

Bernard Valeur

# Lumière et luminescence

Ces phénomènes lumineux qui nous entourent



**BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE**

# Lumière et luminescence

Ces phénomènes lumineux qui nous entourent

**Bernard Valeur**

**BELIN • POUR LA SCIENCE**

8, rue Férou - 75278 Paris cedex 06  
[www.editions-belin.com](http://www.editions-belin.com) [www.pourlascience.com](http://www.pourlascience.com)

## Dans la même collection aux Éditions Belin-Pour la Science

- Gilbert PIETRYK (sous la directions de), *Panorama de la physique*, 2007.
- Cédric RAY et Jean-Claude POIZAT, *La physique par les objets quotidiens*, 2007.
- Hervé THIS, *De la science aux fourneaux*, 2007.
- Adolphe NICOLAS, *Futur empoisonné – Quels défis ? Quels remèdes ?*, 2007.
- Jean-Paul DELAHAYE, *Complexités*, 2006.
- Denis SAVOIE, *Cosmographie – Comprendre les mouvements du Soleil, de la Lune et des planètes*, 2006.
- Louis BOYER, *Feu et flammes*, 2006.
- Marcel BOURNÉRIAS & Christian BOCK, *Le génie des végétaux*, 2006.
- François FORGET, François COSTARD & Philippe LOGNONNÉ, *La planète Mars – Histoire d'un autre monde*, 2<sup>e</sup> édition, 2006.
- Alain NICOLAS, *Parcelles d'infini – Promenades au jardin d'Escher*, 2005.
- Étienne GUYON, Jean-Pierre HULIN & Luc PETIT, *Ce que disent les fluides – La science des écoulements en images*, 2005.
- Pierre CHAUVE, *Des grottes et des sources*, 2005.
- Yaël NAZÉ, *Les couleurs de l'Univers*, 2005.
- Thérèse ENCRENAZ et Fabienne Casoli, *Planètes extrasolaires*, 2005.
- François MICHEL, *Roches et paysages*, 2005.
- Michel BLAY, *Les figures de l'arc-en-ciel*, 2005.
- Pierre CAUSERET, Jean-Luc FOUQUET & Liliane SARRAZIN-VILAS, *Le ciel à portée de main*, 2005.
- John KING, *Le monde fabuleux des plantes*, 2004.
- Jean-Paul DELAHAYE, *Les inattendus mathématiques*, 2004.
- Anny CAZENAVE & Didier MASSONNET, *La Terre vue de l'espace*, 2004.
- Jean LEFORT, *L'aventure cartographique*, 2004.
- Thérèse ENCRENAZ, *À la recherche de l'eau dans l'Univers*, 2004.
- Adolphe NICOLAS, *2050 Rendez-vous à risques*, 2004.
- Armand LE NOXAÏC, *Les métamorphoses du vide*, 2004.
- Roland TROMPETTE, *La Terre – Une planète singulière*, 2003.
- Denis SAVOIE, *Les cadrans solaires*, 2003.
- Jacques DURAN, *Sables émouvants – La physique du sable au quotidien*, 2003.
- John L. HEILBRON, *Astronomie et églises*, 2003.
- Jean-Michel COURTY, Édouard KIERLIK & Roland LEHOUCQ, *Les lois du monde*, 2003.
- Stéphane DURAND, *La relativité animée – Comprendre Einstein en animant soi-même l'espace-temps*, 2002.
- Hervé THIS, *Casseroles et éprouvettes*, 2002.
- Jean-Paul DELAHAYE, *L'intelligence et le calcul – De Gödel aux ordinateurs quantiques*.
- Paul ARNAUD, *Si la chimie m'était contée*, 2002.
- Pierre CAUSERET & Liliane SARRAZIN, *Les saisons et les mouvements de la Terre*, 2001.

**Consultez ces ouvrages et nos autres titres sur nos sites Internet :**

[www.editions-belin.com](http://www.editions-belin.com)

[www.pourlascience.com](http://www.pourlascience.com)

Le code de la propriété intellectuelle n'autorise que « les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » [article L. 122-5]; il autorise également les courtes citations effectuées dans un but d'exemple ou d'illustration. En revanche « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » [article L. 122-4].

La loi 95-4 du 3 janvier 1994 a confié au C.F.C. (Centre français de l'exploitation du droit de copie, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), l'exclusivité de la gestion du droit de reprographie. Toute photocopie d'œuvres protégées, exécutée sans son accord préalable, constitue une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

# Sommaire

Préface de Claude Cohen-Tannoudji	7
Avant-propos	8

## CHAPITRE 1



### Une introduction : la lumière dans tous ses états

.....	10
Incandescence et luminescence	12
Des pierres qui luisent dans l'obscurité	12
Et le phosphore ?	13
Phosphorescence et fluorescence	14
Les divers types de luminescence	16
Les sources de lumière	16

## CHAPITRE 3



### Émission de lumière par la matière

.....	40
Émission de lumière par les corps incandescents	42
Les spectres de raies des atomes.	
Luminescence atomique	43
La lumière qui nous vient de l'espace	48
La luminescence cristalline	51
La luminescence moléculaire	53
Émission spontanée et émission stimulée.	
L'effet laser	54

## CHAPITRE 2



### Une brève histoire de la lumière

.....	18
Premières conceptions « philosophiques » de la lumière	20
Les progrès de l'optique géométrique	20
De nouveaux phénomènes lumineux	22
Ondes lumineuses ou corpuscules de lumière ?	24
Le triomphe de la théorie ondulatoire	28
Corpuscules : le retour	32
La lumière : langage des atomes	33
Naissance d'une nouvelle mécanique	35

## CHAPITRE 4



### Lumière et couleurs

.....	62
Qu'est-ce que la couleur ?	64
Origine de la couleur des substances ou objets éclairés	67
Perception des couleurs par l'œil	80
Synthèse des couleurs	83
Comment caractériser une couleur ?	87
Pigments et colorants. Du naturel au synthétique	88

# Sommaire

## CHAPITRE 5



### Lumière et nature

98

Les couleurs du ciel	100
Les couleurs de la mer	102
L'arc-en-ciel	104
Les couronnes et les halos	106
Le rayon vert	110
Les aurores boréales et australes	111
La couleur des minéraux	114
La couleur des végétaux	117
La couleur des animaux	122

## CHAPITRE 7

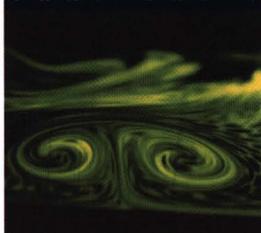


### Chimi- luminescence et bioluminescence

162

La chimiluminescence	164
Applications de la chimiluminescence	164
La bioluminescence	166
Applications de la bioluminescence	172

## CHAPITRE 6



### Fluorescence et phosphorescence

128

Un peu d'histoire	130
La fluorescence moléculaire	133
La fluorescence : un outil de détection et d'analyse	139
La fluorescence : un outil de diagnostic médical	146
La fluorescence : un outil de visualisation du vivant	150
La fluorescence dans la vie quotidienne	155
La phosphorescence et ses applications	160

## CHAPITRE 8



### D'autres formes de luminescence

174

Radioluminescence	176
Thermoluminescence	178
Cathodoluminescence	180
Électroluminescence	185

Conclusion	193
Glossaire	197
Bibliographie	199
Notes	203
Index	207
Crédits photographiques	208

# Liste des encadrés

## CHAPITRE 2

A : Lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière	23
B : Polarisation de la lumière et biréfringence	29
C : Mesure de la vitesse de propagation de la lumière	30
D : Effet photoélectrique	33

## CHAPITRE 3

A : Le rayonnement thermique	44
B : Lampes à incandescence et lampes à halogène	45
C : Les feux d'artifice	47
D : Luminescence des cristaux et en particulier des semi-conducteurs	52
E : Divers types de laser	56
F : Refroidissement par laser	60

## CHAPITRE 4

A : Diffusion Rayleigh et diffusion de Mie	69
B : Diffraction et interférences	72
C : Mécanisme primaire de la vision	82
D : La trichromie au siècle des lumières	85
E : Relation entre couleur et structure chimique des colorants et pigments organiques	92
F : Procédés de fabrication du bleu et du vert égyptien	94

## CHAPITRE 5

A : Pourquoi l'eau absorbe-t-elle dans le rouge ?	103
B : Absorption de la lumière par les minéraux	116
C : Formules chimiques de pigments naturels	120

## CHAPITRE 6

A : Diagramme de Perrin-Jablonski	134
B : Techniques fluorimétriques stationnaires et résolues en temps	136
C : Exemples de fluorophores	138
D : Détection sélective du plomb dans l'eau par fluorescence	141
E : Peintures fluorescentes sensibles à la pression (PSP)	144
F : Détection précoce de tumeurs de la vessie par autofluorescence	147
G : Microscopie de fluorescence conventionnelle et confocale	150
H : Comment rendre fluorescente une protéine à l'aide de la GFP (Green Fluorescent Protein)	152

## CHAPITRE 7

A : Quelques réactions de chimiluminescence	165
B : Dosage des oxydes d'azote par chimiluminescence	166
C : Réactions de bioluminescence	167
D : La bioluminescence au service de la mécanique des fluides ou l'inverse ?	171

## CHAPITRE 8

A : Mécanismes de l'émission de thermoluminescence	179
B : Les luminophores des tubes de télévision	182
C : Étude d'un mortier antique par cathodoluminescence	185
D : Constitution des diodes électroluminescentes organiques	191



# Préface

Quelle est la nature de la lumière? Comment est-elle produite? Comment interagit-elle avec la matière? Comment caractériser sa couleur? Depuis l'Antiquité, les interrogations sur la lumière n'ont cessé d'être au cœur des réflexions des philosophes, des artistes, des scientifiques qui ont essayé de construire une image cohérente du monde qui nous entoure. En physique notamment, ce sont les réflexions sur la lumière qui ont été à l'origine des révolutions conceptuelles qui ont marqué le début de la physique moderne: la révolution relativiste qui nous a conduits à abandonner les notions de temps et d'espace absolus et à introduire l'équivalence entre masse et énergie, la révolution quantique qui nous a forcés à introduire une nouvelle mécanique pour décrire le comportement de la matière à l'échelle atomique. Les progrès spectaculaires des sciences et des techniques au cours des dernières décennies ont fait par ailleurs apparaître dans notre vie quotidienne toute une série d'objets lumineux nouveaux, comme les fibres optiques, les diodes laser, les écrans plats, les peintures fluorescentes, etc. Comment fonctionnent ces objets? Comment les relier à d'autres phénomènes fascinants comme l'arc-en-ciel, les aurores boréales, le rayon vert, la couleur des ailes des papillons, les vers luisants, les couleurs des pierres précieuses, des végétaux?

Dans ce très bel ouvrage, Bernard Valeur accompagne son lecteur dans l'univers merveilleux de la lumière et de la couleur en lui fournissant des explications claires et simples des phénomènes qui peuvent y être observés. Il ne se contente pas, comme cela est fait dans la plupart des ouvrages publiés sur la lumière, de rappeler les grandes étapes qui ont marqué, dans l'histoire des sciences, l'évolution de nos idées dans ce domaine. Il procède à une revue approfondie des divers phénomènes lumineux qui apparaissent dans la nature et dans les objets que nous utilisons, en analysant les processus physiques, chimiques ou biologiques qui sont à l'origine de l'émission de lumière. Il témoigne à cet égard d'une réelle pluridisciplinarité, que l'on ne rencontre pas souvent dans les ouvrages analogues, dégageant clairement les concepts propres à chaque discipline et montrant la fécondité des synergies qui se manifestent entre elles. Faisant preuve de qualités pédagogiques remarquables, Bernard Valeur aide son lecteur par des schémas très clairs, des illustrations de toute beauté, des citations évocatrices, des encadrés pour approfondir tel ou tel point. On est également très heureux, en lisant les explications sur le fonctionnement de tel ou tel objet, de découvrir à quel point les progrès de la recherche scientifique peuvent déboucher sur une multitude d'applications utiles.

Je suis sûr que cet ouvrage rencontrera un très grand succès auprès d'un public très large, comportant non seulement des scientifiques confirmés heureux d'avoir une vision globale et synthétique d'un grand éventail de phénomènes très divers, mais également des jeunes lycéens, des enseignants, des hommes et des femmes curieux de comprendre d'où viennent cette belle lumière et ces belles couleurs qu'ils observent tous les jours. À cet égard, Bernard Valeur aura fait une œuvre très utile pour montrer et expliquer la démarche scientifique et pour souligner l'importance de la recherche. Nous devons lui en être très reconnaissants.

Claude Cohen-Tannoudji  
*Prix Nobel de physique*

# Avant-propos

Quelles sont les missions d'un enseignant-chercheur ? Enseigner et chercher bien sûr (et si possible trouver...!), mais aussi transmettre au plus grand nombre l'état actuel des connaissances dans son domaine d'activité et dans les sujets connexes. C'est de ce souci de diffuser la culture scientifique et technique qu'est née l'idée de rédiger cet ouvrage, après avoir participé à des manifestations comme « Envie d'amphi », la « Fête de la Science », etc.

La lumière est au cœur de cet ouvrage. Pourquoi un nouveau livre alors que tant d'écrits lui ont déjà été consacrés ? C'est en premier lieu parce que la lumière ne finira jamais de nous émerveiller : si elle a livré une grande partie de ses secrets aux physiciens du XX<sup>e</sup> siècle, le voile n'est pas complètement levé, et nous sommes loin d'avoir exploité toutes ses potentialités en termes d'applications. Mais c'est aussi parce que l'émission de lumière par luminescence est rarement abordée dans les ouvrages de vulgarisation. Pourtant, fluorescence, phosphorescence, cathodoluminescence, électroluminescence, etc. font partie de notre quotidien depuis longtemps. Le choix de la lumière comme thème central de l'Année mondiale de la physique en 2005 à Paris, est un indice parmi bien d'autres de la place considérable qu'elle occupe dans notre univers culturel.

Difficile évidemment de parler de lumière sans traiter des couleurs. « *Les couleurs sont les filles de la lumière...* » écrivait le peintre Johannes Itten. Le domaine de la couleur est d'une infinie richesse, comme en témoigne le nombre impressionnant d'ouvrages rédigés par les scientifiques, les peintres, les historiens, les philosophes, les psychologues... C'est pourquoi cet ouvrage ne prétend pas évoquer tous les aspects de la couleur. Le chapitre 4 lui est plus spécifiquement consacré, mais elle est bien sûr omniprésente dans l'ensemble du livre.

Une attention particulière est portée aux aspects historiques, qui manquent si souvent dans les ouvrages scolaires et universitaires. L'histoire de la lumière (chapitre 2) est certainement l'une des plus passionnantes qui soit. Rarement un phénomène n'a fait l'objet d'autant de spéculations et suscité autant de controverses. Le chemin est long, depuis la philosophie des Grecs anciens jusqu'à l'électrodynamique quantique.

S'il existe un phénomène « rayonnant » sur toutes les sciences, c'est bien la lumière. Omniprésente en physique, chimie, biologie, elle est une sorte de trait d'union entre les disciplines. Physicochimiste de formation, de vocation et de profession, je suis convaincu, après avoir écrit cet ouvrage, de l'absence de frontière entre physique, chimie et biologie – et le bonheur de côtoyer trois éminents représentants de chacune de ces matières, Pierre-Gilles de Gennes, Jean-Marie Lehn et Jean-Pierre Changeux, m'a plus que jamais conforté dans cette idée. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon admiration et de ma reconnaissance.

À qui cet ouvrage est-il destiné ? À tous ceux qui s'interrogent sur les phénomènes lumineux et désirent en comprendre l'origine. Point n'est besoin en effet de posséder un bagage scientifique important ; les encadrés, dont la lecture n'est en aucun cas indispensable, sont destinés aux lecteurs ayant des connaissances en sciences du niveau baccalauréat. Ainsi, depuis le lycéen jusqu'au chercheur accompli, chacun trouvera, je l'espère, matière à apprendre, observer, réfléchir... et à s'émerveiller ! Puisse ce livre contribuer à ouvrir l'esprit des plus jeunes, leur donner la soif de comprendre le monde qui nous entoure, susciter parmi eux des vocations, mais aussi enrichir les plus avertis.

## Remerciements

Mes premiers pas de chercheur ont été guidés par Lucien Monnerie à l'École de physique et chimie de Paris (ESPCI) : il m'a fait découvrir la passion de la recherche. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mes collègues Élisabeth Bardez et Jean-Jacques Bonnet du CNAM pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues suite à leur relecture du manuscrit, et pour leurs encouragements. J'ai également apprécié les discussions avec de nombreux collègues : Mario Nuno Berberan-Santos, Maxime Dahan, Pierre Le Barny, Patrice Le Gal, Marc Tramier, Jean Salamero, Joseph Zyss, et bien d'autres. Je remercie également Henri Bouas-Laurent, Mady Elias, Éric Roaux et Max Schvoerer pour leurs remarques qui ont été prises en compte pour cette deuxième impression.

Je suis très honoré de l'intérêt que le professeur Claude Cohen-Tannoudji a porté à cet ouvrage, en acceptant d'en rédiger la préface. Ses remarques m'ont permis de mieux replacer dans leur contexte historique des notions complexes comme la dualité onde-particule et les états intriqués. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance et lui exprimer ma profonde admiration.

Je suis très reconnaissant aux éditeurs des Éditions Belin dont j'ai apprécié la rigueur et les judicieuses remarques.

Enfin, ma gratitude va tout particulièrement au Conservatoire national des Arts et Métiers, où j'ai le grand honneur d'occuper depuis 1979 l'une des trois premières chaires créées en 1819 après sa fondation en 1794. Puisse ce livre contribuer à la poursuite de son rayonnement depuis le siècle des Lumières.

\* \*

\*

La Lumière... je n'ai pas de voix comme l'Eau ;  
je n'ai que ma clarté que l'Homme n'entend point...  
Mais je veille sur lui jusqu'à la fin des jours...  
Rappelez-vous bien que c'est moi qui vous parle  
dans chaque rayon de lune qui s'épanche,  
dans chaque étoile qui sourit,  
dans chaque aurore qui se lève,  
dans chaque lampe qui s'allume,  
dans chaque pensée bonne et claire de votre âme...

Maurice Maeterlinck

*L'oiseau bleu*



# Une introduction : la lumière dans tous ses états



« Feuilles, fleurs et fruits sont des êtres tissés d'air par la lumière » disait Moleschott.

En absence de lumière ou lorsque son intensité est faible, la vie est réduite à la forme la plus rudimentaire.

La lumière qui nous vient du Soleil est le « carburant énergétique » de la photosynthèse : les végétaux convertissent l'énergie lumineuse en énergie chimique en produisant du dioxygène, nécessaire à la vie, et en consommant du gaz carbonique, que nous émettons. La lumière du Soleil est aussi source de chaleur, non moins nécessaire à la vie.

La lumière joue dans notre vie un rôle essentiel : elle intervient dans la plupart de nos activités. Les Grecs de l'Antiquité le savaient bien déjà, eux qui pour dire « mourir » disaient « perdre la lumière ».

Louis de Broglie, 1941

## Incandescence et luminescence

Le feu, source de lumière et de chaleur comme le Soleil, a permis aux premiers hommes de s'éclairer et de se chauffer. La lumière émise par le Soleil ou un feu de bois, comme la lave en fusion, la flamme d'une bougie ou une ampoule électrique, est dite d'origine thermique, car elle est émise par les corps chauffés à haute température : ce phénomène est appelé **incandescence**. La couleur de la lumière émise par les corps incandescents va du rouge au blanc-bleu, en passant par le jaune et le blanc, selon la température du corps, mais elle ne dépend pratiquement pas de la nature de ce dernier.

La lumière peut également résulter d'autres phénomènes qui ne sont pas d'origine thermique : l'émission d'une telle lumière dite *froide* – par opposition à la lumière *chaude* provenant de l'incandescence – est appelée **luminescence** (fig. 1).

Le terme luminescence, inventé par le physicien allemand E. Wiedemann en 1888 («Luminescenz»), vient du mot latin *lumen* qui signifie lumière. Contrairement à l'incandescence, la couleur de la luminescence émise par un corps dépend de la nature de ce dernier.

## Des pierres qui luisent dans l'obscurité

Les phénomènes de luminescence sont connus depuis l'Antiquité. Des exemples sont rapportés dans différentes mythologies et dans la Bible (en particulier les vers luisants et les lucioles). Au X<sup>e</sup> siècle, les Japonais exploitaient la luminescence de laques préparées à partir de coquilles d'huîtres.

C'est en 1603 que le premier matériau luminescent synthétique fut fabriqué par un cordonnier de Bologne, alchimiste à ses heures, Vincenzo Cascariolo. Au cours de ses promenades dans la région du Monte Paterno, il ramassait des pierres qu'il calcinaient chez lui avec du charbon. À sa grande surprise, il constata qu'après ce traitement, ces pierres exposées à la lumière du Soleil continuaient de luire dans l'obscurité du four. Il pensait avoir atteint son but : la pierre philosophale pouvant transformer les métaux communs en or ou en argent, rêve de tous les alchimistes de l'époque. Hélas, rien de tel ! Ces pierres rendirent néanmoins le nom de Cascariolo célèbre à jamais, car il venait de fabriquer la première substance luminescente artificielle. Elle fut désignée sous le nom de «*phosphore de Bologne*» – voire «*éponge à lumière*». On comprit par la suite que les pierres contenaient du sulfate de baryum, que la calcination transformait en sulfure de baryum, composé phosphorescent.

Après la mort de Cascariolo, le «*comte*» Alexandre Cagliostro, de son vrai nom Giuseppe Balsamo, l'un des plus grands charlatans que la Terre ait connu, réussit à se procurer le secret de fabrication des pierres de Cascariolo et les vendit en prétendant qu'elles possédaient des pouvoirs magiques !

Peu de temps après, d'autres alchimistes étudièrent ce phénomène d'émission de lumière, et Licetus, en 1640, publia un texte latin d'où est



Fig. 1 Incandescence et luminescence.



**Fig. 2** Tableau de Joseph Wright of Derby (vers 1780) : la découverte du phosphore.

extrait le passage suivant : «...*illuminato aeri seu solis radiis, seu flammae fulgoribus expositi, lucem inde sine calore concipiunt in sese...* », soit « ... les (objets) exposés à l'air illuminé soit par les rayons du Soleil, soit par l'éclat d'une flamme, conçoivent de par eux-mêmes une lumière sans chaleur... ». C'était la première fois que le concept d'émission de lumière qui ne soit pas d'origine purement thermique était proposé.

## Et le phosphore ?

Le mot **phosphore**, qui signifie « porteur de lumière », vient du grec  $\phi\omega\sigma\phi\epsilon\iota\nu$ , porter et  $\phi\omega\varsigma$ , lumière. Il était attribué depuis le Moyen-Âge à tous les matériaux qui luisaient dans le noir après avoir été exposés à la lumière (le phosphore de Bologne étant le premier décrit). Plus tard, le même nom de

phosphore fut attribué à un élément isolé par Georg Brandt en 1677 parce qu'il émettait de la lumière. Brandt, commerçant à Hambourg et alchimiste, recherchait lui aussi la pierre philosophale. Une de ses expériences consista à évaporer puis brûler de l'urine humaine. Le résidu solide provoquait des brûlures de la peau et, exposé à l'air, émettait des vapeurs qui luisaient dans l'obscurité (fig. 2). Convaincu d'avoir découvert une substance miraculeuse, Brandt la baptisa « feu froid » et c'est Elsholz qui lui donna plus tard le nom de phosphore.

Brandt garda jalousement son procédé de préparation, espérant fabriquer de l'or à l'aide du « feu froid ». J.-D. Krafft réussit à lui arracher le secret, puis Robert Boyle et d'autres furent mis dans la confiance et l'invention tomba dans le domaine public. Après la mort de Brandt, Leibnitz étudia cette nouvelle substance luminescente et présenta ses travaux non seulement à l'Académie des Sciences, mais aussi à son prince régnant en lui proposant non de fabriquer de l'or, mais de réaliser des bombes incendiaires au phosphore. Pour obtenir les quantités nécessaires d'urine, il fut alors décrété que désormais les soldats des casernes n'urinaient plus en pleine nature... mais dans des tonneaux. Une

prime récompensait les casernes qui remplissaient le plus rapidement les récipients. Les caisses de l'État étant quasiment vides, le bruit courut que de l'or allait être fabriqué à partir de l'urine des soldats... Mais, évidemment, aucune pièce d'or ne sortit de l'usine, dont Leibnitz dirigeait lui-même les travaux.

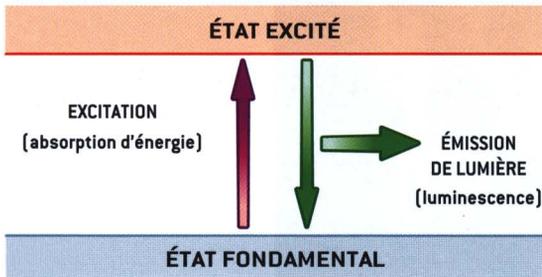


Fig. 3 Principe de la luminescence.

## Phosphorescence et fluorescence

Avant l'introduction du mot luminescence par Wiedemann, on employait le terme **phosphorescence** pour désigner l'émission de la lumière par les corps, indépendamment de l'origine du phénomène. La distinction entre les diverses formes de luminescence n'intervint qu'à partir du milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, après que l'on eut compris que l'émission de lumière – autre que l'incandescence des corps chauffés à haute température – était consécutive à un apport d'énergie amenant des atomes ou des molécules dans un état dit « excité ». Il s'agit d'un état dont l'énergie est supérieure à celle qu'ils possèdent dans leur état normal dit « fondamental », et le retour à cet état initial s'accompagne d'une émission de lumière (fig. 3).

Aussi les diverses formes de luminescence se distinguent-elles par le mode d'excitation des atomes ou des molécules avant qu'ils n'émettent

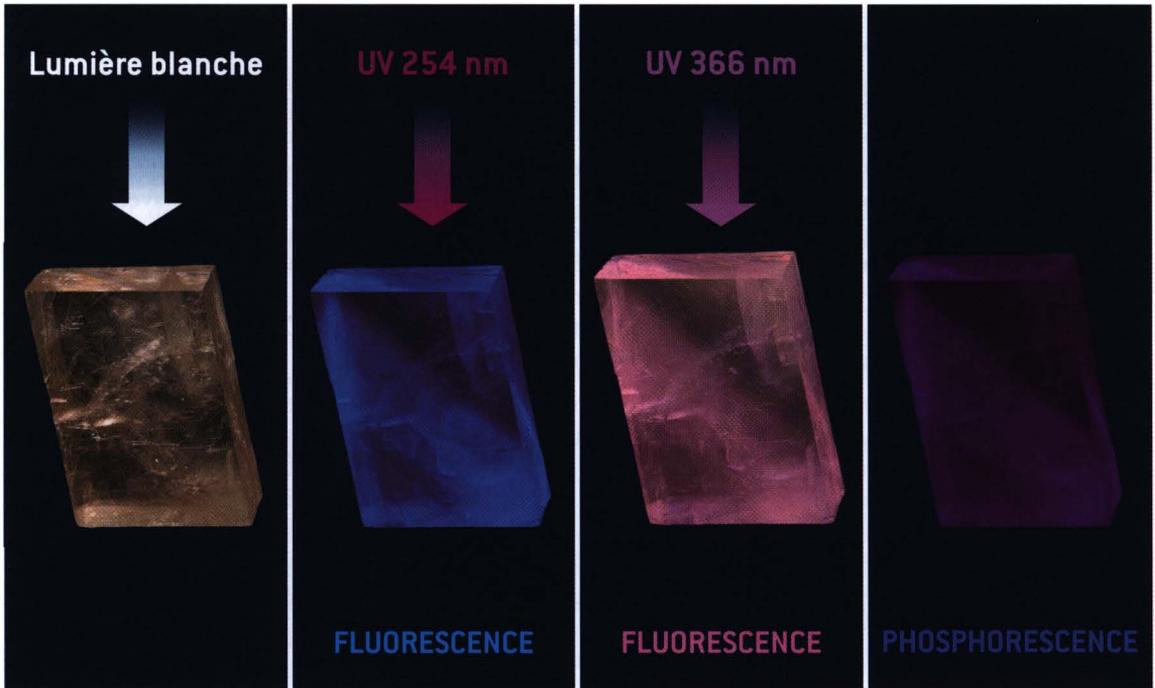


fluorine (fluorure de calcium)



**FLUORESCENCE**

Fig. 4 L'émission de lumière par la fluorine (fluorure de calcium) exposée à un rayonnement ultraviolet est à l'origine du terme fluorescence.



