

La secrète fluorescence bleue des diamants : un atout ?

« Les diamants sont éternels » mais n'échappent pas à la crise liée à la pandémie de la Covid-19, comme en témoigne la chute de leur vente au cours du premier semestre 2020. Notamment, le groupe minier russe Alrosa, premier producteur mondial de diamants en volume, indique une baisse de 47 % pendant cette période. Comment relancer les ventes ? En promouvant les diamants fluorescents, annonce le géant russe. La mode fluo s'immiscerait-elle aussi dans le monde des diamantaires ? Il n'est bien sûr pas question de couleurs flashy comme celles que l'on rencontre dans les objets fluos de la vie quotidienne [1]. Alors comment la fluorescence modifie-t-elle l'aspect d'un diamant ? Et quelle est l'origine de cette fluorescence ? Est-il justifié de la présenter comme un argument positif de vente, alors que nombre d'experts l'ont considérée et la considèrent encore souvent comme dévalorisante ?

En fait, la fluorescence des diamants est connue depuis longtemps et n'est pas un phénomène rare : 25 à 35 % des diamants présentent une fluorescence souvent bleue, et parfois verte, jaune ou orange, qui s'observe facilement sous une lampe UV ou une torche UV à LED (figure 1). Mais bien malin celui qui la décèle sous un éclairage de lumière blanche : c'est là le cœur du débat sur l'effet de la fluorescence sur l'apparence visuelle des diamants.

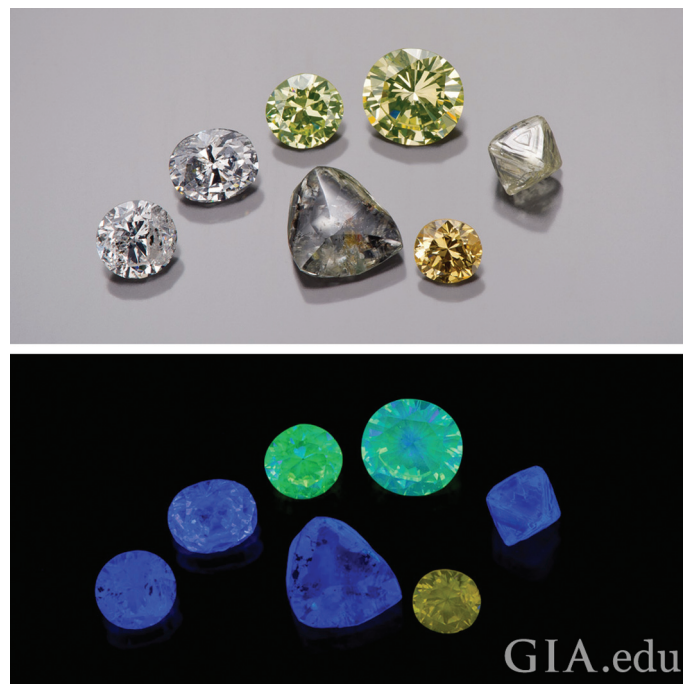


Figure 1 - Quelques diamants photographiés en lumière blanche (en haut) et sous une lampe UV (en bas) qui révèle une fluorescence bleue (le plus souvent), verte, jaune... Photos reproduites avec la permission du GIA, © Kevin Schumacher/GIA.

L'origine de la couleur des diamants

Avant de préciser l'origine de la fluorescence des diamants, quelques précisions sur leur couleur s'imposent car couleur et fluorescence ont souvent la même origine. Rappelons tout d'abord qu'un diamant parfait est incolore ; s'il est parfois coloré, sa couleur est alors due à des défauts du cristal⁽¹⁾. Le défaut le plus courant est l'intrusion d'atomes d'azote qui se substituent facilement à ceux de carbone car les rayons des atomes de ces deux éléments sont voisins. Une telle substitution est à l'origine d'une teinte jaune plus ou moins pâle selon la teneur en azote. Le GIA (Gemological Institute of America), qui fait autorité en matière de classement des diamants,

a établi une échelle de A à Z, allant d'un diamant parfaitement incolore à un diamant d'une teinte jaune prononcée [2] (figure 2).

Les diamants classés de D à J (incolores ou quasiment incolores) sont les plus acceptables en joaillerie. Ce n'est qu'à partir du classement K qu'une teinte jaune est décelable à l'œil nu.

