

une étape importante dans la compréhension de la photoluminescence. Son auteur, sir George Gabriel Stokes, physicien et professeur de mathématiques à l'Université de Cambridge, y décrit une expérience où il a éclairé une solution de sulfate de quinine et des fluorines par une portion invisible du spectre solaire : après dispersion de la lumière solaire dans un prisme, il a sélectionné la partie du spectre adjacente au violet, c'est-à-dire le proche ultraviolet. Les substances éclairées ont alors lui d'une belle lumière bleue.

Une telle observation de lumière sous l'action de rayons invisibles est une grande première. Elle montre que les longueurs d'onde de la lumière émise sont plus grandes que celles du rayonnement incident – une observation que Stokes pose en principe du phénomène. Même si des cas de violation de cette loi (connue sous le nom de loi de Stokes) sont constatés et alimentent de chaudes discussions (voir l'encadré page 76).

Dans son mémoire, Stokes suggère de nommer fluorescence l'émission de lumière observée, terme qui combine fluorine et opa-

lescence. Ce terme est adopté. Ainsi fluorescence et fluor ont-ils la même étymologie que rien ne justifie scientifiquement : fluor, du mot latin *fluere* (couler), désignait au XVIII^e siècle des « pierres » faciles à fondre ou facilitant la fusion d'autres substances (ces pierres contenaient un élément qui fut découvert par Moissan en 1886 et baptisé... fluor).

L'article de Stokes conduit le physicien français Edmond Becquerel (père d'Henri Becquerel, découvreur de la radioactivité) à déposer un recours en antériorité pour cette découverte : dans un article publié en 1842, il a décrit la lumière émise par du sulfure de calcium exposé à la partie ultraviolette du spectre solaire. Dès 1840, Becquerel a étudié divers composés phosphorescents, c'est-à-dire dont la lumière émise persiste un certain temps après l'arrêt de l'illumination. La vitesse à laquelle l'intensité de la lumière émise décline est variable. Dans certains composés, la phosphorescence persiste plusieurs heures ; dans d'autres, l'intensité lumineuse diminue en des temps très inférieurs à

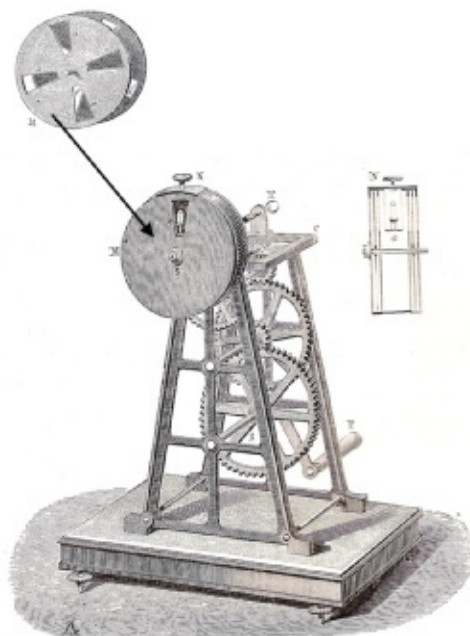
la seconde. Pour étudier de tels déclin, Becquerel invente un appareil, le phosphoroscope (voir la figure 2), qui permet d'analyser des déclin de phosphorescence de 0,1 milliseconde. Il réalise ainsi, en 1858, la première expérience de luminescence résolue en temps.

Autres caractéristiques de la fluorescence et de la phosphorescence : ces deux émissions de lumière ne nécessitent pas de hautes températures et ne produisent pas de chaleur notable. Ces propriétés rendent perplexes les physiciens du XIX^e siècle, qui connaissent bien l'émission de lumière par incandescence des corps portés à haute température : résistance chauffante, braises, lave en fusion, Soleil. Non seulement la lumière émise par un corps incandescent a une intensité et un spectre liés à la température, mais l'émission ne dépend presque pas de la nature

1. SOUS UNE LAMPE À ULTRAVIOLETS, ces cristaux de fluorine ambrée (voir le cartouche) émettent une lumière bleue. On comprit au XX^e siècle que cette lumière est due à la fluorescence de traces d'éléments chimiques de la famille des lanthanides.