**Fig. 5** Un cristal de calcite placé sous une lampe UV émet de la fluorescence dont la couleur n'est pas la même selon la longueur d'onde d'excitation (254 nm ou 366 nm). Après suppression du rayonnement UV, l'émission de lumière persiste : il s'agit de phosphorescence.

de la lumière. Lorsque l'émission de lumière se produit consécutivement à une absorption de lumière, il s'agit de **photoluminescence**, et sous ce vocable sont rassemblés deux phénomènes : la **fluorescence** et la **phosphorescence**. Le terme fluorescence fut introduit en 1853 – donc avant le terme luminescence – par Sir George G. Stokes, professeur à l'université de Cambridge, à la suite de ses observations sur la lumière (souvent bleutée) émise par la plupart des variétés de fluorine (cristaux de fluorure de calcium) (fig. 4).

Au XIX<sup>e</sup> siècle, on distinguait la fluorescence de la phosphorescence sur une base expérimentale : la fluorescence est une émission de lumière qui disparaît lorsque cesse l'excitation, alors que la phosphorescence est une émission de lumière qui persiste un certain temps après l'arrêt de l'excitation (fig. 5). Nous savons maintenant que dans les deux cas, l'émission dure plus longtemps que l'excitation, mais le déclin de la fluorescence est en général beaucoup plus rapide (de l'ordre du milliardième de seconde) que celui de la phosphorescence (quelques dizaines de milliardièmes de seconde à plusieurs heures). Une distinction fondée uniquement sur la durée de l'émission n'est pas valable puisqu'il existe des espèces fluorescentes (ion uranyle, par exemple) pour lesquelles la durée de l'émission est longue et de l'ordre des durées d'émission de composés de phosphorescence brève (sulfure de zinc, par exemple). C'est en 1929 que Francis Perrin présenta la première distinction théorique entre fluorescence et phosphorescence : dans le cas de la phosphorescence, les espèces excitées passent par un état intermédiaire avant d'émettre de la lumière.

## Les divers types de luminescence

Si dans le cas de l'émission de lumière par le phosphore de Bologne il s'agit bien de phosphorescence, en revanche, la lumière émise par l'élément *phosphore*, quand il brûle, n'a rien à voir avec la phosphorescence : cette émission se produit dans l'obscurité, et c'est lors de la réaction chimique avec l'oxygène que des espèces sont excitées et émettent de la lumière ; il s'agit de **chimiluminescence**. Si une telle réaction chimique se produit au sein d'un organisme vivant, il s'agit de **bioluminescence**.

Il existe bien d'autres types de luminescence. Elles se distinguent par le mode d'excitation des corps émetteurs (tableau 1).

Mode d'excitation	Types de luminescence
lumière	photoluminescence
réaction chimique	chimiluminescence
réaction biochimique	bioluminescence
Rayons X, rayonnements $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$	radioluminescence
électrons accélérés	cathodoluminescence
champ électrique	électroluminescence
élévation de température	thermoluminescence
ultrasons	sonoluminescence
frottement, rupture, déformation	triboluminescence

**Tableau 1** Divers types de luminescence.

## Les sources de lumière

De la simple flamme d'un combustible jusqu'au laser, les sources de lumière sont nombreuses et variées. Elles offrent de nombreuses applications, en premier lieu celle de nous éclairer pour mener à bien nos activités. La flamme fut jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle le seul moyen pour l'homme de s'éclairer : torche, flambeau, lampe à huile, chandelle de suif, bec de gaz, lampe à acétylène. Puis la révolution dans l'éclairage vint de l'invention par Edison en 1879 de la **lampe à incandescence**. Elle bénéficia de nombreux perfectionnements (dont l'adjonction d'halogènes) et reste de nos jours la source de lumière la plus répandue dans l'habitat. Les **lampes fluorescentes**, moins gourmandes en énergie, sont de plus en plus employées. Les **diodes électroluminescentes** ont remplacé progressivement les lampes miniatures à incandescence, en particulier pour les affichages lumineux (les fameuses LED). Enfin, le **laser** constitue la source de lumière la plus extraordinaire par le caractère directionnel du faisceau qu'il émet et la pureté de sa couleur.

Toutes ces sources de lumière, auxquelles on peut ajouter le **Soleil**, sont dites *primaires* car elles produisent elles-mêmes de la lumière, alors que les sources *secondaires* renvoient la lumière qu'elles reçoivent, ou plus précisément la diffusent et/ou la réfléchissent. Il s'agit, par exemple, des objets éclairés, non seulement ceux de notre environnement immédiat, mais aussi la Lune, les

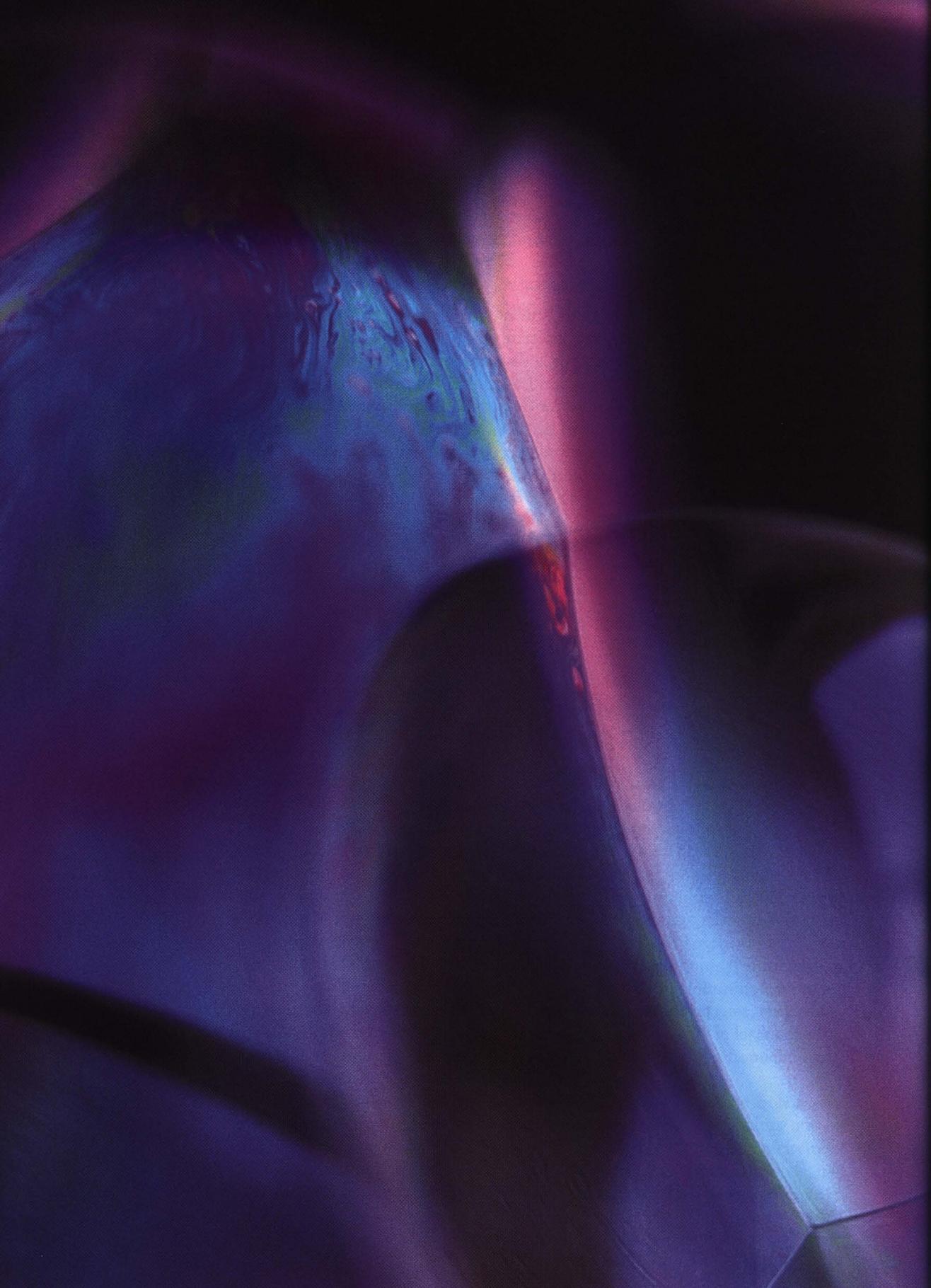
planètes, etc. Cependant, la diffusion et la réflexion ne sont pas les seuls phénomènes mis en jeu : la diffraction, ainsi que l'absorption de la lumière (suivie ou non d'émission de fluorescence ou de phosphorescence) peuvent intervenir, avec des conséquences évidemment sur les couleurs perçues par notre œil.

Les sources de lumière primaires ne feront pas l'objet d'un chapitre dédié, mais seront décrites tout au long de l'ouvrage, en tant qu'application d'un phénomène physique ou physicochimique.

Après cette introduction, le chapitre suivant retracera les grandes étapes de l'histoire de la lumière. Le chapitre 3 décrira l'origine de l'émission de lumière par la matière, en mettant l'accent sur la distinction entre émission par incandescence et émission par luminescence. La relation lumière-couleur fera l'objet du chapitre 4, car on ne peut parler de lumière sans évoquer les couleurs, leur origine physique ou chimique, la façon dont notre œil les perçoit, le moyen de les caractériser et de les reproduire, etc. Viendront alors les couleurs de la nature et les phénomènes lumineux, comme l'arc-en-ciel, les aurores boréales, etc. (chapitre 5). Le reste de l'ouvrage est consacré aux diverses formes de luminescence : fluorescence et phosphorescence (chapitre 6), puis chimiluminescence et bioluminescence (chapitre 7). Enfin, les autres formes de luminescence évoquées dans le dernier chapitre offrent des applications pratiques particulièrement intéressantes, notamment pour la création d'image.

*Ô nourrice des fleurs et des fruits, ô lumière,  
Blanche mère des visions,  
Tu nous viens du soleil à travers les doux voiles  
Des vapeurs flottantes dans l'air :  
La vie alors s'anime et, sous ton frisson clair,  
Sourit, ô fille des étoiles !  
Salut ! car avant toi les choses n'étaient pas.  
Salut ! douce, salut ! puissante.  
Salut ! de mes regards conductrice innocente  
Et conseillère de mes pas.  
Lumière, c'est par toi que les femmes sont belles  
...*

Anatole France (1844-1924)  
*Ode à la lumière*



# Une brève histoire de la lumière

## De la philosophie à la physique quantique



Dès l'Antiquité, l'homme, émerveillé par la lumière, s'est interrogé sur ce phénomène mystérieux. Pour les Égyptiens, la lumière est la déesse Maât, fille du dieu-soleil Râ. De l'analogie entre le Soleil et le feu, qui permettent l'un et l'autre de s'éclairer et de se chauffer, est née l'idée que la lumière est une forme parfaite de la flamme, idée qui persistera jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle. En effet, Scheele écrit en 1781 dans son *Traité chimique de l'air et du feu* : « La lumière est le feu le plus pur ». Mais qu'est-ce que la lumière en réalité ? Vaste question qui figure parmi les plus difficiles de la physique. Au XX<sup>e</sup> siècle les physiciens ont beaucoup progressé dans la compréhension de la lumière, et par là même révolutionné notre conception du monde.

*Si l'on explore une caverne éclairée seulement par une torche lumineuse, est-ce la fumée de la torche ou sa flamme qui permet la marche ? Qui poserait sérieusement cette question, même s'il arrivait qu'une lumière plus vive ne fit apercevoir aucun détail nouveau ? De même quand une théorie est encore incohérente et confuse, elle peut être déjà féconde, mais c'est à cause de la clarté qui est déjà en elle, et non pour son obscurité.*

Jean Perrin

## Premières conceptions « philosophiques » de la lumière

La longue histoire de la lumière commence avec les premiers écrits des philosophes grecs, Pythagore, Empédocle, Démocrite, Aristote, etc. qui s'interrogent davantage sur la vision que sur la nature même de la lumière. Selon la première des « théories », celle des pythagoriciens, nous voyons grâce à la lumière qui sort de notre œil ; mais alors, pour quelle raison ne voyons-nous rien dans le noir ? **Empédocle** (v<sup>e</sup> siècle av. J.-C.) est de ceux qui considèrent qu'il doit y avoir non seulement une émission de rayons de l'intérieur vers l'extérieur de l'œil, mais aussi un flux dirigé de l'extérieur vers l'intérieur, portant la forme et la couleur de l'objet. Cette idée d'émanations des corps à leur ressemblance, dirigées vers l'œil – les simulacres – aura la vie longue.

La contribution des philosophes Grecs qui adhèrent à la conception du monde constitué d'atomes (mot qui vient du grec *ατομος*, insécable), particules indivisibles de la matière, mérite d'être mentionnée. **Leucippe** et son célèbre disciple **Démocrite** (vers 460 av. J.-C.), contemporains d'Empédocle, ont été les pères de la théorie atomiste, et Démocrite écrit : « *Ce que nous appelons la lumière est constitué par des atomes émis par un corps lumineux, laissant une impression de lumière dans notre œil dès qu'ils le rencontrent.* » Ces « atomes de lumière » se propagent, selon les Grecs, à une vitesse « inexprimable ». Ils considèrent que la vitesse de la lumière est la plus grande de toutes celles que l'on rencontre dans la nature. Spéculation certes, mais quelle perspicacité ! Il y a environ trois cents ans que la démonstration en a été faite, alors que les écrits de Démocrite datent de deux mille ans !

**Épicure** (341-270 av. J.-C.) emprunte à Démocrite et à Leucippe l'idée des atomes qu'il considère comme les principes de toutes choses, mais continue de postuler l'existence des simulacres. Ainsi, **Lucrèce** (99-55 av. J.-C.), célèbre auteur romain, qui rapporte dans son fameux *De rerum natura* (De la nature des choses) les idées d'Épicure, exprime des idées venant des pythagoriciens et d'Empédocle : « *Je dis que de la surface de tous les corps émanent des effigies, des figures déliées auxquelles conviennent les noms de membranes ou d'écorces, parce qu'elles ont la même apparence et la même forme que les corps dont elles s'échappent pour se répandre dans les airs.* »

## Les progrès de l'optique géométrique

Sans se préoccuper de la nature de la lumière, **Euclide** (vers 285 av. J.-C.) étudie les rayons lumineux. Dans son ouvrage *l'Optique et la Catoptrique*<sup>1</sup>, il affirme que la lumière se propage en ligne droite dans un milieu homogène, il montre l'égalité des angles d'incidence et de réflexion lors de la réflexion de la lumière sur un miroir plan, et mentionne enfin le phénomène de réfraction de la lumière, c'est-à-dire la déviation de la lumière lorsqu'elle passe d'un milieu dans un autre (voir encadré A, page 23). **Ptolémée** (II<sup>e</sup> siècle ap. J.-C.) complétera ces observations, avec en particulier des tables numériques relatives à la réfraction.

Il faudra attendre 1620 pour que les lois de la réfraction soient énoncées par le Hollandais Willebrord Snell van Royen (1581-1626), dit Willebrordus **Snellius** (c'était la mode à l'époque de latiniser les noms). Les lois

TAB: XLII.

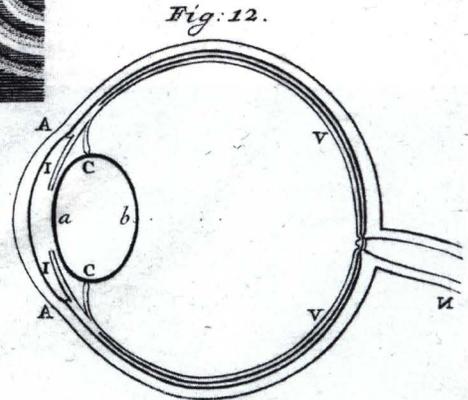
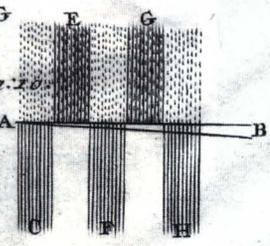
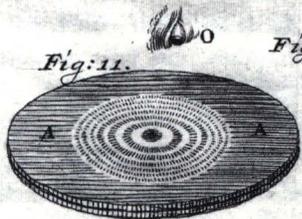
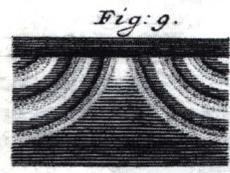
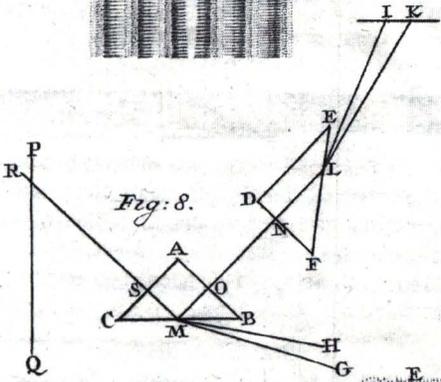
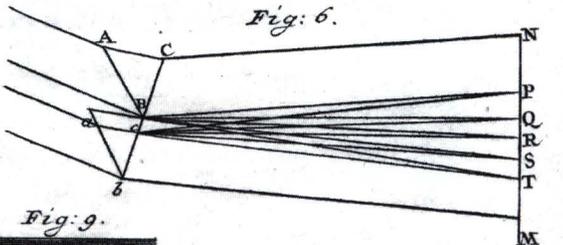
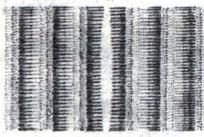
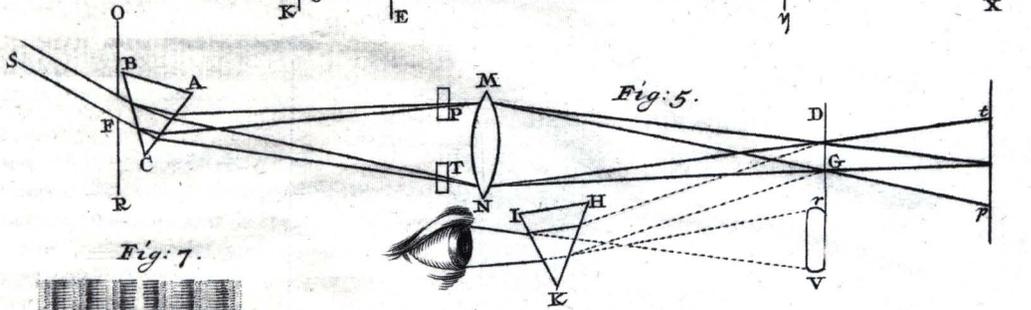
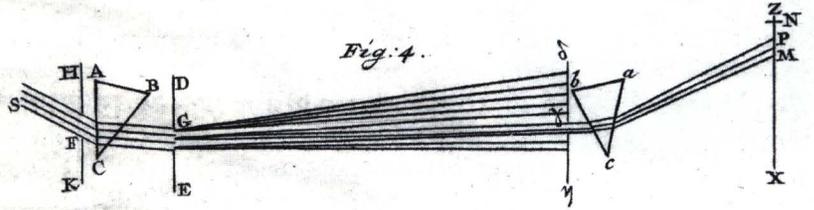
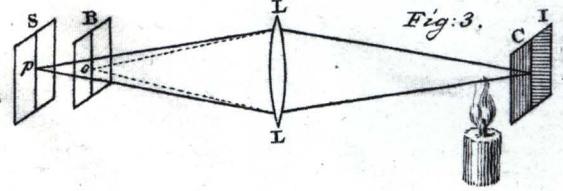
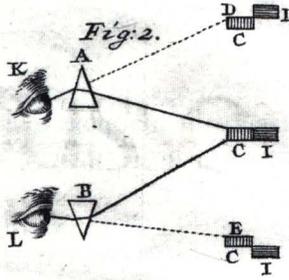
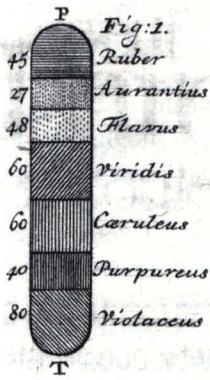


Planche extraite du Cours de physique expérimentale et mathématique (1769) de P. Van Mussenbroek, l'un des plus grands expérimentateurs de son temps.



René Descartes

de la réfraction sont en fait souvent dénommées *lois de Descartes*<sup>2</sup> – alors qu’elles devraient porter le nom de *lois de Snell* – sans doute parce que René **Descartes** (1596-1650) est le premier à les publier en 1637 dans son traité intitulé *Dioptrique*<sup>3</sup> (première partie de ses *Essais* dont la préface est le *Discours de la Méthode*). L’une de ses conclusions est que la lumière traverse plus « aisément » des corps durs comme le verre que des corps mous comme l’air.

Cette conclusion est contestée à la même époque par le grand mathématicien Pierre de **Fermat** (1601-1665) qui énonce le principe selon lequel « *la nature agit toujours par les voies les plus courtes* ». En d’autres termes, la lumière prend le chemin le plus rapide, et en particulier, le parcours suivant lequel se fait la réfraction est celui qui demande à la lumière le temps minimum pour aller d’un point du premier milieu à un point donné du second. La démonstration repose sur le postulat que la vitesse de propagation de la lumière est plus grande dans un gaz comme l’air que dans un milieu dense comme l’eau (ou le verre), et que les deux vitesses sont précisément dans le rapport des sinus des angles d’incidence et de réfraction. Le principe de Fermat permet de comprendre les lois de la réflexion et de la réfraction (encadré A, page 23). Pourtant, Descartes et ses disciples dénigrent injustement les travaux de Fermat, et c’est seulement quelques années plus tard que, grâce à Maupertuis, un hommage mérité lui sera rendu.

Malgré l’avancée majeure de l’optique géométrique au milieu du XVII<sup>e</sup> siècle, rien de nouveau n’est proposé quant à la nature même de la lumière.

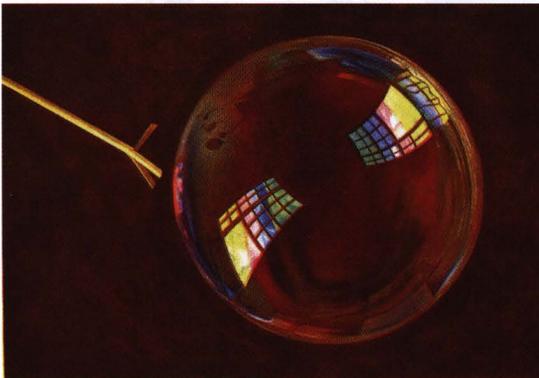
## De nouveaux phénomènes lumineux

En une dizaine d’années (à partir de 1665), la découverte de phénomènes lumineux inédits va susciter des réflexions approfondies d’où naîtront de nouveaux concepts. En voici quelques exemples.

- En 1665, l’Anglais Robert **Hooke** (1635-1703), qui se sert couramment d’un microscope, publie dans son ouvrage *Micrographia* de curieuses observations : il détaille les couleurs produites lorsqu’il éclaire en lumière blanche une lame transparente à faces parallèles de faible épaisseur. Hooke observe des phénomènes analogues avec des bulles de savons

(fig. 1) ou de très fines feuilles de verre soufflé. Si l’épaisseur de la lame n’est pas uniforme mais variable comme dans une lentille, des anneaux colorés concentriques sont observés. Ces anneaux seront étudiés plus tard en détail par Newton et portent désormais son nom.

- La même année, le Jésuite italien Francesco Maria **Grimaldi** (né en 1618) décrit le phénomène de diffraction dans son ouvrage intitulé *Physico-mathesis de Lumine, coloribus et iride*. C’est l’inventeur du mot diffraction (*diffra*cte dans son texte en latin). Une de ses expériences consiste à éclairer par une source de lumière blanche, aussi ponctuelle que possible, un petit



**Fig. 1** Bulle de savon (Extrait de A. Guillemin, *La Lumière*, Hachette, Paris, 1882).

**Encadré A : Lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière**

- **Réflexion** : l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion ( $i = i'$ ) ; les rayons incidents et réfléchis appartiennent à un même plan (le plan d'incidence), qui est perpendiculaire à la surface réfléchissante (fig. A1).

- **Réfraction** : lorsqu'un rayon lumineux passe d'un milieu à un autre, les angles  $i_1$  et  $i_2$  qu'il fait avec la perpendiculaire (ou la normale) à la surface de séparation sont tels que  $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$ , où les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  sont des nombres caractéristiques des milieux considérés ; les rayons incidents et réfractés sont dans le même plan (fig. A2). L'indice de réfraction d'un milieu est le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans le milieu ( $n = c/v$ ).

- Si  $n_2 > n_1$ , le rayon incident pénètre toujours dans le second milieu, mais l'angle de réfraction ne peut pas dépasser la valeur limite  $\alpha$  observée quand l'incidence est rasante ( $i_1 = 90^\circ$ ), c'est-à-dire telle que  $\sin \alpha = n_1/n_2$ .  $\alpha$  est appelé angle limite.

- Si  $n_2 < n_1$ , le rayon incident ne peut pénétrer dans le deuxième milieu que si l'angle d'incidence est inférieur à l'angle limite  $\beta$  tel que  $\sin \beta = \frac{n_2}{n_1}$ . Si l'angle d'incidence est supérieur à  $\beta$ , toute la lumière incidente est réfléchie vers le premier milieu (réflexion totale).

La réfraction de la lumière explique pourquoi un bâton plongé dans l'eau apparaît « cassé » (fig. A3).

La réfraction de la lumière explique pourquoi un bâton plongé dans l'eau apparaît « cassé » (fig. A3).

- Le phénomène de **réflexion totale** est exploité dans diverses applications :

- Les fontaines lumineuses dont Tyndall fait le premier la démonstration en 1870 : la lumière est piégée par réflexion totale.

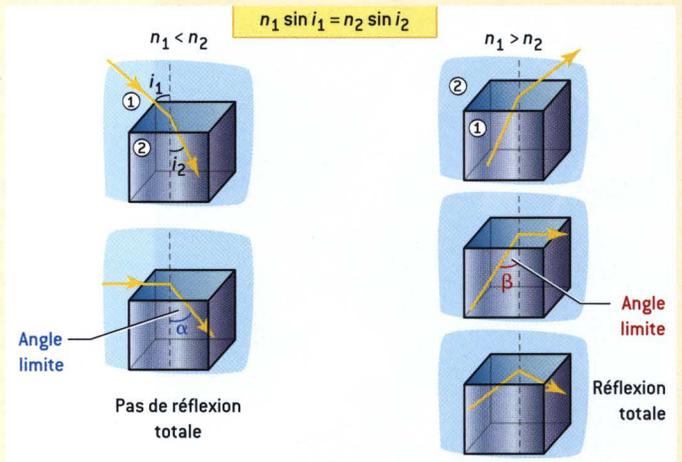
- Les fibres optiques dont le cœur a un indice supérieur à celui de la gaine qui l'entoure ; cela permet de conduire la lumière sur de grandes distances.