Les autres couleurs des diamants (qualifiées de « fancy »), moins fréquentes, ne font pas partie de ce classement. En particulier, la couleur bleue, qui provient de la présence d'atomes de bore, est plus rare que le jaune du fait que le bore est peu présent aux profondeurs où ces diamants peuvent se

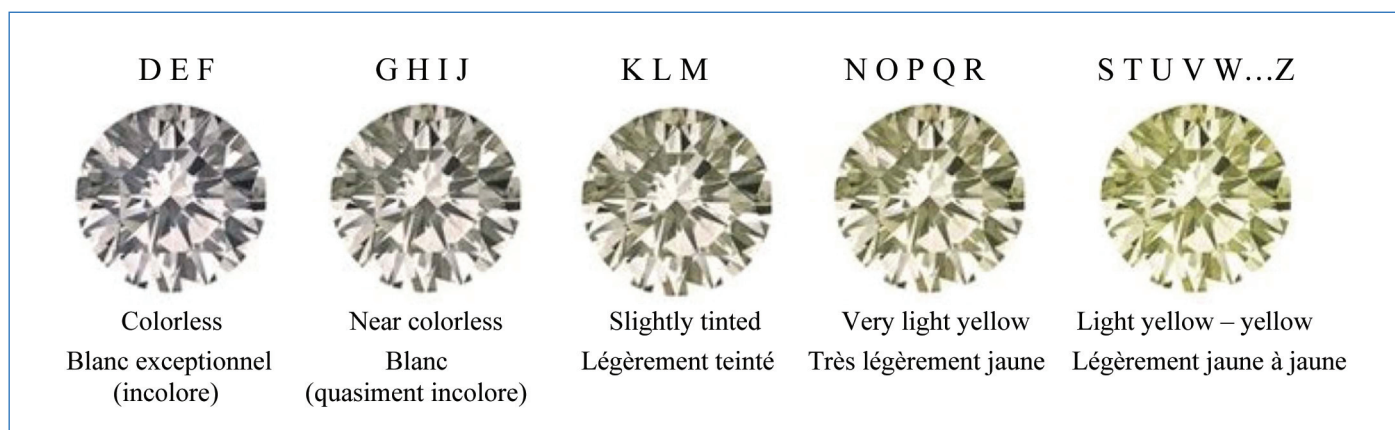


Figure 2 - Classement de la couleur des diamants selon le GIA.

Tableau I - Classement des divers types de diamants (pour plus de détails, voir [3]).

Type	Définition	Abondance
I Présence d'atomes d'azote	Ia : impuretés sous forme d'agrégats d'atomes d'azote • IaA : agrégats A (paires d'atomes d'azote) • IaB : agrégats B (4 atomes d'azote entourant une lacune)	98 %
	Ib : impuretés sous forme d'atomes d'azote isolés	Rare (environ 1 %)
II Absence d'atomes d'azote	Ila : sans azote ni bore	Très rare (environ 0,8 %)
	Ilb : impuretés sous forme d'atomes de bore	Extrêmement rare (environ 0,2 %)

former, d'où le prix élevé des diamants bleus⁽²⁾. La présence ou non d'azote ou de bore donne lieu à un classement des diamants en types Ia, Ib, Ila, Ilb (tableau I).

Les couleurs des diamants ne sont pas seulement dues à la présence d'atomes étrangers. Des défauts du réseau cristallin sont également responsables de colorations. Toutefois, ils ne seront pas décrits ici car ils ne sont quasiment jamais à l'origine d'une luminescence.

Pourquoi certains diamants sont-ils photoluminescents, c'est-à-dire fluorescents et parfois phosphorescents ?

D'une façon générale, la luminescence cristalline résulte de l'existence de *centres luminogènes* impliquant (comme la couleur) la présence d'impuretés. Lorsque la luminescence résulte de l'absorption de lumière ou de rayonnement ultraviolet, elle est dénommée photoluminescence ; on en distingue deux formes : la fluorescence et la phosphorescence [1]. La distinction entre ces deux types d'émission est subtile⁽³⁾, et il ne suffit pas de préciser que la fluorescence cesse lorsqu'on interrompt l'illumination alors que la phosphorescence perdure un certain temps après cette interruption. Néanmoins, dans un souci de simplification, on se contentera ici de ce critère.

Tableau II - Divers défauts à base d'azote sont à l'origine de la fluorescence des diamants (pour plus de détails, voir [4]).

