Olivier SEGURA

La luminescence

orange des corindons

2009-2010

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

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

Par

M. Olivier SEGURA

LA LUMINESCENCE ORANGE DES CORINDONS

Soutenu publiquement le 7 juin 2013 au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH M. B. RONDEAU M. F. NOTARI M. C. EWELS M. Y. MORIZET M. S. KARAMPELAS M. B. LASNIER

Professeur Maître de Conférences Directeur, Gemtechlab Chargé de Recherches Maître de Conférences Chercheur, Gübelin Gemlab Professeur émérite Président Vice-Président Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur Invité



Des escales qui font rêver les amoureux des pierres précieuses.

Elles ont été pour moi l'occasion des premiers contacts avec les gemmes, les premières émotions devant tant de couleur, de beauté, de complexité. Des émotions parfois douloureuses face au labeur acharné et à la souffrance.

Je n'oublierai pourtant jamais ce sourire, quelque part à plus d'une centaine de mètres sous terre, au milieu d'un dédale de galeries. Je n'oublierai jamais ce mineur qui passe sa vie courbé dans les entrailles chaudes et humides de Gaia.

Pour quelques pierres.

Ces émotions sont une motivation forte pour mieux connaître les gemmes, leur histoire, leurs secrets intimes, au plus profond de leurs atomes.

Mon étude va porter sur la luminescence orange des corindons, de toutes couleurs, étendue aux corindons traités et synthétiques. Et si mes questions et mes tentatives de réponses sont théoriques et font appel à des techniques de recherche en physique, elles ne doivent jamais nous faire oublier que notre matériel d'étude est magique et une grande source d'émotion !





Sommaire

Introduction

- 1. Les corindons
- 2. Luminescence et fluorescence
 - 2.1. Historique
 - 2.2. Définitions
 - 2.3. Théorie
 - 2.3.1. Atomes isolés
 - 2.3.2. Niveaux d'énergie impliqués dans les interactions photons UV / matière
 - 2.3.3. Luminescence moléculaire
 - 2.3.4. Luminescence cristalline
 - 2.4. Étude de la luminescence
 - 2.5. Spectres d'excitation et spectres d'émission
 - 2.6. La luminescence résolue en temps
 - 2.7. La luminescence rouge du rubis
- 3. La vision
 - 3.1. La lumière visible
 - 3.2. L'œil, premier outil d'analyse
 - 3.3. Sensibilité de l'œil aux couleurs
 - 3.4. Couleurs additives
 - 3.5. Colorimétrie
- 4. Matériaux et méthodes
 - 4.1. Echantillons
 - 4.2. Origine géographique des échantillons
 - 4.3. La photographie de luminescence
 - 4.4. La lampe UV
 - 4.5. Le Fluorolog®
 - 4.6. Le Femto
- 5. Résultats
 - 5.1. Gemmologie classique
 - 5.2. Luminescence
 - 5.3. Spectres d'émission et spectres d'excitation (fluorolog®)
 - 5.4. Spectres résolus en temps (femto seconde)

6. Discussion

Conclusion et perspectives

Remerciements

Bibliographie



Introduction

Quand on s'intéresse à la gemmologie et aux outils et méthodes à notre disposition, on se rend compte que certains tests que l'on utilise presque en routine nous sont assez obscurs.

En effet on comprend aisément le jeu des lentilles d'un microscope et on connait plus ou moins le principe de fonctionnement d'un réfractomètre ou d'un spectroscope. Chacun a vérifié dans son bain les théories d'Archimède et les a extrapolées aux mesures de densité.

Mais que se cache-t-il derrière la vitre de la boite à UV ? Des rayons ultraviolets qui, selon qu'ils sont « courts » ou « longs », vont transformer la couleur de la pierre ! Et un tableau de données pour nous faire avancer sur le long chemin de la détermination de la nature, des traitements, des origines des gemmes.

Au fond de la pierre que se passe-t-il ? Pourquoi les pierres ont elles des couleurs de luminescence différentes entre elles, au sein de la même espèce ou parfois du même échantillon ? On se rend compte également que la luminescence et plus précisément les outils et techniques de spectrographie utilisant la luminescence se sont développés mais restent peu employés en gemmologie. Est-ce inutile ou insuffisamment documenté ?

Toutes ces questions nous ont amené à nous intéresser à la luminescence dans les gemmes, pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine de ce phénomène et les outils mis à notre disposition.

Quand on étudie un peu la luminescence, de nombreuses références (Anderson, 1958 ; Webster, 1984 ; Schumann, 2007 ; Read, 2008...) font mention d'une couleur particulière qui semble unique et discriminante parmi les gemmes : la couleur orange/abricot sous rayonnement UV des saphirs jaunes du Sri Lanka.

Ce cas semble unique dans la littérature et la promesse d'une identification géographique aussi commode attire l'attention !

Cependant il s'est vite avéré lors des observations que de nombreux saphirs jaunes du Sri Lanka ne luminescent pas orange. Par ailleurs, de nombreux saphirs d'autres couleurs et d'origines diverses montrent pourtant cette couleur de luminescence orange/abricot.

Enfin, les quelques références qui tentent une explication de cette luminescence (Webster, 1984 ; Hugues, 1990 ; Fritsch, 1994...) ne s'arrêtent en fait qu'à des hypothèses.

Il semble donc que ce cas particulier de luminescence, qui n'est pas (ou peu) documenté, serve pourtant de base de référence pour les gemmologues. Cependant c'est Richard Hugues, en légende de photo d'un article internet sur la luminescence (www.rubysapphire.com), qui présente la luminescence orange/abricot comme l'un des derniers mystères des corindons... C'est donc sur ce sujet : la luminescence orange des corindons, naturels, traités et synthétiques, de diverses origines géographiques, que va porter notre étude.

1. Les corindons

Identifiés comme une espèce minérale à part entière depuis 1802 (Hugues, 1997), les corindons sont aujourd'hui bien connus du point de vue chimique et cristallographique. Les corindons sont des oxydes d'aluminium, AI_2O_3 . Purs, ils sont incolores, et les couleurs sont le plus souvent dues à des traces d'autres éléments comme le chrome (rubis), fer et titane (saphir « bleu »).

Ils cristallisent dans le système rhomboédrique (a=b=c; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$). Dans la notation internationale (Hermann–Mauguin) ils appartiennent à la classe du scalénoèdre – rhomboèdre : 3 2/m (Fig. 1).



Figure 1. Représentation géométrique du rhomboèdre.

La structure d'un corindon peut être représentée selon le schéma de la figure 2. Il s'agit d'un empilement compact d'anions O²⁻ matérialisant le sommet d'octaèdres, dont les centres sont occupés par des cations Al³⁺. Seuls les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations.







L'habitus du corindon est varié (dipyramidal, prismatique long, rhomboédrique, pinacoïdal. (Cesbron et Al (2002) ; Rondeau B., Fritsch E. (2010)) (Fig.3).



Les principales caractéristiques gemmologiques des corindons sont résumées dans le tableau suivant (Fig.4)

Caractère optique	Uniaxe négatif			
Système cristallin	Rhomboédrique			
Biréfringence	0,008 - 0,010			
Dispersion	0.018			
Pléochroïsme	faible à fort			
Densité	4,0 (+0,10 ; - 0,05)			
Fracture	Conchoïdale			
Eclat	Vitreux			
Transparence	Transparent à opaque			
Dureté (Mohs)	9			
Résistance aux chocs	Excellente (sauf plans de macle ou fractures)			
Stabilité	Bonne stabilité à la chaleur, à la lumière Attaqué avec difficulté par les acides			

Figure 4.

Tableau de synthèse des caractéristiques gemmologiques des corindons.

2. Luminescence et fluorescence

2.1. Historique

Le physiologiste et zoologiste E.N. Harvey, un expert de la bioluminescence, relate dans son ouvrage de référence (Harvey, 1957) les évolutions de la pensée et des connaissances au sujet de la luminescence, sous toutes ses formes et dans toutes ses manifestations. Depuis toujours et dans toutes les cultures, c'est la phosphorescence qui a marqué le plus les hommes. Les textes les plus anciens mentionnent ces phénomènes inexpliqués, souvent attribués aux divinités.

Ainsi, les Altaic de Sibérie pensent que les esprits des défunts résident dans une grotte souterraine éclairée par la lumière d'arbres en décomposition. Les Apaches Jicarilla du nouveau Mexique croient que le feu n'existait pas sur terre à sa création, mais qu'il a été distribué par un renard qui l'a obtenu d'un bucher allumé par des lucioles. Euripide (*ca* - 480 ; *ca* - 406) dans sa tragédie *Bacchae* représente des Bacchantes portant le feu dans leurs cheveux sans en être blessées. D'où la présence dans les Bacchanales décrites par Tite-Live (- 59 ; 17) dans *l'Histoire des Romains* de torches qui continuaient à briller sous l'eau, probablement grâce à du sulfure de calcium phosphorescent.

