

Éclairage sur les matériaux ténébrescents : une exploration atomique à travers la chimie computationnelle

Résumé Les matériaux naturels ténébrescents (photochromisme réversible), sont connus des géologues depuis les années 1970 mais ont été étudiés plus attentivement seulement récemment. Leur grande adaptabilité, ainsi que leur stabilité associés à une bonne réversibilité du photochromisme leur confèrent un grand intérêt. La sodalite ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$) en est un exemple, et le mécanisme supposé consiste en un transfert photo-induit réversible d'un électron depuis une impureté vers une lacune de chlore, menant à la formation d'un électron piégé dans une lacune cristalline. Cet électron piégé, appelé centre F, a des niveaux quantifiés d'énergie et absorbe dans le domaine du visible. À travers la mise en place d'un protocole d'étude basé sur les outils de la chimie quantique nous confirmons le mécanisme et apportons plus de compréhension sur le phénomène à l'échelle atomique. Le protocole d'étude permet par ailleurs de simuler les propriétés de matériaux encore jamais synthétisés, laissant entrevoir de nombreuses applications pour ces matériaux fascinants.

Mots-clés Photochromisme, aluminosilicates, chimie quantique.

Abstract **Shining a light on tenebrescent materials: an atomic exploration through computational chemistry** Naturally tenebrescent materials (reversible photochromism) have been known to geologists since the 1970s, but have only recently been studied more closely. Their great adaptability, stability and reversibility of photochromism make them of great interest. Sodalite ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$) is an example, and the supposed mechanism consists of a reversible photo-induced transfer of an electron from an impurity to a chlorine gap, leading to the formation of a trapped electron in a crystalline box. This trapped electron, known as the F-center, has quantified energy levels and absorbs in the visible range. By setting up a study protocol based on the tools of quantum chemistry, we are confirming the mechanism and providing a better understanding of the phenomenon on an atomic scale. The study protocol also makes it possible to simulate the properties of materials that have never been synthesised before, opening up the prospect of numerous applications for these fascinating materials.

Keywords Photochromism, aluminosilicates, computational chemistry.

Qu'est-ce-que la ténébrescence ?

La ténébrescence est le terme utilisé par les géologues pour parler de photochromisme réversible. Le terme vient de la contraction du mot latin *tenebrae* (obscurité) avec le terme *luminescence* (émission par la matière d'un rayonnement électromagnétique dont l'intensité, pour certaines longueurs d'onde, est plus forte que celle du rayonnement thermique de cette matière à la même température, Larousse). Le photochromisme se réfère à la transformation, induite par un rayonnement électromagnétique, entre deux isomères (*i.e.* même formule brute mais structures différentes) ayant des spectres d'absorption différents.



En général, on évoque le photochromisme lorsque les deux spectres sont discernables de telle manière que les deux isomères affichent des couleurs distinctes. Enfin, si la transformation est réversible (le composé peut reprendre la structure de l'isomère de départ), on parle de photochromisme réversible.

Pour illustrer le concept, on peut s'intéresser à la famille des azo-benzènes avec par exemple le 4-butyl-4'-methoxyazo-benzène. Lorsque l'on irradie le composé avec des UVs, il se produit une isomérisation *trans/cis*, et comme chaque isomère présente un spectre d'absorption distinct de l'autre (*figure 1*) on observe un changement de couleur (ici, du jaune vers l'orange). Le mécanisme est réversible : en chauffant l'isomère *cis*, il peut revenir à sa configuration *trans* plus stable. La configuration *cis* est métastable.

Lexique

- DFT : "Density Functional Theory", théorie de la fonctionnelle de la densité.
- TDDFT : "Time Dependent Density Functional Theory", théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.
- Méthodes post-HF : méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger qui reposent sur la méthode permettant le calcul de la corrélation électronique à partir d'une fonction d'onde Hartree-Fock pour s'approcher de la solution exacte de l'équation de Schrödinger. En effet, dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme évoluant dans un champ moyen créé par les autres électrons, de manière indépendante les uns des autres.
- UVs : ultraviolets.
- HOMO : "Highest Occupied Molecular Orbital", plus haute orbitale moléculaire occupée.
- LUMO : "Lowest Unoccupied Molecular Orbital", plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

Un exemple plus parlant est certainement les verres de lunettes photochromiques qui, sous rayonnement UVs, se teintent (absorption des UVs) jouant ainsi le rôle de lunettes de soleil protectrices (*figure 2*).

À travers cet exemple, on peut identifier les paramètres cruciaux pour le photochromisme, tels que la réversibilité du phénomène, la rapidité du changement de couleur (pertinente, par exemple, pour les applications de conduite), la stabilité du matériau face aux variations de température ou d'humidité, ainsi que le coût et la toxicité des composants.

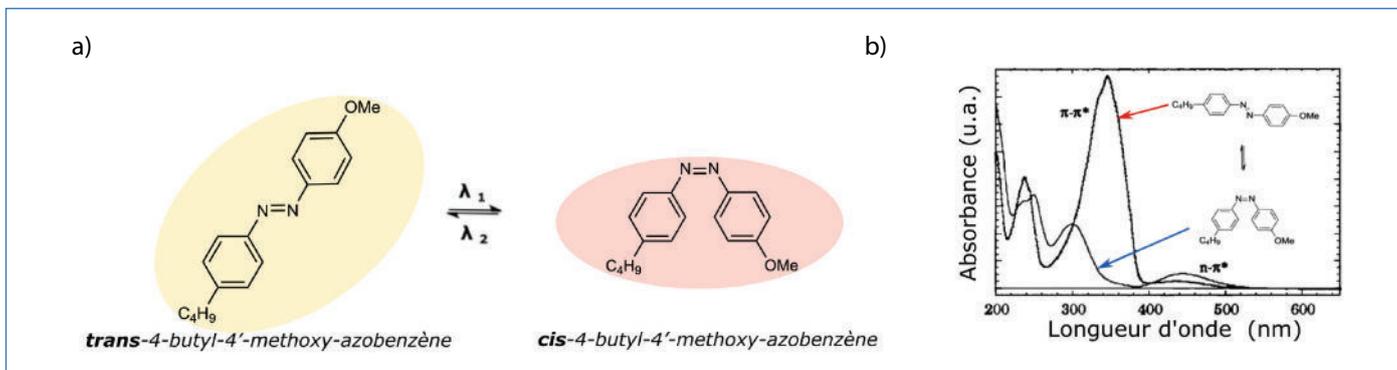


Figure 1 - a) *Trans-cis* isomérisation du 4-butyl,4'-methoxyazobenzène. Les ellipses représentent le changement de couleur de l'espèce au cours de l'isomérisation. b) Spectres d'absorption des deux isomères, adapté de [1].

