

2005

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

**Présenté
devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques**

**Par
M^{elle} Eloïse Gaillou**

**NOUVELLES ABSORPTIONS PHOTOINDUITES
DANS LE DIAMANT :**

H1b, H1c et système à 4850 cm⁻¹

**Soutenu publiquement le 10 Octobre 2005
au Département des Sciences de la Vie et de la Terre
devant la commission d'examen composée de :**

**M. E. FRITSCH
M. S. LEFRANT
M. J. GIRARDEAU
M. J-P.GAUTHIER
M. H. GARCIA-GUILLERMINET

M. F. NOTARI
M. B. LASNIER**

**Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Directeur du Laboratoire Français
de Gemmologie (LFG)
Directeur de GemTechLab
Professeur**

**Président
Vice-Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité**

SOMMAIRE

I- Introduction.....	4
II- État des connaissances	5
A- Généralités sur le diamant	5
1- Qu'est-ce que le diamant ?.....	5
1.1- <i>Propriétés du diamant</i>	5
1.2- <i>Condition de genèse</i>	5
2- Défauts et classification associée.....	6
2.1- <i>Spectrométrie vibrationnelle du diamant pur</i>	6
2.2- <i>Classification des diamants</i>	7
2.3- <i>Définitions de quelques défauts</i>	9
B- Les traitements du diamant et leur identification	12
1- Les traitements par irradiation	12
2- Les traitements par chauffage	13
2.1- <i>À basse pression</i>	13
2.2- <i>À haute pression</i>	15
C- L'absorption photoinduite	16
1- But de l'étude	16
2- Qu'est-ce que l'absorption photoinduite ?.....	16
3- Les connaissances actuelles sur le sujet.....	16
III- Matériaux et méthodes	19
A- Description des échantillons.....	19
B- Méthodes	21
1- La spectrophotométrie infrarouge.....	21
2- La spectrophotométrie UV-visible.....	21
IV- Résultats.....	23
A- Reconnaissance du type de diamant.....	23
1- Spectres d'absorption dans la zone infrarouge	23
2- Spectres d'absorption dans l'UV-visible	26
B- Spectres infrarouges avec excitation aux ultraviolets	27
C- Essais de désactivation	31
1- Dans le noir	31
2- Sous une lumière incandescente	32
3- Sous une longueur d'onde dans le bleu (458 nm).....	33
4- Sous une longueur d'onde dans le vert (514 nm)	34
D- Spectres UV-visibles avec excitation aux UV	35
V- Discussion	41
A- Traités ou pas traités ?	41
B- Définition du photochromisme des diamants de l'étude	41
C- Mécanismes physiques impliqués	43
VI- Conclusion	47
Bibliographie.....	48

REMERCIEMENTS

Ce projet a commencé lorsque Franck Notari a découvert des absorptions photoinduites sur quatre de ses diamants, grâce à son flair bien connu. Ce sont sur les conseils d'Emmanuel Fritsch que cette étude m'a été confiée. C'est pourquoi je remercie d'une part Franck Notari tout d'abord pour sa confiance, ainsi que pour le prêt des échantillons, ainsi qu'Emmanuel Fritsch pour avoir mis à ma disposition un sujet sur les diamants, ce qui manquait à ma formation. Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont formée pour les expérimentations, tout d'abord Jean-Yves Mévellec pour la spectrométrie infrarouge et Laurent Massi pour la spectrométrie UV-Visible, mais aussi Emmanuel Fritsch pour les agencements tous particuliers qui ont été nécessaires de mettre en œuvre pour ce sujet.

Mais que seraient les spectres s'il n'y avait pas à les interpréter ? Et encore une fois, c'est Emmanuel Fritsch que je tiens tout particulièrement à remercier, car il faut le dire, le diamant est un monde à lui tout seul, et quand on débute, c'est parfois bien difficile de s'y retrouver. Toujours pour l'interprétation, mais cette fois en ce qui concerne plus la physique et tout particulièrement l'absorption photoinduite, je remercie Serge Lefrant d'avoir consacré de son temps à m'aider dans la démarche à suivre pour les expériences et les interprétations.

Merci à Erwan Martin qui m'a soutenu tout du long de ce projet, et qui m'a aidée pour la mise en forme du manuscrit. Un petit mot pour ma promotion de DUG cuvée 2003-2004, tout autant hétéroclite que conviviale, grâce à laquelle cette année scolaire s'est plus qu'agréablement déroulée. Petit mot également pour les professeurs qui nous ont apporté un peu de leur savoir, avec toujours beaucoup d'enthousiasme.

Pour conclure ce chapitre, je remercie les membres du jury d'accepter de juger ce travail.

I- INTRODUCTION

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre de la préparation au Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG) de Nantes. J'ai voulu à l'occasion de cette formation compléter mes connaissances sur les gemmes en étudiant la plus prisée de toutes afin de me familiariser à tout le vocabulaire et aux nombreuses études qui y sont rattachées. J'ai en effet déjà travaillé sur les saphirs du Massif Central dans le cadre d'un DEA, et les opales lors de mon mémoire de Maîtrise et de ma thèse que je mène parallèlement à ce travail.

Étant géologue de formation, le diamant était pour moi un marqueur des grandes profondeurs terrestres, capable de révéler de précieux renseignements sur l'endroit où il s'est formé et sur ce qu'il a traversé lors de sa remontée. Cependant, j'ai appris lors de la formation du DUG que d'un point de vue gemmologique, le diamant forme une famille à lui tout seul grâce à sa grande variabilité, mais aussi grâce à sa grande valeur marchande. Voulant exercer un métier ayant un lien très étroit avec la gemmologie, il m'était donc nécessaire de bien me former sur cette gemme.

J'ai eu la chance qu'un sujet qui soit à la fois scientifique et en rapport avec diamant me soit à l'époque proposé par le Professeur Emmanuel Fritsch et par Franck Notari du laboratoire GemTechLab de Suisse. Il porte sur une propriété peu connue mais aussi peu courante des diamants, celle de montrer de nouvelles absorptions lors d'une exposition lumineuse, tout en ne modifiant pas l'aspect extérieur (en d'autres termes, sans changement de couleur) de la pierre. Quatre pierres naturelles (traitées ou non) possédant ces absorptions photoinduites ont ainsi été prêtées par Franck Notari afin d'étudier plus avant les conditions d'apparition des absorptions.

Le but de cette étude est donc de voir si les manipulations effectuées à GemTechLab étaient dans un premier temps reproductibles sur le matériel disponible à l'Institut des Matériaux de Nantes. Mais il s'agit principalement d'essayer de comprendre les absorptions photoinduites présentes dans ces quatre pierres, et de voir s'il est possible d'extrapoler à celles déjà connues dans le diamant. De plus, nous avons cherché à voir si ce phénomène avait une utilité gemmologique, comme par exemple l'identification de pierres traitées. Ce sujet a également été présenté dans le cadre de la conférence de Diamond 2005 qui s'est déroulée à Toulouse du 11 au 16 Septembre.

II- ÉTAT DES CONNAISSANCES

Dans cette partie, des généralités sur le diamant vont être présentées afin de poser des définitions qui vont être utilisées tout au long de ce travail. De plus, nous allons développer le thème de l'absorption photoinduite, ainsi que les connaissances actuelles sur le sujet.

A- Généralités sur le diamant

1- Qu'est-ce que le diamant ?

1.1- Propriétés du diamant

Lavoisier découvre en 1793 la composition du diamant : du carbone pur. Cependant, le diamant diffère des autres minéraux composés de carbone tel le graphite ou la lonsdaléite par l'arrangement de ses atomes, sa structure cristalline, et la façon dont ses atomes de carbones sont connectés entre eux. Tout ceci confère au diamant sa très grande dureté (matériau le plus dur connu), sa forte conductivité thermique, sa conductivité électrique nulle (ou négligeable), ainsi que son clivage selon le plan (111).

Ainsi le diamant n'est pas seulement utilisé en bijouterie, mais également pour ses propriétés de conductivité en microélectronique, pour ses propriétés abrasives et pour sa grande dureté en général.

1.2- Condition de genèse

Le diamant représente la forme du carbone à haute pression et haute température (HP-HT). Sa formation se fait donc dans les grandes profondeurs de la Terre.

La Terre se décompose en trois principales grandes couches qui sont : une enveloppe externe qui est de la croûte océanique ou continentale, une enveloppe interne de forte amplitude appelée manteau, et un cœur appelé noyau. Le centre de la Terre se trouve à quelques 6371 km de profondeur.

Les conditions de formation du diamant sont réunies pour une profondeur d'environ 150 à 2900 km d'après les analyses des inclusions, soit de la base de la croûte jusqu'à la base du manteau inférieur (Sautter & Gillet, 1994). Cette profondeur est totalement inaccessible à l'homme qui n'est capable de forer que jusqu'à 14 km de profondeur dans la Terre au maximum.

De telles profondeurs correspondent le plus souvent à des valeurs mantelliques, mais parfois, la croûte continentale est très épaisse et peut atteindre 150 à 200 km, et les diamants peuvent alors se former en ce lieu. De telles épaisseurs ne sont pas communes pour de la croûte continentale, ce n'est le cas que des plus anciens continents (d'âges supérieurs à 2,5 milliards d'années), ce sont les cratons archéens.

Le diamant est donc un minéral du manteau ou de base de croûte. Mais pourquoi peut-on alors les trouver en surface ? Il a fallu pour cela un concours de circonstances pour que ce soit possible : un volcanisme actif a dû se mettre en place à l'aplomb des endroits où se sont formés les diamants. La lave en remontant vers la surface a l'occasion d'échantillonner toutes les roches qu'elle traverse, et donc de remonter des morceaux d'encaissants mantellique ou crustal

comportant éventuellement du diamant. Mais cela ne suffit pas, car si le volcanisme avait été de type ordinaire, les diamants auraient eu le temps de se transformer dans la forme de basse pression et basse température du carbone (donc de faible profondeur terrestre) : le graphite. Il existe un volcanisme très chaud et capable de remonter de la lave très rapidement, assez pour que les diamants n'aient pas eu le temps de se dissoudre (complètement) ou de se transformer : c'est le volcanisme de type kimberlitique, du nom de Kimberley, célèbre gisement de diamants d'Afrique du Sud, où la roche volcanique porteuse de diamant a été pour la première fois identifiée.

Le diamant remonte souvent avec lui des indices de son milieu de formation par des inclusions. Les inclusions des minéraux composant le manteau se retrouvent donc au sein des diamants : ce sont avant tout des inclusions d'olivine, de chromite, de pyroxène ou encore de grenat riche en magnésium. Ces minéraux sont typiques de la roche qui constitue principalement le manteau, et qui est dénommée péridotite. Cependant, il existe une autre roche composant le manteau, qui est très largement moins abondante que les péridotites et dénommée éclogite. Du fait de sa faible présence, on ne retrouve que très peu de d'inclusions typiques des éclogites dans les diamants (c'est-à-dire grenat orangé riche en calcium, pyroxène bleuté riche en sodium).

Le diamant est donc un minéral des grandes profondeurs terrestres. Il ne vaut d'être arrivé jusque dans nos mains que grâce à un volcanisme particulier, qui a su traverser des endroits fertiles (Sautter *et al.*, 2002).

2- Défauts et classification associée

La nomenclature attribuée au diamant est fondée sur une de ses caractéristiques optiques : Robertson *et al.* (1934) ont différencié les diamants de type I qui ne sont pas transparents au rayonnement UV, du type II qui l'est jusqu'à environ 230 nm (Fritsch *et al.*, 1991). Cette classification rend également compte de la présence d'impureté en azote dans le diamant (Kaiser & Bond, 1959) : le type I contient une quantité significative d'azote tandis que le type II ne comporte pas d'azote ou en quantité si faible (< 2 ppm) que les spectromètres d'absorption ne détectent pas sa présence (Woods, 1992). C'est donc grâce à la spectrométrie vibrationnelle que les diamants sont définis et classés.

2.1- Spectrométrie vibrationnelle du diamant pur

Le spectre Raman du diamant :

Pour le diamant pur, sans défaut, avec un réseau non perturbé, le spectre Raman du diamant ne présente qu'une seule raie fine à 1332 cm^{-1} avec une largeur totale à mi-hauteur de $1,5\text{ cm}^{-1}$: c'est la raie Raman du premier ordre du diamant. Elle correspond à un mode de vibration de symétrie T_{2g} de C (Knight & White, 1989).

Le spectre infrarouge (IR) du diamant :

Le spectre infrarouge du diamant est subdivisé suivant le nombre de phonons qui interviennent lors des transitions vibrationnelles. En fait, il existe les zones à un, deux et trois

phonons pour le diamant pur, les probabilités de transition étant apparemment trop faibles pour donner lieu à une absorption mesurable au-delà de trois phonons (cf figure 1).

La zone à un phonon s'étend de 400 à 1500 cm^{-1} . Toujours pour un diamant pur, cette zone est « interdite » en infrarouge pour des raisons de symétrie, alors qu'elle est permise en Raman, comme il a été mentionné précédemment. Cette zone est également appelée : « région de l'azote » ou « zone des défauts ». Tous les défauts permettent d'ailleurs de faire apparaître la raie Raman du premier ordre du diamant dans le spectre infrarouge.

La zone à deux phonons est comprise entre 1500 et 2700 cm^{-1} environ. On trouve dans cette zone les bandes d'absorption intrinsèques du diamant.

La zone à trois phonons s'étend de 2700 à 3900 cm^{-1} environ.

Sur ces spectres vibrationnels du diamant pur, vont se superposer les spectres vibrationnels des impuretés. La zone à un phonon, qui est normalement interdite, peut être activée par des défauts qui vont briser sa symétrie.

Ce sont les absorptions dans l'infrarouge des diamants qui vont définir les classes auxquelles ils vont appartenir.

2.2- Classification des diamants

Nous avons précédemment défini deux types de diamants : les diamants de type I contenant de l'azote, des diamants II dépourvus d'azote. A l'intérieur même de ces deux grands types, des sous types ont été définis, grâce à la spectrométrie d'absorption :

Les diamants de type II :

- **le type IIa** : c'est le diamant « pur », sans défaut, qui est un isolant électrique. Dépourvu d'azote et de toute autre impureté, les spectres dans le visible ainsi qu'en infrarouge dans la « zone des défauts » ne présentent aucune absorption (figure 1) ; les diamants de ce groupe sont donc incolores intrinsèquement. Comme nous l'avons précédemment dit, ce type est très transparent aux UV, jusqu'à 230 nm.

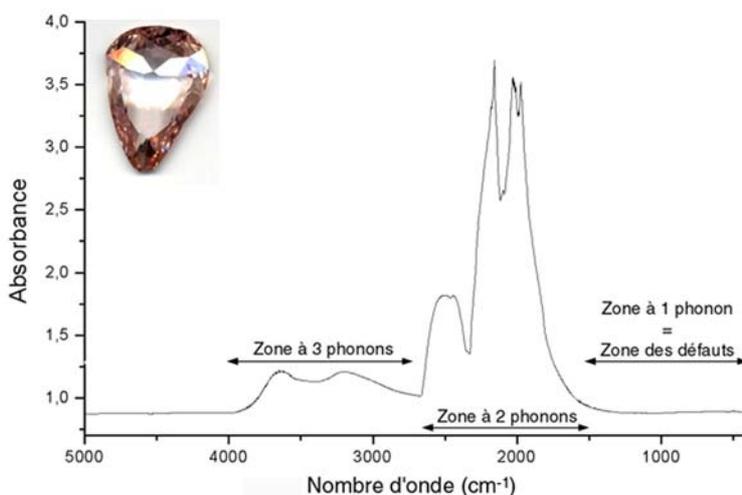


Figure 1 : Spectre infrarouge du Grand Condé. Diamant de type IIa, soit diamant le plus pur. Photographie : Benjamin Rondeau. Obtention du spectre infrarouge : Thomas Hainschwang.

- **le type IIb** : il contient du bore en substitution du carbone, d'où les propriétés de conduction électrique de ce type de diamant (car la teneur en bore est supérieure à la teneur en

azote). La teneur en bore est de l'ordre de 1 à 5 ppm dans les diamants naturels, ce qui provoque une couleur bleue pour les pierres de dimensions courantes.

Les diamants de type II sont rares dans la nature. Seulement 1 à 2 % des diamants naturels ne montrent aucune trace de défauts liés à l'azote visible en absorption (Zaitsev, 2001 et références à l'intérieur).

Les diamants de type I :

Au sein du diamant, l'azote qui est présent dans ce type de diamants peut se trouver agencé de plusieurs façons. Selon cet arrangement, deux types sont définis :

- **le type Ib** : l'azote est assimilé, lors de la croissance du diamant, sous la forme d'atomes d'azote isolés (centre C) substitués aux atomes de carbone. De tels atomes d'azote sont actifs en résonance paramagnétique électronique, et donnent lieu à une absorption caractéristique dans la zone à un phonon. Ces diamants sont très rares, environ 0,1 % d'après Woods (1992).

- **le type Ia** : les atomes d'azote peuvent migrer et former des agrégats. L'énergie d'activation nécessaire est procurée par une haute température sous une haute pression stable (Clark *et al.*, 1992). Le sous-type Ia représente les diamants qui possèdent de l'azote sous forme d'agrégats, et non sous forme d'atomes d'azote substitutionnels isolés.

La première sorte d'agrégat à se former est une paire d'atomes d'azote adjacents substitutionnels (Davies, 1976). Ce type d'agrégat est dénommé agrégat A. On appelle les diamants comportant ce type d'agrégat, diamants **IaA** (figure 2).

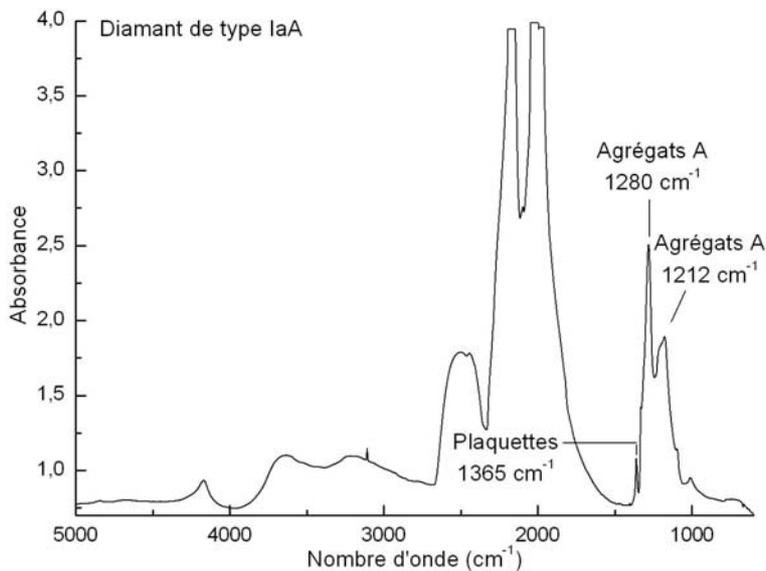


Figure 2 : Spectre infrarouge d'un diamant brun de type IaA (référence dia512). Les agrégats A se manifestent par la présence des pics à 1280 et 1212 cm⁻¹. Ce diamant comporte également des plaquettes (pic à 1365 cm⁻¹). Spectre obtenu par Laurent Massi.

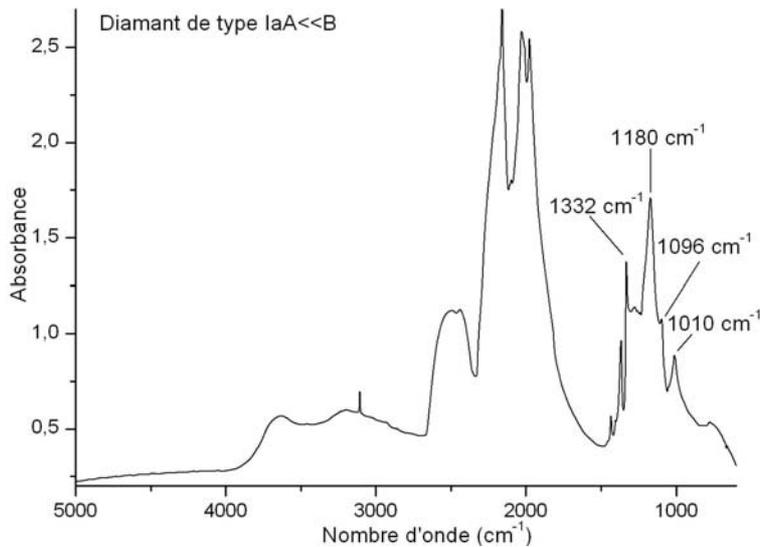


Figure 3 : Spectre infrarouge d'un diamant brun rosé de type IaA<<B, 0,31 ct. La présence d'agrégat B est marquée par les pics à 1332, 1180, 1096, 1010 cm^{-1} . Spectre obtenu par Laurent Massi.

Des températures plus élevées provoquent la formation des agrégats B, qui sont des agrégats de quatre atomes d'azote substitutionnels dans un site tétraédrique autour d'une lacune de carbone (Clark *et al.* 1992). Les diamants présentant ce type d'agrégats sont dénommés diamants **IaB** (figure 3). Une toute petite quantité des diamants de type Ia sont des diamants IaB purs (Field, 1992).