Nature du défaut	Nom	Fluorescence
Trois atomes d'azote entourant une lacune (3N+V)	N3	Bleue
Quatre atomes d'azote entourant deux lacunes (4N+2V)	H4	Verte
Deux atomes d'azote séparés par une lacune (N-V-N)	H3	Jaune-vert
Atomes d'azote associé à une lacune	NV	Orange
Cluster d'atomes d'azote de forme lenticulaire	Plaquette	Jaune
Paires d'atomes d'azote	Agrégat A	Inhibiteur de la fluorescence
Quatre atomes d'azote entourant une lacune	Agrégat B	Pas de fluorescence

Dans le cas des diamants, ce sont le plus souvent des atomes d'azote qui sont responsables de leur fluorescence, dont la couleur (bleue, jaune, orange ou verte) dépend du nombre d'atomes d'azote que le centre luminogène comporte et de l'association éventuelle de ces derniers à une ou deux lacunes (absence d'atome de carbone) (tableau II).

Le cas le plus fréquent est la fluorescence bleue dont l'intensité est variable selon les diamants (figure 3). Elle est due aux centres dénommés N3 impliquant trois atomes d'azote entourant une lacune. Cette fluorescence est souvent inhibée par des paires d'atomes d'azote (agrégats A) ou par d'autres groupes inhibiteurs. La couleur jaune atteste néanmoins de la présence d'azote. Il ne faut donc pas croire que l'absence de fluorescence est un gage de pureté. En outre, il est possible que deux diamants présentent des intensités de fluorescence semblables bien que leur pureté et leur nuance de couleur soient très différentes.

Par ailleurs, divers cas de phosphorescence de diamants ont été observés [5]. En particulier, la plupart des diamants de type Ilb – c'est-à-dire contenant des atomes de bore mais pas d'azote (voir tableau I) – présentent une phosphorescence



Figure 3 - Cinq diamants photographiés en lumière blanche (en haut) et sous une lampe UV (en bas) illustrant les cinq niveaux d'intensité de fluorescence. Adaptation d'un document du GIA (<https://4cs.gia.edu/en-us/blog/fact-checking-diamond-fluorescence-myths-dispelled>).

rouge-orangé (avec une bande d'émission vers 660 nm), mais cette émission est souvent plus ou moins masquée par une luminescence bleu-vert à 500 nm. À titre d'exemple, le célèbre diamant bleu baptisé *Hope* présente une phosphorescence rouge-orangé qui perdure une dizaine de secondes [5].

L'effet de la fluorescence bleue des diamants sur leur apparence visuelle

Aux yeux des joailliers, une fluorescence bleue est souvent considérée comme un défaut qui diminue la valeur d'un diamant. Est-ce justifié du point de vue de l'apparence visuelle ? C'est pour répondre à cette question que des études ont été menées en 1997 par le GIA [6] et en 2018 par HRD Antwerp [7], leader européen de la certification des diamants. Limitons-nous aux conclusions de la seconde étude, plus récente et plus complète. Divers diamants couvrant toute la gamme de D à J (voir la signification des lettres dans la figure 2) étaient présentés à des observateurs experts ou non, sous des éclairages ayant différents contenus en UV. Les auteurs de cette étude concluent à l'absence d'impact négatif de la fluorescence bleue sur la couleur des diamants observés. Au contraire, lorsqu'ils étaient examinés à la lumière du jour (plus riche en UV qu'un éclairage intérieur), une fluorescence bleue pouvait améliorer l'aspect de leur couleur : des diamants classés E à J obtenaient un classement de D et E si leur fluorescence bleue était forte ou très forte.

Toutefois, certains experts estiment qu'une fluorescence bleue très forte affecte souvent la clarté et la brillance d'un diamant : son apparence devient laiteuse, huileuse ou trouble, et il est de ce fait moins transparent.

En tout cas, personne ne contredit le fait qu'une fluorescence bleue conjuguée à la couleur jaune pâle d'un diamant fait apparaître ce dernier plus incolore et lumineux à la lumière du jour. La raison est identique à celle de l'effet des azurants optiques fluorescents qui sont destinés à rendre le linge et le papier plus blancs : le jaune et le bleu étant des couleurs complémentaires dans la synthèse additive des couleurs, la superposition de lumières colorées jaune et bleu sur la rétine donne une sensation de blanc [1].

Finalement, que la fluorescence améliore ou non l'aspect d'un diamant, peu importe. Ce qui compte avant tout pour une pierre précieuse, qu'elle soit fluorescente ou non, c'est sa beauté aux yeux de celles ou de ceux qui l'observent. Spéculations mises à part, l'achat d'une pierre précieuse est un coup de cœur.

Un diamant doit se contempler avec le cœur, et comme disait Blaise Pascal, « *Le cœur a ses raisons que la raison ne connaît point* ».