© Mark Schneider/Visuals Unlimited/Corbis



2. LE PHOSPHOROSCOPE d'Edmond Becquerel. L'échantillon phosphorescent est placé entre deux disques portant quatre ouvertures décalées, dont la vitesse de rotation atteint 3 000 tours par seconde. En mesurant à l'aide d'un photomètre l'intensité de la lumière émise pour diverses vitesses de rotation, c'est-à-dire pour divers décalages temporels entre l'excitation et l'observation, on reconstruit pas à pas la courbe de déclin de la phosphorescence.

du corps, alors que la fluorescence et la phosphorescence en dépendent fortement. Pour marquer la distinction, les physiciens qualifient de « lumière froide » ces émissions, par opposition à la « lumière chaude » émise par incandescence.

Les tentatives d'interprétation de l'émission de ces lumières froides vont bon train. En particulier, en 1888, le physicien allemand Eilhard Wiedemann invoque l'éther, un milieu « subtil » dont, à l'époque, on admet l'existence comme support à la propagation de la lumière – à l'instar du support matériel requis pour la propagation du son : la lumière excitatrice provoquerait des collisions au sein de la matière. Ces collisions entraîneraient des vibrations qui, transmises aux couches d'éther, produiraient de la lumière dont l'intensité dépendrait de la force des vibrations. On est loin de la véritable explication, nous le verrons. Toujours est-il que Wiedemann rejette le vocable de lumière froide et propose le terme de luminescence pour désigner tout phénomène lumineux qui n'est pas uniquement conditionné par une élévation de température.

Stokes considérait la fluorescence comme un processus instantané, qui s'interrompt

dès que l'illumination cesse. Au contraire, Becquerel estimait que la fluorescence de Stokes et la phosphorescence étaient un seul et même phénomène présentant une durée finie d'émission, le déclin étant simplement plus lent dans le cas de la phosphorescence. On sait aujourd'hui que les constantes de temps du déclin de fluorescence vont de quelques dizaines de picosecondes (10^{-12} seconde) à quelques centaines de nanosecondes (10^{-9} seconde). Toutefois, les phosphorescences les plus rapides se produisent à une échelle de temps comparable à celle des fluorescences les plus lentes...

Fluorescence ou phosphorescence ?

Il faut attendre le XX^e siècle pour y voir plus clair. À partir de 1900, la théorie des quanta bouleverse la physique. Grâce à elle, l'absorption de la lumière par des atomes ou des molécules à certaines longueurs d'onde s'interprète en termes de transitions entre des niveaux d'énergie. Ces transitions sont déclenchées par l'absorption d'un quantum de lumière (un photon) dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux. Le passage d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau d'énergie inférieur s'accompagne de l'émission d'un photon : c'est la luminescence.

Dans ce contexte, Jean Perrin et son fils Francis proposent, à partir de 1925, une première distinction théorique entre fluorescence et phosphorescence en concevant un diagramme dans lequel figure un état excité intermédiaire, dit métastable. Selon leur modèle, certaines espèces excitées par absorption d'un photon passeraient par cet état métastable. Elles y séjourneraient avant de revenir (par activation thermique) à l'état excité initial, puis de se désexciter avec une émission de photons que les Perrin considéraient comme étant de la phosphorescence, mais qu'aujourd'hui nous nommons fluorescence retardée. En fait, la phosphorescence résulte de la transition directe de cet état métastable vers l'état fondamental. C'est le physicien polonais Aleksander Jablonski qui, dans les années 1930, prévoit la possibilité d'une telle transition. Ces diverses contri-

Controverse autour de la loi de Stokes

À partir des années 1870, plusieurs violations de la loi de Stokes, selon laquelle la longueur d'onde de la lumière émise par fluorescence est supérieure à celle de la lumière incidente, furent rapportées. Par exemple, en 1904, les Américains Edward Nichols et Ernest Merritt montrèrent que sous certaines conditions, les spectres de fluorescence de deux colorants organiques, la fluorescéine et l'éosine, s'étendent sur des longueurs d'onde plus courtes que la longueur d'onde d'excitation. Fallait-il abandonner la loi de Stokes ? C'est Einstein qui résolut la question, grâce à des considérations... thermodynamiques.