Les premiers écrits concernant des phénomènes de luminescence dans les pierres peuvent être attribués à Hérodote (*ca* - 484 ; *ca* - 408) qui, dans son *Histoire*, décrit un temple à Tyr avec deux piliers, l'un d'or et l'autre d'émeraude qui brille dans la nuit (on pense aujourd'hui à de la fluorite, présente dans la région). Théophraste (*ca* – 374 ; *ca* - 286) dans l'*histoire des pierres* a créé le nom de *carbunculus*, soit « petit charbon », en observant probablement un grenat au soleil. La plupart des lecteurs suivants ont associé ce nom à des pierres qui brillent dans la nuit. Pline (*ca* 23 ; *ca* 79) écrit aussi dans son *Histoire Naturelle* que les rubis ou escarboucles jetés dans le feu perdent leur éclat, alors que s'ils sont mouillés ils semblent briller de l'intérieur.

On trouve ainsi dans la littérature antique plusieurs preuves de la connaissance des phénomènes de luminescence, et ce dans de nombreuses cultures dont la Chine ou ils tiennent une place importante.

C'est en 1555 que Geisner écrit le premier livre consacré à la luminescence : *De raris et admirandis Herbis quae sive quod noctu lucenat, sive alias ob causas Lunariae nominantur et orbiter de aliis etiam rebus, quae in tenebris lucent, commentariolus, souvent simplifié en : De Lunariis.* Il y écrit que les escarboucles rougeoient parfois la nuit. Il identifie également une pierre portée par Catherine d'Aragon (1485 ; 1536) qui luminesce dans la nuit comme un rubis, bien qu'il s'agisse en fait probablement d'un diamant phosphorescent. Benvenuto Cellini a également décrit dans son *Traité d'orfèvrerie* un diamant qui « brille après avoir été exposé à la lumière ».

Galilée (1564 – 1642) s'est aussi beaucoup intéressé aux phénomènes lumineux et a été l'un des premiers à étudier « la pierre de Bologne » ou phosphore de Bologne (Fig.5). Cette « pierre » été créée par un bottier de Bologne, Vincenzo Cascariolo, amateur de chimie. Il avait découvert en 1603 qu'un minéral de la région, la baryte (sulfate de baryum : BaSO₄), après traitement par chauffage, allait pouvoir « emmagasiner » de la lumière pendant la journée et la restituer la nuit. Cette pierre qui pouvait attirer la lumière du soleil était donc le matériau idéal pour tenter de créer la pierre philosophale, malheureusement sans succès.

C'est seulement en 1888 que le terme de « luminescence » a été créé par le physicien et historien des sciences allemand Eilhardt Wiedemann pour décrire « tous ces phénomènes de lumière qui ne sont pas expliqués par l'augmentation de température ». Et donc par opposition à l'incandescence qui émet une lumière chaude, la luminescence est un phénomène émettant une lumière sans dégagement de chaleur.



Figure 5.

Frontispice de l'ouvrage de Marco Antonio Cellio « Il Fosforo O'vero la Pietra Bolognese (Rome, 1680) », montrant le four servant à calciner la baryte.

2.2. Définitions

De nombreux termes seront employés dans la suite de notre travail et il convient ici de les définir avec précision.

Luminescence :

Lorsque certains matériaux reçoivent de l'énergie quel que soit sa forme (une excitation) ils peuvent la restituer en une radiation dont la longueur d'onde appartient au domaine du visible. C'est ce phénomène d'émission de radiation « froide » que l'on appelle luminescence. (Cf 1.3. pour l'explication)

Il existe une multitude de processus d'excitation pour provoquer la luminescence. A chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence. Une luminescence d'une espèce est caractérisée par son énergie d'émission et sa durée de vie. Lors de l'observation il faut prendre en compte la couleur, l'intensité, la turbidité, la durée et la distribution de la luminescence.

Fluorescence :

Lorsque, à l'œil, le phénomène de luminescence s'arrête avec l'arrêt de l'excitation, il s'agit de fluorescence (en fait moins d'une milliseconde de durée de vie). Dans le cas où la luminescence persiste sans excitation on parle de phosphorescence. C'est George Gabriel Stokes qui a inventé le mot de « Fluorescence » (en anglais) après ses travaux sur la fluorite et le verre à l'uranium : « je suis enclin à proposer pour cette apparence le mot de fluorescence, créé à partir de la fluorite, par analogie au terme opalescence qui dérive du nom du minéral »(Stokes, 1852).

U.V. (Ultra-Violets) :

Les ultraviolets correspondent aux rayonnements de plus faible longueur d'onde que la lumière visible. Leur énergie est immédiatement inférieure aux rayonnements du visible. Les ultraviolets peuvent être subdivisés en UV proches (380-200 nm de longueur d'onde) et UV extrêmes (200-10 nm). Les UV proches sont eux même divisés en UV-A (400-320 nm), UV-B (320-280 nm) et UV-C (280-200 nm).

En gemmologie classique on utilise les UVC (UV Courts : 254 nm) et les UVL (UV Longs : 365 nm). 254 nm et 365 nm marquant les raies du mercure.

Matériau luminescent :

Un minéral luminescent convertit l'énergie reçue en radiation électromagnétique, le plus souvent dans le domaine du visible, mais parfois dans l'ultraviolet ou l'infrarouge. Un minéral luminescent est constitué d'un réseau hôte et d'un centre luminescent.

Excitation :

Il est possible de provoquer la luminescence d'un minéral par des photons (dans l'UV ou le visible) (photoluminescence), par un faisceau d'électrons (thermoluminescence), par rayon X (X-ray luminescence) ...

Spectroscopie :

C'est l'étude des interactions des radiations électromagnétiques avec la matière. On distingue 3 aspects : l'exposition d'un échantillon à une radiation électromagnétique; la mesure de l'absorption, de l'émission spontanée et/ou de la dispersion; l'analyse et interprétation de ces mesures.

Spectroscopie de luminescence :

Elle permet de mesurer les niveaux d'énergie des centres luminescents. Les niveaux d'énergie sont définis par des états caractéristiques liés à la nature physique et aux processus dynamiques et énergétiques que subissent les centres. L'état fondamental est celui de plus faible énergie. Les états ayant une énergie plus importante sont appelés « états excités ».

Centre luminescent :

Le centre luminescent est aussi appelé « activateur ». La détermination du centre responsable de la luminescence n'est pas une question facile. La corrélation entre une luminescence spécifique et une impureté particulière peut donner une indication de la source de l'émission. Par contre cela ne donne pas de détails sur la nature précise du centre. La spectroscopie peut donner de nombreux renseignements intéressants pour aider à l'identification du centre luminescent. Ces centres peuvent être dus à des terres rares (Ce^{3+,} Pr³⁺, Sm³⁺...), des éléments de transition « métalliques » (Cr³⁺, Mn⁴⁺, V³⁺...), des ions complexes (WO₄²⁻, VO₄⁴⁻...), des centres moléculaires (uranyle UO₂²⁺...), des centres colorés, des défauts structuraux par exemple induits par l'irradiation.

Fluorophores :

Il s'agit par définition d'un composé chimique, ou par extension d'un centre luminescent, capable d'émettre de la lumière après excitation.

2.3. Théorie

La luminescence est la propriété qu'ont certaines substances de restituer sous forme de photons (d'énergie q=hu) d'origine non thermique une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation de type divers. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée, vers un état énergétique moins élevé (Fig.6).



Figure 6. Représentation schématique du principe de luminescence.

La physique prévoit que l'énergie emmagasinée par un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde :

$$E = \frac{b c}{\lambda}$$

E : énergie b : constante de Planck c : vitesse de la lumière λ : longueur d'onde

Du fait de la dissipation d'énergie, l'énergie émise est plus faible que l'énergie d'excitation. Donc la longueur d'onde est plus élevée. C'est ce qui explique que l'absorption d'un rayonnement excitateur invisible à l'œil humain (ici des UV) permette l'émission d'un rayonnement visible.

2.3.1. Atomes isolés

Il existe trois manières possibles de retour à l'état initial d'un atome excité (Fig.7):

- soit directement, en émettant un photon d'énergie (E) égale à celle du photon absorbé.

Il s'agit du phénomène de résonance ;

1

2 3

- soit indirectement :

- par des niveaux intermédiaires en émettant plusieurs photons
- ou en passant par un état métastable (M).





Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un atome et des phénomènes d'excitation et de désactivation.

2.3.2. Niveaux d'énergie impliqués dans les interactions photons UV / matière

L'énergie peut être considérée comme la somme de trois termes : énergie électronique, énergie vibrationnelle et énergie rotationnelle. Chaque composante étant quantifiée, les modifications de l'état énergétique se font donc par sauts (Fig.8).