- L'éclat exceptionnel du diamant dû à son indice de réfraction très élevé. La taille du diamant est effectuée de telle sorte que la grande majorité des rayons lumineux qui pénètrent ressortent par la face avant, après avoir subi une ou plusieurs réflexions totales.

**Fig. A3** Une perche plongée dans l'eau apparaît brisée en raison du phénomène de réfraction de la lumière (A. Guillemin, *La Lumière*, Hachette, Paris, 1882).

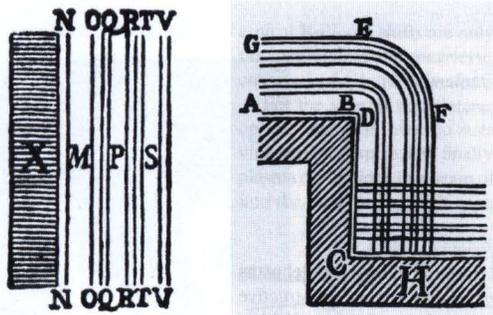


**Fig. A1** Réflexion de la lumière sur une surface plane réfléchissante. Exemple de réflexion dans un miroir.



**Fig. A2** Réfraction de la lumière lorsqu'elle passe d'un milieu à un autre. À gauche, lorsque la lumière passe d'un milieu moins réfringent à un milieu plus réfringent, il ne peut y avoir réflexion totale. À droite, lorsque la lumière passe d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent, il y a réflexion totale quand l'angle d'incidence dépasse l'angle limite  $\beta$ .





**Fig. 2** Expériences de Grimaldi sur la diffraction de la lumière (extraits de *De Lumine*, 1665). À gauche : franges colorées de diffraction au bord de l'ombre (X) d'un obstacle rectiligne. À droite : franges colorées de diffraction au bord de l'ombre (H) d'un obstacle non rectiligne.



**Fig. 3** Double réfraction par le spath d'Islande.

objet. L'ombre portée sur un écran devrait être nette, conformément au principe de propagation rectiligne de la lumière ; elle est en fait bordée de traînées colorées. De même, lorsque l'objet est remplacé par un écran percé d'un trou circulaire, la tache lumineuse circulaire qui apparaît sur un second écran placé parallèlement au premier et derrière lui n'est pas nette : un anneau coloré entoure la tache circulaire, les couleurs étant les mêmes que celles observées par Hooke. La figure 2 illustre la façon dont Grimaldi présentait ses expériences.

- En 1669, Érasme **Bartholin** (1625-1698), médecin et mathématicien danois, publie un petit mémoire relatant ses observations sur une étrange lame transparente, qu'il s'était procurée auprès d'un marchand venant d'Islande (d'où le nom de spath d'Islande, variété cristalline de carbonate de calcium). Bartholin est en effet surpris de constater qu'un objet observé à travers cette lame apparaît double, contrairement à ce qu'il observe à travers une lame de verre (fig. 3). Un rayon lumineux perpendiculaire à la surface d'une lame à faces parallèles taillée dans un verre quelconque la traverse sans être dévié, conformément aux lois de la réfraction. Mais avec une lame de spath, il apparaît, en plus du rayon non dévié – dénommé « rayon ordinaire » – un autre rayon qui est dévié, le « rayon extraordinaire » (dénomination encore utilisée de nos jours). Ce phénomène est appelé *double réfraction* ou *biréfringence* (voir encadré B, page 29).

- En 1676, l'astronome Danois Ole **Römer** (1644-1710) observe pendant son séjour à l'Observatoire de Paris les temps d'occultation

du satellite Io de Jupiter. Il en conclut que la lumière ne se propage pas instantanément, mais avec une vitesse certes grande mais finie, contrairement à ce que pensaient certains (voir encadré C, page 29).

## Ondes lumineuses ou corpuscules de lumière ?

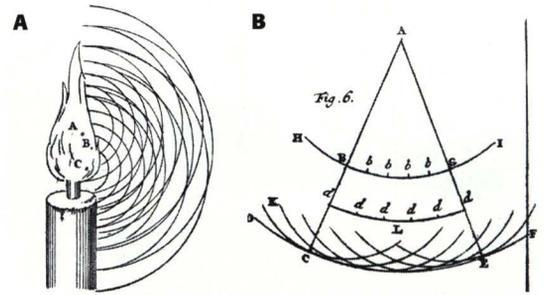
Huyghens et Newton sont les premiers à tirer les conséquences de tous ces phénomènes pour tenter de comprendre la nature de la lumière, mais leurs conceptions sont opposées !

Christiaan **Huyghens** (1629-1695), physicien hollandais, compare la lumière au son et émet le principe : la lumière est un phénomène vibratoire qui se propage par ondes (fig. 4). Comme pour le son, un milieu porteur est

nécessaire: ce milieu subtil invisible est baptisé *éther*. Huyghens réussit à concilier le trajet rectiligne de la lumière dans un milieu homogène et la propagation par ondes pour expliquer les lois de la réflexion et de la réfraction. Dans le cadre de sa théorie, il démontre que la vitesse de la lumière est plus grande dans l'air que dans l'eau ou le verre, en accord avec les conclusions de Fermat. Il conforte son principe en interprétant de cette façon le phénomène de double réfraction dans le spath d'Islande.

Le point de vue d'Isaac Newton (1642-1727) est complètement différent: il postule que la lumière est constituée de corpuscules très rapides. Lorsque ces corpuscules atteignent le fond de l'œil, ils engendrent des vibrations qui sont transmises au cerveau en donnant diverses sensations de couleur, selon la taille des corpuscules: rouge pour les plus gros, violet pour les plus petits et toutes les autres couleurs de l'arc-en-ciel pour ceux dont la taille est intermédiaire. Lorsque les corpuscules frappent la surface de séparation entre deux milieux, la réfraction résulte de l'attraction qu'exerce la matière sur eux. Newton écrit: «*Les corps n'agissent-ils pas à distance sur la lumière? Cette action ne dévie-t-elle pas ses rayons? Et n'est-elle pas d'autant plus forte que la distance est moindre?*» Selon lui, les corpuscules se déplacent à des vitesses différentes dans le vide et dans divers milieux transparents, et la vitesse de la lumière est plus élevée dans l'eau ou le verre que dans l'air; cette assertion, contraire à celle de Fermat et Huyghens, s'avérera inexacte. De même, cette hypothèse de corpuscules ayant une masse se révélera fausse.

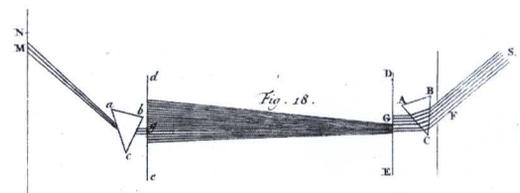
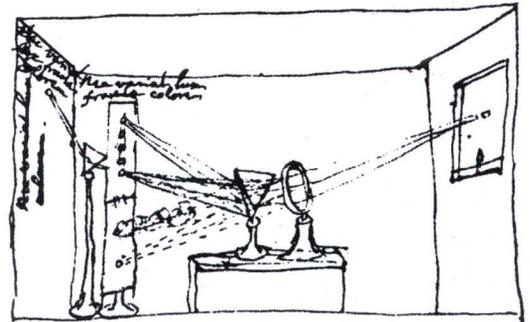
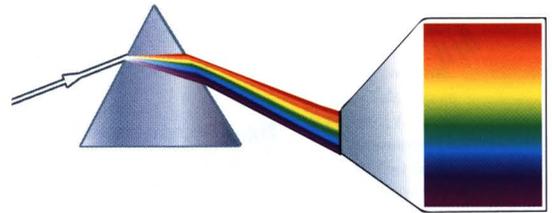
Néanmoins, Newton apporte de nombreuses contributions à l'étude de la lumière. Il mène en particulier plusieurs expériences avec des prismes qui dispersent la lumière du Soleil (lumière blanche) en faisant apparaître diverses couleurs: «*Un morceau de verre poli auquel on a donné la forme d'un prisme permet de décomposer la lumière*», note-t-il dans son journal<sup>4</sup>. Après décomposition de la lumière, Newton sélectionne, à l'aide d'une fente, un rayon<sup>5</sup> d'une couleur donnée qu'il fait passer à travers un second prisme (fig. 5). L'absence de changement de couleur réfute l'hypothèse de Descartes selon laquelle les couleurs sont créées à l'interface. Newton conclut que la lumière blanche est constituée de rayons «*différemment réfrangibles*» et que les couleurs sont des



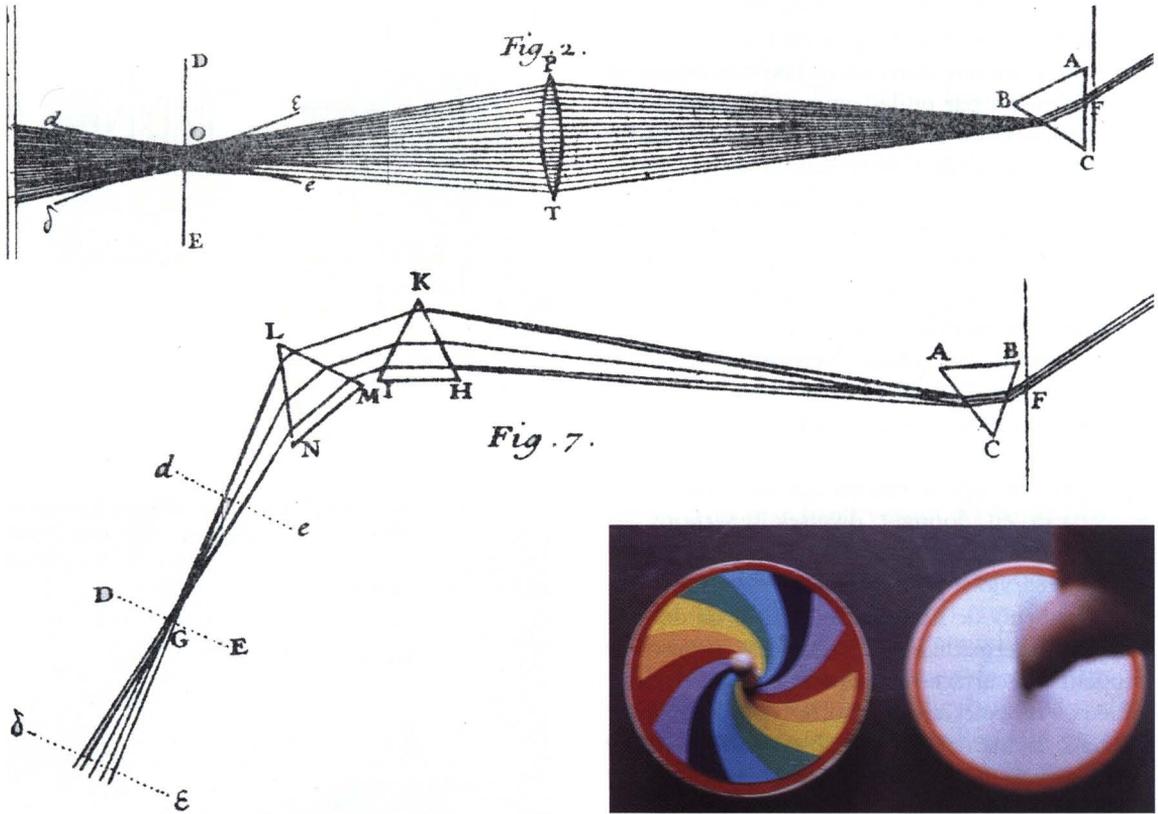
**Fig. 4** Dessins extraits du *Traité de la Lumière* d'Huyghens (1690).

A: Les différents points d'une flamme émettent chacun des ondes indépendantes.

B: Dans le cas d'une onde émise par une source ponctuelle, chaque point où arrive l'onde devient le centre d'une nouvelle onde, mais ces ondes élémentaires étant extrêmement faibles, il faut considérer leur enveloppe qui a son centre dans la source. Cette surface d'onde fonctionne comme la flamme de la figure A. C'est la clef de voûte de l'explication de la propagation rectiligne de la lumière, de la réflexion, de la réfraction et de la double réfraction.



**Fig. 5** Expériences de Newton sur la décomposition de la lumière du Soleil (lumière blanche) par un prisme.



**Fig. 6** Reconstitution de la lumière blanche de trois façons différentes. Dans les gravures extraites du *Traité d'Optique* de Newton, la lumière blanche (venant d'en haut à droite) est décomposée par un prisme, puis les rayons qui en émergent sont recombinés par une lentille (en haut) ou par deux prismes (en bas). À droite : la rotation d'un disque comportant les couleurs de l'arc-en-ciel donne à l'observateur une impression de blanc (cliché R. Jouanisson).

«*propriétés originelles et innées différentes suivant les rayons*» inaltérables par réflexion ou réfraction.

Dans l'expérience de dispersion par un prisme, Newton recense sept couleurs : violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge. Ce sont précisément les couleurs de l'arc-en-ciel, phénomène dont Newton donne l'explication en termes de réfraction et réflexion interne de la lumière dans les gouttelettes d'eau.

Habilement, Newton montre que l'on peut reconstituer la lumière blanche (fig. 6) à partir des rayons dispersés par un prisme : il suffit de placer dans une position convenable un second prisme ou une lentille convergente sur le trajet de ces rayons. Un autre procédé consiste à faire tourner rapidement un disque découpé en sept secteurs portant les couleurs de l'arc-en-ciel ; la persistance de l'impression lumineuse sur la rétine donne à l'observateur l'impression de blanc.

Par ailleurs, en plaçant une lentille convexe de grand rayon de courbure sur une lame de verre, Newton observe des anneaux concentriques colorés à partir du point central de contact entre la lentille et la lame (fig. 7). Il mesure pour chaque anneau la distance entre les deux pièces de verre et il obtient une relation empirique entre ces distances et le rayon des anneaux. Newton parle

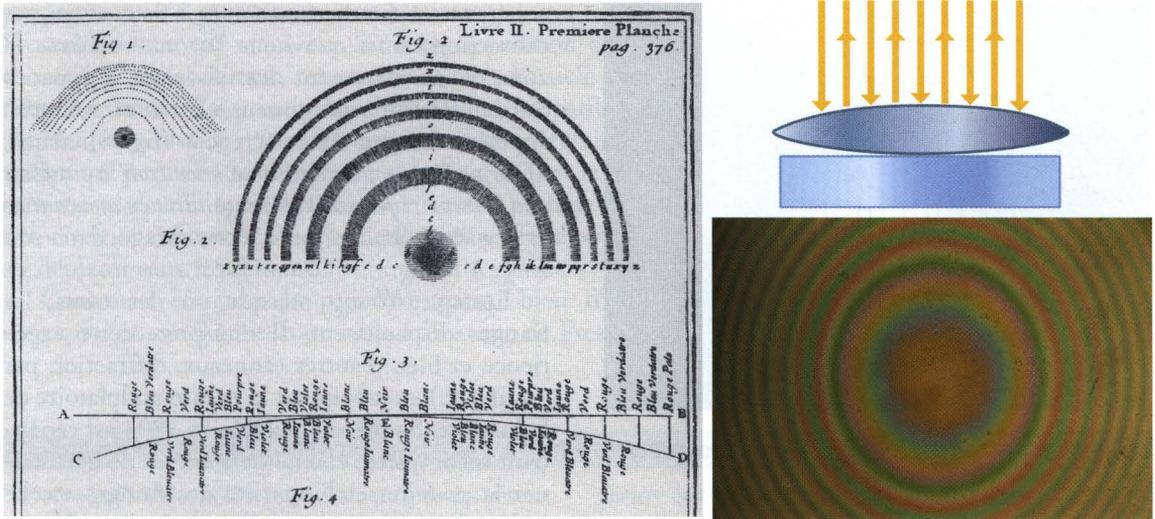


Fig. 7 Anneaux de Newton (à gauche: extrait du *Traité d'Optique* de Newton).

alors d'une *propriété périodique* de la lumière, mais sa profonde conviction de l'existence de corpuscules l'empêche de conclure en termes d'interférences entre des ondes. Pour interpréter ses résultats, il conçoit une théorie compliquée impliquant des «*accès de facile réflexion et transmission*». La longueur de «*l'intervalle des accès*» correspond précisément à la longueur d'onde (voir définition ci-après) observée, ou en d'autres termes, à la «*couleur*» de l'anneau !

Quant au phénomène de diffraction, Newton ne lui donne pas ce nom proposé par Grimaldi, mais le dénomme *inflexion*. Il essaie en vain de l'interpréter par des réflexions et des réfractions au bord des objets.

Newton publie l'ensemble de ses travaux sur la réfraction, les interférences, la diffraction et la dispersion de la lumière dans son ouvrage *Opticks*, en 1704. Les expériences sont conduites avec élégance et habileté. Comme l'écrit Vasco Ronchi<sup>6</sup>, «*Qui lit l'Opticks de Newton sans parti pris, sans admiration illimitée, mais avec un esprit serein et critique, doit conclure qu'on ne pouvait mieux travailler qu'il ne l'a fait, non pour construire mais pour détruire la théorie corpusculaire*» ! L'ensemble des expériences de Newton démontre en effet l'insuffisance de la théorie corpusculaire pour expliquer des phénomènes optiques connus. C'est pourquoi l'homme ne s'est finalement jamais prononcé nettement en faveur de cette théorie. Quant à la théorie ondulatoire, elle suscite de sa part une opposition très ferme, car il ne parvient pas, en particulier, à concilier le trajet rectiligne de la lumière et la propagation par ondes. Difficulté à vaincre un préjugé ou intuition de l'existence de ce que l'on dénommera plus tard les *quanta de lumière* ou *photons* ?

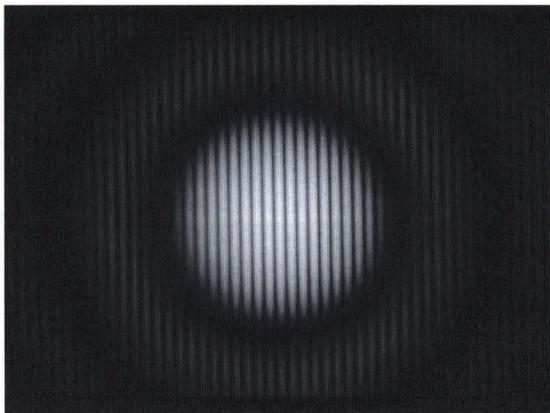
La notoriété de Newton, dont les travaux par ailleurs sont remarquables et universellement reconnus, est telle que la grande majorité des physiciens du XVIII<sup>e</sup> siècle adhère à la conception du savant et ignore injustement l'hypothèse ondulatoire. Il faudra attendre plus d'un siècle après les travaux d'Huyghens pour que cette théorie refasse surface grâce à l'Anglais Thomas Young (1773-1829). En 1801, ce dernier effectue une expérience restée célèbre et qui porte encore son nom : il éclaire à l'aide d'une source ponctuelle un écran percé de deux trous très fins. Les trous fonctionnent comme deux sources de lumière

*Le compas de Neuton  
mesurant l'Univers,  
Lève enfin ce grand voile  
& les Cieux sont ouverts.  
Il déploie à mes yeux par  
une main savante,  
De l'astre des Saisons  
la robe étincelante.  
L'émeraude, l'azur,  
le pourpre, le rubis,  
Sont l'immortel tissu  
dont brillent ses habits.  
Chacun de ses rayons  
dans sa substance pure,  
Porte en soi les couleurs  
dont se peint la Nature,  
Et confondus ensemble,  
ils éclairent nos yeux,  
Ils animent le Monde,  
ils emplissent les Cieux.*

Voltaire (1694-1778)  
*Éléments de philosophie de  
Newton*, 1738



Thomas Young



**Fig. 8** Image que Young a vraisemblablement observée dans les conditions de son expérience.

cohérente et donnent naissance à deux cônes par diffraction, ainsi que nous l'avons vu; dans la zone de recouvrement des faisceaux, il apparaît des bandes alternativement claires et sombres, appelées franges d'interférences (fig. 8). Ainsi, «*Qui se fût imaginé qu'on en viendrait à supposer que l'obscurité pourrait être engendrée en ajoutant de la lumière à la lumière?*», écrit Arago dans son *Éloge à Young*.

Lorsque Young masque un des trous, les franges disparaissent. Il interprète cette expérience et bien d'autres (anneaux, diffraction par un fil, etc.) en invoquant la nature ondulatoire de la lumière. Sa théorie publiée en 1804 est cependant incomplète: elle ne permet pas de déterminer la position et l'intensité des franges et elle ignore les phénomènes de polarisation. Néan-

moins, elle remet complètement en cause la théorie corpusculaire de Newton. Mais il en faut plus pour convaincre les contemporains de Young qui adhèrent aveuglément à la théorie corpusculaire. La maladresse de Young lui attire même les foudres de Lord Brougham, un physicien connu de l'époque, qui le fustige dans l'*Edinburgh Review*. Comment Young, un médecin, peut-il se permettre de contredire la théorie du grand physicien Newton!

## Le triomphe de la théorie ondulatoire

Une dizaine d'années après la publication des travaux de Young, une théorie remarquable de l'optique ondulatoire est développée par le Français Augustin Fresnel (1788<sup>7</sup>-1827), jeune ingénieur des Ponts et Chaussées dont le passe-temps est l'optique<sup>8</sup>. Sa théorie permet d'expliquer *quantitativement* non seulement les phénomènes d'interférences, mais aussi de diffraction préalablement observés par Grimaldi. En mars 1817, l'Académie des sciences propose pour le grand prix des sciences mathématiques, l'étude des phénomènes de diffraction de la lumière. Le jury est composé de Laplace, Biot, Poisson, Arago et Gay-Lussac. Les trois premiers adhèrent à la théorie corpusculaire tandis que les deux autres sont partisans de la théorie ondulatoire. Fresnel, incité par Arago à concourir, se met au travail. Il entreprend la description mathématique de la diffraction en faisant l'hypothèse des ondes et en utilisant les fameuses intégrales qui depuis portent son nom. Au cours d'une séance de l'Académie, Poisson fait remarquer que, selon ses calculs, la théorie de Fresnel prévoit qu'un point lumineux devrait exister au centre de l'ombre projetée par un disque, ce qui paraît paradoxal, pour ne pas dire absurde. Fresnel effectue alors l'expérience: le point lumineux central est bien là! Poisson est alors convaincu, et à l'unanimité le prix est décerné à Fresnel.



Augustin Fresnel

Ce dernier étudie également la lumière polarisée (voir encadré B, page 29). Il montre que les phénomènes de polarisation s'expliquent dans le cadre de la théorie ondulatoire de la lumière, en ajoutant une hypothèse: les vibrations lumineuses sont transversales, c'est-à-dire perpendiculaires à la direction de

propagation. Ce point nous paraît trivial aujourd'hui, mais au moment où Fresnel l'avance, elle rencontre une forte opposition, au point même qu'Arago, son ami et collaborateur, refuse de cosigner l'article dans lequel cette hypothèse est décrite. La principale raison est l'incompatibilité – selon les modèles mécaniques connus – avec les propriétés que devrait alors avoir l'éther – le milieu qui permet à la lumière de se propager dans le vide. En effet, ce milieu sans masse devrait avoir à la fois une rigidité parfaite pour ne transmettre que des vibrations transversales, et une fluidité parfaite pour que les corps puissent s'y déplacer sans frottement.

Comment résoudre le paradoxe parmi bien d'autres que présente le concept d'éther? Tâche impossible à l'époque de Fresnel<sup>9</sup>.

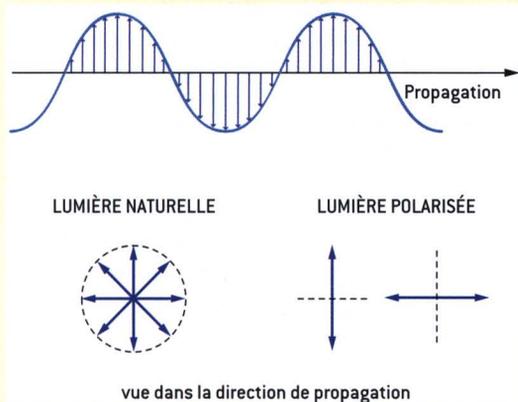
### Encadré B : Polarisation de la lumière et biréfringence

Étienne Louis Malus (1775-1812) avait entrepris des travaux sur la double réfraction dans les cristaux (voir ci-dessus les observations de Bartholin) en vue de participer à un concours organisé par l'Académie des sciences en 1810. Son mémoire lui valut le premier prix en raison de sa découverte connue aujourd'hui sous le nom d'*expérience de Malus* que Vasco Ronchi<sup>6</sup> décrit ainsi : « pour obtenir qu'un faisceau de lumière présente cet état caractéristique et mystérieux qui fait que, sous certaines orientations, la traversée d'un cristal de spath d'Islande n'entraîne pas sa décomposition en deux faisceaux, il n'est pas nécessaire, comme on le croyait jusqu'alors, que ce faisceau ait traversé au préalable un autre cristal de spath d'Islande ou un autre corps biréfringent; mais il suffit qu'il ait subi une réflexion ». C'est en observant, à travers un cristal de spath d'Islande, la réflexion du Soleil couchant sur les fenêtres du palais du Luxembourg que Malus fit cette constatation. Il venait de découvrir la polarisation de la lumière. Voyons de quoi il s'agit grâce aux investigations de Fresnel. Ce dernier ne parvient pas à créer des interférences avec le rayon ordinaire et le rayon extraor-

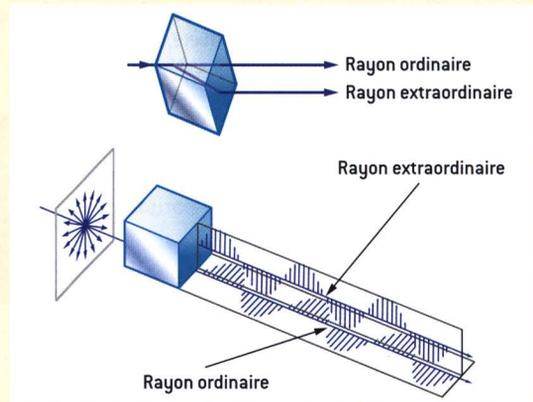
dinaire émergent d'un cristal de spath d'Islande. Il s'interroge alors sur la nature des vibrations lumineuses dans le cadre de sa théorie ondulatoire. Il pense tout d'abord que la lumière est une vibration longitudinale qui se propage, mais l'impossibilité de créer des interférences avec les deux rayons obtenus par le cristal de spath l'amène, après de longues réflexions, à la conclusion suivante : les vibrations lumineuses sont transversales, c'est-à-dire perpendiculaires à la direction de propagation. Selon Fresnel, les molécules de l'éther sont impliquées dans ces vibrations.

Ainsi dans la lumière naturelle, il n'y a pas de direction privilégiée du plan de vibration de l'onde lumineuse, alors que cette direction est unique dans le cas de la lumière polarisée (fig. B1).

Revenons au spath d'Islande. Après sa traversée par la lumière naturelle, les rayons ordinaire et extraordinaire sont polarisés dans des directions perpendiculaires (fig. B2), ce qui permet d'expliquer l'expérience de Malus et de comprendre pourquoi il est impossible d'obtenir des interférences avec ces deux rayons.



**Fig. B1** Distinction entre lumière naturelle et lumière polarisée.



**Fig. B2** Les plans de polarisation des rayons ordinaire et extraordinaire émergent d'un cristal biréfringent, comme le spath d'Islande, sont perpendiculaires.