Durant les processus d'agrégation, des défauts planaires apparaissent sur les plans {001} (Clark *et al.*, 1992). Ils sont dus à une association d'azote et de carbone, lorsque le diamant est riche en azote. Ces défauts sont appelés « plaquettes ». Cette structure a été vue pour la première fois en microscopie électronique à transmission par Evans & Phaal (1962). La présence de ces plaquettes est attestée en infrarouge par un pic aux environs de 1365 cm^{-1} , tout d'abord vu par Sutherland et collaborateurs en 1954, puis attribué par Sobolev et collaborateurs en 1968. Les diamants contenant ces plaquettes d'azote à une teneur supérieure à 10^{15} cm^{-3} sont dénommés diamants IaB' (Zaitsev, 2001, et références à l'intérieur).

Les diamants peuvent à la fois présenter des agrégats d'azote de forme A et B. Dans ce cas, on les nomme diamants IaAB, avec les symboles « < » ou « > » pour représenter lequel des deux agrégats est en plus importante quantité.

La teneur en azote des diamants de type Ia est généralement comprise entre 200 et 2500 ppm, cependant elle peut parfois atteindre 4000 ppm (Zaitsev, 2001, et références à l'intérieur).

2.3- Définitions de quelques défauts

Les défauts sont principalement liés à la substitution d'atomes d'azote, et à des lacunes en atomes de carbone. Cependant il existe d'autres impuretés telles que le nickel ou l'hydrogène (qui semblent liées à la présence d'azote, Fritsch *et al.*, 1991), cette dernière étant la seconde impureté la plus présente dans les diamants (de 0,1 à 1 %, De Weerd & Kupriyanov, 2002).

La nomenclature du diamant différencie et associe des noms à certaines formes d'impuretés qui sont ci-dessous présentés :

Agrégat A : Il représente l'association de deux atomes d'azote substitués, comme nous l'avons précédemment définie. La symétrie de l'agrégat est C_{3v} . En infrarouge dans la zone des défauts, la signature de ce type d'agrégat dans les diamants est représenté par un continuum commençant à 1332 cm^{-1} , sur lequel sont posés le pic principal à 1280 cm^{-1} et un pic annexe à 1212 cm^{-1} (Woods, 1992).

Agrégat B : Il représente l'association de quatre atomes d'azote dans un site tétraédrique autour d'une lacune de carbone. En infrarouge, la zone des défauts est représentée par un continuum débutant à 1332 cm^{-1} , sur lequel se superpose un pic fin à 1332 cm^{-1} , un pic large à 1180 cm^{-1} (accompagné d'un épaulement à 1096 cm^{-1}) et un pic à 1010 cm^{-1} (Woods, 1992).

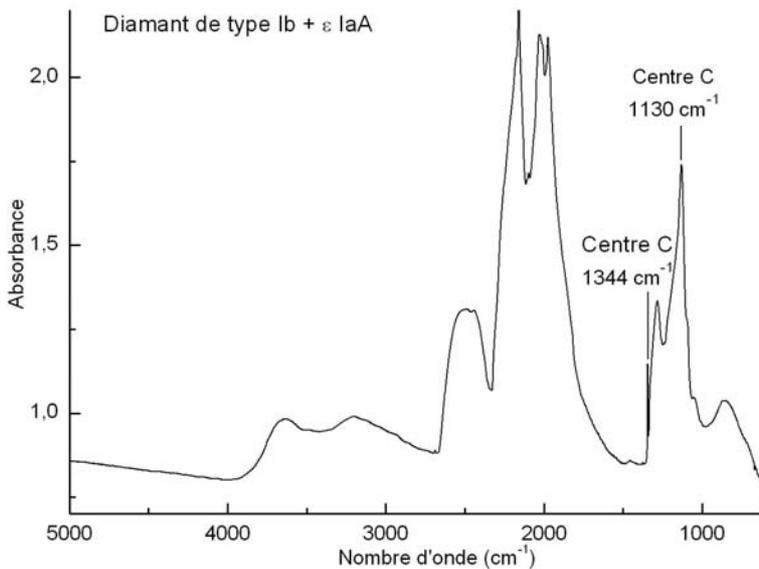


Figure 4 : Spectre infrarouge d'un diamant synthétique russe, de type Ib, montrant le centre C. On note également la présence d'un peu d'agrégats A, c'est pourquoi on nomme ce type de diamant : type Ib + ϵ IaA (ϵ pour « peu »). Spectre obtenu par Laurent Massi.

Centre N (ou C) : Dans ce défaut, un atome d'azote remplace un atome de carbone en laissant une liaison insaturée. En infrarouge (figure 4), la zone des défauts présente un pic principal à 1130 cm^{-1} , et un pic aigu à 1344 cm^{-1} qui est dû à une vibration locale et qui est proportionnel à la quantité d'azote présente (Clarks *et al.*, 1992).

Lacune (V) : Elle représente l'absence d'un atome de carbone sur un site carbone, dans le réseau, ce qui laisse quatre liaisons insaturées. Ce défaut peut être créé par irradiation naturelle ou artificielle. Il existe plusieurs états de charge possible, le plus courant étant l'état neutre qui est le GR1.

Centre N-V : Il représente l'association d'un atome d'azote (centre N) avec une lacune V, sur deux sites carbones adjacents. Il peut avoir plusieurs états de charge possibles : $N-V^{\circ}$ qui laisse trois liaisons insaturées (Bursill & Glaisher, 1985) et donne une absorption à zéro phonon à 575 nm , et $N-V^{-}$ qui ne laisse que deux liaisons insaturées et qui donne une absorption à 637 nm . Ces deux absorptions présentent une structure vibronique dans le visible, faible pour 575 nm et forte pour 637 nm donnant une couleur rose.

Centre H3 : C'est l'association d'un agrégat A et d'une lacune V. Ce centre laisse deux liaisons insaturées (Bursill & Glaisher, 1985), et provoque une absorption à zéro phonon à

503 nm possédant une structure vibronique dans le visible, donc une couleur jaune. Le centre H3 provoque l'absorption du bleu.

Centre H4 : C'est l'association d'un agrégat B et d'une lacune V (Collins, 1982). Ce centre ne présente donc pas de liaison insaturée. L'absorption à zéro phonon qui présente un pic à 496 nm possède une structure vibronique dans le visible. Comme le centre H3, H4 provoque l'absorption de la couleur bleue, et donc la transmission d'une couleur jaune.

Centre N3 : Il est formé d'un agrégat de trois atomes d'azote substitués, entourant une lacune de carbone (Bursill & Glaisher, 1985). Il provient de la transformation des agrégats A en agrégats B, et se produit s'il existe beaucoup d'agrégats B. Il présente une absorption seulement dans la zone à zéro phonon à 415 nm qui possède une structure vibronique dans le visible. N3 absorbe le violet et N2 le bleu, donnant une couleur jaune.

N3 possède plusieurs états excités dans le gap. Un d'entre eux correspond à une absorption dans le visible à 478 nm, notée N2.

Le centre N3 est présent dans la plupart des diamants de type Ia, où il se développe en parallèle des agrégats B (Woods, 1992). C'est en fait un sous produit du passage agrégat A à agrégat B (Bursill & Glaisher, 1985).

Plaquettes : Elles représentent l'association d'azote et de carbone sous forme d'un défaut plan étendu. Les diamants qui possèdent des plaquettes sont donc très riches en azote. La taille de ces plaquettes varie de quelques nanomètres à quelques micromètres.

En infrarouge, le pic corrélé à ces plaquettes se trouve à environ 1365 cm^{-1} (entre 1375 et 1358 cm^{-1}), et est dénommé B', la position variant en fonction de la dimension.

Les défauts liés à l'hydrogène : C'est la deuxième impureté la plus courante après l'azote présente dans les diamants. Cependant, l'hydrogène est exclusivement retrouvé dans les diamants de type Ia, il semble donc que cette impureté soit liée à la présence d'azote (Fritsch *et al.*, 1991).

En infrarouge, les pics dus à la présence d'hydrogène se superposent aux absorptions du diamant, ses absorptions s'étalant de la zone à un phonon à la zone à trois phonons.

Les diamants naturels montrent des pics vibrationnels très fins attribués à diverses vibrations carbone-hydrogène. Il existe en particulier deux vibrations (Davies, 1993) :

- 3107 cm^{-1} : élongation de la liaison C-H (= s).
- 1405 cm^{-1} : déformation angulaire de la liaison C-H (= b).

Ces vibrations produisent des combinaisons à :

- 2786 cm^{-1} : première harmonique de la déformation angulaire de C-H (= 2b)
- 4169 cm^{-1} : deuxième harmonique de la déformation angulaire de C-H (= 3b)
- 4496 cm^{-1} : combinaison de l'élongation et de la déformation angulaire de C-H (= b+s)
- 3237 cm^{-1} : liaison N-H.

On appelle « diamants riches en hydrogène » les diamants qui ont un pic d'absorption à 3107 cm^{-1} plus intense que la bande intrinsèque du diamant vers 2450 cm^{-1} (Fritsch *et al.*, 1991), comme celui présenté dans la figure 5.

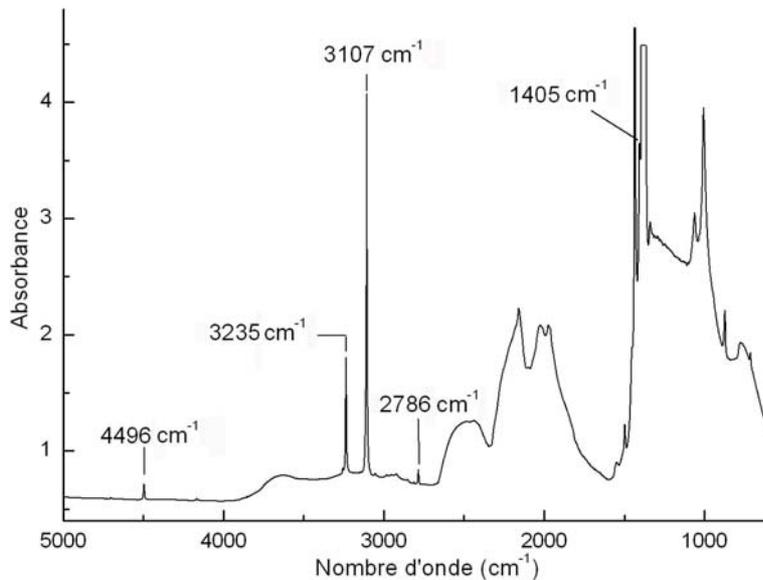


Figure 5 : Spectre infrarouge d'un diamant « riche en hydrogène ». Les principales bandes liées à l'hydrogène sont indiquées sur la figure. Spectre obtenu par Laurent Massi.

Les défauts liés au nickel : La première observation d'un centre lié au nickel dans un diamant s'est faite dans un diamant synthétique polycristallin, généré à haute température et haute pression à partir d'un solvant contenant du nickel (Loubser & Van Ryneveld, 1966). Il existe en fait de nombreux centres contenant du nickel, toujours associés à de l'azote. Ils ont été dénommés de NE1 à NE7 (voir référence dans Noble *et al.*, 1998), et sont observés en résonance paramagnétique électronique, en luminescence ou en absorption, mais toujours dans des diamants synthétiques et/ou traités.

Cependant, il existe des diamants naturels bleus riches en H, provenant de Argyle Mine (Australie), qui contiennent du nickel. Ils présentent le centre NE2 (Ni^+ entouré de 3 atomes d'azote voisins), mais également un autre centre visible seulement dans ces diamants naturels, et qui se présente sous la forme d'un Ni^- sur un site substitutionnel avec un N^+ sur un des sites des 4 voisins les plus proches.

B- Les traitements du diamant et leur identification

1- Les traitements par irradiation

Le principe d'irradiation des diamants est le suivant : un rayonnement ionisant est dirigé vers le diamant, ce qui casse des liaisons entre atomes de carbone. Un atome de carbone peut alors être éjecté de son site pour aller se déposer plus loin, au niveau d'un site interstitiel. Il laisse alors la place à une lacune, classiquement, ce sont les centres GR1 (lacune neutre). Cette lacune absorbe dans le rouge. Si le diamant était à l'origine incolore, après irradiation, il sortira bleu (ou vert avec des neutrons). Si, comme c'est le cas le plus souvent pour les diamants irradiés, le diamant est brun ou légèrement jaune, il deviendra bleu-vert à jaune-vert après traitement.

Cependant la couleur est souvent très concentrée au niveau de la culasse, à cause de l'effet paratonnerre de la pointe, si la pierre a été irradiée avec des électrons.

Pour obtenir le déplacement des atomes comme il est nécessaire dans le cas des diamants, il faut des énergies très élevées, au moins de 0,1 MeV. Ce sont les électrons qui sont les

meilleurs candidats (les neutrons donnent toujours une couleur verte, et les rayons gamma agissent trop lentement). L'irradiation se fait préférentiellement grâce à un accélérateur d'électrons (Fritsch & Shigley, 2002).

L'identification de ce traitement passe parfois par l'examen de la zonation de couleur : la pierre sera plus colorée au niveau de la culasse (ainsi que du rondiste, mais dans ce cas c'est beaucoup plus difficile à voir), dans le cas d'une irradiation avec des électrons d'énergie « faible ».

Les diamants bleus naturels sont très rares, ce sont typiquement les diamants de type IIb où le bore est l'agent chromogène. Or les diamants traités sont des diamants de type I, il est donc aisé de les différencier grâce à un spectromètre infrarouge. D'un point de vue purement spectroscopique, les diamants irradiés présentent le centre GR1 (à 741 nm) responsable de la couleur, ainsi que souvent les centres N2 (478 nm) et N3 (415 nm). Les centres H3 (503,2 nm) et H4 (496,2 nm) sont également présents.

Mais il existe également quelques très rares diamants naturels de type I qui sont de couleur bleue, et qui proviennent de Guyane anglaise (Fritsch & Shigley, 1991). Ils présentent alors quasiment les mêmes caractéristiques spectroscopiques que les diamants irradiés, avec les mêmes centres GR1, N2 et N3. Cependant, la largeur de la ligne à zéro phonon du centre GR1 est moindre dans ces diamants naturels, et les centres H3 et H4 sont dans ce cas proportionnels aux agrégats A et B respectivement.

2- Les traitements par chauffage

2.1- À basse pression

L'intérêt de chauffer les diamants est qu'on en déplace certains défauts (lacunes et interstitiels), ce qui induit également un changement de couleur. Généralement, ce traitement est consécutif à l'irradiation qui crée les lacunes, le chauffage consistant à déplacer les défauts pour les piéger dans des centres colorés plus stables.

Dès 200°C, le chauffage permet le déplacement des atomes de carbones interstitiels également créé par l'irradiation. Et dès 500°C, les lacunes se déplacent également.

Pour arriver à l'effet recherché (c'est-à-dire des centres colorés), il est nécessaire de piéger ces lacunes sur des impuretés (sinon il y a recombinaison). Comme l'azote est l'impureté la plus courante du diamant, c'est à lui que vont s'accoler les lacunes.

Suivant la forme dans laquelle se trouve l'azote en impureté, il existe plusieurs formes de piégeage :

- avec un centre C (= centre N = azote isolé). L'association de la lacune et de l'atome d'azote donne alors un centre (N-V)⁻ qui colore le diamant en rose framboise à rouge. Cependant, comme il a été précédemment dit, les diamants contenant essentiellement de l'azote isolé sont rares, et cette couleur obtenue par traitement l'est donc également.

- avec un agrégat A. L'association d'une lacune et de deux atomes d'azote donne le centre H3, qui absorbe le bleu et le violet, ce qui renforce la couleur jaune (voire orangée) du diamant traité souvent à l'origine de couleur jaune pâle.

- avec un agrégat B. La lacune associée aux quatre atomes d'azote donne le centre H4 qui renforce de la même façon que le centre H3 la couleur jaune à orangée de diamants à peine colorés.

La figure 6 illustre ce phénomène de création de lacunes grâce à l'irradiation, et de leur piégeage par les impuretés d'azote lors du chauffage.

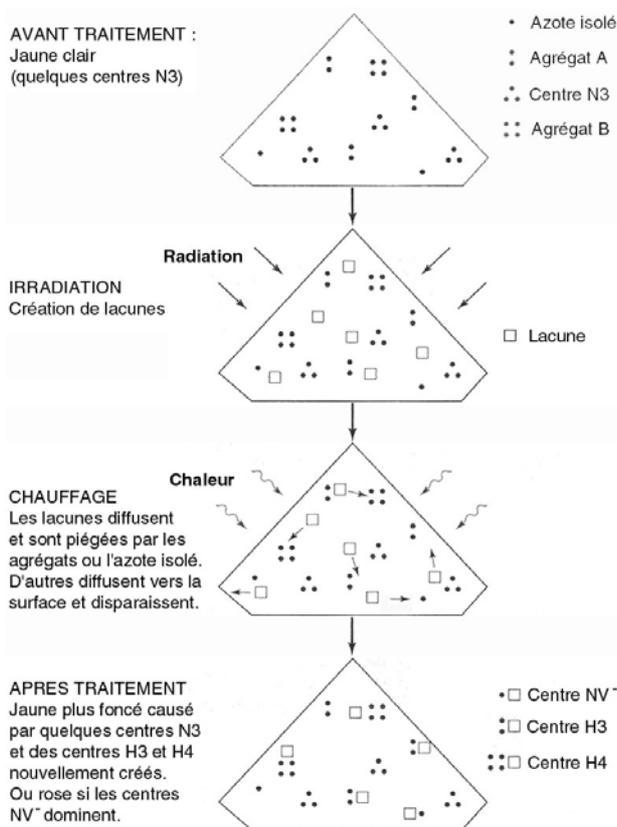


Figure 6 : Schéma du mécanisme physique permettant le changement de couleur de diamants après traitement par irradiation puis chauffage. Les lacunes formées lors de l'irradiation sont piégées par de l'azote lors du chauffage pour former des centres colorés.

Sur ce schéma, le nombre de centres colorés formés est très faible pour une question de lisibilité des schémas ; les lacunes qui migrent vers la surface sont bien plus nombreuses que celles qui sont piégées par des atomes d'azote. D'après Fritsch, 1998.

Suivant que le diamant soit de type Ia ou de type Ib, il faut utiliser deux méthodes différentes afin de reconnaître s'il a été irradié puis chauffé.

Dans le cas des diamants de type Ia, plusieurs bandes apparaissent après l'irradiation puis le chauffage. Nous avons déjà parlé du centre GR1 (à 741,2 nm) produit lors de l'irradiation ainsi que des centres H3 (503,2 nm) et H4 (496,2 nm) produits lors du chauffage. Mais ces centres peuvent exister dans les diamants naturels. Il existe également d'autres structures uniquement trouvées dans les diamants irradiés puis chauffés : c'est le cas du centre à 595 nm, lié à l'azote. Quand la température de chauffage dépasse les 700°C, le centre à 595 nm est piégé en partie ou totalement sous forme d'agrégats A ou B, formant les centres H1b (à 2024 nm soit 4940 cm⁻¹) et H1c (à 1934 nm soit 5170 cm⁻¹) respectivement (Collins *et al.*, 1986).

Les centres H1b, H1c et à 595 nm sont donc caractéristiques de ce type de traitement (Collins & Woods, 1984) ; la présence simultanée du 595 nm et des H1b/H1c dépendra uniquement de la température de chauffage ; la présence simultanée des centres H1b et H1c dépendra uniquement de la présence des agrégats A et B respectivement. Le problème est que bien souvent l'intensité de ces pics est extrêmement faible, et il faut dilater le spectre infrarouge obtenu afin de voir ces pics. De plus, bien des spectromètres infrarouges ne sont que très peu sensibles entre 4500 et 5000 cm⁻¹, il est donc parfois impossible de voir ces pics.

Dans le cas des diamants de type Ib, l'identification se fait en spectrométrie d'absorption : dans le cas des diamants traités, la couleur provient du centre (N-V)⁻ qui est présent à 637 nm.

Ce centre n'est présent que dans une catégorie de diamants roses naturels, très rares (de type IIa), dénommés Golconda (car certaines pierres proviennent de cette localité, en Inde), mais leur couleur rose est très pâle, avec une très petite ou aucune composante orangée, contrairement aux diamants traités qui possèdent souvent une forte composante pourpre (Fritsch, 1998).

Que ce soit dans le cas des diamants de type Ia ou Ib, un autre centre peut être présent après le traitement irradiation plus chauffage : le centre H1a (1450 cm^{-1}). L'intensité de ce pic est proportionnelle à la concentration d'atomes d'azotes isolés (Zaitsev, 2001). Ce centre correspond à la vibration d'un hydrogène pour deux atomes de carbone équivalents (C-N-C).

2.2- À haute pression

Ce type de traitement est apparu en 1999, il s'agit d'un traitement à haute pression et haute température (HP-HT), typiquement de 1800°C à 2200°C et environ 6 GPa. Le principe est de ramener le diamant dans son domaine de stabilité (ou près de celui-ci) par recuit, ce qui lui permet de recristalliser en éliminant certains défauts structuraux, et sans contraintes internes (contrairement à ses conditions de formation).

Ce type de traitement est utilisé pour rendre les diamants bruns (qui ont une valeur commerciale peu élevée) soit incolore soit d'une couleur vive suivant le matériau de départ.