- L'énergie électronique correspond aux différents niveaux qui intéressent les électrons mis en commun par les atomes de la molécule lors de la liaison covalente. L'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la molécule peut provoquer une transition électronique qui fait passer la molécule de l'état fondamental à un état excité. Le photon est alors absorbé et il y a conversion de l'énergie du rayonnement en énergie moléculaire électronique.

- L'énergie vibrationnelle correspond à l'amplitude de vibration des liaisons atomiques. Les niveaux d'énergie sont plus rapprochés et une transition vibrationnelle correspond à une variation d'énergie bien plus faible que celle nécessaire à la transition électronique. - L'énergie rotationnelle correspond à la rotation des molécules autour d'axes privilégiés. L'énergie de rotation a des intervalles entre les niveaux énergétiques correspondant à des quanta d'énergie bien plus petits que ceux mis en jeu dans les transitions vibrationnelles (dans le cas d'un composé cristallin, comme ceux analysés dans le cadre de notre étude, l'énergie rotationnelle n'intervient pas).

2.3.3. Luminescence moléculaire

Les lois pour les molécules sont plus complexes que pour les atomes isolés à cause des vibrations moléculaires qui induisent des niveaux d'énergie supplémentaires. D'autre part, le retour à l'état fondamental peut parfois se faire sans émission de lumière. On parle alors de transitions non radiatives.

2.3.4. Luminescence cristalline

La luminescence peut avoir plusieurs causes :

- Luminescence intrinsèque au matériau :

C'est le cas lorsque l'activateur est une composante du matériau. Par exemple le groupement tungstate (WO₄) est présent dans toutes les « molécules » de la scheelite et est responsable de la luminescence bleue de ce minéral.

- Luminescence extrinsèque :

Dans ce cas la luminescence est due à des activateurs qui sont indépendants du réseau cristallin. Ils peuvent être eux mêmes extrinsèques ou intrinsèques :

L'activateur est un défaut, une imperfection physique du réseau cristallin (intrinsèque). Il peut s'agir de lacune, centre à trou ou centre à électron. Il n'y a dans ce cas pas d'apport extérieur.

L'activateur est une impureté, une imperfection chimique (extrinsèque), introduite dans le cristal pur en faible proportion. Par exemple le chrome (Cr³⁺) dans les rubis qui induit une luminescence rouge. Il peut s'agir également d'impuretés piégées dans des centres colorés intrinsèques (par exemple une lacune). Il existe de nombreux exemples dans le diamant, la fluorite...

Le mécanisme général de luminescence cristalline peut se résumer grâce au diagramme de Perrin-Jablonski (Fig.9)

état excité singulet



état électronique fondamental So

CI Conversion Interne, transition non radiative CIS Croisement InterSystème, transition non radiative RV relaxation vibrationnelle

Figure 9.

Le diagramme de Perrin Jablonski récapitule les mécanismes généraux de la luminescence cristalline.

2.4. Étude de la luminescence

Afin de pouvoir observer et comparer les phénomènes de luminescence (ou de fluorescence dans notre cas) il faut pouvoir se placer dans des conditions idéales d'étude : une chambre noire, et utiliser un fond noir non fluorescent. Il est important de noter la couleur, l'intensité, la turbidité, la distribution et éventuellement la durée (si phosphorescence) de la luminescence étudiée.

Enfin, la distance de la lampe à l'échantillon peut également faire varier de manière importante l'intensité de l'émission. Une référence peut être utilisée, qui permettra en outre de mieux apprécier les couleurs de luminescence, une couleur d'émission que l'on n'a pas l'habitude d'observer (cf 3.4)

Dans notre étude, les photos des échantillons pris sous lumière UV (UVC et UVL) permettront de comparer les divers comportements de luminescence. Grace à l'utilisation d'un réglage constant pour l'appareil photo (focale, durée de prise de vue, distance à l'échantillon), on peut considérer que les couleurs et intensités ainsi observées en photographie sont représentatives des variations observables dans la réalité (cf 4.3).

2.5. Spectres d'excitation et spectres d'émission

Pour réaliser un spectre d'émission, on observe le spectre de lumière émise par luminescence pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Il s'agit d'une courbe (en fait le lissage d'un histogramme) des énergies libérées par la population de fluorophores lors de la transition radiative vers l'état fondamental.

Inversement, pour réaliser un spectre d'excitation, on observe la lumière émise par luminescence à une longueur d'onde donnée, et cela pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Une excitation réalisée à plusieurs longueurs d'ondes différentes ne modifie pas le profil d'émission correspondant. Cependant l'intensité sera proportionnelle à l'intensité de l'excitation. Il conviendra donc de rechercher ce maximum afin de se placer dans les meilleures conditions d'analyse possible. (Fig.10)





Afin de caractériser au mieux une luminescence il faut préciser :

- la longueur d'onde d'émission (maximum apparent et réel du spectre)
- l'intensité de fluorescence ou brillance : If
- le temps de vie de la fluorescence : T

2.6. La luminescence résolue en temps

Chaque activateur, au sein d'un minéral, induit une luminescence de durée de vie particulière allant de la nanoseconde à la microseconde. La possibilité d'une spectroscopie résolue en temps permet donc de définir la durée de vie de chaque centre d'émission, ce qui peut être utile pour les séparer.

En effet, dans le cas ou plusieurs centres de durée de vie différente émettent dans la même partie du spectre, un spectre classique montrera la somme de ces intensités. Le fait de coupler une source d'émission (laser pulsé) avec une caméra à une fréquence de l'ordre de la femto seconde permet d'individualiser chaque composante de cette luminescence « multiple ».

2.7. La luminescence rouge du rubis

La luminescence rouge du rubis est bien connue du fait de l'importance économique de cette gemme, mais surtout par l'utilisation du rubis synthétique dans l'industrie des lasers. Ce sont d'ailleurs les propriétés de luminescence des rubis (synthétiques) qui ont été exploitées pour la réalisation des premiers lasers dans les années 1960.

Le centre luminescent qui provoque la luminescence rouge des rubis est le chrome. L'ion Cr³⁺ est à l'origine de deux bandes importantes d'émission dans le spectre visible (693 et 694 nm) (Gaft 2005) (Fig.11).





3. La vision

Dans l'étude de la couleur, le premier « outil » que l'on utilise est notre œil. Cependant nos yeux ne sont pas sensibles de la même manière à toutes les longueurs d'onde (du visible). Il convient donc de mieux connaître le fonctionnement des yeux et de toute la chaine de neurones qui permettent à l'œil de transmettre une image au cerveau.

3.1. La lumière visible

La lumière est une radiation électromagnétique qui va exciter les récepteurs de l'œil. La stimulation va dépendre en particulier à la fois de l'énergie et de la quantité de lumière. L'homme est capable de discerner des couleurs entre environ 400 nm et 700 nm (en condition de vue normale) (Fig.12)



Figure 12.

Représentation des couleurs perceptibles par l'homme selon la longueur d'onde.

Pour ce qui nous intéresse, la couleur orange pur est à 610 nm et on peut estimer que la gamme des couleurs considérées comme orange s'étend de 600 à 620 nm environ.

3.2. L'œil, premier outil d'analyse

L'œil humain est un « outil » extrêmement complexe qui fait intervenir de nombreuses cellules spécialisées. On estime que 70 % des récepteurs sensoriels de l'organisme sont situés dans les yeux (près de 250 millions de photorécepteurs) (Demers, 2011 ; Artero, 2005). La lumière est captée et encodée par des photorécepteurs (cônes et bâtonnets). Ce sont ensuite les tractus optiques qui vont transporter les messages codés sous forme d'influx nerveux vers le cortex cérébral. Le cerveau va alors élaborer une image. (Fig.13)



Figure 13.

Schéma de l'œil et des principaux types de neurones de la couche nerveuse de la rétine.

Des molécules photosensibles (rétinal) combinées à des protéines (opsines) vont former quatre types de pigments visuels. Selon le type d'opsine à laquelle il se lie, le rétinal va absorber différentes longueur d'onde du spectre visible. Le rétinal a plusieurs isomères (différentes structures tridimensionnelles) selon qu'il est lié à une opsine (à l'obscurité) ou détaché de l'opsine (lorsqu'il absorbe des photons). Ce phénomène photochimique va déclencher une chaine de réactions chimiques et électriques dans les cônes et les bâtonnets, et produire un influx nerveux dans les nerfs optiques.

3.3. Sensibilité de l'œil aux couleurs

Dans les bâtonnets, le pigment (rhodopsine : scotopsine + rétinal) est sensible aux faibles quantités de lumière et n'aura plus d'efficacité en cas de lumière intense. Ce sont donc les cônes qui sont responsables de la vision diurne et de l'identification des couleurs. Les pigments des cônes (rétinal + photopsine) se divisent en trois catégories selon les propriétés des photopsines qu'ils contiennent.

