

缅甸抹谷紫方钠石光致变色效应脱色效率研究

汤峻^{1,2}, 陈洋铃², 郭颖¹, 贺晴², 覃侨红²

(1. 中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083; 2. 亚洲宝石学院(中国), 广东 深圳 518000)

摘要: 光致变色效应是紫方钠石最显著且极具价值的光学特征。本文通过 EDXRF、FTIR、UV-VIS-NIR、D65 标准光源、照度计以及色度学方法,对缅甸抹谷紫方钠石光致变色效应脱色效率进行了定量研究。紫方钠石的主量元素为 Na、Al、Si 和 O,此外含有少量 Cl 和 S,微量元素可含 Ca、K 和 Fe,UV-VIS-NIR 光谱存在 472、540 和 667 nm 的 3 个吸收峰,其中以 540 nm 吸收强度最大,脱色过程中,其光谱吸收峰峰位不变,但强度随时间逐渐减小,540 nm 吸收峰面积在 0~80 s 与时间呈线性负相关($R^2=0.99$);脱色过程中,当照度从 5 000 lx 升高至 30 000 lx 时,紫方钠石脱色效率明显升高,明度 L^* 升高,彩度 C^* 降低,色品 a^* 降低且色品 b^* 升高,色调由紫色向粉色调轻微变化,是电荷转移导致 F 中心被破坏的直接结果。

关键词: 紫方钠石; 光致变色; 色度学; 脱色效率

中图分类号: P578.94; O432.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0518-07

Study of decoloration efficiency of photochromism in hackmanite from Mogok, Myanmar (Burma)

TANG Jun^{1,2}, CHEN Yang-ling², GUO Ying¹, HE Qing² and QIN Qiao-hong²

(1. School of Gemmology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Asian Institute of Gemological Sciences (China), Shenzhen 518000, China)

Abstract: Photochromism is the most significant and valuable optical characteristic in hackmanite. EDXRF, FTIR, UV-VIS-NIR, D65 standard light source, illuminator and colorimetry method were applied in this paper to study the decoloration efficiency of photochromism in hackmanite from Mogok, Myanmar (Burma). The results indicated that the major elements of hackmanite are Na, Al, Si, O, Cl and S, its trace elements should include Ca, K and Fe. There are three absorption peaks of 472, 540 and 667 nm in UV-VIS-NIR spectrum, with 540 nm having the strongest absorption peak. The peaks stay stable but their intensity decrease with time during decoloration. The absorption peak area of 540 nm is significantly negative correlated with time during 0~80 s ($R^2=0.99$). The decoloration efficiency grows significantly when the luminance increases from 5 000 lx to 30 000lx. During decoloration, the lightness of hackmanite color increases, while its chroma decreases. The color parameter a^* decreases and b^* increase. Its hue turns from purple to pink slightly. All the color effect of photochromism in hackmanite is a direct result of charge transfer leading to the destruction of the F center in hackmanite.

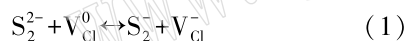
Key words: hackmanite; photochromism; colorimetry; decoloration efficiency

收稿日期: 2024-01-25; 接受日期: 2024-03-13; 编辑: 郝艳丽

作者简介: 汤峻(1995-), 男, 博士生, 宝石学专业, E-mail: joseph@aigschina.cn; 通讯作者: 郭颖(1973-), 男, 博士, 教授, 长期从事宝石矿物学研究, E-mail: guoying@cugb.edu.cn。

光致变色效应是指在外界光源激发下一种物质或一个体系发生可逆明显变色的现象。光致变色效应虽然在宝石学领域很少提及,但在日常生活和其他专业领域中具有广泛的应用和巨大的开发前景,例如光敏玻璃、可擦除光学数据储存以及光学开关元件等(Irie, 1989, 2000; Tian and Zhang, 2016)。