Le mécanisme physique est le suivant : lors de la recristallisation à HP-HT, les zones brunes du diamant (sans doute dues à des domaines de carbone amorphe) recristallisent en diamant incolore. Après la recristallisation, des lacunes et des sites interstitiels sont formés. Si le diamant est de type IIa, c'est-à-dire s'il ne contient pas (ou presque) d'azote, les défauts diffusent immédiatement et disparaissent, et le diamant reste alors incolore. Si le diamant contient de l'azote (type I), les lacunes se font piéger sur les agrégats A pour donner le centre coloré H3. Comme il a été précédemment dit, ce centre absorbe le bleu et le violet et provoque donc une couleur jaune, mais il donne également une luminescence verte qui confère au diamant ainsi traité une belle couleur jaune-vert vif. Il n'existe pas de centres H4 qui sont, une fois formés, aussitôt dissociés à cause de la température qui est trop élevée (c'est le cas à partir de 800°C).

Quand les pierres sont soumises à des températures d'environ 2000°C , un nouveau centre coloré apparaît : le centre H2 (à $986,3 \text{ nm}$; même défaut que H3 mais chargé négativement) qui provient de la dissociation d'une partie des quelques agrégats A en azote isolé. Cependant, si ce centre est présent en trop grande quantité, il confère à la pierre une couleur verte assez terne (Fritsch & Shigley, 2002).

Un diamant de type Ia traité HP-HT aura un centre H3 ($503,2 \text{ nm}$) très intense, ce qui n'est pas le cas en général dans les diamants naturels. Le centre H4 sera quant à lui absent. Il est également parfois possible d'observer un graining coloré. De plus, en spectroscopie de luminescence, les centres H3 et N3 sont typiquement plus intenses que dans les diamants naturels.

Les diamants de type IIa traités HP-HT sont plus difficiles à identifier. On utilise alors la faible quantité d'azote qu'ils contiennent pour l'identification : il faut comparer les centres $(\text{N-V})^0$ et les centres $(\text{N-V})^-$. Quand les diamants sont traités, le centre $(\text{N-V})^0$ est normalement plus faible que le $(\text{N-V})^-$, et donc le pic à 637 nm est plus important que celui à 575 nm (Collins,

2003). Cependant une observation visuelle est nécessaire afin de voir d'éventuelles graphitisations des inclusions et fractures.

C- L'absorption photoinduite

1- But de l'étude

Un des nombreux problèmes gemmologiques actuels concernant le diamant est d'identifier les diamants de couleurs traités ou non traités. D'après les études préliminaires effectuées par le laboratoire GemTechLab, il semble que le phénomène d'absorption photoinduite contribue à la reconnaissance entre traités et non traités. D'un point de vue physique, les absorptions photoinduites sont peu connues dans le diamant, peut-être parce qu'il y en a peu, ou qu'on ne les cherche pas. Les éléments concernant leur apparition sont par conséquent assez mal cernés. Nous allons donc essayer de contraindre le phénomène et voir ce qui peut en être la cause.

2- Qu'est-ce que l'absorption photoinduite ?

Lors de mesures d'absorption, chaque matériau est caractérisé par un certain nombre de raies d'absorption, et par leur position (cf. la classification des diamants ci-dessus). Dans certains cas, une exposition du matériau à un rayonnement peut faire apparaître une ou plusieurs nouvelles raies d'absorption, que l'on appelle absorptions photoinduites.

Contrairement au terme de photochromisme, les absorptions photoinduites ne provoquent pas un changement de couleur de la pierre. Cependant, dans la littérature, on trouve ce terme mal employé, où photoinduction aurait dû être employé à la place de photochromisme.

3- Les connaissances actuelles sur le sujet

L'absorption photoinduite est abordée dans quelques publications sur le diamant. Certains articles parlent plus en général du phénomène de photochromisme, c'est-à-dire de variations de couleur dues à une exposition à une source de photons. Plusieurs centres photoinduits ont été notés, la lumière pouvant avoir des effets très différents suivant les centres, mais aussi suivant la longueur d'onde de la source énergétique.

Yelissev et Nadolinny (1995) décrivent, dans des diamants synthétiques recuits à une température supérieure à 1700°C et une pression de 5,5 GPa, des lignes d'absorption à 539,9 nm, 546,6 nm et 552,9 nm qui sont induites par une lumière visible ou ultraviolette. Après une telle exposition, ces pics sont rémanents et ne peuvent être annihilés que par chauffage à plus de 380°C. Ces lignes d'absorptions seraient dues à deux différents défauts azote-nickel, et l'absorption photoinduite serait le résultat de changements internes dans la configuration électronique des défauts.

Kupriyanov et collaborateurs (2000) décrivent quant à eux l'effet inverse dans des diamants synthétiques de type IIa irradiés puis chauffés. C'est-à-dire que quatre des cinq lignes d'absorption dues au traitement qu'ils décrivent disparaissent lors d'exposition à des photons entre l'UV et le proche infrarouge, et ne réapparaissent complètement qu'après un chauffage à 800 °C. C'est le cas des centres bien connus à 595 nm (lié à l'azote), ou encore du centre N-V à

637 nm. Ces auteurs émettent l'hypothèse que l'azote isolé joue un rôle dans le phénomène d'absorption photoinduite.

Dans des diamants synthétiques de type Ib irradiés (aux neutrons) puis chauffés, le centre H1f (4397 cm^{-1}) formé lors du traitement est photoinduit : il disparaît sous une exposition de photons d'énergie supérieure à 1,9 eV (soit inférieure à 653 nm). Mais dès que l'exposition est arrêtée, le H1f réapparaît lentement pour revenir à son état initial (Mita *et al.*, 1997a).

La photoinduction peut également jouer de façon complémentaire quand sont mis en jeu plusieurs centres, lors d'une même exposition à des photons. C'est le cas des centres H2 et H3 (Mita *et al.*, 1990 ; Mita *et al.*, 1993) dans des diamants synthétiques de type Ib irradiés puis chauffés : quand ces diamants sont illuminés avec de la lumière de longueur d'onde inférieure à 600 nm, l'absorption des centres H2 est réduite tandis que celle des centres H3 est rehaussée. D'où la déduction suivante : H2 et H3 sont le même centre avec des états de charge différents, et la photoionisation de H2 serait responsable de la photoinduction (Mita *et al.*, 1990). L'état normal revient après l'arrêt de l'exposition à la lumière, et est expliquée par le tunnelling d'un électron, plutôt que par la libération thermique d'un électron piégé (Mita *et al.*, 1993).

Un autre phénomène encore plus complexe est observé dans des diamants synthétiques de type IIa irradiés aux neutrons puis chauffés. Des pics apparaissent après le traitement : il s'agit d'un pic large à 2916 cm^{-1} et de quatre lignes à zéro phonon (entre 4066 et 4168 cm^{-1}). De même que pour les centres H2 et H3, le pic large et les quatre lignes à zéro phonon réagissent de façon complémentaire sous exposition aux photons. De plus, leur comportement s'intervertit au-delà d'un seuil énergétique des photons mis en jeu : quand la longueur d'onde des photons qui illuminent le diamant est supérieure à 400 nm, le pic à 2916 cm^{-1} est complètement annihilé, alors que l'intensité des quatre autres pics augmentent. Inversement, quand la longueur d'onde est inférieure à 400 nm ce pic augmente pendant que les autres diminuent. Ce phénomène est expliqué par un transfert de charge (Mita *et al.*, 1997b).

Le dernier type de photochromisme référencé est celui du centre N3 dans des diamants Ib synthétiques irradiés (aux neutrons) puis chauffés (Mita *et al.*, 1997c). Le centre N3 augmente d'intensité lorsqu'il est exposé à une source de photon de 750 nm, et reprend son état initial progressivement après arrêt de l'exposition. Ce phénomène est expliqué par un transfert d'électron entre l'état de charge négatif du centre N3 et les pièges d'électrons (Mita *et al.*, 1997c).

Pour résumer, voici les phénomènes de photochromisme connus :

1- Dans les diamants traités HP-HT :

- Absorptions photoinduites par exposition à une lumière visible ou ultraviolette, et rémanentes. Besoin d'un chauffage à au moins 380°C pour supprimer ces pics (Yelisseyev & Nadolinny, 1995).

2- Dans les diamants irradiés puis chauffés :

- Disparition de pics dans l'infrarouge, dus au traitement, par exposition des pierres aux UV. Besoin d'un chauffage à 800°C pour que ces pics réapparaissent (Kupriyanov *et al.*, 2000).

- Disparition du H1f par exposition d'une lumière inférieure à 650 nm, dans des diamants Ib synthétiques. Réapparaît lentement après la fin de l'exposition (Mita *et al.*, 1997a).
- L'intensité de H2 augmente alors que l'intensité de H3 diminue pendant l'exposition à une lumière inférieure à 600 nm, dans des diamants synthétiques de type Ib (Mita *et al.*, 1997b). L'état initial revient doucement après la fin de l'exposition.
- Un groupe de pics augmente lorsqu'un autre pic diminue quand l'exposition se fait sous une longueur d'onde supérieure à 400 nm, et inversement. De même, l'état initial est recouvert après arrêt de l'exposition (Mita *et al.*, 1997b).
- Le centre N3 augmente d'intensité lorsqu'il est exposé à une source lumineuse de 750 nm et recouvre progressivement son état initial à l'arrêt de l'exposition.

Dans chacun des cas décrits ci-dessus, les absorptions photoinduites sont créées par le traitement. Seul le cas des diamants synthétiques traités HP-HT montre des pics photoinduits qui n'étaient pas présents avant l'exposition aux photons.

III- MATÉRIAUX ET MÉTHODES

A- Description des échantillons

Seulement quatre échantillons montrant cette absorption photoinduite ont été identifiés par le laboratoire GemTechLab. L'absorption photoinduite reste donc un phénomène rare, difficile à prédire. Le tableau 1 ci-après décrit les principales caractéristiques de ces diamants, soit leur dimension, leur taille, leur poids, leur couleur, ainsi qu'une photo les illustrant.

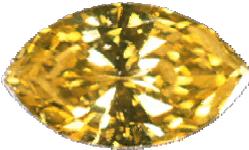
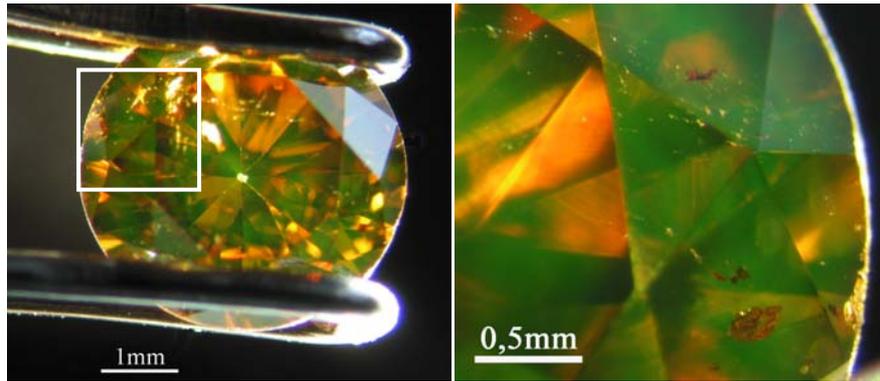
Échantillon	n° 645		n° 646		n° 647		n° 648	
n° de catalogue GIA	4479 GTL		3408 GTL		3498 GTL		3122 GTL	
Dimension	épaisseur	2,40 mm	2,10 mm		1,88 mm		1,90 mm	
	diamètre	4,20-4,30 mm	3,60-6,23 mm		2,90 mm		2,9-3,1 mm	
Taille	brillant		marquise		brillant		brillant	
Poids	0,27 ct		0,26 ct		0,093 ct		0,115 ct	
Couleur	jaune orangé		jaune		cognac		jaune	
Luminescence au visible	vert intense		vert modéré		non		non	
Luminescence	UVL	UVC	UVL	UVC	UVL	UVC	UVL	UVC
	jaune – vert moyen	jaune – vert faible	jaune fluo très intense	jaune fort	orange très intense	orange très intense	jaune très intense	jaune – vert moyen
Phosphorescence	non	non	non	non	20s	10s	non	non
Photographie								

Tableau 1 : Description des échantillons montrant une absorption photoinduite.

Ces pierres contiennent en plus ou moins grande quantité des inclusions. La pierre 645 contient des inclusions non identifiables à cause de leur petite taille (pinpoints) et quelques fractures. La photographie 1 montre une vue générale de ce diamant ; remarquer également la luminescence verte de la pierre grâce au simple éclairage d'une fibre optique. Certaines inclusions semblent former des plans dans le diamant (alignement d'inclusions par exemple vers le haut du diamant). La zone en encart a été agrandie dans la photographie 2. Trois fractures sont bien visibles, car elles ne luminescent pas, contrairement au reste de la pierre. Des inclusions en « pinpoint » sont ici bien représentées.

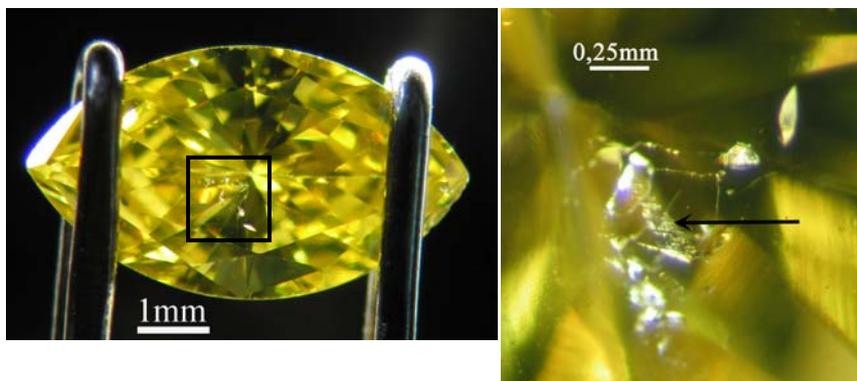
Photographie 1 :
Diamant 645 vu à la binoculaire. Des inclusions sont visibles, formant parfois des plans dans le diamant.



Photographie 2 :
Zone agrandie de l'encart de la photographie 1. Trois fractures sont visibles (ne luminescent pas), ainsi que des inclusions en « pinpoint ».

Le diamant 646 montre principalement quelques inclusions regroupées juste sous la table (photographies 3 et 4). De même, ces inclusions n'ont pas été identifiées.

Photographie 3 :
Diamant 646 vu à la binoculaire. Des inclusions sont visibles principalement sous la table, au milieu de la gemme.

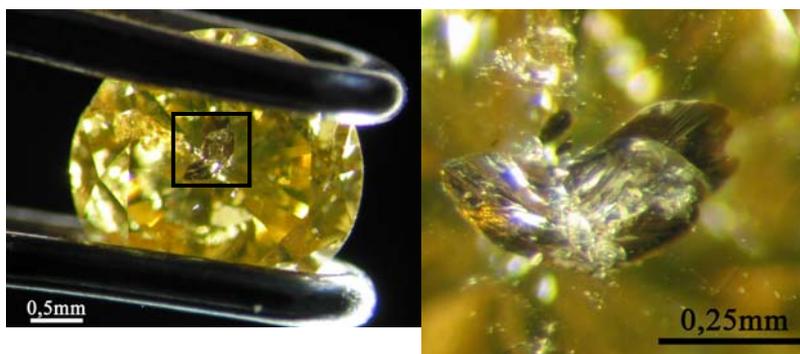


Photographie 4 :
Groupe d'inclusions de l'encart de la photographie 3. La flèche noire indique des inclusions en « pinpoint » formant un plan.

Le diamant 647 ne présente aucune inclusion. Une seule fracture est visible sur un côté, mais celle-ci n'est pas facilement observable quand on regarde au travers de la table.

De très nombreuses fractures sont présentes dans le diamant 648, lui donnant un aspect « sale », comme le montre la photographie 5. Une grosse fracture colorée est située sous la table (photographie 6), et on peut également observer quelques petites inclusions.

Photographie 5 :
Vue à la binoculaire du diamant 648. Il comporte de très nombreuses fractures et inclusions.



Photographie 6 :
Agrandissement de la fracture la plus visible du diamant 648. Des inclusions en « pinpoint » sont également présentes.

B- Méthodes

1- La spectrophotométrie infrarouge

Lors de cette étude, nous nous sommes principalement focalisés sur l'observation des absorptions des diamants dans le domaine de l'infrarouge. Nous avons pour cela utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet 20SX possédant un système de purge, avec une résolution de 4 cm^{-1} , en accumulant 1000 scans pour chaque spectre infrarouge. La chambre équipée d'un microfaisceau a été utilisée, de manière à travailler en transmission sur les échantillons qui sont des diamants taillés. Tous les spectres des diamants de cette étude ont été obtenus à température ambiante et ont été normalisés à l'absorbance par mm du matériau.

Les spectres ont été accumulés dans le noir total pour les spectres de référence. Une lampe UV de marque A. Krüss UV 240 a ensuite illuminé directement la chambre à échantillon, tout d'abord par des UVL (à 365 nm) puis avec des UVC (254 nm).

Nous avons installé le dispositif suivant : nous avons placé l'échantillon dans la chambre du spectromètre FTIR. Nous avons fait un spectre de référence pour chaque échantillon. Ensuite, nous avons ouvert furtivement la chambre par la fenêtre de contrôle pour y déposer la lampe UV, et nous avons fait une étanchéité grâce à un scotch large autour de la lampe.

Ensuite, nous avons allumé la lampe, tout d'abord avec les UVL, et nous avons lancé un spectre infrarouge pendant l'exposition.

Une fois le spectre accumulé, nous avons mis la lampe sur la position UVC et de même fait un spectre durant l'exposition aux UVC. Nous avons également accumulé des spectres après l'exposition aux UV dans le noir total afin de voir comment le spectre évoluait.

Pour les autres expériences d'activation ou de désactivation des absorptions photoinduites, nous avons utilisé une lampe incandescente (type maglite), ainsi que des filtres laissant passer une seule longueur d'onde (une dans le bleu à 458 nm, et l'autre dans le vert à 514 nm) associés à une source lumineuse.

2- La spectrophotométrie UV-visible

Afin de caractériser plus précisément les diamants étudiés, nous avons obtenu leur spectre d'absorption dans le visible et l'UV. Pour cela, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV Vis PIR Varian Cary 5G de l'Institut de Matériaux de Nantes. Il couvre le domaine 175-3300 nm, avec une bande passante spectrale de 0,5 à 2 nm, un échantillonnage tous les 0,5 à 1 nm, un temps d'accumulation de 0,5 à 2 secondes par point, et donc une vitesse de défilement de 15 à 120 nm/min suivant le choix des paramètres précédents. Les signaux étant faibles, le but était d'obtenir un spectre avec une bonne résolution mais aussi un assez bon rapport signal/bruit. Pour récupérer le plus de signal, nous avons placé au travers du faisceau référence un réducteur de faisceau d'un diamètre de 0,5 mm environ. Tous les spectres des diamants de cette étude ont été normalisés à l'absorbance par mm du matériau.

Pour les analyses plus précises (pour mettre en évidence les structures vibroniques par exemple) nous avons utilisé une unité cryogénique pour travailler à la température de l'azote liquide (notée BT pour basse température sur les spectres). Cependant, les échantillons étant d'une petite taille, il nous a été impossible d'obtenir un spectre correct à basse température (notée TA pour température ambiante sur le spectre) du diamant 647. L'unité cryogénique est

composée d'un cylindre d'acier percé de trois fenêtres dans lequel se place un « doigt froid » en cuivre. C'est là que se place l'échantillon, sur un porte-échantillon spécial en cuivre de forme adaptée aux petites pierres taillées. L'échantillon est mis sous vide, principalement pour éviter la formation de glace et est à une température supposée d'environ -195°C . Nous avons remarqué que l'unité cryogénique ajoutait un artefact sur le spectre de diamant, formant une bosse à 634 nm (figure 7).

Les spectres ont été accumulés entre 300 et 800 nm, avec une bande passante (indiquée par SBW sur les figures) de 1 ou 0,5 nm suivant la qualité du rapport signal/bruit.

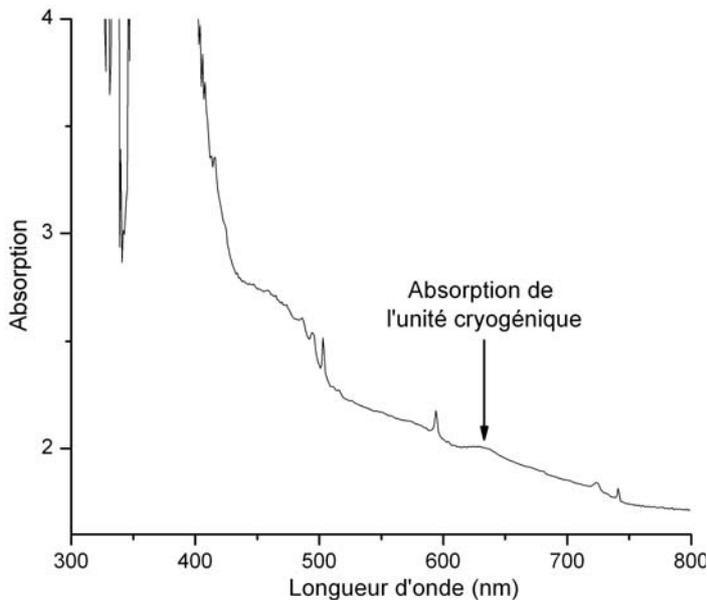


Figure 7 : Spectre d'absorption d'un diamant sur lequel surimpose l'absorption de l'unité cryogénique, se manifestant par une bande large centrée à 634 nm.

