marqueurs essentiels pour distinguer des gemmes naturelles des synthétiques (exemple du diamant naturel, synthétique ou traité : (Renfro et al., 2018)). On démontre ici qu'il est possible de reproduire les caractéristiques d'une gemme naturelle en synthétisant une scapolite avec des inclusions de sodalite bleue. De plus, le matériau synthétique reproduit aussi la propriété de luminescence observée dans le matériau naturel.

Le second point à noter concerne le lien entre ces deux échantillons et le photochromisme de la scapolite. Au regard des spectres d'absorption de scapolites photochromes dans leur état photogénéré bleu, on pouvait suggérer $(S_3)^-$ comme centre coloré, en première approche. Les deux échantillons à inclusions bleues semblent montrer que dans des conditions de synthèses favorables à la formation de $(S_3)^-$, ce dernier n'est pas

inclus dans la scapolite mais dans une autre phase. De manière indirecte, ces deux échantillons discréditent l'hypothèse que le centre coloré formé par la réaction photochrome dans la scapolite soit l'ion $(S_3)^-$.

Conclusion

Grâce aux résultats accumulés dans ce chapitre, le processus de minéralomimétisme engagé pour comprendre le photochromisme de la scapolite a permis de dégager un mécanisme pour expliquer la propriété. Sur la base des analyses chimiques, spectroscopiques et structurales des gemmes naturelles, nous proposons que le mécanisme repose sur un transfert électronique vers une lacune de chlore : $X'_{Cl} + V_{Cl}^{\bullet} \rightleftharpoons X^{\times}_{Cl} + V^{\times}_{Cl}$. Cet électron piégé dans la lacune serait ainsi le centre coloré donnant la couleur bleue photogénérée. Les analyses des échantillons naturels tendent à montrer que seule l'espèce marialite peut être photochrome. Le rapprochement entre le photochromisme de la marialite et de l'hackmanite devient alors de plus en plus clair puisque ces deux minéraux sont composés des mêmes atomes.

La duplication du photochromisme n'est pas encore effective dans des produits synthétiques mais la synthèse de marialite est possible avec de hauts rendements. Les conditions nécessaires pour atteindre ces hauts rendements sont principalement liées à la nucléation d'albite et aux proportions des différents réactifs. Les tentatives de dopage en soufre de la marialite sont un succès. Les échantillons qui en découlent démontrent que le domaine de stabilité de la marialite n'est pas ou peu modifié par la présence de soufre dans le milieu réactionnel. Des rendements au moins aussi bons que pour les marialites non dopées et allant jusqu'à 90 w% ont été obtenus.

Enfin, les propriétés observées dans des échantillons synthétiques ont été comparées avec celles du modèle naturel. Ces comparaisons ont démontré que la luminescence orange des scapolites est due à l'ion $(S_2)^-$. Elles ont aussi montré qu'une ségrégation naturelle d'ions soufrés existe entre les phases sodalite et scapolite. Le fait que $(S_3)^-$ ne puisse pas s'intégrer dans une structure scapolite écarte indirectement la possibilité que cet ion soit responsable de la couleur bleue des échantillons photochromes dans leur état excité. Il semble donc qu'une réaction photochrome reposant sur un transfert électronique depuis un élément donneur vers une lacune de chlore ait de meilleurs arguments pour le moment.

Conclusions générales

L'ensemble de ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche de minéralomimétisme. Nous avons eu l'occasion de définir et d'illustrer ce concept très récent au travers de divers exemples pour finalement se focaliser sur l'étude de propriétés optiques. Nous nous sommes intéressé à une propriété optique en particulier : le photochromisme. Cette propriété a constitué le fil rouge de nos recherches initiées par l'échantillon nommé Chouchou. Dans notre approche de minéralomimétisme, nous avons conduit une recherche bibliographique sur toutes les propriétés photochromes documentées pour des matériaux minéraux gemmes. Le résultat de nos investigations montre d'abord le manque d'études sur le photochromisme des minéraux gemmes, mais surtout démontre qu'il n'existe pas de loi générale pour expliquer cette propriété dans ces matériaux.

Ce travail s'est alors focalisé sur deux matériaux photochromes que sont l'hackmanite et la scapolite marialite. Suivant notre fil rouge, nous avons d'abord cherché à connaître l'origine de la propriété photochrome dans ces deux matériaux. Cependant, nos études nous ont conduit à nous intéresser à des sujets connexes comme la synthèse de ces minéraux photochromes ou leurs différentes luminescences. Dans cette conclusion, nous avons fait le choix de revenir d'abord sur ces sujets connexes pour conclure sur notre projet principal, notre fil rouge : le photochromisme.

Commençons par reprendre les principales conclusions relatives aux synthèses de sodalite hackmanite et de marialite. Parmi toutes les synthèses d'hackmanites documentées dans la littérature, le soufre est communément désigné comme responsable du photochromisme. Ceci a été bien sûr confirmé par nos synthèses dans un premier temps. De surcroît, nous avons pu déterminer la première fois l'influence de la concentration en soufre sur la couleur photogénérée. Pour les synthèses de scapolite et plus particulièrement de marialite à haute pression, nous n'avions que peu de documentation à notre disposition. Malgré tout, nous avons réussi à produire de la marialite synthétique avec de hauts rendements.

Nous avons également, pour la première fois, produit des marialites synthétiques dopées au soufre (non photochromes) dont certaines montrent une luminescence orange.

Cette production de marialite luminescente nous amène au second sujet connexe du photochromisme : la luminescence. Nous avons d'abord étudié avec attention l'émission orange montrant une structure vibronique dans nos matériaux naturels et synthétiques. Dans l'hackmanite cette luminescence est due à la présence de l'ion $(S_2)^-$ dans les β -cages. Nos mesures et simulations des spectres d'émission ont démontré qu'il est possible de remonter jusqu'aux ratios isotopiques du soufre dans $(S_2)^-$ sans recourir à la spectrométrie de masse via la fréquence de vibration. Dans la marialite, la littérature désigne également $(S_2)^-$ comme centre émetteur mais sans justification formelle depuis les années 1930.

Grâce à la combinaison d'études théoriques et expérimentales sur nos matériaux naturels et synthétiques, nous avons finalement apporté enfin les preuves irréfutables pour démontrer que $(S_2)^-$ est bien responsable de la luminescence orange dans la marialite.

Nous avons eu l'occasion de travailler sur la luminescence persistante bleue dans l'hackmanite et la sodalite. Nous sommes en accord avec la littérature sur l'implication du titane dans cette luminescence bleue. Cette conclusion est appuyée par différents travaux de l'équipe MIOPS notamment théoriques sur $ZrO_2:Ti$ (C. Latouche et associés) ou expérimentaux sur la luminescence bleue des gemmes sous UVC (M. Vigier et E. Fritsch). Au lieu du Ti^{3+} , proposé précédemment, l'activateur semble être le Ti^{4+} dans un groupement titanate. Cependant nous proposons que cette luminescence, dans la sodalite et l'hackmanite, puisse être simultanément causée par d'autres centres émetteurs tels que $(S_2)^0$ ou $(O_2)^-$ pour lesquels il existe beaucoup moins de données.

Enfin, nos investigations sur les luminescences nous ont conduit à décrire une émission qui, à notre connaissance, n'a pas encore été documentée. Il s'agit d'une luminescence rouge de la sodalite que nous proposons d'attribuer à la présence d'ions $(S_3)^{2-}$ sur la base de nos premiers résultats. Cette attribution temporaire nécessitera une confirmation.

Reprenons maintenant le fil rouge sur le photochromisme avec les conclusions concernant d'abord les hackmanites. Depuis bientôt 50 ans (1967), le modèle soufré fondé sur l'ion $(S_2)^{2-}$ a été repris de nombreuses fois dans la littérature jusqu'à s'imposer comme modèle ayant force de loi. Cependant durant cette période, aucune preuve expérimentale solide n'a été produite prouvant la présence de l'ion $(S_2)^{2-}$ dans l'hackmanite. Nous avons aussi noté la mention épisodique de modèles alternatifs au soufre (H^- , C^- , O^{2-}) sans toutefois trouver écho dans les études récentes.

Nous avons fait le choix de partir sur les rails du modèle soufré comme les études les plus récentes. Nos analyses se sont donc attachées à vérifier le rôle du soufre et la présence de l'ion $(S_2)^{2-}$. Pour cela, l'XPS nous a semblé être une technique, dans le principe, adaptée pour connaître les espèces et états d'oxydation du soufre dans l'hackmanite. Malgré les faibles concentrations en soufre dans nos matériaux, cette technique nous a permis d'obtenir des spectres de qualité représentant plusieurs mois de travail laborieux. Avec ces spectres, nous avons caractérisé sans ambiguïté 5 espèces de soufre en surface dont les ions $(S_2)^-$ et $(S_3)^-$ qui étaient encore mal définis avec cette technique. Des spectres d'une hackmanite synthétique dans son état photogénéré, pourpre, ont été enregistrés. Leur retraitement s'appuie sur la combinaison d'analyses de composés de référence et de la luminescence orange caractéristique de l'ion $(S_2)^-$. Pour la première fois, une méthode analytique a été développée pour pouvoir spécifiquement réduire les effets de dégradation et maintenir l'état incolore, stable d'un matériau photochrome pour une analyse XPS (basse température et illumination laser).

A ce jour, nous n'avons pas encore de preuve expérimentale permettant de confirmer ou d'infirmer le rôle du soufre et de l'ion $(S_2)^{2-}$ dans le photochromisme de l'hackmanite. Nos résultats nous ont mené à douter de l'exclusivité du soufre et à ouvrir (ou rouvrir) le débat sur

d'autres causes éventuelles, ce que nous discuterons globalement après avoir présenté les conclusions sur les marialites.

Aucun mécanisme expliquant le changement de couleur n'a été proposé dans la littérature pour les marialites photochromes. Nous n'avions donc aucun a priori ou indice sur le mécanisme si ce n'est une similarité intéressante avec l'hackmanite (composition chimique, structure cristallographique en cage et détection de soufre). Nous avons fait le rapprochement entre la couleur bleue photogénérée dans la marialite et la couleur bleue des ions $(S_3)^-$, bien connu dans la sodalite et les outremers. En ce fondant sur les spectres d'absorption et des simulations théoriques de $(S_3)^-$, la bonne correspondance des absorptions semblait séduisante. Cependant l'addition de soufre dans la synthèse d'une marialite produit des inclusions de sodalite bleue ce qui semble indiquer des limitations à l'incorporation du soufre dans la structure scapolite. C'est là que la comparaison avec l'hackmanite s'est révélée riche d'enseignement. En fait, dans les deux minéraux le centre coloré est la lacune de chlore donc sans lien direct avec la présence de soufre. L'étude attentive des spectres d'absorption, combinée avec des analyses chimiques et des considérations cristallographiques, nous a permis de démontrer pour la première fois que la couleur bleue photogénérée des marialites est liée à cette lacune de chlore, traité comme une boîte quantique. En effet, la position de la bande d'absorption s'inscrit dans une suite logique avec celles des hackmanites chlorées, bromées et iodées. Nous avons démontré que la position de l'absorption est en fait lié au volume de la lacune de chlore considérée comme une boîte quantique.

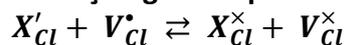
Donc, il paraît opportun de réfléchir à présent de manière globale et de sortir de la boîte du modèle soufré.

Nos analyses sur l'hackmanite et la marialite mettent en évidence que le photochromisme dépend avant tout de la lacune de chlore (V_{Cl}) quel que soit son mode de formation, avec ou sans soufre.

Cette dernière peut être induite par compensation de charge de l'ion $(S_2)^{2-}$. La compensation de charge peut être assurée par d'autres ions différents de $(S_2)^{2-}$, soufrés ou non comme SO_4^{2-} , SO_3^{2-} ou CO_3^{2-} . Leur présence est, elle, avérée dans la sodalite (et par extension l'hackmanite). Les lacunes peuvent aussi être des dégâts d'irradiation naturelle ou artificielle. Le traitement par irradiation des marialites photochromes suggère qu'une irradiation naturelle pourrait bien être à l'origine même des lacunes, donc sans intervention du soufre.

Si la lacune de chlore est l'élément principal du photochromisme dans l'hackmanite et la marialite, les candidats pour lui céder un électron sont nombreux. Il a été prouvé dans la littérature que des hackmanites dopées au Se ou au Te sont également photochromes. Avec le soufre, le sélénium et le tellure partagent la colonne des chalcogènes et ont donc des propriétés électroniques similaires. Avec cette constatation potentielle, il semblerait étonnant de devoir exclure l'oxygène comme donneur d'électron. Nous arrivons donc avec simplicité à remettre la nécessité exclusive du soufre en question pour le photochromisme des aluminosilicates en général (hackmanite et marialite).

Nous proposons donc que le photochromisme dans l'hackmanite et, pour la première fois, dans la marialite soit expliqué de façon globale par la réaction :



avec X un donneur d'électron soufré ou non.

Ces conclusions nous laissent donc avec un certain nombre de perspectives. Nous ne listerons ici que les principales en commençant par celles concernant luminescences et synthèses.

Tout d'abord, nous retenons que des efforts devront être consacrés à la luminescence persistante bleue et à la luminescence rouge pour mieux caractériser les centres émetteurs. Nous envisageons de poursuivre des analyses préliminaires de diffraction par précession électronique en mode tomographie (PEDT) très prometteuses sur ces matériaux luminescents pour déterminer le contenu des β -cages et éventuellement le centre émetteur.

La synthèse de sodalite hackmanite est aujourd'hui bien documentée et les progrès à venir devront s'attacher au contrôle des paramètres du photochromisme tels que les cinétiques de coloration et de décoloration. La comparaison par minéralomimétisme avec les cinétiques parfois extrêmement rapides de certains échantillons naturels devrait porter ses fruits, pour envisager des applications technologiques dans les mémoires optiques. Une étude préalable sur les facteurs impliqués dans les cinétiques du photochromisme sera requise. Pour les marialites, les synthèses à haute pression doivent se poursuivre pour tenter d'obtenir des marialites synthétiques photochromes. Il est envisagé que la propriété puisse être induite dans un produit déjà formé grâce à un post-traitement par irradiation sous faisceau γ ou par chauffage sous atmosphère de H_2S par exemple. Une marialite photochrome de chimie contrôlée pourrait permettre de définir le donneur d'électron afin de proposer un mécanisme de photochromisme complet.

La méthode XPS développée spécifiquement pour analyser le photochromisme dans nos matériaux sera appliquée à des matériaux synthétiques plus concentrés en soufre. L'augmentation du signal XPS du soufre permettra peut-être de dégager une différence nette entre l'état stable et l'état photogénéré. Une attention particulière devra être également accordée aux états d'oxydation des autres éléments comme l'oxygène, et aux variations éventuelles de la bande de valence jusqu'ici laissés de côté. Cette méthode d'analyse XPS pourra être étendue à d'éventuelles marialites synthétiques photochromes ainsi qu'à d'autres minéraux photochromes.

A notre connaissance, l'hackmanite n'a pas encore d'application industrielle à grande échelle à l'inverse de la sodalite bleue employée comme pigment. La synthèse de marialite n'étant que peu maîtrisée car difficile, les applications industrielles vont nécessiter encore beaucoup de temps et d'analyses. L'hackmanite et la marialite sont des matériaux très prometteurs non seulement pour leurs propriétés photochromes mais aussi pour leurs autres propriétés optiques (luminescence, luminescence persistante). Ils sont donc de bons candidats pour la production de matériaux multifonctionnels durables par minéralomimétisme.

Références bibliographiques

- Agamah, C., Vuori, S., Colinet, P., Norrbo, I., de Carvalho, J.M., Okada Nakamura, L.K., ... Lastusaari, M. 2020. Hackmanite—The Natural Glow-in-the-Dark Material. *Chemistry of Materials*, **32**(20), 8895–8905.
- Allan, R. 1834. *A manual of Mineralogy, comprehending the most recent discoveries in the mineral kingdom*. A. and C. Black,. London.
- Allen, T., Renfro, N. & Nelson, D. 2014. Tenebrescent irradiated scapolite. *Gems & Gemology*, **50**(1), 91–92.
- Almeida, K.M.F. & Jenkins, D.M. 2017. Stability field of the Cl-rich scapolite marialite. *American Mineralogist*, **102**(12), 2484–2493.
- Almeida, K.M.F. & Jenkins, D.M. 2019. A comparison between the stability fields of a Cl-rich scapolite and the end-member marialite. *American Mineralogist*, **104**(12), 1788–1799.
- Annersten, H. & Hassib, A. 1979. Blue sodalite. *The Canadian Mineralogist*, **17**(1), 39–46.
<http://canmin.geoscienceworld.org/content/17/1/39.extract>
- Antao, S.M. & Hassan, I. 2011. The structures of marialite (Me6) and meionite (Me93) in space groups P42/n and I4/m, and the absence of phase transitions in the scapolite series. *Powder Diffraction*, **26**(2), 119–125.
- Arieli, D., Vaughan, D.E.W. & Goldfarb, D. 2004. New Synthesis and Insight into the Structure of Blue Ultramarine Pigments. *Journal of the American Chemical Society*, **126**(18), 5776–5788.
- Armistead, W.H. & Stookey, S.D. 1964. Photochromic silicate glasses sensitized by silver halides. *Science*, **144**(3615), 150–154.
- Armstrong, J.A. & Weller, M.T. 2006. Structural observation of photochromism. *Chemical Communications*, **4**(10), 1094–1096.
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J. & Wapstra, A.H. 2003. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*, **729**(1), 3–128.
- Balassone, G., Bellatreccia, F., Ottolini, L., Mormone, A., Petti, C., Ghiara, M.R., ... D’Orazio, L. 2016. Sodalite-group minerals from the Somma-Vesuvius volcano (Naples, Italy): A combined EPMA, SIMS, and FTIR crystal-chemical study. *Canadian Mineralogist*, **54**(3), 583–604.
- Ballentyne, D.W.G. & Bye, K.L. 1970. The nature of photochromism in chlorosodalites from optical data. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **3**(10), 1438–1443.
- Balli, H. & Egger, A. 1977. Certain Naphtofurans and method for their manufacture (USP 4,057,562),. Switzerland.
- Bamfield, P. 2010. *Chromic Phenomena. Chromic Phenomena, The technological applications of colour chemistry*,. Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Bariand, P. & Poirot, J.-P. 1998. *Larousse des Pierres Précieuses*. (Larousse, ed.),. Paris.
- Barrer, R.M., Baynham, J.W., Bultitude, F.W. & Meier, W.M. 1956. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part V I I I . 196 36. Hydrothermal Chemistry. *J. Chem. Soc.*, 195–208.
- Barrer, R.M. & Vaugiian, D.E.W. 1971. Trapping of inert gases in sodalite and cancrinite crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32**(3), 731–743.
- Barrer, R.M. & White, E.A.D. 1952. The Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part II. Synthetic Crystalline Sodium Aluminosilicates, 1561–1571.
- Bauer, M. 1904. *Precious stones. Dover publications, INC.*,. London: Charles Griffin and Company, LTD.
- Belichenko, V.P., Novozhilov, A.L., Platonov, A.N., Povarennykh, A.S. & Samoilovich, M.I. 1968. Radiation color of the scapolite mineral group. *Mineralogicheskii Sbornik*, **22**, 2228–234.
- Benyus, J.M. 1997. *Biomimicry: Innovation Inspired by Nature*. (Morrow, ed.),. New York:

Références bibliographiques

- HarperCollins.
- Blumentritt, F., Latouche, C., Morizet, Y., Caldes, M.T., Jobic, S. & Fritsch, E. 2020. Unravelling the Origin of the Yellow-Orange Luminescence in Natural and Synthetic Scapolites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 4591–4596.
- Bonney, T.G. 1902. On a Sodalite Syenite (Ditroite) from Ice River Valley, Canadian Rocky Mountains. *Geological Magazine*, **9**(5), 199–206.
- Borg, H.J., Blom, P.W.M., Jacobs, B.A.J., Tieke, B., Wilson, A.E., Ubbens, I.P.D. & Zhou, G.F. 1999. AgInSbTe materials for high-speed phase change recording. *Proc. SPIE*, **3864**, 191–193.
- Borgström, L.H. 1901. Mineralogiska notiser. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **23**(7), 557–566.
- Borgtröm, L.M. 1915. Die chemische Zusammensetzung der Skapolithe. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **54**(1–6), 238–260.
- Bouas-Laurent, H. & Dürr, H. 2001. Organic photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **73**(4), 639–665. <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2001.73.issue-4/pac200173040639/pac200173040639.xml>
- Brice, J.C. 1985. Crystals for quartz resonators. *Reviews of Modern Physics*, **57**(1), 105–146.
- Buhl, J.-C., Gesing, T.M., Kerkamm, I. & Gurriss, C. 2003. Synthesis and crystal structure of cyanate sodalite $[\text{Na}_8(\text{OCN})_2][\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$. *Microporous and Mesoporous Materials*, **65**(2–3), 145–153.
- Buhl, J.-C. & Löns, J. 1996. Synthesis and crystal structure of nitrate enclathrated sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, **235**(1), 41–47.
- Burgner, R.P., Scheetz, B.E. & White, W.B. 1978. Vibrational structure of the (S₂)- luminescence in scapolite. *Physics And Chemistry Of Minerals*, **2**(4), 317–324.
- Bye, K.L. 1970. *The growth and optical properties of photochromic sodalites (Thesis manuscript)*,. University of London.
- Bye, K.L. & White, E.A.D. 1970. Hydrothermal growth of sodalite single crystal. *Journal of crystal growth*, **6**, 355–356.
- Byrne, K.S., Chapman, J.G. & Luiten, A.N. 2014. Photochromic charge transfer processes in natural pink and brown diamonds. *Journal of Physics Condensed Matter*, **26**(3).
- Camborde, J.-P. 2018. *Biomimétisme: il y a du génie dans la nature !* (Quae, ed.),. Versailles, France.
- Carr, R.M., Larking, P.W. & Lyon, G.L. 1968. The synthesis of basic sodalite. *Australian Journal of Chemistry*, **21**(10), 2555–2559.
- Carvalho, J.M., Norrbo, I., Ando, R.A., Brito, H.F., Fantini, M.C.A. & Lastusaari, M. 2018a. Fast, low-cost preparation of hackmanite minerals with reversible photochromic behavior using a microwave-assisted structure-conversion method. *Chemical Communications*, **54**(53), 7326–7329.
- Carvalho, J.M., Norrbo, I., Ando, R.A., Brito, H.F., Fantini, M.C.A. & Lastusaari, M. 2018b. Fast, low-cost preparation of hackmanite minerals with reversible photochromic behavior using a microwave-assisted structure-conversion method. *Chemical Communications*, **54**(53), 7326–7329.
- Cato, E., Rossi, A., Scherrer, N.C. & Ferreira, E.S.B. 2018. An XPS study into sulphur speciation in blue and green ultramarine. *Journal of Cultural Heritage*, **29**, 30–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.09.005>
- Chang, I.F. 1974. Synthesis of Photochromic and Cathodochromic Sodalite. *Journal of The Electrochemical Society*, **121**(6), 815–820. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2401925>
- Chang, I.F. & Onton, A. 1973. Optical properties of photochromatic sulfur-doped chlorosodalite. *Journal of Electronic Materials*, **2**(1), 17–46.
- Chen, Y., Wang, C., Fan, M., Yao, B. & Menke, N. 2004. Photochromic fulgide for holographic recording. *Optical Materials*, **26**(1), 75–77.
- Chong, S., Peterson, J., Nam, J., Riley, B. & McCloy, J. 2017. Synthesis and characterization of iodododalite. *Journal of the American Ceramic Society*, **100**(5), 2273–2284.
- Choudhary, G. 2015. Purple scapolite. *Gems & Gemology*, **51**(2), 202–203.
- Chukhrov, F. V., Vinogradov, V.I. & Ermilova, L.P. 1970. On the isotopic sulfur composition of some

Références bibliographiques

- Precambrian strata. *Mineralium Deposita*, **5**(3), 209–222.
- Claffy, E.W. 1953. Composition, tenebrescence and luminescence of spodumene minerals. *American Mineralogist*, **38**(11–12), 919–931.
- Clark, R.J.H., Dines, T.J. & Kurmoo, M. 1983. On the Nature of the Sulfur Chromophores in Ultramarine Blue, Green, Violet, and Pink and of the Selenium Chromophore in Ultramarine Selenium: Characterization of Radical Anions by Electronic and Resonance Raman Spectroscopy and the Determination of Their. *Inorganic Chemistry*, **22**(19), 2766–2772.
- Climent-Pascual, E., de Paz, J.R., Rodríguez-Carvajal, J., Suard, E. & Sáez-Puche, R. 2009. Synthesis and Characterization of the Ultramarine-Type Analog $\text{Na}_8-x[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{S}_2, \text{S}_3, \text{CO}_3)_{1-2}$. *Inorganic Chemistry*, **48**(14), 6526–6533. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic900438c>
- Colinet, P., Gheeraert, A., Curutchet, A. & Le Bahers, T. 2020. On the Spectroscopic Modeling of Localized Defects in Sodalites by TD-DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, **124**(16), 8949–8957.
- Copeland, L.L., Liddicoat, R.T., Benson, L.B., M., M.J.G. & Crowningshield, G.R. 1960. *The Diamond Dictionary*. (Gemological Institute of America, ed.). Los Angeles, California, USA.
- Correcher, V. & García-Guinea, J. 2001. On the luminescence properties of adularia feldspar. *Journal of Luminescence*, **93**(4), 303–312.
- Cundy, C.S. & Cox, P.A. 2003. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, **103**(3), 663–701.
- Curutchet, A. & Le Bahers, T. 2017. Modeling the Photochromism of S-Doped Sodalites Using DFT, TD-DFT, and SAC-CI Methods. *Inorganic Chemistry*, **56**(1), 414–423.
- Dalmasso, C., Iacconi, P., Beauvy, M., Lapraz, D., Balan, E. & Calas, G. 2006. Radiation damage induced by krypton ions in sintered $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Radiation Protection Dosimetry*, **119**(1–4), 222–225.
- Dana, E.S. 1904. *The system of mineralogy*, (2nd ed., Vol. 2),. New York: John Wiley & Sons.
- De Bournon, J.-L. 1811. Extrait d'une Lettre de M. De Bournon, à M. Gillet-Laumont Inspecteur général au Corps impérial des Mines. *Journal des mines*, **29**(1), 159–160.
- De Swaef, T. 2018. *Homo imitator, La surprenante histoire du biomimétisme*. (Jourdan, ed.). Paris, France.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. 1963. *Rock Forming Minerals, Vol. 4 Framework Silicates*.
- Depmeier, W. 2012. From Minerals to Materials. In S. V. Krivovichev (ed.), *Minerals as Advanced Materials II*, (Springer-V.),. Berlin Heidelberg.
- Depmeier, W. 2018. The sodalite family - a simple but versatile framework structure. *Micro- and Mesoporous Mineral Phases*, **57**, 203–240.
- Dinh, N.N., Oanh, N.T.T., Long, P.D., Bernard, M.C. & Goff, A.H. Le. 2003. Electrochromic properties of TiO_2 anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method. *Thin Solid Films*, **423**(1), 70–76.
- Dramićanin, M.D. 2016. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. *Methods and Applications in Fluorescence*, **4**(4).
- Dufresne, W.J.B., Ruffledt, C.J. & Marshall, C.P. 2018. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, **49**(12), 1999–2007.
- Dvornikov, A.S., Malkin, J. & Rentzepis, P.M. 1994. Spectroscopy and kinetics of photochromic materials for 3D optical memory devices. *Journal of Physical Chemistry*, **98**(27), 6746–6752.
- Earley, J.W. & Milne, I.H. 1959. Manufacture of synthetic sodalite. *United States Patent Office*,. Delaware.
- Eitel, W. 1925. I. Die Synthese der Skapolithe auf Grund der Beobachtungen über ihre Vorkommnisse. *Mineralogisch-Petrographische Mitteilungen*, **38**, 1–38.
- El Jaroudi, O., Picquenard, E., Demortier, A., Lelieur, J.P. & Corset, J. 2000. Polysulfide anions II: Structure and vibrational spectra of the $(\text{S}_4)^{2-}$ and $(\text{S}_5)^{2-}$ anions. Influence of the cations on bond length, valence, and torsion angle. *Inorganic Chemistry*, **39**(12), 2593–2603.
- Eugster, H.P. & Prostka, H.J. 1960. Synthetic scapolites. *Geological Society of America Bulletin*, **71**, 1859–1960.
- Evans, B.D., Pogatshnik, G.J. & Chen, Y. 1994. Optical properties of lattice defects in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, **91**(1–4), 258–262.

Références bibliographiques

- Ewing, C.T. & Stern, K.H. 1974. Equilibrium Vaporization Rates. *The Journal of Physical Chemistry*, **78**(20), 1998–2005.
- Exelby, R. & Grinter, R. 1965. Phototropy (or Photochromism). *Chemical Reviews*, **65**(2), 247–260.
- Felsche, J., Luger, S. & Baerlocher, C. 1986. Crystal structures of the hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$. *Zeolites*, **6**(5), 367–372.
- Ferrara, M. & Bengisu, M. 2014. *Materials that Change Color: Smart Materials, Intelligent Design*,. Cham: SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, Springer.
<http://www.amazon.com/exec/obidos/redirect?tag=citeulike07-20&path=ASIN/3319002899>
- Finch, A.A., Friis, H. & Maghrabi, M. 2016. Defects in sodalite-group minerals determined from X-ray-induced luminescence. *Physics and Chemistry of Minerals*, **43**(7), 481–491.
- Fleet, M.E. & Liu, X. 2010. X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S_3^- - chromophore. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **65**(1), 75–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.008>
- Fournier, M. 2016. *Quand la nature inspire la science: biomimétisme*,. Toulouse, France: Plume de carotte.
- Friedel, C. & Friedel, G. 1890. Action des alcalis et des silicates alcalins sur le mica.— 2e Note : Production de l'amphigène et de la sodalithe. *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, **13**(5), 182–187.
- Friis, H. 2011. Sodalite - a mineralogical chameleon. *geology Today*, **27**(5), 194–198.
- Fritsch, E., Massi, L., Rossman, G.R., Hainschwang, T., Jobic, S. & Dessapt, R. 2007. Thermochromic and photochromic behaviour of 'chameleon' diamonds. *Diamond and Related Materials*, **16**(2), 401–408.
- Fritsch, E. & Rossman, G.R. 1988. An Update on Color in Gems. Part 2: Colors Involving Multiple Atoms and Color Centers. *Gems & Gemology*, **24**(1), 3–15.
- Fritsch, E. & Waychunas, G. 1994. Gemstones. In M. Robbins (ed.), *Fluorescence: Gems and minerals under ultraviolet light*,. Phoenix, AZ, USA: Goescience Press.
- Fritzsche, M. 1867. Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, **64**(1), 1035–1037.
- Fryer, C. 1981. 'Chameleon' Diamond. *Gems & Gemology*, **17**(4), 227.
- Gaft, M., Nagli, L., Waychunas, G. & Panczer, G. 2005. The nature of red luminescence of natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. *Mineralogy and Petrology*, **85**(1–2), 33–44.
- Gaft, M., Nagli, L., Waychunas, G. & Weiss, D. 2004. The nature of blue luminescence from natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. *Physics and Chemistry of Minerals*, **31**(6), 365–373.
- Gaft, M., Panczer, G., Nagli, L. & Yeates, H. 2009. Laser-induced time-resolved luminescence of tugtupite, sodalite and hackmanite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **36**(3), 127–141.
- Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer, G. 2015. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, (2nd ed.),. London: Springer.
- Gesing, M. & Buhl, J.-C. 1998. Crystal structure of a Carbonate-Nosean $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3$. *European Journal of Mineralogy*, **10**(1), 71–78.
- Gobeltz-Hautecoeur, N., Demortier, A., Lede, B., Lelieur, J.P. & Duhayon, C. 2002. Occupancy of the sodalite cages in the blue ultramarine pigments. *Inorganic Chemistry*, **41**(11), 2848–2854.
- Goettlicher, J., Kotelnikov, A., Suk, N., Kovalski, A., Vitova, T. & Steininger, R. 2013. Sulphur K X-ray absorption near edge structure spectroscopy on the photochrome sodalite variety hackmanite. *Z. Kristallogr.*, **228**, 157–171.
- Goldsmith, J.R. & Newton, R.C. 1977. Scapolite-plagioclase relations at high pressures and temperatures in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - CaCO_3 - CaSO_4 . *American Mineralogist*, **62**, 1063–1081.
- Gorobets, B.S. & Rogojine, A.A. 2002. *Luminescent spectra of minerals: reference-book*,. Moscow: RPC VIMS.
- Govinda, S. 1976. Coloration and luminescence in pure and chromium-doped Al_2O_3 single crystals irradiated with X-rays at room temperature. *Physica Status Solidi (a)*, **37**(1), 109–117.

Références bibliographiques

- Green, B.L., Mottishaw, S., Breeze, B.G., Edmonds, A.M., D'Haenens-Johansson, U.F.S., Doherty, M.W., ... Newton, M.E. 2017. Neutral Silicon-Vacancy Center in Diamond: Spin Polarization and Lifetimes. *Physical Review Letters*, **119**(9), 1–6.
- Haberlandt, H. 1949. Neue Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien IV. In *Akademie der Wissenschaften Wien*, (Vol. 143).
- Hapanowicz, R.P. & Condrate, R.A. 1996. Raman spectral investigation of sulfate inclusions in sodium calcium silicate glasses. *Journal of Solid State Chemistry*, **123**(1), 183–185.
- Hassan, I. & Grundy, H.D. 1984. The crystal structures of sodalite-group minerals. *Acta Crystallographica Section B*, **40**(1), 6–13.
- Hassib, A., Beckman, O. & Annersten, H. 1977. Photochromic properties of natural sodalite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **10**(5), 771–777.
- Hathaway, P.E., Cox, D.F., Davis, M.E., Hasha, D., de Saldarriaga, L.S. & Saldarriaga, C. 1988. Studies of Silicoaluminophosphates with the Sodalite Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **110**(7), 2127–2135.
- Haüy, R.J. 1801. *Traité de Minéralogie*,. Paris, France: Conseil des Mines.
- Henderson, B., Henderson, P.D.P.B. & Imbusch, G.F. 1989. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*,. Clarendon Press. <https://books.google.fr/books?id=d0ZhQgAACAAJ>
- Hettmann, K., Wenzel, T., Marks, M. & Markl, G. 2012. The sulfur speciation in S-bearing minerals: New constraints by a combination of electron microprobe analysis and DFT calculations with special reference to sodalite-group minerals. *American Mineralogist*, **97**(10), 1653–1661.
- Hilsch, R., Pohl, R.W. & Jackson, H.L. 1938. New investigations of photochemical processes in crystals and measurements by electrical means. *Transactions of the Faraday Society*, **34**, 883–888.
- Hirshberg, Y. 1950. Photochromie dans la série de la bianthrone. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, **231**, 903–904.
- Ho, K., Rabouan, J.-B., Caplan, C., Fritsch, E., Notari, F. & Hainschwang, T. 2018. *Mogok, la vallée des pierres précieuses*. (Glénat, ed.),. Grenoble.
- Hobley, J., Pfeifer-Fukumura, U., Bletz, M., Asahi, T., Masuhara, H. & Fukumura, H. 2002. Ultrafast photo-dynamics of a reversible photochromic spiropyran. *Journal of Physical Chemistry A*, **106**(10), 2265–2270.
- Hodgson, W.G., Brinen, J.S. & Williams, E.F. 1967. Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites. *The Journal of Chemical Physics*, **47**(10), 3719–3723.
- Holzer, W., Murphy, W.F. & Bernstein, H.J. 1969. Raman spectra of negative molecular ions doped in alkali halide crystals. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **32**(1), 13–23.
- Imawaka, K., Sugita, M., Takewaki, T. & Tanaka, S. 2019. Mechanochemical synthesis of bimetallic CoZn-ZIFs with sodalite structure. *Polyhedron*, **158**, 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.018>
- Iwase, E. 1937. Luminescence of scapolite from North Burgess, Canada. 5c. *Papers Inst. phys. chem. Res. Tokyo*, **33**, 299–304.
- Izerrouken, M. & Benyahia, T. 2010. Absorption and photoluminescence study of Al₂O₃ single crystal irradiated with fast neutrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**(19), 2987–2990. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.024>
- Kabalov, Y.K., Sokolova, E. V., Kalygina, N. V. & Schneider, J. 1999. Changes in the crystal structure of marialite during heating. *Crystallography Reports*, **44**(6), 979–983.
- Kabalov, Y.K., Sokolova, E. V., Sherriff, B.L. & Jenkins, D.M. 1998. Refinement of the crystal structure of synthetic Marialite. *Crystallography Reports*, **43**(4), 578–583.
- Kaiheriman, M., Maimaitinasier, A., Rehiman, A. & Aierken Sidike. 2014. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **41**(3), 227–235.
- Kaiheriman, M., Sidike, A., Maimaitinasier, A., Rehem, A. & Rouzi, B. 2015. Photoluminescence properties of Tb³⁺-doped sodalite under VUV-UV light excitation. *Journal of Luminescence*, **157**, 411–415. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.028>

Références bibliographiques

- Kane, R.E. 2009. Seeking low-cost perfection: Synthetic gems. *Elements*, **5**(3), 169–174.
- Kendrick, E. & Dann, S. 2004. Synthesis, properties and structure of ion exchanged hydrosodalite. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(4–5), 1513–1519.
- King, H.E. & Prewitt, C.T. 1979. Structure and symmetry of CuS₂ (pyrite structure). *American Mineralogist*, **64**(11–12), 1265–1271.
- Kirk, R.D. 1954. Role of Sulfur in the Luminescence and Coloration of Some Aluminosilicates. *Journal of The Electrochemical Society*, **101**(9), 461–465.
- Kirk, R.D. 1955. The Luminescence and Tenebrescence of natural and synthetic sodalite. *American Mineralogist*, **40**(1–2), 22–31.
- Koch, W., Natterer, J. & Heinemann, C. 1995. Geometries of S³⁻ and S³⁻, The electron affinity of S³⁻ and the low lying electronic states of S³⁻. *Journal of Chemical Physics*, **102**(15), 6159–6167.
- Koivula, J.I. & Kammeling, R.C. 1991. large 'chameleon' diamond. *Gems & Gemology*, **27**(2), 116.
- Koivula, J.I., Kammeling, R.C. & Fritsch, E. 1992. Experimental synthetic sodalite from China. *Gems & Gemology*, **28**(2), 139.
- Kondo, D. & Beaton, D. 2009. Hackmanite/Sodalite from Myanmar and Afghanistan. *Gems & Gemology*, **45**(1), 38–43.
- Konorov, S.O., Sidorov-Biryukov, D.A., Bugar, I., Chorvat, D., Chorvat, D. & Zheltikov, A.M. 2003. Femtosecond two-photon-absorption-resonant four-wave mixing for time-resolved studies of photochromism in three dimensions. *Chemical Physics Letters*, **378**(5–6), 630–637.
- Kortov, V.S., Bessonova, T.S., Akselrod, M.S. & Milman, I.I. 1985. Hole-induced exoelectron emission and luminescence of corundum doped with Mg. *Physica Status Solidi (a)*, **87**(2), 629–639.
- Kowalak, S., Pawłowska, M., Miluška, M., Strózyk, M., Kania, J. & Przystajko, W. 1995. Synthesis of ultramarine from synthetic molecular sieves. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **101**(2–3), 179–185.
- Krbetschek, M.R., Götze, J., Irmer, G., Rieser, U. & Trautmann, T. 2002. The red luminescence emission of feldspar and its wavelength dependence on K, Na, Ca - Composition. *Mineralogy and Petrology*, **76**(3–4), 167–177.
- Krzemnicki, M.S. 2018. Padparadsha-like fancy sapphires. *Facette*, 6–7.
- Kubelka, P. & Munk, F. 1931. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, **12**, 593–601.
- Kutsyk, M. V. & Pidzyrailo, M.S. 1998. On the luminescence of TICdI₃ crystal. *Journal of Luminescence*, **79**(2), 135–141.
- Lacroix, A. 1895. Les phénomènes de contact de la lherzolite et de quelques ophites des Pyrénées. *Bulletin des services de la carte géologique française*, **42**(6), 307–446.
- Lafuete, B., Downs, R.T., Yang, H. & Stone, N. 2015. The power of databases: The RRUFF project. In W. De Gruyter (ed.), *Crystallography Highlights in Mineralogical*, Berlin: Armbruster, T. and Danisi, R. M.
- Lakhtakia, A. & Martin-Palma, R.J. (eds.). 2013. *Engineered Biomimicry*. *Engineered Biomimicry*, Waltham, MA, USA: Elsevier.
- Ledé, B., Demortier, A., Gobeltz-Hauteoeur, N., Lelieur, J.-P., Picquenard, E. & Duhayon, C. 2007. Observation of the v₃ Raman band of S³⁻ inserted into sodalite cages. *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 1461–1468.
<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1902>
http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/jrs.1902/asset/1902_ftp.pdf?v=1&t=h2ddhr1g&s=77a1c3920a3ac3b4f0c58c3364221f79efd0cf32%5CnC:/Vasili/Laboratory/Articles/studyplasma.Data/PDF//Kiefer-2007-Recent Advances in
- Lee, O.I. 1936. A new property of matter: Reversible photosensitivity in hackmanite from Bancroft, Ontario. *American Mineralogist*, **21**(12), 764–776.
- Lenoble, C. & Becker, R.S. 1986. Laser chemistry, molecular dynamics, and energy transfer. *J. Phys. Chem.*, **90**(1), 62–65.
- Level, T. & Level, D. 1980. *Les pierres précieuses*, Paris: Tardy et Dina Level.
- Lezhnina, M.M., Jordan, E., Klimin, S.A., Löns, J., Koller, H., Mavrin, B.N. & Kynast, U. 2009. Fluoridhaltige gäste in aluminosilicaten: Tetrafluoroborate in dem sodalithen Na₈Al₆Si₆O₂₄(BF