À l'aube du XX^e siècle, Einstein appliqua la toute récen-

te théorie des quanta à l'effet photoélectrique et à la luminescence. Considérant que l'énergie des quanta de lumière (nommés plus tard photons) absorbés et émis doit être proportionnelle à leur fréquence respective, il montra que la loi de Stokes obéit au premier principe de la thermodynamique : l'énergie d'un système fluorescent est conservée si l'énergie des photons émis est inférieure ou égale à celle des photons incidents (c'est-à-dire si leur longueur d'onde est supérieure ou égale à celle des photons absorbés). Alors comment expliquer les exceptions à cette loi ?

La forme en cloche des spectres d'émission évoquait

un processus statistique. Einstein formula alors l'hypothèse suivante : les mouvements moléculaires conféraient peut-être au système l'énergie supplémentaire nécessaire pour violer la loi de Stokes tout en satisfaisant le premier principe de la thermodynamique. Si l'hypothèse était exacte, l'écart par rapport à la loi de Stokes devait être d'autant plus grand que la température était élevée.

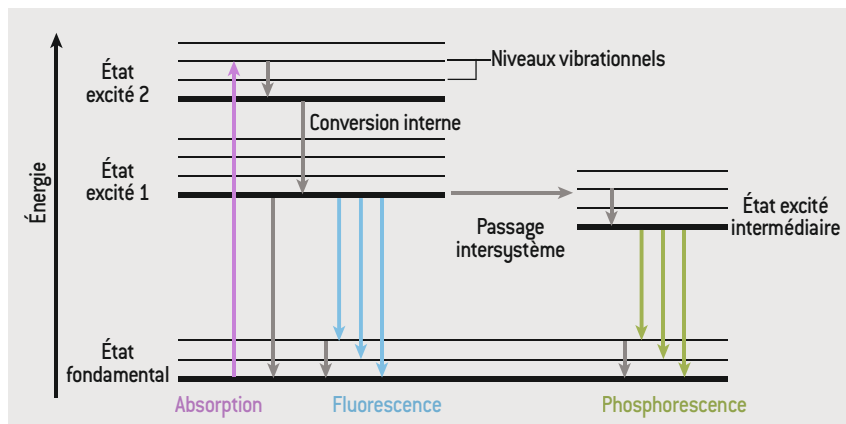
Après une discussion avec Einstein, le physicien suisse Joseph Kowalski étudia l'effet de la température sur l'émission d'une rhodamine. Obtenus en 1910, ses résultats confirmèrent l'hypothèse d'Einstein et clorent ainsi la controverse.

butions ont conduit au diagramme de Perrin-Jablonski, qui représente les divers processus mis en jeu dans la photoluminescence (voir la figure 3). Ainsi, il y a fluorescence quand une molécule portée dans un état excité par absorption d'un photon se désexcite à partir de cet état en émettant un photon, et phosphorescence quand la molécule se désexcite en passant par un état excité différent de celui atteint lors de l'absorption. C'est là que réside la distinction entre ces processus, dont les spectres et durées de vie sont très différents.

Tout s'éclaire !

