

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

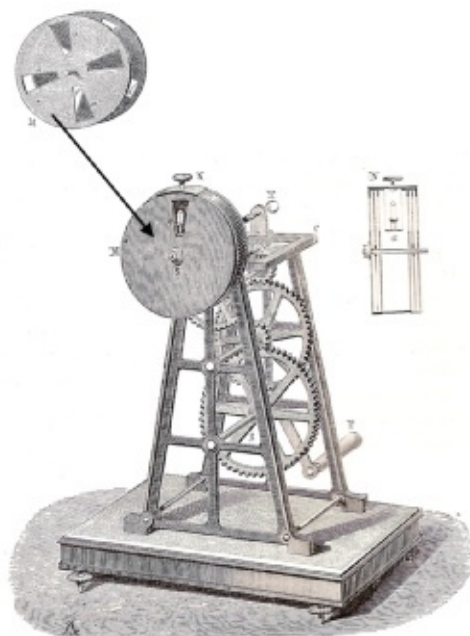
la seconde. Pour étudier de tels déclin, Becquerel invente un appareil, le phosphoroscope (voir la figure 2), qui permet d'analyser des déclin de phosphorescence de 0,1 milliseconde. Il réalise ainsi, en 1858, la première expérience de luminescence résolue en temps.

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



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.