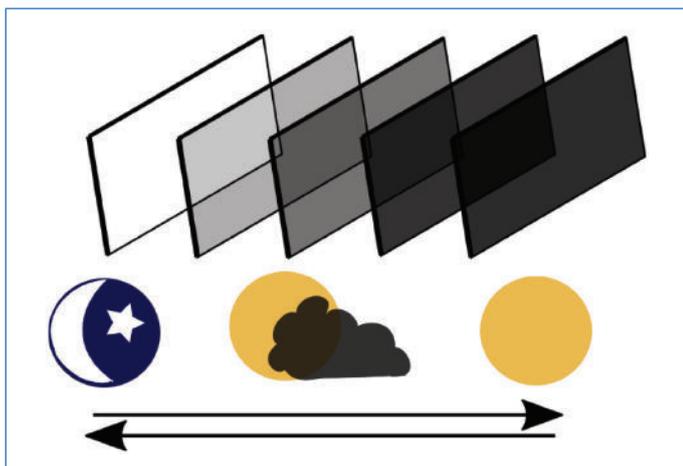


Figure 2 - Illustration du fonctionnement des verres photochromiques. Ils s'assombrissent sous rayonnement ultraviolets, et redeviennent transparents à mesure que l'intensité lumineuse décroît.

Des matériaux naturellement ténébrescents

Parmi les matériaux naturellement ténébrescents connus, le plus célèbre est la sodalite de formule chimique $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6\text{Cl}_2$. Il s'agit d'un matériau cristallin de la famille des aluminosilicates. La sodalite présente, dans certaines conditions, un photochromisme réversible la faisant passer du blanc au violet (figure 3) sous rayonnement ultraviolets.

Une question qui se pose alors est celle du mécanisme en jeu. En effet, contrairement à l'exemple des azobenzènes donné ci-avant, il ne s'agit ici probablement pas d'une isomérisation *trans-cis*... Afin de répondre à cette question, nous devons tout d'abord nous intéresser à la structure du matériau. Il s'agit d'un solide cristallin, c'est-à-dire qui présente une structure solide caractérisée par un arrangement régulier et périodique de ses atomes dans l'espace (groupe de symétrie $P43n$). Ainsi, les atomes sont disposés selon un motif tridimensionnel qui se répète de manière régulière dans toutes les directions. Ici le motif en question (figure 4) est une structure cubo-octaédrique, appelée cage β , formée par des tétraèdres d'aluminates (AlO_4^{5-} , bleu clair sur la figure 4a) et de silicates (SiO_4^{4-} , bleu foncé sur la figure 4a). Au sein de cette structure se trouve un tétraèdre de sodium (Na_4) qui entoure lui-même un ion chlorure (Cl^-). C'est la répétition de cette cage β dans les trois directions de l'espace qui définit la structure du matériau.

Cependant, si l'on synthétise le matériau selon la formule chimique donnée ci-avant ($\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6\text{Cl}_2$), on n'observe aucun photochromisme. Il a en effet été mis en évidence la

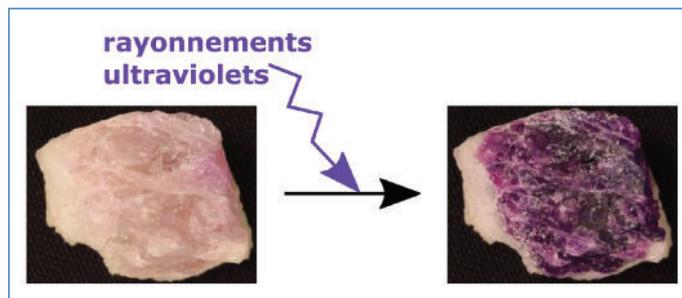


Figure 3 - Coloration de la sodalite sous rayonnement ultraviolets, passant de la forme dite « incolore » à la forme colorée.

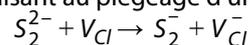
nécessité de la présence d'une impureté de soufre dans le matériau pour observer le phénomène.

Si l'hypothèse remonte aux années 60 [2], ce n'est que récemment qu'elle a été confirmée (expérimentalement et computationnellement) et qu'on a pu préciser la nature de l'espèce chimique impliquée : il s'agit de l'anion disulfure S_2^{2-} . Lors de la formation du minéral, dans un environnement riche en soufre, l'impureté S_2^{2-} se substitue à un anion chlorure (Cl^-) dans une des cages β . L'électronneutralité globale devant être conservée, un second atome de chlore ne sera pas incorporé suite à cette substitution. Ceci est représenté dans la figure 5, avec deux cages β modifiées : l'une contenant S_2^{2-} au lieu de Cl^- , l'autre présentant une lacune de chlore, notée par la suite $V_{\text{Cl}}^{(1)}$.

Les différents défauts présents dans la structure vont alors participer au phénomène de photochromisme. Le processus, représenté sur la figure 6, peut être divisé en trois étapes principales :

1. Activation

L'activation consiste en le transfert direct d'un électron à travers l'espace depuis l'anion disulfure (S_2^{2-}), vers une lacune voisine (V_{Cl}), conduisant au piégeage d'un électron :



C'est l'étape qui nécessite l'utilisation de la lumière UV. On note de manière simplifiée $[\text{S}_2^{2-}, V_{\text{Cl}}]$ la configuration électronique de départ du système et $[\text{S}_2^-, V_{\text{Cl}}^-]$ celle d'arrivée, le reste étant identique.

