



**HAL**  
open science

## L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée : c'est possible !

Jonathan Piard, Clément Guibert, Océane Aucoin, Émilie Renouard,  
Florianne Vayer

### ► To cite this version:

Jonathan Piard, Clément Guibert, Océane Aucoin, Émilie Renouard, Florianne Vayer. L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée : c'est possible!. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2017, 111 (996), pp.861-893. hal-04066994

**HAL Id: hal-04066994**

**<https://hal.science/hal-04066994v1>**

Submitted on 13 Apr 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée : c'est possible !

par Jonathan PIARD, Clément GUIBERT, Océane AUCOIN,  
Émilie RENOUARD et Florianne VAYER

Département de chimie  
ENS Paris-Saclay - 94235 Cachan Cedex  
jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr  
clement.guibert@ens-paris-saclay.fr  
oceane.aucoin@ens-paris-saclay.fr  
emilie.renouard@ens-paris-saclay.fr  
florianne.vayer@ens-paris-saclay.fr

**D**ANS CET ARTICLE, il est montré que les phénomènes de fluorescence et phosphorescence peuvent être discutés au moyen de notions abordées au lycée. Des expériences illustrant ces phénomènes peuvent également être réalisées en utilisant du matériel soit disponible au lycée soit très peu coûteux. Dans la première partie, les processus de fluorescence et phosphorescence sont définis. En deuxième partie, ces mêmes processus sont expliqués grâce à des notions et schémas accessibles à des élèves de lycée. Les troisième et quatrième parties sont, quant à elles, destinées à l'étude expérimentale de la fluorescence et phosphorescence d'objets ou de substances du quotidien au moyen d'un spectromètre fibré (parfois disponible en lycée) et d'une lampe d'irradiation LED-UV bon marché. Enfin, la dernière partie se concentre sur l'étude détaillée de deux composés possédant des propriétés de fluorescence et/ou de phosphorescence. Cette dernière partie peut ainsi être utilisée dans le cadre d'une analyse documentaire.

## 1. LES PROCESSUS DE FLUORESCENCE ET PHOSPHORESCENCE

### 1.1. Histoire de la luminescence

L'histoire de la fluorescence remonte au XVI<sup>e</sup> siècle avec l'étude des propriétés optiques d'extraits de plantes. En 1565, Nicolás Monardes, physicien et botaniste espagnol, fait état pour la première fois de l'observation du phénomène de fluorescence dans *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales* [1-3]. Dans cet article, il décrit l'opalescence bleutée de l'infusion de bois de *Lignum nephriticum* dans certaines conditions. Toutefois, c'est à George Gabriel Stokes dans son *On the change of refrangibility of light* de 1852 que l'on doit la première véritable compréhension du phénomène [4-5]. En effet, en s'appuyant sur les observations faites par John Herschel (XIX<sup>e</sup> siècle), Stokes démontre pour la première fois que l'émission est consécutive à une absorption de lumière. Pour cela, il disperse la lumière du Soleil au moyen d'un prisme

et illumine une solution de sulfate de quinine avec cette lumière. Il note alors que l'émission n'a réellement lieu que lors d'une irradiation dans la région de l'ultraviolet (UV). Dans les autres régions, aucun phénomène particulier ne se produit (cf. figure 1).

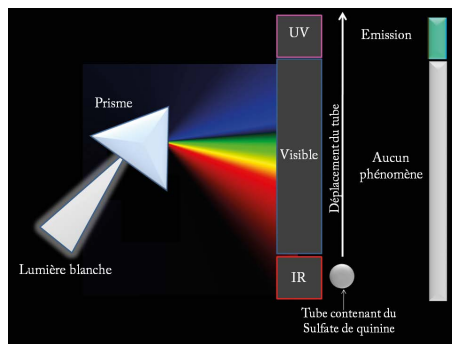


Figure 1 - Expérience de Stokes.

C'est Stokes qui introduit le terme de fluorescence, en référence au fluor, car il est connu à cette époque que la plupart des variétés de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) présentent cette propriété. Le suffixe «escence», quant à lui, rappelle le phénomène d'«opalescence» [5]. Il est par ailleurs intéressant de noter que des études ont par la suite montré que la fluorescence est due à des impuretés (yttrium, dysprosium...) contenues dans les cristaux de fluorine étudiés. L'étymologie du mot fluorescence n'est donc plus aujourd'hui justifiée scientifiquement.

De manière conjointe, un autre phénomène d'émission de lumière a, dès le début du  $\text{xv}^{\text{e}}$  siècle, fait l'objet d'une attention particulière : la phosphorescence. En 1602, Vincenzo Cascariolo, un cordonnier italien, découvre qu'une pierre constituée de sulfure de baryum ( $\text{BaS}$ ) émet une lumière bleue dans le noir. De l'étude de cette même pierre, Fortunius Licetus propose pour la première fois en 1640 le concept d'émission de lumière d'origine non thermique [6]. En 1669, l'alchimiste allemand Hennig Brand obtient pour sa part en faisant chauffer de l'urine un élément luisant dans l'obscurité. Il lui donne alors le nom de phosphorus, du grec *phôs* (lumière) et *phoros* (porteur). On sait aujourd'hui que c'est en fait l'entretien de la réaction chimiluminescente d'oxydation du phosphore ( $\text{P}_4 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{PO}_3$ ) qui est à l'origine de cette luminescence. Puis, en 1842, Becquerel est le premier à identifier à partir de ses études sur le sulfure de calcium ( $\text{CaS}$ ) – qui est un composé phosphorescent – une caractéristique fondamentale des processus d'émission de lumière : la longueur d'onde de la lumière émise est plus élevée que celle de la lumière incidente [7]. Toutefois, c'est Stokes (déjà mentionné à propos du phénomène de fluorescence) qui pose les fondements théoriques de cette observation et identifie que la longueur d'onde d'émission est supérieure à celle d'excitation. On parle alors de déplacement de Stokes. C'est également au  $\text{xix}^{\text{e}}$  siècle

que la distinction entre fluorescence et phosphorescence apparait. Mais ce n'est qu'en 1929 que les premiers fondements théoriques de cette distinction sont postulés par Jean Perrin [8].

Bien qu'historiquement les phénomènes de fluorescence et phosphorescence aient été les premiers observés, de nombreux autres phénomènes d'émission de lumière ont ensuite été mis en évidence. En 1888, Eilhard Wiedemann invente le terme de « Luminescenz » pour qualifier les processus d'émission de lumière d'origine non thermique que l'on distingue alors de l'incandescence (émission liée à la température) [9]. On classe les différents phénomènes d'émission de lumière suivant le mode d'excitation. Une luminescence induite par une absorption de lumière (photons) est qualifiée de photoluminescence. Dans cette catégorie, on distingue la fluorescence et la phosphorescence.

## 1.2. Les processus de fluorescence

L'interaction de la lumière avec une molécule peut conduire à l'absorption de photons : la molécule est alors excitée. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une molécule à partir de son état fondamental est décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 2) [3, 10-11].

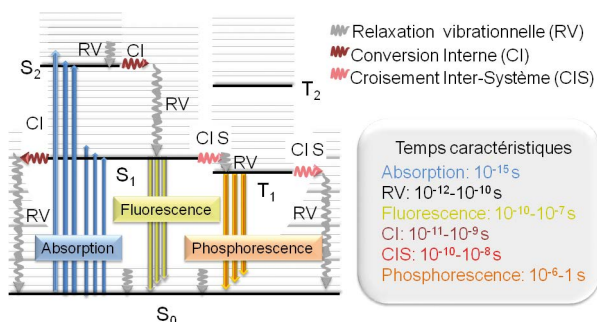


Figure 2 - Diagramme de Perrin-Jablonski [3, 10-11].

La fluorescence est un processus d'émission de lumière spontanée intervenant lors du retour à l'état fondamental  $S_0$  d'une molécule à partir d'un état excité singulet  $S_1$  ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Elle est caractérisée par l'émission très rapide d'un photon ( $10^{-10} - 10^{-7}$  s), car le processus s'effectue entre deux états de même multiplicité de spin ( $\Delta S = 0$ ). L'émission de fluorescence est en compétition avec des processus non radiatifs également très rapides de conversion inter-systèmes (CIS) et conversion interne (CI) (cf. figure 2). La fluorescence est à distinguer de la phosphorescence pour laquelle l'émission de lumière spontanée résulte du retour à l'état fondamental à partir d'un état excité triplet ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Dans ce cas, l'émission est plus lente ( $10^{-6} - 1$  s) en comparaison de

la fluorescence, car la multiplicité de spin n'est pas conservée lors de la transition qui est donc partiellement interdite. L'état  $T_1$  est plus bas en énergie que l'état  $S_1$ , car il s'agit d'une extension aux molécules de la règle de Hund.

De plus, la longueur d'onde d'émission après excitation est plus grande que la longueur d'onde d'absorption. Cette différence entre les maxima des spectres d'absorption et d'émission est qualifiée de déplacement de Stokes et s'explique par le fait que le retour à l'état fondamental  $S_0$  d'une molécule s'effectue depuis l'état excité de plus basse énergie (règle de Kasha [3, 10-11]). L'absorption d'un photon est en effet généralement suivie d'un processus de relaxation vibrationnelle très rapide (cf. figure 2) qui entraîne une perte d'énergie avant l'émission d'un photon.

## 2. LA FLUORESCENCE ET LA PHOSPHORESCENCE AU LYCÉE

### 2.1. Comment introduire ces notions ?

Les paragraphes précédents ont permis d'expliquer d'une manière assez complète les processus d'émission de fluorescence et de phosphorescence. Toutefois, les termes utilisés et notions abordées sont trop complexes et doivent être adaptés pour le lycée.

#### 2.1.1. Point 1 : description de l'absorption des photons

Lors de l'interaction entre la lumière et la matière, un objet ou une substance (ou une solution) peut absorber la lumière (de l'énergie) : c'est le phénomène d'absorption. Suite à cette absorption, les molécules constitutives de cet objet, substance ou solution, peuvent alors passer d'un état dit « état initial » à un état qualifié d'« état excité ». L'énergie des photons de lumière permet de faire passer les molécules dans un état plus haut en énergie. Il faut néanmoins que cette molécule absorbe à au moins l'une des longueurs d'onde de la source lumineuse l'illuminant.

#### 2.1.2. Point 2 : description de l'émission de lumière

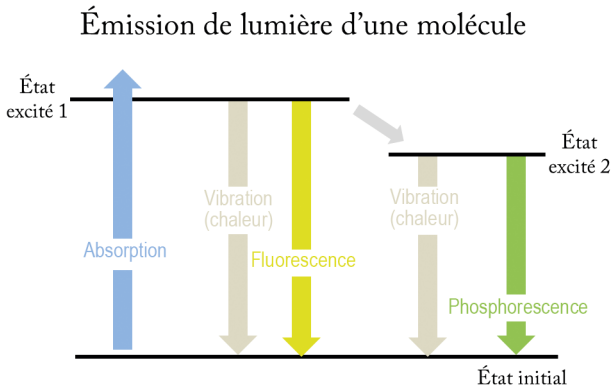
À partir de cet état excité (haut en énergie), les molécules tendent à revenir dans leur état initial (restituer l'énergie absorbée), l'état excité étant un état instable. Ce retour peut alors se faire selon deux voies :

- ◆ La vibration des liaisons de la molécule (*production de chaleur*). C'est le cas pour toutes les molécules qui absorbent de la lumière ;
- ◆ L'émission de lumière (*fluorescence*). Toutes les molécules ne possèdent pas cette propriété.

