

HISTOIRE DES SCIENCES

L'énigme de la photoluminescence

Si la fluorescence et la phosphorescence, deux formes de photoluminescence, ont fait l'objet d'observations dès le XVI^e siècle, ce n'est qu'au début du XX^e siècle que l'on a compris l'origine de cette curieuse émission « froide » de lumière.

Bernard VALEUR et Mário N. BERBERAN-SANTOS

Quel est le point commun entre un tube fluorescent, une LED (diode électroluminescente) et un ver luisant ? Dans chaque cas, il s'agit de luminescence, c'est-à-dire d'émission de lumière sans chaleur : électroluminescence suivie de photoluminescence dans un tube fluorescent, électroluminescence dans une LED, et bioluminescence chez un ver luisant – le préfixe désignant la cause de l'émission. Il existe bien d'autres types de luminescence. Depuis le XVI^e siècle, la luminescence a fait l'objet de nombreuses observations, mais contrairement à la lumière émise par incandescence, elle n'a été comprise qu'au XX^e siècle, après nombre d'interrogations et de controverses. Pourquoi n'y a-t-il pas de chaleur dégagée ou presque lors de l'émission ? Pourquoi la luminescence diffère-t-elle selon la nature du corps émetteur, au contraire des corps incandescents ?

Le cas de la photoluminescence mérite une attention particulière : ce terme réunit la fluorescence et la phosphorescence, deux phénomènes qui résultent d'une absorption préalable de lumière, mais dont la distinction ne sera précisée que dans les années 1920-1930, après plus de 300 ans d'observations et un siècle de discussions, grâce en particulier aux physiciens français Jean et Francis Perrin.

Selon la légende, en 1603, un cordonnier de Bologne, Vincenzo Cascariolo, ramassait des pierres au cours de ses promenades dans la région du Monte Paterno. Il les calcinaient chez lui avec du charbon, car, alchimiste à ses

heures, il recherchait la pierre philosophale pouvant transformer les métaux communs en or ou en argent. Après calcination, il constata que certaines pierres exposées à la lumière du soleil continuaient de luire dans l'obscurité de son four ou de sa maison. On leur donna le nom de phosphore de Bologne (du grec *phos*, « la lumière », et *phorein*, « porter »). Bien d'autres substances possédant cette propriété étaient connues ou furent découvertes par la suite. On les dénomma phosphores et, plus tard, ce type d'émission de lumière fut appelé phosphorescence.

Ces phosphores n'avaient rien à voir avec l'élément phosphore, isolé par l'alchimiste allemand Hennig Brandt en 1669. L'élément reçut ce nom parce qu'il émet des vapeurs qui luisent dans l'obscurité, mais on s'aperçut plus tard que le phénomène d'émission lumineuse en jeu – la chimiluminescence – est différent de la phosphorescence.

Au XIX^e siècle, les scientifiques sont aussi intrigués par la lumière colorée observée lorsqu'ils illuminent certaines substances. À la différence de celle des corps phosphorescents, cette émission disparaît dès que cesse l'illumination. Parmi ces substances figurent les décoctions d'un bois du Mexique, *Lignum nephriticum*, dont les « reflets » bleutés apparaissant sous certaines conditions d'éclairage étaient signalés dès 1565 par le médecin et botaniste espagnol Nicolas Monardes. En 1833, le physicien écossais David Brewster décrit les solutions alcooliques obtenues par extraction de feuilles : elles sont vertes (on sait aujourd'hui qu'elles contiennent des chlorophylles), mais lorsqu'un rayon du soleil

traverse la solution, Brewster observe, en regardant sur le côté, une superbe couleur rouge. De même, en 1845, l'astronome britannique John Herschel observe en surface d'une solution concentrée de sulfate de quinine, sous certaines incidences de la lumière, une belle couleur bleue, alors que la solution est transparente et incolore.

D'étranges lumières bleues

Ce sont surtout les cristaux de fluorine (à base de fluorure de calcium), dénommés à l'époque spath fluor ou fluorspar, qui retiennent l'attention (voir la figure 1). En 1819, Edward Clarke, professeur de minéralogie à l'Université de Cambridge, en Angleterre, décrit la beauté de cristaux de fluorine du comté de Durham : transparents, ils renvoient une lumière bleu saphir, alors que la couleur de la lumière transmise est vert émeraude. Clarke ne donne aucune explication de ces observations. En 1822, le minéralogiste français René-Just Haüy décrit les couleurs d'une autre fluorine anglaise, issue du comté de Derbyshire : violet par réflexion, vert par transmission. Selon lui, il s'agit d'un type d'opalescence, phénomène connu par ailleurs et résultant de la diffusion de la lumière par des microbilles de silice hydratée ; la couleur violette serait due à la diffusion de la lumière, alors que la lumière verte transmise ne serait pas diffusée. Explication incorrecte, mais le terme opalescence inspirera le mot fluorescence.

En 1852, la publication d'un mémoire intitulé *Sur la réfrangibilité de la lumière* marque

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 fluorures 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