Références bibliographiques

- 4)2. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **635**(3), 450–455.
- Li, C., Chen, W., Wu, D., Quan, D., Zhou, Z., Hao, J., ... Wang, K. 2015. Large Stokes Shift and High Efficiency Luminescent Solar Concentrator Incorporated with CuInS₂/ZnS Quantum Dots. *Scientific Reports*, **5**(November), 1–9.
- Lim, H.S., Heo, N.H. & Seff, K. 2018. Disproportionation of an Element in a Zeolite. III. Crystal Structure of a High-Temperature Sulfur Sorption Complex of Zeolite LTA Containing Two New Ions: Perthiosulfite, S⁴⁻, and the Trisulfur Cation, S₃²⁺. *Journal of Physical Chemistry C*, **122**(49), 28133–28141.
- Lindner, G.G., Witke, K., Schlaich, H. & Reinen, D. 1996. Blue-green ultramarine-type zeolites with dimeric tellurium colour centres. *Inorganica Chimica Acta*, **252**(1–2), 39–45.
- Linguerrri, R., Komiha, N., Fabian, J. & Rosmus, P. 2008. Electronic states of the ultramarine chromophore S₃²⁻. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **222**(1), 163–176.
- Linnow, K., Zeunert, A. & Steiger, M. 2006. Investigation of sodium sulfate phase transitions in a porous material using humidity- and temperature-controlled x-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, **78**(13), 4683–4689.
- Liu, R., Hu, A., Zhao, Z., Zhou, H., Zhai, J., Zhou, X., ... Song, Z. 2020. Improved thermal stability and fast phase change speed of Y-doped Sb₇Se₃ thin film for phase change memory applications. *Applied Surface Science*, **532**(April), 147370. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147370>
- Liu, Y., Shigley, J., Fritsch, E. & Hemphill, S. 1994. The “alexandrite effect” in gemstones. *Color Research & Application*, **19**(3), 186–191.
- Loewenstein, W. 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, **32**(1–2), 92–96.
- Löns, J. & Schulz, H. 1967. Strukturverfeinerung von Sodalith, Na₈Si₆Al₆O₂₄Cl₂. *Acta Crystallographica*, **23**(3), 434–436.
- Lorenzen, J. 1882. On some Minerals from the Sodalite-Syenite in Juliane-haab distict, south Greenland. *The mineralogical magazine and journal of the mineralogical society of Great Britain and Ireland*, **5**(23), 49–70.
- Luger, S., Felsche, J. & Fischer, P. 1987. Structure of hydroxysodalite Na₈(AlSiO₄)₆(OH)₂, a powder neutron diffraction study at 8 K. *Acta Crystallographica*, **C43**(Part 1), 1–3.
- Lurie-Luke, E. 2014. Product and technology innovation: What can biomimicry inspire? *Biotechnology Advances*, **32**(8), 1494–1505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.002>
- Major, G., H., Fairley, N., Sherwood, P., M., A., Lindford, M., R., Terry, J., Fernandez, V., Artyushkova, K. 2020. Practical guide for curve fitting in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **38**(6), 061203.
- Malkin, J., Zelichenok, A., Krongauz, V., Dvornikov, A.S. & Rentzepis, P.M. 1994. Photochromism and Kinetics of Naphthacenequinones. *Journal of the American Chemical Society*, **116**(3), 1101–1105.
- Marfunin, A.S. 1979. *Spectroscopy Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlin: Springer Verlag.
- Mathieu, A. & Lebel, M. 2015. *L'art d'imiter la nature, Le biomimétisme*. (MultiMondes, ed.), Montréal, Québec.
- May, P.W. 1995. CVD diamond: a new technology for the future? *Endeavour*, **19**(3), 101–106.
- McClure, S.F., Rossman, G.R. & Shigley, J.E. 2005. Tenebrescent scapolite from Afghanistan. *Gems & Gemology*, **41**(3), 269–271.
- Medved, D.B. 1953. The Optical Properties of Natural and Synthetic Hackmanite. *The Journal of Chemical Physics*, **21**(7), 1309–1310. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1699204>
- Medved, D.B. 1956. Scotophor and method of making same. *United States Patent Office*, Pennsylvania.
- Milisenda, C.C., Koch, S., Müller, S., Stephan, T. & Wild, M. 2015. Gemstones with photochromism. *34th International Gemmological Conference, Vilnius, Proceedings*, 107–109.
- Millhollen, G.L. 1974. Synthesis of scapolite under magmatic conditions. *American Mineralogist*, **59**(5–6), 618–620.

Références bibliographiques

- Miyake, A., Kawamura, K. & Kitamura, M. 2000. Molecular dynamics simulation of Al/Si-ordered plagioclase feldspar. *American Mineralogist*, **85**(9), 1159–1163.
- Mon, J., Deng, Y., Flury, M. & Harsh, J.B. 2005. Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**(1–3), 277–286.
- Murshed, M.M. & Gesing, T.M. 2007. Isomorphous gallium substitution in the aluminosilicate sodalite framework: Synthesis and structural studies of chloride and bromide containing phases. *Zeitschrift für Kristallographie*, **222**(7), 341–349.
- Newton, R.C. & Goldsmith, J.R. 1975. Stability of the scapolite meionite ($3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_2 \cdot \text{CaCO}_3$) at high pressures and storage of CO_2 in the deep crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **49**(1), 49–62.
- Nielsen, N.C., Bildsøe, H., Jakobsen, H.J. & Norby, P. 1991. ^7Li , ^{23}Na , and ^{27}Al quadrupolar interactions in some aluminosilicate sodalites from MAS n.m.r. spectra of satellite transitions. *Zeolites*, **11**(6), 622–632.
- Norrbo, I. 2019. *Synthetic hackmanites and their optical properties - from theory to applications*,. University of Turku Graduate School.
- Norrbo, I., Curutchet, A., Kuusisto, A., Mäkelä, J., Laukkanen, P., Paturi, P., ... Lastusaari, M. 2018. Solar UV index and UV dose determination with photochromic hackmanites: From the assessment of the fundamental properties to the device. *Materials Horizons*, **5**(3), 569–576.
- Norrbo, I., Gluchowski, P., Hyppänen, I., Laihinne, T., Laukkanen, P., Mäkelä, J., ... Lastusaari, M. 2016. Mechanisms of Tenebrescence and Persistent Luminescence in Synthetic Hackmanite $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**(18), 11592–11602.
- Norrbo, I., Gluchowski, P., Paturi, P., Sinkkonen, J. & Lastusaari, M. 2015. Persistent Luminescence of Tenebrescent $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$: Multifunctional Optical Markers. *Inorganic Chemistry*, **54**(16), 7717–7724.
- Ntoi, L.L.A., Buitendach, B.E. & Von Eschwege, K.G. 2017. Seven Chromisms Associated with Dithizone. *Journal of Physical Chemistry A*, **121**(48), 9243–9251.
- Nunes, E.H.M., Lameiras, F.S., Houmard, M. & Vasconcelos, W.L. 2013. Spectroscopic study of natural quartz samples. *Radiation Physics and Chemistry*, **90**, 79–86.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.05.003>
- Orville, M. 1975. Stability of scapolite in the system Ab-An-NaCl-CaCO₃ at 4 kb and 750°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, 1091–1105.
- Osterby, B., McKelvey, R.D. & Hill, L. 1991. Photochromic sunglasses: A patent-based advanced organic synthesis project and demonstration. *Journal of Chemical Education*, **68**(5), 424–425.
- Page, P.S., Dhabekar, B.S., Bhatt, B.C., Dhoble, A.R. & Godbole, S. V. 2010. Role of Ti^{4+} in the luminescence process of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si},\text{Ti}$. *Journal of Luminescence*, **130**(5), 882–887.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.12.029>
- Pauling, L. 1930. the Structure of Some Sodium and Calcium Aluminosilicates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **16**(7), 453–459.
- Pizani, P.S. & Terrile, M.C. 1985. Color centers in sodalite. *Am. Miner.*, **70**, 1186–1192.
http://www.minsocam.org/ammin/AM70/AM70_1186.pdf
- Pough, F.H. & Rogers, T.H. 1947. Experiments in X-ray irradiation of gem stones. *American Mineralogist*, **32**(1–2), 31–43.
- Povarennykh, A.S., Platonov, A.N., Tarashchan, A.N. & Belichenko, V.P. 1971. The colour and luminescence of tugtupite (beryllosodalite) from Ilimaussaq, south Greenland. *Meddelelsetr om gronland*, **181**(14), 5–11.
- Pradat, T. 2012. Scapolite : de la Marilaite à la Meionite. *Revue de gemmologie AFG*, **181**, 11–17.
- Prener, J.S. & Ward, R. 1950. The Preparation of Ultramarines. *Journal of the American Chemical Society*, **72**(6), 2780–2781.
- Prest, C.D., Shukla, A.Y., Memering, D.N., Vasanthakumar, V., Yan, V. & Johannessen, T. 2015. Sapphire window (US 9.221,289 B2),. US.
- Przibram, K. 1929. Über Piezochromie (Farbänderung durch Druck) bei natürlichen Mineralien. *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, **IIa**(138), 263–269.

Références bibliographiques

- Rahmani, S., Azizi, S.N. & Asemi, N. 2016. Application of Synthetic Nanozeolite Sodalite in Drug Delivery. *International Current Pharmaceutical Journal*, **5**(6), 55–58.
- Rakovan, J. 2016. Blue diamonds, blue fluorite-blue lava? *Rocks and Minerals*, **91**(1), 83–84.
- Ramírez, R., Tardío, M., González, R., Chen, Y. & Kokta, M.R. 2005. Photochromism of vacancy-related defects in thermochemically reduced α -Al₂O₃: Mg single crystals. *Applied Physics Letters*, **86**(8), 1–3.
- Razavi, B., Abdollahi, A., Roghani-Mamaqani, H. & Salami-Kalajahi, M. 2020. Light- and temperature-responsive micellar carriers prepared by spiropyran-initiated atom transfer polymerization: Investigation of photochromism kinetics, responsivities, and controlled release of doxorubicin. *Polymer*, **187**(October 2019), 122046. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122046>
- Reinen, D. & Lindner, G.G. 1999. The nature of the chalcogen colour centres in ultramarine-type solids. *Chemical Society Reviews*, **28**(2), 75–84.
- Rejmak, P. 2018. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Ultramarine Pigments: A DFT Insight. *Journal of Physical Chemistry C*, **122**(51), 29338–29349.
- Renfro, N.D. 2016. Reversible color modification of blue zircon by long-wave ultraviolet radiation. *Gems & Gemology*, **52**(3), 246–251.
- Renfro, N.D., Koivula, J.I., Moyal, J., McClure, S.F., Schumacher, K. & Shigley, J.E. 2018. Inclusions in Natural, Synthetic, and Treated Diamond. *Gems & Gemology*, **54**(4), 428–429.
- Rolfe, J. 1968. Emission Spectra of S²⁻, Se²⁻, and SeS⁻ Ions in KI Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **49**(9), 4193–4197.
- Scherillo, A. 1935. La meionite del Somma-Vesuvio. *Per. Min. Roma*, **6**, 227–239.
- Schiebold, E. & Seumel, G. 1932. Über die Kristallstruktur von Skapolith. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **81**(1–6), 110–134.
- Schiffman, C.A. 1981. Unstable colour in a yellow sapphire from Sri Lanka. *Journal of gemmology*, **17**(8), 615–618.
- Schipper, D.J., Van Doorn, C.Z. & Bolwijn, P.T. 1971. Preparation of Cathodochromic Sodalites. *Journal of the American Ceramic Society*, **55**(5), 256–259.
- Schmetzer, K. & Bank, H. 1983. Investigation of a cat's-eye scapolite from Sri Lanka. *Gems & Gemology*, **19**(2), 108–110.
- Schulman, J.H. & Kirk, R.D. 1964. Luminescent sulfur centers in alkali halides and other inorganic solids. *Solid State Communication*, **2**, 105–108.
- Schultz, H. & Saalfeld, H. 1965. Zur kristallstruktur des Noseans, Na₈[SO₄(Si₆Al₆O₂₄)]. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **10**(1), 225–232.
- Seel, F. 1984. *Sulfur in Artwork: Lapis Lazuli and Ultramarine Pigments. Sulfur: Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology*, (Vol. 5), Elsevier B.V. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-42355-9.50009-8>
- Sekiya, T., Kamei, S. & Kurita, S. 2000. Luminescence of anatase TiO₂ single crystals annealed in oxygen atmosphere. *Journal of Luminescence*, **87**, 1140–1142.
- Sen, C., Mallick, D., Patra, C., Roy, S., Sinha, R.K., Ghosh, R., ... Sinha, C. 2016. Spectroscopic characterization, photochromism and mesomorphism of cadmium(II)-1-alkyl-2-(aryloxy)imidazole complexes and DFT correlative studies. *Polyhedron*, **117**, 463–477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.033>
- Shao, M.H., Liu, P. & Adzic, R.R. 2006. Superoxide anion is the intermediate in the oxygen reduction reaction on platinum electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, **128**(23), 7408–7409.
- Shaw, D. 1960. The geochemistry of scapolite, Part I. Previous work and general mineralogy. *Journal of petrology*, **1**(2), 218–260.
- Shipley, R.M. 1948. *Dictionary of Gems and Gemology*, (4th ed.), Los Angeles, California, USA: Gemological Institute of America. file:///E:/trabajos/univerdidad/geologia/Dictionary_of_Gems_and_Gemology_GIA_Robert_M_Shipley_1948.pdf
- Sidike, A., Kusachi, I., Kobayashi, S., Atobe, K. & Yamashita, N. 2008. Photoluminescence spectra of S²⁻ center in natural and heat-treated scapolites. *Physics and Chemistry of Minerals*, **35**(3), 137–

- 145.
- Sidike, Aierken, Kobayashi, S., Zhu, H.J., Kusachi, I. & Yamashita, N. 2010. Photoluminescence of baratovite and katayamalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **37**(10), 705–710.
- Sidike, Aierken, Sawuti, A., Wang, X.M., Zhu, H.J., Kobayashi, S., Kusachi, I. & Yamashita, N. 2007. Fine structure in photoluminescence spectrum of S²⁻ center in sodalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **34**(7), 477–484.
- Smith, G.. 1970. Photochromic Silver Halide Glasses. *The Journal of Photographic Science*, **18**(2), 41–49.
- Smith, J. V. 1963. The structural classification of Structural classification of zeolites. *Mineralogical society of America*, **1**, 281–290.
- Startsev, A.N. 2019. Diatomic sulfur: a mysterious molecule. *Journal of Sulfur Chemistry*, **40**(4), 435–450. <https://doi.org/10.1588273>
- Steudel, R. 1975. Properties of sulfur-sulfur bonds. *Angewandte Chemie - International Edition*, **14**(10), 655–664.
- Steudel, R. 2003. Inorganic Polysulfides Sn²⁻ and Radical Anions Sn⁻. *Top Curr. Chem.*, **231**, 127–152.
- Stoliaroff, A., Schira, R., Blumentritt, F., Fritsch, E., Jobic, S. & Latouche, C. 2021. Point Defects Modeling Explains Multiple Sulfur Species in Sulfur-Doped Na₄(Al₃Si₃O₁₂)Cl Sodalite. *Journal of Physical Chemistry C*, **125**(30), 16674–16680.
- Sunagawa, I. 2005. Driving force and morphology of crystals. In *Crystals, Growth, Morphology and Perfection*, (1st ed.),. Cambridge, United-Kingdom: Cambridge University Press.
- Tait, K.T., Sokolova, E., Hawthorne, F.C. & Khomyakov, A.P. 2003. The crystal chemistry of Nepheline. *Canadian Mineralogist*, **41**(1), 61–70.
- Tardio, M., Ramirez, R., Gonzalez, R., Chen, Y. & Kokta, M.R. 2003. Photochromic effect in magnesium-doped alpha-Al₂O₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, **83**(5), 881–883.
- Taylor, M.J., Marshall, D.J., Forrester, P.A. & McLaughlan, S.D. 1970. Colour centres in sodalites and their use in storage displays. *Radio and Electronic Engineer*, **40**(1), 17.
- Teertstra, D.K., Schindler, M., Sherriff, B.L. & Hawthorne, F.C. 2002. Silvialite, a new sulfate-dominant member of the scapolite group with an Al-Si composition near the 14/m–P42/n phase transition. *Mineralogical Magazine*, **63**(03), 321–329.
- Thangadurai, V., Narayanan, S. & Pinzaru, D. 2014. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review. *Chemical Society Reviews*, **43**(13), 4714–4727.
- Tomisaka, T. & Eugster, H.P. 1968. Synthesis of the Sodalite Group and Subsolidus Equilibria in the Sodalite-Noselite System. *Mineralogical Journal*, **5**(4), 249–275.
- Tossell, J.A. 2012. Calculation of the properties of the S³⁻ radical anion and its complexes with Cu⁺ in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **95**, 79–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.020>
- Tougaard, S. 1989. Practical algorithm for background subtraction. *Surface Science*, **216**(3), 343–360.
- Tschermak, G. 1883. Die Skapolithreihe. *Monatshefte für Chemie*, **4**(1), 851–888.
- Tubbs, M.R. & Wright, D.K. 1971. Cathodochromic and photochromic alkali halide crystals for optical information storage. *Physica Status Solidi (a)*, **7**(1), 155–166.
- Tunzi, J. & Pearson, G. 2008. Hackmanite, tugtupite and afghanite - Tenebrescence and fluorescence of some sodalite related minerals. *Australian Gemmologist*, **23**(8), 349–355.
- Turner, J.S. & Soar, R. 2013. Beyond biomimicry: What termites can tell us about realising the living building. In *Industrialised, integrated, intelligent sustainable construction I3CON Handbook 2*. <http://hdl.handle.net/2440/84302>
- Valeur, B. 2020. Ces volcans qui produisent des flammes bleues. *L'actualité chimique*, **451**(5), 4–5.
- Van Doorn, C.Z. & Schipper, D.J. 1971. Luminescence of O²⁻, Mn²⁺ and Fe³⁺ in Sodalite. *Physics Letters*, **34**(3), 139–140.
- van Loon, A., Gambardella, A.A., Gonzalez, V., Cotte, M., De Nolf, W., Keune, K., ... Vandivere, A. 2020. Out of the blue: Vermeer's use of ultramarine in Girl with a Pearl Earring. *Heritage Science*, **8**(1), 1–18. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00364-5>
- Vik, M. & Periyasamy, A.P. 2018. *Chromic Materials*. (M. Vikova, ed.),. New York: Apple Academic

Références bibliographiques

- Press.
- Vuori, S., Colinet, P., Norrbo, I., Steininger, R., Saarinen, T., Palonen, H., ... Lastusaari, M. 2021. Detection of X-Ray Doses with Color-Changing Hackmanites: Mechanism and Application. *Advanced Optical Materials*, **2100762**.
- Wald, G. 1945. Human vision and the spectrum. *Science*, **101**(2635), 653–658.
- Wang, X., Liang, B. & Andrews, L. 2009. Infrared spectra and density functional theory calculations of coinage metal disulfide molecules and complexes. *Dalton Transactions*, **21**, 4190–4198.
- Warner, T.E. & Andersen, J.H. 2012. The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial ‘hackmanite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}SO₁; ‘sulfosodalite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]S; and natural tugtupite, Na₈[Be₂Al₂Si₈O₂₄](Cl,S)_{2-δ}. *Physics and Chemistry of Minerals*, **39**(2), 163–168.
- Waterhouse, G.I.N. & Waterland, M.R. 2007. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization. *Polyhedron*, **26**(2), 356–368.
- Webster, R. 1975. *Gems: Their Sources, Descriptions and Identification*. (Newnes-Butterworths, ed.), (3rd ed.),. Archon Books.
- Weller, M.T. 2000. Where zeolites and oxides merge: Semi-condensed tetrahedral frameworks. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (23), 4227–4240.
- White, W.B., Matsumura, M., Linnehan, D.G., Furukawa, T. & Chandrasekhar, B.K. 1986. Absorption and luminescence of Fe³⁺ in single-crystal orthoclase. *American Mineralogist*, **71**(11–12), 1415–1419.
- Whittaker, A. 2007. The travels and travails of Sir Charles Lewis Giesecke. *Geological Society Special Publication*, **287**, 149–160.
- Williams, E.F., Hodgson, W.G. & Brinen, J.S. 1969. Synthetic Photochromic Sodalite. *Journal of the American Ceramic Society*, **52**(3), 139–144.
- Williams, E.R., Simmonds, A., Armstrong, J.A. & Weller, M.T. 2010. Compositional and structural control of tenebrescence. *Journal of Materials Chemistry*, **20**(48), 10883–10887.
- Willwohl, H., Wolfrum, J. & Gleiter, R. 1989. Kinetics and Mechanism of the Photochromism of N-Phenyl-Rhodaminelactame. *Laser Chemistry*, **10**(2), 63–72.
- Winchell, A.N. 1924. The properties of scapolite. *American Mineralogist*, **9**(5), 108–112.
- Wood, R.W. 1935. Anomalous diffraction gratings. *Physical Review*, **48**(12), 928–936.
- Xu, X.S., Brinzari, T. V., Lee, S., Chu, Y.H., Martin, L.W., Kumar, A., ... Musfeldt, J.L. 2009. Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **79**(13), 4–7.
- Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N. & Takao, M. 1991. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₂ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, **69**(5), 2849–2856.
- Zahoransky, T., Friis, H. & Marks, M.A.W. 2016. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **43**(7), 459–480.
- Zavorotny, Y.S., Lutsko, E.V., Rybaltovskii, A.O., Chernov, P. V., Sokolov, V.O. & Khrapko, R.R. 2001. Color Centers in Sulfur-Doped Silica Glass: Spectroscopic Manifestations of an Interstitial Molecule S₂. *Glass Physics and Chemistry*, **27**(4), 331–336.
- Zhang, J.Z., Schwartz, B.J., King, J.C. & Harris, C.B. 1992. Ultrafast Studies of Photochromic Spiroprans in Solution. *Journal of the American Chemical Society*, **114**(27), 10921–10927.