On peut également distinguer les phénomènes de fluorescence et phosphorescence en introduisant deux types d'états excités (niveaux d'énergie) : l'un obtenu à partir de l'état initial, l'état excité 1, et l'autre à partir de l'état excité 1 haut en énergie,

l'état excité 2. Tout comme pour la fluorescence, à partir de l'état excité 2, on peut avoir soit production de chaleur soit **émission de lumière (phosphorescence)**. Par conséquent, si l'émission s'effectue à partir de l'état excité 1, on parle de fluorescence alors que si elle provient de l'état excité 2, on parle de phosphorescence.

On peut utiliser un diagramme de Perrin-Jablonski simplifié pour résumer toutes les notions abordées (cf. figure 3).



**Figure 3** - Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié.

### 2.1.3. Point 3 : description des caractéristiques de l'émission de lumière – la lumière émise est différente de la lumière envoyée

Ces phénomènes (fluorescence et phosphorescence) sont à bien distinguer de l'incandescence (émission liée au chauffage d'un corps – loi de Wien) et de l'électroluminescence (émission produite par un courant électrique) comme dans certaines lampes. Ici, c'est la lumière qui donne naissance à l'émission de lumière : on parle alors de photoluminescence froide. De plus, la lumière émise est différente de la lumière utilisée pour irradier (illuminer) l'objet, la substance ou la solution. Une lumière 1 vient éclairer l'échantillon et une lumière 2 est observée. Cette propriété est donc différente de la réflexion pour laquelle la lumière n'est pas modifiée : si une lumière 1 est envoyée alors une même lumière 1 est observée.

La différence de lumière entre celle arrivant sur l'échantillon et celle émise par l'échantillon correspond au déplacement de Stokes décrit précédemment. Ceci peut simplement s'expliquer par le fait qu'une partie de l'énergie absorbée est perdue lors de la vibration des molécules. Toute l'énergie envoyée ne peut être récupérée par émission de lumière (analogue à la perte par effet Joule en électricité) si bien que l'énergie des photons émis est plus faible (de longueur d'onde plus grande). Il en résulte qu'une molécule fluorescente qui présente une absorption dans l'ultraviolet ou le violet émettra au mieux dans le violet bleu (cf. figure 4, page ci-après). Tout comme pour

l'absorption, des spectres d'émission peuvent être mesurés. Enfin, en ce qui concerne la phosphorescence, l'état excité 2 étant plus bas en énergie que l'état excité 1, car une partie de l'énergie est perdue lors du passage entre les deux états excités, l'émission de phosphorescence possède une couleur différente de celle de l'émission de fluorescence et celle-ci est encore plus déplacée vers le rouge (cf. figure 4).

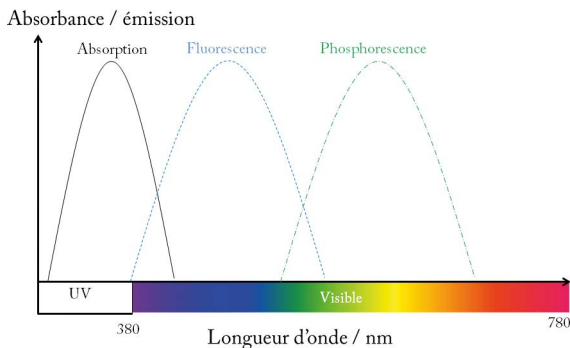


Figure 4 - Spectre d'absorption et d'émission de fluorescence et phosphorescence.

#### 2.1.4. Point 4 : description des caractéristiques de l'émission de lumière – différences entre fluorescence et phosphorescence.

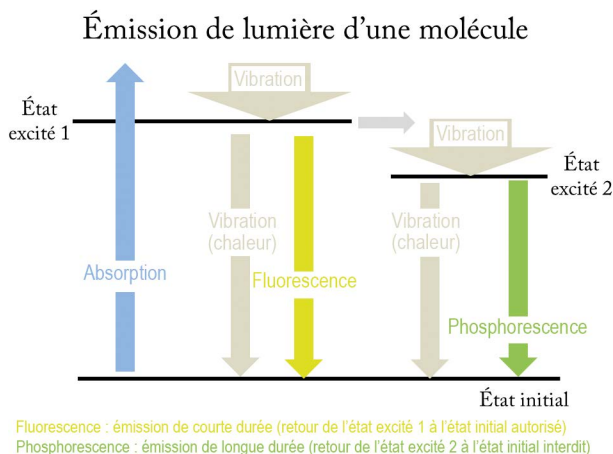
Nous avons vu au sous-paragraphe 2.1.2. que la fluorescence et la phosphorescence diffèrent par le niveau excité (1 ou 2) dont elles proviennent. Il s'agit certes de la première différence, mais ce n'est pas la plus marquante. En effet, pour observer expérimentalement la différence entre ces deux phénomènes, il faut noter que l'émission de fluorescence est généralement un phénomène de courte durée (l'émission s'estompe quand on arrête d'illuminer l'échantillon) alors que la phosphorescence est de longue durée (l'émission perdure quand on arrête d'illuminer l'échantillon). Ces différences de durée d'émission proviennent du fait que la transition de l'état excité 1 à l'état initial est autorisée (et a lieu facilement), alors que celle de l'état excité 2 à l'état initial est interdite (et a lieu difficilement). Cela vient du fait que les deux états excités sont de natures très différentes.

#### 2.1.5. Remarques

Toutes les notions présentées dans les sous-paragraphe 2.1.1. à 2.1.4. ne doivent pas nécessairement être abordées. Par exemple, l'introduction des termes « état initial » et « état excité » n'est pas indispensable et la simple évocation d'un passage à un niveau d'énergie plus élevée est suffisante. Les notions de transition interdite ou autorisée peuvent également être omises si nécessaire.

Un diagramme de Perrin-Jablonski simplifié, mais plus complet qu'en figure 3

peut être utile (cf. figure 5).



**Figure 5** - Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié.

## 2.2. Comment observer ces phénomènes ?

Pour observer l'émission de fluorescence, il est nécessaire :

- ◆ De disposer d'objets ou solutions possédant ces propriétés. Nous verrons dans la suite (partie 3) que nous pouvons en trouver facilement dans notre vie quotidienne.
- ◆ De se munir d'une lampe permettant une irradiation dans l'ultraviolet. Il est possible de trouver dans le commerce (sur Internet notamment) des lampes LED-UV à 405 nm ou 365 nm pour des prix allant de 2 à 30 € selon la puissance. Pour des expériences en cours, des lampes de faible puissance sont suffisantes. Des lampes utilisées pour la révélation de plaques CCM (chromatographie sur couche mince) disposant d'un mode à 365 nm peuvent également être utilisées. Dans le cas de notre étude une lampe 9 LED-UV à 405 nm de puissance 30 lumens a été utilisée (cf. figure 6).
- ◆ De posséder un détecteur ou un spectrophotomètre avec une fibre optique (type SPID de chez Ulice par exemple, cf. figure 7, page ci-après) pour obtenir des spectres d'émission et réaliser des analyses quantitatives.



**Figure 6** - Image de la lampe UV susceptible d'être utilisée.





Figure 7 - Image du spectromètre fibré utilisé.

Il n'est pas nécessaire de se placer dans une pièce sombre pour observer l'émission de lumière. De plus, il est préférable, afin de récolter un maximum de lumière émise, de placer la fibre optique assez proche de la source UV (cf. figure 8) tout en faisant en sorte que cette dernière ne perturbe pas trop la mesure. Dans le cas des solutions, un bécher (ou une cuve utilisée en spectrophotométrie) peut s'avérer utile afin d'optimiser la distance entre la source UV et la fibre optique (cf. figure 8A). Dans le cas des solides, ceux-ci peuvent être placés dans une boîte de Pétri ou utilisés tels quels (cf. figure 8B).

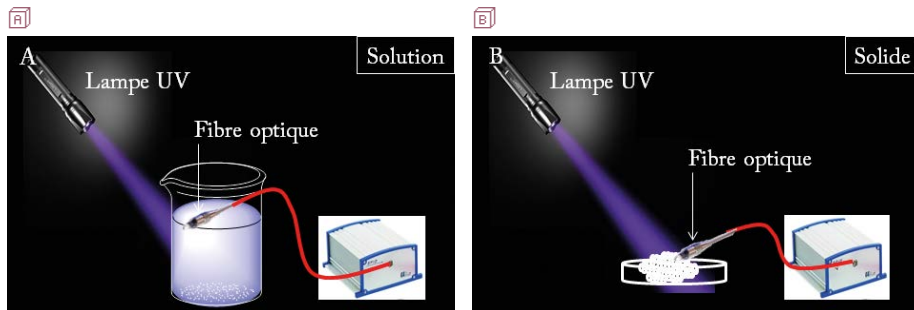


Figure 8 - Schéma de la mise en place utilisée afin de récolter un maximum de lumière dans le cas A de solutions, B de solides.

### Remarques

- ◆ Pour obtenir les résultats les plus proches de ceux obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre, il est préférable de disposer d'un spectromètre fibré avec une réponse plate (c'est-à-dire homogène sur toutes les longueurs d'onde). Si ce n'est pas le cas, les spectres d'émission de fluorescence de solutions émettant dans le jaune-vert seront légèrement décalés vers les grandes longueurs d'onde d'environ 10-15 nm.
- ◆ La lampe source doit produire suffisamment de lumière pour détecter des signaux acceptables. Il est préférable de faire les expériences avec des piles neuves.

- ◆ Il est possible sur le logiciel du spectromètre fibré de régler le temps d'intégration (ou sensibilité). Choisir celui-ci entre 0,8 et 1 s afin de récupérer un maximum d'émission tout en minimisant le bruit.

### 2.3. Comment utiliser ces notions en classe ?

Les notions de molécule, lumière et de couleur ont été abordées au collège et peuvent être efficacement réinvesties en classe de seconde où, précisément, des molécules fluorescentes (cf. partie 3) peuvent être utilisées pour traiter les notions suivantes (en tant qu'exemples ou contre-exemples) :

- ◆ espèces chimiques, corps purs et mélanges ;
- ◆ formules et modèles moléculaires ;
- ◆ formules développées et semi-développées ;
- ◆ isomérie ;
- ◆ solution : solvant, soluté, dissolution d'une espèce moléculaire ou ionique ;
- ◆ concentrations massique et molaire d'une espèce en solution non saturée ;
- ◆ spectres d'émission et d'absorption : spectres continus d'origine thermique, spectres de raies ;
- ◆ raies d'émission ou d'absorption d'un atome ou d'un ion ;
- ◆ caractérisation d'une radiation par sa longueur d'onde ;
- ◆ dispersion de la lumière blanche par un prisme ;
- ◆ réfraction et réflexion totale.

Dans le thème « santé », des molécules fluorescentes (fluorescéine, éosine, aspirine cf. partie 3) peuvent être mentionnées pour leur intérêt médical. Dans le thème « pratique du sport », de nombreuses molécules fluorescentes sont présentes dans les boissons énergétiques (riboflavine, phénylalanine notamment). Dans le thème « Univers », les phénomènes de fluorescence et phosphorescence peuvent être distingués de l'incandescence et rapprochés des notions relatives aux spectres d'émission atomique.