## Encadré C : Mesure de la vitesse de propagation de la lumière

En 1676, Ole **Römer** (1644-1710) observe attentivement le satellite Io de Jupiter qui disparaît de notre vue en entrant dans la zone d'ombre de Jupiter. La Terre et Jupiter se rapprochent l'une de l'autre pendant la moitié de l'année et s'éloignent pendant l'autre partie. Römer constate que la durée de l'éclipse de Io est plus grande lorsque la Terre s'éloigne de Jupiter que lorsqu'elle s'en rapproche. Il comprend qu'il faut tenir compte du temps que met la lumière pour lui parvenir de Io, et il en conclut que la vitesse de la lumière est finie. Toutefois, il n'en donne pas une estimation (contrairement à ce que l'on lit souvent) en raison des incertitudes sur les orbites de la Terre et de Jupiter, ainsi que des erreurs provenant des irrégularités du mouvement du satellite. L'estimation de 212 000 km par seconde que l'on trouve dans la littérature résulte d'un calcul postérieur. Mais l'essentiel est bien la preuve que la vitesse de la lumière est finie, preuve suffisamment convaincante pour que Huyghens l'insère dans son *Traité de la Lumière* (1690), et Newton dans l'*Opticks* (1704).

En 1725, l'astronome anglais James **Bradley** observe l'étoile  $\gamma$  du dragon avec une lunette et constate que, selon la période de l'année, il doit pointer sa lunette dans des directions légèrement différentes, avec des écarts pouvant atteindre une vingtaine de secondes d'arc. Trois ans plus tard, il finit par conclure que cet effet, appelé aberration, résulte de la composition de la vitesse orbitale de la Terre avec celle de la lumière provenant de l'étoile (de la même façon que des gouttes de pluie tombant verticalement paraissent, pour un observateur en mouvement, tomber avec une certaine inclinaison). Connaissant les caractéristiques de l'orbite terrestre, avec une précision bien meilleure que Römer cinquante ans plus tôt, il en déduit que la vitesse de la lumière est de  $295\,000 \pm 5\,000$  km par seconde, valeur d'une remarquable précision puisqu'elle est inférieure à la valeur admise actuellement de moins de 2%.

Hippolyte **Fizeau** effectue en 1849 la première mesure (non astronomique) de la vitesse de la lumière, grâce à un dispositif ingénieux installé entre le Mont Valérien à Suresnes et

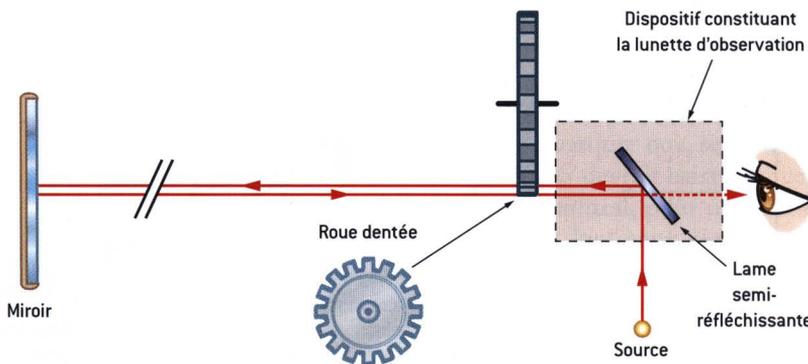
Montmartre, distants de 8633 m. Il installe sur un site une lunette d'observation à travers laquelle passe la lumière issue d'une source. Un miroir situé sur l'autre site réfléchit la lumière vers la lunette. Une roue dentée comportant 720 dents est implantée à la sortie de la lunette de façon que les dents puissent occulter la lumière (fig. C1). Il faut faire tourner la roue à la vitesse de 12,6 tours par seconde pour que la lumière qui traverse initialement l'espace ménagé entre deux dents données bute à son tour sur la dent adjacente et se trouve ainsi occultée pour l'observateur. La distance parcourue par la lumière étant de  $2 \times 8633$  m, Fizeau en déduit la valeur de 315 000 km par seconde.

C'est ensuite la méthode du miroir tournant, invention de Charles **Wheatstone**, qui est utilisée par Léon **Foucault** en 1862 pour mesurer la vitesse de la lumière. Le principe est le suivant : la lumière venant d'une source est réfléchiée par un miroir tournant vers un miroir fixe qui renvoie la lumière en sens inverse. Pendant le trajet aller et retour entre le miroir tournant et le miroir fixe, le miroir tournant a subi une rotation d'un petit angle  $\alpha$  : le faisceau est alors dévié d'un angle  $2\alpha$  (selon les lois de l'optique géométrique). Un système de visée permet de mesurer cette déviation et d'en déduire la vitesse de la lumière, connaissant la vitesse de rotation et la distance entre les deux miroirs. La valeur obtenue dans l'air est de 298 000 km par seconde avec une erreur évaluée (de façon optimiste !) à 500 km par seconde.

La précision sur la vitesse de la lumière a été progressivement améliorée au cours des temps, et depuis 1983, année de la 17<sup>e</sup> Conférence générale des poids et mesures, la vitesse dans le vide est exactement 299 792 458 m par seconde. Pourquoi « exactement » ? C'est parce qu'il s'agit d'une grandeur reconnue comme fondamentale, pour laquelle on a choisi par commodité la valeur entière la plus proche des valeurs les plus précises mesurées dans les années 1970.

En conséquence, le mètre représente la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le vide pendant une durée de  $1/299\,792\,458^{\circ}$  de seconde. Rappelons que le mètre était défini en 1960 comme étant équivalent à la longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde, dans le vide, de la transition entre les niveaux  $2p^{10}$  et  $5d^5$  de l'atome de krypton 86.<sup>10</sup>

**Fig. C1** Dispositif de Fizeau pour mesurer la vitesse de la lumière.



Fresnel meurt de la tuberculose en 1827 à l'âge de 39 ans. On lui doit diverses inventions pratiques. En particulier, vers la fin de sa vie, il invente une lentille à échelons pour équiper les phares, alors qu'il est secrétaire de la commission des phares. Ces lentilles qui portent son nom équipent de nos jours en version plastique les rétroprojecteurs, les vitres arrière des bus, etc. Fresnel est un perfectionniste qui s'est consacré exclusivement à l'optique, contrairement aux savants de son époque qui abordaient plusieurs domaines. D'une grande modestie, il écrit dans une lettre à Young : *« je travaille bien moins pour capter les suffrages du public que pour obtenir une approbation intérieure qui a toujours été la plus douce récompense de mes efforts »*.

Dans la lignée des travaux de Fresnel, plusieurs physiciens français se consacrent à l'optique. En particulier, Armand-Hippolyte-Louis **Fizeau** (1819-1896) mesure en 1849 la vitesse de la lumière dans l'air et obtient la valeur de 315 000 km par seconde (voir encadré C, page 30). Puis, avec Léon **Foucault** (1819-1868), il démontre expérimentalement que la vitesse de la lumière est plus grande dans l'air que dans l'eau, en faisant passer un faisceau à travers de longs tubes remplis d'eau. Ce résultat conforte, s'il en était besoin, la théorie ondulatoire.

Puis survient un événement majeur dans l'histoire de la lumière : la théorie de l'Écossais James Clerk **Maxwell** (1831-1879), publiée en 1865. Cette théorie fait figure de monument dans la physique, mais telle une cathédrale, elle fut érigée pierre après pierre. C'est en effet en se fondant sur les travaux d'Ampère et de Faraday sur l'électricité et le magnétisme que Maxwell élabore progressivement son grand œuvre. Il généralise les lois de l'électromagnétisme et prédit l'existence d'ondes électromagnétiques ayant la même vitesse que celle de la lumière, ce qui le conduit à proposer que les ondes lumineuses sont de nature électromagnétique. Concrètement, cela signifie que tous les points de l'espace situés sur le trajet de la lumière sont soumis simultanément à des oscillations d'un champ électrique et d'un champ magnétique à une fréquence très élevée, de l'ordre de  $10^{14}$  oscillations par seconde.

L'éclatante démonstration expérimentale de l'existence des ondes électromagnétiques sera apportée une vingtaine d'années plus tard par le physicien allemand Heinrich-Rudolf **Hertz** (1857-1894). Ce dernier observe sur les ondes produites par des oscillateurs électromagnétiques les phénomènes de réflexion, réfraction, diffraction, interférences et polarisation, avec les mêmes lois que pour la lumière en optique.

Les ondes électromagnétiques sont constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires, oscillant en phase perpendiculairement à la direction de propagation (fig. 9). Une onde électromagnétique peut se propager dans le vide. Considérée comme sinusoïdale pour des raisons mathématiques et physiques, elle est caractérisée par une fréquence et une longueur d'onde bien définies.

Ce que nous appelons habituellement lumière n'est que la toute petite partie des ondes électromagnétiques qui est visible par l'œil humain. Notre rétine contient en effet des récepteurs qui ne sont sensibles qu'aux longueurs d'onde comprises entre 0,4 et 0,7  $\mu\text{m}$  (micromètre; 1  $\mu\text{m}$  = 1 millionième de mètre) environ (voir chapitre 4). Le signal transmis par l'œil au cerveau via le nerf optique est interprété en terme de couleur, du violet au rouge sombre pour des longueurs d'onde allant de 0,4 et 0,7  $\mu\text{m}$ . Aux longueurs d'onde supérieures à 0,7 micromètre, correspondent successivement les rayons infrarouges,

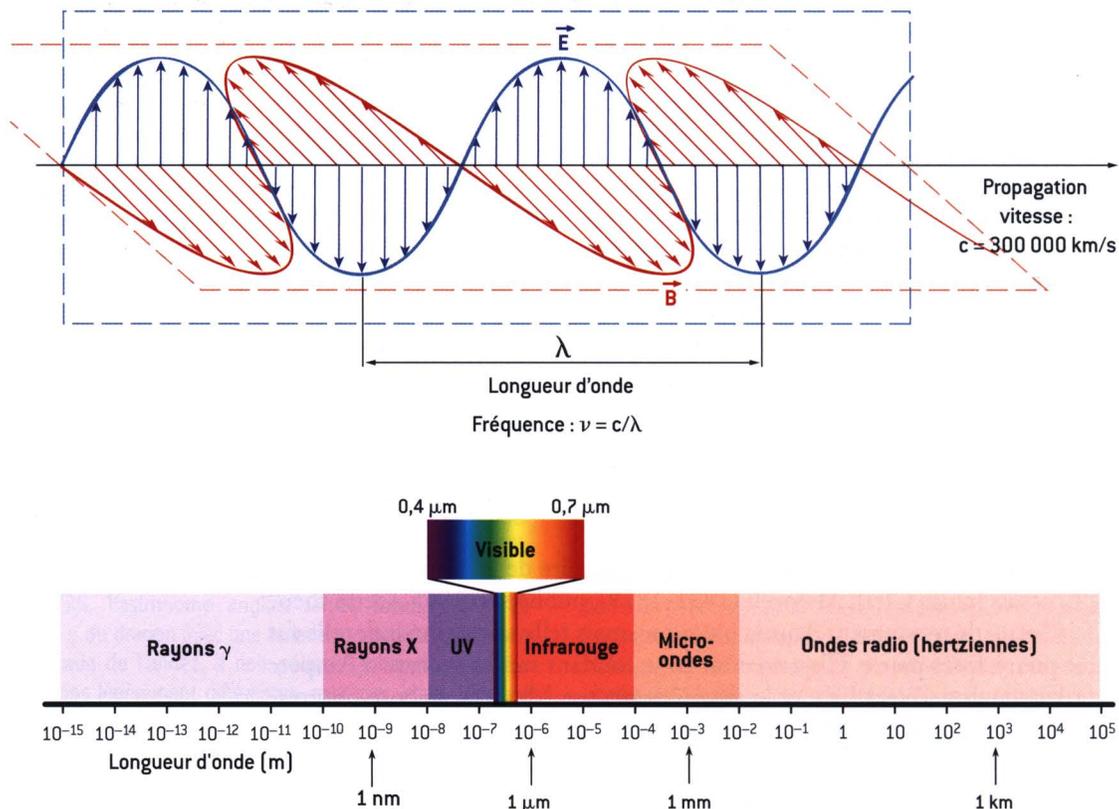


Fig. 9 Ondes électromagnétiques.

les micro-ondes (utilisées dans les fours et les téléphones portables) et les ondes hertziennes (découvertes par **Hertz** en 1887). Aux longueurs d'onde un peu plus courtes que  $0,4$  micromètre, il s'agit des rayons ultraviolets (étant invisibles à l'œil, ils sont parfois désignés par le terme absurde de *lumière noire*). Aux longueurs d'onde encore plus courtes, ce sont les rayons X découverts par **Röntgen** en 1895 (voir chapitre 8), et dont la nature ondulatoire sera définitivement confirmée en 1912; et encore en deçà, les rayons  $\gamma$  de la radioactivité découverte par Henri **Becquerel** en 1896.

## Corpuscules: le retour

La nature ondulatoire de la lumière est universellement admise à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle quand survient un nouvel événement majeur de la physique: la théorie des quanta. En 1900, Max **Planck** (1858-1947) cherche à interpréter les spectres (soit la variation de l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde) des corps incandescents (voir chapitre 3). Il montre que la

forme du spectre ne peut s'interpréter qu'avec l'hypothèse suivante : l'énergie lumineuse ne s'échange pas avec la matière d'une façon continue, mais seulement par *paquets* d'énergie appelés *quanta* dont l'énergie est  $E = h\nu$ , où  $\nu$  est la fréquence du rayonnement et  $h$  une constante universelle (appelée aujourd'hui constante de Planck :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

C'est par une adroite manœuvre mathématique que Planck établit sa formule. Invraisemblable à première vue, il reste dubitatif cependant. C'est en effet comme si un pendule pouvait osciller en décrivant des arcs de cercle de 1, 2, 3 cm, etc., par exemple, mais pas de 0,5 ; 1,3 ; 2,6 cm, etc. Personne à l'époque ne prend au sérieux cette théorie, sauf... Albert Einstein (1879-1955)! qui a l'audace en 1905 d'identifier les paquets d'énergie à des grains de lumière, auxquels N. G. Lewis donnera en 1926 le nom de *photons* (ce mot vient du grec φωτος, génitif de φως, la lumière). Il montre que l'effet photoélectrique, incompris jusqu'alors, peut s'expliquer de cette façon (encadré D ci-dessous).

Cette hypothèse quantique constitue une étape révolutionnaire dans l'histoire de la physique. Comment résoudre cette contradiction entre ondes et photons? Contradiction qui survient au moment même où la théorie de la relativité restreinte remet en cause les notions de temps et d'espace. On imagine la perplexité qui envahit alors l'esprit des physiciens après l'euphorie des découvertes au XIX<sup>e</sup> et leurs interprétations si satisfaisantes!

## La lumière : langage des atomes

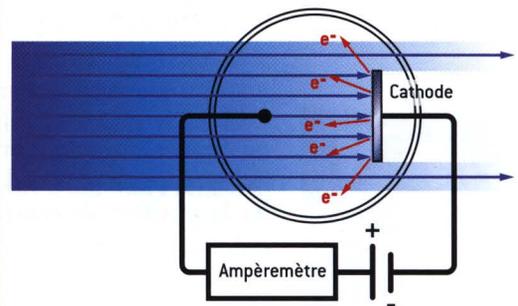
Au moment où naît la théorie des quanta, l'émission de lumière par les atomes reste incomprise. Wilhelm Bunsen (1811-1899) et Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), les fondateurs de l'analyse spectrale, avaient découvert dans les années 1860 que les spectres lumineux<sup>12</sup> des atomes, obtenus en introduisant des sels dans la flamme d'un brûleur (le fameux bec Bunsen!), n'avaient rien de continu mais étaient constitués de raies très fines correspondant à des longueurs d'onde bien définies (voir chapitre 3).

### Encadré D : Effet photoélectrique

Lorsqu'un métal est éclairé, des électrons peuvent être éjectés de sa surface (fig. D1). L'expérience montre que l'énergie cinétique maximale des électrons éjectés ne dépend pas de l'intensité de la lumière, mais seulement de sa fréquence. Pour interpréter ce résultat expérimental, Einstein fait appel à la théorie des quanta : les énergies de tous les grains d'une lumière monochromatique<sup>11</sup> de fréquence  $\nu$  sont identiques :  $E = h\nu$ . Un électron est expulsé si l'énergie apportée par un photon est supérieure à l'énergie  $W$  requise pour extraire un électron du métal (c'est le seuil photoélectrique). La conservation de l'énergie impose la relation :

$$h\nu = W + 1/2 m_e v^2$$

où  $v$  est la vitesse de l'électron et  $m_e$  sa masse au repos.  $W$  ne dépend que de la nature du métal. Cette relation montre que plus la fréquence de la lumière est élevée, plus l'énergie cinétique  $1/2 m_e v^2$  des électrons arrachés est grande.



**Fig. D1** Effet photoélectrique. Les électrons arrachés de la surface éclairée sont attirés par l'anode portée à un potentiel positif. Un ampèremètre permet de déceler le passage d'un courant électrique.

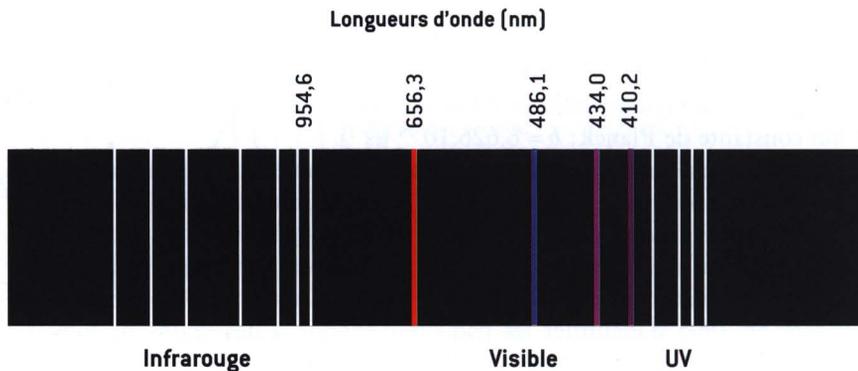


Fig. 10 Spectre de l'atome d'hydrogène (1 nm = 10<sup>-9</sup> m).

Comment relier les spectres à la structure atomique ? Les scientifiques se trouvent alors dans une situation analogue à celle des premiers égyptologues devant les hiéroglyphes. En rassemblant diverses informations, Champollion a déchiffré la clé du langage. De même, le « langage des atomes » a pu être découvert en commençant par le spectre de la lumière émise par l'atome d'hydrogène. Un tube contenant du dihydrogène gazeux pur sous faible pression, et muni de deux électrodes permettant d'appliquer une haute tension électrique (tube à décharge), émet une lumière rose. Ce rayonnement résulte de la combinaison des quatre raies visibles : une raie rouge, une raie bleu-verte et deux raies violettes. Bien d'autres raies dans l'ultraviolet, de plus en plus serrées, sont néanmoins détectables par impression sur une plaque photographique (fig. 10).

Comment expliquer l'existence d'un tel spectre de raies ? Existe-t-il une loi arithmétique simple régissant cette suite de nombres égaux aux longueurs d'onde des diverses raies ? La façon dont cette loi a été découverte n'est pas banale. En 1885, un professeur de physique de l'université de Bâle communique la liste des longueurs d'onde à Jacques Balmer, un instituteur de 60 ans qui enseigne les mathématiques dans une école primaire supérieure de la ville de Bâle : il lui demande de chercher une loi mathématique à laquelle obéit cette série de longueurs d'onde. Balmer obtient la formule empirique suivante :

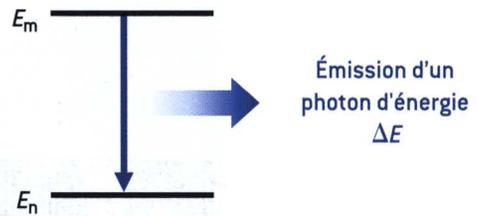
$$\lambda = 364,56 \frac{n^2}{n^2 - 2^2}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde exprimée en nanomètres et  $n$  est un nombre entier qui sera appelé plus tard « nombre quantique ». Cette formule permet de calculer la position de toutes les raies de la série, baptisée par la suite série de Balmer.

La mise en évidence du rôle joué par un nombre entier constitue un pas important dans la compréhension du « langage des atomes ». Cependant, la tâche est encore loin d'être terminée, un peu comme si, après avoir découvert les règles de l'orthographe, il restait à comprendre la signification des mots.

L'étape suivante est franchie, longtemps après, par Niels Bohr (1885-1962) en 1913 qui exploite la théorie des quanta pour concevoir un modèle de l'atome d'hydrogène. Ce modèle est fondé sur un raisonnement de mécanique

classique de type planétaire<sup>13</sup>. Le physicien danois y ajoute une condition de « quantification » qui vise à définir des orbites privilégiées de l'électron correspondant à des niveaux d'énergie distincts de l'atome. Chaque niveau est lié à un nombre quantique  $n$  entier variant de 1 à l'infini. Le passage d'un électron, gravitant dans une orbite donnée correspondant à un niveau d'énergie  $E_m$ , vers une orbite correspondant à un niveau d'énergie inférieur  $E_n$  s'accompagne de l'émission d'un photon, dont l'énergie est précisément égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux (fig. 11). Ce modèle rend parfaitement compte de la position des raies émises par l'atome d'hydrogène, mais il laisse un sentiment d'insatisfaction en raison de la juxtaposition d'un raisonnement classique et d'une condition de quantification bien arbitraire.



$$\Delta E = E_m - E_n = h\nu = hc/\lambda$$

**Fig. 11** Un atome passe d'un état d'énergie à un autre en émettant un photon.

## Naissance d'une nouvelle mécanique

En 1923, le physicien Français Louis de Broglie (1892-1987) propose d'étendre la dualité onde-corpuscule observée pour la lumière, à toute particule de matière, en particulier les électrons. Il avance une hypothèse de la plus haute importance : à toute particule en mouvement, on peut associer une onde dont la longueur d'onde est le rapport de la constante de Planck à la quantité de mouvement de la particule :

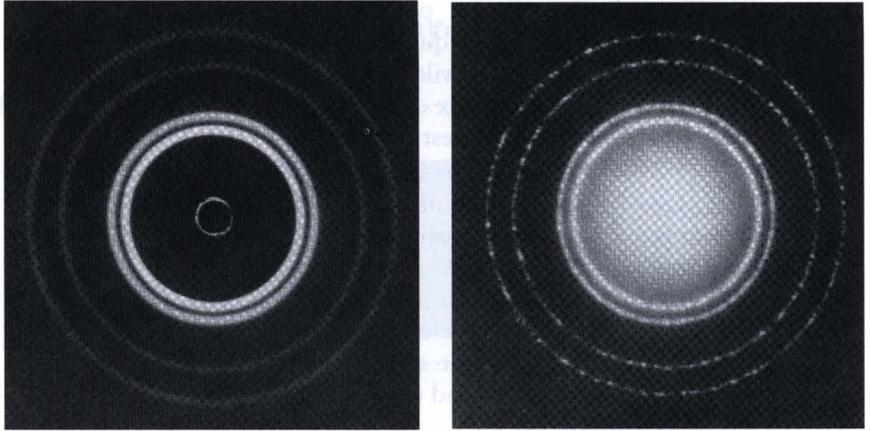
$$\lambda = h/p$$

Si l'hypothèse de Louis de Broglie est vraie, alors elle doit s'appliquer à des électrons de grande vitesse et l'on doit observer le phénomène de diffraction comme pour les ondes électromagnétiques. La confirmation est en effet magnifiquement apportée par l'expérience de Davisson et Germer en 1927 : elle montre qu'un faisceau d'électrons tombant sur des cristaux donne lieu à un phénomène de diffraction comparable à celui observé avec des rayons X (qui, rappelons-le, sont des ondes électromagnétiques) (fig. 12). L'onde associée aux électrons – dont la longueur d'onde est beaucoup plus petite que celle de la lumière visible – peut être mise à profit pour concevoir un microscope utilisant des électrons, afin d'observer des objets beaucoup plus petits : la *microscopie électronique* est née<sup>14</sup>.

L'hypothèse de Louis de Broglie est le point de départ d'une vaste réflexion à laquelle participent les physiciens les plus illustres (Einstein, Heisenberg, Schrödinger, Dirac, etc.) ; réflexion qui conduit à une nouvelle mécanique, la *mécanique quantique*, décrivant tous les phénomènes atomiques et nucléaires. Ses fondements dépassent le cadre de cet ouvrage. Il faut néanmoins souligner que c'est en appliquant la dualité onde-corpuscule à l'électron de l'atome d'hydrogène, et en utilisant l'équation de propagation des ondes, que Schrödinger aboutit à la célèbre équation qui porte désormais son nom. Les solutions de cette équation décrivent les niveaux d'énergie de l'atome ; à chacun d'eux sont



Louis de Broglie



**Fig. 12** Diffraction des rayons X (à gauche) et d'un faisceau d'électrons (à droite) par des cristaux de nickel.

associés trois nombres entiers, les *nombres quantiques*<sup>15</sup>, qui ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur, mais obéissent à des règles précises. C'est la lumière qui permet de valider ce modèle quantique de l'atome en confirmant en effet la position de toutes les raies du spectre de l'atome d'hydrogène, non seulement dans la série de Balmer, mais aussi dans les autres séries impliquant des niveaux d'énergie différents.

Une partie importante des secrets de l'atome est enfin percée avec d'innombrables conséquences dont, en particulier, la possibilité de prédire les zones de l'espace dans lesquelles un atome pourra former des liaisons chimiques avec d'autres atomes. Quelle satisfaction alors de comprendre la forme géométrique des molécules constitutives de la matière inanimée et vivante, et d'en interpréter ainsi les propriétés!

Mais revenons à la nature de la lumière.

Il s'agit d'une onde électromagnétique transportant des quanta d'énergie, les photons, dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence  $\nu$  de l'onde ( $E = h\nu$ ). En outre, les photons possèdent une quantité de mouvement également proportionnelle à la fréquence:  $p = h/\lambda = h\nu/c$  ( $c$  étant la vitesse de la lumière). L'existence d'une quantité de mouvement est à l'origine de la pression exercée par la lumière, appelée *pression de radiation*, prévue par Einstein dès 1916 et prouvée expérimentalement. La quantité de mouvement s'exprime habituellement par le produit de la masse par la vitesse dans le cas d'une particule matérielle; or la lumière est immatérielle et les photons ne possèdent pas de masse<sup>16</sup>! La lumière est donc vraiment de nature extraordinaire. Finalement, onde (électromagnétique), particule (photon) et dualité onde-particule sont les trois volets du triptyque de la lumière (figure 13).

Une question essentielle se pose maintenant: peut-on concilier ondes et photons dans une **même** théorie?

C'est en effet possible grâce à une approche quantique de l'électromagnétisme qui conduit à une théorie, *l'électrodynamique quantique*, dont Richard Feynman (1918-1988) est l'un des pères fondateurs. Cette théorie, développée de 1927 à 1949, permet de décrire les ondes électromagnétiques et leurs interactions avec la matière. Le photon apparaît comme une particule intervenant dans les échanges d'énergie entre onde électromagnétique et matière: c'est en quelque sorte un *agent médiateur d'interaction*. Une telle approche se

situé au-delà de la dualité onde-particule, si bien que l'on peut conclure que la lumière n'est finalement constituée ni d'ondes, ni de particules. Seule la physique quantique permet de la décrire de façon correcte en termes qu'il est difficile d'appréhender avec notre cerveau.

Mais la longue histoire de la lumière (dont les principales étapes sont résumées sur la figure 14) n'est pas terminée. Après avoir contribué à percer le secret des atomes, la lumière nous apporte des informations sur l'Univers : son âge, sa composition, la température des étoiles, la distance des galaxies, etc. N'oublions pas que la lumière a une vitesse finie : de ce fait, l'espace et le temps sont liés entre eux puisque la vitesse est la distance parcourue par unité de temps. La lumière nous offre ainsi la possibilité de remonter le temps : plus on regarde loin grâce à de puissants télescopes, plus on regarde tôt dans l'Univers.