Une série de spectres a été effectuée à température ambiante sur tous les diamants : il s'agissait de pouvoir faire un spectre de référence, suivi d'une exposition aux UV sans déplacer l'échantillon de la chambre de la machine, puis de faire un nouveau spectre pour observer les éventuels changements. L'exposition aux UV a été la suivante : 5 min d'exposition aux UVL immédiatement suivie de 10 min d'exposition aux UVC. Cette manipulation ne pouvait malheureusement s'effectuer à travers le cryostat. Il est à noter ici que les diamants n'ont pas été exposés directement aux UV, la lampe ayant été placée juste au dessus de la chambre. L'exposition aux UV n'a pas été aussi satisfaisante que lors de la manipulation en infrarouge. De plus, l'exposition aux UV n'a pas été possible lors de l'acquisition du spectre, la lumière de la lampe UV créant des parasites au niveau du détecteur.

IV- RÉSULTATS

Nous avons choisi de travailler dans le domaine de l'infrarouge puisque les diamants se caractérisent dans ce domaine spectral, mais également dans le domaine de l'UV-Vis afin de compléter les données. Les diamants ont été regroupés suivant deux catégories selon les absorptions photoinduites qu'ils possèdent.

A- Reconnaissance du type de diamant

1- Spectres d'absorption infrarouge

Afin de caractériser les diamants de cette étude, nous avons obtenu leur spectre infrarouge. L'absorption a été normalisée à un mm d'épaisseur pour chaque diamant afin d'avoir des spectres directement comparables. Les spectres sont présentés ci-après dans les figures 8, 9, 10 et 11 pour les diamants n° 645, 646, 648 et 647 respectivement.

Le diamant 645 (figure 8) contient de l'azote en grande quantité. L'absorption est de ce fait saturée entre 1190 et 1300 cm^{-1} . La présence des agrégats B est prouvée en dehors de la zone de saturation par des absorptions à 760, 1010, et 1096 cm^{-1} . La présence des agrégats A est marquée par l'intensité du spectre à 1280 cm^{-1} , mais également par un pic à 482 cm^{-1} , non visible sur ce spectre (détecteur non sensible dans cette zone, mais le spectromètre infrarouge du laboratoire GemTechLab a pu révéler sa présence). De ce fait, le diamant 645 est de type IaAB. Mais il est également à noter la présence des plaquettes (1365 cm^{-1}), et celle de l'hydrogène (3107 cm^{-1}).

La zone entre 1400 et 1650 cm^{-1} est présentée en encart de la figure 8, et l'on peut y remarquer la présence de H1a à 1450 cm^{-1} (centre lié à une vibration C-N, provoqué par irradiation et chauffage). L'attribution des autres pics est incertaine. Le pic à 1570 cm^{-1} est décrit par Zaitsev (2001) comme étant un pic dû à l'irradiation, ce qui sera discuté par la suite. Toujours d'après Zaitsev, le pic à 1547 cm^{-1} a été attribué à une absorption provoquée par l'hydrogène dans les diamants IaAB. En revanche, les pics à 1522 et 1491 cm^{-1} n'ont pas été attribués.

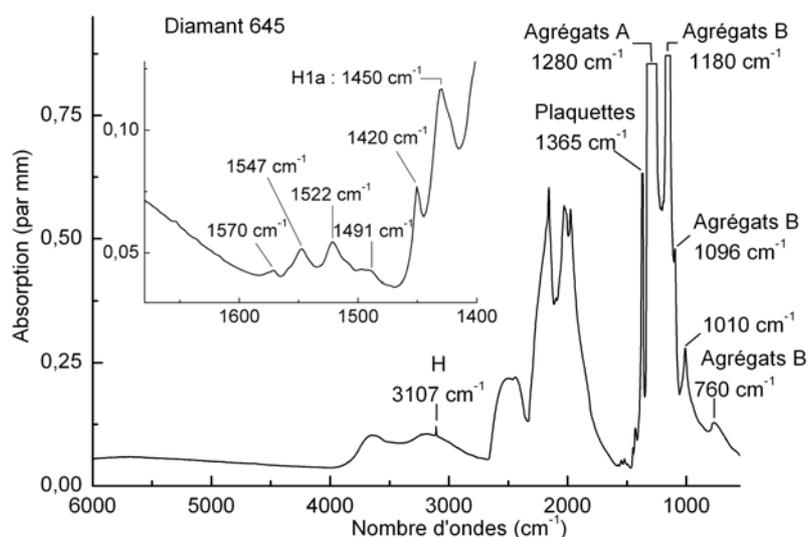


Figure 8 : Spectre infrarouge du diamant 645. Il montre à la fois des agrégats de type A et B, des plaquettes et de l'hydrogène. Ce diamant est de type IaAB. Une structure en encart est décrite dans le texte. Noter également la présence du H1a (encart).

Le diamant 646 (figure 9) montre un spectre dans l'ensemble semblable à celui du diamant précédent, c'est-à-dire avec la présence d'agrégats A et B, d'où l'on déduit que le diamant est de type IaAB. Il montre également la présence des plaquettes ainsi que celle de l'hydrogène. Dans la zone entre 1400 et 1650 cm^{-1} présentée en encart, les absorptions sont les mêmes que pour le diamant 656 à l'exception du H1a que l'on ne retrouve pas. Les pics à 1547 et 1430 cm^{-1} sont de même que précédemment attribués respectivement à la présence d'hydrogène, et d'azote.

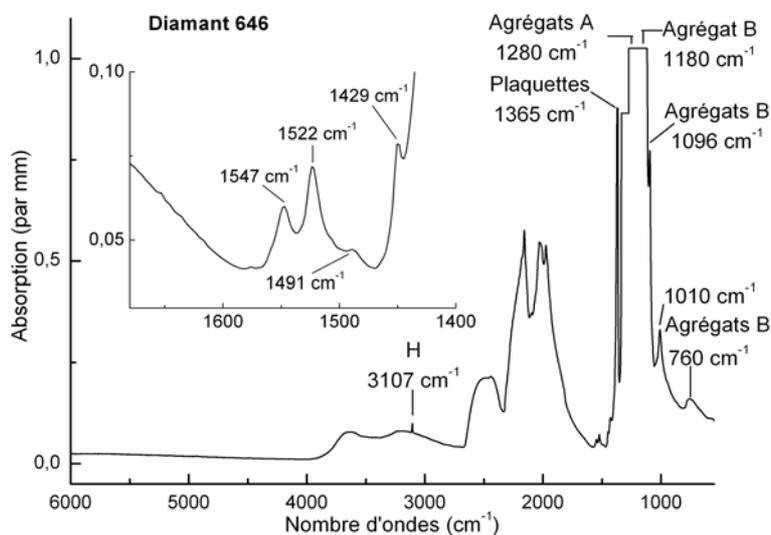


Figure 9 : Spectre infrarouge du diamant 646. Il montre à la fois des agrégats A et B, des plaquettes ainsi que de l'hydrogène. Ce diamant est donc de type IaAB. Une structure quasi-identique au 645 a été agrandie dans l'encart et est décrite dans le texte.

Le diamant 648 (figure 10) possède des agrégats A et B, cette fois en proportion moins importante comparée aux diamants 645 et 646 (absorptions moins importantes que l'absorption intrinsèque du diamant). Ce diamant est donc de type IaAB. Il faut remarquer également la présence des plaquettes, de l'hydrogène, et du centre H1a à 1450 cm^{-1} .

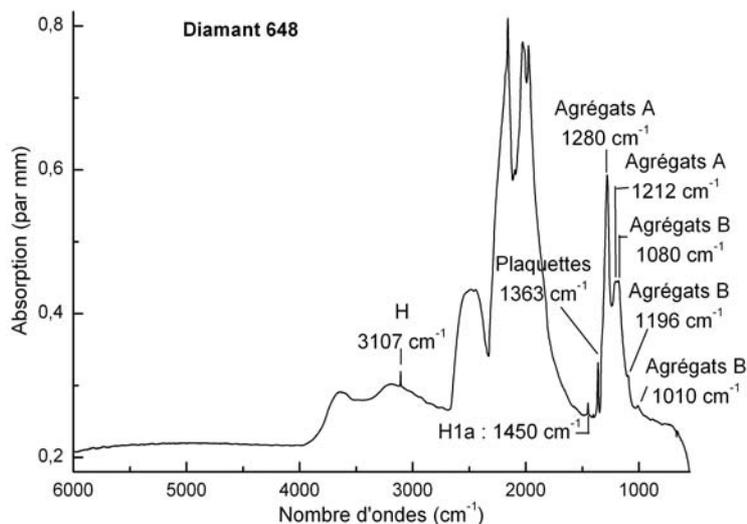


Figure 10 : Spectre infrarouge du diamant 648. Il présente à la fois des agrégats A et B, des plaquettes, un peu d'hydrogène. Il est de type IaAB. Noter la présence du H1a.

Le diamant 647 (figure 11) est exceptionnel puisqu'il n'appartient à aucun type de diamant facilement reconnaissable. En effet, la structure qu'il présente dans la zone des défauts n'a été recensée nulle part. On retrouve cependant la raie Raman du 1^{er} ordre du diamant à 1332 cm^{-1} , ainsi que les pics suivants : 1016 , 1088 , 1140 , 1165 , 1242 et 1275 cm^{-1} . Seul le pic à 1242 cm^{-1} a déjà été mentionné dans De Weerd & Van Royen (2001) et attribué à un caractère Ib du diamant. Nous avons comparé ces absorptions à celles d'inclusions bien connues dans le diamant (Chrenko *et al.*, 1967 ; Navon *et al.*, 1988 ; Navon, 1991 ; Schrauder & Navon, 1994). Des inclusions de silicates comme le quartz ressemblent à ces absorptions (Schrauder & Navon, 1994), comme les pics à 1165 , 1088 et 1016 cm^{-1} (au lieu de 1160 , 1092 et 997 cm^{-1}), mais leur forme et proportion ne correspondent pas (pics à 997 et 1092 cm^{-1} intenses et de proportion identique, ce qui n'est pas le cas ici). Ces absorptions ne correspondent donc pas non plus à des inclusions typiques du diamant. Cependant, comme les absorptions sont larges, il est peut-être possible que certaines bandes puissent correspondre aux agrégats A pour le maximum à 1275 cm^{-1} (au lieu de 1280 cm^{-1}), aux agrégats B pour le maximum à 1016 cm^{-1} (au lieu de 1010 cm^{-1}), et au centre C pour le maximum à 1140 cm^{-1} (au lieu de 1135 cm^{-1}). Il s'agirait alors d'un diamant possédant des caractères Ib, et IaAB. Nous avons appelé ce type de diamant « diamant du 3^e type » par commodité.

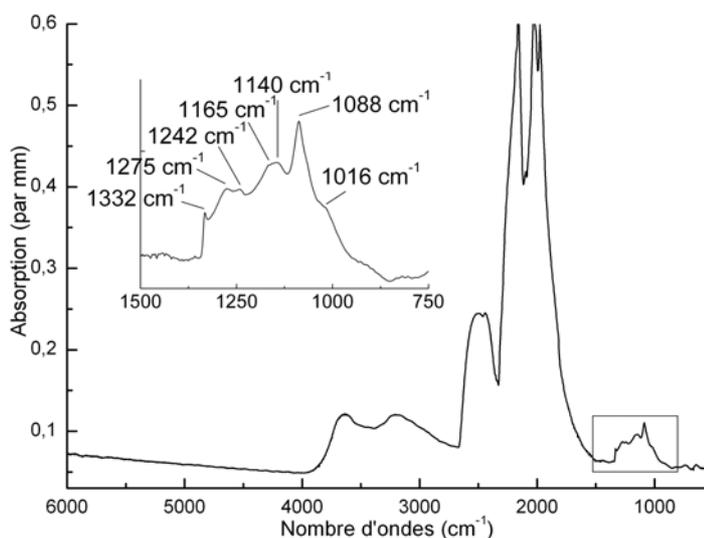


Figure 11 : Spectre du diamant 647. Il montre une structure jusqu'alors inconnue dans la zone des défauts. Cependant, les bandes obtenues sont proches des pics des agrégats A et B, ainsi que du centre C. On appellera ici ce type de diamant : « diamant du 3^e type ».

2- Spectres d'absorption dans l'UV-visible

Pour que la caractérisation des diamants soit plus complète, nous avons acquis les spectres d'absorption dans le domaine de l'UV au visible. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures ci-après.

Les diamants 645, 646 et 648 ont des spectres assez comparables, avec la présence de défauts liés à l'azote comme N3, H4 ou H3 (ainsi que leur structure vibronique), ce qui confirme leur appartenance au type IaAB. Ils montrent également les défauts typiques du traitement par irradiation et chauffage comme le GR1 et le centre à 595 nm respectivement, montrant que ces pierres sont traitées ; cependant, cet aspect sera traité ultérieurement. Le diamant 647 possède un spectre totalement différent.

Plus en détail, le diamant 645 (figure 12) possède en plus du H3 et H4 (structure vibronique entre 460 à 486 nm) une absorption due au N3 bien marquée, avec l'absorption à 403 nm qui correspond à la première partie de sa structure vibronique. Ce diamant est donc légèrement transparent aux UV pour que l'on puisse voir cette structure. Comme les agrégats A absorbent dans l'UV, on peut en déduire que les agrégats B sont en plus grande quantité que les agrégats A (type IaA<B). À 467 nm, une absorption se surimpose à la structure vibronique du H3, probablement due à une composante du centre H4 (Zaitsev, 2001). Les absorptions à 515, 527 et 604 nm ne sont pas assez bien résolues pour être attribuées, même s'il est possible que le pic à 515 nm soit le centre M1 (Zaitsev, 2001) qui est produit par irradiation. Les autres absorptions sont quant à elles facilement attribuables : centre à 595 nm et GR1 accompagné d'une partie de sa structure vibronique à 723 nm ; ces deux centres sont liés à l'irradiation.

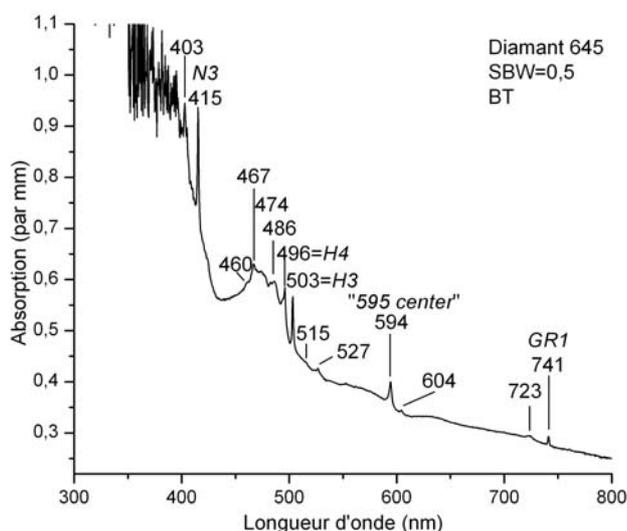


Figure 12 : Spectre d'absorption UV-Vis du diamant 645 de type IaAB. On note la présence de défauts liés à l'azote : N3, H4, H3 et de leur structure vibronique, ainsi que des défauts liés à l'irradiation comme le centre à 595 nm et le GR1.

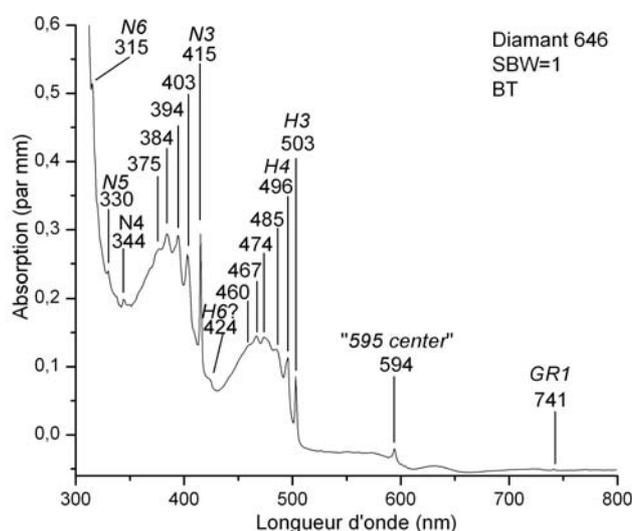


Figure 13 : Spectre d'absorption UV-Vis du diamant 646 de type IaAB. On note la présence de défauts liés à l'azote : N3, H4, H3 et de leur structure vibronique très bien définie, ainsi que la présence du N4, N5 et N6. Des défauts liés à l'irradiation comme le centre à 595 nm et le GR1 sont présents.

Le diamant 646 est relativement transparent aux UV, il est possible de voir non seulement entièrement la structure vibronique du N3 mais également le N4, le N5 et le N6 (figure 13). Ceci démontre que le diamant est du type IaA<<B. L'absorption à 424 nm a été attribuée faute de

mieux au centre H6 qui peut se développer après irradiation et chauffage (Zaitsev, 2001). Notons de nouveau la présence d'absorptions liées au traitement : H3 et sa structure vibronique, H4, centre à 595 nm et GR1.

Le diamant 648 présente également le centre N3, mais cette fois sous la forme d'un petit pic, la quantité d'agrégats B est donc importante mais moins que dans les cas précédents (figure 14). Il est cependant possible de préciser que ce diamant est de type IaA<B. L'absorption à 424 nm a été attribuée au centre H6, et celle à 516 nm au centre M1, accompagnées des preuves « classiques » du traitement par irradiation et chauffage avec le centre à 595 nm et le GR1 (741 et 723 nm). L'absorption à 681 nm peut être attribuée soit à un centre révélé par l'irradiation (Zaitsev, 2001), soit à la suite du centre GR1.

Quant au diamant 647, aucune des absorptions n'a été décrite dans la littérature (figure 15). Une bande large à 470 nm est un peu semblable à une bande déjà connue à 480 nm (Zaitsev, 2001). Elle existe pour les diamants présentant un mélange des types Ia et Ib, comme c'est peut-être le cas ici. Nous pouvons seulement déduire de ce spectre que ce diamant renforce son caractère extraordinaire, dit « du 3^e type ».

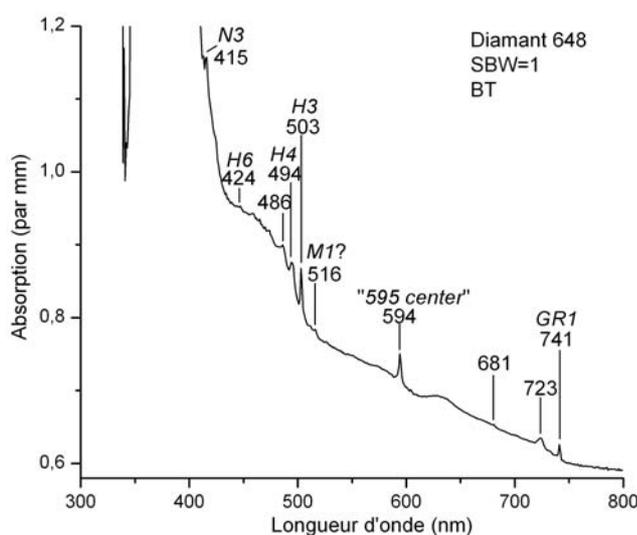


Figure 14 : Spectre d'absorption UV-Vis du diamant 648 de type IaAB. On note la présence de défauts liés à l'azote : N3, H4 et H3, ainsi que la présence de défauts liés à l'irradiation tels le centre à 595 nm et le GR1.