En classe de première S, ces phénomènes sont explicitement mentionnés au programme dans la partie « sources de lumière colorée » (interaction lumière-matière : émission et absorption) et peuvent permettre dans cette même partie d'introduire la quantification des niveaux d'énergie ou la notion de photon ou encore être distingués de la loi de Wien.

En classe de terminale S, le phénomène de fluorescence (ou phosphorescence) peut permettre de réinvestir plusieurs notions introduites en classe de première sur la couleur (synthèse additive / soustractive), la vision, les sources de lumière colorée (LED, spectre de lampe, ondes électromagnétiques, loi de Wien). Il peut aussi être mis en parallèle du phénomène d'absorption dans la partie « analyse spectrale ».

### 3. LA FLUORESCENCE DANS LE QUOTIDIEN

#### 3.1. Produits et matériel

##### 3.1.1. Matériel

Un spectromètre SPID à fibre + cuves de spectrophotométrie en plastique ♦ Une lampe UV ♦ Bêchers de 50 mL ♦ Boîtes de Pétri.

##### 3.1.2. Produits

Gilet fluo de sécurité ♦ Différents types de papier (papier blanc, papier recyclé, papier journal...) ♦ Lessive en poudre blanche (Dash®, Skip®, Omo®...) ♦ Fluorescéine (CAS 2321-07-5) ♦ Produits d'entretien du type Mr Propre® ♦ Surligneurs Stabilo Boss® de couleur jaune et verte<sup>(1)</sup> ♦ Éosine 5 % (disponible en supermarché ou en pharmacie) ♦ Boisson Tonic (Schweppes® par exemple) ♦ Légumes verts (poivrons, épinards...), plantes vertes, cornichons ♦ Curcuma en poudre ♦ Eau distillée ♦ Éthanol.

#### 3.2. Mode opératoire

##### 3.2.1. Échantillons solides

Pour les échantillons solides (lessive en poudre, gilet de sécurité, papiers, curcuma, légumes verts et plantes vertes, fluorescéine, cornichons), irradier ceux-ci avec la lampe UV et observer la couleur de l'émission. Dans le cas de la lessive en poudre, du gilet de sécurité et des papiers, l'émission de fluorescence est suffisamment intense pour être étudiée comme indiqué sur la figure 8B. Enregistrer alors un spectre à l'aide d'un spectromètre à fibre SPID. Dans le cas du curcuma, des légumes verts, des plantes vertes et de la fluorescéine, ceux-ci sont au préalable dissous dans de l'éthanol. Dans le cas du surligneur jaune ou vert, il est possible de le tremper dans un bécher contenant de l'eau distillée. La dissolution est immédiate pour le curcuma et les surligneurs, mais elle peut prendre plusieurs minutes pour les légumes verts et les cornichons voire une à deux heures pour certaines plantes vertes<sup>(2)</sup>. Placer alors la solution à analyser dans un bécher (ou une cuve) et irradier celui-ci avec une lampe ultraviolette comme indiqué sur la figure 8A. Observer la couleur de l'émission et enregistrer un spectre à l'aide d'un spectromètre à fibre SPID.

(1) Les surligneurs d'autres couleurs ne sont pas ou peu fluorescents (le rose et le bleu par exemple).

(2) Toutes les plantes vertes ne subissent pas une extraction de la même façon dans l'éthanol. Par exemple, pour des trèfles, la dissolution est très rapide alors que pour de l'herbe elle peut durer une à deux heures. Certaines plantes vertes ne donneront lieu à aucune extraction dans l'éthanol.

### Remarque importante

Les solutions de solides dissous dans l'éthanol ou l'eau ne doivent pas être trop concentrées en substances fluorescentes (*i.e.* ne pas être trop colorées). Dans le cas contraire, la lumière envoyée sur l'échantillon ne pourra pénétrer au sein de la solution et restera confinée au niveau des premières couches de liquide. Seul un faible signal pourra alors être collecté à l'aide de la fibre optique. Il est donc préférable de diluer la solution et d'essayer de trouver une concentration pour laquelle l'émission est la plus intense possible.

#### 3.2.2. Échantillons liquides

Pour les échantillons liquides, certains peuvent être étudiés sans dilution préalable comme les boissons Tonic (le Schweppes® est une des boissons Tonic qui contient le plus de quinine) et les produits d'entretien comme le Mr Propre® peuvent être utilisés sans dilution. En revanche pour l'éosine, il est nécessaire de diluer la solution commerciale avec de l'eau distillée ou de l'éthanol pour les mêmes raisons qu'avancées dans la remarque précédente. Placer alors la solution à analyser dans un bécher (ou une cuve) et irradier celui-ci avec une lampe ultraviolette comme indiqué sur la figure 8A. Observer la couleur de l'émission et enregistrer un spectre à l'aide d'un spectromètre à fibre SPID.

Un récapitulatif des conditions d'utilisation des diverses substances utilisées dans cette étude est réalisé dans le tableau 1.

	Couleur émission observée	Dissolution nécessaire	Dilution nécessaire	Solvant si dilution ou dissolution	Gamme d'émission (nm)
Skip®	Bleue	Non	–		430-500
Papier blanc	Bleue	Non	–		430-500
Papier journal	Bleue	Non	–		430-500
Schweppes®	Bleue	–	Non		400-550
Mr Propre®	Verte	–	Non		500-600
Fluorescéine	Verte	Oui	Oui	Éthanol	500-600
Gilet de sécurité	Verte	Non	–		500-600
Stabilo Boss® jaune	Verte	Oui	Oui	Eau	500-600
Stabilo Boss® vert	Verte	Oui	Oui	Eau	500-600
Vigor®	Verte	–	Non		500-600
Curcuma	Verte-jaune	Oui	Oui	Éthanol	500-630
Éosine®	Jaune	–	Oui	Éthanol	550-600

	Couleur émission observée	Dissolution nécessaire	Dilution nécessaire	Solvant si dilution ou dissolution	Gamme d'émission (nm)
Haricots	Rouge	Oui	Oui	Éthanol	650-750
Épinard	Rouge	Oui	Oui	Éthanol	650-750
Cornichon	Rouge	Oui	Oui	Éthanol	650-750
Herbes	Rouge	Oui	Oui	Éthanol	650-750

**Tableau 1** - Récapitulatif des couleurs d'émission, des conditions d'études et de la gamme de longueurs d'onde d'émission pour diverses substances fluorescentes.

### 3.3. Résultats qualitatifs

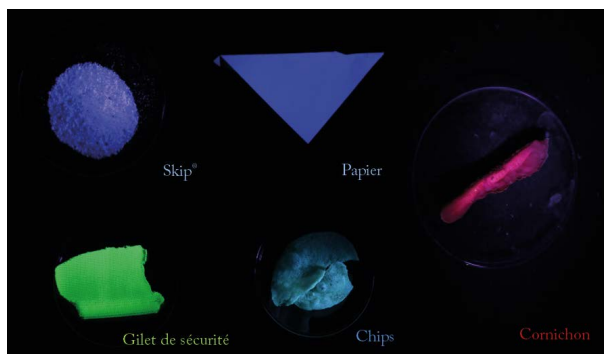
#### 3.3.1. Cas des solides

La fluorescence observée lors de l'irradiation par une lampe ultraviolette (405 nm) pour du Skip<sup>®</sup>, du papier, un morceau de gilet de sécurité et un cornichon est présentée sur la figure 9 (cf. page ci-contre). On observe alors une fluorescence :

- ◆ *Bleue pour le Skip<sup>®</sup> et le papier blanc* : en effet, pour leur donner un aspect blanc et brillant sont utilisées des molécules organiques aromatiques possédant la propriété d'absorber dans l'ultraviolet et d'émettre de la fluorescence dans le bleu, là où absorbe légèrement la cellulose. Cela permet de rendre les vêtements ou le papier plus brillants et blancs. On nomme ces molécules des azurants optiques. En leur absence, le papier possède une couleur légèrement jaunâtre. Les composés utilisés le plus fréquemment en industrie appartiennent à la famille des stilbènes au premier rang desquels le DSBP (ou 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphényle de disodium) (cf. figure 13).
- ◆ *Verte pour le gilet de sécurité*, due à la présence de molécules de la même famille que la fluorescéine (ou 3H-xanthène-3-one, figure 13).
- ◆ *Rouge pour le cornichon*, due à la présence de chlorophylles a et b (cf. figure 13). Il est à noter que cette même fluorescence peut-être observée sur d'autres plantes vertes (feuilles, herbes...) à l'état solide, mais s'avère peu intense.

#### Remarques

- ◆ D'autres solides, comme les fruits, possèdent des propriétés de fluorescence. Les fruits et les légumes contiennent des molécules de type caroténoïde ou flavonoïde et sont aussi fluorescents. Les tomates possèdent une fluorescence bleue due au lycopène (cf. figure 13) et les bananes une fluorescence bleue autour des taches noires de leur peau par exemple [12].
- ◆ Plus étonnamment, les chips vendues dans le commerce présentent une fluorescence bleue.



**Figure 9** - De gauche à droite et de haut en bas, fluorescence du Skip<sup>®</sup>, du papier, d'un morceau de gilet de sécurité<sup>®</sup>, d'une chips et d'un cornichon sous irradiation ultraviolette à 405 nm à l'aide d'une lampe de poche.

### 3.3.2. Cas des liquides

La fluorescence observée lors de l'irradiation par une lampe ultraviolette (405 nm) ou un laser ultraviolet (405 nm)<sup>(3)</sup> pour des solutions aqueuses de Schweppes<sup>®</sup>, Mr Propre<sup>®</sup>, Stabilo Boss<sup>®</sup> jaune et vert, ainsi que des solutions éthanoliques d'éosine, de pigments du curcuma, de fluorescéine, de pigments d'épinards, de cornichon et d'herbes est présentée sur la figure 9. On observe alors une fluorescence :

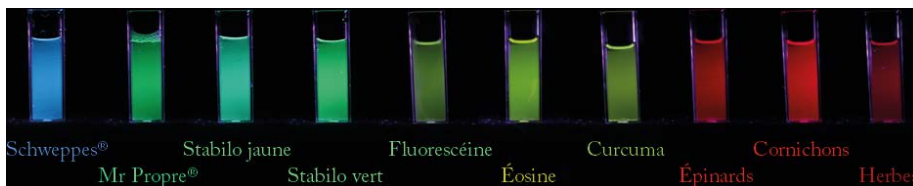
- ◆ *Bleue pour la solution de Schweppes<sup>®</sup>* due à la présence de quinine (ou (1R)-(6-méthoxyquinolin-4-yl)((2S)-5-vinylquinuclidin-2-yl)-méthanol, cf. figure 13). Il en va de même pour toutes les boissons qualifiées de « toniques » qui contiennent de la quinine<sup>(4)</sup>.
- ◆ *Verte pour la solution aqueuse de Mr Propre<sup>®</sup> (ainsi que les Stabilo Boss<sup>®</sup> jaune et vert)* due à la présence de fluorescéine (ou 3H-xanthène-3-one, cf. figure 13). Il en va de même pour tous les produits d'entretien présentant une couleur jaune-vert comme le Vigor<sup>®</sup>.
- ◆ *Jaune-vert pour la solution éthanolique de pigments extraits du curcuma* due à la présence de curcumine (ou (1E,6E)-1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-1,6-heptadiène-3,5-dione, cf. figure 13).
- ◆ *Jaune pour la solution éthanolique d'éosine* due à la présence d'éosine Y (ou acide bromofluorescéique, cf. figure 13). Il est à noter qu'une couleur orangée de la fluorescence peut être due à la couleur rouge de la solution qui vient s'ajouter à celle de la

(3) Disponible sur Internet sur le site <http://www.warnlaser.com>

(4) En revanche, il est à noter que les boissons aromatisées dérivées de ces boissons toniques (Schweppes Agrum ou Lemon par exemple) ne contiennent pas de quinine. Les boissons qualifiées de zéro ou Indian tonic en contiennent pour leur part.

fluorescence.

