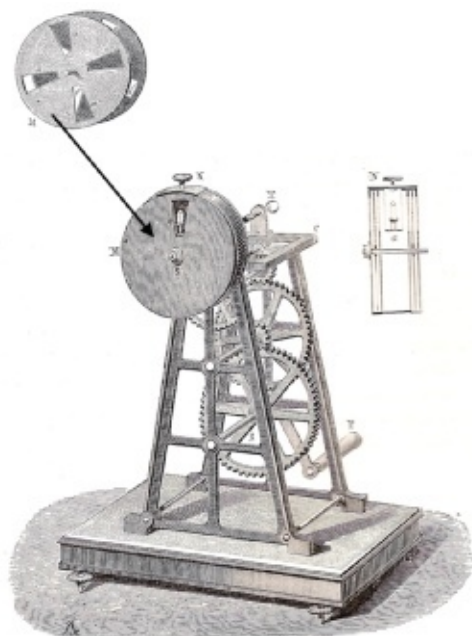




2. LE PHOSPHOROSCOPE d'Edmond Becquerel. L'échantillon phosphorescent est placé entre deux disques portant quatre ouvertures décalées, dont la vitesse de rotation atteint 3 000 tours par seconde. En mesurant à l'aide d'un photomètre l'intensité de la lumière émise pour diverses vitesses de rotation, 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.

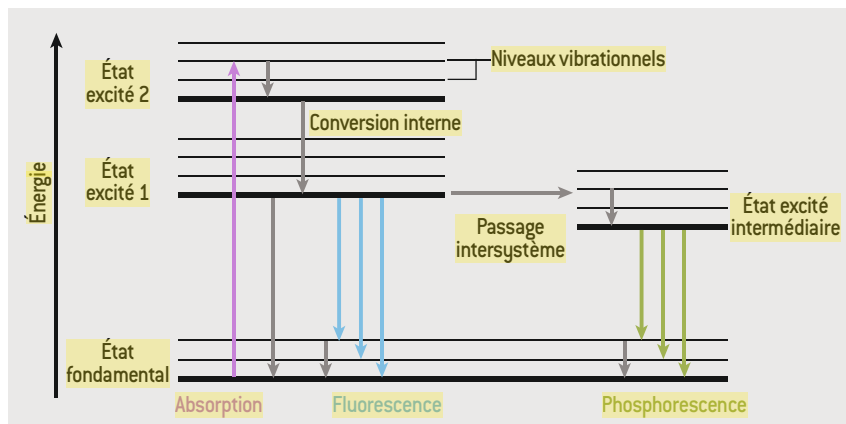
Après une discussion avec Einstein, le physicien suisse Joseph Kowalski étudia l'effet de la température sur l'émission d'une rhodamine. Obtenus en 1910, ses résultats confirmèrent l'hypothèse d'Einstein et clorent ainsi la controverse.

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



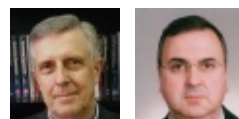
3. DIAGRAMME DE PERRIN-JABLONSKI montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence pour une molécule organique en solution. La longueur d'onde des photons émis par fluorescence est supérieure à celle des photons absorbés (loi de Stokes), car la molécule a perdu une partie de son énergie par 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.