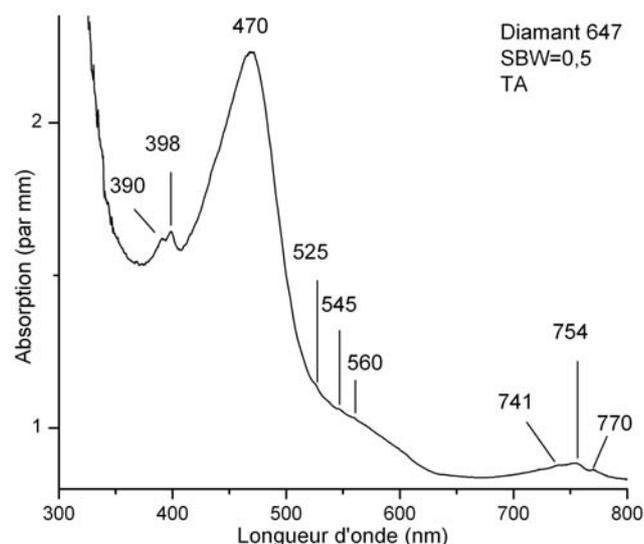


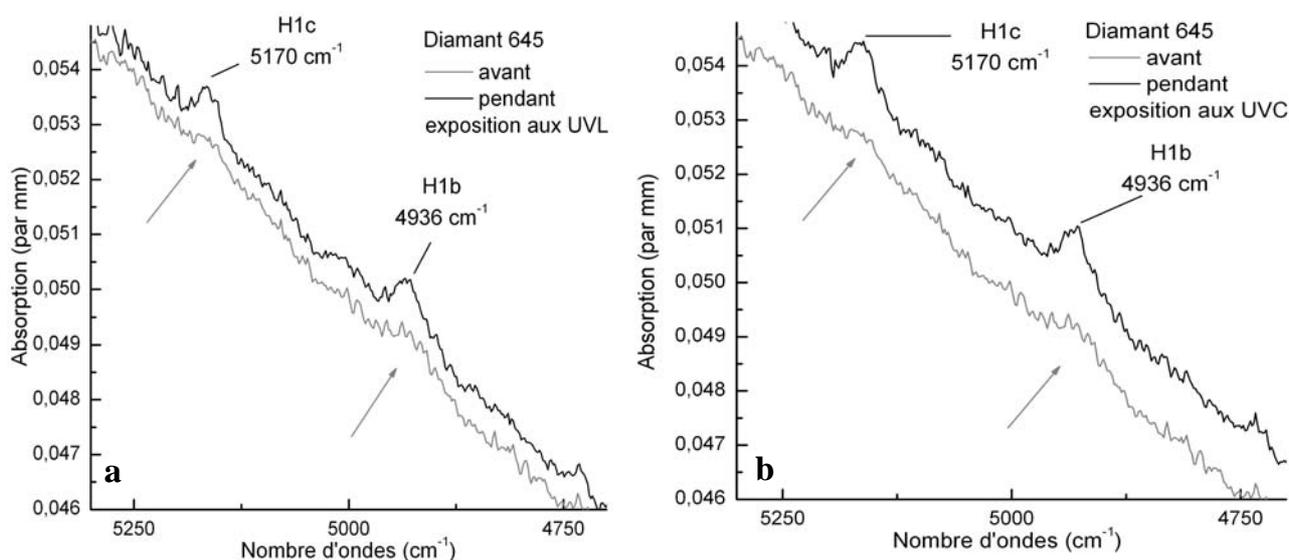
Figure 15 : Spectre d'absorption UV-Vis à température ambiante du diamant 647, dit du « 3^{ème} type ». Aucune des absorptions présentes dans ce spectre n'a été décrite auparavant.

B- Spectres infrarouges avec excitation aux ultraviolets

Chacun des diamants a été exposé à une source d'UVL puis d'UVC. Pour chaque diamant, il sera présenté : une figure sur laquelle seront superposés le spectre avant exposition, et le spectre pendant exposition aux UVL ; une figure sur laquelle seront superposés le spectre avant exposition, et le spectre pendant l'exposition aux UVC.

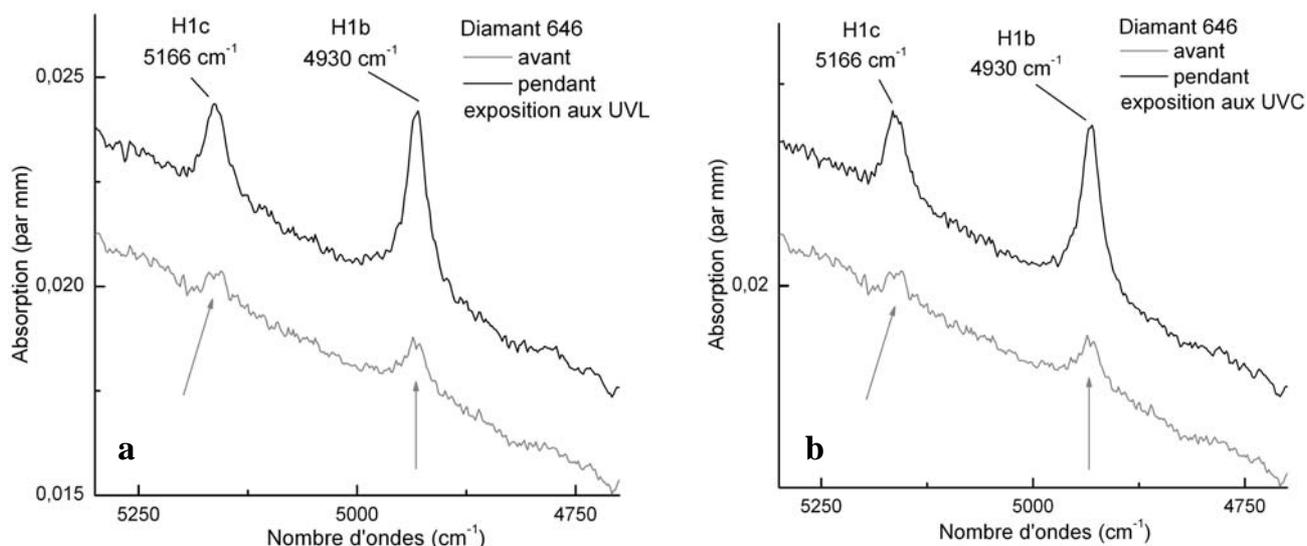
Ainsi sont présentées les quatre figures, de 16a-b à 19a-b pour les diamants respectivement 645, 646, 648 et 647. L'exposition aux UV sur ces quatre diamants donne lieu dans tous les cas à l'apparition ou à l'augmentation de l'intensité d'au moins un pic.

Dans le cas du diamant 645 (figures 16 a et b), les pics H1b (à 4936 cm^{-1}) et H1c (à 5170 cm^{-1}) étaient déjà présents avant l'exposition, mais avec une très faible intensité, tout juste trois fois le bruit de fond (sachant qu'il faut au moins un signal trois fois supérieur au bruit de fond pour affirmer que c'est bien du signal). L'exposition aux UVL ou UVC permet une augmentation de l'intensité de ces pics qui les font vraiment sortir du bruit de fond. Cependant, on peut remarquer que le signal est encore plus important lors de l'exposition aux UVC (figure 16b) qu'aux UVL (figure 16a). En effet, si on estime que dans le cas des UVL, le signal est à peu près cinq fois supérieur au bruit de fond, dans le cas des UVC, il est facilement huit fois supérieur.



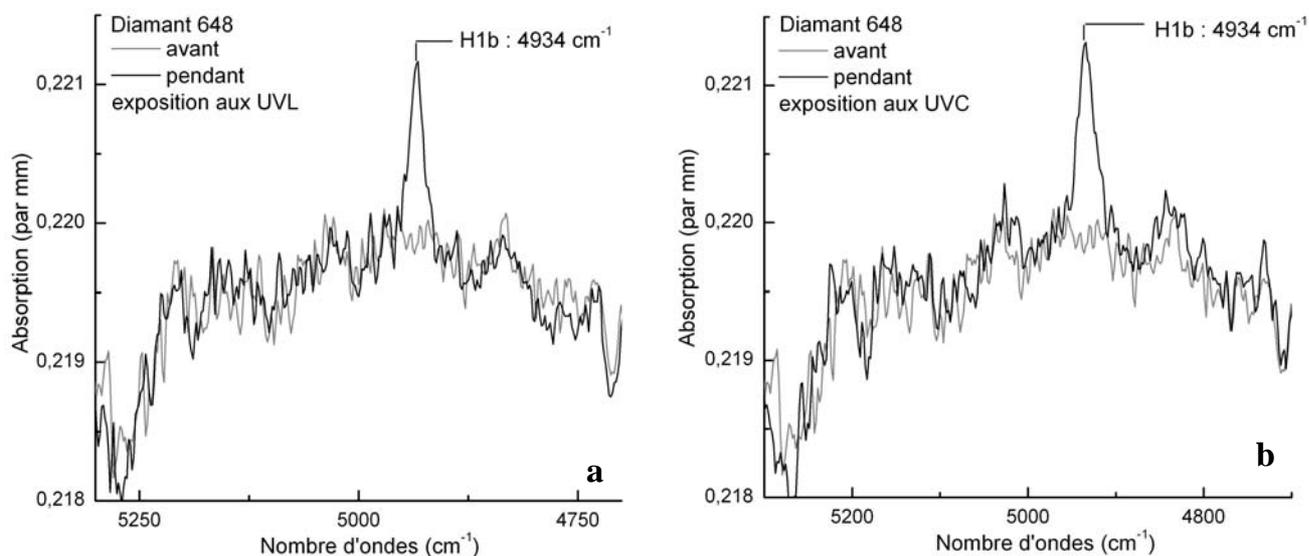
Figures 16 : Spectres avant exposition (en gris) et pendant exposition aux UV (en noir) du diamant 645. **a** : Le H1b et H1c qui pointaient déjà très faiblement se développent légèrement après l'exposition aux UVL. **b** : Pendant l'exposition aux UVC successive aux UVL, les centres H1b et H1c se remarquent encore un peu d'avantage.

Le diamant 646 (figures 17a et 17b) démontre également la présence du H1b (4930 cm^{-1}) et du H1c (5166 cm^{-1}). L'exposition aux UVL et UVC permet une augmentation très nette de ces pics. De plus, on peut remarquer que les proportions relatives entre les deux pics sont conservées après l'exposition aux UV ($H1b/H1c = 2$). Ainsi, le H1b qui était légèrement plus intense que le H1c le reste après excitation aux UV. Ce qui est peut-être moins visible mais cependant vrai, c'est que l'intensité de l'absorption est légèrement plus grande aux UVC (figure 17b) qu'aux UVL (figure 17a).



Figures 17 : Spectres avant exposition (en gris) et pendant exposition aux UV (en noir) du diamant 646. **a** : Le H1b et le H1c étaient déjà visibles sur les spectres sans exposition. Cependant une augmentation très importante de ce pic est notable après exposition aux UVL. **b** : L'exposition qui en a suivi aux UVC donne le même résultat.

Pour le diamant 648 (figures 18a et 18b), le centre H1b (à 4934 cm^{-1}), absent dans le spectre sans exposition aux UV, apparaît très nettement lors de l'exposition aussi bien aux UVL qu'aux UVC. L'intensité de ce pic photoinduit est légèrement supérieure lors de l'exposition aux UVC qu'aux UVL.

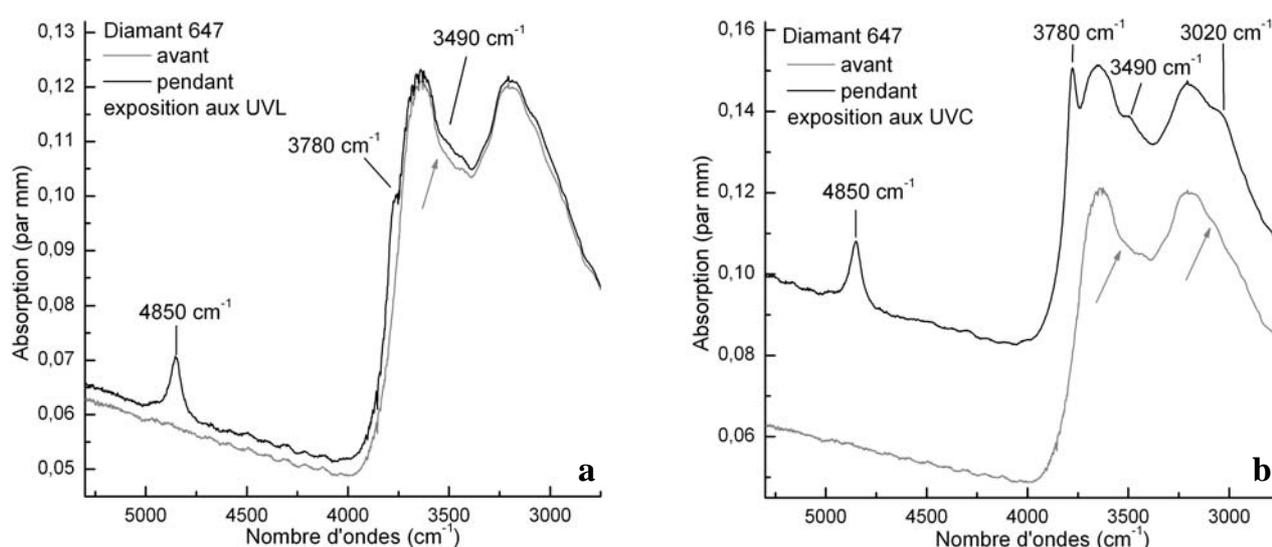


Figures 18 : Spectres avant exposition (en gris) et pendant exposition aux UV (en noir) du diamant 648. **a** : Le centre H1b, non présent avant l'exposition aux UV, apparaît après exposition aux UVL. **b** : la même réaction est observée après exposition aux UVC.

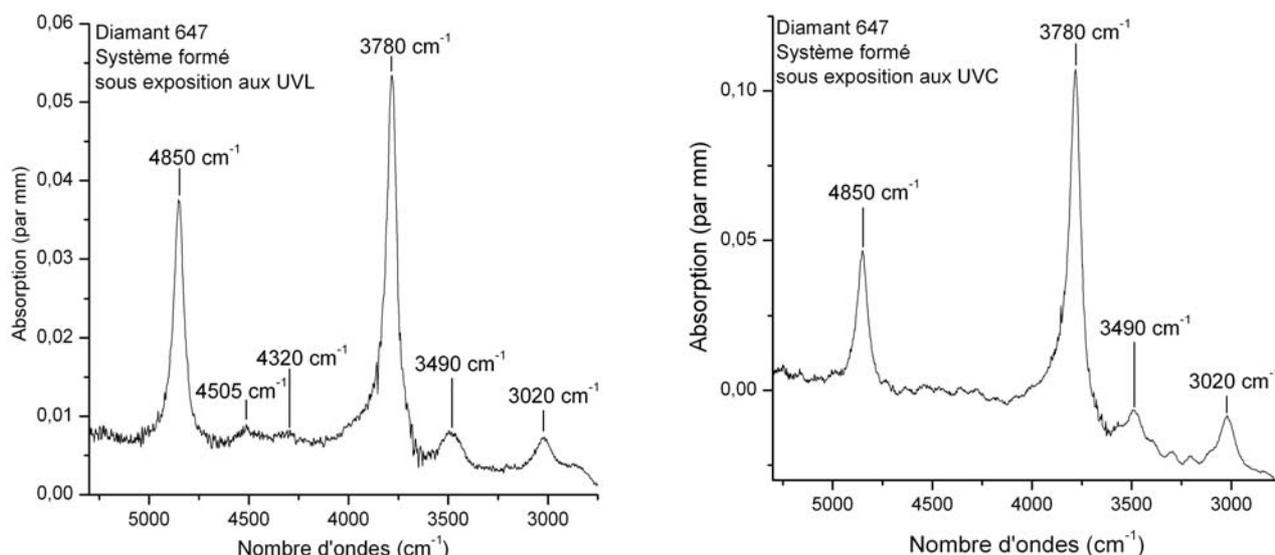
Il apparaît dans le diamant 647 tout un système de pics photoinduits (figures 19a et 19b). Il s'agit de pics à 4850 , 3780 , 3490 et 3020 cm^{-1} , dont la largeur à mi hauteur (FWHM) est respectivement : 67 , 68 , 93 , et 90 cm^{-1} (à 4 cm^{-1} près). Aux UVL (figure 19a) ce système est moins visible qu'aux UVC (figure 19b), et l'on voit principalement le pic à 4850 cm^{-1} ainsi qu'une bosse vers 3780 cm^{-1} , c'est pourquoi nous avons décidé d'appeler ce système, système à 4850 cm^{-1} . Cependant, quand on soustrait le spectre de référence avec le spectre obtenu aux

UVL (figure 20a), on s'aperçoit que tous les pics cités sont présents, et même que deux nouvelles bandes faibles semblent apparaître à 4505 et 4320 cm^{-1} . Aux UVC (figure 19b), la bosse à 3780 cm^{-1} devient un pic qui dépasse du sommet de l'absorption intrinsèque du diamant vers 3700 cm^{-1} . De même, après soustraction du spectre de référence avec le spectre effectué lors de l'exposition aux UVC (figure 20b), les pics photoinduits se distinguent nettement, mais les deux bandes à 4505 et 4320 cm^{-1} ne sont pas visibles sous cette exposition.

Il est également possible de remarquer que l'intensité des pics varie, et que ce système est encore plus intense lors de l'exposition aux UVC qu'aux UVL. On remarque également que les proportions relatives entre les pics varient : le rapport entre le pic à 3780 cm^{-1} et celui à 4850 cm^{-1} est plus important lors de l'exposition aux UVC ($\approx 2,6$) comparé à l'exposition aux UVL ($\approx 1,6$); il en va de même pour le pic à 3040 comparé à celui à 3490 cm^{-1} ; il en est de même pour le pic à 3020 cm^{-1} comparé à celui à 3490 cm^{-1} (≈ 2 aux UVC pour ≈ 1 aux UVL).



Figures 19 : Spectres avant exposition (en gris) et pendant exposition aux UV (en noir) du diamant 647. **a** : Un nouveau pic à 4850 cm^{-1} apparaît avec l'exposition aux UVL. Il s'accompagne d'un épaulement aux alentours de 3780 cm^{-1} non présent auparavant, ainsi qu'une sensible petite bosse aux alentours de 3490 cm^{-1} qui semblait déjà être présente auparavant. **b** : Le pic à 4850 cm^{-1} est toujours présent pendant l'exposition aux UVC. L'épaulement devient un réel pic bien marqué à 3780 cm^{-1} . La bosse à 3490 cm^{-1} devient nette, et une nouvelle bosse apparaît à 3020 cm^{-1} .



Figures 20 : Soustraction des spectres avant et après exposition aux UV afin de mettre en évidence le nouveau système formé. **a** : Aux UVL, le pic à 4850 cm^{-1} n'est pas le seul à apparaître. Il est accompagné des pics à 3780 , 3490 et 3020 cm^{-1} et de pics qui sortent à peine du bruit de fond à 4505 et 4320 cm^{-1} . C'est le même système qui est mis en évidence aux UVC. **b** : Aux UVC, le système à 4850 cm^{-1} est de nouveau photoinduit. Comparé aux UVL, le pic à 3780 cm^{-1} se trouve en proportion relative plus importante que le pic à 4850 cm^{-1} , comme le pic à 3020 cm^{-1} comparé à celui à 3490 cm^{-1} ; en revanche, les absorptions à 4505 et 4320 cm^{-1} ne sont plus discernables.

Une fois ces pics apparus, il était nécessaire d'observer comment les diamants recouvraient leur état premier. Nous nous sommes donc intéressés à différentes façons de revenir à l'état initial.

C- Essais de désactivation

1- Dans le noir

Afin d'étudier le phénomène de désactivation, nous avons laissé les diamants dans le noir après les avoir exposés à une lumière UV. Nous avons ensuite refait des spectres infrarouges. Les figures 21 présentent le résultat obtenu sur le diamant possédant l'absorption photoinduite la plus importante, soit le diamant 647. Le spectre infrarouge a été acquis après que la pierre ait été laissée dans le noir pendant 15h consécutivement à l'exposition aux UV.

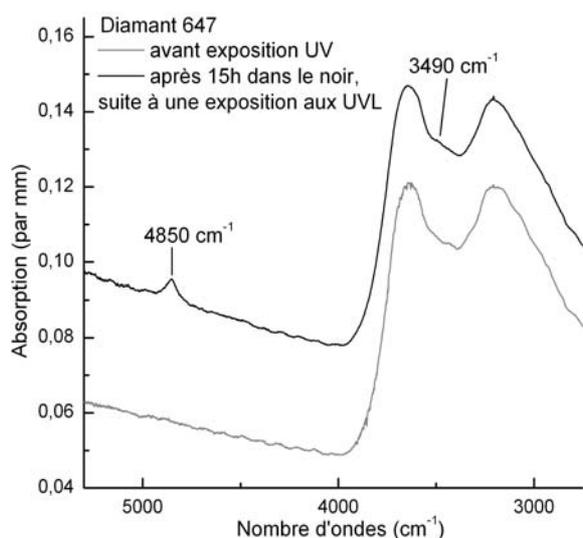


Figure 21a : Spectre du diamant 647, après 15h dans le noir sans exposition UV. Le pic à 4850 cm⁻¹ a diminué en intensité mais est toujours présent après ce laps de temps. La bosse à 3495 cm⁻¹ a presque disparu. Les structures à 3777 et 3040 cm⁻¹ ont déjà totalement disparu.

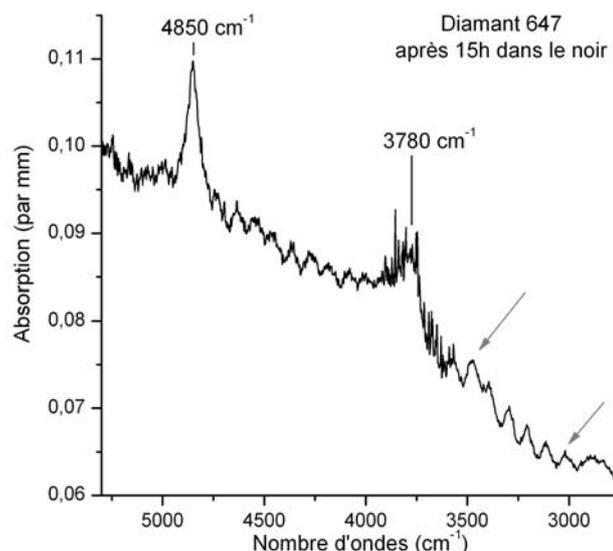


Figure 21b : Soustraction des spectres avant et après 15h d'obscurité, consécutivement à une exposition aux UV. Le pic à 4850 cm⁻¹ n'a pas totalement disparu, et il est encore possible de distinguer le pic à 3780 cm⁻¹.