- ◆ Rouge pour la solution éthanolique de pigments extraits des épinards, des cornichons et de l'herbe due à la présence de chlorophylles a et b (cf. figure 13). Il est à noter que cette même fluorescence peut-être observée pour des solutions de pigments extraits de toute autre plante verte ainsi que d'huile d'olive végétale avant traitement.



**Figure 10** - De gauche à droite, fluorescence de solution de Schweppes®, Mr Propre®, Stabilo Boss® jaune (dans l'eau), Stabilo Boss® vert (dans l'eau), fluorescéine (dans l'éthanol), éosine (dans l'éthanol), curcuma (dans l'éthanol), épinard (dans l'éthanol), cornichon (dans l'éthanol) et de l'herbe (dans l'éthanol) sous irradiation UV à 405 nm à l'aide d'une lampe de poche.

### Remarques

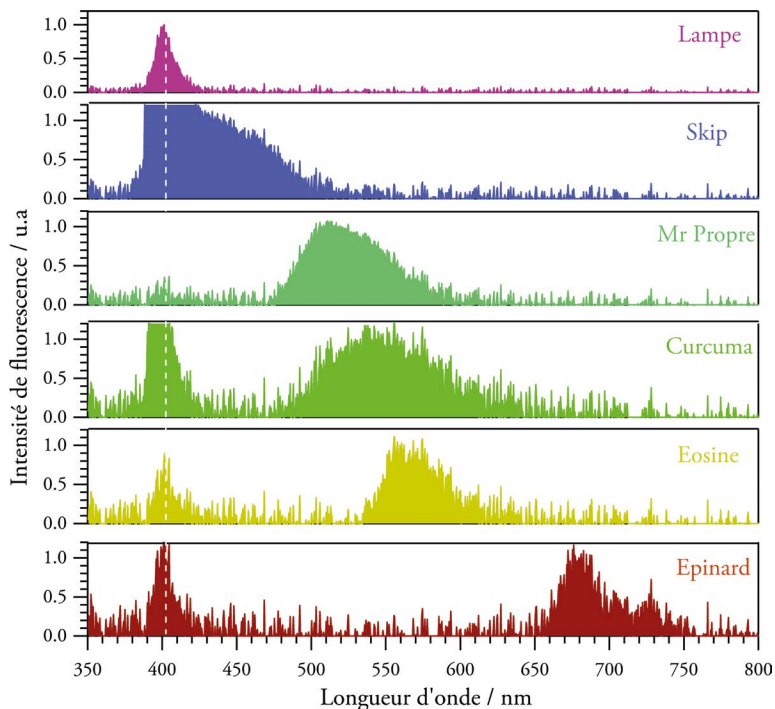
- ◆ D'autres produits nettoyants contiennent des molécules fluorescentes comme le Cilit Bang® (fluorescence bleue) ou encore le Cif® en spray (fluorescence bleue). Toutefois, il est difficile de savoir quelles sont les molécules présentes dans ces produits même si elles doivent se rapprocher des molécules d'azurants optiques décrites précédemment dans les lessives.
- ◆ Des glaces fluorescentes sont également disponibles dans le commerce<sup>(5)</sup>. Celles-ci sont préparées à base de riboflavine ou vitamine B<sub>2</sub> (cf. figure 13). Cette dernière est également présente dans le Red Bull®. Une irradiation dans l'UV à 405 nm conduit à une fluorescence jaune. Toutefois, celle-ci est relativement faible et il n'est pas possible de récolter suffisamment de lumière pour réaliser un spectre d'émission à l'aide d'une fibre optique.

## 3.4. Spectres d'émission

### 3.4.1. Résultats généraux

Les spectres d'émission (excitation à 405 nm) obtenus à l'aide d'une fibre optique de type SPID pour une lessive en poudre (Skip®), un produit d'entretien (Mr Propre®) et des solutions éthanoliques de curcuma, d'éosine et d'épinards sont donnés sur la figure 11 (cf. page ci-contre). Le spectre de la lampe d'irradiation est également présenté sur cette même figure afin de repérer sa présence dans les spectres d'émission des substances d'intérêt. On observe alors qu'il est tout à fait possible d'obtenir des spectres d'émission de fluorescence à l'aide d'un spectromètre à fibre optique dispo-

(5) <http://foodly.fr/des-glaces-fluorescentes-ou-qui-changent-de-couleurs/>

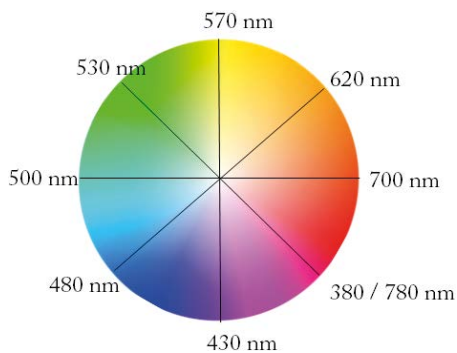


**Figure 11** - Spectres d'émission obtenus à l'aide d'un spectromètre fibré pour une lessive en poudre (Skip®), un produit d'entretien (Mr Propre®), des solutions éthanoliques de curcuma, d'éosine et d'épinards. L'irradiation UV a été réalisée à 405 nm. Le spectre de lampe est donné en haut de la figure. Les spectres sont normalisés à 1 dans la zone d'intérêt.

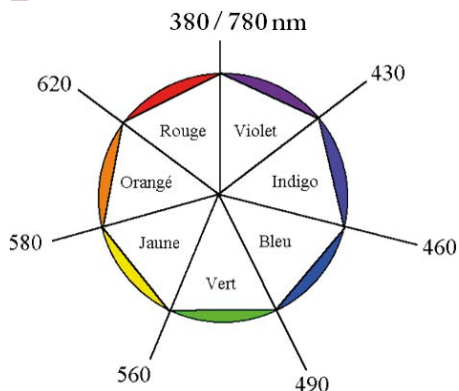


nible en lycée et que, de plus, ces spectres sont en accord avec ceux obtenus grâce à un spectrofluorimètre (cf. annexe)<sup>(6)</sup>. La connaissance des spectres permet également d'étudier la rosace des couleurs ou cercle chromatique (cf. figure 12) et de discuter de la synthèse additive. Ainsi, avec un maximum à 405 nm, la lampe d'irradiation excite dans le violet. Le Skip® émet dans le bleu, car si on enlève la contribution de la lampe, son émission se situe entre 430 et 500 nm. Le Mr Propre® avec une émission située entre 500 et 600 nm et un maximum vers 510 nm émet bien dans le vert. Le spectre du curcuma est légèrement plus étalé que celui du Mr Propre® puisque situé entre 500 et 630 nm avec un maximum vers 540 nm. Il émet donc dans le vert-jaune. L'éosine émet dans le jaune, car son spectre est situé entre 550 et 600 nm avec un maximum à 570 nm. Finalement, les épinards émettent dans le rouge, car leur spectre est situé entre 650 et 750 nm avec un maximum vers 680 nm.

a)



b)



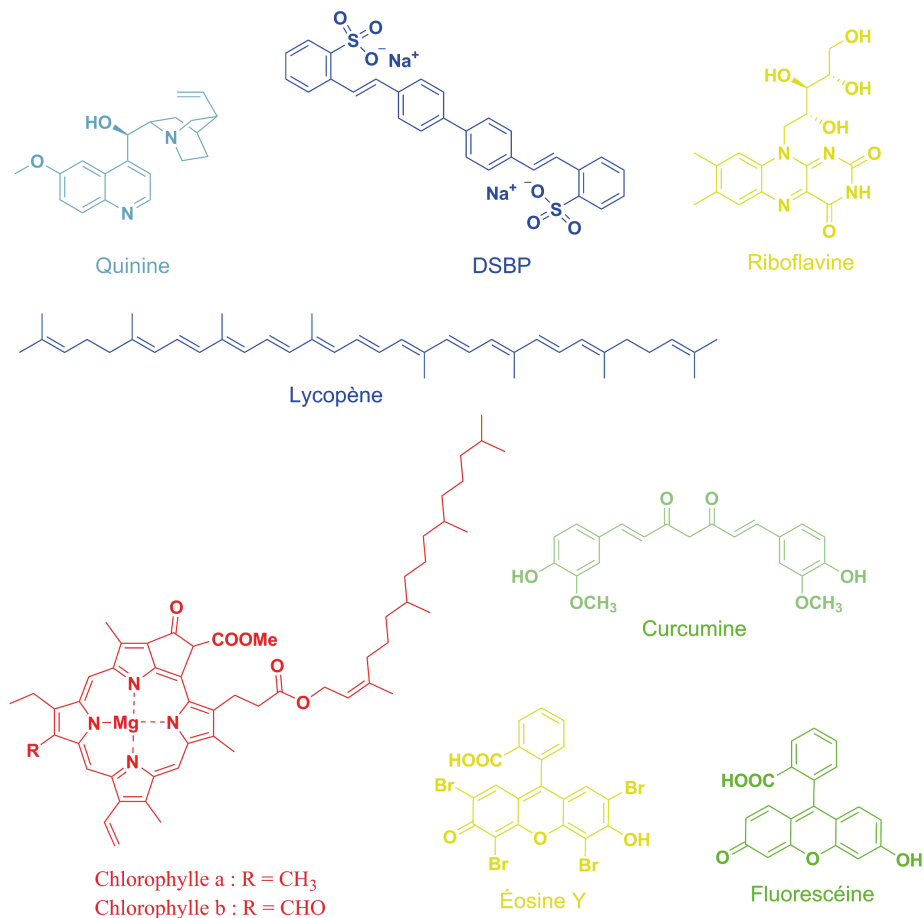
**Figure 12** - Exemples de cercles chromatiques avec mention des longueurs d'onde associées aux couleurs du rayonnement lumineux.

Un récapitulatif des résultats obtenus pour les diverses substances utilisées dans cette étude est présenté dans le tableau 1 (cf. pages précédentes).

### Remarque

Dans le cas du Schweppes®, la fluorescence est visible à l'œil nu, mais très difficile à récolter à l'aide d'un spectromètre à fibre optique, car de trop faible intensité. Un spectre d'émission est néanmoins donné en annexe.