On distingue les cônes S, sensibles aux longueurs d'ondes autour de 445nm, les cônes M, sensibles aux longueurs d'ondes autour de 540nm, et les cônes L, sensibles aux longueurs d'ondes autour de 565nm. (Fig.14)





3.4. Couleurs additives

Les couleurs observées dans le cadre de notre étude étant des couleurs d'émission, il faut se placer dans le cadre de couleurs additives, que nous avons moins l'habitude de manipuler. En synthèse additive, l'addition de rouge, vert et bleu donne du blanc, selon la figure 15.



Figure 15. Représentation de l'addition des couleurs d'émission.

On l'a vu, les cônes transforment tout rayonnement de lumière visible en trois impulsions nerveuses de valeurs variables qui sont acheminées vers le cerveau. Même une lumière monochromatique comme le vert sera codée par ces 3 valeurs.

La rétine est incapable de faire la différence entre la lumière monochromatique orange et la somme des deux lumières rouge et verte, car les cônes sont excités de la même façon et envoient donc les trois mêmes impulsions nerveuses dans les deux cas. Les deux lumières sont donc physiquement différentes (car leur composition spectrale est différente) mais l'impression pour l'œil est la même. On parle alors de couleurs métamères.

3.5. Colorimétrie

La colorimétrie est la science de la mesure des couleurs. L'œil humain étant capable de discerner plus de 350 000 couleurs différentes il a fallu caractériser de manière simple et efficace les couleurs avec un système s'affranchissant des imperfections de l'œil humain. Ont ainsi été proposées des méthodes visuelles (Chevreul, Munsell, Ostwald), des méthodes purement physiques (RVB, CIE XYZ) et des méthodes physiques corrigées par les données de la psychométrie (CIELAB, CIELUV).

La commission internationale de l'éclairage (CIE) a proposé en 1931 un modèle (modifié en 1976) aujourd'hui communément admis pour la caractérisation des couleurs : le diagramme CIE xy (Fig.16).



Figure 16. Diagramme CIE (1931).

L'espace CIE peut être représenté par un modèle géométrique avec les grandeurs L*u*v* (ou L*a*b*) portées par trois axes orthogonaux. Le cas de l'espace CIELAB est représenté en figure 17.



Figure 17. Espace CIELAB.

4. Matériaux et méthodes

4.1. Échantillons

Une partie des échantillons étudiés provient de notre collection personnelle. Ils ont été récoltés, pour les gemmes naturelles, sur le lieu de leur découverte (Sri Lanka et Birmanie). La pertinence de l'échantillonnage a été renforcée grâce au prêt de saphirs des Etats-Unis (Emmanuel Fritsch), Madagascar et Birmanie (Vincent Pardieu) présentant tous une luminescence orange.

Enfin, au cours de notre étude, quelques pierres synthétiques et quelques corindons traités ont été ajoutés afin de servir de référence pour notre interprétation, à savoir la luminescence rouge (stricte) due au chrome et la luminescence orange (stricte) due au traitement des corindons par le béryllium.

Toutes les photos de gemmes sont prisent à paramètres constants et éclairage constant (6400 K) pour rendre compte au plus près de la réalité (à notre œil). Aucune photo n'a été retouchée. Afin de décrire au mieux la couleur des échantillons nous utiliserons la nomenclature du GIA traduite selon le modèle ci-après (Fig.18).

La figure 19 est un montage photographique qui présente tous les échantillons sur une planche, en lumière du jour. La figure 20 reprend sous forme d'un tableau les principales caractéristiques des échantillons : couleur, masse, dimension, qualité, indice de réfraction, biréfringence et densité. (CC : Color Change, corindon a changement de couleur)



B I ve	Bleu légèrement verdâtre
B ve	Bleu verdâtre
B f ve	Bleu fortement verdâtre
VeB/BVe	Vert Bleu / Bleu Vert
Ve f b	Vert fortement bleuâtre
Ve b	Vert bleuâtre
Ve I b	Vert légèrement bleuâtre
Ve	Vert
Ve I j	Vert légèrement jaunâtre
Ve j	Vert jaunâtre
Ve fj	Vert fortement jaunâtre
VeJ/JVe	Vert Jaune / Jaune Vert
J ve	Jaune verdâtre
J	Jaune
Jo	Jaune orangé
0 j	Orange jaunâtre
0	Orange
0 r	Orange rougeâtre
R0/0R	Rouge Orange / Orange Rouge
Ro	Rouge orangé
R	Rouge
RIm	Rouge légèrement magenta
R f m	Rouge fortement magenta
RM/MR	Rouge Magenta / Magenta Rouge
Mr	Magenta rougeâtre
М	Magenta
M vi	Magenta violacé
Vi	Violet
Vi b	Violet bleuâtre
B vi	Bleu violacé
В	Bleu



Nomenclature des couleurs, d'après la roue des couleurs du GIA.



Planche des échantillons utilisés pour le mémoire.

		couleur	masse (ct)	dimension (mm) (Lxlxh)	1) qualité (naturel / indice synthétique) et réfract traitement éventuel		biréfrin- gence	densité
OS1	0	MVi	1,09	6,26x5,12x3,86	naturel	aturel 1,760 – 1,769		4,02
OS2		Pad	1,15	6,60x4,90x4,26	naturel	aturel 1,760 – 1,768		4,00
OS3		Brun	2,25	8,29x6,21x4,88	naturel 1,758 – 1,768		0,010	4,05
OS4	O	В	7,89	9,92x8,98x8,08	naturel	1,760 (lect.cab.)	-	4,06
OS5		CC	2,14	7,75x7,72x4,70	synthétique (Verneuil)	1,763 – 1,770	0,007	4,01
OS6	0	RO	1,74	8,07x6,62x3,61	diffusé Be	1,763 – 1,771	0,008	4,02
OS7		Bl ve	0,58	5,27x5,19x2,37	naturel	1,762 – 1,770	0,008	4,03
OS8	0	Jo	0,95	6,00x5,00x3,70	naturel	1,760 – 1,769	0,009	4,05
OS9		Jo	1,45	7,08x5,40x4,41	chauffé	1,759 – 1,768	0,009	4,03
OS10		Jo	1,05	6x53x5,21x3,97	chauffé	1,760 – 1,769	0,009	4,02
OS11	1 - P	Mr	0,51	5,64x4,08x2,71	naturel	1,760 – 1,768	0,008	4,02
OS12	1	Mvi	1,07	7,28x5,28x3,05	naturel	1,760 – 1,769	0,009	4,00
OS13	0	Incolore	0,63	5,39x5,32x3,12	naturel	1,760 – 1,768	0,008	4,01
OS14	6	Incolore	0,59	5,15x5,12x3,08	naturel	1,761 – 1,769	0,008	4,02
OS15	0	Jo	2,25	9,62x4,82x4,38	naturel	1,760 – 1,768	0,008	4,03
OS16		Brun	1,23	6,52x5,62x3,70	naturel	1,760 (lect.cab.)	-	4,05
OS17	-	Brun	0,78	6,18x5,16x2,98	naturel	1,760 (lect.cab.)	-	4,02
OS18	0	Oj + Mr	0,35	4,00x3,83x3,30	naturel 1,760 – 1,768		0,008	4,01
OS19		Incolore	0,83	5,83x4,92x3,38	naturel 1,759 – 1,768		0,009	4,03
OS20		Oj + Mr	0,29	5,38x2,99x2,02	naturel	1,760 – 1,769	0,009	4,00
OS21	0	Incolore	0,32	4,27x4,18x2,38	naturel 1,760 – 1,769		0,009	4,02
OS22	0	Incolore	0,53	4,51x4,48x3,51	naturel 1,760 – 1,769		0,009	4,01
OS23	0	Incolore	2,16	5,57x6,70x3,77	naturel	naturel 1,760 (lect.cab.)		4,02
OS24		Incolore	1,42	6,41x5,61x3,89	naturel	naturel 1,755 (lect.cab.)		4,02
OS25	0	Incolore	1,61	8,23x6,60x2,62	naturel 1,760 (lect.cab.)		-	4,04
OS26		Brun	1,09	8,24x4,56x3,78	naturel	1,760 (lect.cab.)	-	4,03
OS27		CC	1,18	5,99x5,92x4,24	naturel	1,760 – 1,769	0,009	4,01
OS28		Vi	0,65	5,82x5,76x2,93	naturel	1,760 – 1,768	0,008	4,00
OS29		Brun	1,03	6,20x5,28x3,73	naturel	1,761 – 1,770	0,009	4,01
OS30	\bigcirc	Oj	1,36	5,42x5,33x4,02	naturel 1,759 – 1,769		0,010	4,00
OS31	0	CC	9,34	13,80x12,00x6,06	synthétique (Verneuil) 1,759 – 1,766		0,007	4,05
OS32	0	CC	15,67	15,92x15,71x7,67	synthétique (Verneuil) 1,761 – 1,768		0,007	4,02
OS33		CC	7,33	2,08x9,93x5,67	synthétique (Verneuil) 1,765 – 1,772		0,007	4,03
1170		RO	0,81	8,18x4,07x3,07	synthétique (Chatam) 1,759 – 1,768 0,0		0,009	4,04
1171	0	Mr	0,34	5,11x3,18x2,23	synthétique (Kashan)	1,760 – 1,768	0,008	4,02
1172	0	Mr	1,99	8,39x6,61x3,86	diffusé Be	1,760 - 1,768	0,000	4,03
1173	0	0	0,32	6,08x3,33x1,98	diffusé Be	1,760 – 1,768	0,008	4,00
1174	0	Mr	0,39	4,75x3,81x2,26	diffusé Be	1,760 – 1,770	0,010	4,02
1175		Mr	14,21	13,28x11,69x6,69	synthétique (Verneuil)	1,760 (lect.cab.)	-	4,01
1176	0	R	0,53	6,10x4,15x2,46	synthétique (Anhydre) 1,760 – 1,768 0,008		0,008	

Figure 20.