Annexe 1 : Rapport d'analyses – hackmanite synthétique M023

1) Analyse structurale : Affinement Le Bail, DRX sur poudre

Tableau A1 : paramètres issus de l'affinement Le Bail du diffractogramme de l'échantillon M023

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Contraintes
1	P-43n	8,8890(2)	900±200	0,099(5)
2	P-43n	8,8945(6)	350±40	0,208(11)
GOF = 1,38		Rp = 5,54	wRp = 7,81	

2) Analyse chimique : EDS

Élément	Pourcentage atomique mesurés (%) compo. 1	Pourcentage atomique mesurés (%) compo. 2	Pourcentage atomique théorique (%)
Na	16,5	17,9	17,4
Al	16,6	13,0	13,0
Si	15,4	12,7	13,0
Cl	5,2	4,2	3,9
S	0,1	--	0,2

Formule calculée avec les pourcentages atomiques mesurés et la somme Al+Si=12 comme référence :

Compo. 1 : $\text{Na}_{6,19}\text{Al}_{6,23}\text{Si}_{5,76}\text{O}_{23,0}\text{Cl}_{1,95}\text{S}_{0,04}$

Compo. 2 : $\text{Na}_{8,36}\text{Al}_{6,1}\text{Si}_{5,9}\text{O}_{24,2}\text{Cl}_{1,96}$

3) Analyses spectroscopiques : Absorption et Luminescence

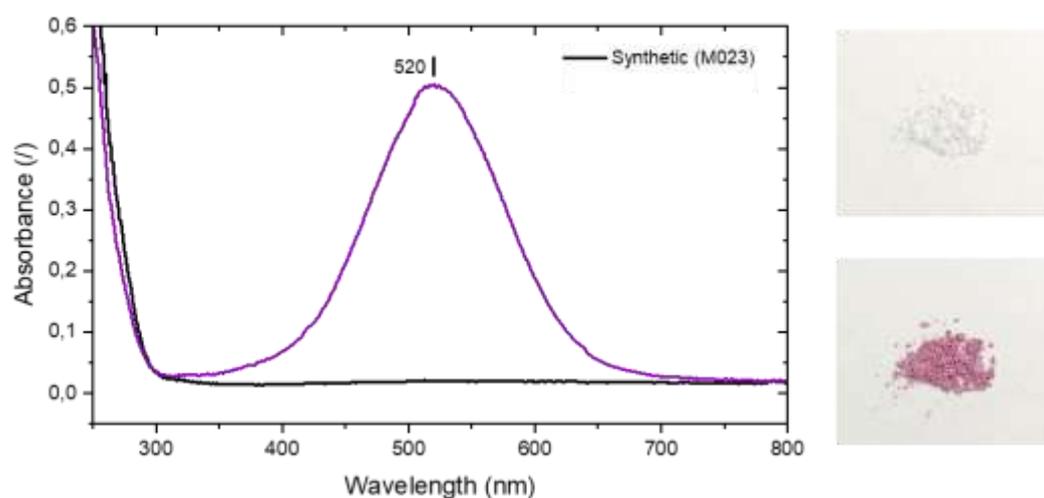


Figure A1 : Spectre d'absorption de l'échantillon M023 avant (noir) et après (pourpre) exposition aux UVC pendant 5 minutes avec les photos correspondantes.

Annexes

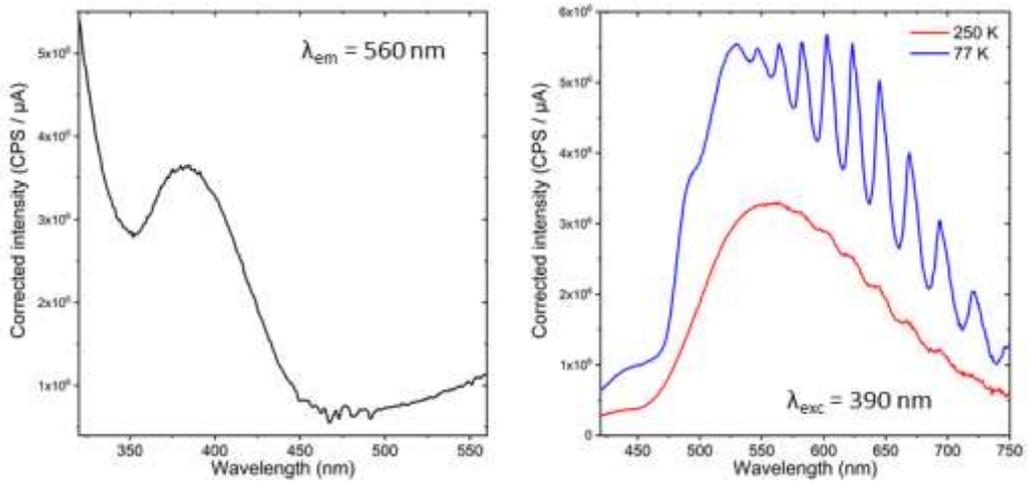


Figure A2 : Spectres d'excitation (gauche) et d'émission (droite) présentant un maximum d'excitation autour de 390 nm et une structure vibronique sur l'émission, caractéristiques de l'ion (S_2) dans l'échantillon M023.

Annexe 2 : Rapport d'analyses – hackmanite synthétique M036

1) Analyses structurales : Affinement Rietveld, DRX sur poudre

Tableau A2 : paramètres issus de l'affinement Rietveld du diffractogramme de l'échantillon M036

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Contraintes
1	P-43n	8,8842(3)	660±90	0,102(5)
2	P-43n	8,8981(2)	240±40	0,10(5)
GOF = 1,52		Rp = 6,29	wRp = 8,50	

2) Analyses chimiques : EDS, WDS

Élément	Pourcentage atomique mesurés (%)	Pourcentage atomique théorique (%)
Na	15,1	17,4
Al	12,6	13,0
Si	14,2	13,0
Cl	5,1	4,3
S	1,2	--

Formule calculée avec les pourcentages atomiques mesurés et la somme Al+Si=12 comme référence :



3) Analyses spectroscopiques : Absorption, XANES

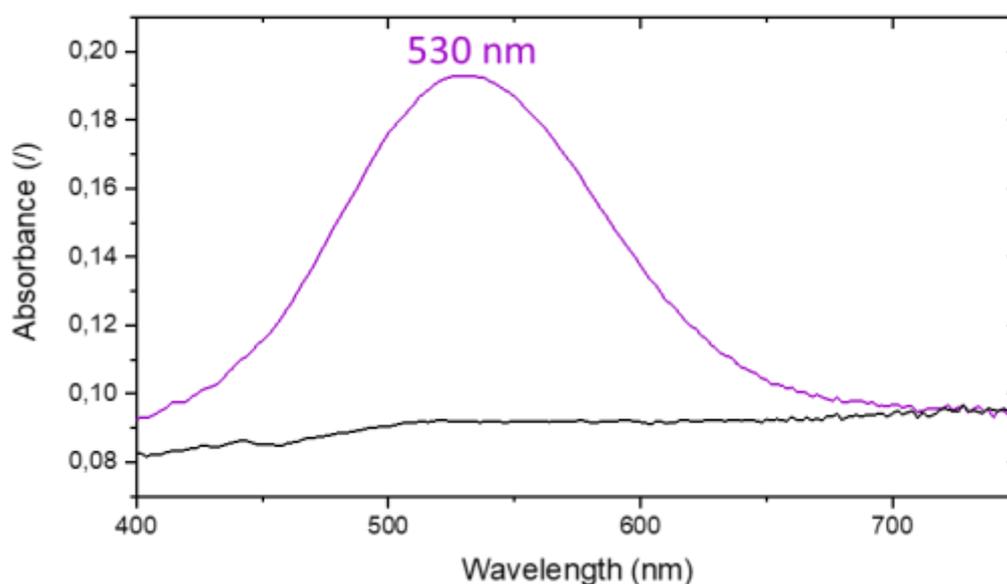


Figure A3 : Spectres d'absorption avant (noir) et après (pourpre) illumination sous UVC pendant 20 minutes de l'échantillon M036.

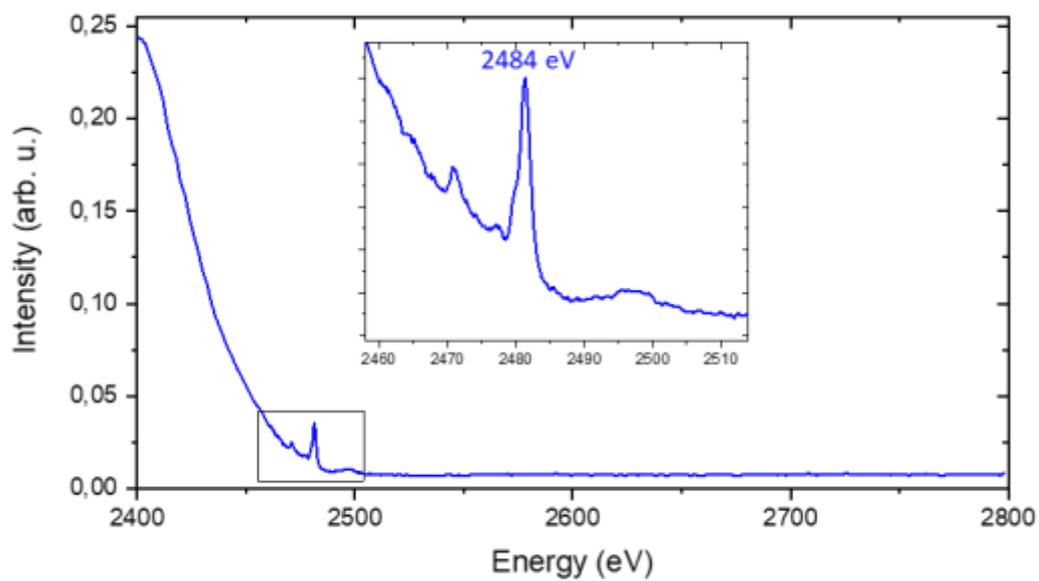


Figure A4 : Spectre XANES vérifiant l'absence de soufre dans cet échantillon au seuil de détection de la technique (<10 ppm). Le pic enregistré à 2484 eV serait dû à un artefact de la détection ou à une pollution au plomb (seuil M5 à 2484 eV).

Annexe 3 : Rapport d'analyses – hackmanite synthétique M111

1) Analyses structurales : Affinement Rietveld, DRX sur poudre

Tableau A3 : paramètres issus de l'affinement Le Bail du diffractogramme de l'échantillon M111

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Contraintes
1	P-43n	8,9947(3)	156±1	0,288(6)
2	P-43n	8,9203(6)	50±2	0,56(2)
GOF = 1,44		Rp = 5,80	wRp = 7,79	

2) Analyses chimiques : EDS

Élément	Pourcentage atomique mesurés (%)	Pourcentage atomique théorique (%)
Na	11,7	17,4
Al	16,6	13,0
Si	17,0	13,0
Cl	2,6	2,2
S	2,2	2,2

Formule calculée avec les pourcentages atomiques mesurés et la somme Al+Si=12 comme référence :



3) Analyses spectroscopiques : Absorption

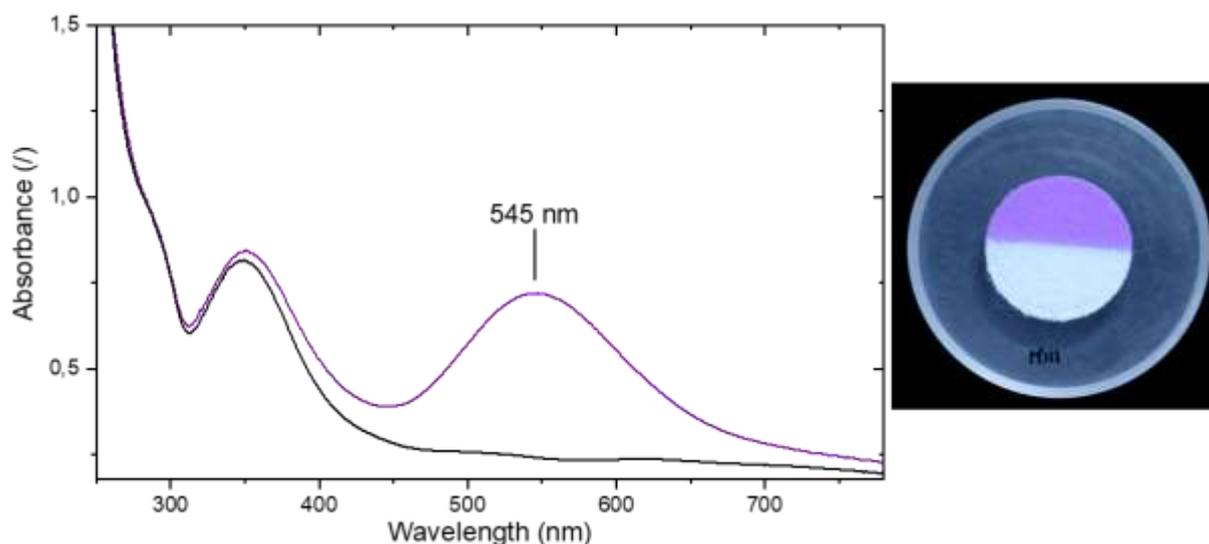


Figure A5 : Spectre d'absorption de l'échantillon M111 avant (noir) et après (pourpre) exposition aux UVC pendant 5 minutes avec la photo de l'échantillon correspondant où la partie supérieure a été exposée aux UVC.

Annexe 4 : Rapport d'analyses – sodalite synthétique M091

1) Analyses structurales : Affinement Rietveld, DRX sur poudre

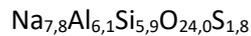
Tableau A4 : paramètres issus de l'affinement Rietveld du diffractogramme de l'échantillon M091

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Contraintes
1	P-43n	9,0882(3)	105,2±0,5	0,243(3)
2	P-43m	9,0811(9)	15(-)	0,01(--)
GOF = 2,02		Rp = 4,59	wRp = 6,27	

2) Analyses chimiques : EDS

Élément	Pourcentage atomique mesurés (%)	Pourcentage atomique théorique (%)
Na	15,3	17,4
Al	11,9	13,0
Si	11,6	13,0
S	3,5	4,3

Formule calculée avec les pourcentages atomiques mesurés et la somme Al+Si=12 comme référence :



3) Analyses spectroscopiques : Absorption, luminescence et Raman

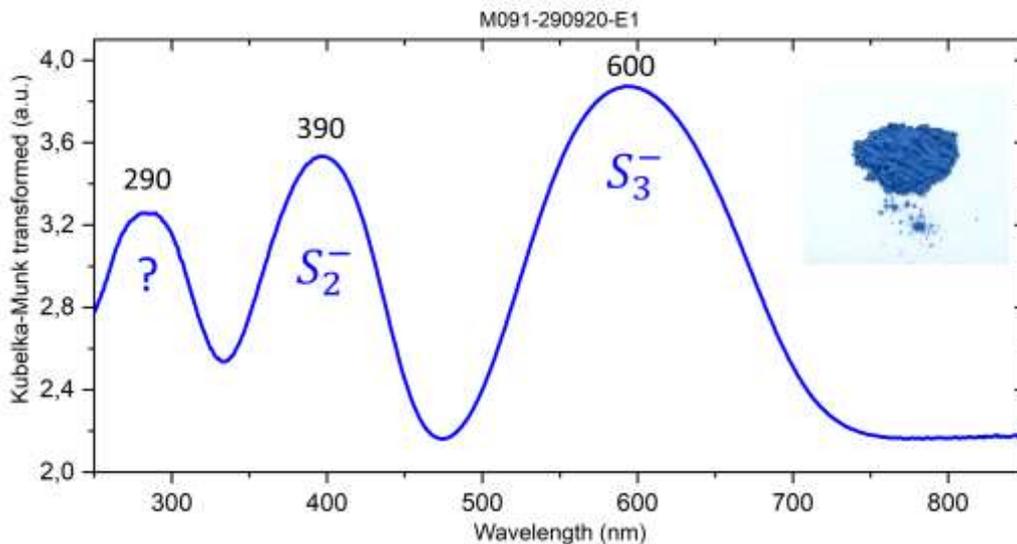


Figure A6 : Spectre d'absorption de l'échantillon M091 avec la photo correspondante.

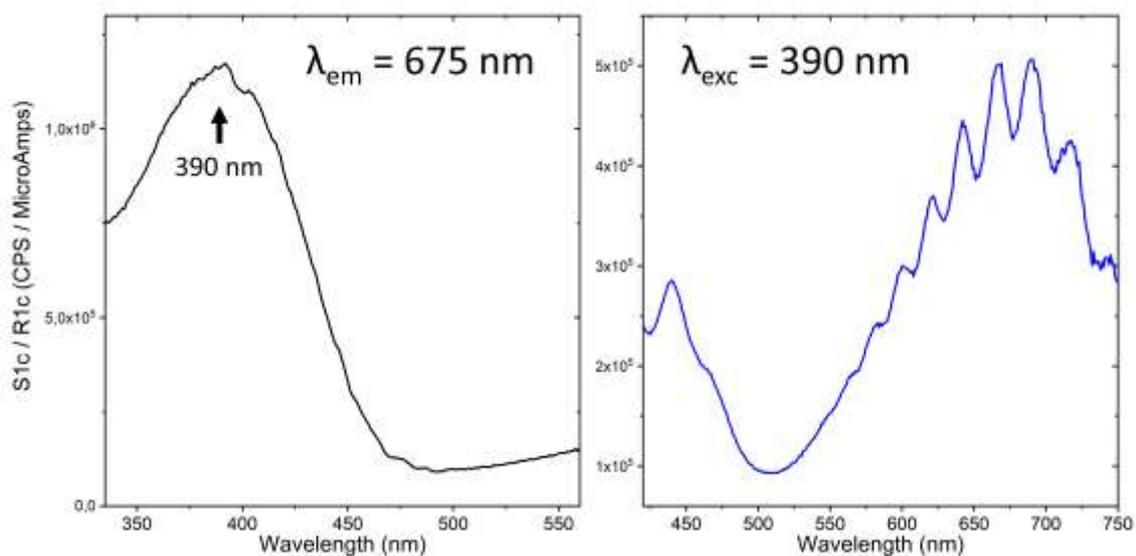


Figure A7 : Spectres d'excitation (gauche) et d'émission (droite) de l'échantillon M091. Le maximum d'excitation à 390 nm et la structure vibronique de l'émission sont caractéristiques de l'ion $(S_2)^-$.