**Fig. 13** Triptyque de la lumière.

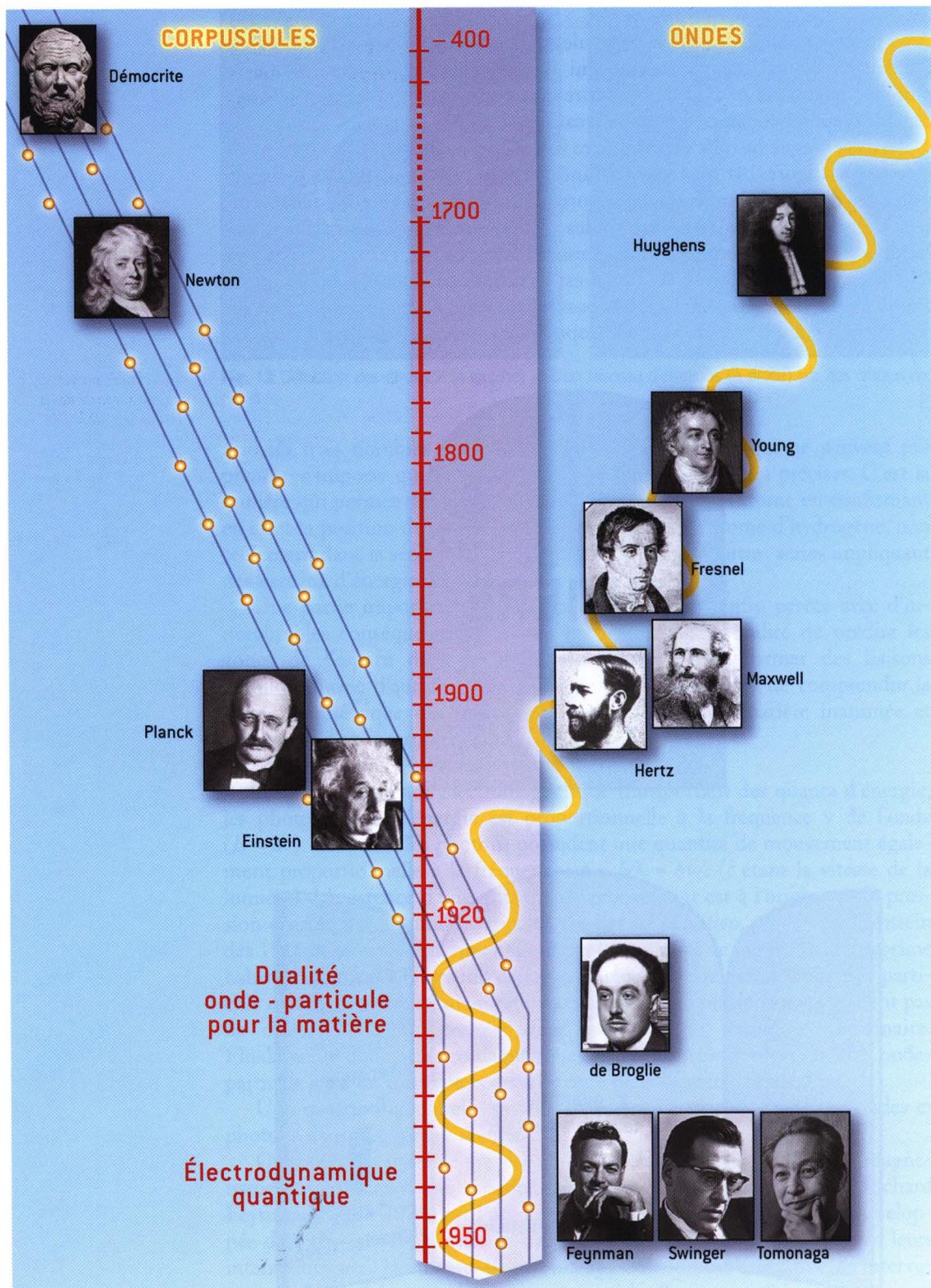


Fig. 14 Les grandes étapes de l'histoire de la lumière et ses principaux acteurs.

Jusqu'où peut-on remonter le temps grâce à la lumière ? Jusqu'à 380 000 ans après le Big Bang survenu il y a 13,7 milliards d'années environ, c'est-à-dire lorsque la « soupe cosmique » originelle est devenue transparente aux divers rayonnements. Il a été possible par exemple d'évaluer à 13 milliards d'années-lumière la distance qui nous sépare de la galaxie la plus éloignée !

Ainsi, la lumière illumine-t-elle notre conception du monde ; de l'infiniment petit, les atomes, à l'infiniment grand, l'Univers... dont elle est le messager.

*«... il est un courrier, inimaginablement rapide, qui frappe ou quitte à chaque instant chaque point matériel, tendant au travers du Monde un prodigieux réseau de messages individuels entrecroisés et permettant par là en tous les lieux une perception séparée de ces divers points, déterminant enfin par surcroît au sein de la Matière les réactions nécessaires à la Vie et à la Pensée.  
Ce Messenger subtil, cet Éveilleur, qui donne comme une âme à l'Univers, et découvre à nos yeux mortels un peu de la splendeur des Cieux et de la Terre, c'est la LUMIÈRE».*

Jean Perrin, 1940



# Émission de lumière par la matière

## De la chandelle au laser



La matière peut émettre de la lumière selon des mécanismes très différents. Il est essentiel de distinguer l'incandescence, lumière émise par les corps portés à haute température (lumière dite chaude), de la luminescence qui n'est pas d'origine thermique (lumière froide). L'émission par incandescence obéit à des lois qui ne dépendent pas de la nature du corps émetteur. La lampe à incandescence et la résistance chauffante d'un grille-pain en sont des exemples banals. En revanche, la luminescence qui résulte de la désexcitation d'atomes ou de molécules dépend de la nature de ces espèces : les feux d'artifice en sont l'éclatante démonstration. Les diverses formes de luminescence se distinguent en outre par le mode d'excitation des atomes ou des molécules.

*J'entends par le mot lumière  
le moyen dont la nature  
a coutume de se servir  
pour affecter l'œil  
de cette impression vive  
et presque toujours agréable  
qu'on appelle clarté, et pour  
nous faire apercevoir  
la grandeur, la figure,  
la couleur, la situation  
des objets qui sont hors  
de nous-mêmes  
à une distance convenable.  
Ce moyen, quel qu'il soit,  
est un être distingué  
du corps visible  
et de l'organe; il réside  
comme intermédiaire entre  
l'un et l'autre, et il occupe  
par lui-même et par  
son action l'intervalle  
qui les sépare.*

Abbé Nollet, 1783

**D**ans tous les cas, la lumière émise par un corps est caractérisée par son **spectre**, c'est-à-dire par la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Les premiers spectres furent obtenus en mettant à profit la dispersion de la lumière par un prisme grâce à un **spectroscope** dont Joseph **Fraunhofer** (1787-1826), opticien munichois, fut l'un des pionniers (fig. 1).

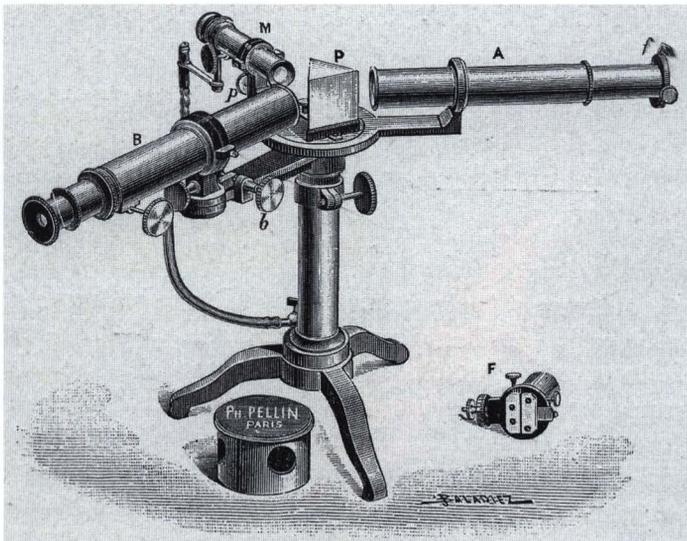
Les appareils modernes utilisent des monochromateurs mettant à profit, non plus la dispersion de la lumière par un prisme, mais la diffraction de la lumière par un réseau (voir chapitre 4).

## Émission de lumière par les corps incandescents

La figure 2 montre quelques exemples d'émission de lumière par des corps incandescents. À l'inverse du spectre de raies déjà rencontré, le spectre de la lumière émise est continu et dépend peu de la nature du corps. En revanche, il dépend fortement de la température<sup>1</sup>. Plus la température est élevée, plus les atomes vibrent rapidement, et plus l'énergie des photons émis est grande. Or, d'après la relation de Planck  $E = h\nu = hc/\lambda$  (voir chapitre 2), l'énergie des photons est inversement proportionnelle à la longueur d'onde: les photons d'une lumière bleue sont donc plus énergétiques que les photons d'une lumière rouge. Il est alors possible d'interpréter la couleur de la lumière émise par incandescence selon la température du corps chaud. Lorsque la température augmente, la lumière passe du rouge (700 °C) au jaune orangé (1500 °C).

Au-delà de 2 000 °C la lumière apparaît blanche: c'est le cas en particulier du filament d'une lampe à incandescence (environ 2300 °C) et du Soleil (dont la partie extérieure visible, la photosphère, a une température d'environ 5 500 °C). À des températures encore plus élevées, la lumière émise est blanche légèrement bleutée (exemples: arc électrique, étoiles chaudes). Ces variations de couleur selon la température s'expliquent par les contributions différentes des diverses longueurs d'onde dans la partie visible du spectre (voir fig. A1 de l'encadré A, page 44).

Lorsque la température augmente, on constate que le décalage vers les courtes longueurs d'onde est associé à une augmentation de l'intensité lumineuse. Comment peut-on expliquer ces observations?



**Fig. 1** Spectroscope utilisé à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (extrait de Turpain, *La lumière*, Delagrave, Paris, 1913). La lumière à analyser passe à travers une fente (F) et tombe sur un prisme (P). La lumière décomposée par le prisme est observée à travers une lunette (B). L'analyse des diverses régions du spectre est facilitée par la superposition de l'image d'un micromètre (M) convenablement éclairé.

C'est en introduisant le concept de *corps noir* que le rayonnement thermique a pu être décrit de façon quantitative (voir encadré A, page 44).

Les principales conclusions des pères de la théorie du corps noir sont les suivantes :

- la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité est inversement proportionnelle à la température du corps ;
- l'énergie totale rayonnée est proportionnelle à la puissance quatrième de la température.

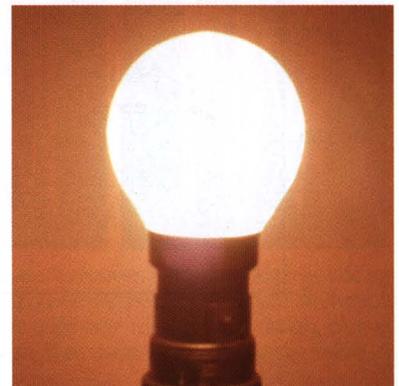
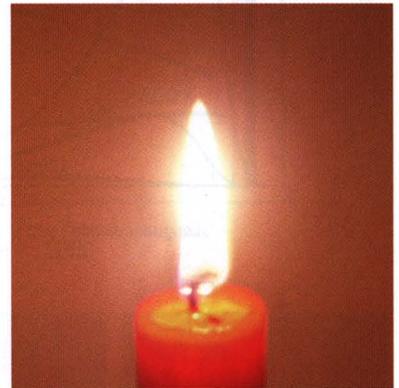
Dans le cas du Soleil (5 800 K), l'intensité passe par un maximum à une longueur d'onde voisine de 550 nm (fig. A1 de l'encadré A), c'est-à-dire dans le jaune-vert. Cela correspond précisément au maximum de sensibilité de l'œil (voir chapitre 6), en raison peut-être de l'adaptation de cet organe au cours de l'évolution. L'incandescence est largement mise à profit comme source de lumière (encadré B, page 45).

## Les spectres de raies des atomes. Luminescence atomique

Alors que le spectre lumineux d'un corps incandescent est continu, le spectre de la lumière émise par une flamme dans laquelle on introduit un sel est constitué de raies très fines. La couleur jaune de la flamme d'une cuisinière dans laquelle un peu de sel de cuisine est tombé est bien connue. L'analyse de la lumière avec un spectroscope révèle une double raie dans le jaune. Avec un sel de lithium, la flamme est rouge ; avec un sel de baryum, elle est verte. C'est à **Bunsen** et **Kirchhoff** que revient le mérite d'avoir compris que la position des raies est caractéristique d'un élément chimique donné (fig. 3).

Ainsi naquit l'**analyse spectrale**, superbe outil qui autorise la découverte de nouveaux éléments. Kirchhoff et Bunsen détectèrent en effet une nouvelle raie bleue dans les résidus d'une eau minérale et l'attribuèrent à un nouvel élément, le *césium* (mot qui signifie bleu en latin). Peu de temps après, Bunsen découvrit dans une substance minérale, la lépidolite, un autre métal alcalin baptisé *rubidium* (mot qui signifie rouge en latin) en raison de l'émission de raies rouges caractéristiques. Le thallium, l'indium, le gallium, etc. connurent le même sort.

La relation entre la nature chimique des corps et la couleur de la lumière qu'ils émettent est illustrée de façon spectaculaire par les feux d'artifice (encadré C, page 47).



**Fig. 2** Exemples d'émission de lumière par incandescence : lave en fusion, feu de bois, bougie, lampe à incandescence.

## Encadré A: Le rayonnement thermique

Le concept de corps noir vise à caractériser quantitativement le rayonnement thermique. Il s'agit d'un corps idéal capable d'absorber intégralement tous les rayonnements quelle que soit leur longueur d'onde. On peut le matérialiser, par exemple, en recouvrant de noir de carbone l'intérieur d'une enceinte en matériau réfractaire percée d'un petit trou. Tout rayon  $\gamma$  pénétrant n'a aucune chance d'en sortir. Une telle enceinte peut être chauffée jusqu'à l'incandescence: le rayonnement émis par le corps noir est alors caractérisé par quatre lois établies expérimentalement.

- **Loi de Lambert:** l'énergie rayonnée est la même dans toutes les directions et ne dépend que de la température à laquelle est porté le corps noir.
- **Loi de Kirchhoff:** l'énergie rayonnée est supérieure à celle rayonnée par tout autre corps porté à la même température.
- **Loi de Stefan-Boltzmann:** l'énergie totale rayonnée par

seconde varie en fonction de la température absolue  $T$  (en kelvin)<sup>2</sup> selon:

$$E_T = \sigma T^4 \text{ (en watts par m}^2\text{)}$$

où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann:

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

- **Loi de Wien:** l'intensité passe par un maximum à la longueur d'onde donnée par la relation

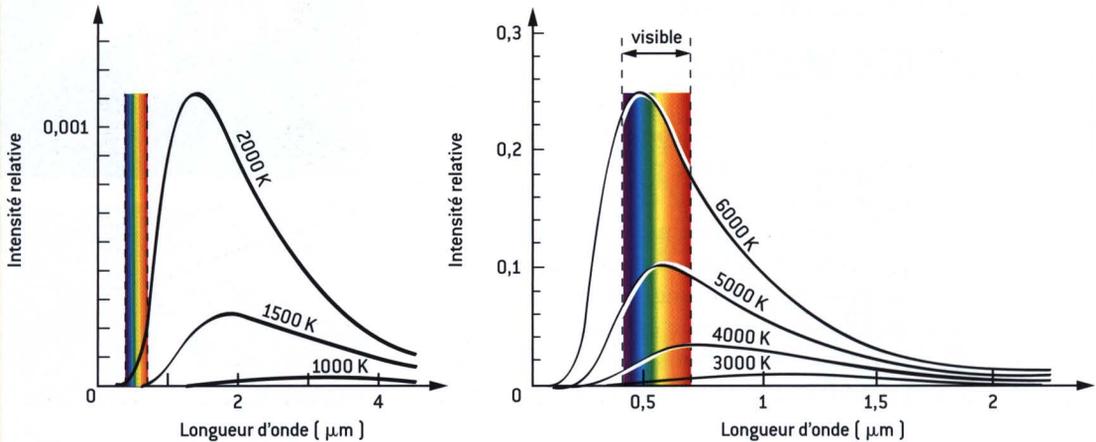
$$\lambda_{\text{max}} = 2,897 \cdot 10^6 / T \text{ (en nm)}$$

C'est pour expliquer ces lois que Max Planck fit l'hypothèse des quanta d'énergie  $E = h\nu$  (voir chapitre 2).

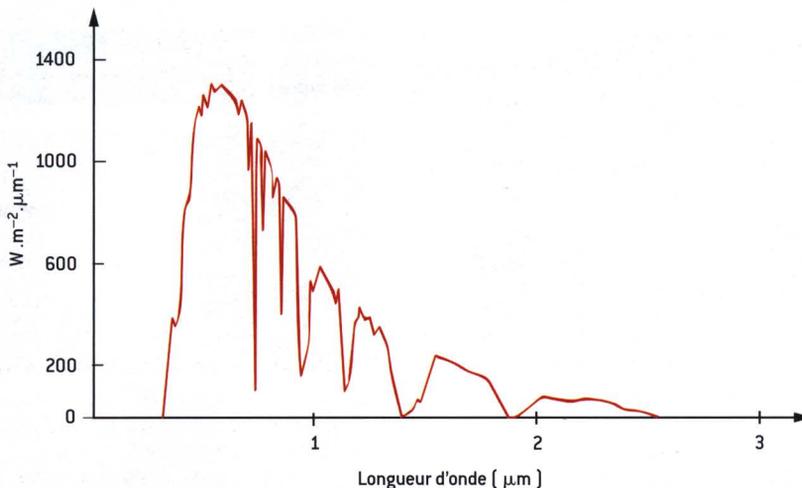
Les lois de Stefan et de Wien se déduisent de la formule de Planck.

La figure A1 montre les spectres théoriques d'émission du corps noir à diverses températures.

Hors atmosphère, la forme du spectre solaire est voisine de celle du corps noir à 5800 K. À proximité du sol, ce spectre est déformé par l'absorption des constituants de l'atmosphère (figure A2).



**Fig. A1** Spectres de la lumière émise par incandescence à diverses températures.



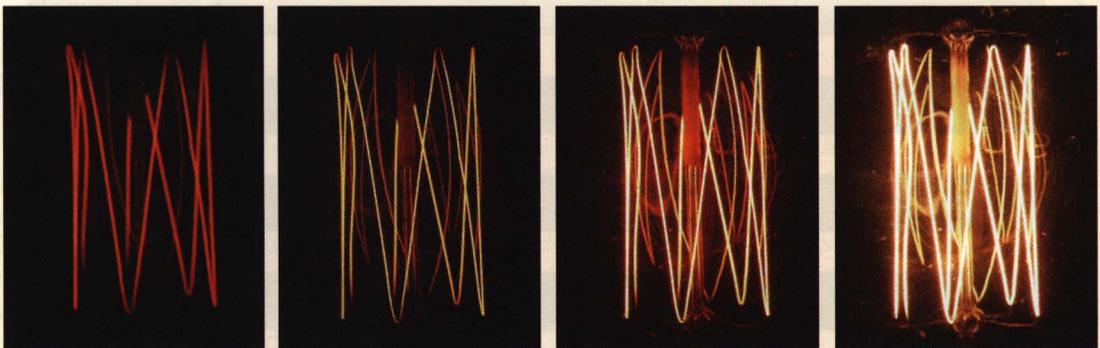
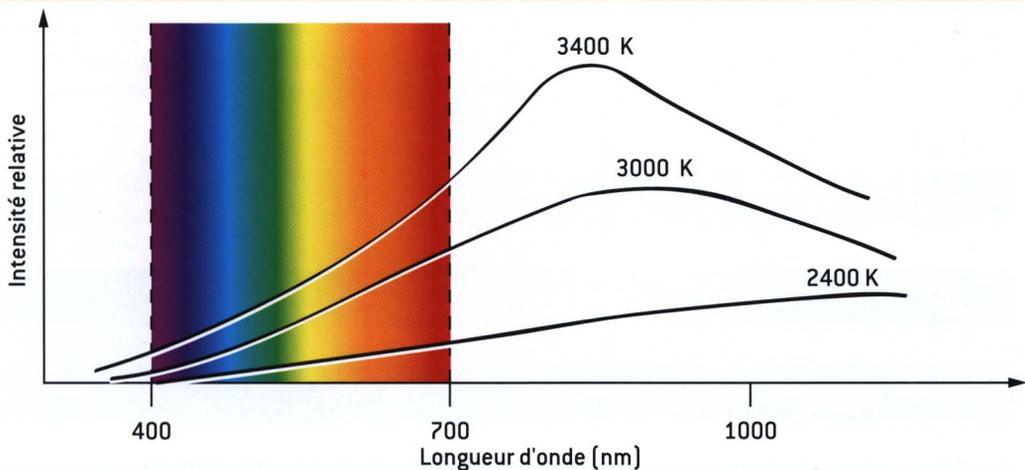
**Fig. A2** Spectre solaire au niveau du sol (densité de puissance spectrale du spectre standard AM1).

## Encadré B : Lampes à incandescence et lampes à halogène

C'est en 1879 qu'Edison inventa la lampe à incandescence constituée d'un filament de carbone (fil à coudre carbonisé) placé dans une ampoule privée d'air. Le passage d'un courant électrique provoque l'incandescence du filament résultant de l'échauffement par effet Joule<sup>3</sup>. La matière du filament évolua par la suite : papier, bambou carbonisé, cellulose carbonisée, platine, osmium, tantale, et c'est finalement le tungstène (dont le point de fusion est de 3650 K) qui fut retenu en 1910 après que W. D. Coolidge eut trouvé le moyen de le traiter pour l'étirer en fils fins. La figure B1 montre la répartition spectrale de la lumière émise par un filament de tungstène. Un problème technique important est de réduire la sublimation (passage de l'état solide à l'état gazeux) du tungstène, car le métal se dépose sur les parois de l'ampoule, la rendant opaque. L'addition d'un gaz inerte (azote, puis argon, et finalement krypton) réduit notablement cet effet, car les atomes de tungstène émis par le filament entrent en collision avec les atomes du gaz inerte situés à faible distance du filament. Ces chocs favorisent le renvoi vers le filament de sorte que seule

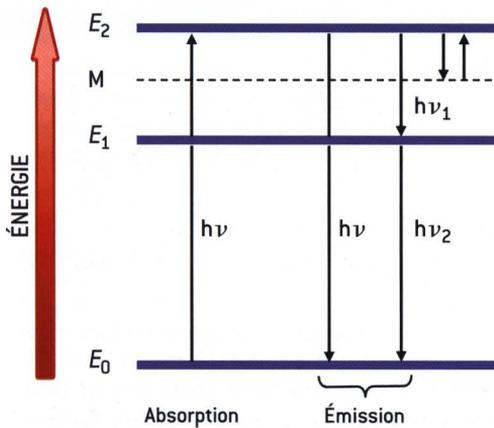
une faible proportion des atomes de tungstène atteint la paroi. La réduction de la sublimation permet d'élever davantage la température du filament, d'où un bien meilleur facteur d'efficacité bien que les pertes de chaleur par conduction soient augmentées du fait de la présence du gaz inerte.

Les lampes à incandescence ont été perfectionnées dans les années soixante par l'adjonction au gaz inerte d'halogènes, et plus particulièrement de vapeur d'iode. Les atomes de tungstène sublimés se combinent aux atomes d'iode pour donner de l'iodure de tungstène. Ce dernier est décomposé par la chaleur dégagée par le filament ; le métal s'y redépose et l'iode est libéré. Un nouveau cycle débute alors. En conséquence, le noircissement de l'ampoule est évité, le flux lumineux ne décroît pratiquement pas au cours du temps et la température de fonctionnement peut être supérieure à celle des lampes classiques. L'efficacité lumineuse est alors plus grande et la lumière plus blanche. Enfin, la durée de vie de ces lampes est supérieure à celles des lampes normales et leur puissance va de 5 W à 2 kW.



**Fig. B1** L'émission d'une lampe à filament de tungstène porté à différentes températures suit sensiblement la loi du corps noir (voir encadré A, page 44). On remarque qu'une partie importante de la lumière est émise dans l'infra-

rouge, ce qui explique le mauvais rendement lumineux de ce type de lampe ainsi que le dégagement important de chaleur. Plus la température augmente (de gauche à droite), plus le maximum du spectre d'émission se déplace vers le visible.

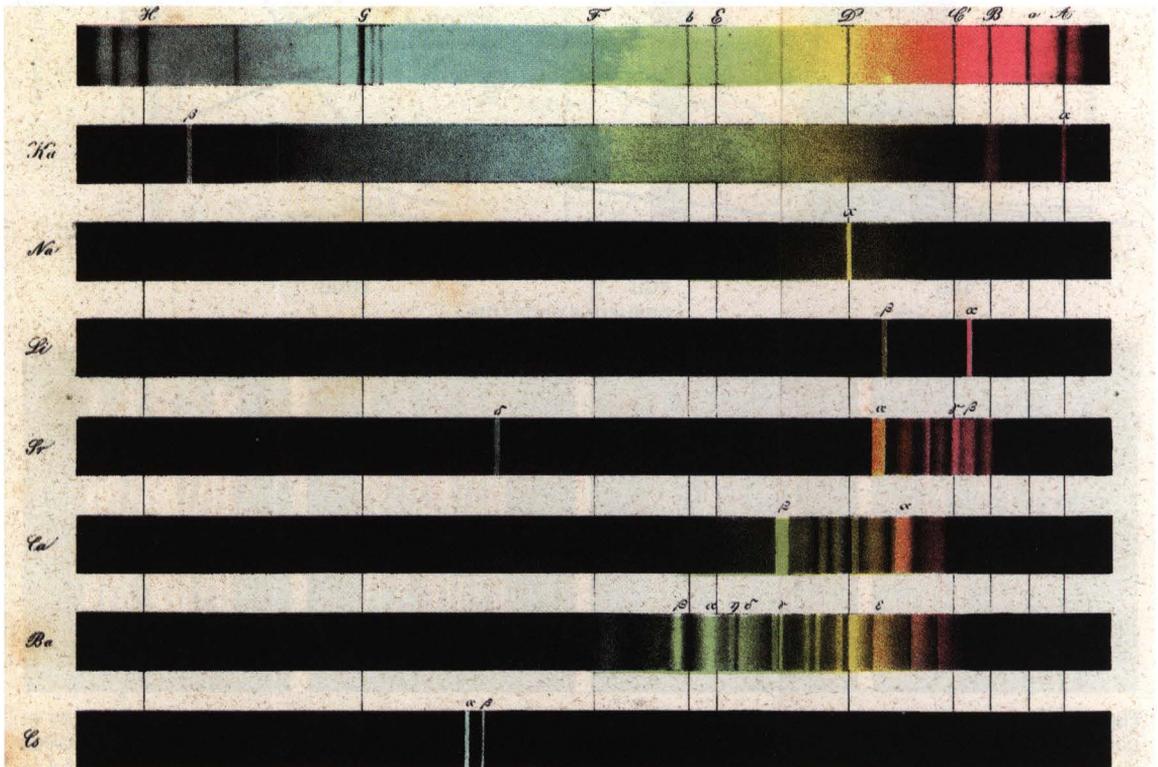


**Diagramme d'énergie d'un atome montrant les transitions d'absorption et d'émission.** Après absorption d'un photon, le retour d'un atome excité à son état initial peut se faire de trois manières : (1) émission d'un photon d'énergie égale à celle du photon absorbé (phénomène de résonance); (2) passage par des niveaux intermédiaires avec émission de plusieurs photons; (3) passage par un état métastable  $M$  à la suite d'une collision avec un autre atome (dans le cas de gaz raréfiés, ces collisions sont peu probables).