Tableau récapitulatif des principales caractéristiques gemmologiques des échantillons étudiés.



4.2. Origine géographique des échantillons

Représentation des provenances géographiques des échantillons étudiés.

Les échantillons étudiés proviennent de plusieurs origines géographiques : Etats Unis, Madagascar, Sri Lanka, Birmanie (Fig.21)

4.3. La photographie de luminescence

Dans une chambre noire, afin d'éviter toute interférence lumineuse, on installe le matériel (Fig.22):

- 1 une lampe UV (UVC et UVL) 10 watt, à 15 cm de l'échantillon
- 2 un échantillon propre sur un fond noir non luminescent
- 3 un appareil photo (Nikon D90 objectif macro 1:1)
- 4 un trépied
- 5 un ordinateur













Pour réaliser des photographies nettes avec une grande profondeur de champ reproduisant le plus fidèlement les couleurs observées à l'œil, il faut se placer dans les conditions suivantes : Focale : 14, temps d'ouverture ; 15 secondes.

La lampe UV est placée à 15 cm de l'échantillon. L'appareil est piloté par l'ordinateur afin d'éviter tout mouvement lors du déclenchement. L'objectif macro a été important pour réaliser des photographies permettant d'observer plus finement les éventuelles zonations de luminescence et autres détails parfois difficilement visibles à l'œil nu.

4.4. La lampe UV

Les lampes UV utilisent le principe des lampes à vapeur de mercure. Il s'agit d'un tube de quartz qui contient de l'argon (gazeux) et du mercure (liquide), fermé aux extrémités par des électrodes. Le courant électrique appliqué entre les électrodes vaporise le mercure qui émet ainsi une énergie sous forme de rayonnement UV, dans un large spectre. Des filtres sont ensuite associés pour obtenir des longueurs d'onde spécifiques (254 nm et 365 nm en gemmologie).

La lampe utilisée à une puissance de 10 watts. Le rayonnement UV étant dangereux pour les yeux, il faut bien penser à utiliser des lunettes de protection spécifiques.

4.5. Le Fluorolog ®

Le Fluorolog® est un spectrofluoromètre (ou spectrofluorimètre). Il permet la mesure et l'analyse des propriétés de fluorescence, grâce au principe de la spectroscopie d'émission et de la spectroscopie d'excitation d'échantillons luminescents (Fig.23).



Schéma général du Fluorolog®

Principe de fonctionnement du Fluorolog® :



- Une source de radiation produit des photons.
- 2 Le rayon lumineux est filtré par un spectromètre d'excitation pour permettre à un rayon d'une seule longueur d'onde seulement d'atteindre l'échantillon.
- Dans le compartiment de l'échantillon, les radiations sont focalisées sur l'échantillon.
- 4 L'échantillon réagit avec la radiation.
- La radiation émise est filtrée par un spectromètre d'émission qui fournit un signal au détecteur (photomultiplicateur)
- 6 Détecteur
- 7 Le régulateur permet les échanges de et vers l'ordinateur.
- 8 Ordinateur

Pour réaliser un spectre d'émission, on observe le spectre de lumière émise par luminescence pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Inversement, pour réaliser un spectre d'excitation, on observe la lumière émise par luminescence à une longueur d'onde donnée, et ce pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Les spectres d'excitation sont réalisés à 620 nm (avec une excitation de 420 à 670 nm). Les spectres d'émission sont réalisés avec une excitation à 340 nm (de 420 à 670 nm). Un filtre à 400 nm est placé sur la fenêtre d'émission pour couper le pic du second ordre de l'excitation (en ayant au préalable vérifié qu'il n'y avait pas d'émission avant 500 nm).

Les spectres sont corrigés par le logiciel de l'appareil afin de tenir compte des paramètres techniques et rendre les spectres les plus « corrects » possibles.

4.6. Le Femto

Utilisé pour l'analyse de la luminescence résolue en temps, l'équipement de l'Université de Nantes (CNRS - Institut des matériaux - Jean Rouxel) comprend plusieurs équipements : un laser 100fs, 1kHz, amplifié Hurricane X Spectra-Physics ; un amplificateur paramétrique optique (OPA) ; le tout couplé à une caméra à balayage de fente Hamamatsu C7700. Le logiciel d'analyse utilisé est un logiciel HPDTA (High performance Digital Temporal Analyser) (Fig24).



Figure 24. Copie d'écran du logiciel HPDTA, logiciel d'analyse du femto.

Le logiciel permet la reconstruction visuelle de la luminescence enregistrée, en fonction du temps et de la longueur d'onde. L'intensité de la luminescence est retranscrite par une échelle de couleur allant du bleu (minimum) au rouge (maximum). (Fig25)





Le montage utilisé à l'Université de Nantes permet une utilisation à des fréquences très élevées et donc des résolutions en temps extrêmement courtes (quelques femtosecondes) (Fig26.)



Le Femto utilisé à l'Université de Nantes.

Le porte échantillon maintient l'échantillon dans la meilleure position pour l'analyse. Il a été intéressant de visualiser le trajet du laser dans les gemmes étudiées (Fig.27).



Figure 27. Les échantillons 30 et 1175 en cours d'analyse.

L'expérience très visuelle a d'ailleurs été développée pour différentes longueurs d'ondes (Fig.28)



Figure 28. Les échantillons 1175 en cours d'analyse à différentes longueurs d'ondes.

5. Résultats

5.1. Gemmologie classique

Loupe, binoculaire, polariscope, réfractomètre, dichroscope, spectroscope, balance hydrostatique, lampe UV ... les outils de gemmologie classique ont permis de valider la nature de notre matériel (corindons) et de discriminer les échantillons représentatifs (luminescence). Les principales caractéristiques sont résumées dans la figure 20.

Ainsi, à la binoculaire, la présence d'aiguilles de rutile non modifiées dans les échantillons 01, 04, 20, 22 et 27 (Fig.29) et des inclusions positives intactes dans les échantillons confirment l'absence de traitement thermique des échantillons 09, 11 et 19 (Fig.30).







Par contre, des inclusions modifiées sont le signe d'un traitement thermique et d'une éventuelle diffusion pour les échantillons 06, 29 et 1172 (Fig.31)



Figure 31. Inclusions modifiées par le traitement thermique dans les échantillons 06, 29 et 1172 (x40).

L'immersion permet également de mettre en évidence des phénomènes particuliers, comme dans l'échantillon 30 qui ne doit sa coloration qu'à une fissure remplie de matériaux oxydés. Une fissure idéalement placée dans la pointe de la culasse lors de la taille. (Fig 32)



Figure 32. L'échantillon 30 observé dans l'air et en immersion

Enfin, certaines inclusions sont caractéristiques des procédés de synthèse des corindons et sont clairement visibles à fort grossissement : lignes courbes pour la méthode par fusion (Verneuil) dans l'échantillon 32, plaquette de forme hexagonale avec un éclat métallique et résidus de fondant en forme de voiles pour la méthode de dissolution anhydre (Chatham entre autre) dans les échantillons 1170 et 1176. (Fig.33)





5.2. Luminescence

La quasi-totalité des échantillons montre une luminescence orange, orange-rouge ou orange-jaune lors de l'observation sous rayonnement UV : soit aux UV longs seulement soit aux UV longs et courts. Quelques échantillons ont une luminescence rouge. (Fig.34)