2. Absorption⁽²⁾

Cet électron est piégé dans la boîte tétraédrique formée par les atomes de sodium (groupe ponctuel de symétrie Td). Les interactions (essentiellement) électrostatiques ressenties par l'électron mènent à un état fondamental dont la fonction

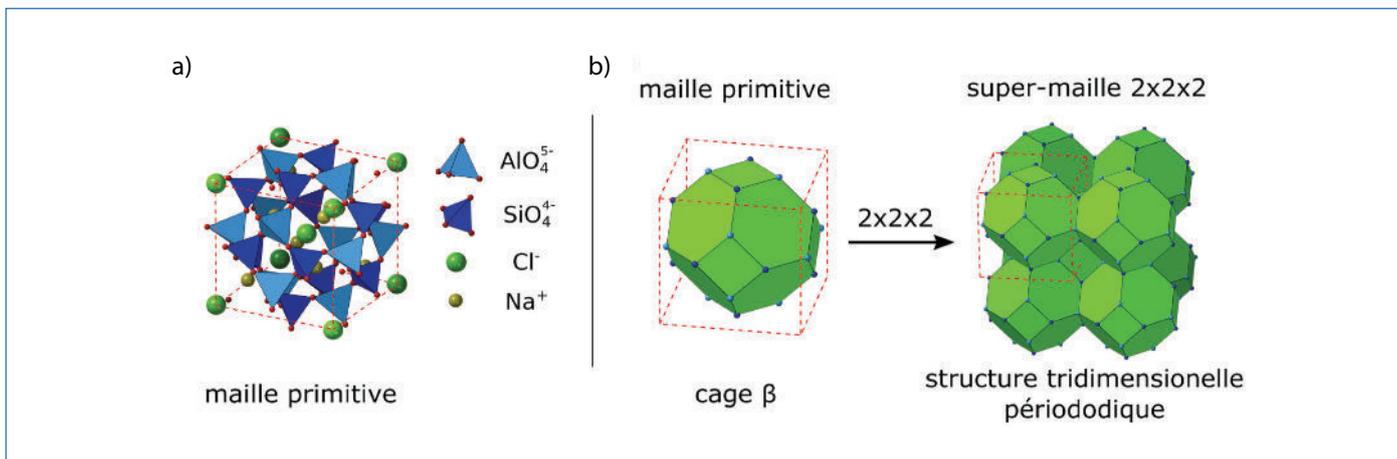


Figure 4 - a) Maille primitive de la sodalite (Na₈(AlSiO₄)₆Cl₂). b) Représentation de la structure périodique du matériau fait de la répétition de la cage β dans les trois directions de l'espace. Les lignes en pointillés rouges représentent la maille primitive.

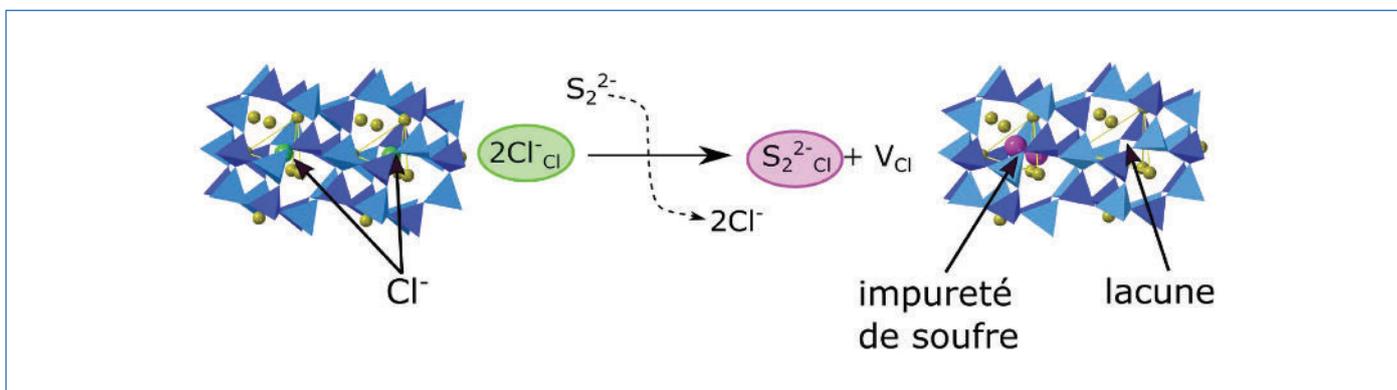


Figure 5 - Formation d'un défaut dans la sodalite responsable du photochromisme. Représentation de deux cages β avant et après substitution de deux anions chlorure (vert) par l'impureté soufre (S₂²⁻, rose). L'équation de la réaction en jeu est donnée, l'électronneutralité globale du cristal est conservée pendant le processus par la formation d'une lacune de chlore (V_{Cl}).

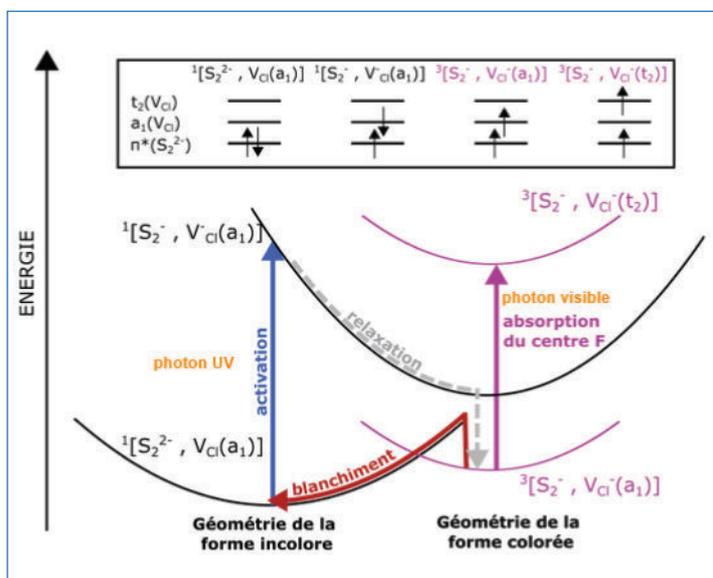


Figure 6 - Mécanisme de la ténébrescence dans la sodalite. Sous absorption UV (flèche bleue), un électron de l'impureté de soufre est excité et envoyé vers une lacune de chlore adjacente. Après relaxation de la structure, cet état avec l'électron piégé devient métastable. Une relaxation de la structure électronique vers un état électronique triplet a également une stabilisation plus importante. L'électron piégé à des niveaux d'énergie quantifiés et peut absorber la lumière dans le domaine visible (flèche violette), ce qui donne au matériau cette couleur violette. Le système peut revenir à son état initial (blanchiment, flèche rouge) sous l'effet de l'irradiation par la lumière visible ou en chauffant le matériau. Une description orbitale des configurations électroniques en jeu est donnée dans l'encart, avec π* orbitale de S₂²⁻ correspondant à la HOMO, et a₁(V_{Cl}) la LUMO (orbitale de type 1s située au niveau de la lacune).

d'onde est équivalente à l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène (label de symétrie a₁). La mécanique quantique impose que la première transition possible (règle de Laporte pour un système centro-symétrique) est alors vers des orbitales de type 2p (label de symétrie t₂). Le photon permettant cette transition ([S₂²⁻, V_{Cl}(a₁)] → [S₂²⁻, V_{Cl}(t₂)] a une longueur d'onde dans le domaine du visible, conférant ainsi cette belle couleur violette au matériau (figure 3).