La seconde moitié du XIX^e siècle est féconde en applications de la photoluminescence. Becquerel conçoit l'idée du tube fluorescent dès 1857 : il propose de recouvrir la paroi interne d'un tube à décharge avec des luminophores qu'excitera le rayonnement ultraviolet produit par la décharge électrique dans un gaz (de la vapeur de mercure dans les tubes actuels et les lampes fluocompactes). Avec des luminophores couvrant le spectre visible, la lumière émise est blanche. Des traceurs fluorescents sont aussi utilisés en hydrogéologie : en 1877, l'urane (sel disodique de la fluorescéine) a permis de montrer qu'une grande partie du Danube rejoint le Rhin via le lac de Constance et se jette dans la mer du Nord, et donc pas seulement dans la mer Noire comme le montrent les cartes géographiques !

En chimie, la fluorescence est vite apparue comme une méthode d'analyse sensible et sélective. En 1862, Victor Pierre, à Prague, montre que chaque substance fluorescente émet un spectre qui lui est propre. Et en 1868, Friedrich Goppelsröder, à l'Université de Bâle, découvre que, complexée par des ions aluminium, la morine (un dérivé d'hydroxyflavine) produit une fluorescence intense qui la rend détectable. Aujourd'hui, l'analyse par fluorescence est courante : détection d'hydrocarbures, de métaux toxiques, d'oxygène, de traces d'explosifs, etc. La photoluminescence est en outre un remarquable outil diagnostique (angiographie, puces à ADN, détection de tumeurs) et de visualisation du vivant, grâce en particulier à la mise en œuvre



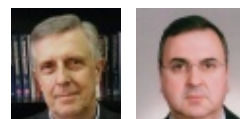
3. DIAGRAMME DE PERRIN-JABLONSKI montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence pour une molécule organique en solution. La longueur d'onde des photons émis par fluorescence est supérieure à celle des photons absorbés (loi de Stokes), car la molécule a perdu une partie de son énergie par relaxation vibrationnelle et conversion interne. La phosphorescence résulte du passage de la molécule par un autre état excité que ceux accessibles par absorption. Cette transition, nommée passage intersystème, a lieu quand un électron de la molécule excitée change d'état de spin. En principe interdite par les lois de la physique quantique, elle se réalise néanmoins parfois, en particulier en présence d'atomes lourds soit dans la molécule, soit dans son voisinage. Les flèches grises représentent des transitions non radiatives.

de protéines fluorescentes et de nanocristaux semi-conducteurs. De nombreuses applications pratiques ont aussi vu le jour : azurants optiques pour rendre le linge « plus blanc que blanc », contrôle non destructif des matériaux, marquage des billets de banque et autres documents, pictogrammes phosphorescents, décorations, vêtements (dont le gilet de sécurité) et cosmétiques fluorescents...

Et le phosphore de Bologne ? La substance phosphorescente y a été identifiée : il s'agit de sulfure de baryum produit par calcination du sulfate de baryum contenu dans les pierres de Cascariolo. Quant à la molécule responsable de la fluorescence des décoctions de *Lignum nephriticum*, elle a aussi été isolée (en 2009 !), et nommée matlaline (le mot aztèque Matlali signifiant « bleu ») : absente de la plante, elle est produite par l'oxydation d'un composé flavonoïde de l'arbre.

Enfin, on a percé le mystère des fluorines. Mystère, car le fluorure de calcium, constituant essentiel des cristaux, n'est pas fluorescent ! En fait, les fluorines naturelles contiennent des traces de plusieurs éléments de la famille des lanthanides : les luminescences bleues et rouges sont dues aux ions europium, et la luminescence jaune à la présence d'yttrium et de dysprosium. ■

LES AUTEURS



Bernard VALEUR est professeur émérite au Conservatoire national des arts et métiers et chercheur au Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (UMR 8531, CNRS/ENS-Cachan).

Mário BERBERAN-SANTOS est professeur à l'Institut supérieur technique de l'Université technique de Lisbonne.

✓ BIBLIOGRAPHIE

B. Valeur et M. N. Berberan-Santos, A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, *Journal of Chemical Education*, vol. 88, pp. 731-738, 2011.