Le pic à 4850 cm⁻¹ est toujours présent, même si son intensité a diminué d'environ 50 % par rapport aux spectres acquis lors de l'exposition (figure 21a). La bosse à 3490 cm⁻¹ est encore discernable (figure 21a), tandis qu'à 3780 cm⁻¹ et 3040 cm⁻¹, plus aucune structure n'est reconnaissable (figures 21a et 21b).

Il faudra quelques jours sans exposition aux UV à ce diamant pour retrouver l'état initial du spectre de référence que nous avons obtenu.

Les autres diamants ont montré ce même phénomène, sachant que plus l'absorption photoinduite est importante, plus il faut de temps pour recouvrer l'état stable.

2- Sous une lumière incandescente

Nous avons ensuite effectué des tests cette fois non dans le noir mais sous une lampe de type maglite (dotée d'une diode électroluminescence), par illuminations successives à environ 20 cm du diamant après avoir provoqué les absorptions photoinduites. L'accumulation du spectre s'est effectuée dans le noir. Le résultat pour le diamant 647 est présenté en figure 22.

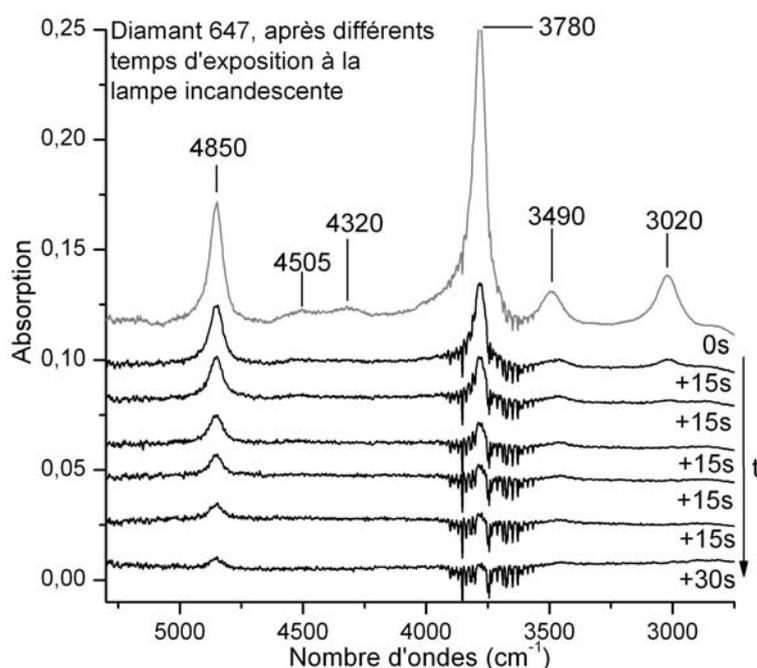


Figure 22 : Diamant 647 après différents stades de son exposition à la lumière. $t = 0s$: spectre accumulé juste après une exposition aux UVL puis aux UVC. $t + 15s$: spectre accumulé avec une exposition à une lumière incandescente de 15 sec de plus que le spectre précédent. Le dernier spectre a donc été effectué après un temps cumulé d'exposition à une lumière incandescente de 1 min et 45 sec.

Dans le cas du diamant 647, il suffisait d'une illumination directe du diamant pendant 15 sec pour voir une différence dans le spectre infrarouge : les pics à 4850, 3780, 3490 et 3020 cm^{-1} ont très nettement diminué, tandis que les bandes larges à 4505 et 4320 cm^{-1} ont disparu. Dans le temps, c'est le pic à 4850 cm^{-1} qui perdure le plus, et met le plus longtemps à disparaître. Après 1 min et 45 sec d'exposition cumulée à la lampe incandescente, on le voit encore alors que les autres ont disparu. Il faudra environ 2 min 30 sec pour le voir totalement disparaître.

Ces résultats ont été reproduits sur les autres diamants. Plus les absorptions photoinduites étaient importantes, plus il a fallu de temps pour la désactivation par la lampe incandescente, sachant que le diamant 647 possède les absorptions les plus grandes et le diamant 648 les plus faibles. Dans le cas de ce dernier, il a d'ailleurs été fort difficile de voir une décroissance au cours du temps, puisque même une très brève illumination permettait un retour à l'état stable du diamant. Le problème est que cette lumière comporte de nombreuses énergies, autant dans le visible que dans l'infrarouge, et on ne sait à quelle énergie est due la désactivation du système.

3- Sous une longueur d'onde dans le bleu (458 nm)

Nous savons à présent que la lumière visible est capable de désactiver rapidement les absorptions photoinduites. Il existe des énergies pour lesquelles les absorptions sont photoinduites et d'autres non. Nous avons donc exposé les diamants à des longueurs d'onde connues, en commençant par une assez proche de l'UV, dans le bleu, à 458 nm (2,71 eV).

Dans le cas des diamants 645, 646 et 648 (qui présentent une absorption photoinduite du H1b et/ou H1c), aucune désactivation nette ne s'est produite, même après 15 min d'illumination. Il est donc possible de déduire de cela que l'énergie de désactivation doit être inférieure à 2,71 eV (458 nm). L'énergie nécessaire à l'activation du système n'est pas non plus localisée dans cette gamme de valeur.

Dans le cas du diamant 647, l'illumination dans le bleu provoque une forte réduction des absorptions photoinduites, qui commencent aussitôt l'exposition commencée. Le spectre juste après exposition aux UVL puis UVC (pour activer le système à 4850 cm^{-1}) ainsi que le spectre

obtenu après 5 min d'exposition à 458 nm sont présentés en figure 23. Cette figure met en évidence que les pics à 4850 et 3780 cm^{-1} diminuent à cause de l'exposition à 458 nm. Après soustraction de ces deux spectres (figure 24), on s'aperçoit que c'est tout le système qui est désactivé. De cette expérience, on peut déduire que l'énergie maximale nécessaire au début la désactivation est strictement inférieure à 3,40 eV (soit les UVL utilisés pour l'activation), mais qu'elle est d'au moins 1,71 eV (458 nm).

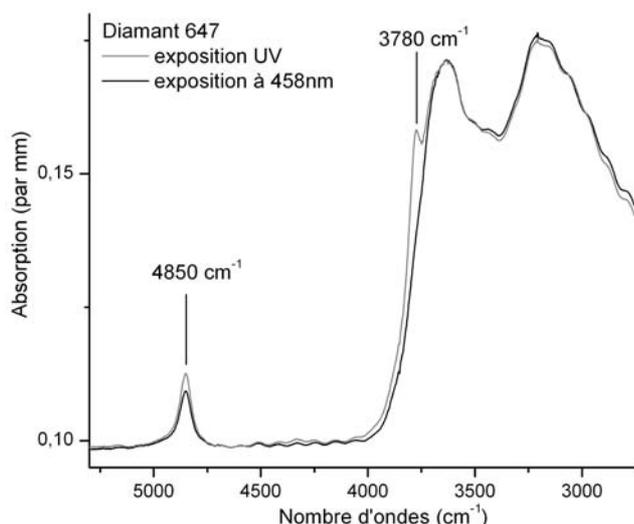


Figure 23 : Spectres infrarouges obtenus : en gris juste après exposition aux UVL puis UVC ; en noir après 5 min d'exposition à 458 nm. L'exposition à 458 nm a désactivé l'absorption photoinduite par les UV.

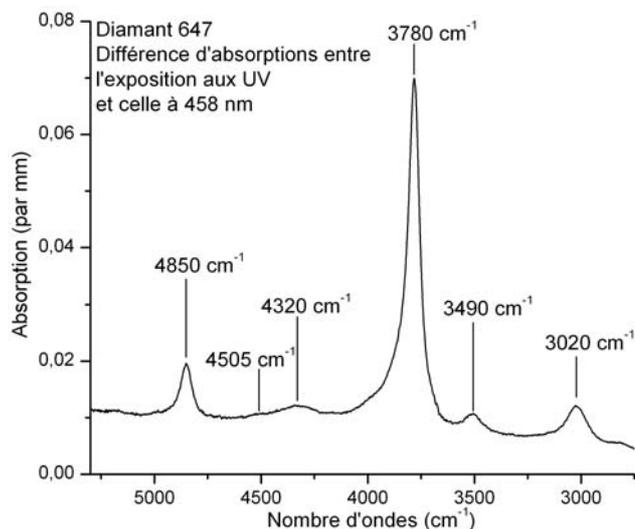


Figure 24 : Soustraction des deux spectres de la figure 23. Les pics à 3780 et 4850 cm^{-1} ne sont pas les seuls à diminuer, c'est bien tout le système qui est désactivé.

4- Sous une longueur d'onde dans le vert (514 nm)

Dans le cas des diamants 645, 646 et 648, aucun changement dans les spectres infrarouges n'est à noter lors de l'exposition à la lumière verte. De cela, il est possible de déduire que la désactivation observée lorsqu'on expose le diamant à la lumière visible est provoquée par des énergies strictement inférieures à 2,41 eV (514 nm). L'énergie d'activation de H1b/H1c n'est pas non plus contenue dans cette gamme de valeurs. Malheureusement, nous n'avons pas en notre possession d'autres filtres de plus grande longueur d'onde que 514 nm afin de trouver le seuil de désactivation.

Dans le cas du diamant 647, une diminution nette des absorptions photoinduites se produit lors de l'exposition à la lumière verte (le spectre obtenu en figure 23 est fortement comparable à celui obtenu avec le filtre dans le vert). Ce qui veut dire que l'énergie nécessaire à la désactivation s'étale sur une gamme au moins comprise entre 2,71 eV (458 nm) et 2,41 eV (514 nm).

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2 suivant.

Diamant	Type	Pics photoinduits	Présence du pic avant excitation	Nom du pic	Intensité avant excitation	Intensité après excitation	Énergie maximale de désactivation
645	IaA<B	5170 cm ⁻¹	oui	H1c	quasi nulle	très faible	< 2,41 eV
		4940 cm ⁻¹	oui	H1b	quasi nulle	très faible	< 2,41 eV
646	IaA<<B	5170 cm ⁻¹	oui	H1c	très faible	modérée	< 2,41 eV
		4940 cm ⁻¹	oui	H1b	très faible	modérée	< 2,41 eV
647	proche de ABC	4850 cm ⁻¹	non	/	0	très intense	3,40 eV >E ≥ 2,71 eV
		4505 cm ⁻¹	non	/	0	très faible	3,40 eV >E ≥ 2,71 eV
		4320 cm ⁻¹	non	/	0	très faible	3,40 eV >E ≥ 2,71 eV
		3780 cm ⁻¹	non	/	0	très intense	3,40 eV >E ≥ 2,71 eV
		3490 cm ⁻¹	oui	/	quasi nulle	très faible	3,40 eV >E ≥ 2,71 eV
		3020 cm ⁻¹	oui	/	0	très faible	3,40 eV >E ≥ 2,71 eV
648	IaA<B	4940 cm ⁻¹	non	H1b	0	modéré	< 2,41 eV

Tableau 2 : Résumé des principaux résultats concernant les diamants 645 à 648.

D- Spectres UV-visibles avec excitation aux UV

Nous venons de montrer que, dans les diamants de cette étude, des absorptions sont induites par des UV et désactivées par la lumière visible. Dans la littérature, nous avons documenté des absorptions photoinduites à la fois dans le domaine infrarouge mais également dans le domaine de l'UV-visible. Nous avons cherché plus particulièrement à voir s'il existait des correspondances entre absorptions photoinduites dans le domaine infrarouge et diminution d'autres absorptions dans le domaine UV-visible. Notre réflexion s'est fondée sur la littérature, et sur l'exemple du H2 et du H3 qui évoluent de façon inverse lors d'une exposition à certains photons (Mita *et al.*, 1990). Nous savons que les quatre diamants de cette étude présentent des absorptions photoinduites qui perdurent dans le temps (quelques heures à quelques jours). S'il existe une correspondance d'absorptions comme nous essayons de le voir, les absorptions dans le domaine UV-visible mettraient autant de temps à se rétablir que les absorptions photoinduites dans l'infrarouge. C'est pourquoi nous avons mis en place une manipulation qui consiste à exposer les pierres aux UV puis à faire un spectre UV-visible juste après (la manipulation consistant à laisser la lampe allumée lors de l'acquisition du spectre est malheureusement irréalisable avec notre équipement). Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 25 à 32.

Les spectres ont tous été acquis à température ambiante pour des questions de mise en œuvre de la manipulation, c'est pourquoi les structures sont moins visibles que dans les spectres de référence. Les différences entre les spectres n'étant pas toujours spectaculaires, nous avons choisi de montrer la différence entre le spectre de référence et le spectre acquis après l'exposition aux UV. Les résiduels positifs sont donc les absorptions qui ont diminué sous l'influence des UV, et inversement les résiduels négatifs sont les absorptions qui ont augmenté.

Les spectres UV-Vis des diamants 645, 646 et 648 sont encore une fois comparables. Un des éléments qui ressort pour les spectres de ces trois diamants est la différence d'absorption du centre à 595 nm entre le spectre avant exposition aux UV et celui après (figures 25, 27, 29 ainsi que leurs encarts). Ceci est confirmé par la différence entre les deux spectres respectifs pour chaque diamant, présentés en figures 26, 28 et 30. Le centre à 595 nm présente donc une

diminution d'absorption sous l'influence des UV. Mais on peut voir que dans chacun des trois cas, ce centre n'est pas le seul à varier. On remarque tout d'abord une bande large située entre environ 520 nm et 600 nm qui n'est pas décrite dans la littérature, mais qui ressemble à une structure vibronique. Comme ici nous avons effectué une différence de spectre, nous avons mis en valeur quelque chose qui ne se voit que faiblement par ailleurs. Nous avons donc interprété cette bande large comme la possible structure vibronique du centre à 595 nm.

D'autres absorptions semblent être diminuées également comme c'est peut-être le cas de H4 (pour le diamant 646, figure 28) ou de N3 (diamants 645 figure 26, et 646 figure 28).

Les autres différences révélées par les spectres différentiels semblent plus être dues à une évolution de la ligne de base qu'à des absorptions réelles du diamant (cas par exemple de la bande large à 680 nm du diamant 646, cf. figure 28). Il est donc préférable de ne pas s'avancer sur une interprétation des absorptions qui ne se retrouvent pas dans chacun des trois diamants.

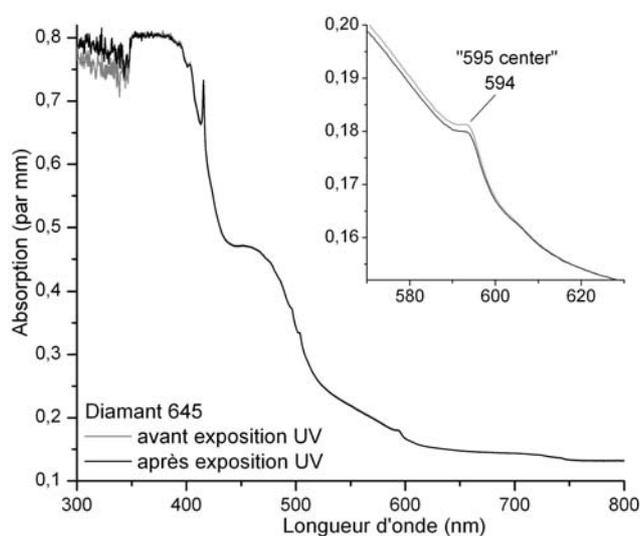


Figure 25 : Spectres UV-Visible du diamant 645, en gris avant exposition aux UV et en noir juste après. En encart, on voit une légère différence au niveau des deux courbes, avec le centre à 595 nm plus marqué avant l'exposition aux UV.

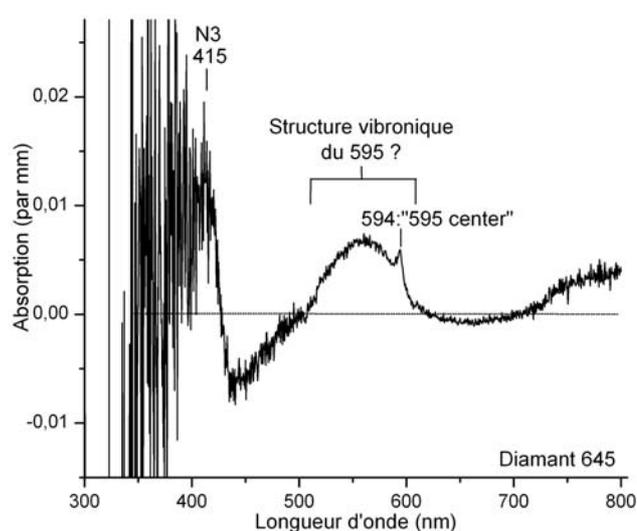


Figure 26 : Différence entre le spectre de référence moins le spectre après exposition aux UV. Les UV ont favorisé la décroissance du centre à 595 nm (et sa possible structure vibronique ?) et possiblement du N3. Les autres différences peuvent être dues à une évolution de la ligne de base.

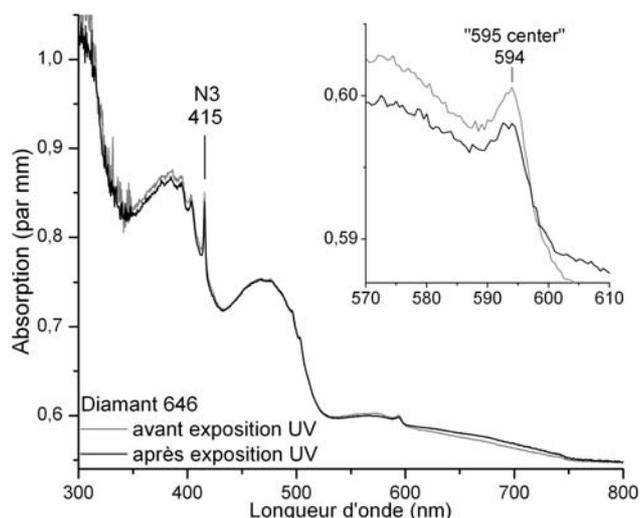


Figure 27 : Spectres UV-visible du diamant 646, en gris avant exposition aux UV et en noir juste après. En encart, il est possible de voir la nette diminution du centre à 595 nm après exposition aux UV.

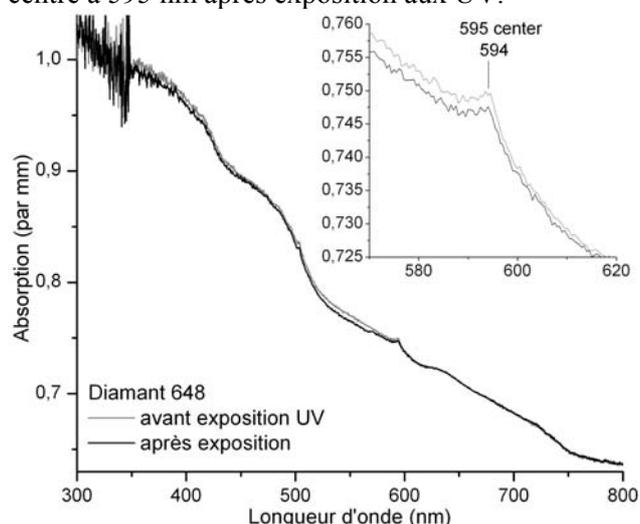


Figure 29 : Spectres UV-visible du diamant 648, en gris avant exposition aux UV et en noir juste après. On remarque une non superposition des spectres au niveau du centre à 595 nm.

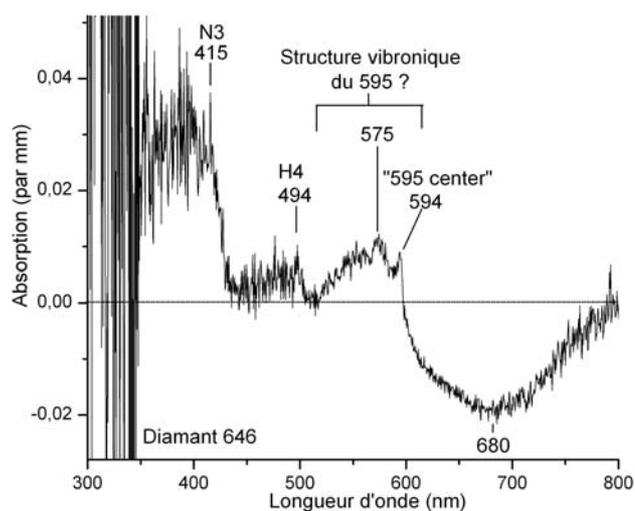


Figure 28 : Différence entre le spectre de référence moins le spectre après exposition aux UV. Les UV ont favorisé la décroissance du centre à 595 nm et peut-être de H4 et de N3.

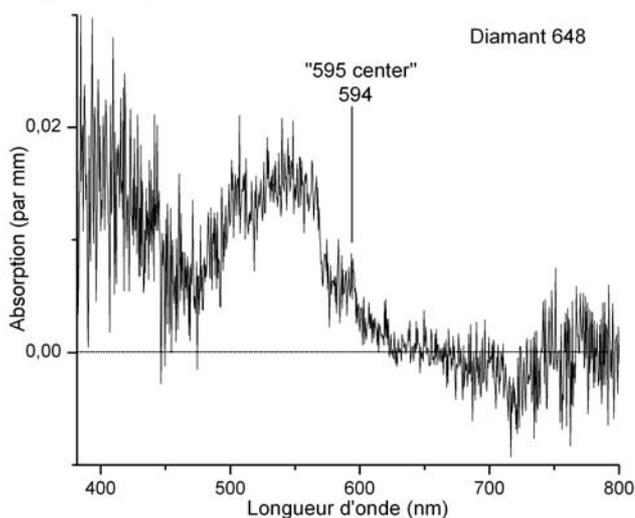


Figure 30 : Différence entre le spectre de référence et le spectre après exposition aux UV. Spectre bruité, mais malgré cela, on voit que les UV ont favorisé la décroissance d'une bande centrée sur 540 nm et du centre à 595 nm.