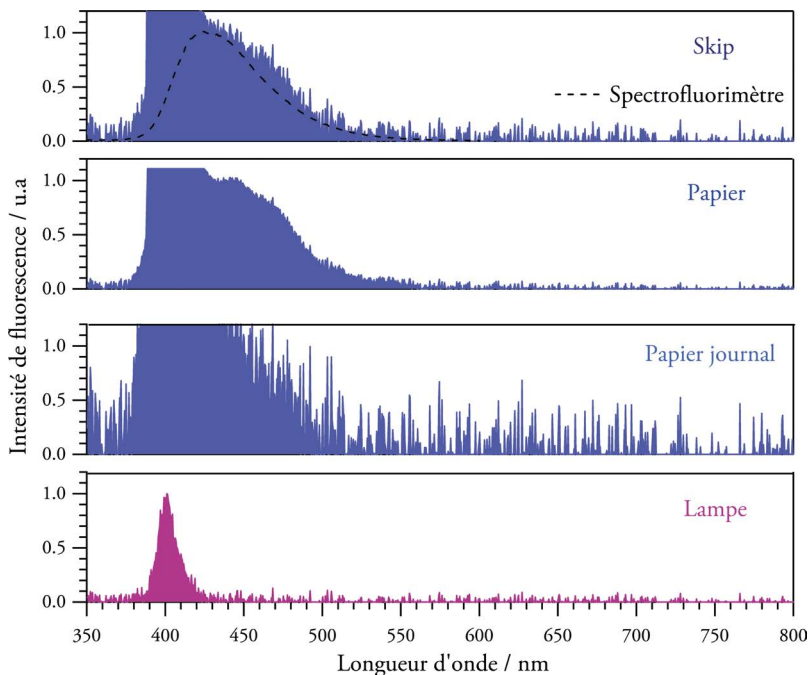
(6) Dans le cas de l'éosine un décalage spectral d'environ 10 nm est observé car le spectromètre fibré semble moins précis dans le jaune. L'allure du spectre est néanmoins cohérente.



**Figure 13** - Structures de la quinine, du DSBP, de la riboflavine, du lycopène, de la curcumine, de la fluorescéine, de l'éosine Y, du DSBP et des chlorophylles a et b.

### 3.4.2. Cas des produits ou objets contenant des azurants optiques

Les spectres d'émission du Skip<sup>®</sup>, d'un papier blanc et d'un papier journal sont donnés sur la figure 14. On retrouve dans chaque cas une fluorescence entre 400 et 500 nm qu'il est difficile d'apprécier, car celle-ci est largement perturbée par le signal de la lampe. Toutefois, l'apparition de la bande d'émission due aux azurants optiques est clairement identifiable. Le papier journal, qui est moins blanc que les feuilles blanches utilisées en impression, contient moins d'azurants optiques que celles-ci et la fluorescence bleue est moindre. Un papier recyclé ne présenterait aucune fluorescence bleue et la fibre ne récupérerait que le signal de la lampe. Finalement, la superposition des spectres de fluorescence du Skip<sup>®</sup> obtenus à l'aide d'un spectromètre à fibre optique (SPID) et un spectrofluorimètre (cf. figure 14) montre une cohérence dans les résultats obtenus par ces deux méthodes.

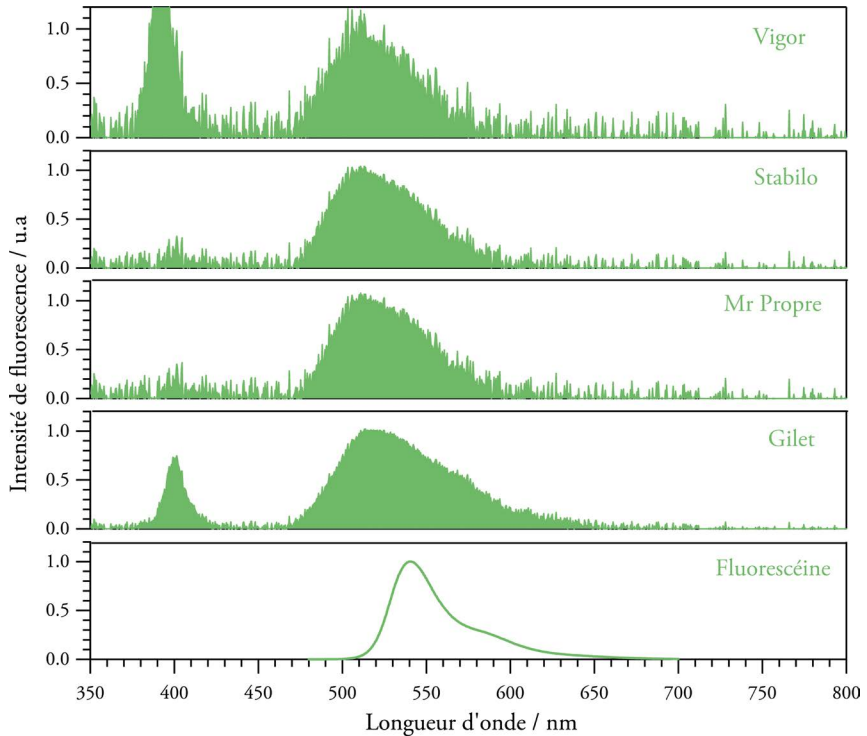


**Figure 14** - Spectres d'émission obtenus à l'aide d'un spectromètre fibré pour une lessive en poudre (Skip<sup>®</sup>), un papier blanc et un papier journal. L'irradiation UV a été réalisée à 405 nm. Le spectre de lampe est donné en bas de la figure. Le spectre en pointillé en haut correspond au spectre du Skip<sup>®</sup> obtenu à l'aide d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1 dans la zone d'intérêt.

### 3.4.3. Cas des composés et produits contenant de la fluorescéine

Les spectres d'émission du Vigor<sup>®</sup>, Stabilo Boss<sup>®</sup> jaune, du Mr Propre<sup>®</sup> et d'un

gilet de sécurité sont donnés sur la figure 15. Les surligneurs jaune et vert possèdent le même spectre d'émission. On retrouve dans chaque cas une fluorescence entre 500 et 600 nm due à la fluorescéine comme illustrée sur la figure 15. Le spectre d'émission de cette dernière, obtenu à l'aide d'un spectrofluorimètre, est donné à titre comparatif.



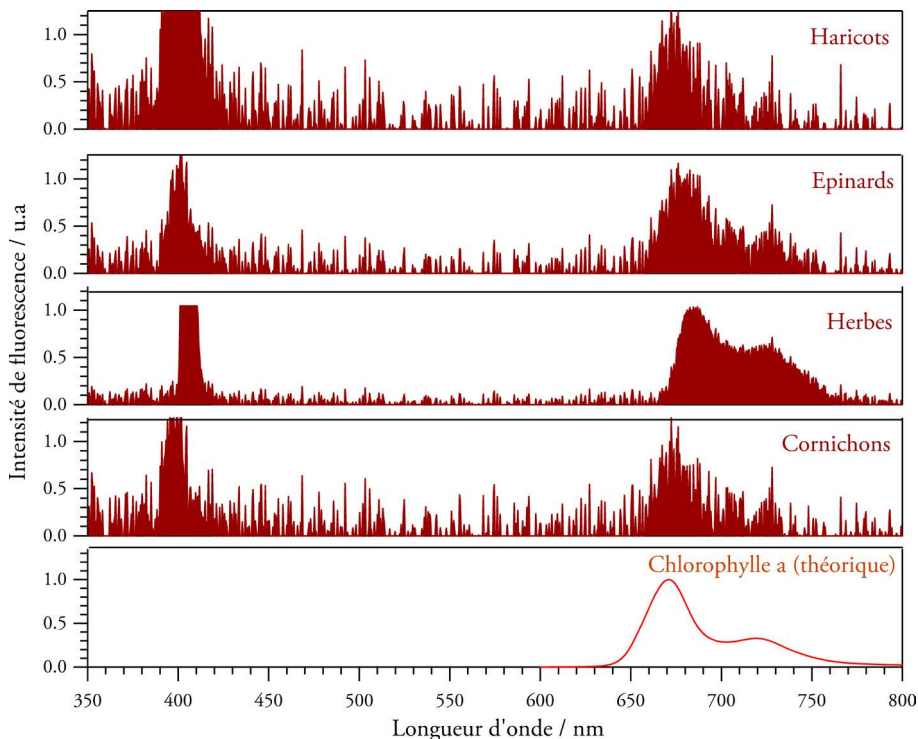
**Figure 15** - Spectres d'émission obtenus à l'aide d'un spectromètre fibré pour le Vigor®, les Stabilo Boss® jaune et vert, du Mr Propre® et le gilet de sécurité. Le spectre de la fluorescéine obtenu à l'aide d'un spectrofluorimètre est donné en bas de la figure. Les spectres sont normalisés à 1 dans la zone d'intérêt.

### 3.4.4. Cas des aliments contenant de la chlorophylle

Les spectres d'émission de solutions éthanoliques de haricots verts, d'épinards, d'herbes vertes et de cornichon ainsi que le spectre théorique de la chlorophylle a sont donnés sur la figure 16 (cf. page ci-après). On retrouve dans chaque cas une fluorescence entre 650 et 750 nm constituée de deux bandes et due majoritairement à la chlorophylle a comme illustré sur la figure 16 (cf. page ci-après).

### 3.5. Récapitulatif

Un récapitulatif des couleurs d'émission, des conditions d'études et de la gamme de longueurs d'onde d'émission pour les diverses substances fluorescentes étudiées est donné dans le tableau 1 (cf. pages précédentes).



**Figure 16** - Spectres d'émission obtenus à l'aide d'un spectromètre fibré pour des solutions dans l'éthanol de haricots verts, d'épinards, d'herbes et de cornichons. Le spectre théorique de la chlorophylle a est donné en bas de la figure. Les spectres sont normalisés à 1 dans la zone d'intérêt.

## 4. LA PHOSPHORESCENCE DANS LE QUOTIDIEN

### 4.1. Produits et matériel

#### 4.1.1. Matériel

Un spectromètre SPID à fibre ♦ Une lampe UV.

#### 4.1.2. Produits

Objets phosphorescents (étoiles, lune, moutons...).

## 4.2. Mode opératoire

Irradier les objets avec une lampe UV et observer la couleur de l'émission. Enregistrer un spectre à l'aide d'un spectromètre à fibre SPID.

## 4.3. Résultats

La phosphorescence pour des objets phosphorescents de couleur jaunâtre observée lors de l'irradiation par une lampe UV (405 nm) est généralement de couleur verte. Si le sulfure de zinc ZnS est resté jusqu'à la fin du  $xx^e$  siècle le seul matériau phosphorescent connu et utilisé, il est aujourd'hui supplanté par l'aluminate de strontium dopé par de l'euporium (sensibilisateur qui va intensifier le transfert d'énergie depuis la source vers l'espèce émettrice) et codopé par du dysprosium ( $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ). Ce dernier est un luminophore possédant une émission très efficace et un temps de vie dix fois plus important que le ZnS. Il s'agit du composé le plus utilisé dans l'industrie et on le retrouve dans de nombreux jouets, peintures, montres, vêtements de sécurité, enseignes publicitaires... Sa phosphorescence est de couleur verte.

Aujourd'hui, plus de soixante-dix composés phosphorescents sont répertoriés et toutes les couleurs du spectre de la lumière blanche peuvent être obtenues. À titre d'exemples :

- ◆ le rouge orangé peut être obtenu grâce au sulfure de calcium dopé ( $CaS : Eu^{2+}, Tm^{3+}$ ) ;
- ◆ le bleu peut être obtenu grâce à des aluminosilicates de métaux alcalins dopés aux terres rares (exemple :  $SrMgAl_{10}O_{17}$  et  $BaMgAl_{10}O_{17}$  dopé avec  $Eu^{2+}$ ) ;
- ◆ le vert peut être obtenu grâce au sulfure de zinc (ZnS) avec pour sensibilisateur le cuivre ( $Cu^+$ ) et dopant le cobalt ( $Co^{2+}$ ) comme alternative à l'aluminate de strontium dopé ;
- ◆ le jaune peut être obtenu grâce au sulfure de zinc (ZnS) avec pour sensibilisateur le cuivre ( $Cu^+$ ) et dopant le manganèse ( $Mn^{2+}$ ).