Il est possible d'obtenir des spectres de raies en soumettant un gaz à une décharge électrique. L'émission de lumière est appelée dans ce cas **électroluminescence** (voir chapitre 8). Outre les enseignes lumineuses (au néon par exemple), un certain nombre de lampes fonctionnent selon ce principe : il s'agit principalement des lampes à vapeur de sodium ou de mercure (voir chapitre 8).

Il fallut attendre le XX<sup>e</sup> siècle pour comprendre l'origine de ces raies d'émission : lorsqu'un atome subit une transition énergétique, avec perte d'énergie (passage d'un niveau  $E_m$  à un niveau  $E_n$ , avec  $E_n < E_m$ ), il y a émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre ces deux niveaux d'énergie (diagramme ci-contre). Il s'agit de **luminescence atomique**.

Inversement, lorsqu'un atome reçoit un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de cet atome, ce photon est absorbé, et l'atome est porté dans un niveau d'énergie supérieur. Cela se traduit par l'existence d'une raie d'absorption. Bunsen et Kirchhoff avaient observé par exemple que le spectre de la lumière émise par un corps incandescent, passant à travers une flamme contenant du sodium, comportait



**Fig. 3** Spectres de raies de divers atomes (extrait de G. Kirchhoff et R. Bunsen, *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> Série, t. LXII, 1861). De haut en bas : spectre solaire, potassium, sodium, lithium, strontium, calcium, baryum, césium.

### Encadré C : Les feux d'artifice

Le principe de base des feux d'artifice est fondé sur une réaction chimique de combustion (oxydo-réduction). Cette dernière produit une flamme (incandescence) dans laquelle des composés pourront émettre leur lumière caractéristique (luminescence) (figure C1), comme dans la flamme d'un brûleur.

Un mélange pyrotechnique contient donc un oxydant (nitrate, chlorate, perchlorate) et un réducteur (carbone, soufre, bore, magnésium, etc.) qui réagissent vivement entre eux, et divers composés métalliques :

- rouge : strontium sous forme de nitrate, chlorure, ou carbonate ;

- orangé : calcium sous forme de nitrate ;
  - jaune : sodium sous forme de nitrate, oxyde ou oxalate ;
  - vert : baryum sous forme de nitrate, chlorate ou chlorure ;
  - bleu : cuivre sous forme de chlorure ou sulfate.
  - violet : potassium sous forme de nitrate ou de chlorure.
- Des poudres métalliques sont également utilisées. Les poudres de magnésium, d'aluminium et de titane produisent une couleur blanche ou argentée. Des granules d'aluminium donnent des étincelles.

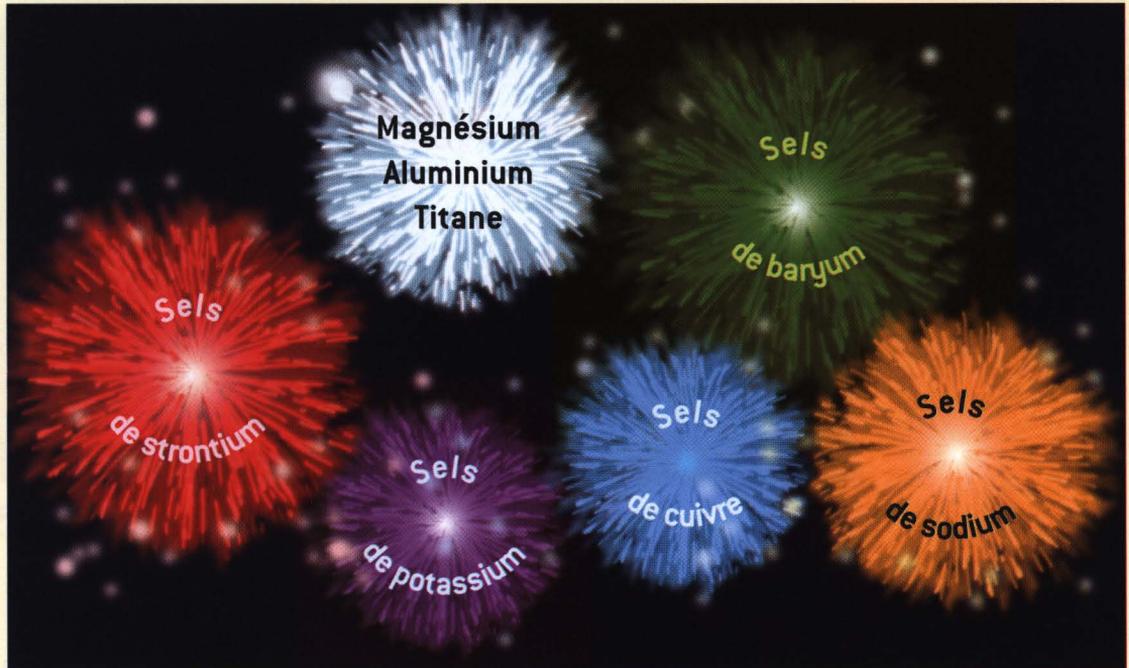
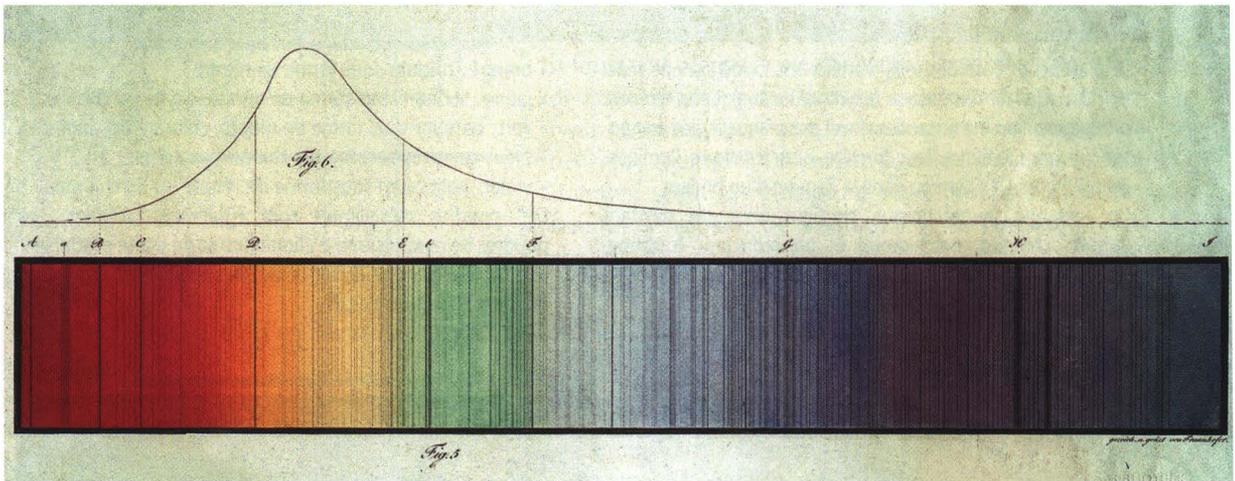


Fig. C1 Feux d'artifice.

des raies noires – c'est-à-dire des absences de lumière – dont les positions sont strictement identiques à celles des raies d'émission de la flamme seule.

Le spectre solaire offre un très bel exemple de raies d'absorption. Quand on le regarde en effet de près, on distingue une multitude de raies noires appelées raies de Fraunhofer, superposées au spectre continu (fig. 4). C'est Joseph Fraunhofer qui, en mesurant avec précision l'indice de réfraction du verre, avait découvert ces raies en 1811 (ou plutôt les avait redécouvertes, car Wollaston en avait déjà recensé une partie en 1802), et s'en servait comme repères de longueur d'onde.

Mais l'importance considérable de ces raies spectrales échappa à Fraunhofer, ainsi qu'à d'autres physiciens jusque vers 1860. C'est alors que Bunsen et Kirchhoff comprirent que ces raies correspondaient exactement à la position des raies d'émission observées en introduisant certains sels dans la flamme d'un brûleur (fig. 3).



**Fig. 4** Raies de Fraunhofer.

Comment interpréter ces raies ? La lumière blanche émise de l'intérieur du Soleil, et passant à travers la chromosphère (fine enveloppe gazeuse du Soleil) et la couche dite d'inversion, est partiellement absorbée par de nombreux éléments qui, outre l'hydrogène et l'hélium gazeux largement prédominants<sup>4</sup>, existent sur Terre. L'hélium (dont le nom vient du grec  $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$ , Soleil) fut découvert par Pierre Jules **Janssen** à l'Université de Paris en 1868 via l'observation de raies jusqu'alors inconnues dans le spectre de la couronne solaire, lors d'une éclipse. Vingt ans plus tard, William **Ramsay** détecta sur Terre de l'hélium en très faible quantité.

## La lumière qui nous vient de l'espace

La lumière, messagère de l'espace, est très riche en informations, en particulier sur la température et la composition des étoiles et des autres sources de lumière inaccessibles de l'Univers. En fait, les astrophysiciens ne se limitent pas à la lumière visible, mais considèrent toutes les ondes électromagnétiques, quelle que soit leur longueur d'onde (voir chapitre 2).

Commençons néanmoins par la lumière visible. Les diverses « couleurs » des étoiles (fig. 5) s'expliquent par leur température de surface conformément à la relation couleur-température des corps incandescents. Les étoiles de type O, les plus chaudes ( $T > 25\,000\text{ K}$ ), sont de couleur bleue. Les étoiles de type A, comme Sirius ou Véga ( $T \approx 7\,500$  à  $11\,000\text{ K}$ ), émettent de la lumière blanche. Les étoiles de type M, comme Bételgeuse ou Antarès, les moins chaudes ( $T \approx 2\,000$  à  $3\,000\text{ K}$ ), sont rouges.

Les spectres des étoiles apportent des informations non seulement sur leur température, mais aussi sur leur composition. Dans le spectre des étoiles de type O, on peut détecter des éléments ionisés, principalement l'hélium. Le spectre des étoiles de type A est dominé par les raies d'émission de l'hydrogène. Enfin, le spectre des étoiles de type M révèle l'existence de nombreux composés, y compris des radicaux hydroxyles (OH).



**Fig. 5** Nébuleuse d'Orion. La «couleur» des étoiles dépend de leur température de surface : les étoiles les plus chaudes apparaissent bleues, et les moins chaudes, rouges.

Les spectres des nébuleuses de l'espace (nuages de gaz) apportent également des informations précieuses. La température de ces nuages est légèrement supérieure à celle de l'espace interstellaire environnant, d'où une émission de faible intensité. Une couleur rouge vif est souvent observée : elle est typique de l'ion  $H_2^+$ . Dans la constellation d'Orion, la nébuleuse de la Tête de Cheval a longtemps intrigué les astronomes. Elle consiste en une tache noire ayant la forme d'une tête de cheval se détachant sur un fond rose-rouge (fig. 6). Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence de deux gaz de températures différentes, le plus froid étant situé plus près de la Terre. Ainsi, le gaz le plus froid absorbant la lumière émise par le gaz le plus chaud apparaît depuis la Terre comme une tache noire.

Pour s'affranchir de la perturbation par l'atmosphère terrestre, des télescopes ont été mis en orbite autour de la Terre ; le plus célèbre d'entre eux, Hubble, a fourni des images d'une beauté et d'une complexité époustouflantes.

Les spectres dans le visible et l'ultraviolet observés à l'aide de télescopes fournissent des renseignements certes utiles, mais limités quant à la composition chimique. Les autres régions spectrales (infrarouge, micro-ondes, radiofréquences) sont très riches en informations. En particulier, la spectroscopie



**Fig. 6** La Nébuleuse de la Tête de Cheval.

infrarouge permet l'identification de molécules via l'observation des vibrations moléculaires. Mais en raison de l'absorption par l'atmosphère terrestre, il est difficile d'obtenir le spectre infrarouge d'objets célestes. C'est pourquoi il est intéressant d'embarquer un spectromètre infrarouge à bord d'une sonde spatiale, comme la sonde Cassini-Huygens destinée à analyser le rayonnement infrarouge émis par la planète Saturne ainsi que par ses célèbres anneaux et ses satellites.

Il faut également mentionner un des grands succès de la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle : la mise au point de radiotélescopes explorant le domaine des radiofréquences. Dans ce domaine, il est possible d'observer les transitions de spin des noyaux dans les molécules.

Toutes ces techniques ont permis d'identifier plusieurs centaines de molécules dans l'espace interstellaire, en particulier des carbènes, des hydrocarbures aromatiques, des aldéhydes, des alcools, etc. Il existe donc toute une chimie de l'espace où la lumière joue un rôle important par les réactions photochimiques qu'elle provoque.

## La luminescence cristalline

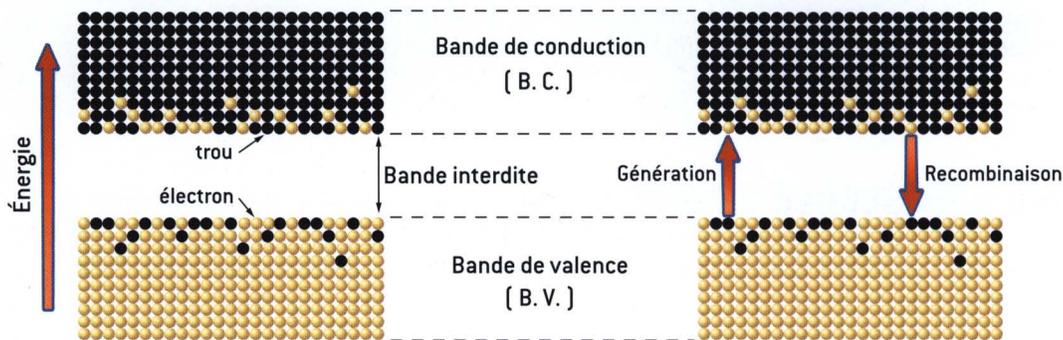
La luminescence des cristaux résulte le plus souvent de l'existence de **centres luminogènes** qui sont soit d'origine physique (défauts du réseau cristallin : lacunes par exemple), soit d'origine chimique (présence d'atomes étrangers – impuretés ou dopants – en très faible concentration). Contrairement aux spectres atomiques, les spectres de luminescence des cristaux sont constitués de bandes, car les niveaux d'énergie que les électrons peuvent occuper forment des suites quasi continues.

La luminescence des cristaux est souvent complexe. Le cas des semi-conducteurs (voir encadré D, page 52) mérite une attention spéciale. En particulier, les **semi-conducteurs dopés** (arséniure de gallium (AsGa) dopé à l'aluminium, par exemple) présentent un grand intérêt vis-à-vis de l'émission de lumière. La technique du dopage consiste à remplacer dans un semi-conducteur initialement ultrapur certains de ses atomes par d'autres atomes de façon contrôlée. Lorsque ces derniers possèdent sur leur couche externe un électron de plus que les atomes du matériau initial, il s'agit d'un dopage  $n$  ( $n$  comme négatif) : c'est cet électron en excédent qui va rendre le matériau légèrement conducteur. Le dopage  $p$  ( $p$  comme positif) consiste évidemment à remplacer un atome du matériau initial par un atome possédant un électron de moins. C'est ce manque d'électron (appelé « trou ») qui, en se comportant comme une particule fictive de charge positive, peut se déplacer sous l'influence d'un champ électrique et contribuer ainsi à la conduction.

Lorsqu'on applique une tension à une jonction  $p$ - $n$  (juxtaposition d'un semi-conducteur dopé  $n$  et d'un semi-conducteur dopé  $p$ ), des électrons sont injectés dans le semi-conducteur dopé  $p$  et des trous dans celui dopé  $n$ . On provoque ainsi un grand nombre de recombinaisons électron-trou accompagnées d'émission de photons. Lorsque le courant est faible, la lumière émise n'est pas monochromatique et elle est peu directionnelle : c'est ainsi que fonctionnent les **diodes électroluminescentes** (LED : *Light Emitting Diodes*) (chapitre 8) qui ont notamment remplacé les lampes miniatures à incandescence pour les affichages lumineux. Au-dessus d'un certain seuil de courant, la lumière émise devient plus intense, monochromatique et directionnelle : c'est le principe des **diodes laser** (voir la fin de ce chapitre) qui sont utilisées en particulier dans les lecteurs de disques compacts et les imprimantes laser.

Les **nanocristaux** de certains semi-conducteurs (c'est-à-dire les cristaux dont la taille n'est que de quelques nanomètres) présentent une propriété remarquable : la longueur d'onde de la lumière qu'ils émettent dépend de la taille du cristal (voir encadré D, page 52). Outre les applications aux composants électroniques et optiques – et peut-être pour les ordinateurs quantiques dans le futur – l'utilisation de ces nanocristaux comme traceurs fluorescents en biologie s'est considérablement développée (voir chapitre 6).

## Encadré D : Luminescence des cristaux et en particulier des semi-conducteurs



**Fig. D1** Schéma de bandes des cristaux : bande de valence (B. V.) et bande de conduction (B. C.).

Pour comprendre la luminescence cristalline, il faut préciser tout d'abord que, dans un cristal parfait, les bandes permises (c'est-à-dire pouvant être occupées par des électrons) sont séparées par des bandes interdites, comme le prévoit la mécanique quantique (fig. D1). La dernière bande pleine est appelée *bande de valence*, et la première bande vide *bande de conduction*.

Par absorption d'énergie (lumineuse, thermique ou autre), un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant dans la première un manque d'électron appelé «trou», c'est-à-dire une charge positive (égale et opposée à celle de l'électron).

L'existence de défauts ou d'atomes étrangers dans un cristal introduit des niveaux supplémentaires, en particulier dans la bande interdite. Un niveau excité, à partir duquel la luminescence est émise, peut alors être atteint de plusieurs façons :

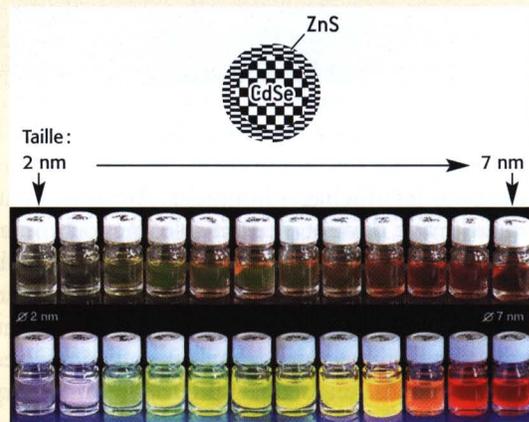
- excitation directe par absorption d'un photon ;
- absorption d'un photon produisant un *exciton* (paire constituée d'un électron et d'un trou liés électrostatiquement) qui migre dans le cristal jusqu'à un centre luminogène (défaut ou atome étranger) auquel il cède son énergie ;
- irradiation du cristal par un rayonnement radioactif ou bombardement avec des électrons conduisant à la création d'électrons et de trous.

Dans les semi-conducteurs, plusieurs cas doivent être distingués. Dans le silicium, la recombinaison radiative électron-trou – c'est-à-dire par émission de photons – est interdite. Le silicium n'a donc pas de propriétés émissives intéressantes<sup>5</sup>. En revanche, la recombinaison radiative électron-trou est possible dans l'arséniure de gallium (GaAs) qui émet dans le proche infrarouge, tandis que le phosphure de gallium (GaP) émet dans le visible.

Les cristaux de certains semi-conducteurs tels que le séléniure de cadmium (CdSe), l'arséniure d'indium (InAs), le phosphure d'indium (InP), le sulfure de cadmium (CdS), etc. dont la taille n'est que de quelques nanomètres (nanocristaux) ont des propriétés particulièrement intéressantes.

Après absorption d'un photon, ils peuvent émettre de la lumière à des longueurs d'onde qui dépendent de la nature du semi-conducteur et de la taille du cristal. Cette émission résulte du phénomène appelé *confinement quantique*, d'où le nom de *boîtes quantiques* (*quantum dots* en anglais).

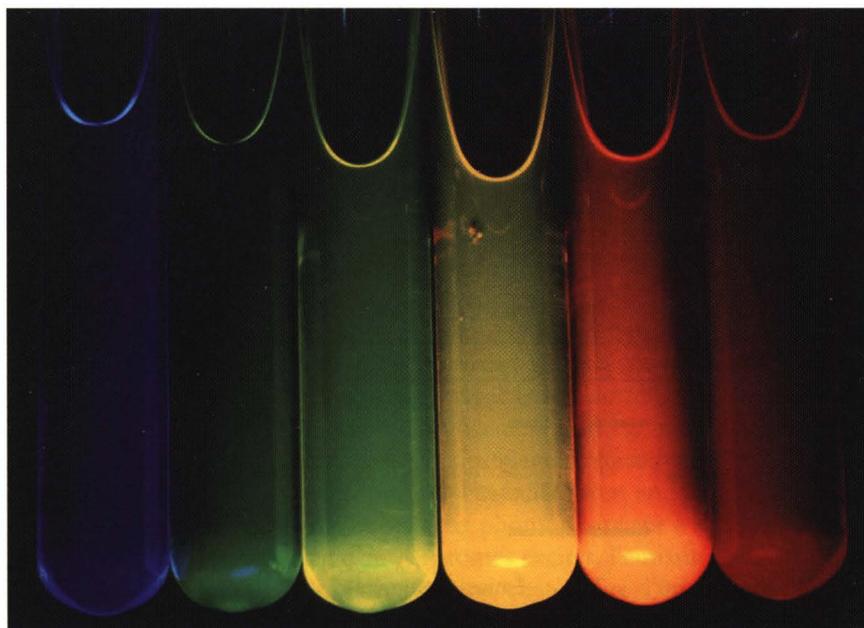
Plus la taille est petite, plus la longueur d'onde de la lumière émise est courte. Ainsi, avec des nanocristaux de séléniure de cadmium (CdSe), la couleur de la lumière émise va du violet au rouge lorsque le diamètre du cristal varie de 2 à 7 nm (voir fig. D2). Le rendement quantique de luminescence (c'est-à-dire le quotient du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés) n'est que de 10%. Pour l'augmenter, on enrobe le nanocristal d'une couche de sulfure de zinc (ZnS) pour lequel la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est plus grande que celle du séléniure de cadmium. Cette couche assure une protection des interactions avec le milieu, ce qui réduit la désexcitation non radiative. Le rendement quantique de luminescence parvient ainsi à dépasser 50%.



**Fig. D2** Nanocristaux semi-conducteurs de séléniure de cadmium de différentes tailles éclairés en haut en lumière blanche, et en bas par une lampe ultraviolette.

## La luminescence moléculaire

Les électrons d'une molécule, comme ceux des atomes, peuvent passer dans des niveaux d'énergie supérieure lorsque la molécule absorbe de l'énergie. Il s'agit de niveaux électroniques, mais, à la différence des atomes, chacun de ces niveaux électroniques possède des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels. Les phénomènes sont plus complexes qu'avec les atomes car l'énergie d'excitation peut être partiellement transformée en énergie de vibration et de rotation. Lorsqu'un électron est passé dans un niveau d'énergie supérieure, la molécule est dite excitée. Elle peut retourner à l'état fondamental sans émission de photons, comme c'est le cas pour la plupart des colorants. Toutefois certaines molécules ont la propriété d'émettre un photon lorsqu'elles se dés excitent : il s'agit de **luminescence moléculaire**. Lorsqu'elle est consécutive à l'absorption d'un photon, on parle de photoluminescence moléculaire. En particulier, la **fluorescence moléculaire** est la forme la plus importante de luminescence moléculaire en termes d'applications (voir chapitre 6). De nombreux colorants organiques sont en effet fluorescents (fig. 7). Le premier qui doit être cité est bien sûr la *fluorescéine*, synthétisée en 1871 par A. Von Baeyer, devenu célèbre pour ses travaux dans l'industrie chimique. La fluorescéine émet une fluorescence très intense dans le jaune-vert. Les *rhodamines* sont également bien connues : leur fluorescence est rose-rouge (*ροδον* en grec signifie rose). Les molécules fluorescentes sont très utilisées comme sondes de la matière vivante ou inanimée, car les caractéristiques de la lumière qu'elles émettent sont très sensibles au milieu dans lequel elles se trouvent. Elles servent aussi de marqueurs pour visualiser la présence d'espèces auxquelles elles sont attachées à la façon d'une lanterne. Diverses applications seront décrites dans le chapitre 6.



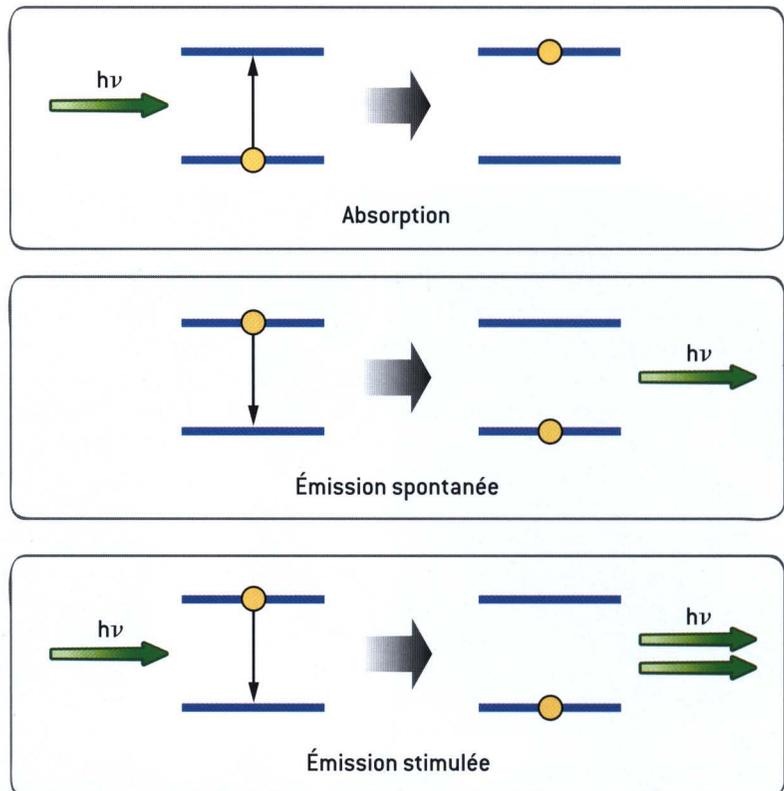
**Fig. 7** Fluorescence de divers colorants organiques en solution.

Au lieu de retourner directement dans l'état fondamental, certains composés organiques ou inorganiques (sulfure de zinc par exemple) passent dans un état intermédiaire à partir duquel il peut y avoir émission de photons : c'est la **phosphorescence** (voir chapitre 6). Le temps de séjour dans cet état intermédiaire est en général long, si bien que l'émission de lumière persiste longtemps après l'arrêt de la source d'excitation (parfois plusieurs heures).