常见具有光致变色效应的宝石有紫方钠石、钠柱石、硅铍铝钠石、锂辉石、透辉石和锆石等(Feodor and Emmanuel, 2021)。紫方钠石是一种钠铝硅酸盐矿物,化学式为 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{S})_2$, 其中 AlO_4 和 SiO_4 占据四面体位置(图1), 内部含有大量由 Cl 产生的空位, 常被 S^{2-} 所占据, 从而产生光致变色效应(Warner and Hutzen, 2012; Song *et al.*, 2023)。紫方钠石的光致变色效应在 1834 年被 Robert Allan 首次提到(Allen, 1834), 紫方钠石在长波或短波紫外光照射下在数秒时间内可以产生浓郁的紫色, 当被强烈日光照射时则快速褪色至无色。多年以来众多学者针对其颜色成因已完成了大量研究, 目前普遍认为紫方钠石的光致变色效应是由 S_2^{2-} 和 Cl 空位之间的电荷转移导致的(Anton and Tangui, 2017; Song *et al.*, 2023), 即 F 中心, 其反应过程如下列反应式:



但是,作为一种动态的光学效应,尚未有学者从色度学角度针对紫方钠石的光致变色效应进行研究,尤其没有定量表征其颜色变化的过程。而宝石色度学作为一门新兴的交叉学科,在相关研究中已经得到广泛应用,例如紫水晶加热过程中颜色的定

量表征(Cheng and Guo, 2020)等。本文基于 CIE1976 $L^*a^*b^*$ 均匀色空间,通过设置脱色实验装置研究紫方钠石光致变色效应的脱色效率,从动态的角度定量分析了其颜色变化,这将有助于完善对紫方钠石光致变色效应的认识,解决紫方钠石在工业生产中的光污染问题,对于紫方钠石在光敏材料方面的应用以及未来合成紫方钠石的制备等领域具有重要的指示作用。

2 实验样品和方法

2.1 实验样品

本文使用产自缅甸抹谷的 4 颗(H-1~H-4)粉色、黄色、蓝色、紫色(脱色后的体色)结晶度较好的抛光素面紫方钠石(图2)作为研究对象,所有样品都具有明显的光致变色效应。



图2 本研究所用样品(脱色前后对比)

Fig. 2 The samples in this research (comparison before and after discoloration)

2.2 实验方法

化学成分测试采用 Thermo Fisher Quant'X 能量色散 X 射线荧光光谱仪测试(EDXRF),测试氛围真空,准直器直径 5 mm, High Zb 电压 50 kV, Mid Zb 电压 20 kV, Low Za 电压 4 kV, High Za 电压 40 kV, Mid Za 电压 16 kV, Low Zc 电压 12 kV, Mid Zc 电压 28 kV。

红外光谱(FTIR)采用 Thermo Fisher IS50 傅里叶红外光谱仪测试,扫描 256 次,波数范围 $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,测定方式为反射。

紫外-可见光-近红外吸收光谱(UV-VIS-NIR)采用岛津 UV-3600 分光光谱仪测试,室温条件下采集光谱范围为 $300 \sim 800 \text{ nm}$,分辨率为 0.5 nm ,光谱扫描速度为 400 nm/min ,测定方式为透射。

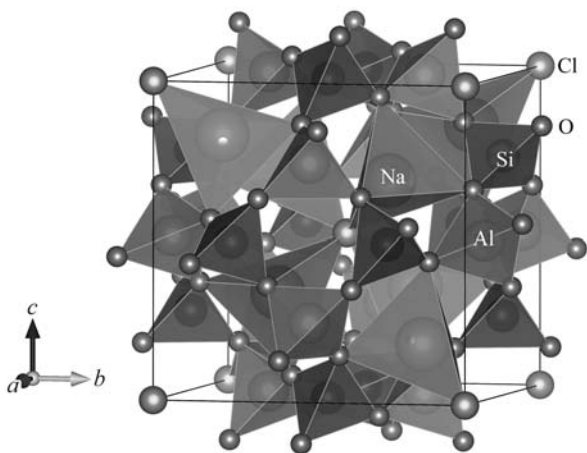


图1 紫方钠石晶体结构

Fig. 1 The crystal structure of hackmanite

照度测定使用 KONICA MINOLTA CL-200 色彩照度计,校准模式 NORM(标准),使用余弦修正,测试参数单位为 lx。

脱色实验装置如图 3,在标准光源箱中,使用 Mako G-507C 工业相机(Allied Vision Technologies, Stadtroda, Germany)采集样品颜色数据,使用 D65 标准光源(Philips Master TL-D 90 De Luxe 18 W/965, Holland, 色温 6504K)照明,以孟赛尔 N9.5 中性色板为背景,通过可调节旋钮调节光源高度,以此调整照度,光源与样品之间用透明隔热板隔绝热量,使用照度计标定照度 5 000、10 000、20 000 和 30 000 lx,使用短波紫外光复原紫方钠石的颜色之后在 4 种照度下照射并定时采集颜色数据。