Afin de juger de la réalité et de la reproductibilité de nos spectres de différences, nous avons réitéré la manipulation pour le diamant 646. Nous avons de plus fait un spectre après exposition à la lumière incandescente pour voir si le système revenait à l'état initial. Le résultat est présenté en figure 31.

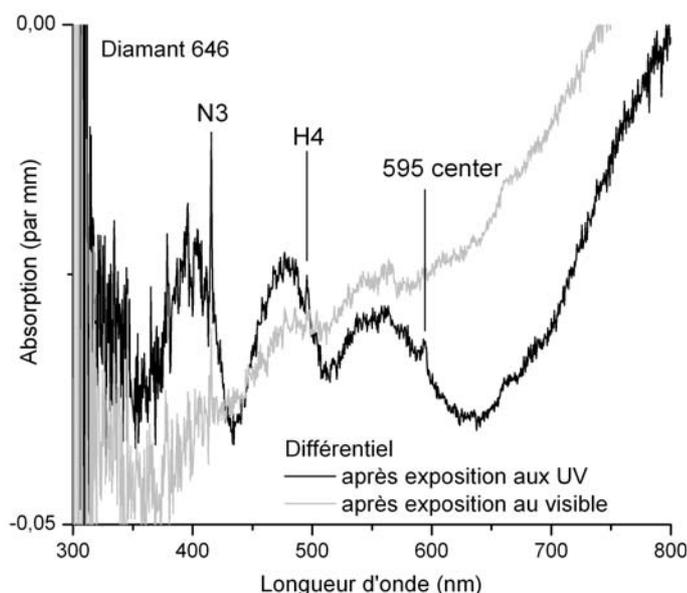


Figure 31 : Spectres différentiels du diamant 646. En noir, différence entre le spectre avant et le spectre après exposition aux UV. En gris, différence entre le spectre avant et le spectre après exposition à la lumière visible (consécutivement à l'exposition aux UV). Le spectre montre un continuum quasiment linéaire après l'exposition à la lumière visible.

La figure 31 montre que de nouveau, après exposition aux UV, le centre à 595 nm a diminué. Il semble que ce qui était peu certain dans la figure 28 devient ici plus évident : le H4 et le N3 semblent également diminuer après l'exposition aux UV. Il est à noter surtout qu'après exposition à de la lumière visible, le système revient à l'état initial, puisque la courbe en gris de la figure 31 redevient presque une droite.

Le cas du diamant 647 est une nouvelle fois tout à fait exceptionnel, puisque de nouveau il est possible de constater des changements dans l'absorption entre le spectre avant l'exposition aux UV et le spectre après, et ce, juste en superposant les deux spectres (figure 32). Les différences se situent principalement vers le doublet à 390 - 398 nm. Ces observations sont affinées dans la figure 33 qui présente la soustraction des deux spectres. On remarque donc l'absorption qui diminue sous l'influence des UV au niveau du doublet à 390 - 398 nm. D'autres variations se remarquent, mais elles sortent à peine du bruit de fond (entre environ 400 et 550 nm) ou sont très larges (bande centrée vers 645 nm), et ne correspondent à rien de connu dans le diamant. Il est donc préférable de ne pas les interpréter.

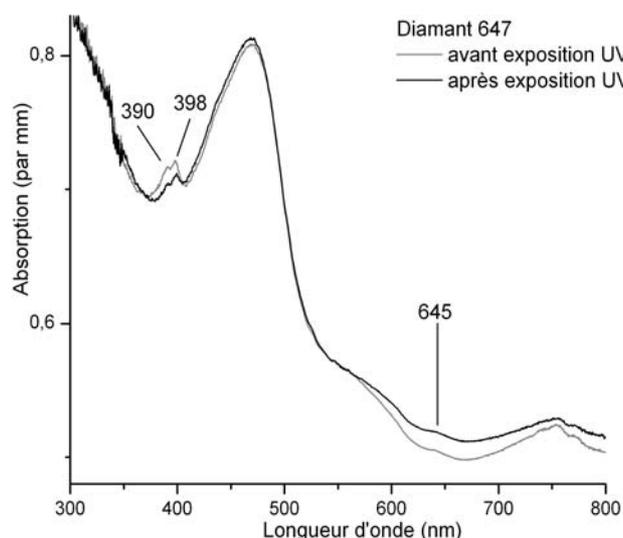


Figure 32 : Spectres UV-visible du diamant 647, en gris avant exposition aux UV et en noir juste après. On note une différence vers le doublet à 390 - 398 nm ainsi que vers 645 nm.

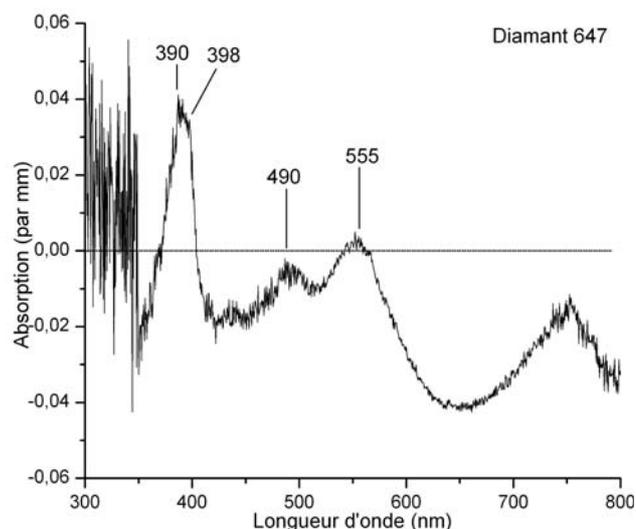


Figure 33 : Différence entre le spectre de référence et le spectre après exposition aux UV. Après l'exposition aux UV, c'est principalement le doublet à 390 - 398 nm qui diminue.

Comme précédemment, afin de prouver la répétitivité de nos manipulations, et surtout l'authenticité de nos interprétations, nous avons réitéré l'expérience. Le résultat est présenté dans la figure 34. Il est alors possible de voir la diminution du doublet à 390-398 nm entre le spectre de référence (en gris) et le spectre après exposition aux UV (en noir). Il est à remarquer que la bande large qui diminuait vers 645 nm n'est plus ici observable, il semble donc bien que ce soit juste une dérive de l'expérience au cours du temps. Cette dérive est également marquée par le décalage des spectres (non créé artificiellement).

Après une exposition à la lumière visible, consécutive à l'exposition aux UV, le doublet à 390-398 nm revient à son état initial (spectre en pointillé de la figure 34). La figure 35 montre les différences entre les deux spectres après exposition aux UV (en noir) et à la lumière visible (en gris) et le spectre de référence. Le doublet à 390 et 398 nm ressort bien après l'exposition aux UV, et n'est presque plus observable après l'exposition à la lumière visible, ce qui prouve l'authenticité de la variation provoquée par les UV. Il existe également une différence vers 490 nm qui se retrouvait déjà dans la figure 33. Il semble donc que cette absorption diminue légèrement sous l'effet des UV.

En revanche, entre environ 550 et 800 nm, le spectre après exposition à la lumière visible n'est pas plat ; dans cet intervalle, les données ne sont donc pas exploitables. De plus, dans cette zone, les différentiels des figures 33 et 35 ne sont pas comparables, ce qui ajoute au fait que les différences ne sont pas représentatives, car non reproductibles.

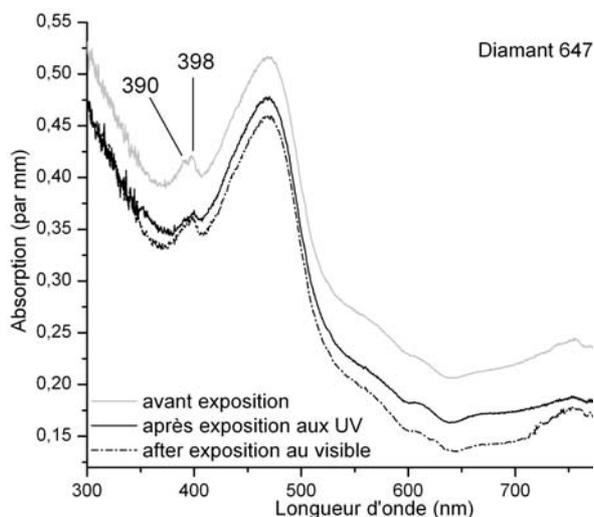


Figure 34 : Spectres UV-visible du diamant 647, en gris avant exposition, en noir juste après exposition aux UV, et en pointillé après exposition au visible et consécutivement à l'exposition aux UV. Le doublet à 390 - 398 nm diminue lors de l'exposition aux UV, et revient à l'état initial après exposition à la lumière visible. Remarquer la dérive verticale de l'instrument.

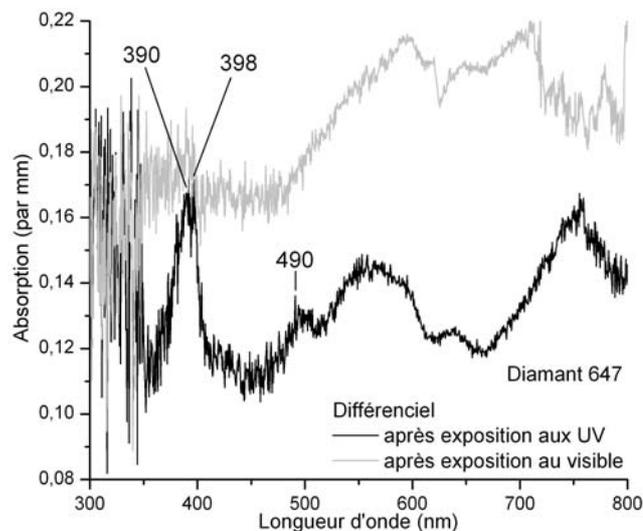


Figure 35 : Différence entre le spectre de référence et le spectre après exposition aux UV en noir, et entre le spectre de référence et celui après exposition au visible en gris. Les différences entre 550 et 800 nm ne sont pas interprétables car dans cette zone, le système n'est pas revenu à l'état initial. Cependant le doublet à 390 - 398 nm a bien diminué lors de l'exposition aux UV. C'est peut-être également le cas de l'absorption à environ 490 nm.

V- DISCUSSION

A- Traités ou pas traités ?

Avant d'aborder le sujet de l'absorption photoinduite elle-même, il est raisonnable de regarder si les diamants étudiés ont été traités ou non.

Dans le domaine de l'infrarouge, le diamant 645 présente à la fois les centres H1b et H1c comme le montre les figures 16a et b. Même si la présence de ces deux pics est tout juste détectée, elle suffit pour conclure à un traitement sur cette pierre. La présence du pic à 1450 cm^{-1} peut donc éventuellement être attribuée au pic du traitement H1a. Si cette précision est faite, c'est qu'il existe d'autres défauts pouvant provoquer une absorption à cette position. Le fait que ce diamant soit traité est confirmé par son spectre UV-Vis, grâce à la présence du centre à 595 nm et de GR1 (figure 12).

Le diamant 646 présente également les centres H1b et H1c, mais de façon bien plus visible que dans le cas du diamant précédent (figures 17a et b). De plus, il présente dans le domaine UV-visible le centre à 595 nm et le GR1 (figure 13). Ce diamant est donc traité.

Pour le diamant 648, nous savons qu'il a subi un traitement fait par un procédé confidentiel, tel qu'il soit indétectable dans le domaine infrarouge. En effet, sans exposition UV, aucun signe de traitement n'est perceptible (cf figures 18a et b). Mais l'exposition UV permet de faire ressortir le pic du H1b. Cependant, lorsque l'on regarde le spectre d'absorption dans le domaine UV-visible, on retrouve les pics classiques : centre à 595 nm et GR1 (figure 14).

Le diamant 647 ne présente absolument aucun signe de traitement, que ce soit dans le domaine infrarouge ou dans le domaine UV-visible (figures 11 et 15). L'exposition aux UV ne révèle pas non plus un signe de traitement. Cette pierre est donc naturelle, non traitée.

B- Résumé sur les absorptions photoinduites des diamants étudiés.

Dans les échantillons observés en infrarouge, deux pics connus (les centres H1b et H1c) ont montré un effet photoinduit, ainsi que six pics non connus (à 4850, 4505, 4320, 3780, 3490 et 3020 cm^{-1}). Certains pics ont simplement augmenté en intensité sous exposition aux UV, tandis que d'autres sont apparus. Dans le domaine de l'UV-visible, et même si cela est moins spectaculaire, nous avons pu également remarquer des changements dans l'absorption.

De plus, nous avons également étudié 13 autres diamants, dont les résultats n'apparaissent pas ici. Ces diamants possèdent des caractères proches de ceux des diamants 645, 646 et 648 puisqu'ils possèdent le H1b et H1c. Or ces pics ne sont dans ces cas pas photoinduits. Le phénomène d'absorptions photoinduites restedonc très rare.

Comme il a été mentionné plus tôt, plusieurs types de photoinduction ont été décrits dans la littérature, qu'il s'agisse d'annihilation de certains pics, d'augmentation ou d'apparition de pics sous exposition à certains domaines d'énergie. Aucune de ces publications ne mentionnait l'un de ces effets sur le H1c, H1b (mais sur le H1f, faisant partie de la même famille) ou l'un des six nouveaux pics du système à 4850 cm^{-1} . Précisons bien ici que tous les diamants possédant le H1b et/ou le H1c n'ont pas la propriété d'être photoinduits lors d'exposition UV. Ces diamants doivent donc posséder des propriétés particulières qui leur permettent ce changement.

Dans le domaine infrarouge, le cas du diamant 648 est un peu particulier par rapport aux diamants 645 et 646, car dans ce cas le H1b est apparemment totalement photoinduit, ce qui n'est pas le cas dans les deux autres. Cependant, comme il met en jeu le même centre et que celui-ci réagit de la même façon à la désactivation, nous considérons donc que le phénomène le régissant est le même que pour ces deux autres diamants. De plus, nous avons remarqué que dans les trois cas, l'intensité de l'absorption était légèrement plus intense aux UVC qu'aux UVL.

Toujours dans le domaine infrarouge, mais cette fois pour le cas du diamant 647, nous avons pu constater qu'il possède des pics non documentés à ce jour. On a également pu remarquer qu'il existe une différence d'influence entre l'exposition aux UVC et aux UVL. En effet, on remarque que l'exposition aux UVL (plus près de la lumière visible) donne lieu à une absorption photoinduite légèrement plus faible qu'aux UVC (plus hautes énergies) : lors de l'exposition aux UVL, le système à 4850 cm^{-1} est de plus faible intensité que lors de l'exposition aux UVC. Cependant, deux bandes larges à 4505 et 3780 cm^{-1} semblent plus visibles aux UVL qu'aux UVC. De plus, comme nous l'avons précédemment vu, les proportions relatives entre les pics évoluent entre UVL et UVC.

L'énergie des photons mis en jeu est donc essentielle. L'expérience de l'exposition à de la lumière visible sur les diamants en est une preuve : la lumière visible annihile les pics photoinduits, que ce soit dans le domaine infrarouge ou UV-visible. Il semble donc qu'il existe un passage progressif entre un domaine d'énergie où les diamants exposés produisent de nouveaux pics ou des pics plus importants visibles dans l'infrarouge, à un domaine pour lequel le photochromisme n'est pas produit. Dans le domaine de l'UV-visible, cela semble plus complexe suivant les cas.

Il s'avère que pour les quatre diamants de cette étude, plus on augmente l'énergie de la source de photons, plus l'absorption photoinduite est importante dans le domaine infrarouge. Et lorsque l'on diminue l'énergie des photons pour les exposer à une lumière visible, tous les pics photoinduits dans l'infrarouge s'annihilent beaucoup plus vite que lorsqu'ils sont laissés dans le noir. La photoinduction des centres H1b et H1c ainsi que du système à 4850 cm^{-1} est donc provoqué par l'exposition aux UV. Le retour à l'état initial se fait après l'arrêt de l'exposition, ou beaucoup plus rapidement par exposition à la lumière visible (strictement supérieure à $2,41\text{ eV}$ dans le cas des diamants 645, 646 et 648, et au maximum comprise entre $3,40$ et $2,71\text{ eV}$ dans le cas du diamant 647).

Quant aux expériences dans le domaine UV-visible, elles sont des plus délicates, car on ne peut à la fois exciter les diamants avec de la lumière visible et échantillonner le spectre dans le domaine UV-visible ! Retenons également que les expériences sont faites avec exposition indirecte de la lampe UV sur les diamants, et que les spectres ont été obtenus après l'exposition aux UV, et non pas pendant, comme ce qui a pu être fait dans le domaine infrarouge. Donc même si d'un point de vue expérimental, cette manipulation n'est pas des plus satisfaisantes, il nous semblait nécessaire de l'essayer. Nos essais ont été fructueux puisque nous avons pu constater que certaines absorptions pouvaient également réagir dans ce domaine UV-visible sous l'influence d'UV. Il s'agit principalement du centre à 595 nm dans le cas des diamants 645, 646 et 648, qui diminuait sous l'influence des UV. Dans le cas du diamant 647, la différence entre

avant et après exposition aux UV est encore plus nette, et c'est principalement un doublet à 390-398 nm qui est quant à lui diminué sous l'influence des UV. Le retour à la normale se fait de même que pour les absorptions photoinduites dans le domaine infrarouge, c'est-à-dire progressivement dans le noir, ou plus rapidement avec de la lumière visible.

C- Mécanismes physiques impliqués

Nous allons tenter d'expliquer le mécanisme qui régit d'une part le diamant possédant le système à 4850 cm^{-1} , et d'autre part les trois diamants possédant les centres H1b/H1c.

Le cas du diamant 647 est tout à fait inconnu. Il possède à la fois des absorptions photoinduites dans les domaines de l'infrarouge et de l'UV-visible. L'exposition aux UV permet d'exciter certains niveaux, formant ainsi par exemple de nouvelles absorptions comme c'est le cas de tout le système à 4850 cm^{-1} . En même temps, des absorptions sont désexcitées dans domaine de l'UV-Visible (c'est principalement le doublet à 390-398 nm). Il semble donc que le doublet à 390-398 nm se vide dans le système à 4850 cm^{-1} sous exposition aux UV. Plusieurs hypothèses peuvent être émises, et quelques unes des plus simples sont exposées en figure 36.

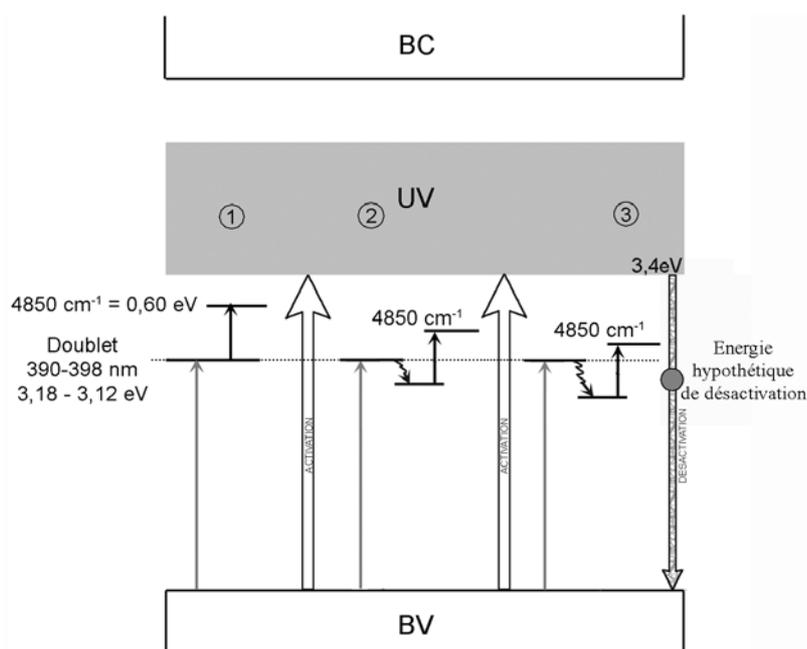


Figure 36 : Schéma d'énergie hypothétique du diamant 647 lors d'apport d'énergie UV, le gap du diamant étant de 5,5 eV. Trois hypothèses sont émises. L'hypothèse (1) montre un transfert direct entre le doublet à 390-398 nm et le système à 4850 cm^{-1} . L'hypothèse (2) propose un transfert indirect entre les deux systèmes. L'hypothèse (3) montre le domaine dans lequel peut se trouver le système à 4850 cm^{-1} , et pour lequel la désactivation est réalisable.

Les hypothèses proposées dans la figure 36 tiennent compte du fait que le système à 4850 cm^{-1} est considéré comme résultat de transitions électroniques. En effet, cela n'est pas des plus évidents puisqu'il se situe dans l'infrarouge, domaines typiquement des vibrations moléculaires et non des transitions électroniques. Cependant, ce système se trouve à des énergies très hautes pour des vibrations moléculaires (proche infrarouge : 2061 nm), et la probabilité que ce soit des transitions électroniques est plus importante. Collins *et al.* (1986) reprennent de même cette hypothèse pour les centres H1b et H1c qui se trouvent à des longueurs d'onde comparables (2024 et 1934 nm).

