

Sujet de Thèse 2018

Sujet

Matériaux à propriétés ciblées par minéralo-mimétisme : Photochromisme de la sodalite et la scapolite.

Mots clés

Photochromisme, sodalite, minéralo-mimétisme, propriétés optiques, cristallographie avancée (diffraction des rayons X et électronique), microscopies MEB et MET, calculs DFT.

Encadrants de thèse

Co-directrice : Maria Teresa Caldes - 02 40 37 63 26 – maite.caldes@cnrs-imn.fr

Directeur : Emmanuel Fritsch - 02 40 37 64 09 – emmanuel.fritsch@cnrs-imn.fr

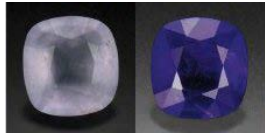
Description

La nature recèle de nombreux matériaux photochromes avec des changements de couleur spectaculaires, de surcroît réversibles en l'espace de quelques secondes sous la simple action d'un flash de lumière visible. Ces matériaux font l'objet de collections très prisées en minéralogie et joaillerie [1]. Deux groupes sont tout particulièrement intéressantes : la sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) variété hackmanite et la scapolite « ténébrescente » ($(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{CO}_3,\text{SO}_4)$). La première passe d'incolore à un pourpre vif, la seconde d'incolore à bleu. En fait, toutes deux ont la propension à présenter des défauts intrinsèques ou à être le réceptacle d'impuretés souvent non ou mal caractérisées qui leurs confèrent des propriétés optiques remarquables. Ces matériaux, dits « écologiques », sont potentiellement intéressants pour la cosmétologie ou le marquage par exemple. A ce jour aucun composé photochrome commercialisé ne peut prétendre copier une structure naturelle, ni être un équivalent d'un produit naturel, un argument fort de marketing, concernant la durabilité du matériau cible. La réversibilité spectaculaire des composés naturels suggère également des applications transversales en stockage optique par exemple.

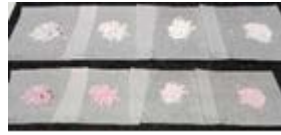
Nous proposons donc d'étudier les causes détaillées du photochromisme dans les matériaux de type sodalite et scapolite, aluminosilicates de compositions proches mais avec de multiples variantes possibles, et déjà synthétisés au laboratoire pour certains lors de stages. Si la présence de soufre (sous forme d'un polyanion) est nécessaire pour la sodalite [2], la nature exacte du centre coloré est inconnue pour les deux matériaux. Le processus induisant une réversibilité, et la cinétique de ce retour à l'incolore (variables dans la nature) n'ont jamais été étudiés. Pour trier les hypothèses et vérifier la stabilité et les propriétés électroniques des centres responsables, nous envisageons la synthèse de matériaux en laboratoire et leur caractérisation structurale et optique pour mieux cerner le lien structure-propriétés. En parallèle, nous utiliserons la modélisation pour tenter de comprendre, interpréter et rationaliser les mécanismes d'absorption, de relaxation de l'état excité vers l'état fondamental, et les phénomènes de luminescence associés. Tout comme le bio-mimétisme qui désigne un processus d'innovation visant à reproduire des formes, des matériaux ou des fonctions du vivant, notre démarche relève du minéralo-mimétisme, à savoir la synthèse en laboratoire de nouveaux matériaux avec des

propriétés physiques (ici, propriétés photochromes) identiques ou supérieures à celles des matériaux du monde minéral pris pour modèle.

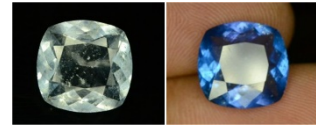
La démarche inclura donc l'étude d'échantillons naturels et la synthèse d'échantillons des deux matériaux susmentionnés et leurs variantes. Elle sera accompagnée d'une étude optique détaillée, avec des déterminations structurales fines et une analyse des éléments en traces qui, en première hypothèse, jouent un rôle prépondérant dans l'origine des propriétés.



Hackmanite naturelle
avant et après UV



Hackmanites synthétiques en
poudre réalisées à Nantes
(haut : avant ; bas : après UV).



Scapolite ténébrescente
naturelle avant et après UV

Profil

Le (la) candidat(e) devra avoir une formation solide en science des matériaux, particulièrement un goût ou une motivation pour l'étude des propriétés optiques. De bonnes notions de chimie seront appréciées. Il (elle) devra faire preuve de précision et de soin dans la réalisation et l'interprétation des expériences. Des facilités pour l'expression orale et écrite ainsi qu'un bon relationnel seront des atouts.

Financement

Contrat doctoral de l'Université de Nantes.

Références

- [1] Kondo D. and Beaton D. (2009) Hackmanite/Sodalite from Myanmar and Afghanistan. *Gems & Gemology*, 45-1, 38-43.
- [2] Curutchet A. and Le Bahers T. (2017) Modeling the Photochromism of S-Doped Sodalites Using DFT, TDDFT, and SAC-CI Methods. *Inorganic Chemistry*, 56, 414-423.