颜色定量分析选用目前世界上使用最广泛的 CIE1976 $L^*a^*b^*$ 均匀色空间,该体系由平面色品 a^* 、 b^* 轴和 L^* 纵轴组成, a^* 轴的正负端分别代表红色和绿色, b^* 轴的正负端分别代表黄色和蓝色, L^* 轴代表明度,其中由色品 a^* 和 b^* 可计算得到彩度 C_{ab}^* 和色调 h_{ab}° :

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (2)$$

$$h_{ab}^\circ = \arctan(b^*/a^*) \quad (3)$$

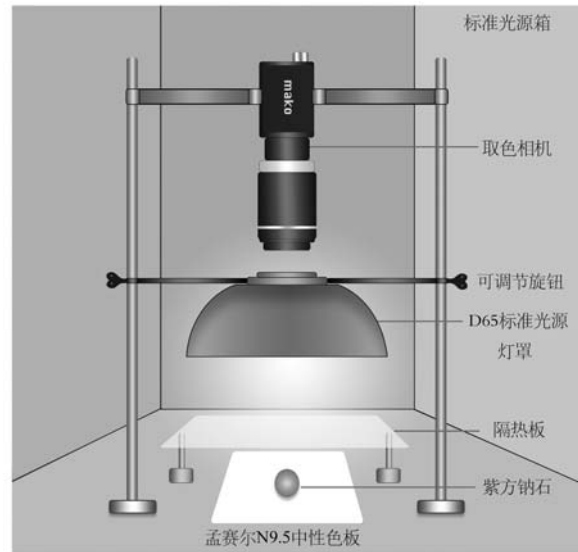


图 3 脱色实验装置

Fig. 3 Experimental device of discoloration test

3 结果与讨论

脱色实验和相关测试进行之前,首先对紫方钠石进行显微观察。可见所测样品内部较为干净,可见电气石包裹体(图 4a)、棉絮状包裹体(图 4b)

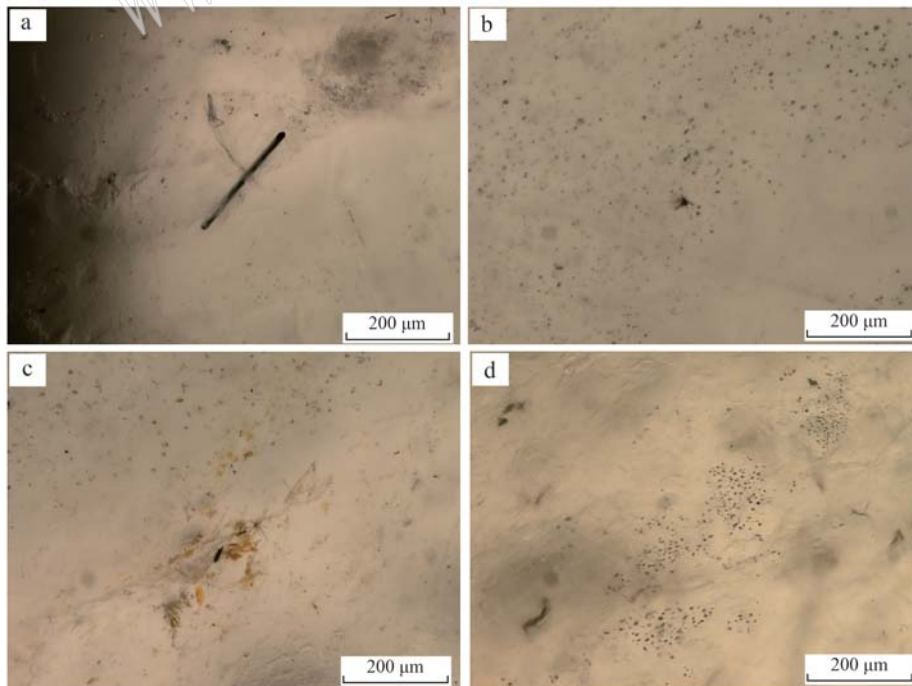


图 4 紫方钠石内部天然电气石包裹体(a)、棉絮状包裹体(b)、铁质浸染(c)和气液两相包裹体(d)