B. Valeur, *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.

B. Valeur, *Lumière et Luminescence*, Belin, 2005.

EN IMAGES

Le fleuron de la Station spatiale

Un extraordinaire détecteur traque désormais la matière noire et l'antimatière à bord de la Station spatiale internationale.

George MUSSER

La NASA ayant décidé la fin de ses navettes spatiales, il a failli finir emballé dans un hangar. AMS (Alpha Magnetic Spectrometer, ou spectromètre magnétique alpha), le détecteur de rayons cosmiques le plus perfectionné du monde, avait pourtant été développé 16 ans durant et coûté la bagatelle de 1,5 milliard d'euros. Heureusement, une énergique campagne des physiciens ayant fait bouger le Congrès américain, la livraison de AMS à la Station spatiale internationale (ISS) a fait partie de l'ultime mission de la navette *Endeavour*, en mai 2011.

Les rayons cosmiques sont des particules hautement énergétiques (surtout des protons et des noyaux d'hélium) provenant d'étoiles ordinaires, de trous noirs, d'étoiles à neutrons, de supernovae et de... on ne sait quoi ! Cette dernière catégorie est la plus intéressante, et est aussi la principale raison d'être de AMS. Elle pourrait contenir quelque signal dû à la « matière noire », cette masse qui manque pour expliquer la dynamique des galaxies par les lois de la gravitation telles que nous les comprenons. Les physiciens espèrent que, dans l'espace, des « grumeaux » de matière noire se manifesteront par quelque gerbe de particules détectables... D'autres chercheurs espèrent

la mise en évidence de flux d'antiatomes en provenance de galaxies d'antimatière.

PAMELA, un prédécesseur de AMS lancé en 2006, a déjà détecté des indices possibles de matière noire et autres phénomènes exotiques, mais ses résultats restent ambigus, car ce calorimètre spatial ne peut distinguer des antiparticules de faible masse (un positron, par exemple) de particules massives et de même charge électrique (un proton, par exemple). C'est pourquoi, grâce à un jeu de détecteurs jamais rassemblés auparavant dans un même instrument, AMS déterminera en une seule fois toutes les propriétés d'une particule : masse, vitesse, type, charge électrique.

Cela fait de AMS un monstre parmi les instruments spatiaux : sept tonnes (plus de 14 fois la masse de PAMELA) et une consommation de 2 400 watts... Il est aujourd'hui, curieusement, la principale raison d'être de la Station spatiale internationale, puisque, sans la puissance électrique de bord et les ajustements périodiques de l'orbite de la station, l'exploitation de AMS serait impensable. Bien entendu, cela ne calmera pas les sceptiques de l'ISS, mais garantit au moins qu'une recherche de classe mondiale y est menée.

George MUSSER est rédacteur à la revue *Scientific American*.

SYSTÈME DE MESURE DU TEMPS DE VOL (1)

Rôle : Mesurer la vitesse et la charge de la particule.

Conception : Des couches successives de polymère transparent scintillent au passage d'une particule chargée.

Fonctionnement : Deux compteurs de ce type mesurent le temps pris par une particule pour traverser l'instrument.

AIMANT

Rôle : Courber les trajectoires des particules chargées.

Conception : Un aimant permanent de 0,15 tesla. Pour allonger la durée de vie de l'instrument, il a remplacé l'aimant supraconducteur initialement prévu.

Fonctionnement : Toute particule chargée positivement est déviée d'un côté, toute particule chargée négativement est déviée du côté opposé.

TRAJECTOGRAPHE EN SILICIUM

Rôle : Mesurer la charge et la quantité de mouvement des particules.

Conception : Neuf plans successifs de détecteurs de particules.

Fonctionnement : Les mesures successives des détecteurs reconstituent la trajectoire de chaque particule à travers le champ magnétique.

Illustration de Don Foley ; source pour le modèle de la Station spatiale internationale : NASA