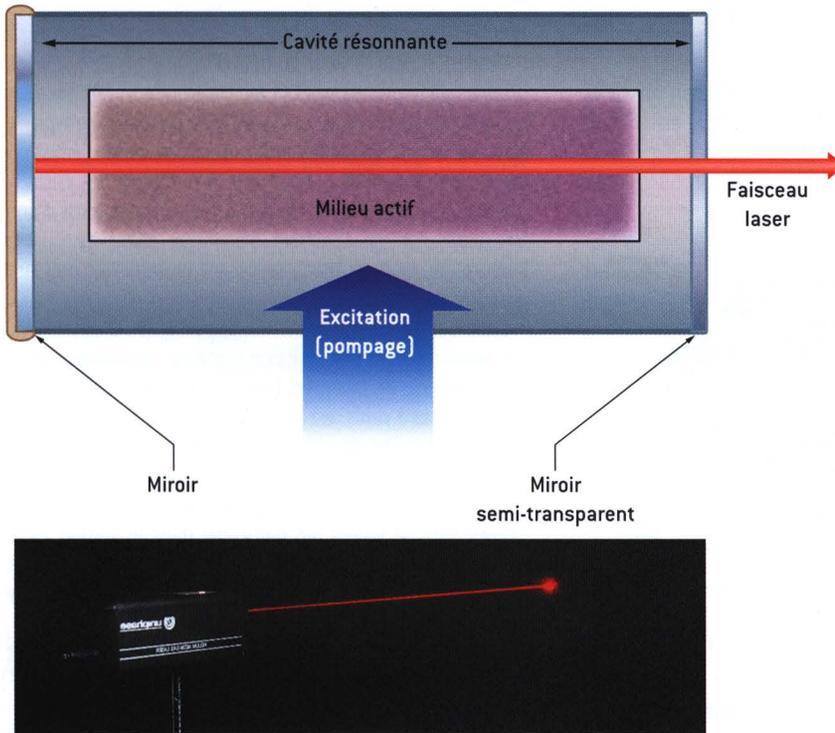
Lorsque des molécules sont portées à l'état excité lors d'une réaction chimique, l'émission de photons lors de la désexcitation est appelée **chimiluminescence**, ou bien **bioluminescence** lorsqu'il s'agit d'une réaction biochimique. La propriété qu'ont certains animaux (vers luisants, certaines méduses, etc.) d'émettre de la lumière est due à ce phénomène (voir chapitre 7).

## Émission spontanée et émission stimulée. L'effet laser

Inventé dans les années soixante, le laser fait partie de notre quotidien depuis longtemps : lecteurs de CD et DVD, imprimantes laser, mesures de distances, télécommunications optiques, guidage de missiles, découpe ultraprécise, en particulier des métaux, nettoyage des monuments historiques, outil des



**Fig. 8** Distinction entre émission spontanée et émission stimulée.



**Fig. 9** Principe du laser. Exemple de faisceau laser (laser hélium-néon).

ophtalmologistes et des dermatologues, pointeurs lumineux des conférenciers, etc. sans oublier les grands spectacles et les films de science-fiction (rayon de la mort, sabres lasers de la Guerre des Étoiles, etc.).

Mais comment une telle lumière à la fois puissante, très directive et d'une couleur aussi pure est-elle possible ?

Dans les processus d'émission de lumière décrits jusqu'ici, les atomes ou molécules excités retournent à leur état fondamental de façon *spontanée*, les photons étant émis de manière aléatoire et dans toutes les directions. Il existe un autre type d'émission dite *induite* ou *stimulée* qu'**Einstein** avait prédite en 1917 : un photon frappant un atome excité peut forcer ce dernier à revenir à l'état fondamental, en émettant un photon de caractéristiques parfaitement identiques à celles du photon incident. Il est important de préciser ce que l'on entend par « caractéristiques parfaitement identiques » : compte tenu de la nature même de la lumière, et conformément au triptyque décrit à la fin du chapitre précédent, l'identité de caractéristiques concerne le quantum d'énergie, la fréquence de l'onde électromagnétique et la quantité de mouvement. En particulier, l'identité de quantité de mouvement, qui est une grandeur vectorielle, implique que les deux photons se propagent exactement dans la même direction (fig. 8). Les ondes qui leur sont associées sont en accord de phase, et on dit alors qu'il y a *cohérence*. Si ces deux photons peuvent à leur tour déclencher le même processus avec d'autres atomes excités, l'émission stimulée s'accompagne d'une multiplication de photons, c'est-à-dire d'une *amplification* de lumière. C'est le principe du *laser* (acronyme de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) dont l'idée a été proposée en 1957 par des

## Encadré E : Divers types de laser

### Lasers à solide

Le premier laser, mis au point par T. H. Maiman en 1960, était un *laser à rubis*. Le pompage d'un barreau est effectué par un tube flash qui produit des éclairs intenses (fig. E1). Le faisceau laser émis est rouge (longueur d'onde : 694,3 nm).

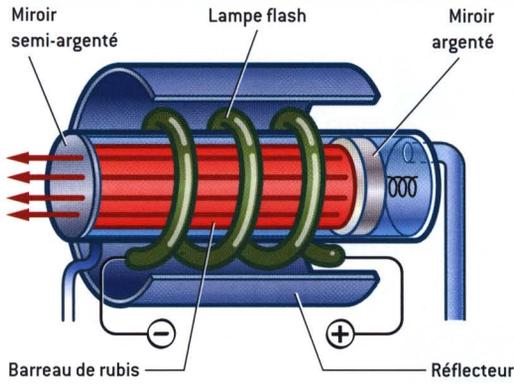


Fig. E1 Principe du laser à rubis.

Le *laser à néodyme* fonctionne selon le même principe. Le matériau actif est un barreau de verre dopé au néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ), et l'émission se situe dans le proche infrarouge ( $1,06 \mu\text{m}$ ). Ce type de laser permet de produire de fortes puissances.

Le *laser YAG* (acronyme de *Yttrium Aluminium Garnet*) utilise un cristal ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) dopé au néodyme. Il produit un rayonnement dans l'infrarouge avec une forte puissance (10 à 100 W).

Plus récent est le *laser vert à base de néodyme* ( $\text{Nd:YVO}_4$ ). Le pompage est effectué par des diodes. Un cristal de LBO ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ) placé dans la cavité permet de doubler la longueur d'onde d'émission laser du néodyme (doublage de fréquence) : l'émission continue se situe donc à 532 nm au lieu de  $1,06 \mu\text{m}$ .

Le *laser titane-saphir* comporte un barreau de saphir dopé au titane pompé par un laser vert (comme celui décrit

ci-dessus). Il peut délivrer un train d'impulsions de quelques dizaines de femtosecondes ( $1 \text{ femtoseconde} = 10^{-15} \text{ s}$ ) avec une fréquence de répétition de 80 MHz. En outre, ce type de laser est accordable, c'est-à-dire que le spectre d'émission laser s'étend de 680 à 1100 nm. En utilisant des cristaux doubleurs et tripleurs de fréquence, on dispose ainsi d'une très large gamme spectrale d'émission allant de l'UV à l'infrarouge. Le laser titane-saphir est un outil très puissant pour les spectroscopistes.

### Lasers à gaz

Ces lasers assurent une émission continue. Le premier d'entre eux, conçu par A. Javan en 1961, c'est-à-dire peu de temps après le laser à rubis, est le *laser à hélium-néon*. En plus de la raie d'émission dans le rouge bien connue (633 nm), il existe d'autres raies moins intenses (voir tableau E1).

Le *laser à argon ionisé* ( $\text{Ar}^+$ ) présente davantage de raies situées dans le visible (en particulier dans le vert) et dans l'UV. Les raies dans l'UV sont nettement moins intenses et n'apparaissent qu'avec des lasers dont la puissance est de plusieurs watts.

Le *laser hélium-cadmium* ( $\text{He-Cd}$ ) émet une raie dans l'UV et une autre dans le visible.

Laser	Longueurs d'onde (nm)
He-Ne	543,3; 594; 611,9; 632,8
$\text{Ar}^+$	351,1; 363,8; 457,9; 476,5; 488,0; 514,5
He-Cd	325; 442,5

Tableau E1. Longueurs d'onde d'émission de quelques lasers à gaz.

Le *laser à excimère* utilise des gaz rares (xénon par exemple) et souvent du fluor. Un atome excité peut s'associer à un atome non excité pour former un dimère excité ( $\text{XeF}$  par exemple) appelé excimère (contraction de *excité dimer*). L'intérêt de ces lasers est de délivrer des impulsions de grande puissance dans l'UV.

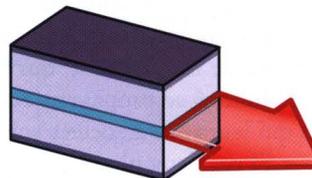
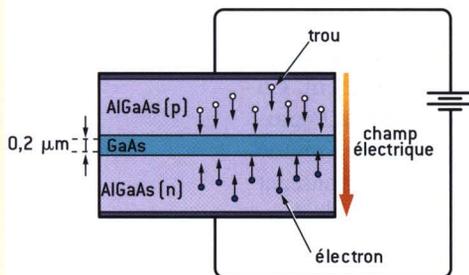


Fig. E2 Une diode laser est constituée de deux semi-conducteurs dopés *p* et *n* (à base par exemple d'arséniure de gallium dopé à l'aluminium) séparés par une couche « active » (arséniure de gallium). Au sein de cette couche, lorsqu'une tension est appliquée, la recombinaison d'électrons et de trous donne naissance à un effet laser au-delà d'un certain courant.

### Encadré E : Divers types de laser (suite)

#### • Lasers à colorants

Le milieu actif est une solution concentrée d'un colorant fluorescent qui appartient aux familles des coumarines, rhodamines, oxazines, cyanines, etc. Le pompage peut être assuré par un laser à argon. Ces lasers présentent l'avantage d'être accordables dans une grande partie du spectre de fluorescence du colorant, mais leur inconvénient est la photodégradation progressive du colorant qui doit donc être renouvelé périodiquement. C'est pourquoi on leur préfère de plus en plus des lasers titane-saphir.

#### • Lasers à semi-conducteurs ou diodes laser

L'effet laser peut être obtenu en appliquant une tension à une jonction  $p-n$  associant deux semi-conducteurs (voir ci-dessus la section sur la luminescence cristalline). Ils présentent l'avantage d'être très compacts et d'avoir une bonne efficacité (environ 50%). En revanche, ils sont peu puissants

Semi-conducteur	Longueur d'onde (nm)	Puissance (mW)	Application
CaAs	840	5	lecteur de CD
AlGaAs	760	50	imprimante laser
GalnAsP	1300	20	télécommunications

**Tableau E2** Exemples de diodes laser à l'œuvre dans diverses applications.

(1 à 10 mW) et le faisceau laser est faiblement directionnel (divergence de 5 à 30°). La figure E2 montre le principe d'une diode laser et le tableau E2 indique les semi-conducteurs utilisés dans les applications telles que lecteurs de CD, imprimantes laser et télécommunications optiques. Les diodes laser sont également exploitées dans les pointeurs.

physiciens américains (C. H. Townes et A. L. Schawlow) et soviétiques (A. M. Prokhorov et N. G. Basov).

Entre la prédiction par Einstein de l'émission stimulée et la mise en évidence de l'effet laser en 1960, pourquoi s'est-il écoulé plus de quarante ans? Il existe en effet un obstacle de taille à surmonter: l'émission stimulée est en compétition avec l'émission spontanée et l'absorption, et elle n'est pas observée dans les conditions habituelles. Dans quelles conditions doit-on se placer pour que l'émission stimulée soit prédominante?

Il faut garder à l'esprit que dans les processus d'absorption comme d'émission stimulée, l'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de l'atome. Ces deux processus sont également probables. Pour un ensemble d'atomes, la prédominance d'un processus par rapport à l'autre dépend de la proportion des atomes dans l'état fondamental et l'état excité: l'émission stimulée l'emportera sur l'absorption si le nombre d'atomes dans l'état excité est supérieur à celui dans l'état fondamental. Or, ce n'est pas le cas: à température ordinaire, la théorie montre que le nombre d'atomes à l'état excité est négligeable. Par conséquent, l'émission laser n'est possible qu'à condition de renforcer la population de l'état excité au détriment de celle de l'état fondamental: c'est ce que l'on appelle une **inversion de population**. Pour la réaliser, on utilise un courant électrique ou une source de lumière puissante (lampe flash ou autre laser). Dans le cas d'une source de lumière, le processus est appelé **pompage optique**; il a été proposé pour la première fois par le physicien français Alfred Kastler (prix Nobel de physique en 1966).

L'amplification est considérablement augmentée en faisant passer le faisceau de lumière plusieurs fois dans le milieu, à l'aide de deux miroirs formant la **cavité résonnante** du laser. Cependant, l'amplification a une limite qui est atteinte lorsque s'établit un équilibre entre d'une part l'émission laser, et d'autre part les pertes dues à l'absorption résiduelle du milieu et la nécessaire transmission partielle d'un des miroirs – pour que le faisceau laser puisse émerger de la cavité laser vers l'extérieur (fig. 9).

Plus le trajet parcouru entre les deux miroirs est grand, plus le faisceau laser est parallèle et directif. En outre, le faisceau est très monochromatique car la longueur d'onde correspond en principe strictement à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie impliqués. En réalité, ces niveaux fluctuent légèrement, et une raie laser possède donc une certaine largeur spectrale, mais qui est beaucoup plus étroite que celle de toutes les autres sources monochromatiques connues. Il en résulte que, lorsqu'un faisceau laser est séparé en deux faisceaux, ces derniers, après avoir parcouru des chemins optiques différents sur de grandes longueurs, peuvent interférer en produisant des franges d'ordre élevé. Cette cohérence à la fois spatiale et temporelle donne lieu à des applications, en particulier l'holographie<sup>6</sup>.

Il existe une grande variété de lasers qui se distinguent par la nature du milieu actif – un solide, un gaz, ou un liquide – et le mode de pompage (voir encadré E). En outre, les lasers sont soit continus (faisceau d'intensité constante), soit pulsés. La puissance émise par les lasers continus va du milliwatt à plusieurs dizaines de kilowatts. Pour les lasers impulsions, l'énergie émise se situe entre une fraction de millijoule et des kilojoules.

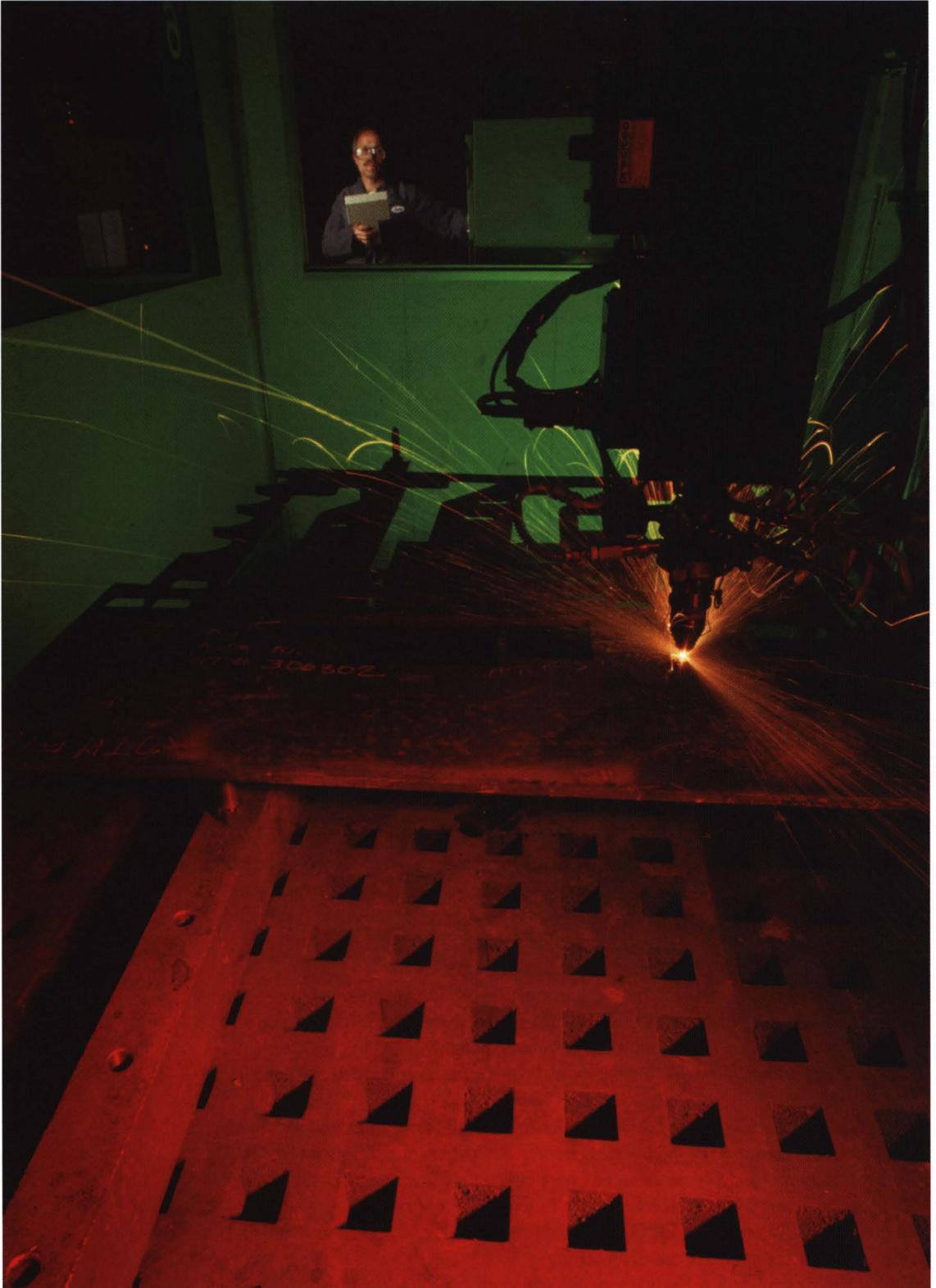
Les applications des lasers sont extrêmement variées, et il n'est pas question d'en dresser ici la liste exhaustive. Voici les plus importantes.

- **Alignement et télémétrie.** L'une des premières applications a concerné l'alignement sur de grandes distances pour la réalisation de travaux (voies ferrées par exemple). Puis la télémétrie laser a vu le jour : pour mesurer la distance à un objet réfléchissant, on envoie une impulsion brève que l'objet réfléchit, et le temps mis par la lumière pour faire l'aller-retour permet de calculer la distance. C'est, par exemple, selon ce principe que la distance séparant un hélicoptère du sol est mesurée. Dans le futur, les automobiles seront équipées d'un télémètre laser permettant de mesurer la distance au véhicule qui les précède afin de maintenir cette distance constante.

La technique fonctionne également à l'échelle astronomique, la distance de la Terre à la Lune a pu être déterminée de façon très précise (au centimètre près) grâce à un miroir déposé sur la Lune lors de missions spatiales. On a pu ainsi montrer que notre satellite s'éloigne de nous à raison de 3,8 cm par an!

- **Téledétection.** La détection à distance de la pollution atmosphérique est possible grâce à des lasers. La méthode appelée LIDAR (*LIght Detection And Ranging*) est l'équivalent optique du RADAR (*RAdiowave Detection And Ranging*). Des impulsions laser sont émises dans diverses directions. Une partie de la lumière est absorbée par les molécules et les particules en suspension. Une autre partie est diffusée dans toutes les directions, et une fraction est rétrodiffusée vers la source à proximité de laquelle est disposé un détecteur : il permet d'analyser la lumière rétrodiffusée et d'en déduire la nature des molécules polluantes (oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>), ozone (O<sub>3</sub>), etc.) et leur éloignement. La longueur d'onde du laser doit cependant être adaptée aux molécules à détecter.

- **Télécommunications.** Dans ce domaine, le laser a apporté une véritable révolution. Les câbles optiques constitués de fibres optiques, dans lesquels des faisceaux lasers sont guidés, ont progressivement remplacé les câbles électriques souterrains ou sous les océans. Grâce à un codage numérique approprié, les capacités de transmission sont extraordinairement élevées. La longueur d'onde utilisée est de 1,3 μm (infrarouge) car c'est dans le domaine 1-2 μm que l'atténuation est la plus faible.



**Fig. 10** Découpage de pièces métalliques par laser.

## Encadré F : Refroidissement par laser

Nous avons vu au chapitre précédent que la lumière possède une quantité de mouvement. En conséquence, la pression de radiation exercée par un faisceau laser sur un jet d'atomes (issus d'un four par exemple) arrivant en sens inverse est telle que les atomes sont ralentis. Voyons comment. La longueur d'onde du faisceau laser est choisie de sorte qu'un atome peut absorber un photon et ainsi passer dans un état excité, puis se désexciter en émettant un photon. Dans le faisceau laser, l'atome est soumis à un grand nombre de cycles absorption-émission. À chaque absorption, il subit un recul (comme le fait toute cible recevant un projectile). Il en est de même à chaque émission d'un photon (de la même façon qu'un fusil recule quand une balle est tirée), mais comme il n'y a pas de direction privilégiée de l'émission d'un photon, la moyenne de ces reculs est nulle. C'est donc le processus d'absorption qui est responsable du ralentissement.

La température étant directement liée à l'agitation désordonnée des atomes, une réduction de cette agitation conduit à un refroidissement. Dans la pratique, on utilise deux faisceaux laser opposés, mais il n'est pas possible d'entrer dans le détail ici. Les travaux remarquables de Claude **Cohen-Tannoudji** (prix Nobel de physique en 1997) et de son équipe ont permis de descendre jusqu'à une température de l'ordre de quelques milliardièmes de degré ( $10^{-9}$  K) au-

dessus du zéro absolu (0 K, soit  $-273,15$  °C). À des températures aussi basses, les vitesses des atomes deviennent de l'ordre du cm/s, voire du mm/s, alors qu'à température ordinaire elles sont de l'ordre du km/s. Ces atomes sont donc presque immobiles. Il est possible de les « piéger » dans un espace restreint en mettant à profit des gradients d'intensité lumineuse ou de champ magnétique.

Les atomes froids offrent de nouvelles perspectives liées à leur faible vitesse, car plus la vitesse est faible, plus long est le temps d'observation, et plus grande est la précision d'une mesure physique relative à ces atomes. Une des conséquences est l'amélioration de la précision des horloges atomiques à partir desquelles l'unité de temps, la seconde, est définie. Or, la précision temporelle est essentielle dans le système de positionnement par satellite (GPS: *Global Positioning System*), la synchronisation des réseaux de télécommunication à haut débit, etc. Les atomes froids offrent également aux physiciens de nouveaux champs d'investigation: les ondes de matière (ondes associées aux atomes d'après la relation de Louis de Broglie) avec lesquelles des interférences atomiques ont pu être observées, les faisceaux cohérents d'atomes issus de « lasers à atomes » qui verront sans doute prochainement le jour, etc. Les applications dans le futur ne manqueront pas, une fois de plus, de nous étonner.

• **Médecine.** Les lasers sont utilisés à diverses fins :

- destruction localisée des cellules par effet thermique (tumeurs bénignes, angiomes (tâches de vin)...);
- traitement des cancers par photothérapie dynamique: on injecte au patient des molécules (inoffensives pour le patient) qui, excitées par le laser, se transforment en agent destructeur des tumeurs cancéreuses. La finesse du faisceau laser permet de détruire sélectivement ces tumeurs avec une précision telle que les tissus sains environnants sont épargnés;
- chirurgie oculaire (cataracte, décollement de la rétine...);
- chirurgie plastique: « gommage » des imperfections de la peau.

• **Reprographie.** Les imprimantes laser offrent une haute définition grâce à la focalisation du faisceau sur une aire réduite. En balayant une surface, il est possible de reconstituer une image point par point avec une définition de 10 points par  $\text{mm}^2$ .

• **Découpage et usinage.** La puissance et la finesse du faisceau laser sont mises à profit pour: découper de façon très précise des pièces métalliques (fig. 10); façonner des pierres précieuses, en particulier le diamant; fabriquer des composants électroniques; découper des patrons de vêtements.

• **Lecteurs de CD et de DVD.** Des diodes laser (fig. E2) à base d'arséniure de gallium sont utilisées dans ces dispositifs.

• **Lasers de puissance.** La France a décidé de se doter d'un laser ultrapuissant, le laser Mégajoule, en vue de produire la fusion nucléaire. Ce laser permettra

également de simuler une explosion nucléaire et de recréer les conditions extrêmes qui existent au cœur des étoiles.

Ces quelques exemples montrent que le laser, né de la recherche fondamentale, a suscité de nombreuses applications pratiques que leurs inventeurs étaient loin de soupçonner. Le laser demeure un outil très précieux pour de nouvelles recherches fondamentales qui, à leur tour, trouveront de nouveaux débouchés. Le refroidissement par laser, avec comme application les horloges à atomes froids, en est une superbe illustration (voir encadré F).

Revenons pour conclure à l'incandescence et la luminescence qui sont les deux processus primordiaux d'émission de lumière par la matière. Si l'incandescence n'est guère liée à la nature du matériau émetteur, il n'en est pas même de la luminescence qui dépend étroitement de la nature des atomes ou des molécules impliquées dans l'émission, ainsi que de leur environnement immédiat. Les conséquences sont considérables non seulement en termes de diversité des phénomènes lumineux observés, aussi bien naturels que provoqués par l'être humain, mais aussi en termes de potentialités d'applications. Les exemples présentés dans la suite de cet ouvrage en fourniront l'illustration.

*Dans tous les états de la vie & de la société, on a si souvent occasion d'admirer le jeu merveilleux de la lumière, l'importance et la réalité des secours que nous procurent les instruments d'optique, pour étendre notre vue, et pour suppléer à ses défauts, que le plus stupide ne peut s'empêcher de témoigner le regret qu'il a de ne pouvoir connaître les raisons de tant d'effets, si variés, si frappants, d'une utilité si palpable.*

**Abbé de la Caille, 1766**



VIRGINI PARI TVRAE

# Lumière et couleurs

## Du prisme de Newton aux colorants synthétiques

---

Nous vivons dans un monde qui nous apparaît coloré. Impliquée dans l'art, la mode, les cosmétiques, la publicité, la couleur est un fait de société. Couleur et beauté sont indissociables, non seulement dans la nature, mais aussi dans notre vie quotidienne. De plus, la couleur est une notion complexe par les teintes, les nuances, les apparences qu'elle peut prendre : *« De toutes les qualités, la couleur est celle dont il est le plus difficile de parler »*, disait Aristote. Il est en effet très difficile de la définir, car elle n'existe pas en tant que telle ; c'est une sensation physiologique, c'est-à-dire une « construction » de notre cerveau. La couleur *« pense par elle-même »* remarquait Baudelaire. Il n'est donc pas étonnant que les écrits sur la couleur envisagée sous tous ses aspects soient innombrables : scientifiques bien sûr, mais aussi philosophiques, sociologiques, artistiques, et épistémologiques. Seuls quelques aperçus seront évoqués dans ce chapitre.

... comme on a donné  
le nom de douleur au  
sentiment qu'une épingle  
excite en nous quand  
on vous pique, de même  
on a donné le nom  
de lumière au sentiment  
que nous avons quand  
nous regardons le soleil  
ou la flamme, et celui  
de couleur au sentiment  
qu'excitent en nous  
les divers objets  
qu'on nomme colorés.

Jacques Rohault, 1672

## Qu'est-ce que la couleur ?

Vaste question ! Aristote considérait le noir et le blanc comme des couleurs extrêmes qui, mélangées en proportions convenables, conduisent à toutes les autres couleurs. En fait, la couleur est indissociable de la lumière, ce qui fut compris très tôt. « *Si la lumière meurt, les couleurs meurent également, et lorsque la lumière revient, les couleurs se rétablissent en même temps que la force des lumières* », écrivait déjà Leon Battista Alberti en 1435. Ainsi, un classement des couleurs selon la clarté a prévalu jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle, et il faudra attendre les travaux de Newton (voir chapitre 2) pour que les couleurs soient distinguées à partir de considérations physiques. Grâce à la décomposition de la lumière en « rayons » colorés à l'aide d'un prisme, Newton classe les couleurs selon leur « réfrangibilité » (c'est-à-dire l'angle de réfraction à la sortie du prisme).

Puis au XIX<sup>e</sup> siècle, il est démontré que la lumière est une onde électromagnétique (voir chapitre 2) caractérisée par sa longueur d'onde, ce qui permet d'établir une relation entre longueur d'onde de la lumière et couleur (tableau 1). Cependant, la couleur est perçue par notre cerveau qui, de façon subjective, nous en procure la sensation à partir de la lumière reçue par la rétine de l'œil et convertie en un signal transmis via le nerf optique. Les longueurs d'onde auxquelles notre œil est sensible vont de 400 nm à 700 nm. De là à dire que les radiations de longueurs d'onde voisines de 450 nm sont bleues, celles voisines de 700 nm sont rouges, il n'y a qu'un pas que l'on franchit trop souvent. C'est en effet absurde car une onde électromagnétique n'a pas d'aspect, et donc pas de couleur !