	UV courts	UV longs				
1	Orange-rouge moyenne	Orange rouge très forte				
2	Orange forte	Orange très forte				
3	Orange faible	Orange forte				
4	Bleue moyenne	Orange faible				
5	Bleue moyenne	Orange faible				
6	Orange faible	Orange faible				
7	Bleue moyenne	Orange faible				
8	Orange faible	Orange jaune forte				
9	Orange faible	Orange jaune moyenne				
10	Orange faible	Orange moyenne				
11	Orange rouge moyenne	Orange très forte				
12	Orange faible	Orange forte à très forte				
13	Bleue moyenne	Orange faible				
14	Bleue faible	Orange faible				
15	Orange faible	Orange forte				
16	Bleu faible	Orange forte				
17	Bleue faible	Orange forte				
18	Orange rouge moyenne	Orange forte				
19	Orange moyenne	Orange forte				
20	Orange forte	Orange forte				

	UV courts	UV longs		
21	Orange moyenne	Orange jaune forte		
22	Orange moyenne	Orange très forte		
23	Bleue moyenne	Orange faible		
24	Bleue moyenne	Orange moyenne		
25	Bleue moyenne	Orange faible		
26	Bleue faible	Orange forte		
27	Orange faible	Orange forte		
28	Orange faible	Orange forte		
29	Orange moyenne	Orange forte		
30	Orange moyenne	Orange forte		
31	Bleu et orange moyenne	Orange faible à moyenne		
32	Bleue et orange moyenne	Orange moyenne à forte		
33	Orange moyenne	Orange moyenne		
1170	Orange forte	Orange forte		
1171	Rouge très forte	Rouge très forte		
1172	Orange moyenne	Orange très forte		
1173	Bleue moyenne	Orange très forte		
1174	Orange moyenne	Orange très forte		
1175	Rouge très forte	Rouge très forte		
1176	Rouge très forte	Rouge très forte		

Figure 34.

Tableau récapitulatif des luminescences aux UVL et UVC des échantillons.

Les planches récapitulatives des photographies des échantillons en luminescence aux UVC (Fig.34) et UVL (Fig.35) permettent d'apprécier dans les meilleures conditions les couleurs de luminescence.



Planche des échantillons sous UVC (à rapprocher de la figure 19 et de la figure 36).



Figure 36.

Planche des échantillons sous UVL (à rapprocher de la figure 19 et de la figure 35).

Grace à la photographie de luminescence avec un objectif macroscopique, les zonations de couleur peuvent être observées plus facilement (échantillons 7, 12, 31 et 32 notamment). Il est également intéressant de remarquer que dans l'échantillon de corindon synthétique méthode Verneuil 31 les zones de croissance courbes sont facilement distinguables en luminescence (Fig.37).



Figure 37.

La zone luminescente orange de l'échantillon 31 montre des zones courbes caractéristiques des saphirs synthétiques de méthode Verneuil.

On observe fréquemment que la luminescence orange est présente dans les parties incolores ou jaunâtres des pierres présentant une zonation de couleur dans le visible (Fig.38)



Figure 38. L'échantillon 7 montre une luminescence orange aux UVL dans la zone incolore en lumière du jour.

5.3. Spectres d'émission et spectres d'excitation (fluorolog®)

L'analyse des spectres d'émission (Fig.39) et des spectres d'excitation (Fig.40) est importante pour caractériser la luminescence orange.





Planche des spectres d'excitation des échantillons testés.

Les spectres d'émissions, organisés en colonne (Fig.41), permettent de distinguer des caractéristiques propres à la luminescence orange. On note ainsi que l'émission est toujours la même pour tous les échantillons qui luminescent orange.



509 508	
507 506	
505 504 503	
502	Figure 41.
501	<i>Tous les spectres d'émission des échantillons luminescents orange sont quasi identiques.</i>

On peut en effet identifier une bande d'absorption en forme de parabole dont le sommet apparent est centré à 620 nm, donc bien dans la couleur orange (pour rappel on considère que la couleur orange va de 600 à 620 nm, cf paragraphe 3.1). Elle commence à environ 520 nm mais la fin n'est pas visible à cause du second ordre de l'excitation à 680 nm. Sa forme régulière laisse cependant supposer qu'elle doit se terminer vers 720 nm avec une largeur de 200 nm.

L'analyse des spectres d'excitation permet de préciser les absorptions qui donnent lieu à l'émission d'une luminescence orange dans les échantillons. En observant les spectres où l'émission orange est seule ou presque seule on remarque de nombreuses absorptions communes :

- Une bande large à 325 nm : Attribuée au Fe³⁺ (Fritsch et Al. 2003)
- Une bande large à 360 nm :
- Une bande large à 410 nm : Due au Cr³⁺ (Fritsch et Al. 2003)
- Une bande large à 440 nm :
- Une bande étroite à 455 nm : Due au Fe³⁺ (Fritsch et Al. 2003)
- Une bande large à 480 nm :
- Une bande large à 490 nm :
- Une bande large à 560 nm : Due au Cr³⁺ (Fritsch et Al. 2003)
- Une bande étroite à 585 nm :
- Une bande étroite à 590 nm :

Le tableau suivant (Fig.42) récapitule les absorptions présentes (marquées « x ») ainsi que les absorptions potentiellement présentes mais difficilement visibles ou peut être masquées dans la courbe d'une absorption voisine plus intense (marquées « ? »).

	325	360	410	440	455	480	490	560	565	590
	large	large	large	large	étroit	large	large	large	étroit	étroit
1	Х	Х		?	х	X			х	?
2	Х		Х		х	x	?	?	х	Х
3	Х		х		х	x	?	Х		Х
4	Х		Х	х	х	?	?		х	Х
5	Х		Х		?	x	?			Х
6	Х	х	Х			x	Х			?
7	Х		Х	х	х	?			х	Х
8	Х		Х		х	x	?		х	Х
9	Х		Х		х	Х	?		х	Х
10										
11	Х		Х		х			Х	?	?
12	Х		Х		х			Х		Х
13	Х		Х	Х	Х	х	?	?	Х	Х
14	Х		Х	Х	Х	?	?	?	Х	Х
15	Х		Х		?	х	?		Х	Х
16	Х		х		Х	х	?		х	Х
17	Х		x		х	?	?	?	x	Х
18	Х		x		х			Х	x	Х
19	Х		х		х	?	?		х	Х
20	Х		x		?	x	?		?	Х
21	Х		x		х	x	?		x	Х
22	Х		Х		Х	х				Х
23	Х	Х	Х		Х	?			Х	Х
24	Х	Х	Х		Х	х			Х	Х
25	Х	Х	Х		х	?	?	?	х	Х
26	Х		Х		Х	?	?	Х	Х	Х
27	Х		Х		Х	х	?	?	Х	Х
28	Х		Х	?	Х	?	?	?	Х	Х
29	Х		Х	?		х	Х	Х	х	Х
30	Х		Х	х	х	?	?	?	х	Х
31	Х		Х		х		?	Х	х	?
32	Х		Х	?	Х	х	?	Х	Х	Х
33	Х			?		?	?	?	Х	
1170	Х		Х					Х	?	Х
1171		Х	x	х	х	?	?	?	x	Х
1172	Х		X	1	?	Х	?		?	
1173	Х		X		х	Х	Х	?	x	Х
1174	х	х	?	?	?	x	х	?		?
1175		х	?	?	х	?	?			Х
1176	Х	x	x	x	х	?	?	?	?	?

Figure 42.

Tableau de synthèse des absorptions présentent dans les spectres d'excitation des échantillons testés.

5.4. Spectres résolus en temps (femto seconde)

L'analyse des spectres résolus en temps (Fig.43) permet d'isoler la luminescence orange de la luminescence rouge dans les échantillons testés. Elle permet également de préciser la durée de vie de cette luminescence.

On remarque ainsi que la luminescence rouge a une durée de vie beaucoup plus longue que la luminescence orange (quelques microsecondes) (Fig.44). Par ailleurs la longueur d'onde émise par la luminescence rouge est beaucoup plus étroite que pour la luminescence orange. Cependant notre perception ne reflète pas exactement ces spectres car il ne faut pas oublier que le domaine de sensibilité de l'œil est maximum dans la région jaune-orangé et décroit rapidement dans le rouge. Nous « voyons » donc mieux le orange même s'il n'est émis que très furtivement et avec moins d'intensité.



Analyse femto de la luminescence de l'échantillon 11.



Planche des résultats obtenus par le Femto sur les

6. discussion

Avec les connaissances et les appareils à notre disposition en « gemmologie classique » la diversité des avis au sujet de la luminescence orange des corindons est grande. Il n'y a aucun consensus et notre intérêt était donc de tenter une analyse de ce phénomène.

A notre connaissance, aucune analyse spectrométrique n'a été réalisée uniquement sur la luminescence orange des corindons.