Dans tous les cas, le sulfure de zinc et l'aluminate de strontium sont les matériaux les plus utilisés et leur couleur est modulée par le dopant ajouté. Il s'agit souvent d'un ion de terres rares.

Le spectre d'émission d'une lune phosphorescente verte obtenu est présenté sur la figure 17 (cf. page ci-après) et s'avère cohérent avec la couleur verte observée.

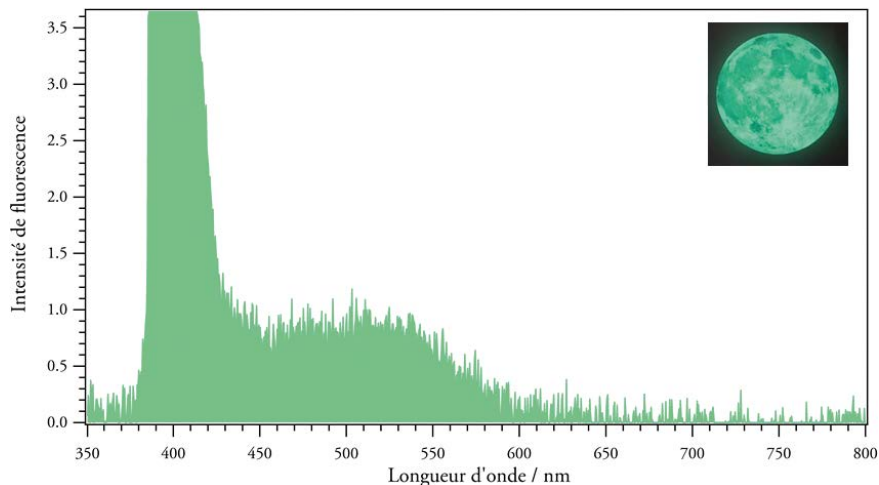
## 5. ÉTUDE DE MOLÉCULES EMBLÉMATIQUES

### 5.1. La fluorescéine

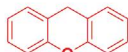
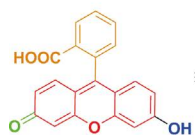
La fluorescéine est une molécule fluorescente de formule brute  $C_{20}H_{10}O_5$  et

de masse molaire  $332 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Son nom en nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, *en français* Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA)) est 3',6'-dihydroxyspiro[2-benzofurane-3,9'-xanthène]-1-one, mais on peut aussi la trouver sous près de trente noms différents<sup>(7)</sup> tels que : solvant jaune 94, résorcinolphthaléine, fluorescéine jaune, 3,6-Fluorandiol ou encore Acide jaune 73. Son numéro de CAS est 2321-07-5. Il existe deux isomères de constitution de la fluorescéine (cf. figure 18). Dans les deux cas, il s'agit d'une structure dérivée du xanthène  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ , mais sa substitution diffère suivant l'isomère :

- ◆ isomère 1 : xanthène substitué par des groupements alcool, cétone et acide benzoïque ;
- ◆ isomère 2 : xanthène substitué par des groupements alcool et un cycle à cinq atomes de type lactone lui-même substitué par un groupement benzène.



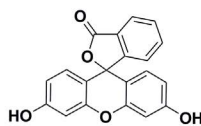
**Figure 17** - Spectre d'émission obtenu à l'aide d'un spectromètre fibré pour une lune phosphorescente. Le spectre est normalisé à 1 dans la zone d'intérêt.



Xanthène

- + 1 fonction alcool
- + 1 fonction cétone
- + 1 fonction acide benzoïque

Isomère de constitution (fonction)



**Figure 18** - Structure de la fluorescéine.

(7) <http://www.commonchemistry.org/ChemicalDetail.aspx?ref=2321-07-5>

Un mécanisme d'isomérisation de l'isomère 1 à l'isomère 2 est proposé en figure 19.

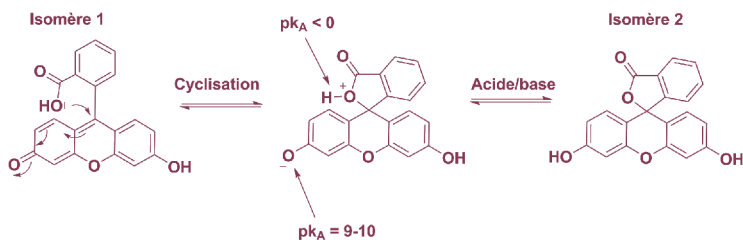


Figure 19 - Passage entre les deux isomères de la fluorescéine.

La fluorescéine est la première molécule fluorescente à avoir été synthétisée par Adolf von Baeyer en 1871 [13]. Vinrent ensuite l'éosine (Henri Caro, 1874) [14] et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Max Liebermann, 1880) [15]. En 1887, Karl Noack avait déjà répertorié plus de six cent soixante composés fluorescents. La réaction effectuée par Adolf von Bayer est la suivante (cf. figure 20).

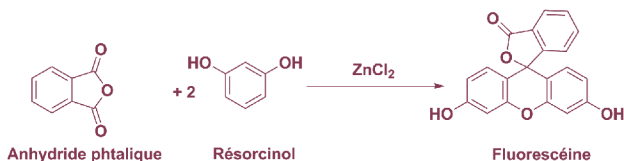


Figure 20 - Synthèse de la fluorescéine.

Il s'agit de la réaction entre l'anhydride phtalique et le résorcinol (type Friedel-Craft) d'où le nom de résorcinolphthaléine donné parfois à la fluorescéine.

Cette molécule est impliquée successivement dans trois couples acido-basiques (cf. figure 21) et chaque forme présente une fluorescence différente. Dans l'eau ou l'éthanol, la fluorescéine est principalement sous la forme de dianion.

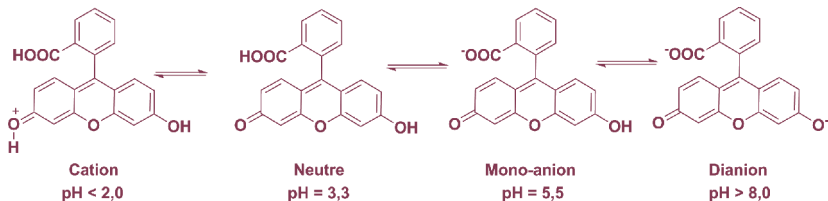


Figure 21 - Couples acido-basiques de la fluorescéine.

La fluorescéine est également commercialisée (et souvent utilisée) sous la forme de sel disodique (fluorescéinate de sodium) de formule brute  $C_{20}H_{10}Na_2O_5$



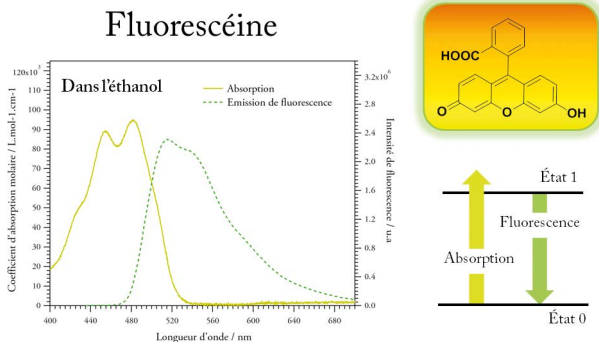
(CAS n° 518-47-8), de masse molaire  $376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette forme est plus soluble en milieu aqueux et sa structure est celle du dianion de la figure 21 avec pour contre-ions des ions sodium.

La fluorescéine (ou le fluorescéinate de sodium) possède un pouvoir colorant extrêmement élevé avec un coefficient d'absorption molaire au maximum d'absorption (autour de 480 nm) de près de  $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  dans l'éthanol. Sa couleur jaune est donc visible même en faible quantité. Elle est nommée D and C Yellow No. 7 par la loi fédérale américaine appelée *Federal Food, Drug, and Cosmetic Act* qui certifie l'utilisation de colorant dans les domaines de l'alimentation, des médicaments et des cosmétiques. Des solutions de fluorescéine dans l'éthanol sont utilisées dans divers domaines comme :

- ◆ *Traceur des cours d'eau* souterrains (hydrogéologie), des réseaux d'eau usée mal identifiés, des évacuations d'eau d'usine géothermique ou encore des fuites d'eau dans l'industrie ou chez les particuliers. De nombreuses vidéos sur ces applications de la fluorescéine sont disponibles sur Internet. Il est finalement à noter qu'une des plus anciennes applications de la fluorescence à grande échelle a été mise en œuvre par Wilhelm Knop en 1877 dans son entreprise de suivi du courant du fleuve Danube. Pour cette expérience, 10 kg de fluorescéinate de sodium furent déversés dans les eaux du fleuve !
- ◆ *Moyen de signalisation* de secours facilement transportable en mer, car une fois déversée dans l'eau, la tache formée est très facilement visible et permet une bonne détection aérienne. Durant la Deuxième Guerre mondiale, les pilotes allemands possédaient également des petites flasques de fluorescéine en cas de parachutage d'urgence au-dessus de la mer.
- ◆ *Produit de contraste* pour les angiographies (imagerie des vaisseaux sanguins) du fond de l'œil jusqu'en 2002 en France. Elle reste utilisée dans d'autres pays comme les États-Unis par exemple. Elle est également utilisée comme produit de contraste en ophtalmologie pour des diagnostics divers de la cornée (infection, inflammation, abrasion).
- ◆ *Sonde fluorescente en milieu biologique (domaine médical)* pour imager des cellules ou neurones, mais aussi lors d'interventions à cœur ouvert ou du traitement de tumeurs du cerveau.

La fluorescence de cette molécule est très intense notamment parce qu'elle possède un très fort coefficient d'absorption molaire ( $92\,300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 483 nm). Absorbant ainsi beaucoup d'énergie, son intensité de fluorescence est également importante. De plus, comme le spectre de la lumière blanche du Soleil est très intense vers 480 nm (son maximum d'absorption), la fluorescence pour des concentrations suffisamment élevées peut être observée sans avoir à se placer dans l'obscurité ou sous irradiation UV. La solution apparaît alors jaune-vert. La couleur jaune provient du processus d'absorption et le vert de la fluorescence. Pour s'en convaincre, il est pos-

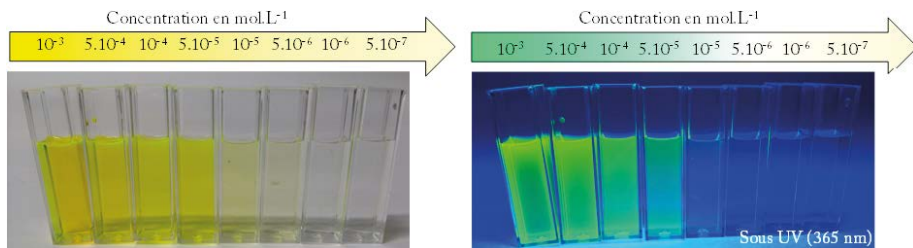
sible d'enregistrer d'une part un spectre d'absorption (grâce à un spectromètre SPID ou un spectrophotomètre classique) et d'autre part un spectre d'émission (grâce à un spectromètre SPID et une lampe d'irradiation UV). On obtient alors les spectres de la figure 22.