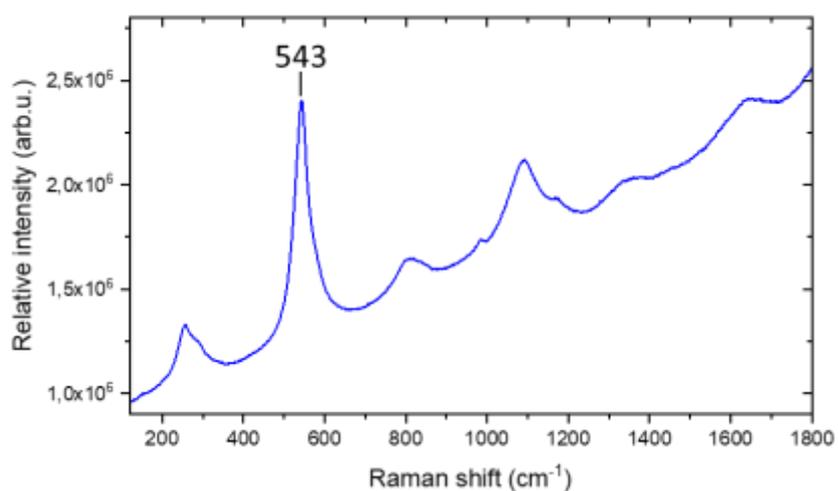


Figure A8 : Spectre Raman dans des conditions résonnantes ($\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$) de l'échantillon M091 montrant les modes de vibration de $(S_3)^-$ et $(S_2)^-$.

Annexe 5 : Rapport d'analyses – sodalite synthétique M093

1) Analyses structurales : Affinement Rietveld, DRX sur poudre

Tableau A5 : paramètres issus de l'affinement Rietveld du diffractogramme de l'échantillon M093

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Contraintes
1	P-43n	9,0759(3)	112±2	0,237(6)
2	P-43m	9,068(2)	40±--	0,01(--)
GOF = 1,62		Rp = 5,94	wRp = 7,69	

3) Analyses spectroscopiques : Absorption, luminescence et Raman

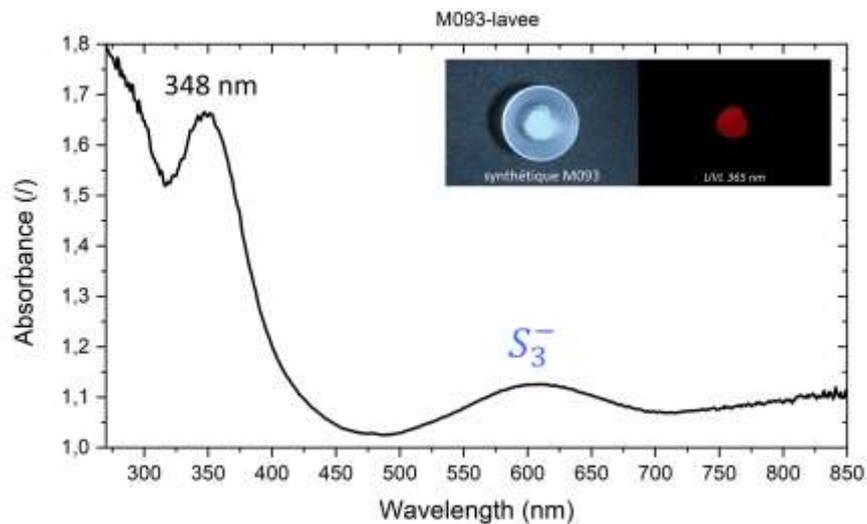


Figure A9 : Spectre d'absorption de l'échantillon M093 avec la photo correspondante sous lumière blanche et sous UVL.

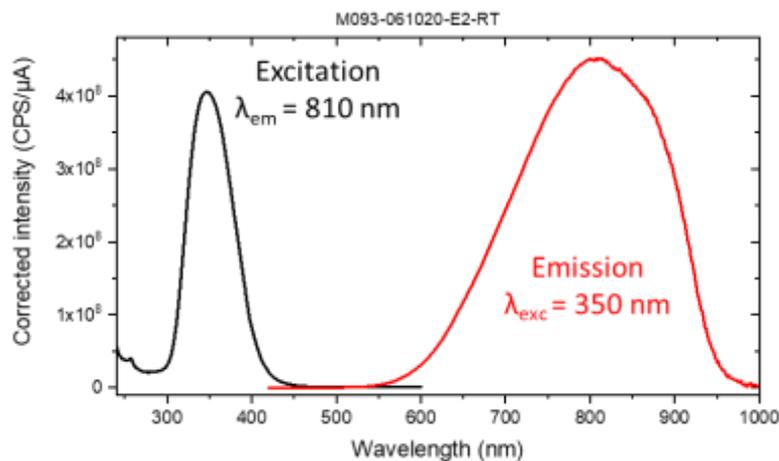


Figure A10 : Spectres d'excitation (noir) et d'émission (rouge) de l'échantillon M093.

Annexe 6 : Complément sur le retraitement des spectres EXAFS de l'hackmanite M023

Sont rassemblés dans cette annexe les détails sur le retraitement des données EXAFS sur l'hackmanite synthétique M023.

Le taux de soufre dans les échantillons d'hackmanites synthétiques préparés ici étant relativement faible, le rapport signal sur bruit d'un seul spectre n'est pas suffisant pour un retraitement EXAFS. Aussi, c'est sur la moyenne de 54 spectres qu'a été réalisé un traitement quantitatif des enregistrements EXAFS sur l'échantillon synthétique M023¹⁶. Ces 54 spectres ont été enregistrés à basse température (≈ 40 K) pour limiter les effets de dégradation.

La fonction de distribution radiale sur la moyenne des 54 spectres est présentée en **Figure A11**. Cette fonction de distribution radiale fait apparaître deux maxima avec des sommets autour de 1,3 et 2,1 Å respectivement, correspondant à des distances effectives de 1,6 et 2,4 Å environ. Le croisement avec les résultats XANES et XPS suggère que le premier maximum à 1,3 Å corresponde à une distance soufre-oxygène qui serait représentative des groupements sulfates et sulfites. Cette hypothèse est confortée par la comparaison des fonctions de distribution radiale de l'échantillon M023 et du composé de référence Na_2SO_4 (non représenté ici).

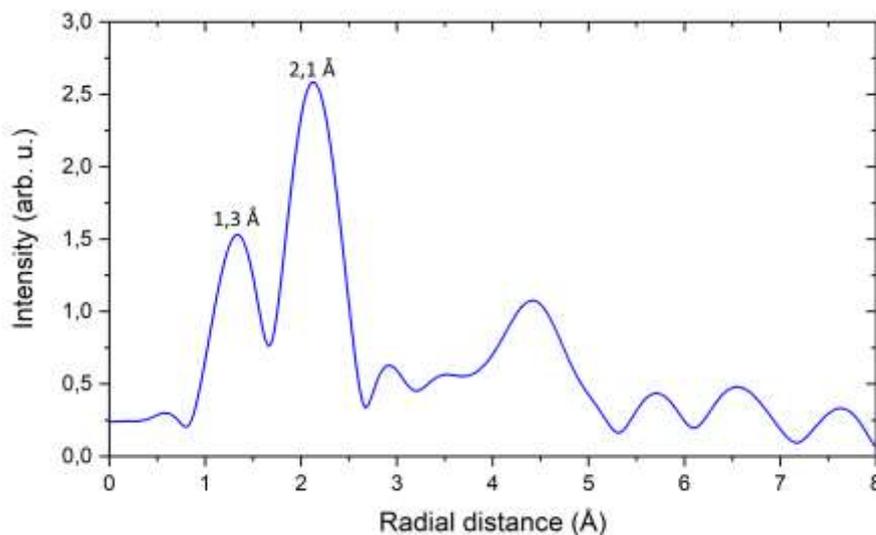


Figure A11 : Fonction de distribution radiale obtenue sur la moyenne de 54 spectres de l'échantillon M023. Les distances ne sont pas corrigées du déphasage.

Les simulations du signal EXAFS filtré (distance radiale entre 0,80 et 1,66 Å) avec 1 atome de soufre entouré par 4 atomes d'oxygène confirment bien cette supposition. En utilisant les phases et amplitudes expérimentales du composé de référence Na_2SO_4 , l'affinement sur la moyenne des 54 spectres donne une coordinence du soufre par l'oxygène de 0,38 avec une distance S-O moyenne calculée de 1,492 Å (la distance S-O dans Na_2SO_4 est

¹⁶ Retraitement réalisé par Guy Ouvrard sur le logiciel WinXAS (version 3.0).

de 1,48 Å). En supposant que toutes les distances S-O soient intégrées dans des groupements sulfates (laissant de côté les groupements sulfites), on aurait donc une coordinence de 0,38 divisée entre 4 atomes soit $0,38/4 = 0,095$ donc environ 9,5%. Cette valeur est relative au pourcentage de groupement sulfate dans l'hackmanite synthétique M023. Cette valeur de 9,5% est proche de celle extraite grâce à une décomposition du spectre moyen (**Figure A12**). Comparativement, les résultats XPS indiquent que les groupements sulfates représentent environ 40 % des espèces soufrées en surface. Si l'EXAFS donne 9,5 % de sulfate et l'XPS 40%, on démontre peut raisonnablement supposer qu'il y a une oxydation de surface des matériaux synthétiques qui conduit à une plus forte teneur en sulfite et en sulfates à la surface du matériau.

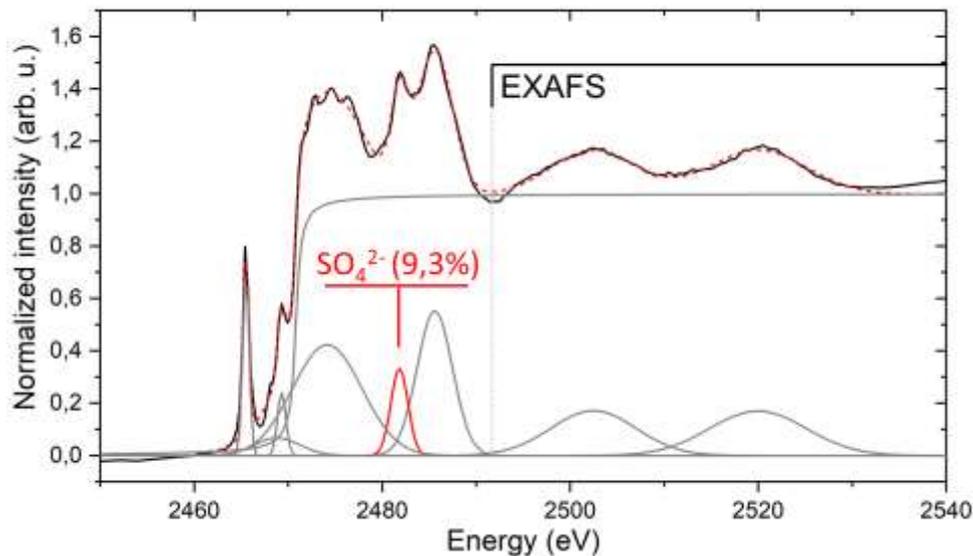


Figure A12 : Décomposition du spectre moyenné (sur 54 spectres) de l'échantillon M023. L'aire contribution associée aux groupements sulfates représente environ 9,3% de la partie XANES. La partie EXAFS n'a pas été prise en compte dans ce calcul de pourcentage.

Le second maximum à 2,1 Å sur la fonction de distribution radiale est sujet à plus de discussions. Une distance de 2,1 Å (correspondant à une distance effective d'environ 2,4 Å) pourrait correspondre à une distance de liaison Soufre-Soufre ou, dans notre cas d'hackmanite à une liaison soufre-sodium.

Considérons d'abord un atome de soufre isolé entouré par un tétraèdre d'atomes de sodium. L'affinement du signal EXAFS de la moyenne des 54 spectres de M023 est réalisée entre 3,00 et 9,04 Å⁻¹ dans l'espace réciproque. Les résultats de cet affinement sont présentés sur la **Figure A13**. Il montre que le modèle d'un atome de soufre entouré par des atomes de sodium s'accorde bien avec le signal mesuré. Un environnement de 4 atomes de sodium explique donc correctement le signal EXAFS mesuré à une distance réelle d'environ 2,68 Å.

Annexes

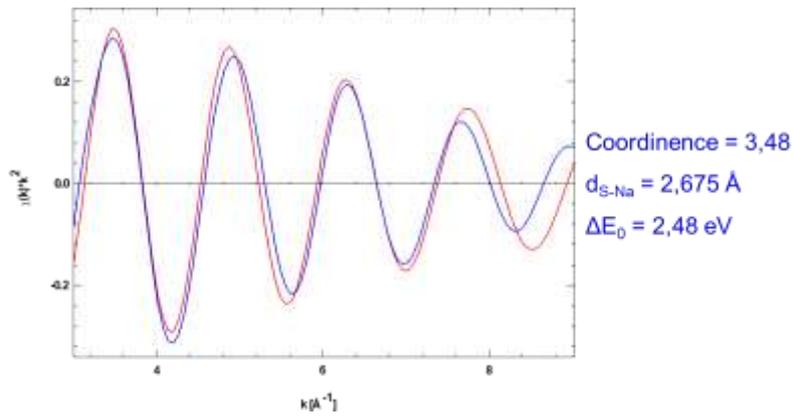


Figure A13 : Affinement (en bleu) du signal EXAFS expérimental filtré (en rouge) du pic à 2,1 Å sur la fonction de distribution radiale avec un atome de soufre isolé entouré d'un tétraèdre de 4 atomes de sodium.

Considérons maintenant un modèle avec une paire d'atomes de soufre sans autres voisins. Avec les données XPS et de luminescence collectées, on s'attend à ce que les données EXAFS s'accordent avec la présence d'une paire (S_2)⁻ où la distance S-S est d'environ 2,03 Å (voir **Annexe 1**). Deux affinements ont donc été menés. Le premier considère une paire d'atomes de soufre dont la distance S-S est fixe à 2,00 Å. Le second considère une paire sans a priori sur la distance qui est laissée libre lors de l'affinement. Les résultats des deux affinements sont présentés en **Figure A14**.

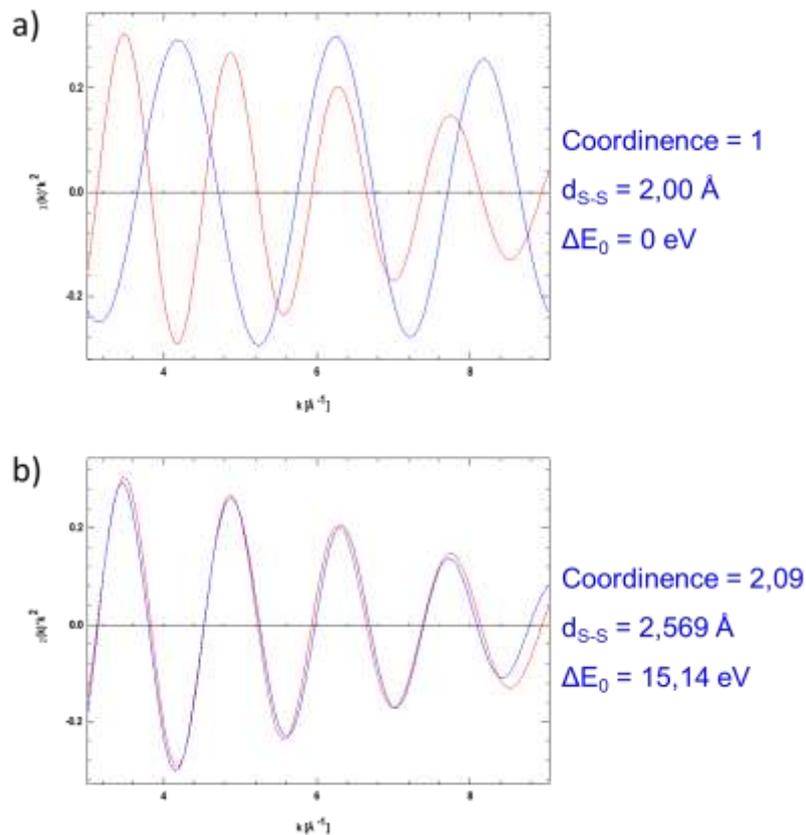


Figure A14 : a) Affinement (en bleu) du signal EXAFS expérimental filtré (en rouge) du pic à 2,1 Å sur la fonction de distribution radiale avec une paire d'atomes de soufre de distance S-S fixe à 2,00 Å. b) Même affinement (en bleu) avec une paire d'atomes de soufre où la distance S-S est affinée.

Le déphasage observé sur le premier affinement semble indiquer qu'une paire d'atomes de soufre avec une distance S-S attendue autour de 2,00 Å n'est pas compatible avec les données expérimentales EXAFS de l'échantillon M023. En revanche, en laissant la longueur de liaison S-S s'affiner dans le second affinement, on trouve une « paire » d'atomes de soufre avec une distance de 2,587 Å environ. Cette distance paraît relativement grande par rapport aux distances usuelles entre atomes de soufre (King & Prewitt, 1979; El Jaroudi et al., 2000; Wang et al., 2009; Tossell, 2012; Lim et al., 2018). Ces conclusions vont à l'encontre des résultats XPS et de luminescence qui prouvent la présence de l'ion $(S_2)^-$ dans l'échantillon synthétique M023.

Un dernier affinement a été réalisé en prenant en compte l'environnement d'un atome de soufre constitué par un autre atome de soufre (paire S-S) et deux atomes de sodium (tétraèdre) comme premiers voisins. Cet affinement est présenté sur la **Figure A15** avec les distances S-S et S-Na calculées.

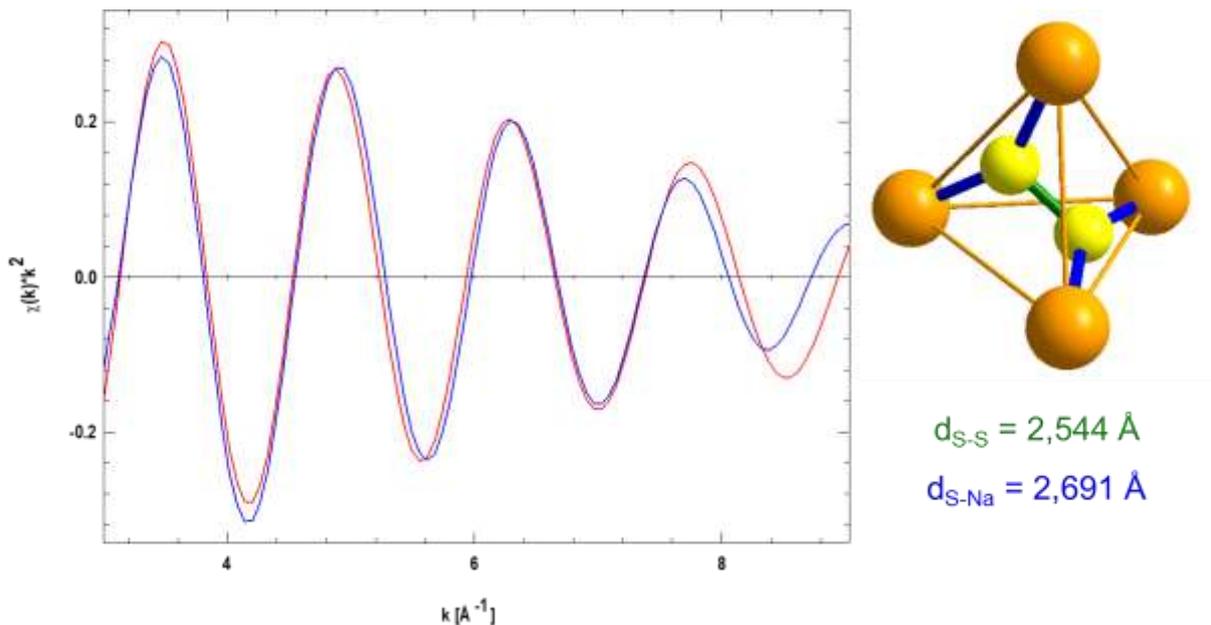


Figure A15 : Affinement (en bleu) du signal EXAFS expérimental filtré (en rouge) du pic à 2,1 Å sur la fonction de distribution radiale avec un atome d'une paire d'atomes de soufre entourée d'un tétraèdre de 4 atomes de sodium. (Na : oranges, S : jaunes).

Ce dernier affinement représente la meilleure simulation de notre signal expérimental. La distance S-S calculée à 2,544 Å dans ce dernier affinement est intermédiaire entre les distances de paires $S^{2-}-S^{2-}$ (3,4 Å dans TiS_2) et $(S_2)^{2-}$ (2,0 Å dans FeS_2). Si une paire d'atome de soufre est bien présente dans l'hackmanite M023, cet affinement indiquerait donc la présence d'une espèce de soufre $(S_2)^x$ avec x compris entre 2 et 4. Une telle espèce n'ayant jamais été répertoriée, il semble plus prudent de supposer que les données EXAFS sur l'échantillon M023 ne permettent pas de déterminer la présence d'une paire d'atomes de soufre. On a donc une

contradiction entre les résultats XPS, de luminescence et les affinements EXAFS concernant la présence effective des ions $(S_2)^-$ dans l'échantillon M023.

Deux raisons peuvent venir expliquer cette contradiction. La première concerne la faible concentration en soufre et la qualité des spectres EXAFS. Ces derniers n'auraient pas un rapport signal/bruit suffisant pour détecter des espèces de soufre minoritaires telles que $(S_2)^-$. La seconde raison vient du fait que deux liaisons S-S et S-O avec des distances identiques ont des signaux EXAFS en opposition de phase (exemple donné en **Figure A16**).