Fig. 4 Natural tourmaline inclusion (a), floculence inclusions (b), iron impregnation (c) and gas-liquid two-phase inclusions (d) in hackmanite

和气液两相包裹体(图4d),在近表面裂隙中可见少量铁质浸染(图4c)。

根据 EDXRF 化学成分测试可知,本研究所用紫方钠石样品的主量元素为 Na、Al、Si 和 O, Na_2O 、 SiO_2 和 Al_2O_3 的平均含量分别为 37.43%、28.44% 和 28.08%,此外含有少量 Cl 和 S,微量元素可含 Ca、K 和 Fe, Cl 和 SO_3 的平均含量分别为 4.33% 和 0.59%,而 CaO、 K_2O 和 Fe_2O_3 的平均含量为 0.81%、0.21% 和 0.01%(表1)。根据前人研究可知,紫方钠石的光致变色效应与化学成分的含量以及结构无关,主要由 F 中心导致(Warner and Hutzen, 2012)。

表1 紫方钠石 EDXRF 化学成分数据 $w_B/\%$

Table 1 EDXRF chemical composition of hackmanite

样品编号	H-1	H-2	H-3	H-4
Na_2O	38.09	36.21	38.74	36.67
SiO_2	28.65	29.20	27.44	28.47
Al_2O_3	27.35	29.35	27.53	28.07
Cl	4.50	3.68	4.61	4.53
SO_3	0.53	0.52	0.66	0.66
CaO	0.49	0.70	0.77	1.28
K_2O	0.16	0.26	0.20	0.20
Fe_2O_3	0.02	0.01	0.01	0.01
Total	99.79	99.92	99.96	99.90

红外反射光谱分析结果(图5)显示,紫方钠石存在典型的 1000、737、710、665.5、472.5 和 437.8 cm^{-1} 反射峰。通过对比前人研究成果(Taylor *et al.*, 1971; Hu *et al.*, 2016; Chukanov *et al.*, 2022a, 2022b)可知, 1000 cm^{-1} 由 Si—O—Si 的不对称伸缩振动导致,不同样品的轻微峰位差异可能是 Al 在晶格中部分取代 Si 的结果;而 737、710、665.5 cm^{-1} 与 Si—O—Si 的对称伸缩振动有关,Al 的出现同样会产生同等影响,其中 665.5 cm^{-1} 由 Al—O 伸缩振动导致,472.5 cm^{-1} 和 437.8 cm^{-1} 由 T—O—T (T = Si/Al) 的弯曲振动导致(Henderson and Taylor, 1977, 1979; Ariai and Smith, 1981; Liu and Thomas, 1988; Armstrong and Weller, 2006; Mofrad *et al.*, 2020; Borhade *et al.*, 2020; Chukanov *et al.*, 2022a, 2022b; Bolotina *et al.*, 2023)。

利用强光(照度为 10 000 lx)照射引起紫方钠石脱色,定时采集其脱色过程 UV-VIS-NIR 光谱,可见其 UV-VIS-NIR 光谱存在 472、540 和 667 nm 的 3 个吸收峰,其中以 540 nm 吸收强度最大(图6a)。一般认为紫方钠石的 540 nm 吸收峰与 F 中心有关(Hassib *et al.*, 1977; Pizani *et al.*, 1985; Warner, 2011; Kaiheriman *et al.*, 2014; Radomska *et al.*, 2021; Byron