3. Blanchiment (ou désactivation)

Bien que le transfert de charge soit suivi d'une relaxation de la géométrie, l'électron piégé est dans un état métastable, mais suffisamment stable pour que l'on puisse observer la couleur pendant quelques heures. En illuminant le matériau avec de la lumière visible ou en le chauffant, l'électron acquiert une énergie suffisante pour retourner vers l'espèce soufrée, entraînant le blanchiment du matériau, c'est-à-dire sa perte de couleur.

On note [S₂²⁻, V_{Cl}] la configuration électronique de départ et [S₂²⁻, V_{Cl}] celle d'arrivée.

Étude du mécanisme avec la chimie computationnelle – établissement d'un protocole

Cette étude a été réalisée dans le cadre de l'ANR TeneMod dirigée par Tanguy Le Bahers (professeur à l'ENS de Lyon) et en collaboration avec le groupe de Mika Lastusaari en Finlande. Dans la suite, nous allons nous intéresser principalement

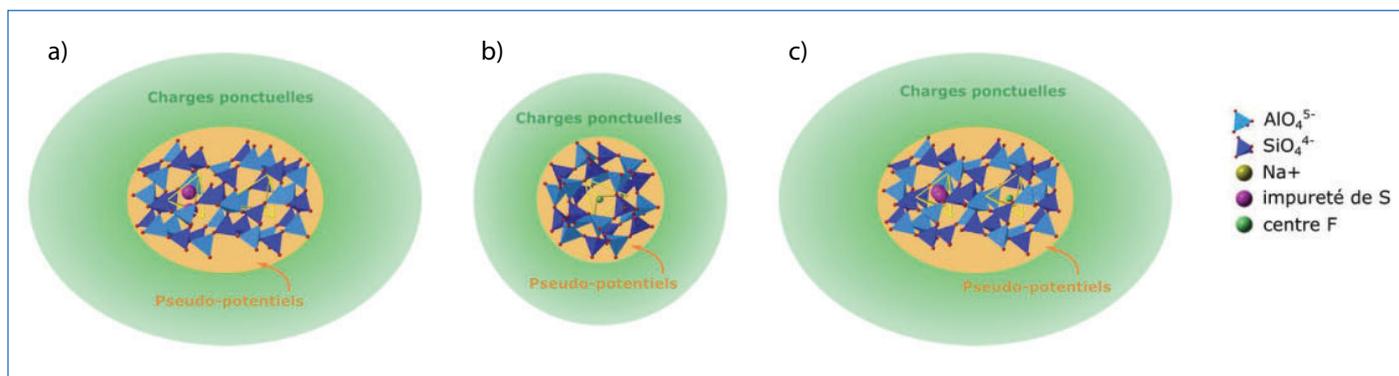


Figure 7 - Cluster (QM) entouré de charges ponctuelles (vert) pour (a) la configuration $[S_2^{2-}, V_{Cl}]$, (b) le centre F, (c) la configuration $[S_2^-, V_{Cl}]$.

aux méthodes de chimie computationnelle utilisées afin de confirmer le mécanisme à l'échelle atomique, et d'évaluer les degrés de liberté du phénomène.

Un aspect important des études *in silico* est le temps de calcul nécessaire pour obtenir l'information désirée (géométrie, énergie...). Quelle que soit la méthodologie utilisée, plus vous augmentez le nombre de particules (plus précisément la taille de la base pour des calculs quantique) de votre système, plus vous augmentez le temps de calcul.

Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions, souvent définies sous forme d'orbitales atomiques, représentant le comportement ondulatoire d'un électron au sein d'un atome. Par exemple une orbitale 1s pour modéliser un électron d'un atome d'hydrogène. C'est la combinaison linéaire de ces fonctions qui permet de former les orbitales moléculaires solutions de l'équation de Schrödinger. Une augmentation du nombre de fonctions de base est essentielle pour accroître la précision de la description de la structure électronique du système, en offrant une plus grande flexibilité dans la représentation de la densité électronique.

Comme nous nous intéressons à des propriétés faisant intervenir les électrons du système, les calculs sont réalisés avec des codes de chimie quantique (e.g. CRYSTAL [3]) pour lesquels l'équation de Schrödinger est résolue pour l'ensemble des électrons du système, ce qui peut vite devenir coûteux. En général on modélise de l'ordre de 100-300 atomes avec ces calculs.

Lorsqu'il s'agit d'étudier un solide pour lequel un millimètre cube contient de l'ordre de 10^{20} atomes, il faut ainsi faire preuve d'astuce mathématique. Comme nous ne nous intéressons pas aux effets de surface des matériaux, mais à leurs propriétés globales, nous pouvons considérer le solide comme un cristal parfait, infini et invariant en translation, dans lequel les ions sont disposés dans un réseau périodique. Le problème à résoudre devient celui d'électrons dans un potentiel périodique effectif (équations de Bloch). Ces calculs aux conditions aux limites périodiques permettent d'approximer un système infini en utilisant explicitement seulement une petite partie (maille primitive, *figure 4a*), ici seulement 48 atomes !

Il convient ensuite d'ajouter les défauts dans la structure. Ici, pour retrouver une concentration de défauts proche de l'expérimental nous devons utiliser une maille $2 \times 2 \times 2$ (192 atomes), remplacer 1 atome de chlore sur 16 par une impureté de soufre, et enfin créer une lacune (V_{Cl}) adjacente. Si la concentration est représentative de la réalité, la distribution des défauts, de manière périodique (intrinsèque au calcul), n'est pas réaliste sachant notamment que les défauts

ont tendance à se regrouper. Cependant, nous pouvons raisonnablement considérer qu'ils n'interagissent pas de manière primordiale entre eux car séparés d'une distance d'au minimum 9 Å.