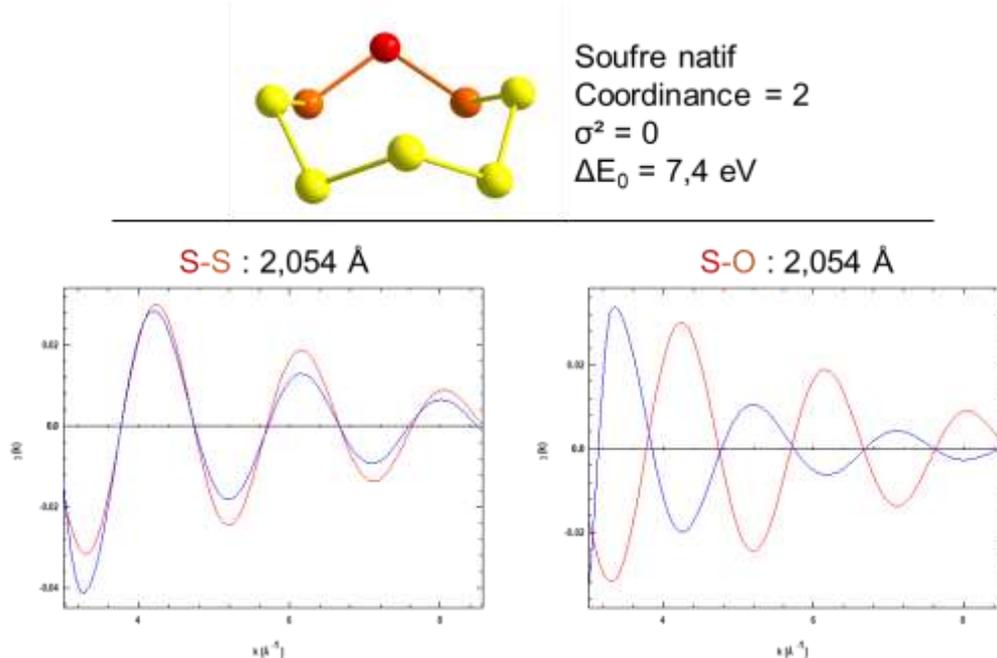


Figure A16 : Simulations EXAFS de spectres du soufre natif avec des liaisons S-S et S-O dans les mêmes conditions (longueurs de liaisons). Ces simulations montrent que ces liaisons produisent des signaux EXAFS en opposition de phase.

Cet effet atténue, voire annule, le signal EXAFS de ces liaisons. Dans notre matériau M023, la présence de groupements sulfates (liaisons S-O) pourrait donc masquer virtuellement le signal lié aux ions $(S_2)^-$ (liaison S-S) même si les liaisons ont des distances relativement différentes.

Annexe 7 : Complément sur les synthèses de marialites et post-traitements

1) Synthèses de marialites

Le **Tableau A6** regroupe les principales synthèses ayant pour but l'amélioration du rendement de formation de marialite.

Tableau A6 : Synthèses de marialites présentant différentes conditions pour augmenter le rendement de synthèse. (Ma. = Marialite, Alb. = Albite). Les valeurs de pourcentage massique entre parenthèse correspondent à ceux après lavage à l'eau du produit pour retirer le NaCl du mélange.

N° synth.	Mélange de précurseurs (mmol)	Enrobage	Temp. (°C)	Gradient (°C/min)	Pression (GPa)	Temps (h)	Capsule	Produits (w%)
M062	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 4 NaCl	Talc	975	100	1,5	48	Au-Pd	Ma. : 63 (72) SiO ₂ : 11 NaCl : 12 Al ₂ O ₃ : 7 NaAlSi ₃ O ₈ : 7
M077	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ (nano) 16 NaCl	/	/	/	/	/	/	Albite formée lors de la décarbonatation
M078	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 16 NaCl	Talc	1000	100	1,5	72	Pt	Ma. : 13 (20) NaCl : 35 Alb. : 52
M081	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl	Talc	975	100	1,5	72	Pt	Ma. : 33 (55) SiO ₂ : 3 NaCl : 40 Alb. : 24
M089	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl	Sel	975	100	1,5	72	Pt	Ma. : 34 (53) SiO ₂ : 5 NaCl : 35 Alb. : 25
M097	3 Na ₂ O 3 Al ₂ O ₃ 18 SiO ₂ 20 NaCl	Sel	1030	150	2	48	Pt	Ma. : 22 (31) SiO ₂ : 7 NaCl : 30 Alb. : 41

En prenant en compte les résultats de la première synthèse (M062), la seconde synthèse (M077 ; **Tableau A6**) a été préparée avec de la silice de taille nanométrique pour augmenter la réactivité du mélange réactionnel. Malheureusement, l'utilisation de nano-silice n'a pas permis d'augmenter le rendement de synthèse à cause de la nucléation d'albite lors de la décarbonatation de

Na_2CO_3 (900°C, 15 minutes sous air). L'utilisation de nano-silice n'a donc pas été réitérée pour les synthèses suivantes.

La synthèse M078 a été réalisée avec un plus gros excès de NaCl (x 4 par rapport à la synthèse M062). Malgré un temps de synthèse plus long (72h au lieu de 48h) et une température légèrement plus élevée (1000°C au lieu de 975°C), le pourcentage massique de marialite dans le produit est significativement plus faible que dans la première synthèse (M062 ; Tableau 46). Des résultats qui seront présentés dans une partie ultérieure montrent que le changement de capsule n'a aucune influence sur le rendement de marialite. Dans cette synthèse (M078), la phase principale est l'albite, une phase indiquant encore la probable sous-saturation en sodium et en chlore.

La synthèse suivante a donc été réalisée avec un excès de chlore encore plus important (x 5 par rapport à la première synthèse M062) et en reprenant les conditions de pression-température utilisées pour la première synthèse (975°C, 1,5 GPa). Cette nouvelle synthèse (M081) ne donne pas les résultats escomptés mais on retrouve un pourcentage massique de marialite plus important que celui de l'albite. La phase majoritaire étant NaCl, on considèrera que l'utilisation d'un excès plus grand n'aurait aucun effet sur le rendement de marialite, le milieu étant supposé suffisamment alcalin.

Dans les synthèses décrites dans la littérature (Almeida et al., 2017), l'eau est considérée comme un facteur limitant pour la formation de marialite. Ainsi, dans les synthèses de ce travail, l'influence de l'enrobage a été suspectée, en partie pour sa capacité à capter les molécules d'eau entrant ou sortant dans le milieu réactionnel. Un enrobage en sel a donc été utilisé à la place de celui en talc. Les synthèses M081 et M089 (**Tableau A6**) démontrent que la composition de l'enrobage a peu ou pas d'influence sur le rendement de formation de marialite.

Jusqu'à présent, toutes les conditions adaptées à partir de la première synthèse (M062) n'ont pas permis d'atteindre un rendement supérieur à 65 w% (correspondant à un rendement d'environ 75 w% une fois le NaCl retiré par nettoyage à l'eau). Les conditions adaptées ont néanmoins permis de réduire la part des précurseurs dans le produit final. Au vu des résultats de toutes les synthèses, l'albite semble en compétition avec la marialite lors de la synthèse. De plus, pour atteindre le domaine de stabilité de la marialite, l'échantillon est soumis à des conditions de pression-température qui tombent dans le domaine de stabilité de l'albite. Lors de la montée en température, de l'albite est donc sûrement formée. Une synthèse, non présentée dans le **Tableau A6**, a démontré qu'avec le mode et les conditions de synthèses utilisées ici (975-1000°C, 1,5 GPa, 48h), un mélange albite + NaCl ne réagit pas. On peut donc supposer qu'une fois formée, l'albite reste stable jusqu'à la fin de la synthèse.

La formation de l'albite n'est donc pas seulement pilotée par la teneur initiale en chlore qui, de prime abord, pourrait pousser l'équilibre vers la formation de marialite. La nucléation de l'albite serait initiée lors de la montée en température du mélange réactionnel. Les nucléus d'albite profiteraient ensuite du murissement d'Ostwald pour croître et devenir la phase majoritaire dans certains cas (**Tableau A6** : M078).

Pour éviter au maximum la nucléation de l'albite, il serait envisageable d'augmenter d'abord la température puis d'augmenter la pression. Le mélange de réactifs serait donc plus rapidement dans le domaine de stabilité de la marialite. Malheureusement, le montage expérimental ne permet pas une telle méthode de synthèse. La seconde option est d'augmenter le gradient de chauffe pour atteindre la température voulue en un minimum de temps.

Une dernière tentative de synthèse a donc été menée en appliquant les recommandations données par K. Almeida (communication personnelle). La température a été légèrement augmentée à 1030°C, la pression augmentée à 2 GPa et le gradient augmenté à 120°C/min. Le produit de cette synthèse (**Tableau A6** : M097) n'est malheureusement composé que de 22w% de marialite. Des

résultats présentés dans la partie suivante montrent néanmoins que l'augmentation du gradient de chauffe a l'effet attendu et diminue de manière significative le pourcentage massique d'albite formé.

2) Post traitement sur les marialites synthétiques

L'étude des scapolites photochromes naturelles tend à montrer qu'un traitement par irradiation pourrait « améliorer » les caractéristiques du photochromisme en augmentant le coefficient d'absorption et la vitesse de la cinétique de coloration au moins. Si une amélioration est possible, il se pourrait également qu'un traitement par irradiation soit à l'origine de la création de la propriété photochrome. Jusqu'ici, aucune donnée publiée ne permet d'étayer cette supposition. Pour mettre cette hypothèse à l'épreuve, une marialite synthétique dopée au soufre (M109 ; voir Tableau 47, Chapitre IV, *partie II.2.*) a été exposée à des rayons-X (Source Mo, 40 mA, 40 kV) pendant 96 h. Malheureusement, ce traitement ne semble avoir eu aucun effet sur le produit. Aucun changement de couleur n'est visible et l'émission orange sous UVL reste inchangée.

Annexe 8 : Complément sur l'affinement sur monocristal de marialite synthétique M098

Tableau A7 : données issues de l'affinement sur monocristal de la marialite synthétique M098.

paramètre	valeur
a (Å) ⁽²⁾	12.062(1)
c (Å) ⁽²⁾	7.5512(8)
S G	<i>I4/m</i> (87)
N _{obs} /N _{all}	1883/2397
R _{int} (obs/all)	4.05/4.13
# ref. par.	56
N _{obs} /N _{all}	520/430
R(obs/all)	4.45/5.19
R _w (obs/all)	6.18/6.24
ρ (e ⁻ /Å ³)+/-	0.78/-0.60

Annexe 9 : Article 1

Unravelling the Origin of the Yellow-Orange Luminescence in Natural and Synthetic Scapolites

Féodor Blumentritt, Camille Latouche, Yann Morizet, Maria-Teresa Caldes, Stéphane Jobic, and Emmanuel Fritsch*

Cite This: *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 4591–4596

Read Online

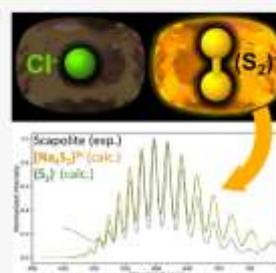
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: After decades of speculation without material proof, the yellow-orange luminescence of scapolite is definitely assigned to $(S_2)^-$ activators trapped in $[Na_4]$ square cages. Synthetic sulfur-doped scapolites confirm the implication of sulfur species in luminescence. Formally, the emission and excitation spectra of various polysulfide species were calculated. The excellent match between theory and experiments for $(S_2)^-$ dimers provides definitive proof that it is the cause of the yellow-orange luminescence in scapolite.



By analogy with biomimeticism, mineralo-mimeticism can be defined as an analytic process consisting of the synthesis of innovative materials with desired physical or chemical properties inspired from natural minerals with potential anthropic applications.¹ In this context, a number of interesting optical (but not only) properties have been identified over time in natural minerals that could indeed find a use in industry if adequately synthesized. Examples include optical diffraction of opals,² cathodoluminescence of sodalite,³ thermoluminescence and triboluminescence of fluorite,^{4–6} or photochromism of hackmanites,⁷ this latter potentially opening the door for optical storage.^{7–10} Here we focus specifically on the emission under UV excitation of scapolite, a rock-forming mineral with recently discovered photochromic properties.¹¹ Thus, demonstrating unambiguously the origin of the yellow-orange luminescence of scapolite and reproducing it may be helpful to produce a new luminescent and also, possibly, photochromic material.

To date, the yellow orange luminescence of scapolite,^{12,13} sodalite,^{10,14–16} and tugtupite¹⁷ has been ascribed to $(S_2)^-$ polyanions without any formal proof. The presence of the same isolated anionic groups is also suspected to account for the emission of other aluminosilicates (zeolites¹⁸) and alkali halides.^{13,19–23} The aim of this study is to provide definite proof that the cause of the luminescence is indeed single charged sulfur dimers by combining experimental and theoretical approaches.

Scapolite is a well-known mineral family forming a solid solution between meionite and marialite with the archetype $(Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3)$ and $(Na_4Al_3Si_6O_{24}Cl)$ formulations.²⁴

Both compounds are reported as crystallizing in the $I4/m$ space group.^{25,26} Namely, the aluminosilicate framework of scapolite is constructed from rings of four tetrahedra (Figure 1a). These rings are stacked along the c -axis and connected to each other by four units of two edge-sharing tetrahedra pillars to form infinite $1/2[(AlSi)_2O_4]$ ribbons (Figure 1b). These ribbons condense to give rise to a 3D structure with oblong and square tunnels (Figure 1c) that host alkali or alkaline earth atoms and chlorine atoms or carbonate groups, respectively. In marialite species, chlorine atoms are located at the center of $[Na_4]$ squares (Figure 1d).

The luminescence in scapolite was described in the 1930s with a remarkable vibronic structure revealed even at room temperature.^{28,29} In 1964, a strong resemblance with luminescence spectra of alkali halides (e.g. NaBr and KBr) containing $(O_2)^-$ centers was noticed for intentionally S doped materials. Similar-looking emission in alkali halides is then assigned by analogy to $(S_2)^-$ species deemed to exhibit similar (but energy-shifted) characteristics.^{3,3} This assumption was further substantiated, however without being proved, when scapolites annealed in the presence of sulfate and sulfite revealed an increase of the luminescence probably caused by reduction of these molecular ions into $(S_2)^-$.^{3,3} In an attempt

Received: March 4, 2020

Accepted: May 15, 2020

Published: May 15, 2020

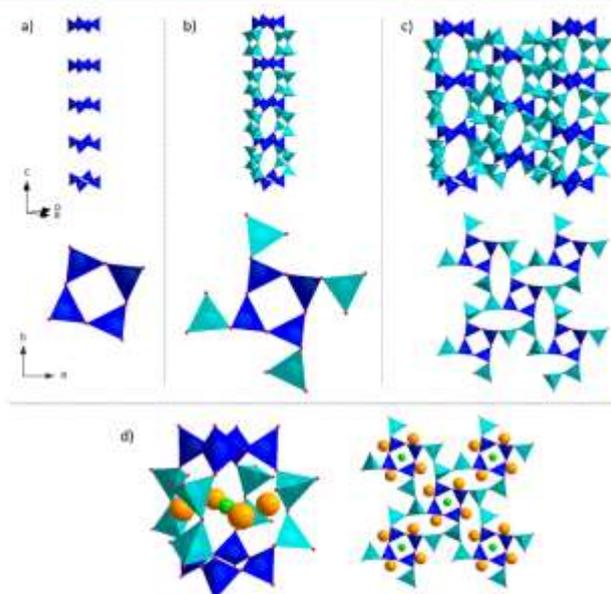


Figure 1. Details of marialite structure with (a) the stacking of rings of four tetrahedra along the *c*-axis, (b) ribbons of infinite $[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}]$ units, (c) condensed ribbons defining the aluminosilicate skeleton, and (d) filling of cavities by alkali or alkali earth cations (orange) and chlorine or carbonate anions (green). According to Sokolova et al.,²⁷ dark blue tetrahedra would be fully occupied by Si^{4+} while light blue tetrahedra would be a mixed site between Si^{4+} and Al^{3+} .

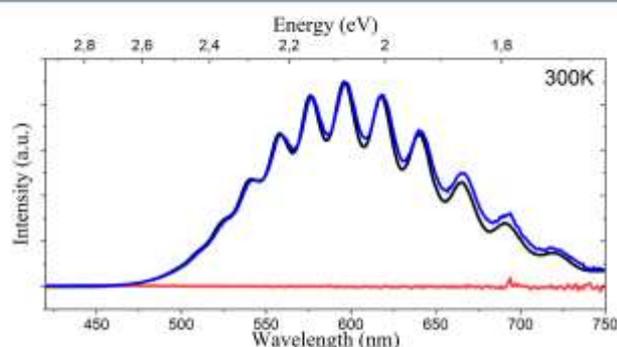


Figure 2. Emission spectra of the N1 natural scapolite (black) and the undoped P1 (red) and sulfur-doped P2 synthetic scapolites (blue) collected at room temperature.

to determine the location of $(\text{S}_2)^-$ within the scapolite structure, one single set of electron paramagnetic resonance analyses concluded that the S–S pairs would lie along the diagonal of the previously described Na_4 square planes, which turns out to be incorrect (see S1).¹⁰ Burgner gave in 1978 the first precise description of the vibronic structure at low temperature (4.2 K) and suggested that $(\text{S}_2)^-$ species were in quite good agreement with simple harmonic oscillator calculation building on only an initial assumption.¹² In parallel, investigations conducted on luminescent sodalites¹³ concluded that the vibronic structure corresponds to single charged $(\text{S}_2)^-$

dimers elongation mode. Then, because scapolite and sodalite are aluminosilicates with cages that can trap $(\text{S}_2)^-$ dimers, it was tempting to associate the same center to the related emission in scapolite.

However, once again, conclusions were limited to analogies with other, very different materials; doubts remain on the exact species of the emitting center, and no definitive proof has ever been proposed. In addition, some scapolites are also reported as photochromic materials,¹¹ with a reversible color change from colorless to deep blue under UV-excitation (e.g., $\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm). The origin of this property is often related to the

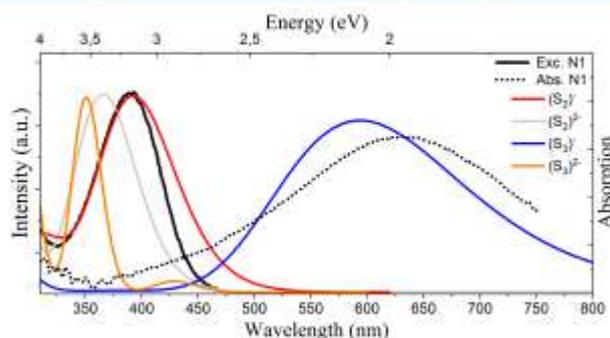


Figure 3. Experimental Kubelka–Munk transformed diffuse reflection spectrum (dotted line) and excitation spectrum (black) of N1 and simulation (TD-DFT) of the absorption of $(S_2)^-$ (red), $(S_1)^{2-}$ (gray), $(S_3)^-$ (blue), and $(S_2)^{2-}$ (orange) species placed in the sodium cage planar environment.

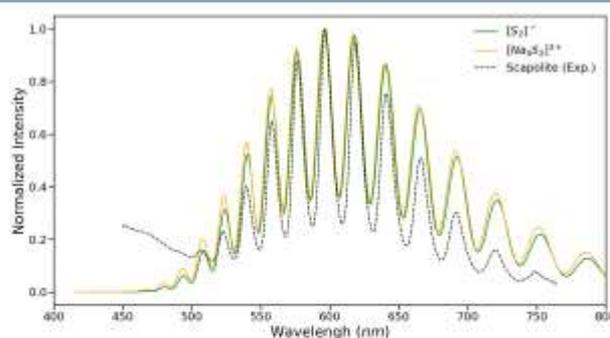


Figure 4. Experimental emission spectrum of N1 (dash black) collected at 77 K and simulation of the emission of pure $(S_2)^-$ (green) and $[Na_4S_2]^{2+}$ (orange) models. The frequency used in the vibronic calculation was 580 cm^{-1} for the simulated S–S stretching. Green and orange curves were shifted to fit the experimental maximum by 1130 and -1470 cm^{-1} , respectively.

presence of $(S_1)^-$ centers by comparison with other aluminosilicates (sodalite, tugtupite, etc.)^{31,32} in which yellow-orange luminescence is also observed with similar characteristics.³¹ Hence, unravelling the origin of the luminescence in scapolite could be an indirect progress in the study of its photochromism. In that context, we embarked on the elucidation of the luminescence property observed in natural gems and synthetic $Na_3Al_3Si_3O_{10}Cl:S$ powdered materials. They were prepared following the protocol of Almeida et al.,³⁴ namely, SiO_2 (Alfa Aesar, 99.8%), Al_2O_3 (Fluka, p.a.), Na_2O issued from decarbonation ($900\text{ }^\circ\text{C}$, air, 15 min) of Na_2CO_3 (Prolabo, 99.5%), $NaCl$ (Alfa Aesar, 99.9999%), and Na_2S (Sigma-Aldrich, > 97%) were mixed together in the 18:3:3:4:0 (no S doping) and 18:3:3:1.6:0.2 (0.24 atom % S-doped material) molar ratios for samples hereafter labeled P1 and P2, respectively. Synthetic scapolites were prepared under high pressure (1.5 GPa) and high temperature ($975\text{ }^\circ\text{C}$) for 48 h following the method described by Morizet et al.³⁵ The return to ambient conditions was carried out by cutting-off the electric power and doing an isobaric quench. Sulfur was introduced in small amounts (i.e., 0.24 atom %) to avoid moving out of the stability field of marialite. From the refinement of the X-ray diffraction patterns of samples P1 and P2, scapolite (marialite) was systematically

observed with concentrations up to 60 wt %. Impurities were SiO_2 , Al_2O_3 , $NaCl$ unreacted precursors, and $NaAlO_2$ and $NaAlSi_3O_8$ subproducts. A natural sample N1 was considered as representative of a batch of 10 Afghan gems. EDX analyses of N1 yielded the following atomic percentages: Na, 9.19; Ca, 0.35; K, 1.13; Al, 7.95; Si, 23.17; O, 55.15; Cl, 2.61; and S, 0.45. These are very close to the expected marialite composition. Room-temperature luminescence spectra of N1, P1, and P2 excited at 390 nm are gathered in Figure 2.