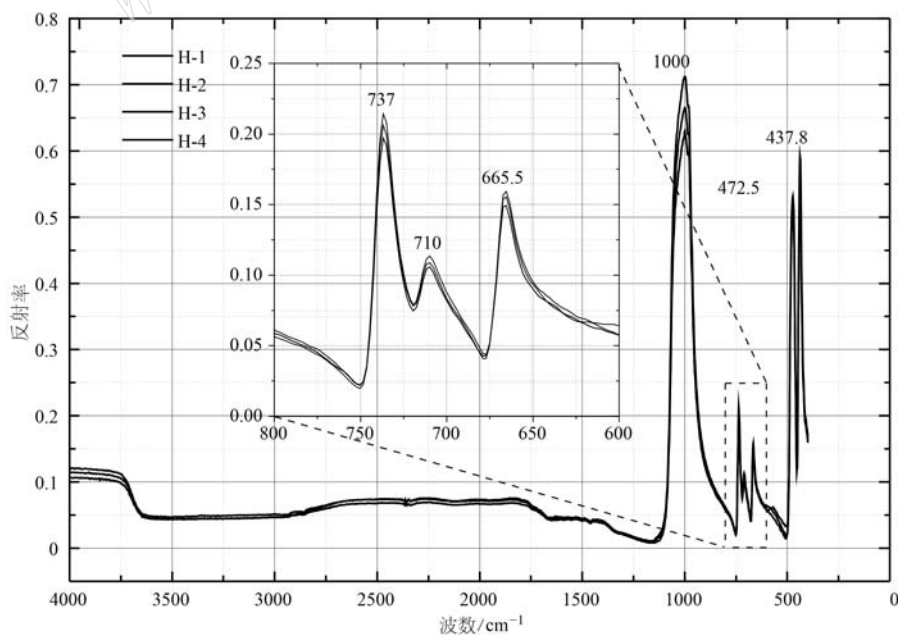


图5 紫方钠石红外反射光谱

Fig. 5 FTIR reflectance spectrum of hackmanite

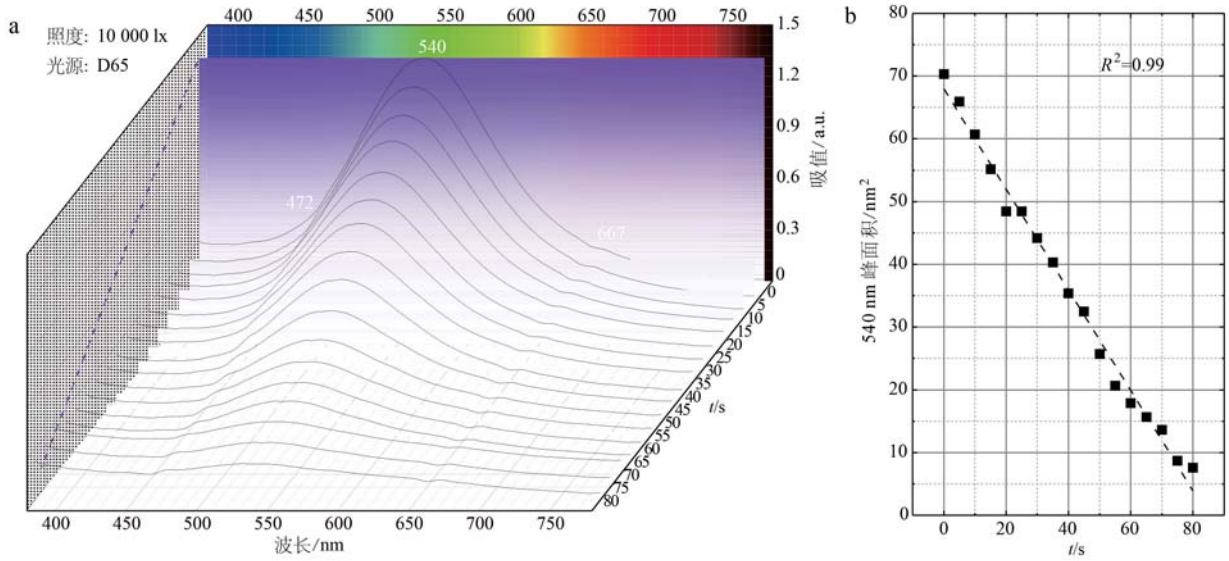


图 6 紫方钠石脱色过程的 UV-VIS-NIR 光谱和 540 nm 峰面积与时间的关系图(b)