Cet article est inspiré d'un billet du blog de l'auteur, « Questions de couleurs », qui fait partie de la communauté de blogs de science proposée par le magazine Pour la Science (www.scilogs.fr/questions-de-couleurs).

Notes et références

(1) Un diamant parfaitement pur est un cristal dans lequel chaque atome de carbone est lié à quatre autres formant un tétraèdre. La structure cristalline est du type cubique à faces centrées. Un tel cristal est incolore car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine visible. En effet, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieure à l'énergie d'un photon dans le violet. L'existence de défauts (impuretés ou défaut physique du cristal) introduit des niveaux supplémentaires, en particulier dans la bande interdite. Si ces niveaux peuvent être atteints par absorption d'un photon dans le visible, le cristal sera coloré. Voir [1].

(2) Les couleurs des diamants sont dues à des défauts qui, paradoxalement, peuvent augmenter leur valeur. Le prix d'un diamant est d'autant plus élevé que le défaut, et donc la couleur, est rare. Les diamants bleus sont ainsi plus prisés que les jaunes, plus courants. À titre d'exemple, l'exceptionnel diamant bleu de 12,03 carats baptisé *Blue Moon* a été adjugé à 48,46 millions de dollars lors d'une vente aux enchères en 2015. Record battu en 2017 par le diamant rose *Pink Star* (59,6 carats) : 71,2 millions de dollars !

(3) Une telle distinction entre fluorescence et phosphorescence prévalait au XIX^e siècle. En réalité, dans les deux cas, l'émission dure plus longtemps que l'excitation, mais le déclin de la fluorescence est en général beaucoup plus rapide (quelques milliardièmes de seconde à quelques dizaines de milliardièmes de seconde) que celui de la phosphorescence (quelques dizaines de milliardièmes de seconde à plusieurs heures). Une distinction fondée uniquement sur la durée de l'émission n'est pas valable puisqu'il existe des espèces fluorescentes dont la durée de l'émission est comparable à celle de composés de phosphorescence brève. La véritable distinction entre fluorescence et phosphorescence a été présentée pour la première fois par Francis Perrin en 1929 : dans le cas de la phosphorescence, les espèces excitées passent par un état intermédiaire avant d'émettre de la lumière. Voir [1].

[1] B. Valeur, *Lumière et luminescence. Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, 2^e éd., Belin, 2017.

[2] GIA color scale, www.gia.edu/gia-about/4cs-color

[3] C.M. Breeding, J.E. Shigley, The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology, *Gems & Gemology*, 2009, 45, p. 96-111, www.gia.edu/gems-gemology/summer-2009-type-classification-system-diamonds-breeding

[4] J.E. Shigley, C.M. Breeding, Optical defects in diamond: a quick reference chart, *Gems & Gemology*, 2013, 49, p. 107-111, www.gia.edu/gems-gemology/summer-2013-shigley-optical-defects-diamond

[5] S. Eaton-Magaña *et al.*, Using phosphorescence as a fingerprint for the Hope and other blue diamonds, *Geology*, 2008, 36, p. 83-86, www.semanticscholar.org/paper/Using-phosphorescence-as-a-fingerprint-for-the-Hope-Eaton-Magaña-Post/6bb41a63ee986bf4ec4713793e3ac73e12ea1fa9

[6] T.M. Moses *et al.*, A contribution to understanding the effect of blue fluorescence on the appearance of diamonds, *Gems and Gemology*, 1997, 33, p. 244-259, www.gia.edu/gems-gemology/winter-1997-fluorescence-diamonds-moses. Voir aussi le document publié par le GIA (Gemological Institute of America) : Is diamond fluorescence good or bad?, <https://4cs.gia.edu/en-us/blog/diamond-fluorescence-good-bad>

[7] HRD Antwerp study examines effect of fluorescence on color of a diamond, <https://southernjewelrynews.com/latest-news/other-news/hrd-antwerp-study-examines-effect-of-fluorescence-on-color-of-a-diamond>. Voir les détails dans l'article de M. Bouman *et al.*, The effect of blue fluorescence on the colour appearance of round-brilliant-cut diamonds, *Journal Gemmol.*, 2018, 36, p. 298-315, doi: 10.15506/JoG.2018.36.4.298.

Bernard VALEUR,

Professeur honoraire du Conservatoire national des arts et métiers.

*valeur.bernard@orange.fr

Retrouvez-nous en ligne !
lactualitechimique.org
Archives, actus, photothèque...