Si les approches périodiques sont efficaces pour décrire la réalité du système en termes de géométrie, les méthodes de simulation des états excités y sont souvent peu nombreuses. Ainsi, nous nous sommes tournés vers un code moléculaire, adoptant de cette façon une approche cluster environnée. Comme il s'agit d'un phénomène localisé [4], il est en effet possible dans une certaine mesure de faire abstraction de la périodicité du matériau. Par la suite nous allons donc extraire un fragment (appelé cluster) de la structure périodique optimisée, comprenant les impuretés d'intérêt (*figure 7*) :

- une cage β contenant l'électron piégé pour l'absorption responsable de la couleur (~ 100 atomes, *figure 7b*),
- deux cages β avec respectivement l'impureté de soufre et la lacune de chlore pour les transferts de charge à travers l'espace (activation et blanchiment, ~ 200 atomes, *figure 7a* pour l'étude de l'activation et *figure 7c* pour l'étude du blanchiment).

On peut alors utiliser des méthodes et code de calculs plus versatiles pour accéder aux différentes énergies de transition pour l'absorption du centre F, l'activation et le blanchiment, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (TD-DFT) disponible dans Gaussian ou ORCA [5] [6].

L'extraction du cluster requiert de savoir dans quelle mesure la première sphère de coordination (tétraèdre de sodium) autour du défaut est suffisante pour notre modèle ; s'il faut ajouter la seconde (cage β), ou plus. Par ailleurs les atomes les plus externes se retrouvent avec des voisins manquants et donc un environnement particulièrement défectueux, ce qui peut impacter la description de leurs propriétés électroniques et donc la fonction d'onde totale du système, ne permettant pas d'accéder à une description adéquate du phénomène. Dans ce type de matériau, les interactions principales sont de nature électrostatiques (liaisons ioniques), de sorte que l'environnement éloigné peut être modélisé par des charges ponctuelles. Celles-ci sont positionnées sur les sites atomiques et ont pour charge la charge de l'ion qu'elles remplacent. Par exemple, un cation Al^{3+} sera remplacé par une charge ponctuelle +3, un anion O^{2-} par une charge -2, etc.

Les interactions électrostatiques étant de longue portée (potentiel d'interaction en $1/r$ à mettre en perspective avec les interactions de type VdW en $1/r^6$), il est en effet difficile de ne pas les considérer. On se retrouve donc avec un cluster contenant l'impureté, décrit de manière quantique (QM), et un environnement fait de dizaines de milliers de charges ponctuelles (PC, description classique moins coûteuse).

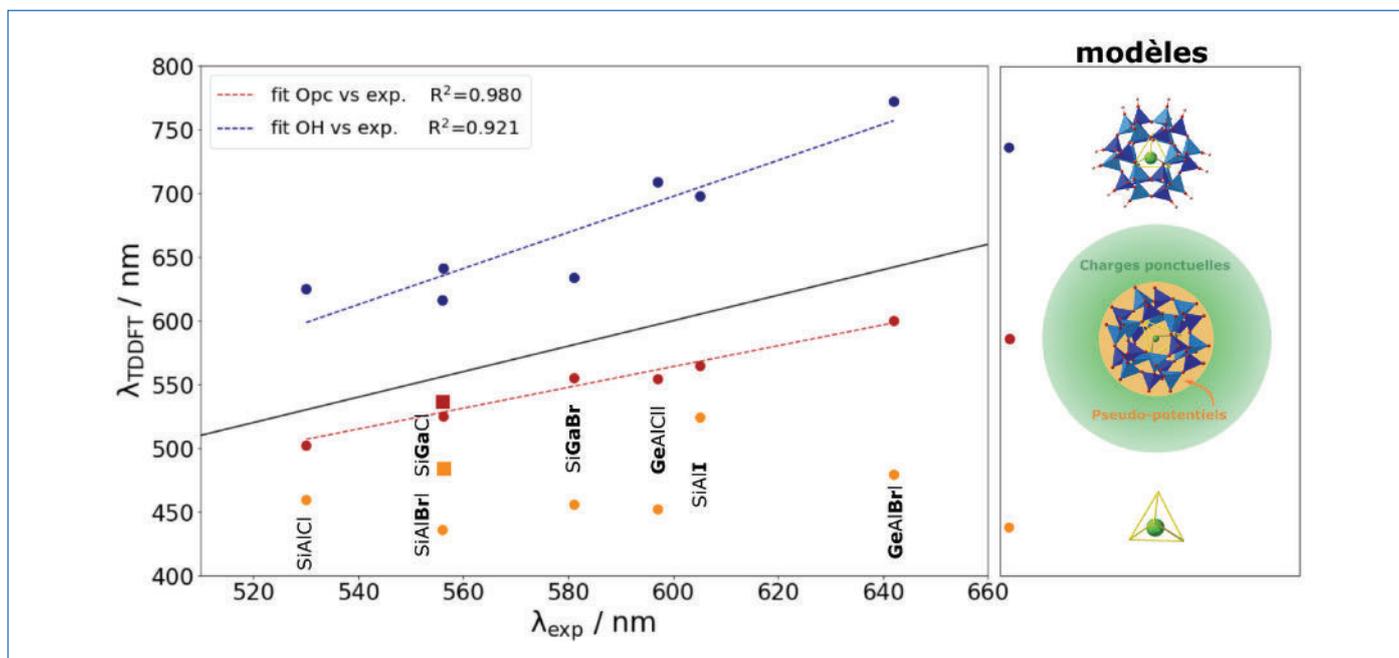


Figure 8 - Validation du modèle pour l'absorption du centre F. Comparaison des résultats TDDFT(B3LYP) avec les données expérimentales. La ligne noire indique l'adéquation parfaite entre les deux. En rouge les résultats du modèles utilisés, donnant une erreur quasi systématique de légère surestimation de l'énergie d'absorption.

Il n'y a donc pas d'interactions quantiques (répulsion de Pauli) entre les deux sous systèmes QM et PC, ce qui peut entraîner une « fuite » de la densité électronique depuis la partie QM vers les charges ponctuelles positives. Pour éviter cela, on recourt à une stratégie consistant à ajouter une couche entre les deux sous systèmes, pour laquelle les électrons sont décrits à l'aide de pseudo-potentiels (PP). Il s'agit toujours d'une description quantique, mais simplifiée, car l'on ne décrit plus chaque électron de l'atome de manière explicite, mais plutôt on remplace l'interaction de l'ensemble des électrons de cet atome par un potentiel d'interaction. C'est une approche souvent utilisée pour décrire de manière moins coûteuse les électrons de cœur. Ici la couche suivante est d'ailleurs faite de cations, Al^{3+} et Si^{4+} , qui n'ont donc pas d'électrons de valence, on peut donc utiliser des pseudo-potentiels déjà existants pour décrire les électrons de cœur de Al et Si.