Fig. 6 UV-VIS-NIR spectra of hackmanite during discoloration(a) and the relationship between time and peak square of 540 nm (b)

et al., 2023), 该中心是由紫方钠石中的 S 离子占据 Cl 离子空位产生的。

在紫方钠石脱色过程中, 其 UV-VIS-NIR 光谱吸收峰峰位不变, 但强度随时间逐渐减小, 这与肉眼实际观察效果相符。通过计算 540 nm 吸收峰面积与时间的关系可知(图 6b), 该吸收峰面积在 0~80 s

与时间呈线性负相关, 线性相关性拟合 R^2 可达 0.99。而在超过 80 s 的照射后, 在不提高照度水平的情况下, 紫方钠石呈现出较慢的脱色表现, 可以维持相同体色保持较长时间。

通过对紫方钠石脱色过程颜色的测量对其脱色表征(图 7), 发现在脱色过程中, 当照度从 5 000 lx 升

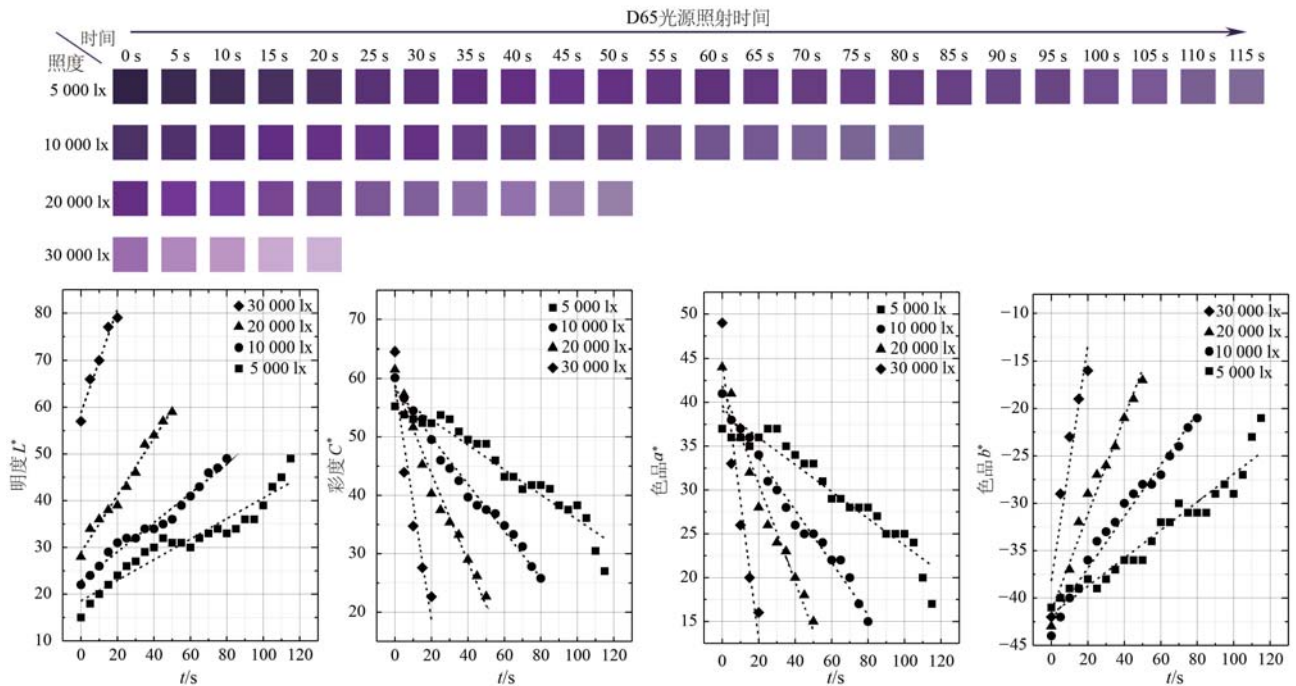


图 7 紫方钠石不同照度下脱色表现

Fig. 7 The discoloration performance of hackmanite under different luminance

高至 30 000 lx 时,紫方钠石脱色效率明显升高,紫方钠石的颜色主要在明度和彩度发生变化,其中明度 L^* 升高,彩度 C^* 降低,色品 a^* 降低且色品 b^* 升高,色调由紫色向粉色调轻微变化。