Les résultats obtenus sur un ensemble d'échantillons naturels, traités et synthétiques, de couleurs différentes, qui montrent tous une luminescence orange jaunâtre à orange rougeâtre sont cohérents et nous permettent de proposer quelques conclusions et hypothèses sur le sujet :

- La luminescence orange n'est pas spécifique aux saphirs jaunes. On peut en effet caractériser la même luminescence orange sur des corindons de couleurs différentes (incolore, rose, violet ...).
- La luminescence orange n'est pas spécifique d'une origine géographique puisque nos échantillons, de provenances diverses (Sri Lanka, Birmanie, Etats Unis...), montrent la même luminescence avec les mêmes caractéristiques.
- Comme la luminescence présente les mêmes caractéristiques pour des échantillons naturels, synthétiques, traités et de couleur différente, on peut supposer que la cause de la luminescence orange des corindons est intrinsèque (ou plus précisément de type « extrinsèque - intrinsèque » : extrinsèque car non présente dans tous les corindons, mais intrinsèque car liée au réseau cristallin : cf 2.3.4. La nomenclature et les termes précis à utiliser sur ce point faisant débat parmi les spécialistes).
- On peut également supposer dans la même logique que la luminescence orange est due à un centre à trou, devant la diversité des compositions chimiques et des natures des gemmes (synthétiques ou naturelles).

Conclusion et perspectives

La diversité des techniques employées pour ce mémoire a été une grande source d'apprentissage et d'intérêt. Par ailleurs, ce travail sur la luminescence confirme mon intérêt ainsi que la puissance de l'utilisation de la luminescence en gemmologie. En effet des techniques simples à mettre en œuvre (lampe UV) révèlent des mécanismes intimes de la matière et des caractéristiques spécifiques des gemmes étudiées.

L'analyse de la luminescence orange des corindons a permis de définir cette luminescence particulière, souvent associée et confondue avec la luminescence rouge. Or la luminescence orange est bien distincte et due à des mécanismes différents et spécifiques. La luminescence orange est caracterisée en spectre d'émission par une bande large de 200 nm centrée à 620 nm. Sa durée de vie est très courte : 10 microsecondes (à comparer à 3 millisecondes pour la luminescence rouge).

Pour compléter cette étude et confirmer l'hypothèse de l'origine de la luminescence de couleur orange dans les corindons due à un centre à trou, il serait intéressant de pouvoir créer artificiellement ces centres à trou. Sur des échantillons de corindons synthétiques incolores par exemple, ne montrant pas de luminescence à priori, une irradiation pourrait créer des centres à trou et peut être ainsi révéler la luminescence orange.

Par ailleurs s'il s'agit bien d'un centre à trou, il devrait y avoir une corrélation avec la présence d'ions 2 + et des études supplémentaires dans ce sens devraient être menées, notamment par des analyses de la chimie très précise des éléments traces (LA-ICPMS par exemple). Enfin, il faudrait également s'intéresser à l'éventuelle présence et à l'action du Fe³⁺, « poison » de luminescence bien connu.

En conclusion, ce travail nous a permis de préciser une interrogation personnelle née de notre formation et de la lecture d'ouvrages de référence quant à la luminescence « abricot » / orange des saphirs jaunes de Ceylan (Introduction). Il nous a bien entendu fallu développer et préciser notre connaissance des corindons (chapitre 1) et des mécanismes en jeu dans le phénomène de luminescence (chapitre 2) mais aussi des mécanismes de la vision humaine (chapitre 3). Un choix approprié d'échantillons a été analysé grâce aux différentes techniques à notre disposition (chapitre 4) pour obtenir des résultats pertinents (chapitre 5). Ceux-ci nous permettent de répondre à la guestion première : non la luminescence orange des corindons n'est pas spécifique aux saphirs jaunes du Sri Lanka et la luminescence ne permet pas d'ailleurs de déterminer les origines géographiques. Par ailleurs ces résultats précisent et définissent les caractéristiques de la luminescence orange, une luminescence bien distincte de la luminescence rouge souvent associée. Ils permettent également de tenter une hypothèse quant à l'origine de ce phénomène : très certainement une cause intrinsèque et peut être un centre à trou. Cependant il serait intéressant de pouvoir poursuivre la réflexion sur ce sujet grâce à des expériences supplémentaires mais qui seraient, malgré toute leur pertinence, très probablement en dehors du cadre de ce travail de DUG (discussion).

Remerciements

Qu'il me soit ici permis de remercier tous ceux sans qui ce travail n'aurait pas pu se faire : Richard Hugues, pour m'avoir souffler quelques sujets intéressants ; Emmanuel Fritsch, qui a redéfini le sujet et supervisé ce mémoire avec beaucoup de patience et de disponibilité ; Benjamin Rondeau, pour son soutien et sa saine pression ; Vincent Pardieu, pour le prêt de ses échantillons et pour avoir accompagné mes premiers pas de « field gemologist » ; Laurent Massi, pour ses conseils éclairés ; Tom Chatham, pour le don d'échantillons ; Florian Massuyeau, spécialiste du Fluorolog et de la femto , pour sa grande disponibilité et la réalisation des spectres femto ; Martine Philippe pour ses avis éclairés et sa bienveillante relecture du manuscrit ; Axel Emmermann ; Lysiane Borioli ; tous ceux qui m'ont accompagné et participé à la construction de ce travail ; bien entendu mes proches pour leur patience et leur compréhension ; par avance les correcteurs et lecteurs pour leur intérêt et j'en suis sûr pour leurs remarques constructives à venir ; enfin mes compagnons de DUG de la promotion Blanche Neige pour leur amical soutien.

Bibliographie

Anderson B.W. (1958) Gem testing. Heywood&company LTD, London, England, pp78 et 293.

- Artero J-B. (2005) Caractérisations biochimiques et structurales de la γE cristalline de rat, hydrogénée et perdeutériée en vue d'une étude de diffraction des neutrons. Thèse présentée à l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 220 pages.
- Blasse G., Grabmaier B.C. (1994) Luminescent materials. Springer Verlag, Beerlin Heidelberg, Allemagne, pp.16-19.
- Blasse G., Verweij J.W.M. (1990) The luminescence of titanium in sapphire laser. Material chemistry and physics, Vol.26, n°2, pp.131-137.
- Cesbron F et Al. (2002) Corindons et spinelles, Minéraux et fossiles, Hors-série n°15, 104 pages.
- Dedeyne R., Quintens I. (2007) Tables of gemstone identification. Glirico, Gent, Belgium, p 51.
- Demers E. (2011) Aspects biophysiques de l'interaction membranaire de la retinis pigmentosa 2 et de la phosphodiesterase 6, deux protéines impliquées dans la rétinite pigmentaire. Thèse présentée à la faculté de médecine, Université de Laval, Québec, Canada, 207 pages.
- Emmermann A. (1998) Photographing Fluorescent Minerals. Journal of the fluorescent mineral society, 1998, Vol. 20, pp. 13-31.
- Emmet J. et Al. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. Gems&Gemology, Summer 2003, pp. 84-135.
- Fritsch E., Waychunas G. (1994) Gemstones. Dans Robbins M., Fluorescence : gems and minerals under ultraviolet light. Geoscience Press, Phoenix, Arizona, USA, chapitre 15, pp. 149-174.
- Fritsch E. et Al (2003) Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans le saphirs. Revues de gemmologie de l'AFG, n°147, pp11-23.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2005) Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Allemagne, 356 pages.

- Gaudry E. (2007) Structure locale autour des impuretés dans les gemmes ; étudiée par spectroscopies et calculs ab initio. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Gleason S. (1972) Ultraviolet guide to minerals. A complete working manual for the use of ultraviolet light in locating and recognizing minerals. Including field identification charts. Ultra-violet products, San Gabriel, California, USA, 244 pages.
- Goldschmidt V. (1913) Atlas der Krystallformen. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, Allemagne.
- Gorobets B.S., Rogojine A.A. (2002) Luminescent spectra of minerals : reference book. All-Russia Institute of Mineral ressources (VIMS), Moscou, Russie, pp. 187-188.
- Hardin C.L. (1986) Color for Philosophers. Hackett Publishing Company, Indianapolis, Indiana, USA. P245.
- Hardin C.L., Maffi L. (1997) Color categories in thought and language. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-uni. P405.
- Harvey E.N. (1957) A history of luminescence, from the Earliest times until 1900. The american philosophical society, Philadephia, USA, 692 pages.
- Hugues R.W. (1990) Corundum. Butterworth-Heinemann Ltd, London, England, pp54.
- Hugues R.W. (1997) Ruby & Sapphire. RWH Publishing, 495 pages.
- Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Vielhauer S., Zimmerer G. (2003) Luminescence of pure and doped Al2O3 and MgO single crystals under inner-shell excitation. Journal of luminescence, Vol. 102-103, May 2003, pp. 307-312.
- Kortov V.S., Bessonova T.S., Akselrod M.S., Milman I.I. (2004) Hole-induced exoelectron emission and luminescence of corundum doped with Mg. Physica Status Solidi, Vol. 87, No. 2, pp. 629-639.
- Kristianpoller N., Rehavy A. (1979) Luminescence centers in Al2O3. Journal of luminescence, Vol. 18-19, Part 1, January 1979, pp. 239-243.
- Lenz C. (2008) Luminescence Spectacular and Useful Characteristics of Minerals. Journal of the fluorescent mineral society, 2008, Vol. 28, pp. 3-17.
- Lulzac Y. (2009) Manuel de détermination des pierres taillées de joaillerie ou de collection. pp. 83-85.
- McClure D.S. (2002) Luminescence and spectroscopy. Journal of luminescence, Vol. 100, N°1-4, December 2002, pp. 47-55.
- Marieb E.N. (1993) Anatomie et physiologie humaines. Editions du Renouveau Pédagogique Inc, Saint-Laurent, Canada, pp. 501-520.
- Newsome D. (1984-5) Colors and spectral distributions of fluorescent minerals. Journal of the fluorescent mineral society, 1984-5, Vol. 13, pp. 2-28.
- Overheim R.D., Wagner D.L. (1982) Light and color. John Wiley & sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 269 pages.
- Payette F. (2002) La gemmologie. Notions, principes, concepts. 2° édition, Fischer presses, Québec, Canada, p206.
- Pogatshnik G.J., Chen Y., Evans B.D. (1988) Enhancement of color center luminescence in neutron irradiated Al2O3. Journal of luminescence, Vol. 40-41, February 1988, pp. 315-316.
- Rakov N., Maciel G.S. (2007) Photoluminescence analysis of α- Al2O3 powders doped with Eu3+ and Eu2+ ions. Journal of luminescence, Vol. 127, N°2, December 2007, pp. 703-706.
- Read P.G. (2008) Gemmology. Third edition, N.A.G. Press imprint of Robert Hale, London, England, pp. 127-140.