On appelle cette méthode ECM pour « Embedding Cluster Model ».

Étude du mécanisme avec la chimie computationnelle – confirmation du protocole

Afin de valider le protocole, nous nous sommes appuyés sur des données expérimentales existantes. Lorsque c'était possible, nous avons également utilisé des méthodes de calculs plus robustes, mais aussi plus coûteuses (par exemple les méthodes post-HF de type *coupled cluster*), nous permettant de valider la méthode DFT pour cette étude.

Afin d'illustrer en partie la validation du protocole, nous avons par exemple simulé l'absorption du centre F sur la sodalite ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$, noté AlSiCl) ainsi que 6 sodalites artificielles pour lesquelles il existe des données expérimentales. Une sodalite artificielle est une sodalite pour laquelle on a modifié en partie la composition chimique, en remplaçant par exemple le Silicium par du Germanium ($\text{Na}_8(\text{AlGeO}_4)_6\text{Cl}_2$, noté AlGeCl), ou encore le Chlore par du Brome $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Br}_2$ (AlSiBr). Dans la figure 8 est mis en évidence la bonne adéquation

du modèle tant qualitativement que quantitativement. Deux autres approches sont également représentées. La première consiste en l'extraction du tétraèdre de sodium uniquement, alors que la seconde contient également la cage β dont les liaisons pendantes des oxygènes sont saturées avec de l'hydrogène.

En ce qui concerne le choix de la fonctionnelle pour les calculs TD-DFT⁽³⁾ (B3LYP pour l'absorption du centre F et CAM-B3LYP pour la modélisation des transferts de charge), le lecteur intéressé pourra trouver de plus amples informations dans les références suivantes : [7], ainsi que [8] pour ce qui est de l'adaptation du protocole au transfert de charge (*i.e.* activation et désactivation).

Étude du mécanisme avec la chimie computationnelle – application du protocole

Le modèle utilisé ayant démontré sa robustesse sur des matériaux similaires à la sodalite, il nous a aussi permis de prédire la couleur de matériaux non synthétisés. Il existait déjà une gamme intéressante de sodalites artificielles comme nous l'avons vu précédemment, mais nous avons aussi pu prédire les propriétés de nouveaux matériaux encore jamais synthétisés tels que GaGeBr.

Nous avons par la suite étudié de manière plus systématique les effets de changement de composition ou de structure sur les propriétés du photochromisme (énergie d'activation, énergie de blanchiment et longueur d'onde d'absorption de la forme colorée). Par exemple la substitution d'un ou plusieurs sodium dans la tétraèdre Na_4 par du potassium ($\text{Na}_3\text{K}/\text{Na}_2\text{K}_2/\text{NaK}_3$), ou diminution du nombre de sodium (Na_3 sur la figure 10), nous pouvons accéder à des sodalites ayant des propriétés photochromiques différentes, notamment en ce qui concerne leur énergie d'activation.

Lors de l'étude de ce processus d'activation nous avons pu confirmer la nature de l'espèce soufrée (S_2^{2-}) mais aussi mettre en évidence la possibilité de jouer sur cet activateur pour

L'origine de la stabilité de la forme colorée élucidée

Le protocole établi précédemment nous a permis d'identifier les états électroniques en jeu dans le processus, avec notamment la mise en évidence d'une relaxation de spin après la formation du centre F (de la configuration $[S_2^-, V_{Cl}]^1$ vers $[S_2^-, V_{Cl}]^3$) lors de l'étude du blanchiment. Cependant, nous avons eu jusqu'ici une vision du phénomène relativement statique, nous nous plaçons en effet soit à la géométrie de la forme blanche, soit à la géométrie de la forme colorée. Pourtant les géométries à l'état fondamental des formes blanche et colorée sont différentes ; on observe effectivement une déformation des tétraèdres de sodium et une rotation de l'anion activateur (S_2^{2-} qui devient S_2^-). Afin de rendre compte de cette déformation nous avons scanner les surfaces d'énergie potentielle correspondantes aux deux états électroniques $^1[S_2^-, V_{Cl}]$ et $^3[S_2^-, V_{Cl}]$, respectivement configuration électronique de l'état fondamental pour la forme blanche et pour la forme colorée. Pour ce faire nous avons linéairement déformé les tétraèdres de sodium, ainsi que l'anion activateur, depuis la géométrie de départ jusqu'à la géométrie de la forme colorée.

On observe alors un croisement des surfaces d'énergie potentielle qui nous permet de définir une énergie thermique de blanchiment (voir double flèche bleue sur la *figure 11*) reliée directement à la stabilité du matériau.

Cela permet d'apporter une compréhension chimique nouvelle quant à l'origine de la stabilité de la forme colorée. Il apparaît en effet que cette stabilité est due à un mouvement inhabituel (pour un solide !) d'un atome de sodium, rendu possible par la structure cristalline particulière de cette famille de minéraux, permettant une stabilisation de la configuration avec l'électron piégé (F center) responsable de la coloration. Les résultats et explications détaillées de cette recherche sont accessibles dans le journal PNAS [9].

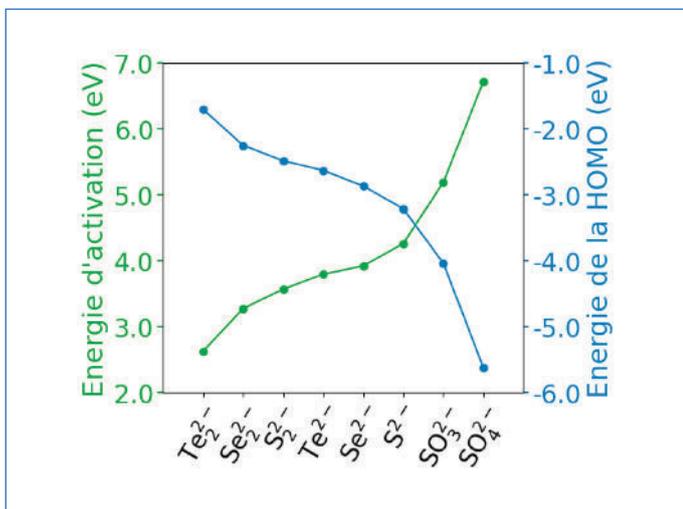


Figure 9 - Énergies d'activation et de la HOMO en fonction de la nature de l'activateur calculées (calculs TD-DFT/CAM-B3LYP, modèle ECM).

accroître ou décroître l'énergie d'activation, et ainsi cibler différentes applications. Il existe en effet une relation entre l'énergie d'activation et l'énergie de la HOMO de l'espèce soufrée dans la cage β (*figure 9*).