**Figure 22** - Spectre d'absorption et d'émission de fluorescence du fluorescéinate dans l'éthanol.

Le maximum d'absorption est situé à 480 nm (d'où la couleur jaune) alors que le maximum d'émission est, quant à lui, situé à 516 nm (d'où la couleur verte). Ces observations permettent de réinvestir en classe les notions de synthèse soustractive (absorption) et additive (émission). La notion de colorimétrie peut également être abordée bien qu'elle s'avère plus complexe, même si le logiciel de traitement (celui du SPID à réponse plate par exemple) dispose de cette fonctionnalité. Pour plus d'information, l'auteur invite le lecteur à se référer à un article paru récemment dans ce même journal [16]. On note également que  $\lambda_{\max, \text{absorption}} < \lambda_{\max, \text{fluorescence}}$  comme décrite au sous-paragraphe 2.1.3. Une partie de l'énergie est perdue entre l'absorption et l'émission si bien que  $\Delta E_{\text{abs}} > \Delta E_{\text{fluo}}$ . Le passage de l'état excité 1 à l'état initial 0 se fait avec un temps caractéristique de l'ordre de 3 à 4 ns [2].

L'influence de la concentration sur l'absorbance est abordée en classe de première S avec la loi de Beer-Lambert et les dosages par étalonnage. Une expérience visuelle utilisant la fluorescéine peut être mise en œuvre. Partant du principe simple que plus l'absorbance est élevée plus la fluorescence l'est également, il est possible de préparer des solutions de concentrations décroissantes en fluorescéinate de sodium et de les observer (cf. figure 23, page ci-après).



**Figure 23** - Images de solutions de fluorescéinate de sodium dans l'eau en lumière blanche et sous lumière UV (365 nm).

La structure de la fluorescéine (ou du fluorescéinate de sodium) est assez proche de celle de l'éosine Y utilisée en pharmacie ou encore de la merbromine (mercurochrome sous son nom commercial) (cf. figure 24).



**Figure 24** - Structures de l'éosine Y et de la merbromine.

## 5.2. La camphorquinone

La camphorquinone est une molécule fluorescente et phosphorescente de formule brute  $C_{10}H_{14}O_2$  et de masse molaire  $166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Son nom en nomenclature IUPAC est 1,7,7-triméthylbicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dione mais peut être aussi nommé 2,3-Bornanedione. Son numéro de CAS est 10373-78-1. La camphorquinone (cf. figure 25, page ci-contre) est notamment vendue sous forme de mélange racémique. Les deux énantiomères sont le (1S, 4R) et le (1R, 4S). Les descripteurs stéréochimiques des deux atomes de carbone stéréogènes sont liés par le cycle. Il n'y a donc que deux stéréoisomères et non quatre comme on aurait pu s'y attendre.

Les spectres d'absorption et de fluorescence (avant désoxygénation) et phosphorescence (après désoxygénation) pour la camphorquinone dans l'acétonitrile. La longueur d'onde d'irradiation est de 460 nm. Les spectres sont donnés en figure 26 (cf. page ci-contre).

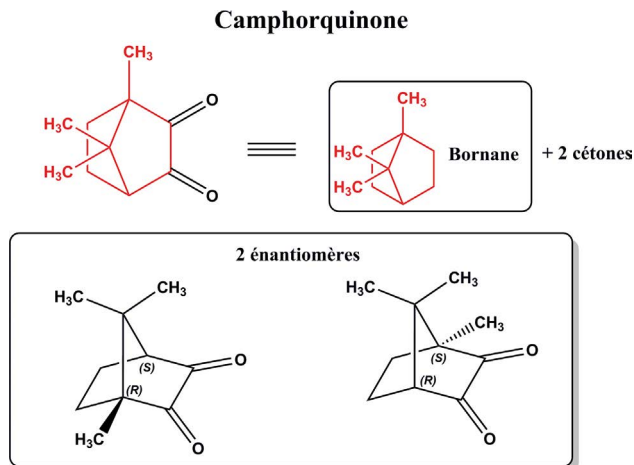


Figure 25 - Structure de la camphorquinone.

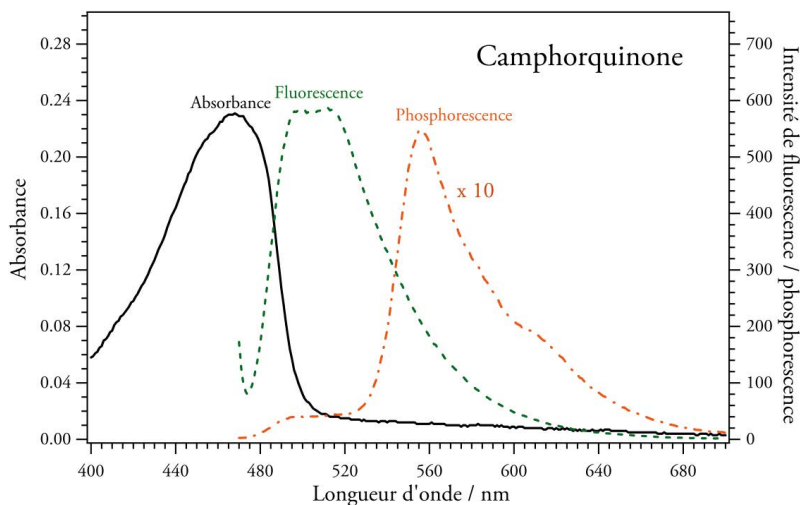


Figure 26 - Spectres d'absorption et de photoluminescence ( $\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$ ) avant désoxygénation (spectre vert en tiret) et spectre de phosphorescence ( $\times 10$ ) après désoxygénation (spectre orange en tiret et point) de la camphorquinone dans l'acétonitrile.

On observe avant dégazage un spectre de photoluminescence d'intensité notable qui évolue très légèrement lors du dégazage (spectre non détaillé ici). Cette bande dont le maximum est situé autour de 500 nm est attribuable à un phénomène de fluorescence. Par ailleurs, l'acquisition d'un spectre de phosphorescence laisse apparaître une

bande d'intensité environ dix fois plus faible que la précédente et dont le maximum est situé à 565 nm. Il est à noter que ce spectre n'est pas observable en l'absence de désoxygénation. Le spectre de phosphorescence est plus décalé vers le rouge que celui de fluorescence ( $\lambda_{\text{max, fluorescence}} < \lambda_{\text{max, phosphorescence}}$ ) ce qui est cohérent avec le point 3 (sous-paragraphe 2.1.3.) et la figure 4. Le temps de passage de l'état 1 à l'état 0 (fluorescence) est de 2,9 ns alors que celui de l'état 2 à l'état 0 (phosphorescence) est de 430  $\mu\text{s}$  [17]. Ceci permet d'illustrer le point 4 (sous-paragraphe 2.1.4.). Un diagramme d'état simplifié pour la camphorquinone est donné ci-dessous.

### Émission de lumière de la camphorquinone

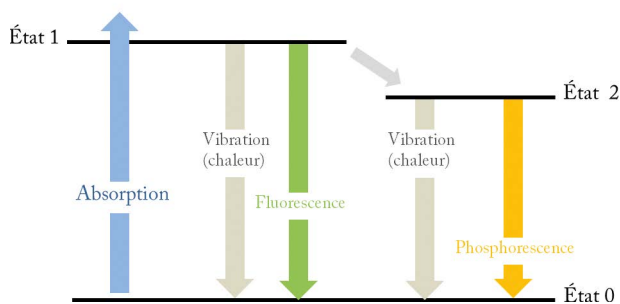


Figure 27 - Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié dans le cas de la camphorquinone.

Cette molécule est en réalité peu utilisée pour ses propriétés d'émission de lumière, mais plutôt comme photoinitiateur dans la polymérisation radicalaire des amines (fabrication de résines dentaires par exemple).

## CONCLUSION

Dans cet article, nous avons montré que les phénomènes de fluorescence et phosphorescence peuvent être abordés au lycée au moyen de notions et schémas simplifiés et illustrés par des expériences faciles à mettre en place et peu coûteuses (emploi d'un spectromètre fibré et d'une lampe d'irradiation LED-UV bon marché et de composés commerciaux). La dernière partie, présentant quant à elle les propriétés de photoluminescence des molécules de fluorescéine et de camphorquinone, peut être utilisée dans le cadre d'une analyse documentaire.

## REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier Clément Doré et Hélène Cordier pour leur aide matérielle.

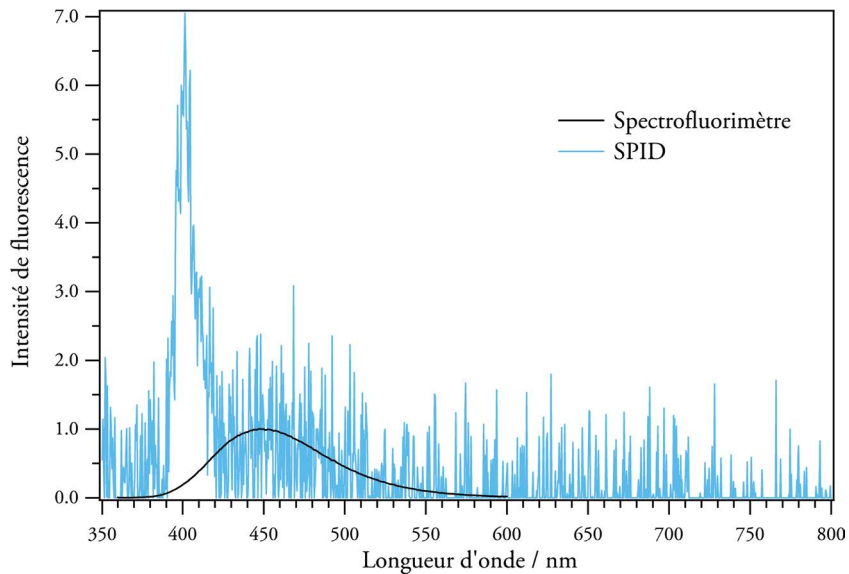
**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A.U. Acuña and F. Amat-Guerri, “Early History of Solution Fluorescence : the Lignum nephriticum of Nicolás Monardes”, *Fluorescence of Supermolecules, Polymers and Nanosystems*, edited by M. N. Berberan-Santos, Berlin : Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [2] B.Valeur, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, Weinheim : Wiley-VCH, 2002.
- [3] B.Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, Bruxelles : De Boeck, 2004.
- [4] G.G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, p. 463, 1852.
- [5] G.G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 143, p. 385, 1853.
- [6] F. Licetus, *Litheosphorus, sive de lapide Bononiensi lucem*, 1640.
- [7] E. Becquerel, *Annales de chimie et physique*, vol. 9, p. 257, 1842.
- [8] F. Perrin, *Annales de physique*, vol. 12, p. 2252, 1929.
- [9] E. Wiedemann, *Wiedemann's Annalen*, vol. 34, p. 446, 1888.
- [10] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3<sup>th</sup> edition, New York : Springer-Verlag, 2006.
- [11] B.Valeur, *Lumière et luminescence - Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Paris : Belin - Pour la Science, 2005.
- [12] A. MacCormac, E. O'Brien and R. O'Kennedy, “Classroom activity connections : lessons from fluorescence”, *Journal of Chemical Education*, vol. 87, n° 7, p. 685-686, 2010.
- [13] A. von Baeyer, *Chemische Berichte*, vol. 5, p. 255, 1871.
- [14] A. S. Travis, “Colour Makers and Consumers: Heinrich Caro's British Network”, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 108, p. 311, 1992.
- [15] C. Liebermann and L. Lindenmann, *Berichte der Deutschen Chemische Gesellschaft*, vol. 13, p. 1584, 1880.
- [16] J. Piard, J.-P. Placial-Marzin et C. Doré, « Questionnement sur la perception des couleurs : une illusion d'optique avec le bleu de bromophénol », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 110, n° 987, p. 1167-1191, octobre 2016.
- [17] A. Romani, G. Favaro et G. Masetti, “Luminescence properties of camphorquinone at room temperature”, *Journal of Luminescence*, vol. 63, p. 183-188, 1995.