在 5 000 lx 光照下,紫方钠石脱色过程可以持续较长时间可达 115 s,脱色速度较慢,明度由 15.28 升高到 49.15,彩度由 55.23 降低至 27.02;在 10 000 lx 光照下,紫方钠石脱色过程可以持续 80 s,明度由 22.12 升高到 49.33,彩度由 60.14 降低至 25.81;在 20 000 lx 光照下,紫方钠石脱色过程持续 50 s,明度由 28.43 升高到 59.15,彩度由 61.52 降低至 22.67;在 30 000 lx 光照下,紫方钠石脱色过程可以仅持续 20 s,脱色速度快,明度由 57.12 升高到 79.08,彩度由 64.54 降低至 16.10。

对于紫方钠石而言,其主要致色因子为 F 中心,尽管任何光致变色效应都具有临界条件,需要打破潜在能量壁垒 ΔE 激发效应的发生,但无法激发效应产生的情况仅限于能量较低的特定长波辐射(Badour *et al.*, 2021),因此本文所使用的标准日光光源的能量极容易激发紫方钠石光致变色效应的产生。在强光照射过程中由于电荷转移导致 F 中心被破坏,进而导致 540 nm 吸收峰强度降低,从而引起紫方钠石的明度升高、彩度降低,由于本文所用照明光源为标准 D65 光源,其相对光谱能量主要分布于蓝绿区,辐射强度相较于其他光源例如 A 光源、CWF 光源等更强,因此在 D65 光源下,紫方钠石的脱色效率更高,脱色现象更明显。虽然 D65 光源含有紫外光成分,在一定程度上会对紫方钠石脱色现象产生反作用,但相较于其高强度的照度,该反作用较弱,在脱色过程中没有明显表现。

4 结论

紫方钠石的 UV-VIS-NIR 光谱以 540 nm 吸收强度最大,在光致变色效应脱色过程中其光谱吸收峰峰位不变,但强度随时间逐渐减小,540 nm 吸收峰面积在 0~80 s 与时间呈线性负相关($R^2=0.99$);当照度升高时,紫方钠石脱色效率明显升高,脱色过程明度 L^* 升高,彩度 C^* 降低,色品 a^* 降低且色品 b^* 升高,色调由紫色向粉色调轻微变化,是电荷转移导致 F 中心被破坏的直接结果。

致谢 感谢中国地质大学(北京)珠宝学院和

AIGS 亚洲宝石学院(中国)为本文研究提供相关仪器设备和实验条件。

References

- Allen R. 1834. A Manual of Mineralogy, Comprehending the Most Recent Discoveries in the Mineral Kingdom [M]. Edinburgh: Adam and Charles Black, 351.
- Antton C and Tangui L B. 2017. Modeling the photochromism of S-doped sodalites using DFT, TD-DFT, and SAC-CI methods[J]. Inorganic Chemistry, 56(1): 414~423.
- Ariai J and Smith S R P. 1981. The Raman spectra and analysis of phonon modes in sodalite[J]. J. Phys. C Solid State Phys., 14: 1 193.
- Armstrong J A and Weller M T. 2006. Structural observation of photochromism[J]. Chem. Commun., 10: 1 094~1 096.
- Badour Y, Jubera V, Andron I, *et al.* 2021. Photochromism in inorganic crystallised compounds[J]. Optical Materials X, 12: 100110.
- Bolotina N B, Sapozhnikov A N, Chukanov N V, *et al.* 2023. Structure modulations and symmetry of lazurite-related sodalite-group minerals [J]. Crystals, 13: 768.
- Borhade A V, Dholi A G and Kshirsagar T A. 2020. Synthesis and characterization of a new aluminogermanate thiocyanate aluminogermanate sodalite $\text{Na}_8[\text{AlGeO}_4]_6(\text{SCN})_2$ [J]. Russ. J. Phys. Chem. A, 94: 370~375.
- Byron H, Kreivilä T, Colinet P, *et al.* 2023. New shades of photochromism-Yellow sodalites for the detection of blue light[J]. J. Mater. Chem. C, 11: 3 360~3 374.
- Cheng R P and Guo Y. 2020. Study on the effect of heat treatment on amethyst color and the cause of coloration[J]. Scientific Reports, 10(1): 14927.
- Chukanov N V, Aksenov S M and Pekov I V. 2022a. Infrared spectroscopy as a tool for the analysis of framework topology and extra framework components in microporous cancrinite- and sodalite-related aluminosilicates[J]. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 287: 121993.
- Chukanov N V, Shchipalkina N V, Shendrik R Y, *et al.* 2022b. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspatoids with microporous structures[J]. Minerals, 12: 1 456.
- Feodor B and Emmanuel F. 2021. Photochromism and photochromic gems: A review and some new data (Part 1) [J]. The Journal of Gemmology, 37(8): 780~800.
- Hassib A, Beckman O and Annersten H. 1977. Photochromic properties