Ainsi, en jouant sur la composition chimique de la cage β (sodalites artificielles), sur la composition chimique ou la structure du tétraèdre, ou également sur la nature de l'activateur ou de l'ion halogénure, il est possible de modifier les trois paramètres qui contrôlent le photochromisme de ces matériaux.

Sur la *figure 10* on peut voir conjointement ces trois paramètres pour différents aluminosilicates de type sodalite (dont certains n'ont à ce jour pas été synthétisés) : énergie d'activation, couleur, ainsi que stabilité de la forme colorée liée à l'énergie de blanchiment.

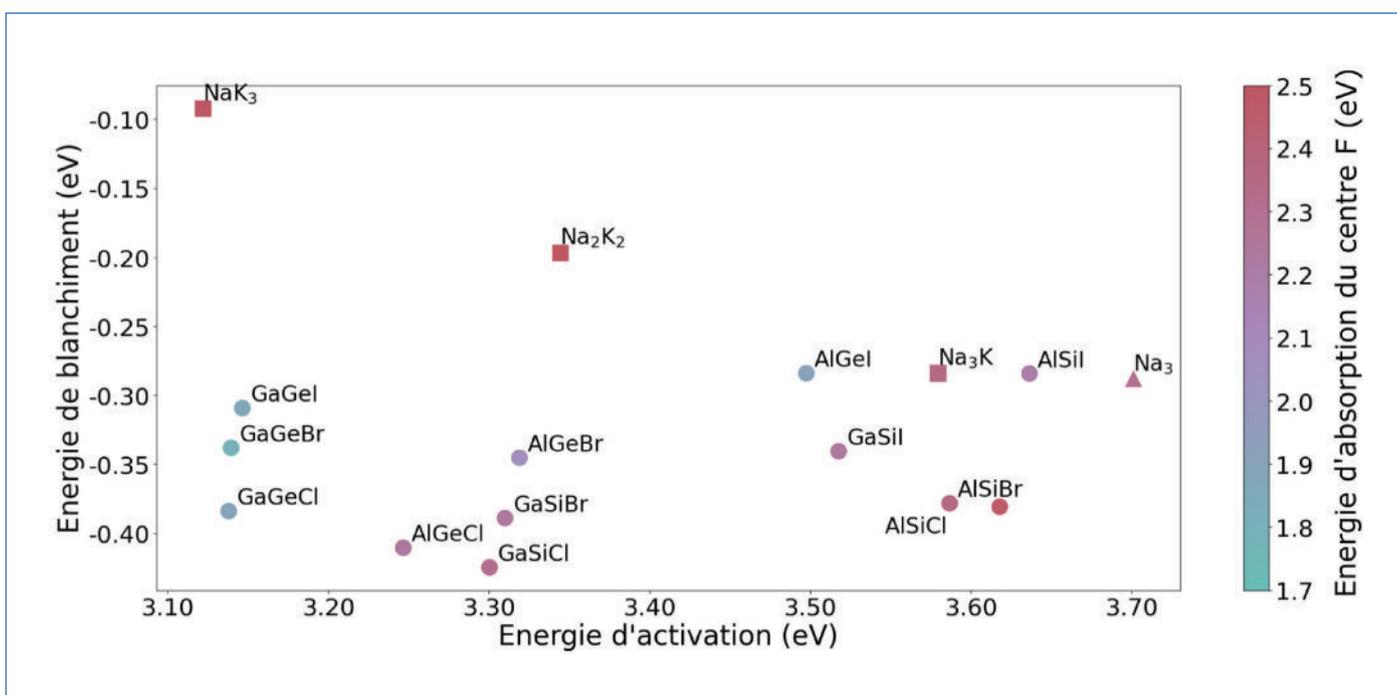


Figure 10 - Énergies d'activation, de blanchiment et d'absorption (couleur du marqueur) de différentes sodalite. $Na_{4-x}K_x$ correspond au remplacement d'un nombre x d'atome de sodium par un atome de potassium dans le tétraèdre entourant le centre F. Les points ABX (A=Al/Ga, B=Si/Ge, X=Cl/Br/I) correspondent à des sodalites artificielles pour lesquelles la composition a été modifiée par rapport à la sodalite naturelle : AlSiCl (pour $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$). L'activateur est S_2^{2-} pour toutes les structures représentées sur cette figure.