Robbins M. (1994) : voir Fritsch E., Waychunas. (1994)

Rondeau B., Fritsch E. (2010) La morphologie du corindon. Le Règne Minéral, vol. 93, pp. 24-27.

- Schumann W. (2007) Guide des pierres précieuses, pierres fines et ornementales. Delachaux et Niestlé, Paris, France, pp. 82-89.
- Shevell S.K. (2003) The science of color. Elsevier, Oxford, Royaume-uni. P339.
- Sinkankas J. (1970) Prospecting for gemstones and minerals. Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, pp. 270-273.
- Stokes, G. G. (1852). "On the Change of Refrangibility of Light". Philosophical Transactions of the Royal Society of London 142: 463–562
- Tardy, Level D. (1980) Les pierres précieuses. pp91.
- Wasiela A., Merle D'Aubigné Y., Block D. (1986) Chromium-gallium complexes in Al2O3. I. luminescence. Journal of luminescence, Vol. 36, N°1, October 1986, pp. 11-22.
- Wasiela A., Block D., Merle D'Aubigné Y. (1986) Chromium-gallium complexes in Al2O3. II. Energy transfer. Journal of luminescence, Vol. 36, N°1, pp. 23-37.
- Waychunas G.A. (1988) Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. Dans Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in Mineralogy, vol. 18. Hawthorne F.C. Éditeur. Editeur de la série, Paul H. Ribbe. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., USA, chapitre 14, pp. 639-698.
- Waychunas G. (1998) What causes mineral fluorescence? Activators of luminescence in minerals. Journal of the fluorescent mineral society, 1998, Vol. 20, pp. 1-12.
- Webster R. (1984) Practical germology. A study of the identification of germstones, pearls, and ornamental minerals. Sixth edition, N.A.G. Press, Ipswich, Suffolk, USA, p92.
- Webster R., Jobbins E.A. (2008) Gemmologist' compendium. Seventh edition, N.A.G. Press imprint of Robert Hale, London, England, pp. 166-169.
- Weinstein I.A., Kortov V.S., Vohmintsev A.S. (2007) The compensation effect during luminescence of anion centers in aluminium oxide. Journal of luminescence, Vol. 122-123, Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter - Proceedings of the 2005 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2005 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, January-April 2007, pp. 342-344
- Williams G.P.Jr., Rosenblatt G.H., Ferry M.J., Williams R.T., Chen Y. (1988) Time resolved luminescence and absorption spectroscopy of defects in MgO and Al2O3. Journal of luminescence, Vol. 40-41, February 1988, pp. 339-340.

Sites internets consultés

http://users.telenet.be/axel.emmerman/FiatLux/Home_English.html http://www.fluomin.org/ http://uvminerals.org/ http://webvision.med.utah.edu/ http://pourpre.com/couleur/oeil.php http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cone-fundamentals-with-srgb-spectrum.png http://www.cnebmn.jussieu.fr/enseignement/biophysiqueneurosensorielle/8cones/8cones.pdf http://www.handprint.com/LS/CVS/color.html http://www.astrosurf.com/luxorion/vision-couleurs3.htm http://www.ruby-sapphire.com/heat_seaker_uv_fluorescence.htm

Liste des figures

- Figure 1. Représentation géométrique du rhomboèdre.
- Figure 2. Représentation de la structure tridimensionnelle du corindon.
- Figure 3. Représentation de quelques habitus des corindons selon Goldschmidt (1913).
- Figure 4. Tableau de synthèse des caractéristiques gemmologiques des corindons.
- Figure 5. Frontispice de l'ouvrage de Marco Antonio Cellio « Il Fosforo O'vero la Pietra Bolognese (Rome, 1680) », montrant le four servant à calciner la baryte.
- Figure 6. Représentation schématique du principe de luminescence.
- Figure 7. Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un atome et des phénomènes d'excitation et de désactivation.
- Figure 8. Représentation schématique des différents niveaux d'énergie de la matière.
- Figure 9. Le diagramme de Perrin Jablonski qui récapitule les mécanismes généraux de la luminescence cristalline.
- Figure 10 Représentation des spectres d'émission et d'excitation en fonction de l'intensité et de la longueur d'onde.
- Figure 11. Spectre de référence du chrome dans un rubis (Gaft 2005).
- Figure 12. Représentation des couleurs perceptibles par l'homme selon la longueur d'onde.
- Figure 13. Schéma de l'œil et des principaux types de neurones de la couche nerveuse de la rétine.
- Figure 14. Sensibilité normalisée (ordonnée) des cônes S,M et L selon la longueur d'onde en nanomètre (abscisse).
- Figure 15. Représentation de l'addition des couleurs d'émission.
- Figure 16. Diagramme CIE (1931).
- Figure 17. Espace CIELAB.
- Figure 18. Nomenclature des couleurs, d'après la roue des couleurs du GIA.
- Figure 19. Planche des échantillons utilisés pour le mémoire.
- Figure 20. Tableau récapitulatif des principales caractéristiques gemmologiques des échantillons étudiés.
- Figure 21. Représentation des provenances géographique des échantillons étudiés.
- Figure 22. Schéma de l'organisation du matériel pour une prise de vue en luminescence.
- Figure 23. Schéma général du Fluorolog.
- Figure 24. Copie d'écran du logiciel HPDTA, logiciel d'analyse du femto.
- Figure 25. Exemple de la visualisation 3D d'une luminescence ultra courte.
- Figure 26. Le Femto utilisé à l'Université de Nantes.
- Figure 27. Les échantillons 30 et 1175 en cours d'analyse.
- Figure 28. Les échantillons 1175 en cours d'analyse a différentes longueurs d'ondes.
- Figure 29. Aiguilles de rutile dans les échantillons 01, 04, 20, 22 et 27 (x40).
- Figure 30. Inclusions non modifiées dans les échantillons 09, 11 et 19 (x40).
- Figure 31. Inclusions modifiées par le traitement thermique dans les échantillons 06, 29 et 1172 (x40).
- Figure 32. L'échantillon 30 observé dans l'air et en immersion
- Figure 33. Inclusions caractéristiques des corindons synthétiques dans les échantillons 32, 1170 et 1176 (x40)
- Figure 34. Tableau récapitulatif des luminescences aux UVL et UVC des échantillons).
- Figure 35. Planche des échantillons sous UVC (à rapprocher de la figure 19 et de la figure 36).
- Figure 36. Planche des échantillons sous UVL (à rapprocher de la figure 19 et de la figure 35).
- Figure 37. La zone luminescente orange de l'échantillon 31 montre des zones courbes caractéristiques des saphirs synthétiques de méthode Verneuil.
- Figure 38. L'échantillon 7 montre une luminescence orange aux UVL dans la zone incolore en lumière du jour.
- Figure 39. Planche des spectres d'émissions des échantillons testés.
- Figure 40. Planche des spectres d'excitation des échantillons testés.
- Figure 41. Tous les spectres d'émission des échantillons luminescents orange sont identiques.
- Figure 42. Tableau de synthèse des absorptions présentent dans les spectres d'excitation des échantillons testés.
- Figure 43. Planche des résultats obtenus par le Femto sur les échantillons testés.
- Figure 44. Analyse femto de la luminescence de l'échantillon 11.