Les hypothèses proposées dans cette interprétation ne sont pas les seules possibles, mais sont les plus simples. A l'état stable, c'est le doublet à 390-398 nm qui est excité. L'apport

d'énergies égales aux UV permet d'exciter préférentiellement un défaut qui se trouve sur un niveau énergétique plus élevé, qui est le système à 4850 cm^{-1} . L'hypothèse (1) montre un passage direct entre les deux défauts. Mais il se peut tout aussi bien que ce passage se fasse par un ou plusieurs paliers, comme le montre la figure 36 (2), ce qui aurait exactement le même effet.

L'hypothèse (3) tient en compte l'essai de désactivation du système à 4850 cm^{-1} . Nous savons qu'il faut une énergie strictement inférieure à $3,4 \text{ eV}$ pour que le système à 4850 cm^{-1} soit désactivé. Ceci peut se produire si le doublet à $390\text{-}390 \text{ nm}$ se trouve en dessous de l'énergie maximale de désactivation : l'énergie appliquée ne permet pas alors le peuplement du système à 4850 cm^{-1} , ce qui fait que le diamant revient à l'état stable, avec uniquement le peuplement du doublet à $390\text{-}390 \text{ nm}$.

Dans le cas des diamants 645, 646 et 648, les variations dues à l'expositions aux UV concernent des centres connus : H1b, H1c et centre à 595 nm . Ces centres sont tous liés à l'azote. De plus, Collins et ses collaborateurs (1986) ont montré que ces centres étaient liés les uns aux autres, même si leur structure n'est pas connue. En effet, quand on augmente la température de chauffage, le centre à 595 nm diminue pour laisser la place aux centres H1b et H1c. Ces centres H1b et H1c seraient formés lors du piégeage du centre à 595 nm sur des agrégats A (deux atomes d'azote) et sur des agrégats B (quatre atomes d'azote + une lacune) respectivement. La figure 37 montre l'évolution de ces centres en fonction de la température de chauffage.

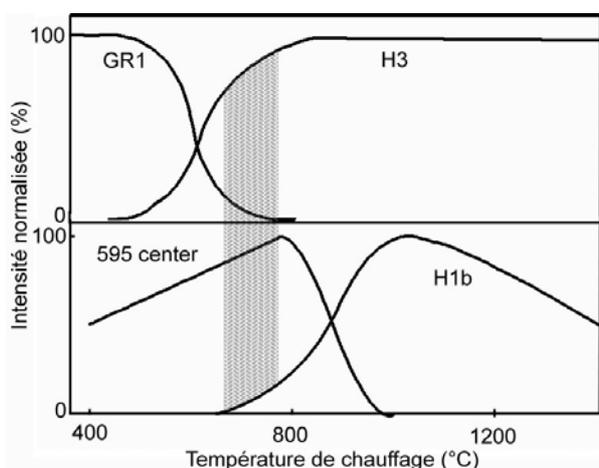


Figure 37 : Courbes isochrones de chauffage normalisées à 100 % du maximum. La figure du haut montre la croissance de H3 complémentaire de la destruction du GR1 lors de l'augmentation de la température de chauffage. La figure du bas montre la croissance de H1b complémentaire de la destruction du centre à 595 nm . La zone de recouvrement des quatre centres se trouve dans la zone grisée. Modifié d'après Collins *et al.*, 1986.

Sur cette figure, nous avons représenté une zone grisée qui correspond aux conditions de traitement des diamants de cette étude : ils possèdent en effet les quatre défauts nommés dans cette figure, soit le GR1, le H3, le centre à 595 nm et le H1b. D'après cette figure, il découle que les diamants auraient été chauffés entre environ 650 et 780°C (à prendre au conditionnel puisque la figure ne prend en compte des résultats obtenus sur seulement un échantillon).

Dans notre cas, les diamants n'ont pas besoin d'être chauffés pour pouvoir observer cette évolution ; de plus l'évolution est totalement réversible. Cependant le processus peut rester le même, c'est-à-dire un piégeage du 595 nm sur le H1b et H1c permis par des UV, et un « dépiégeage » permis par une lumière visible. Il s'effectuerait donc peut-être un transfert de d'électrons depuis le centre à 595 nm vers le H1b/H1c, de la même façon que ce qui a été décrit dans le cas du diamant 647. Ce qui implique que le centre à 595 nm et le H1b/H1c sont géométriquement proches.

Si on reprend de même la première hypothèse, soit un lien direct entre le centre à 595 nm et le H1b/H1c, l'énergie cumulée des centres est de 2,73 eV, soit supérieure à l'énergie maximale de désactivation, strictement inférieure à 2,71 eV. Ceci est donc irréalisable dans ce cas, et c'est ce qu'illustre la figure 38. Il faut donc obligatoirement un lien indirect entre le centre à 595 nm et le H1b/H1c comme l'illustre la figure 39. Rappelons ici que nous essayons d'interpréter le phénomène par des hypothèses les plus simples, et qu'elles ne sont donc pas uniques.

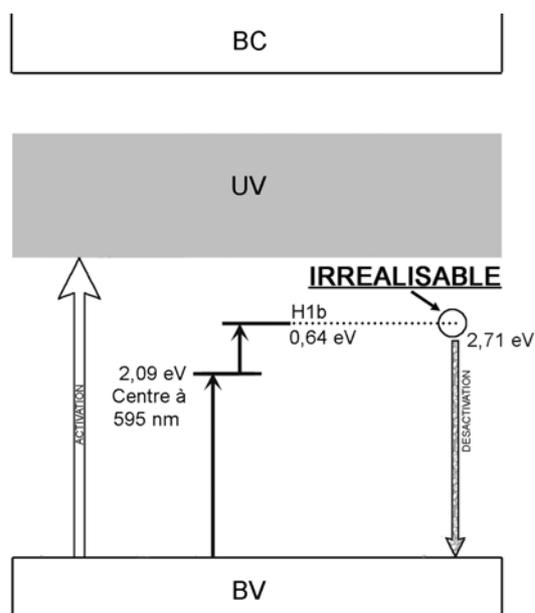


Figure 39 : Hypothèse non recevable impliquant un lien direct entre le centre à 595 nm et le H1b/H1c. Leur énergie cumulée est incompatible avec les essais de désactivation.

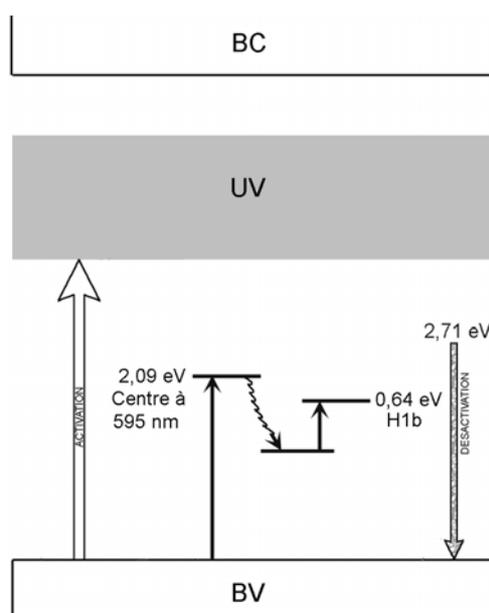


Figure 38 : Schéma d'énergie hypothétique des diamants possédant le H1b/H1c photoinduit lors d'apport d'énergie UV. L'hypothèse la plus simple est celle impliquant au moins un pallier entre le centre à 595 nm et le H1b/H1c

La question est à présent de savoir pourquoi tous les diamants possédant le H1b et H1c ne montrent pas de photoinduction. Nous avons précédemment vu que ces trois diamants possédaient à la fois les centres GR1, H3, 595 nm et H1b/H1c. Une hypothèse parmi de nombreuses possibles à notre stade de la réflexion serait de dire que c'est la configuration toute particulière de ces diamants (avec la présence simultanée des défauts précédemment cités) qui rend ce phénomène possible. D'où il découlerait que ce serait la température de chauffage qui conditionnerait l'apparition du phénomène d'absorptions photoinduites, située entre 650 et 780°C, d'après les études de Collins et collaborateurs (1986).

Une précision peut être alors faite sur le cas du diamant 648 qui ne présente pas de H1b quand il n'est pas exposé aux UV. Sa température de chauffage doit amener sa position juste à la borne inférieure de coexistence entre le H1b, le centre à 595 nm, le GR1 et le H3 (figure 40), soit environ 650°C. L'exposition aux UV permet donc de révéler sa présence. Le procédé confidentiel par lequel a été traité ce diamant serait donc de l'amener à cette température, assez élevée pour obtenir le changement de couleur voulu, et juste assez faible pour ne pas voir apparaître le H1b/H1c dans le spectre infrarouge, classiquement acquis lors d'une expertise gemmologique.

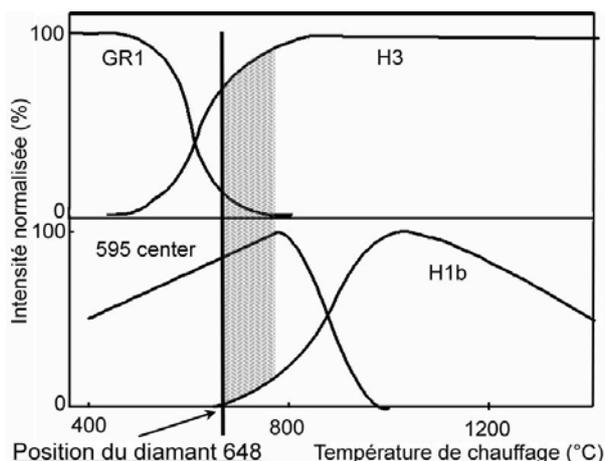


Figure 39 : Position présumée du diamant 648 sur le schéma d'intensité des centres à 595 nm, GR1, H3 et H1b. Le diamant 648 se trouve à la borne inférieure de coexistence de ces quatre centres.

Afin de savoir s'il existe un lien entre les absorptions photoinduites d'une part du système à 4850 cm^{-1} et du doublet à 390-398 nm et d'autre part de H1b/H1c et du centre à 595 nm, une prochaine expérience va être effectuée. Il s'agit d'essayer d'activer les absorptions photoinduites par de l'énergie égale à 390 nm et 595 nm respectivement dans le cas des deux systèmes. Si on regarde l'hypothèse (1) des figures 37 et 38, il faudrait donner de l'énergie égale à celle des défauts visibles en UV-Vis pour exciter les défauts dans le proche infrarouge. L'énergie que nous avons apportée grâce aux filtres bleu et vert n'est pas adaptée puisque aucune absorption n'a été photoinduite, ces énergies sont donc transparentes à l'effet recherché.

Pour cela, nous allons essayer d'exciter les pierres grâce au spectromètre UV-Vis en ouvrant les fentes autour de 390 nm et 595 nm respectivement. Si on s'aperçoit que, par exemple dans le cas du diamant 647, le doublet à 390-398 nm diminue pendant que le système à 4850 cm^{-1} augmente, nous pourrions conclure avec certitude que ces absorptions sont reliées entre elles (idem pour les diamants à H1b/H1c). L'inverse ne sera pas forcément vrai, puisqu'il sera possible que tout simplement, la puissance libérée par le spectromètre ne soit pas suffisante pour exciter les absorptions.

VI- CONCLUSION

Cette étude a révélé deux nouveaux types d'absorptions photoinduites dans les diamants jaune-orangé. Tout d'abord sur des centres bien connus comme les H1b et/ou H1c et le centre à 595 nm (pour trois diamants), mais également sur tout un système inconnu d'un diamant non traité.

D'un point de vue gemmologique, nous nous sommes tout d'abord permis de définir un nouveau type de diamant pour le numéro 647 : diamant du 3^e type, à cause de ses absorptions atypiques dans l'infrarouge. Il serait cependant nécessaire de décomposer le système dans la zone des défauts, ainsi que le système photoinduit afin de trouver avec certitude l'origine des différentes absorptions et d'en savoir plus sur ce type de diamant si particulier. Par ailleurs, nous avons pu constater que la manipulation consistant à illuminer des diamants par des UV lors de l'acquisition de leur spectre en infrarouge n'est pas dénuée d'intérêt : l'absorption des centres H1b et/ou H1c a été augmentée voir créée de ce fait, permettant une identification d'un traitement par irradiation et chauffage.

En terme de physique, nous avons émis l'hypothèse que le système à 4850 cm^{-1} du diamant 647 se faisait par transfert d'électrons entre les absorptions photoinduites dans le proche infrarouge et celles dans l'UV-Vis, par apport d'énergie égale à l'ultraviolet. Quant aux diamants montrant une absorption photoinduite des centres H1b/H1c, nous avons mis en évidence qu'elle s'effectuait probablement par piégeage du centre à 595 nm sur les centres H1b et/ou H1c. Une des hypothèses serait que cela ne puisse se produire que si les diamants possèdent au moins simultanément le H3, GR1, centre à 595 nm, et H1b et/ou H1c, ce qui ne serait possible que pour une température comprise entre environ 650 et 780°C. C'est pourquoi ce caractère resterait somme toute exceptionnel pour les diamants comportant ces centres. Cependant, cette coïncidence ne peut être que fortuite.

Dans cette étude, comme les autres sur le sujet, l'existence d'absorptions photoinduites n'est pas totalement comprise. Elle met en jeu des absorptions qui ne comportent pas un caractère photoinduit dans la plupart des diamants (comme pour les centres H1b/H1c), ou des absorptions qui n'ont jamais été décrites auparavant (comme pour le système à 4850 cm^{-1}). Les défauts dans le gap du diamant peuvent être si nombreux qu'il est difficile de savoir lesquels activent les absorptions photoinduites.

BIBLIOGRAPHIE

- Bursill L. A., Glaisher R. W. (1985) Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond. *American Mineralogist*, vol. 70, pp. 608-618.
- Chrenko R.M., McDonald R.S., Darrow K.A. (1967) Infra-red spectra of diamond coat. *Nature*, pp. 474-476.
- Clark C.D., Davey S.T. (1984) Defects-induced one-photon absorption in types Ia diamonds. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 17, pp. L399-L403.
- Clark C.D., Collins A.T., Woods G.S. (1992) Absorption and luminescence spectroscopy. Dans : “*The properties of natural and synthetic diamond*”, éditeur J.E. Field, Academic Press, London, pp. 35-79.
- Collins A. T. (1982) A spectroscopic survey of naturally-occurring vacancy-related colour centres in diamond. *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 15, pp. 1431-1438.
- Collins A. T., Woods (1984) The H1b and H1c absorptions in irradiated annealed type Ia diamonds. Diamond Conference, Bristol, unpublished.
- Collins A. T., Davies G., Woods G. S. (1986) Spectroscopic studies of the H1b and H1c absorption lines in irradiated, annealed type-Ia diamonds. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 19, pp. 3933-3944.
- Collins A. T. (2003) The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 1976-1983.
- Davies G. (1976) The A nitrogen aggregate in diamond – its symmetry and possible structure. *J. Phys.*, vol. C19, pp. L537-L542.
- Davies G. (1993) Hydrogen in diamond. Dans “*Properties and Growth of Diamond*”, éditeur G. Davies, pp. 135-138.
- Davies G. (1994) Properties and growth of diamond, IEEE, Inspec, London, 437 p.
- De Weerd F., Van Royen J. (2001) Defects in coloured natural diamonds. *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 474-479.
- De Weerd F., Kupriyanov I. N. (2002) Report on the influence of HPHT annealing on the 3107 cm⁻¹ hydrogen related absorption peak in natural type Ia diamond. *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 714-715.
- Evans T., Phaal C. (1962) *Proc R. Soc. London*, vol. 381, pp. 538-552.
- Field J.E. (1992) The properties of natural and synthetic diamond. Academic Press, London, 710 p.

- Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T. (1991) Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content. *New Diamond Science and Technology, MRS International Conference Proceedings, MRS Pittsburgh PA*, 671-676.
- Fritsch E. (1998) The Nature of Color in Diamonds. In : Nature of diamonds. Edition : G.E. Harlow, American Museum of Natural History, pp. 23-47.
- Fritsch E, Shigley J. (2002) Des diamants bien traités. *Pour la Science*, dossier n°35, pp. 78-83
- Harris J.W. (1992) Diamond Geology. Dans « *The properties of natural and synthetic diamond* », éditeur J.E. Field, Academic Press, London, pp. 344-393.
- Kabanov V.V., Demsar J., Mihailovic D. (2000) Photoinduced absorption from localized intra-gap states. *Physica C*, vol. 348, pp. 875-878.
- Kaiser W., Bond W. L. (1954) Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. *Phys. Rev.*, vol. 115, n°4, pp. 857-863.
- Knight D. S., White W. B. (1989) Characterisation of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, vol. 4, n° 2, pp. 385-393.
- Kuprianov I.N., Gusev V.A., Pal'yanov Y. N., Borzdov Y.M. (2000) Photochromic effect in irradiated and annealed nearly IIa type synthetic diamond. *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 12, pp. 7843-7856.
- Lawson S.C., Fischer D., Hunt D.C., Newton M.E. (1998) On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen on diamond. *J. Phys. : Condens. Matter.*, vol. 10, pp. 6171-6180.
- Loubser J. H. N., Van Ryneveld W. P. (1966) Electron spin resonance of nickel in synthetic diamonds. *Nature*, vol. 211, p. 517
- Mita Y. Nisida Y., Suito K., Onodera A., Yazu S. (1990) Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds. *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 2, pp. 8567-8574.
- Mita Y., Ohno Y., Adachi Y., Kanehara H., Nisida Y. (1993) Recovery process of photochromism of H2 and H3 centres in diamond. *Diamond and Related Materials*, vol. 2, n° 5-7, pp. 768-772.
- Mita Y., Kanehara H., Nisida Y. (1997a) The 0,545 eV center in neutron irradiated and annealed type Ib diamond. *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 1722-1725.
- Mita Y., Shiraki Y., Nisida Y. (1997b) Near-infrared absorption lines in neutron irradiated and annealed synthetic type IIa diamond. *Solid State Communications*, vol. 102, n° 9, pp. 659-661.
- Mita Y., Kanehara H., Nisida Y., Okada M. (1997c) Photochromic behaviour of the N3 centre in neutronirradiated and annealed type Ib diamond. *Philosophical Magazine Letters*, vol. 76, n° 2, pp. 93-98.
- Moses D., Wang J., Dogariu A., Fichou D., Videlot C. (1999) Carrier dynamics in α -octithiophene (8T) solids : comparision of the transient photoconductivity and photoinduced absorption in single crystals and polycrystalline films. *Synthetic materials*, vol. 101, pp. 421-424.

- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. (1988) Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*, vol. 335, pp. 784-789.
- Navon O. (1991) High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption. *Nature*, vol. 353, pp. 746-748.
- Nazaré H. (1992) Isolated substitutional nitrogen in diamond, dans "*Properties and growth of diamond*", éditeur G. Davies, pp. 85-87.
- Nilen R.W.N., Connell S.H., Britton D.T., Fischer C.G., Sendezera E.J., Schaaff P., Sellschop J.P.F. (1997) Investigation of lattice impurities and photochromic centres in diamond with high resolution positron annihilation spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 1777-1783.
- Noble C.J., Pawlik T., Spaeth J.-M. (1998) Electron paramagnetic resonance investigations of nickel defects in natural diamonds. *J. Phys. : Condens. Matter.*, vol 10, pp. 11781-11793.
- O'Donnell K. (1979) Papier 14, Diamond Conference, Cambridge (non publié)
- Pereira E., Santos L. (1987) Long lived red luminescence in diamond. *Journal of Luminescence*, vol. 38, pp. 181-183.
- Robertson R., Fox J.J. Martin A.E. (1934) Two types of diamond. *Philosophical Transactions*, vol. A 232, pp. 463-535.
- Sautter V., Gillet P. (1994) Les diamants, messagers des profondeurs de la Terre. *La Recherche*, vol. 25, pp. 1238-1245.
- Sautter V., Lorand J.P., Gillet P. (2002) Le diamant, témoin des profondeurs. *Pour la Science*, hors série Avril/Juin 2002, dossier n°35.
- Schrauder M., Navon O. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, n° 2, pp. 761-771.
- Sobolev E.V. Lenskaya S. V., Lisoivan V. I. (1968) *J. Struct. Chem.*, vol. 9, pp. 917-920.
- Sutherland G. B. B. M., Blackwell D. E., Simeral W. G. (1954) The problem of the two types of diamonds. *Nature*, vol. 174, pp. 901-904.
- Walker J. (1979) Optical absorption and luminescence in diamond. *Reports on Progress in Physics*, vol. 42, pp. 1605-1659.
- Woods G. S. (1992) The "type" terminology for diamonds. Dans "*Properties and Growth of Diamond*", éditeur G. Davies, pp. 83-84.
- Yelisseyev A.P., Nadoliny V.A. (1995) Photoinduced absorption lines related to nickel impurity in annealed synthetic diamonds. *Diamond Related Materials*, vol. 4, pp. 177-185.
- Zaitsev A. M. (2001) *Optical Properties of Diamond*. Edition Springer, 502 p.