Clearly, the S-free synthetic P1 sample does not give rise to detectable luminescence. In contrast, samples P2 and N1 exhibit the same emission spectrum characterized by a wide feature ranging approximately from 475 to 730 nm in which a well-defined vibrational structure can be observed. This observation fully supports the following facts: (i) sulfur dopant is indeed responsible for the yellow-orange luminescence in scapolite, as already documented in the literature;¹² (ii) the sulfur species is *a priori* the same in P2 and N1; (iii) impurities in trace amounts in N1 (see the Supporting Information) do not impact the optical properties. Absorption and excitation spectra of sample N1 at room temperature are given in Figure 3.

The N1 excitation spectrum collected at the emission maximum shows a broad band peaking at 390 nm (3.18 eV).

Another band at 285 nm (4.35 eV) has been recorded but is not presented in Figure 3. To shed light on the absorption and excitation spectra, ab initio calculations were initiated on $[\text{Na}_2\text{S}_2]^{2+}$, $[\text{Na}_4\text{S}_2]^{3+}$, $[\text{Na}_6\text{S}_2]^{3+}$, and $[\text{Na}_8\text{S}_2]^{3+}$ cluster cages. To account for the interactions potentially felt by the clusters with respect to the outside atoms present in the true scapolite, a polarizable continuum model (PCM)^{56,57} has been added to our simulations. Clusters have been optimized and checked to be at a minimum on the potential energy surface (frequency calculations) using the global hybrid PBE0 together with the triple- ζ Def2TZVP basis set at their ground states.^{38–40} All the computations have been performed using the Gaussian 16 suite (see Supporting Information), and the post-treatments to plot spectra have been realized with the VMS package developed by Barone and co-workers.⁴¹ TD-DFT computations were performed on the relaxed ground-state geometries, and the related spectra are depicted in Figure 3 for $(\text{S}_2)^+$, $(\text{S}_2)^{2+}$, $(\text{S}_3)^+$, and $(\text{S}_3)^{2+}$ species. The excitation spectrum of N1 is accounted for by $(\text{S}_2)^+$ species. To a lesser extent $(\text{S}_2)^{2+}$ or $(\text{S}_3)^{2+}$ can be discarded because their absorption bands are too far away from the experimental one. It is worth mentioning that the absorption band of $(\text{S}_3)^+$ trimer centered at 594 nm (2.09 eV) superimposes quite well with the photogenerated absorption band at 628 nm (1.97 eV), giving the blue color to scapolite. From the emission spectrum collected at 77 K (Figure 4), the separation between almost equidistant lines is determined at ca. 70 meV (565 cm^{-1}) (see the Supporting Information), and this corresponds to a vibrational mode of the ground state of the activator. This value fits the computed one ($\bar{\nu}_{S-S} = 580 \text{ cm}^{-1}$, upon a scale factor of 0.95).

This specific vibration is not detectable by either Raman or infrared spectroscopies, as it is superimposed with a wide band arising from the host lattice^{32,43} (see the Supporting Information). Nevertheless, under the assumption of isolated $(\text{S}_n)^+$ polyanions, the Steudel law⁴⁴ stipulates that S–S distances and S–S vibrational frequencies are linked via eqs 1 and 2 for dimers and $(\text{S}_n)^+$ ($n > 2$), respectively.

$$d_{S-S}(\text{\AA}) = 2.57 - 9.47 \times 10^{-4} \bar{\nu}_{S-S}(\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

$$d_{S-S}(\text{\AA}) = 2.53 - 1.041 \times 10^{-3} \bar{\nu}_{S-S}(\text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

On this basis, the S–S distances associated with a vibrational frequency of 565 cm^{-1} would be 2.03 \AA for an S_2 dimer and 1.94 \AA for an S_n oligomer with $n > 2$. For $(\text{S}_2)^+$ the distance would match satisfactorily with $(\text{S}_2)^+$ entities in $\text{CuS}_2^{45,46}$ ($\text{Cu}^+(\text{S}_2)^+$; $d_{S-S} = 2.03 \text{\AA}$). By contrast, regular $(\text{S}_2)^{2+}$ pairs as observed in $\text{Na}_2\text{S}_2^{47}$ or FeS_2 give rise to S–S distances of about 2.15 \AA , which are too long. $(\text{S}_2)^0$ molecules have calculated distances calculated at ca. 1.90 \AA ,⁴⁸ which is too short. For $(\text{S}_n)^+$ ($n > 2$), the calculated distance could be attributed only to $(\text{S}_3)^+$ trimers with interatomic distances of 1.92 \AA .⁴⁹ The $(\text{S}_3)^+$ and $(\text{S}_3)^{2+}$ entities are characterized by higher interatomic distances of 2.02 \AA ⁵⁰ and 2.08 \AA .⁵⁷

Simulations of the luminescence properties have been performed using the adiabatic shift paradigm.^{54–55} This approach demonstrated its accuracy when dealing with small-to-large rigid structures.^{56,55} The simulated spectra together with the experimental one are given in Figure 4. As demonstrated, the experimental and the simulated spectra of the $[\text{Na}_2\text{S}_2]^{3+}$ and $[\text{S}_2]^{2+}$ moieties are in very good agreement. Indeed, both the shape and the energy (i.e., wavelength) of the simulated spectrum nicely reproduce the experiment. Furthermore, the relaxed (ground state) S–S bond length, 10%

shorter in $[\text{Na}_2\text{S}_2]^{3+}$ (2.00 \AA) than in $[\text{Na}_4\text{S}_2]^{3+}$ (2.15 \AA), demonstrates that the $(\text{S}_2)^+$ dimer (2.03 \AA experimental distance) is the most likely emission center. Further, the 565 cm^{-1} vibronic frequency can be assigned to the S–S symmetrical stretching perpendicular to the $[\text{Na}_4]$ cluster cage. Moreover, the analysis of the vibronic calculation demonstrates unambiguously that the nature of the vibrational pattern involves an S_2 vibration. At this stage, one should mention that we were unable to stabilize any excited state of the $(\text{S}_2)^+$ and $(\text{S}_3)^{2+}$ species trapped into the sodium cage to simulate their emission. Emission of $(\text{S}_2)^+$, if it exists, should take place at wavelengths much higher than 600 nm (emission expected at lower energy than excitation) and could not be accounted for by experimental observations.

In summary, our simulations demonstrate unambiguously that a formal $(\text{S}_2)^+$ anion at the center of the Na cage is favored to explain the yellow-orange luminescence properties of scapolite compared to a formal $(\text{S}_2)^{2+}$ moiety. Within the limit of the method, simulations satisfactorily account for the emission peak shape and its structured features, as well as the excitation spectrum. Thus, it is now experimentally and theoretically established that the yellow-orange luminescence of scapolite is caused by a sulfur dimer perpendicular to the Na cage, with a formal charge of one electron $(\text{S}_2)^+$. Concerning the possible coupling with the photochromic property, $(\text{S}_2)^+$ absorption corresponds satisfactorily with the photogenerated absorption band. Thus, inserting sulfur species capable of photoionizing into $(\text{S}_2)^+$ could be a way to induce photochromism. However, $(\text{S}_2)^+$ has already been observed to be stable in other related aluminosilicates like lazurite⁵⁶ and, to the best of our knowledge, has never been described as metastable in such materials. This assumption requires further analyses to be substantiated.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpclett.0c00712>.

Experimental details, computational details, details on natural and synthetic materials, and characterization techniques (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Emmanuel Fritsch – Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France;
Email: Emmanuel.fritsch@cnrs-imn.fr

Authors

Féodor Blumentritt – Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

Camille Latouche – Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France;
orcid.org/0000-0002-3541-3417

Yann Morizet – Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France;
Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités,
Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG), UMR
CNRS 6112, 44322 Nantes, France

Maria-Teresa Caldes – Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France;
orcid.org/0000-0003-3556-0182

Stéphane Jobic – Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France;
 orcid.org/0000-0002-1900-0030

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpclett.0c00712>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

University of Nantes made this project possible through the attribution of a doctoral contract to the first author. Dudley Blauwet from Dudley Blauwet Gems, Louisville, CO, United States, kindly donated to this project many rough samples of Afghan photochromic scapolites. Philippe Deniard, IMN-CNRS, Nantes was very instrumental with the interpretation of XRD experiments. Anette Clausen, Robert Weldon, and Franck Notari are warmly thanked for their kind help in finding rare articles. C.L. acknowledges access to the TGCC under allocation 2019-A0070911052 made by GENCI and the Centre de Calculs Intensifs des Pays de la Loire for computational resources. CL thanks the Région Pays de la Loire for financial support (Projet Etoile Montante "CLIC").

REFERENCES

- Depmeier, W. From Minerals to Materials. In *Minerals as Advanced Materials II*; Krivovichev, S. V., Ed.; Berlin Heidelberg, 2012; pp 1–11.
- Sanders, J. V. Diffraction of Light by Opals. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* **1968**, *24* (4), 427–434.
- Chang, I. F. Synthesis of Photochromic and Cathodochromic Sodalite. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121* (6), 815–820.
- Chapman, G. N.; Walton, A. J. Triboluminescence of Fluorites. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, *16* (28), 5543–5551.
- Ogundare, F. O.; Balogun, F. A.; Hussain, L. A. Kinetic Characterization of the Thermoluminescence of Natural Fluorite. *Radiat. Meas.* **2004**, *38* (5), 281–286.
- Ogundare, F. O.; Balogun, F. A.; Hussain, L. A. Heating Rate Effects on the Thermoluminescence of Fluorite. *Radiat. Meas.* **2005**, *40* (1), 60–64.
- Norbo, L.; Gluchowski, P.; Patari, P.; Sinkkonen, J.; Lastusaari, M. Persistent Luminescence of Tenebrescent $\text{Na}_9\text{Al}_5\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{CLS})_2$: Multifunctional Optical Markers. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (16), 7717–7724.
- Norbo, L.; Gluchowski, P.; Hyppänen, L.; Laihinen, T.; Laukkanen, P.; Mäkelä, J.; Mamedov, F.; Santos, H. S.; Sinkkonen, J.; Tuomisto, M.; Viinikanoja, A.; Lastusaari, M. Mechanisms of Tenebrescence and Persistent Luminescence in Synthetic Hackmanite $\text{Na}_9\text{Al}_5\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{CLS})_2$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (18), 11592–11602.
- Medved, D. B. The Optical Properties of Natural and Synthetic Hackmanite. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (7), 1309–1310.
- Kirk, R. D. The Luminescence and Tenebrescence of Natural and Synthetic Sodalite. *Am. Mineral.* **1955**, *40* (1–2), 22–31.
- McClure, S. F.; Rossman, G. R.; Shigley, J. E. Tenebrescent Scapolite from Afghanistan. *Gems Gemol.* **2005**, *41* (Fall), 269–271.
- Burgner, R. P.; Scheetz, B. E.; White, W. B. Vibrational Structure of the S_2^- Luminescence in Scapolite. *Phys. Chem. Miner.* **1978**, *2*, 317–324.
- Schulman, J. H.; Kirk, R. D. Luminescent Sulfur Centers in Alkali Halides and Other Inorganic Solids. *Solid State Commun.* **1964**, *2*, 105–108.
- Kirk, R. D. Role of Sulfur in the Luminescence and Coloration of Some Aluminosilicates. *J. Electrochem. Soc.* **1954**, *101* (9), 461–465.
- Sidike, A.; Kusachi, I.; Kobayashi, S.; Atobe, K.; Yamashita, N. Photoluminescence Spectra of S_2^- Center in Natural and Heat-Treated Scapolites. *Phys. Chem. Miner.* **2008**, *35*, 137–145.
- Chang, I. F.; Onton, A. Optical Properties of Photochromatic Sulfur-Doped Chlorosodalite. *J. Electron. Mater.* **1973**, *2* (1), 17–46.
- Gaß, M.; Panczer, G.; Nagli, L.; Yeates, H. Laser-Induced Time-Resolved Luminescence of Tugtupite, Sodalite and Hackmanite. *Phys. Chem. Miner.* **2009**, *36* (3), 127–141.
- Ruivo, A.; Coutino-Gonzalez, E.; Santos, M. M.; Baekelant, W.; Fron, E.; Roeffaers, M. B. J.; Pina, F.; Hofkens, J.; Laia, C. A. T. Highly Photoluminescent Sulfide Clusters Confined in Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (26), 14761–14770.
- Clark, R. J. H.; Cobbold, D. G. Characterization of Sulfur Radical Anions in Solutions of Alkali Polysulfides in Dimethylformamide and Hexamethylphosphoramide and in the Solid State in Ultramarine Blue, Green, and Red. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (11), 3169–3174.
- Ye, R.; Tazawa, H.; Baba, M.; Nishidate, K.; Schwan, L. O.; Schmid, D. Formation of an S_2^- Molecular Ion and Its Luminescence Characteristics in KCl:MnS Crystals. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **1998**, *37*, L1154.
- Rolfe, J. Emission Spectra of S_2^- , Se_2^- , and SeS^- Ions in KI Crystals. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49* (9), 4193–4197.
- Ikezawa, M.; Rolfe, J. Zero-Phonon Transitions in O_2^- , S_2^- , Se_2^- , and SeS^- Molecules Dissolved in Alkali Halide Crystals. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58* (5), 2024–2038.
- Holzer, W.; Murphy, W. F.; Bernstein, H. J. Raman Spectra of Negative Molecular Ions Doped in Alkali Halide Crystals. *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *32* (1), 13–23.
- Shaw, D. The Geochemistry of Scapolite, Part I. Previous Work and General Mineralogy. *J. Petrol.* **1960**, *1* (2), 218–260.
- Lin, S. B.; Burley, B. J. Crystal Structure of a Sodium and Chlorine-Rich Scapolite. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, *B29* (7), 1272–1278.
- Lin, S. B.; Burley, B. J. The Crystal Structure of Meionite. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, *29*, 2024–2026.
- Sokolova, E.; Hanthorne, F. C. The Crystal Chemistry of the Scapolite-Group Minerals. I. Crystals Structure and Long-Range Order. *Can. Mineral.* **2008**, *46* (6), 1527–1554.
- Haberlandt, H. *Fluoreszenzanalyse von Mineralien*; Akad. d. Wiss., 1934.
- Haberlandt, H. Neue Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten Und Anderen Mineralien IV. In *Akademie der Wissenschaften Wien*; 1949; Vol. 143.
- Curie, D.; Canny, B.; Jaszczyn-Kopec, P.; Liu, H.K.; Berry, D.; Williams, F. The Effect of Hydrostatic and Uniaxial Pressures on Vibronic Spectra. *J. Lumin.* **1981**, *24-25*, 145–154.
- Curutchet, A.; Le Bahers, T. Modeling the Photochromism of S-Doped Sodalites Using DFT, TD-DFT, and SAC-CI Methods. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 414–423.
- Norbo, L.; Curutchet, A.; Kussisto, A.; Mäkelä, J.; Laukkanen, P.; Patari, P.; Laihinen, T.; Sinkkonen, J.; Weterskog, E.; Mamedov, F.; Le Bahers, T.; Lastusaari, M. Solar UV Index and UV Dose Determination with Photochromic Hackmanites: From the Assessment of the Fundamental Properties to the Device. *Mater. Horiz.* **2018**, *5* (3), 569–576.
- Zahrocansky, T.; Friis, H.; Marks, M. A. W. Luminescence and Tenebrescence of Natural Sodalites: A Chemical and Structural Study. *Phys. Chem. Miner.* **2016**, *43* (7), 459–480.
- Almeida, K. M. F.; Jenkins, D. M. Stability Field of the Cl-Rich Scapolite Martalite. *Am. Mineral.* **2017**, *102* (12), 2484–2493.
- Morizet, Y.; Brooker, R. A.; Kohn, S. C. CO_2 in Haplo-Phonolite Melt: Solubility, Speciation and Carbonate Complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66* (10), 1809–1820.
- Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. A New Definition of Cavities for the Computation of Solvation Free Energies by the Polarizable Continuum Model. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107* (8), 3210.

- (37) Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. New Developments in the Polarizable Continuum Model for Quantum Mechanical and Classical Calculations on Molecules in Solution. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (1), 43.
- (38) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
- (39) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (11), 5029–5036.
- (40) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.
- (41) Licari, D.; Baiardi, A.; Biczysko, M.; Egidi, F.; Latouche, C.; Barone, V. Implementation of a Graphical User Interface for the Virtual Multifrequency Spectrometer: The VMS-Draw Tool. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36* (5), 321–334.
- (42) Culka, A.; Hyřil, J.; Jehlička, J. Gem and Mineral Identification Using GI Gem Raman and Comparison with Other Portable Instruments. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2016**, *122* (11), 1 DOI: 10.1007/s00339-016-0500-2.
- (43) Swayze, G.; Clark, R. Infrared Spectra and Crystal Chemistry of Scapolites - Implications for Martian Mineralogy. *J. Geophys. Res.* **1990**, *95* (B9), 14481–14495.
- (44) Stendel, R. Properties of Sulfur-Sulfur Bonds. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14* (10), 655–664.
- (45) King, H. E.; Prewitt, C. T. Structure and Symmetry of CuS_2 (Pyrite Structure). *Am. Mineral.* **1979**, *64* (11–12), 1265–1271.
- (46) Jobic, S.; Brec, R.; Rouxel, J. Occurrence and Characterization of Anionic Bondings in Transition Metal Dichalcogenides. *J. Alloys Compd.* **1992**, *178* (1–2), 253–283.
- (47) El Jaroudi, O.; Picqueras, E.; Demortier, A.; Lelieur, J. P.; Corset, J. Polysulfide Anions II: Structure and Vibrational Spectra of the $(\text{S}_4)^{2-}$ and $(\text{S}_5)^{2-}$ Anions. Influence of the Cations on Bond Length, Valence, and Torsion Angle. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (12), 2593–2603.
- (48) Wang, X.; Liang, B.; Andrews, L. Infrared Spectra and Density Functional Theory Calculations of Coinage Metal Disulfide Molecules and Complexes. *Dalr. Trans.* **2009**, *21*, 4190–4198.
- (49) McCarthy, M. C.; Thorwirth, S.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P. The Rotational Spectrum and Geometrical Structure of Thiozone, S_3 . *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (13), 4096–4097.
- (50) Tossell, J. A. Calculation of the Properties of the S_3^- Radical Anion and Its Complexes with Cu^+ in Aqueous Solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *95*, 79–92.
- (51) Barone, V.; Baiardi, A.; Biczysko, M.; Bloino, J.; Cappelli, C.; Lipparini, F. Implementation and Validation of a Multi-Purpose Virtual Spectrometer for Large Systems in Complex Environments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (36), 12404–12422.
- (52) Barone, V.; Bloino, J.; Biczysko, M.; Santoro, F. Fully Integrated Approach to Compute Vibrationally Resolved Optical Spectra: From Small Molecules to Macromolecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (5), 540–554.
- (53) Vazart, F.; Latouche, C.; Bloino, J.; Barone, V. Vibronic Coupling Investigation to Compute Phosphorescence Spectra of Pt(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (11), 5588–5595.
- (54) Belaidi, H.; Belaidi, S.; Katan, C.; Latouche, C.; Boucekkine, A. Vibronic Coupling to Simulate the Phosphorescence Spectra of Ir(III)-Based OLED Systems: TD-DFT Results Meet Experimental Data. *J. Mol. Model.* **2016**, *22* (11), 265.
- (55) Latouche, C.; Baiardi, A.; Barone, V. Virtual Eyes Designed for Quantitative Spectroscopy of Inorganic Complexes: Vibronic Signatures in the Phosphorescence Spectra of Terpyridine Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (24), 7253–7257.
- (56) Tanson, V. L.; Goettlicher, J.; Sapozhnikov, A. N.; Mangold, S.; Lustenberg, E. E. Sulphur Speciation in Lazurite-Type Minerals $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{24}](\text{SO}_4\text{S})_2$ and Their Annealing Products: A

Comparative XPS and XAS Study. *Eur. J. Mineral.* **2012**, *24* (1), 133–152.