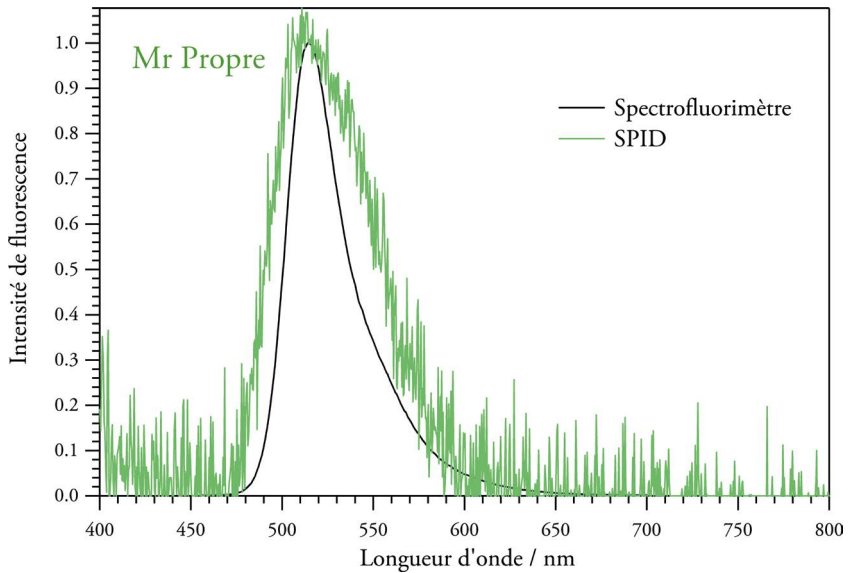
## Annexe

### Comparaison des résultats obtenus par spectromètre fibré et par spectrofluorimètre

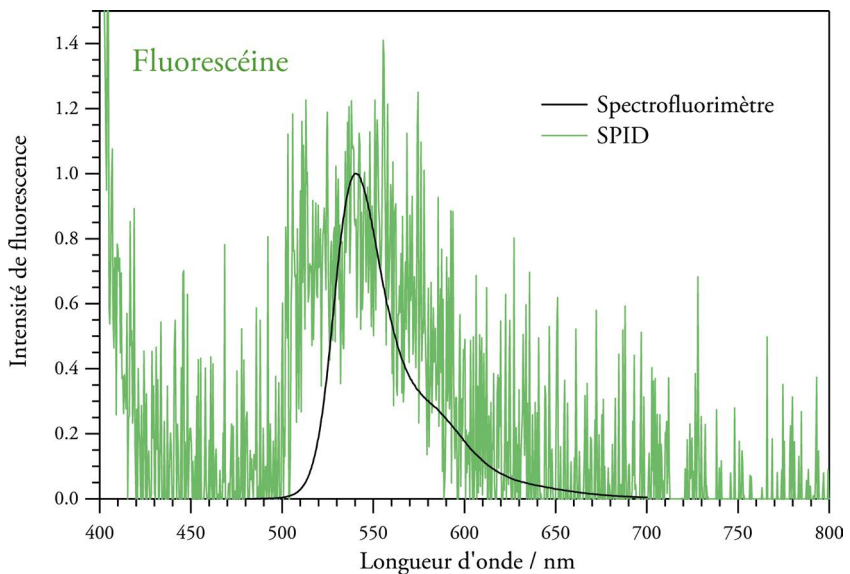
---



**Figure 28** - Comparaison des spectres d'émission du Schweppes® obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1 dans la zone d'intérêt.

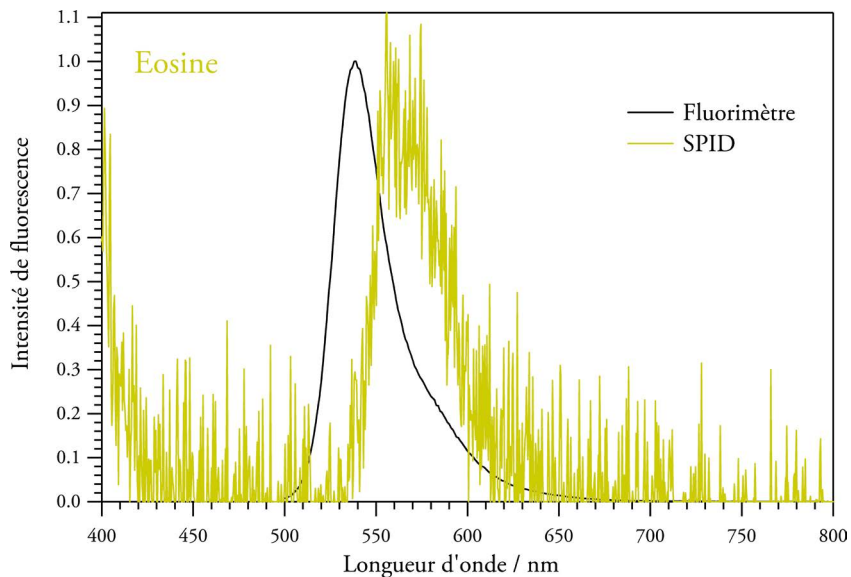


**Figure 29** - Comparaison des spectres d'émission du Mr Propre® obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1.

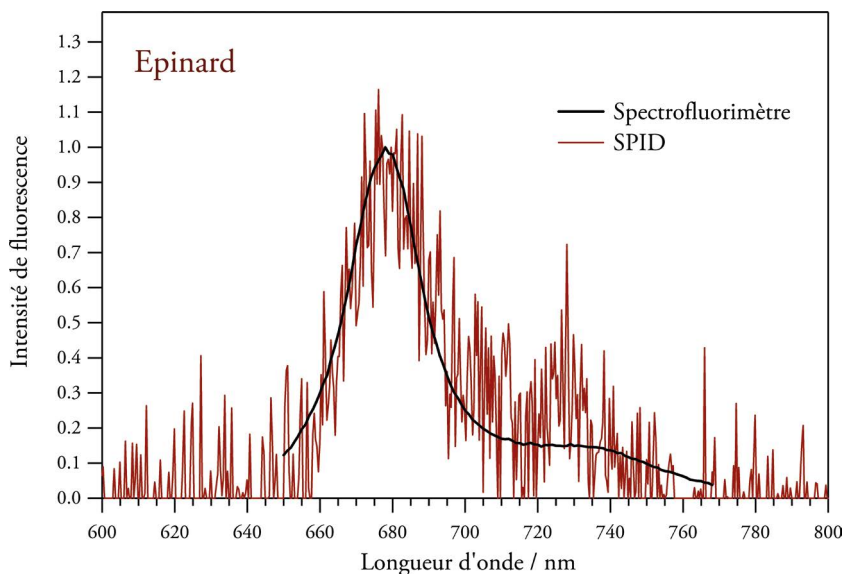


**Figure 30** - Comparaison des spectres d'émission de la fluorescéine obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1.

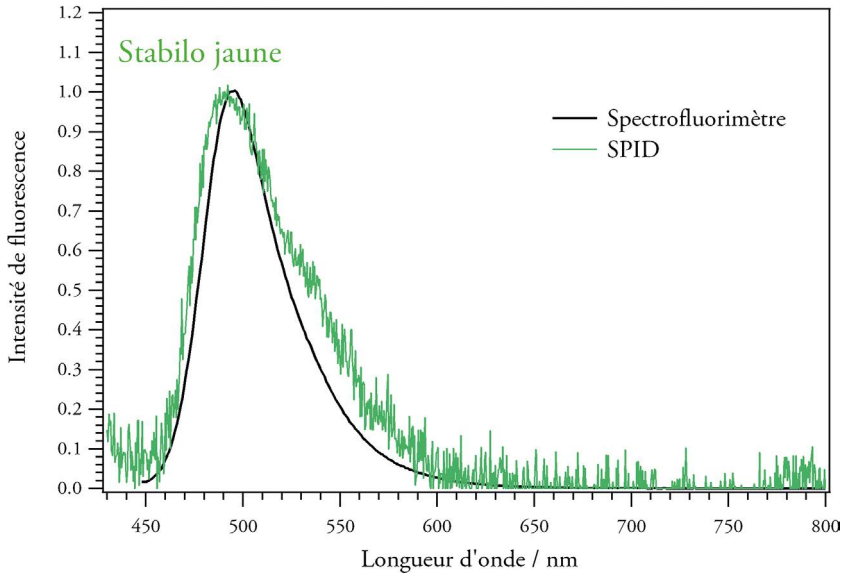




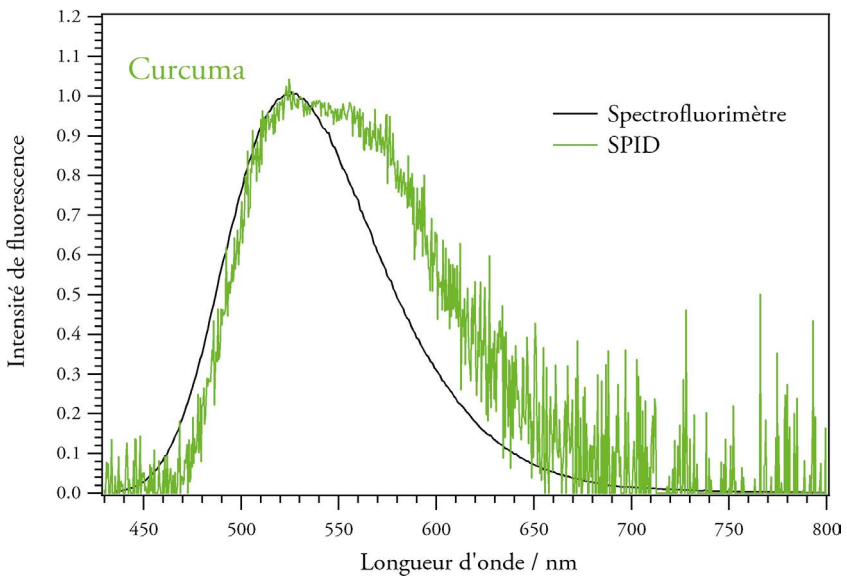
**Figure 31** - Comparaison des spectres d'émission de l'éosine® obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1.



**Figure 32** - Comparaison des spectres d'émission des épinards obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1.



**Figure 33** - Comparaison des spectres d'émission du Stabilo Boss® jaune obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1.



**Figure 34** - Comparaison des spectres d'émission du curcuma obtenus à l'aide d'une fibre optique (SPID) et d'un spectrofluorimètre. Les spectres sont normalisés à 1.

## Complément de l'article

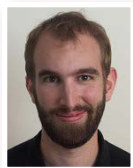
Cet article comporte un complément nommé :

◆ *Bup\_fluo\_finale.mp4*

L'ensemble est disponible sur le site de l'UdPPC sous la forme d'un fichier zippé 09960861.



**Jonathan PIARD**  
*Professeur agrégé (PrAg)*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Clément GUIBERT**  
*Professeur agrégé (PrAg)*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Océane AUCOIN**  
*Normalienne*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Émilie RENOUARD**  
*Normalienne*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Florianne VAYER**  
*Normalienne*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)