- of natural sodalite[J]. *J. Physics. D Appl. Phys.*, 10; 771~777.
- Henderson C M B and Taylor D. 1977. Infrared spectra of anhydrous members of the sodalite family[J]. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, 33; 283~290.
- Henderson C M B and Taylor D. 1979. Infrared spectra of aluminogermanate- and aluminate-sodalites and a re-examination of the relationship between T—O bond length, T—O—T angle and the position of the main i. r. absorption band for compounds with framework structures[J]. *Spectrochim. Acta A*, 35; 929~935.
- Hu X, Peng T, Sun H, *et al.* 2016. Effects of Cs doping on structural and UV-photochromic properties of sodalite[J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 3; 111~119.
- Irie M. 1989. Advance in photochromic materials for optical data storage media[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(S3): 215~219.
- Irie M. 2000. Photochromism; Memories and switches-Introduction[J]. *Chemical Reviews*, 100(5): 1 683~1 684.
- Kaiheriman M, Maimaitinaiser A, Rehiman A, *et al.* 2014. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite[J]. *Phys. Chem. Miner.*, 41; 227~235.
- Liu X and Thomas J K. 1988. New absorption band in the mid-infrared spectra of Cd²⁺-exchanged zeolites[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 144; 286~291.
- Mofrad A M, Schellenberg P S, Peixoto C, *et al.* 2020. Calculated infrared and Raman signatures of Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and K⁺ sodalites[J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 296; 109983.
- Pizani P S, Terrile M C, Farach H A, *et al.* 1985. Color centers in sodalite[J]. *Am. Mineral.*, 70; 1 186~1 192.
- Radomskaya T A, Kaneva E V, Shendrik R Y, *et al.* 2021. Sulfur-bearing sodalite, hackmanite, in alkaline pegmatites of the Inagli Massif (Aldan Shield): Crystal chemistry, photochromism, and luminescence[J]. *Geol. Ore Depos.*, 63; 696~704.
- Song C C, Guo Q F, Liu Y R, *et al.* 2023. Photochromism, UV-VIS, vibrational and fluorescence spectroscopy of differently colored hackmanite[J]. *Crystals*, 13 (11): 1 607.
- Taylor M J, Marshall D J and Evans H W. 1971. Infra-red spectra of photochromic sodalites[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 32; 2 021~2 026.
- Tian H and Zhang J. 2016. Photochromic materials; Preparation, Properties and Applications[M]. Wiley: Weinheim, Germany, 440.
- Warner T E. 2011. Artificial hackmanite Na₈[Al₆Si₆O₂₄]C_{11.8}S_{0.1} by a structure-conversion Method with annealing under a reducing atmosphere[J]. *Synth. Prop. Mineral. Important Inorg. Mater.*, 240~253.
- Warner T E and Hutzen A J. 2012. The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial ‘hackmanite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]C_{11.8}S_{0.1}; ‘sulfosodalite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]S; and natural tugtupite, Na₈[Be₂Al₂Si₈O₂₄](Cl, S)²⁻[J]. *Phys. Chem. Miner.*, 39; 163~168.