(57) Colinet, P.; Gheeraert, A.; Curutchet, A.; Le Babers, T. On the Spectroscopic Modeling of Localized Defects in Sodalites by TD-DFT. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (16), 8949–8957.

NOTE ADDED IN PROOF

During the submission process, authors learnt that a paper dedicated to the hackmanite material (not the scapolite) lead to similar results,⁵⁷ although they were performed with other approximations. Authors are very thankful to referees for their valuable comments during the submission, in particular the third reviewer for computational suggestions.

Annexe 10 : Article 2

GEM NOTES

References

- Gaballah, I., Raghy, S.E. & Gleitzer, C. 1979. Oxidation kinetics of fayalite and growth of hematite whiskers. *Journal of Materials Science*, **13**(9), 1971–1976, <https://doi.org/10.1007/bf00552904>.
- Gübelin, E.J. & Koivula, J.J. 2005. *Photoatlas of Inclusions in Gemstones*, Vol. 2. Opinio Publishers, Basel, Switzerland, 829 pp.
- Hyril, J. & Niedermayr, G. 2003. *Magic World: Inclusions in Quartz*. Bode Verlag, Haltern, Germany, 240 pp.
- Laurs, B. 2016. Gem Notes: Quartz slabs from Inner Mongolia. *Journal of Gemmology*, **35**(1), 15–16.
- Song, S. & Pistorius, P.C. 2019. Formation of hematite whiskers during magnetite concentrate oxidation. *ISIJ International*, **59**(10), 1765–1769, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-755>.
- Sunagawa, I. 2005. *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*. Cambridge University Press, Cambridge, 308 pp.
- Sunagawa, I., Jobbins, E.A. & Tinnyunt, E. 2004. Coiled 'rutile' whiskers in a quartz single crystal. *Journal of Gemmology*, **29**(1), 1–7, <https://doi.org/10.15506/JoG.2004.29.1.1>.

Blue Persistent Luminescence (Phosphorescence) of Sodalite

Sodalite is an aluminosilicate with various luminescence properties often caused by the substitution of a small amount of chlorine by other ions. For example, the well-known orange luminescence of sodalite is caused by S_2^- replacing Cl^- (Colinet *et al.* 2020). Red and green luminescence in sodalite have been ascribed, respectively, to Fe^{3+} and Mn^{2+} (Van Doorn & Schipper 1971; Katheriman *et al.* 2013). Recently, blue 'phosphorescence' (persistent luminescence) was described in synthetic hackmanite (Norro *et al.* 2015). We prefer the term *persistent luminescence* (PeL), rather than *phosphorescence*, because it corresponds better to the electronic processes found in gems and in many other inorganic materials (Holsa 2009).

In the course of our study of the photochromic effect in sodalite (hackmanite variety), we recently came across two samples that showed persistent blue luminescence (with a duration of about 4 s, as seen by the human eye). These consisted of a colourless faceted 0.84 ct sodalite and a 0.17 g rough specimen of hackmanite, both of which displayed distinct blue PeL (Figure 17) after exposure to short-wave UV (254 nm) radiation. They also fluoresced orange to long-wave UV (365 nm) due to S_2^- .

The corresponding emission and excitation spectra collected with a Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 spectrometer are presented in Figure 18. The PeL was best seen in the samples with 308 nm excitation (see below), and the resulting emission spectrum displayed a large band with two apparent maxima at about 440 and 456 nm (marked as 450 nm in Figure 18). In the colourless sodalite, an additional band at 520 nm broadens the range of its emission, making it closer to 'white light'. Nevertheless, the overall luminescence colour of this

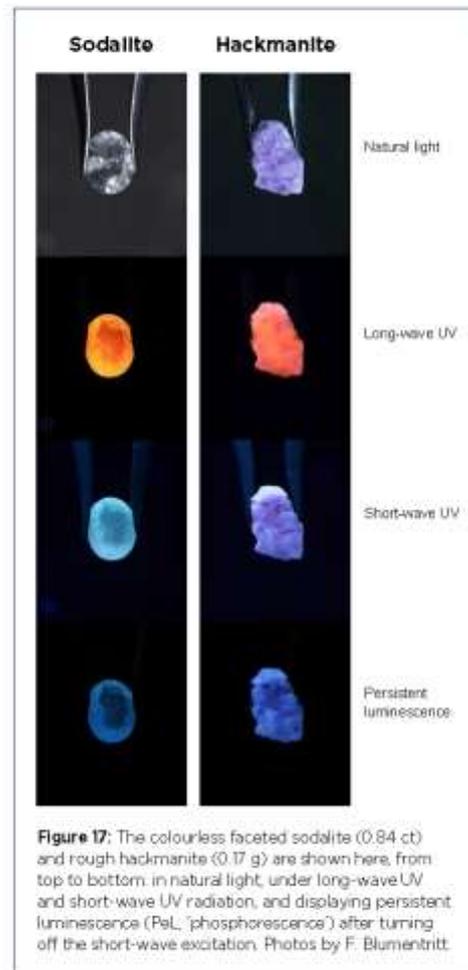


Figure 17: The colourless faceted sodalite (0.84 ct) and rough hackmanite (0.17 g) are shown here, from top to bottom, in natural light, under long-wave UV and short-wave UV radiation, and displaying persistent luminescence (PeL, 'phosphorescence') after turning off the short-wave excitation. Photos by F. Blumentritt.

GEM NOTES

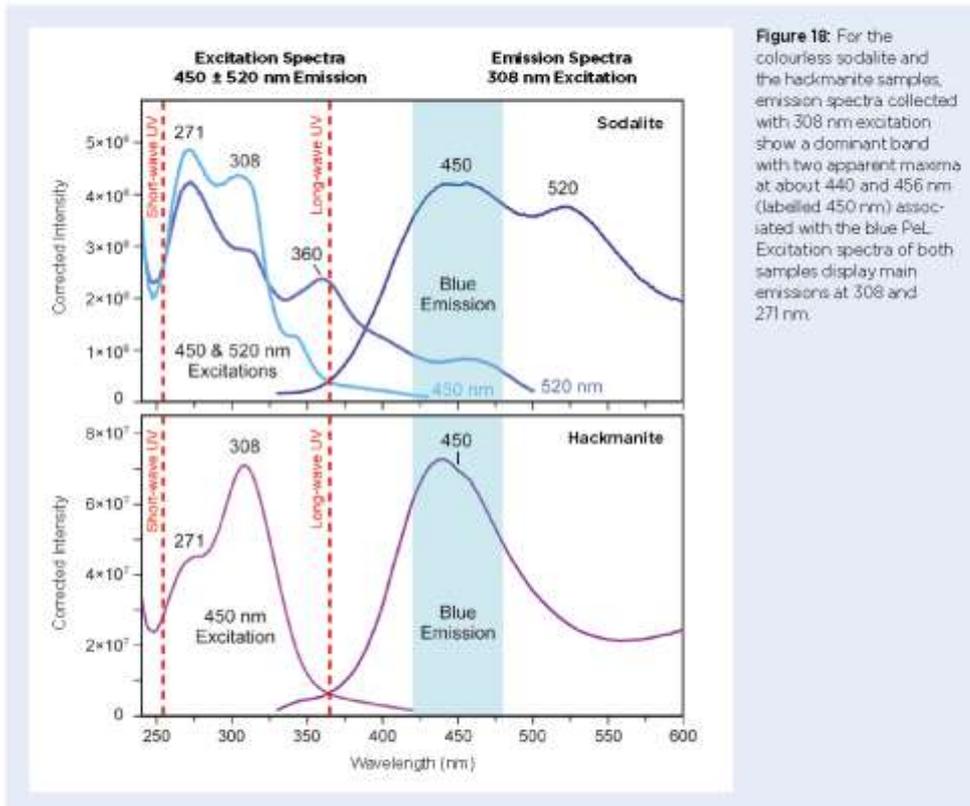


Figure 18: For the colourless sodalite and the hackmanite samples, emission spectra collected with 308 nm excitation show a dominant band with two apparent maxima at about 440 and 456 nm (labelled 450 nm) associated with the blue PeL. Excitation spectra of both samples display main emissions at 308 and 271 nm.

sodalite remains a greenish blue when exposed to short-wave UV radiation. Excitation spectra were measured for the 450 nm emission for both samples, and additionally for the 520 nm emission for the colourless sodalite in accordance with its two emission bands. The spectra of both samples showed dominant excitation features at about 271 and 308 nm.

Charge and decay curves for the blue luminescence in the two samples were recorded by measuring the 450 nm emission during continuous 310 nm excitation (Figure 19). As is typical for PeL in general, the intensity of the blue luminescence increased progressively during excitation, reaching a maximum after about 10 s. Once the excitation was turned off, the measured decay time could be adequately fitted only with two exponential functions corresponding to about 1 and 6 s. Decay times on the order of a second can be easily perceived by the human eye, and thus this emission would be described by gemmologists as phosphorescence. The advantage of the measurement is to quantify (in a non-trivial fashion)

the overall decay so it becomes observer independent.

Blue persistent luminescence in synthetic sodalite was compared to some natural, rough samples by Agamah *et al.* (2020). These authors proposed titanium (Ti^{3+}) in a very unusual tetrahedral coordination as the emitting centre. However, they did not find any clear correlation between Ti concentration and the intensity of blue PeL in the natural samples.

In our study, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry revealed trace amounts of Ti in both samples. We measured about 5 ppm Ti in the colourless sodalite and 120 ppm Ti in the hackmanite, which is qualitatively consistent with the PeL intensity of each stone. However, we propose that their PeL could have multiple origins, given our data and other studies. Titanium could be involved as a titanate group (a classical origin of blue short-wave UV luminescence). However, europium (Gaft *et al.* 2015; not detected in our samples), oxygen (O^{2-} ; Van Doorn & Schipper 1971) and sulphur (Chang & Onton 1973) are also likely

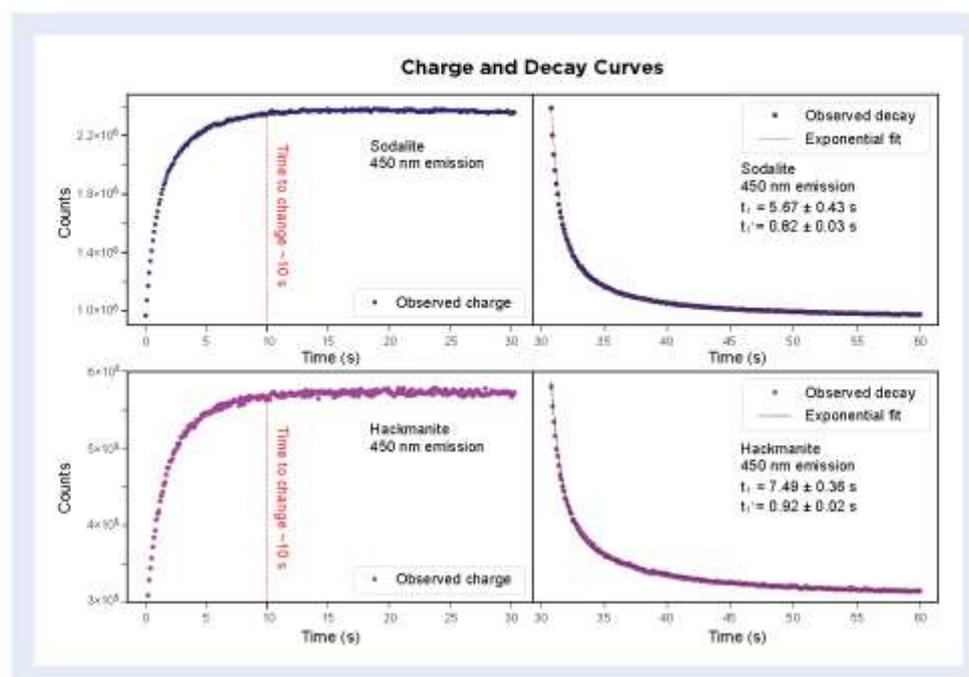


Figure 19: Charge (left) and decay (right) curves are shown for the colourless sodalite and the hackmanite. The charge curve indicates that the intensity of the blue luminescence reaches a maximum after about 10 s. The fit of the decay curve includes a combination of two exponential functions, corresponding to decay times of about 1 and 6 s.

candidates, especially because oxygen and sulphur were also present in both our samples (1500 and 1200 ppm S in the colourless sodalite and hackmanite, respectively). An electron trap must be involved to produce persistent phenomena. Oxygen vacancies have been proposed previously (Agamah *et al.* 2020), but their relation to PeL remains to be demonstrated.

Thus, we confirm the possibility that the blue PeL could be linked to titanium, as previously published in the literature, but based on our data we also propose

that other elements such as sulphur and oxygen could lead to the same PeL behaviour in sodalite. Further analyses and comparisons are currently underway with synthetic sodalites of controlled chemical composition that present the same blue PeL.

*Féodor Blumentritt, Maxence Vigier and
Dr Emmanuel Fritsch FGA
(emmanuel.fritsch@cns-irn.fr)
IMN-CNRS and University of Nantes, France*

References

- Agamah, C., Vuori, S., Colinet, P., Norrbo, J., de Carvalho, J.M., Okada Nakamura, L.K., Lindblom, J., van Goethem, L. *et al.* 2020. Hackmanite—The natural glow in the dark material. *Chemistry of Materials*, **32**(20), 8895–8905, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02554>.
- Chang, I.F. & Onton, A. 1973. Optical properties of photochromatic sulfur-doped chlorosodalite. *Journal of Electronic Materials*, **2**(1), 17–46, <https://doi.org/10.1007/bf02658102>.
- Colinet, P., Gheeraert, A., Curutchet, A. & Le Bahers, T. 2020. On the spectroscopic modeling of localized defects in sodalites by TD-DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, **124**(16), 8949–8957, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00615>.
- Gaft, M., Reissfeld, R. & Panczer, G. 2015. Luminescent minerals. In: *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2nd edn. Springer, Cham, Switzerland, 45–219, https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6_4.

GEM NOTES

Holsa, J. 2009. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *Electrochemical Society Interface*, **18**(4), 42–45, <https://doi.org/10.1149/2.F06094IF>.

Kaiheriman, M., Maimaitinaisier, A., Rehiman, A. & Aierken, S. 2013. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **41**(3), 227–235, <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0634-0>.

Norbo, I., Gluchowski, P., Paturi, P., Sinkkonen, J. & Lastusaari, M. 2015. Persistent luminescence of tenebrescent $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$: Multifunctional optical marker. *Inorganic Chemistry*, **54**(16), 7717–7724, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00568>.

Van Doorn, C.Z. & Schipper, D.J. 1971. Luminescence of O_2^- , Mn^{2+} and Fe^{2+} in sodalite. *Physics Letters A*, **34**(3), 139–140, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90792-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90792-4).

A Roman Ring Set With a Turquoise

One puzzle from the ancient Mediterranean world is why there are not more examples of jewellery set with turquoise. The mines of the Sinai Peninsula and Iran are well known today, and we are aware that the Sinai mines were worked in antiquity by the Egyptians because there are texts telling us so (Aston *et al.* 2000, pp. 62–63; Mansour 2014). There is some surviving ancient Egyptian jewellery set with turquoise, but perhaps not as much as we might expect. When it comes to Greek and Roman jewellery, however, turquoise is noticeably absent. The present author knows of very few examples of turquoise set in ancient jewellery (for a discussion of this, see Ogden 1982, pp. 112–113).

This justifies documenting the ring shown in Figure 20. It has been in a private collection for some 40 years since the author first saw and illustrated it (in black and white; Ogden 1982, figure 5.13). Recently, the author had an opportunity to re-examine this ring and take better photos. It dates to around the first century AD, and is probably from the Eastern Roman Empire, quite possibly Asia Minor, in what is now Turkey. It is small—20.5 mm

across—and quite delicate. The low-cabochon turquoise is oval shaped and measures 7.9×4.9 mm. The ring itself is hollow, the gold being a thin sheet. This elegant, hollow form was popular in the early Roman world, but it is still unclear how such metalwork was formed. It is almost certainly filled, as was usual for Roman jewellery, with sulphur, which acted as both a support for the thin gold and a bedding for the gem (Ogden 1982, p. 40).

The gem was previously identified as turquoise based only on its visual appearance. This has now been confirmed by portable EDXRF analysis using an Oxford Instruments X-MET8000 unit, which revealed that the primary elements present were Cu, Al and P. Turquoise is a hydrated phosphate of copper and aluminium, with the theoretical chemical formula $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In practice, Zn often replaces some of the Cu, and in this case traces of Zn were detected, as well as significant Fe and a small amount of As.

Recent research has shown the potential for determining turquoise sources on the basis of relative Fe, As and Zn contents (Carò *et al.* 2017; Mousavipak 2020),



Figure 20: Two views are shown of an early Roman ring (20.5 mm across) in thin sheet gold set with an oval turquoise cabochon. Private collection, photos by J. Ogden.

Titre : Matériaux à propriétés ciblées par minéralomimétisme : le photochromisme de la sodalite et de la scapolite

Mots clés : Hackmanite, marialite, spectroscopie, XPS, luminescence, lacunes

Résumé : Le photochromisme de la sodalite ('hackmanite') et de la scapolite ('marialite') ont été étudiés par minéralomimétisme. Le but est de documenter et comprendre la propriété d'un minéral, pour la mimer et l'optimiser pour une application industrielle potentielle. Le photochromisme de l'hackmanite naturelle la fait changer d'incolore à pourpre. Ce phénomène est lié à une impureté de soufre. Nous avons produit plusieurs poudres hackmanites synthétiques chlorées, bromées et iodées par addition de soufre. Différentes teneurs en soufre donnent aussi différentes couleurs. Nous avons confirmé que la couleur est liée à une lacune de chlore et démontré les multiples spéciations du soufre dans ce matériau (jusqu'à 5 valences en XPS). La dimension de la lacune de chlore est liée à la couleur photogénérée.

Le photochromisme incolore à bleu profond de la scapolite a été étudié en comparaison avec celui de l'hackmanite, les deux matériaux ayant des structures et des compositions similaires. Le parallèle avec l'hackmanite démontre que la couleur bleue est liée, ici aussi, à l'absorption de la lacune de chlore considérée comme une boîte quantique, plus grosse que dans l'hackmanite. Des poudres de marialite synthétique non photochromes ont été obtenues à haute pression, dont certaines, pour la première fois, dopées au soufre. Nous avons apporté les preuves de l'origine de la luminescence orange de la scapolite. Nous avons combiné une étude théorique sur plusieurs ions moléculaires soufrés avec des résultats expérimentaux détaillés qui démontrent que l'émission est bien activée par $(S_2)^{\cdot-}$. Nous avons, pour la première fois, réalisé la synthèse de scapolites dopées en $(S_2)^{\cdot-}$.

Title : Properties of materials targeted by mineralomimetism: the photochromism of sodalite and scapolite

Keywords : Hackmanite, marialite, spectroscopy, XPS, luminescence, vacancies

Abstract: The photochromism of sodalite ('hackmanite') and scapolite ('marialite') were studied by mineralomimetism. The goal is to characterize and understand the property of a mineral, to imitate and optimize it for a potential industrial application. The photochromism of natural hackmanite makes it change from colorless to purple. This phenomenon is related to a sulfur impurity. We have produced several synthetic chloro-, bromo- and iodo-hackmanite powders by adding sulfur. Different sulfur concentrations also give different colors. We confirmed that the color is related to a chlorine vacancy and demonstrated the multiple speciations of sulfur in this material (up to 5 valences by XPS). The size of the chlorine vacancy is related to the photogenerated color.

The colorless to deep blue photochromism of scapolite was studied in comparison with that of hackmanite, both materials having similar structures and compositions. The parallel with hackmanite shows that the blue color is related, again, to the absorption of the chlorine vacancy considered as a quantum box, larger than in hackmanite. Non-photochromic synthetic marialite powders have been obtained at high pressure, with some, for the first time, doped with sulfur. We have provided evidence for the origin of the orange luminescence of scapolite. We have combined a theoretical study on several sulfur molecular ions with detailed experimental results that demonstrate that the emission is indeed activated by $(S_2)^{\cdot-}$. We have, for the first time, performed the synthesis of $(S_2)^{\cdot-}$ doped scapolites.