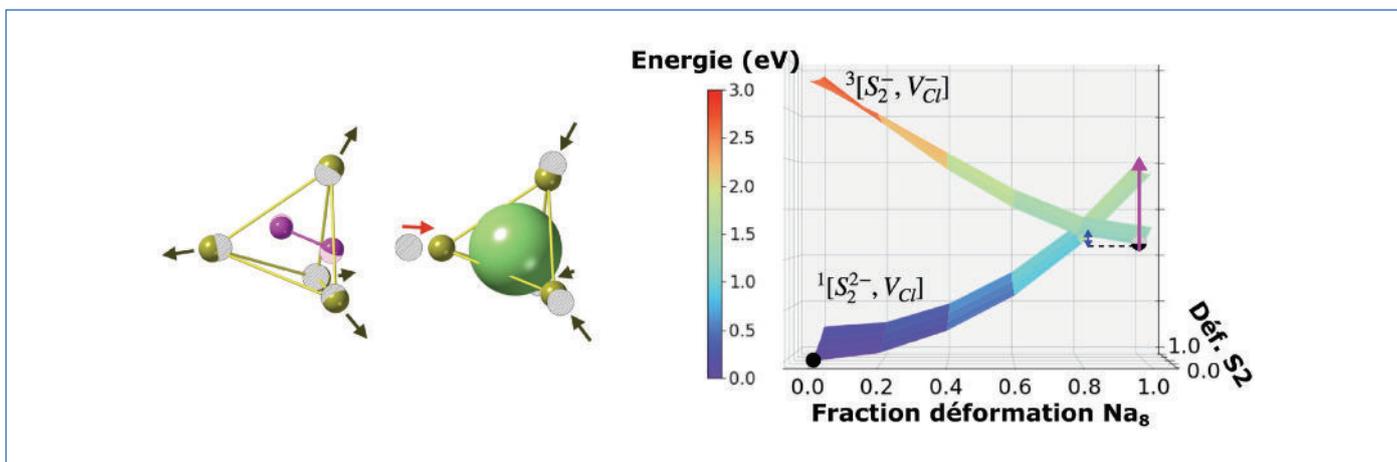


Figure 11 - À gauche : déformation des deux tétraèdres de sodium entourant les défauts, depuis la géométrie de la forme blanche (atomes hachurés) à celle de la forme colorée. Les flèches indiquent la direction de la déformation. Les atomes de sodium sont représentés en jaune, ceux de soufre en rose et l'électron piégé en vert. À droite : surface d'énergie potentielle des deux états $^1[S_2^{2-}, V_{Cl}]$ et $^3[S_2^-, V_{Cl}]$, relatives à l'énergie de $^1[S_2^{2-}, V_{Cl}]$ à la géométrie de la forme blanche (0 % de déformation). La flèche bleue représente l'énergie thermique à apporter pour le blanchiment, la violette, l'énergie optique. Calculs Δ SCF DFT/PBE0 réalisés avec CRYSTAL17.

Quelles applications ?

Il est important de noter que l'ensemble du projet de recherche dont il est question ici a été réalisé en étroite collaboration avec l'équipe du Dr. Mika Lastusaari, qui a travaillé sur la synthèse et l'analyse chimique de ces matériaux. La complémentarité des différents outils expérimentaux et théoriques utilisés au cours de cette recherche a permis de converger vers des conclusions qu'il aurait été compliqué d'obtenir sans mise en commun des différentes compétences. Par ailleurs les applications proposées pour ces matériaux par le groupe finlandais sont particulièrement intéressantes.

En effet, en parallèle de ces études relativement fondamentales sur le mécanisme du photochromisme, des applications ont émergé pour l'utilisation de ces matériaux, telles que le dosage de rayonnements X ou l'imagerie au travers de dispositifs peu coûteux, non toxiques et réutilisables [10, 11]. La sodalite est en effet un bon matériau pour le dosage de certaines longueurs d'ondes notamment dans les UV (relatif au processus dit d'activation), mais aussi dans le visible. La sodalite absorbe en effet dans le vert après activation, lui donnant cette couleur violet clair. Il a été montré que l'on peut modifier la composition ou la structure du matériau pour jouer notamment sur cette longueur d'onde d'absorption dans le visible. Cependant, on ne parvenait qu'à décaler cette longueur d'onde vers le rouge (voir *figure 8* et *figure 10*). Récemment, l'équipe finlandaise avec laquelle nous collaborons a pu synthétiser un matériau absorbant dans le bleu (*i.e.* devenant jaune), et l'on a pu rationaliser cette observation à l'échelle atomique grâce au protocole de simulation [12]. Cela ouvre de nouvelles perspectives en termes d'application pour ces matériaux particulièrement polyvalents, par exemple le dosage de la lumière bleue émise par nos écrans.

Au-delà de leurs propriétés photochromiques, ces aluminosilicates présentent également une luminescence persistante qui peut être utilisée par exemple dans les panneaux de sortie de secours auto-éclairés. Expérimentalement on observe que cette propriété est en réalité en compétition avec le photochromisme. Grâce à la collaboration avec l'équipe expérimentale en Finlande et au protocole de simulation, nous avons

pu expliquer ce phénomène et proposer un nouveau matériau présentant à la fois une luminescence persistante et un photochromisme fort [13].

[1] V pour « vacancy », lacune en anglais.

[2] L'UV-vis est une spectro électronique ; les photons absorbés sont dus à des transitions d'électrons entre niveaux orbitaux séparés énergétiquement d'une quantité correspondant au domaine du visible.

[3] Bien qu'il ait été démontrée l'existence d'une unique fonctionnelle universelle dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (théorèmes de Hohenberg et Kohn), sa formulation mathématique est malheureusement inconnue. Il existe donc aujourd'hui de nombreuses fonctionnelles développées, répondant à des exigences différentes pour des objectifs différents.

[4] N. Tamai, H. Miyasaka, Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems, *Chemical Reviews*, **2000**, 100(5), 1875-1890.

[5] W. Hodgson, J. Brinen, E. Williams, Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47(10), 3719-3723.

[6] R. Dovesi *et al.*, CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids, *Quant. Chem.*, **2014**, 114, 1287-1317.

[7] P. Colinet, Modelling the photochromism of sodalite types minerals, *Tenebrescent minerals by in silico modelling*, thèse de doctorat de l'Université de Lyon, **2022**.

[8] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, **2016**. <https://gaussian.com/>

[9] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152(22).

[10] P. Colinet, A. Gheeraert, A. Curutchet, T. Le Bahers, On the Spectroscopic Modeling of Localized Defects in Sodalites by TD-DFT, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(16), 8949-8957.

[11] P. Colinet, T. Le Bahers, Engineering aluminosilicate's photochromism by quantum chemistry, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 11, p. 730-741.

[12] P. Colinet *et al.*, The structural origin of the efficient photochromism in natural minerals, *PNAS*, **2022**, 119(23), e2202487119.

[13] S. Vuori *et al.*, Detection of X-Ray Doses with Color-Changing Hackmanites: Mechanism and Application, *Advanced Optical Materials*, **2021**, 9(20), 2100762.

[14] S. Vuori *et al.*, Reusable radiochromic hackmanite with gamma exposure memory, *Mater. Horizons*, **2022**, 9, 2773-2784.

[15] H. Byron, T. Kreivilä, P. Colinet, T. Le Bahers, M. Lastusaari, New shades of photochromism – yellow sodalites for the detection of blue light, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, 11, 3360-3374.

[16] C. Agamah *et al.*, Hackmanite – The Natural Glow-in-the-Dark Material, *Chem. Mater.*, **2020**, 32(20), 8895-8905, 2020.

Pauline COLINET*,

ENSL, CNRS, UCBL, Laboratoire de Chimie, UMR 5182, Lyon.
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr (Allemagne).

* colinet@kofo.mpg.de