Combien de couleurs notre œil peut-il voir dans le spectre de la lumière blanche, obtenu par exemple par dispersion à l'aide d'un prisme ? C'est sans doute sous l'influence de Newton qui avait fait l'analogie avec les sept notes de musique, que le nombre de couleurs souvent recensées est de sept : violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge. Ce sont les couleurs de l'arc-en-ciel que Newton avait analysées, bien qu'en réalité il soit bien difficile d'en voir sept (voir chapitre suivant) ! Ce nombre de sept est arbitraire, car pourquoi introduire un nom spécial, l'indigo, pour la couleur bleue violacé, et ne pas faire de même pour le bleu-vert, par exemple ? Il n'existe de toute façon pas de valeur précise de longueur d'onde séparant ces couleurs, et un tableau de correspondance couleur-longueur d'onde ne peut être qu'indicatif (tableau 1).

À 580 nm, nous disons que la couleur est jaune, mais il est rare que notre œil reçoive une lumière monochromatique (c'est-à-dire à une seule longueur d'onde). Lorsque la lumière qui pénètre dans notre œil est constituée de plusieurs longueurs d'onde – elle est dite *complexe*, nous ne sommes pas capables de les distinguer : les informations parvenant au cerveau pour chacune d'elles se superposent. L'œil fonctionne en quelque sorte comme un intégrateur et nous « voyons » une couleur composite. Comme le concevaient

$\lambda$ (nm)	400	450	500	570	590	610	750
Couleur	violet	bleu	vert	jaune	orangé	rouge	
$\nu$ ( $10^{14}$ Hz)	7,5	6,7	6,0	5,3	5,1	4,9	4,1

Tableau 1 Correspondance entre couleur, longueur d'onde  $\lambda$  et fréquence  $\nu$ .

déjà les Égyptiens, l'œil est la palette qui mélange les couleurs. Par exemple, s'il reçoit simultanément des lumières monochromatiques verte et rouge, le cerveau nous fournit l'information d'une couleur jaune (ce point est important à garder à l'esprit pour comprendre la synthèse des couleurs que nous détaillerons par la suite). L'impression de jaune peut être également donnée par une lumière blanche privée partiellement des longueurs d'onde situées dans le violet et le bleu. En conséquence, **à une longueur d'onde il est possible d'associer une couleur, mais l'inverse n'est pas vrai.**

Comment classer les couleurs? Dans son célèbre traité sur la couleur, le poète allemand **Goethe** (1749-1832) avait classé les couleurs en trois catégories: *couleurs physiologiques*, *couleurs physiques*, *couleurs chimiques*. Laissons de côté pour le moment les premières qui sont liées au fonctionnement de l'œil et du cerveau, et examinons de plus près les deux dernières. Il est question de couleurs physiques lorsqu'un phénomène physique (i.e. réfraction, diffusion, diffraction, interférences, etc.) est à l'origine de la couleur sans que l'objet éclairé n'intervienne par sa nature chimique. Lorsque la nature chimique de l'objet ou de la substance joue un rôle, on parle de couleurs chimiques. Les colorants pour la teinture et les pigments pour la peinture en sont des exemples bien connus. Par exemple, un colorant que nous percevons rouge (éclairé en lumière blanche) doit sa couleur au fait que le composé chimique dont il est constitué absorbe toutes les longueurs d'onde de la lumière blanche, excepté celles situées dans le rouge qu'il renvoie. Cependant, une telle séparation entre couleurs physiques et couleurs chimiques n'est pas satisfaisante. En effet, la nature chimique intervient rarement seule dans l'aspect coloré que l'on perçoit. Très souvent des phénomènes physiques ou physicochimiques sont simultanément impliqués. Prenons un exemple simple: le sulfate de cuivre est bleu, mais broyé très finement il devient blanc, car le phénomène de diffusion de la lumière par les grains très fins l'emporte. C'est le cas également de certains marbres qui paraissent blancs bien que constitués à l'échelle microscopique de cristaux transparents agrégés.

De même, les couleurs qualifiées ci-dessus de couleurs physiques ne sont pas totalement indépendantes de la nature chimique de la matière. Par exemple, la répartition spatiale des couleurs par réfraction est liée à l'indice de réfraction, lequel dépend de la nature chimique du matériau.

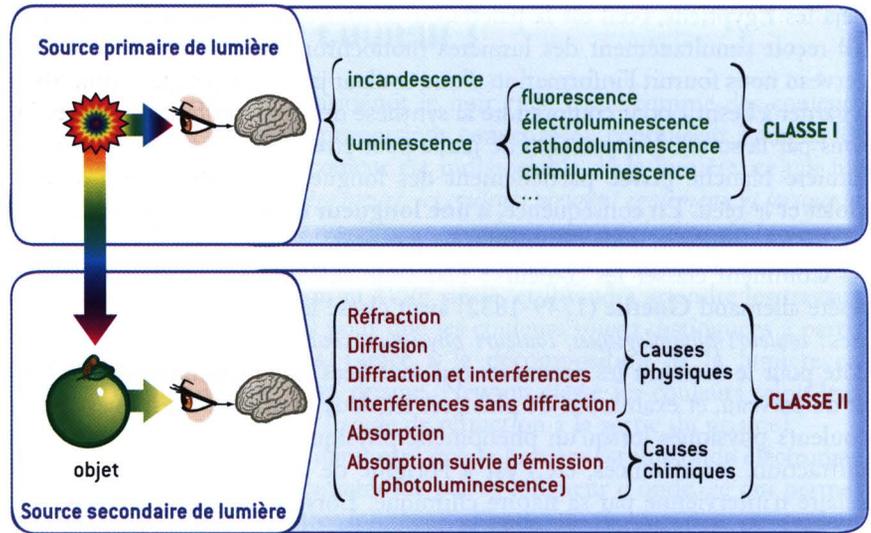
Il est donc préférable de raisonner en termes d'origines des couleurs sachant que souvent plusieurs causes peuvent intervenir simultanément. La lumière qui pénètre dans notre œil provient (fig. 1):

- soit d'une *source primaire*, c'est-à-dire produisant elle-même de la lumière par incandescence ou luminescence;
- soit d'une *source secondaire*, c'est-à-dire d'une substance ou d'un objet éclairé par une source primaire.

Dans les deux cas, la couleur perçue dépend de la composition spectrale de la lumière reçue par l'œil et de sa sensibilité. Dans le second cas, il intervient en outre la façon dont la substance ou l'objet modifie le spectre de la lumière qu'il reçoit: réfraction, diffusion, diffraction et interférences, interférences sans diffraction, absorption, absorption suivie d'émission (photoluminescence).

Deux classes de couleurs sont donc à considérer selon leur origine:

- *classe I*: couleurs de sources primaires de lumière (incandescence ou luminescence);
- *classe II*: couleurs de sources secondaires de lumière (substances ou objets éclairés).



**Fig. 1** Classement des couleurs selon qu'elles ont pour origine l'émission de lumière par une source primaire, ou par une source secondaire.

	ORIGINE DE L'ÉMISSION DE LUMIÈRE	PHÉNOMÈNE RESPONSABLE DE LA COULEUR	EXEMPLES
<b>CLASSE I</b>	<b>source primaire de lumière</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>incandescence</b></li> <li>• <b>luminescence</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>photoluminescence</li> <li>électroluminescence</li> <li>cathodoluminescence</li> <li>chimiluminescence</li> <li>bioluminescence</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– flamme de bougie, filament d'ampoule, résistance électrique, métal en fusion, Soleil, étoiles</li> <li>– lampes et tubes fluorescents</li> <li>– lampes à vapeur de sodium, diodes électroluminescentes</li> <li>– écrans cathodiques (téléviseurs)</li> <li>– bâtons lumineux</li> <li>– lucioles, certaines méduses et certains poissons</li> </ul>
<b>CLASSE II</b>	<b>source secondaire de lumière</b> (substances ou objets éclairés)	<p><b>CAUSES PHYSIQUES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>réfraction</b></li> <li>• <b>diffusion</b></li> <li>• <b>diffraction et interférences</b></li> <li>• <b>interférences sans diffraction</b></li> </ul> <p><b>CAUSES CHIMIQUES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>absorption</b></li> <li>• <b>absorption suivie d'émission</b> (photoluminescence)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– dispersion par un prisme, arc-en-ciel, halos</li> <li>– bleu du ciel, reflets bleutés de la neige ou de la glace, yeux bleus, fumée de cigarette, certaines plumes d'oiseaux (partiellement)</li> <li>– réseaux de diffraction, iridescence des ailes de certains papillons</li> <li>– bulles de savon, nacre, film d'huile sur l'eau</li> <li>– pigments, colorants</li> <li>– couleurs des minéraux, des plantes et des animaux (partiellement)</li> <li>– objets fluorescents et phosphorescents, azurants optiques, certaines montres lumineuses</li> </ul>

**Tableau 2** Phénomènes responsables de la couleur classés selon l'origine de la lumière.

Le tableau 2 précise les diverses origines des couleurs observées et donne des exemples.

Les couleurs par incandescence ont été décrites dans le chapitre précédent. Nous avons vu que la couleur dépend essentiellement de la température. On parle d'ailleurs de température de couleur.

Quant aux couleurs par luminescence, elles dépendent des processus d'émission qui seront détaillés dans les chapitres suivants.

Nous allons en revanche examiner de plus près les couleurs de la classe II, c'est-à-dire observées quand une substance ou un objet est éclairé.

## Origines de la couleur des substances ou objets éclairés

### Couleurs par réfraction

Le phénomène de réfraction de la lumière a été décrit au chapitre 2 (voir encadré A de ce chapitre). Prenons un verre par exemple : son indice de réfraction relatif par rapport à l'air,  $n$ , représente le rapport des vitesses de la lumière dans l'air et dans le verre. L'angle d'incidence  $i$  et l'angle de réfraction  $r$  (voir fig. A2 de l'encadré A du chapitre 2) sont liés par la relation

$$\sin i = n \sin r$$

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde : il augmente quand la longueur d'onde diminue, c'est-à-dire quand on passe du rouge au violet. L'indice de réfraction dépend également de la composition chimique du verre. Les verres utilisés en optique sont souvent des crowns ou des flints (verres au plomb). Leur indice de réfraction varie de 1,58 à 1,89.

En conséquence, d'après la relation ci-dessus, les rayons violets sont plus déviés que les rayons rouges, ce qui explique la dispersion de la lumière par un prisme (fig. 2) étudiée par Newton (voir chapitre 2).

C'est la réfraction de la lumière du Soleil par les gouttes d'eau de pluie, associée à la réflexion totale interne en leur sein, qui est à l'origine de la formation de l'arc-en-ciel (voir chapitre 5).

### Couleurs par diffusion

L'anglais John **Tyndall** (1820-1893) montra pour la première fois que la diffusion de la lumière par des particules plus petites que la longueur d'onde – en suspension dans l'air ou dans un liquide – est d'autant plus efficace que la longueur d'onde est petite. Puis le mathématicien et physicien anglais John William Strutt (1842-1919), plus connu sous le nom de Lord **Rayleigh**, fut le premier à comprendre que de simples molécules (comme le dioxygène et le diazote de l'air, par exemple) peuvent diffuser la lumière, et l'intensité de celle-ci varie comme l'inverse de la puissance quatrième

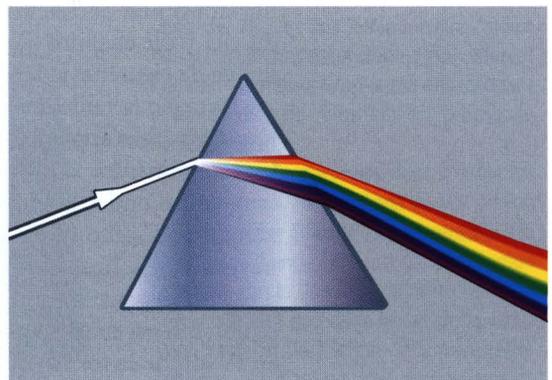
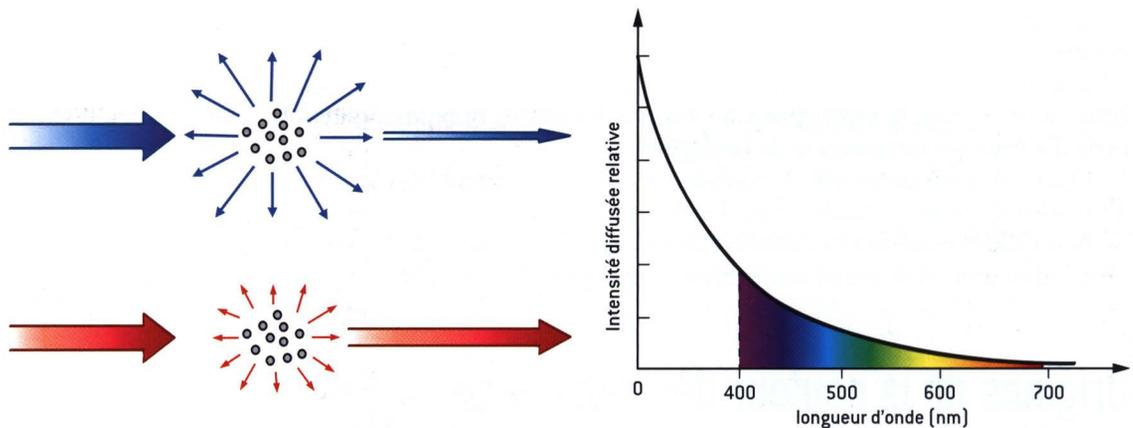


Fig. 2 Dispersion de la lumière blanche par un prisme.



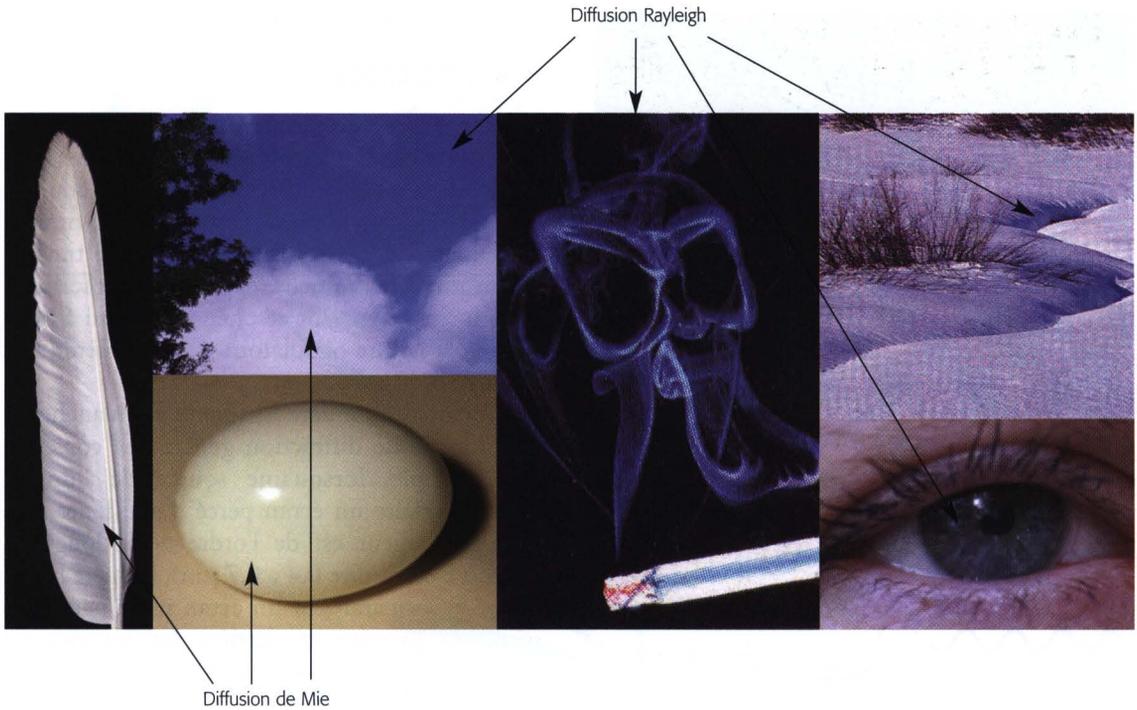
**Fig. 3** La diffusion de la lumière par un ensemble de particules dont la taille est inférieure au dixième de la longueur d'onde est beaucoup plus efficace dans le bleu que dans le rouge. L'intensité de la lumière diffusée varie comme l'inverse de la puissance quatrième de la longueur d'onde.

de la longueur d'onde. En 1908, le physicien allemand Gustav **Mie** (1868-1957) généralisa la théorie de la diffusion à des particules de toute taille, alors que la théorie de Rayleigh est limitée à des molécules ou à des particules dont la taille est inférieure au dixième de la longueur d'onde (notée  $\lambda$ ).

L'origine physique du phénomène de diffusion est l'interaction entre une onde électromagnétique et un édifice moléculaire. Dans un modèle classique, le champ électrique oscillant de l'onde électromagnétique fait osciller les électrons des molécules, et celles-ci se comportent alors comme des dipôles oscillants et rayonnent à leur tour dans toutes les directions sans variation d'énergie, c'est-à-dire à la même longueur d'onde<sup>1</sup>.

Lorsque la taille des objets est inférieure à environ  $\lambda/10$ , il s'agit donc de *diffusion Rayleigh*. L'intensité de la lumière diffusée est inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde (encadré A, page 69). La lumière bleue est de ce fait plus efficacement diffusée que la lumière rouge d'un facteur 10 environ (fig. 3). Le rapport des intensités diffusées à 400 nm (violet) et 700 nm (rouge) est de 9,4. C'est ainsi que l'on explique en particulier la couleur bleue du ciel (voir chapitre 5), les reflets bleutés de la neige, la couleur bleutée de la fumée de cigarette, la couleur bleue de l'iris de certains yeux<sup>2</sup>, etc. (fig. 4).

Lorsque la taille des particules est supérieure à environ  $\lambda/10$ , la théorie de Rayleigh ne s'applique plus, et c'est la *théorie de Mie* qui prend le relais. Contrairement à la diffusion Rayleigh, la diffusion de Mie dépend peu de la longueur d'onde: la lumière diffusée présente donc une couleur sensiblement identique à celle de la lumière incidente. C'est pourquoi en particulier les nuages et les brouillards sont blancs, car ils sont constitués de gouttelettes d'eau dépassant largement  $\lambda/10$  (fig. 4). Pour la même raison, le « blanc » d'œuf, qui est naturellement translucide et incolore, devient blanc à la cuisson en raison de la formation d'agrégats moléculaires de taille bien supérieure à la longueur d'onde. Les cheveux blancs et les plumes blanches d'oiseaux en constituent d'autres exemples.



**Fig. 4** Exemples de couleurs par diffusion. Couleur bleue due à la diffusion Rayleigh (bleu du ciel, reflets de la neige, fumée de cigarette, yeux bleus). Couleur blanche due à la diffusion de Mie (plume de cygne, nuage, blanc d'œuf cuit).

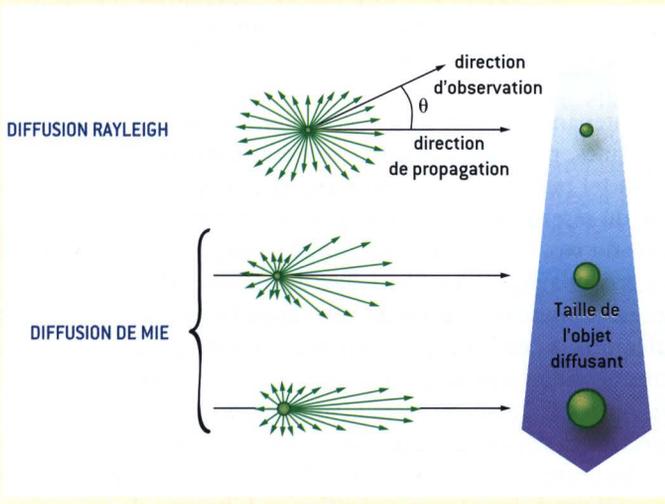
### Encadré A : Diffusion Rayleigh et diffusion de Mie

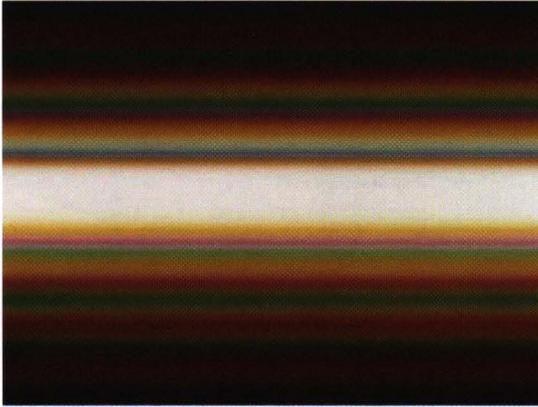
Lorsque la taille des particules est inférieure à environ  $\lambda/10$ , la théorie de Rayleigh prévoit que l'intensité de la lumière diffusée est de la forme :

$$I \propto N \frac{1}{\lambda^4} (n_p^2 - n_0^2) (1 + \cos^2 \theta)$$

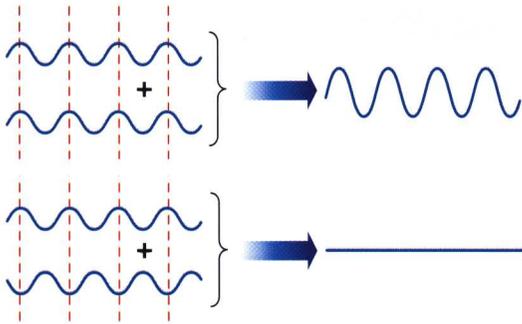
où  $N$  est le nombre de particules par unité de volume,  $n_p$  est l'indice de réfraction des particules,  $n_0$  celui du milieu, et  $\theta$  est l'angle que fait la direction de propagation de la lumière incidente avec la direction de l'observation. D'après cette expression,  $I$  est proportionnelle à  $N$ , inversement proportionnel à  $\lambda^4$ . En outre, le terme angulaire fait intervenir le carré du cosinus de l'angle  $\theta$ , ce qui montre que l'intensité est autant diffusée vers l'avant (dans la direction de propagation de la lumière) que vers l'arrière (fig. ci-contre). Enfin, l'intensité diffusée devient très faible lorsque l'indice de réfraction des particules est peu différent de celui du milieu. C'est le cas des méduses dont l'indice de réfraction est proche de celui de l'eau.

Dans le cas de particules dont la taille est supérieure à  $\lambda/10$ , la théorie de Mie prévoit que la lumière diffusée est peu sensible à la longueur d'onde et que la distribution spatiale de la lumière diffusée est plus dissymétrique que dans le cas de la diffusion Rayleigh : la fraction de lumière rétro-diffusée est d'autant plus minimale que la particule est grosse.





**Fig. 5** Image de diffraction d'une fente fine éclairée en lumière blanche.



**Fig. 6** Des ondes lumineuses d'égale intensité peuvent se renforcer si elles sont en phase ou au contraire s'annihiler si elles sont en opposition de phase.

## Couleurs par diffraction et interférences

Le phénomène de diffraction de la lumière par des ouvertures ou des objets dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde a déjà été évoqué au chapitre 2 à propos des observations de Grimaldi (inventeur du mot diffraction) et des travaux d'Huyghens et Fresnel. Ces derniers ont formulé les principes régissant ce phénomène qui a pour origine la nature ondulatoire de la lumière (voir encadré B, page 72).

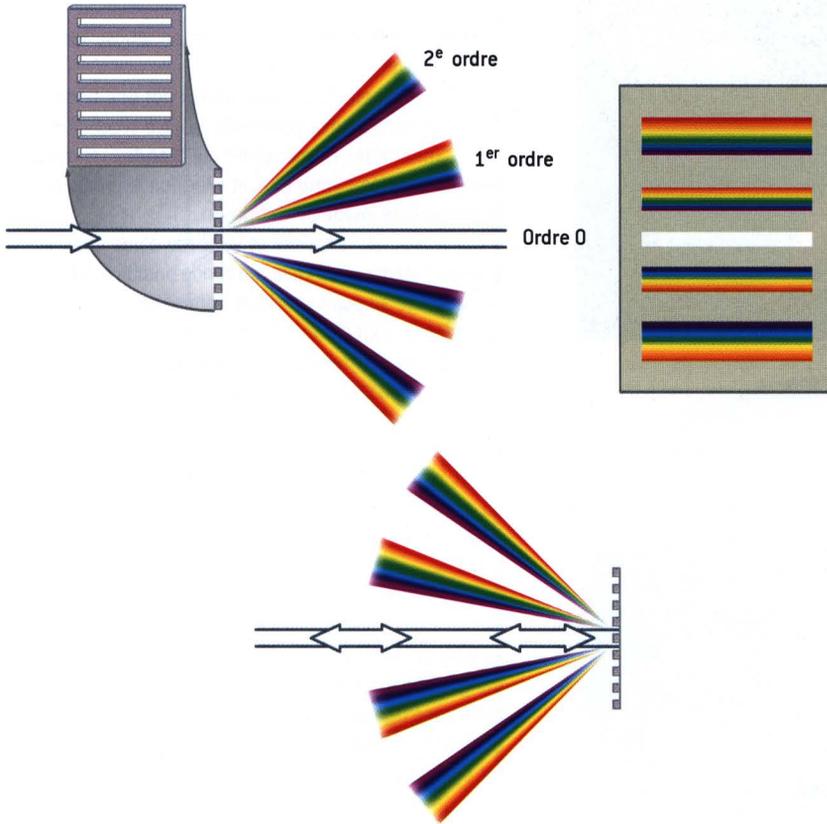
Lorsque la lumière incidente est blanche, le phénomène de diffraction génère des couleurs. Par exemple, lorsqu'une source de lumière blanche éclaire un écran percé d'une fente fine (dont la largeur est de l'ordre de la longueur d'onde, c'est-à-dire 0,4 à 0,7  $\mu\text{m}$ ), la tache lumineuse qui apparaît sur un écran placé parallèlement au premier et derrière lui n'a pas un contour net, mais coloré (fig. 5). On distingue en outre des franges irisées de part et d'autre de la tache centrale.

Dans le cas de deux fentes fines voisines, parallèles et identiques (expérience de Young), chacune d'elles engendre une image de diffraction comme précédemment, mais en outre chaque fente se comporte comme une source secondaire, et les ondes issues des deux fentes interfèrent. Pour une longueur d'onde donnée, ces ondes sont en phase dans certaines directions et se renforcent (interférences constructives), alors que dans d'autres directions, elles sont en opposition de phase et s'annihilent (interférences destructives) (fig. 6). On observe ainsi, dans un

plan d'observation parallèle à celui des fentes, des franges d'interférences (voir encadré B p. 72).

Examinons maintenant la diffraction de la lumière par un réseau plan constitué de fentes fines, parallèles, identiques et équidistantes. Chaque fente est appelée *trait*. Un tel réseau est caractérisé par la distance entre deux traits voisins, appelée *pas* du réseau, ou par le nombre de traits par unité de longueur, c'est-à-dire l'inverse du pas. Comme précédemment, chaque fente se comporte comme une source secondaire, et les ondes issues des diverses fentes interfèrent. Les diverses longueurs d'onde du spectre interfèrent de façon constructive dans des directions différentes. C'est pourquoi un réseau éclairé en lumière blanche diffracte la lumière et conduit à plusieurs spectres de la lumière blanche (fig. 7). On parle alors des ordres 1, 2, etc. du réseau (voir encadré B, page 72).

Les réseaux décrits ci-dessus sont appelés *réseaux par transmission*. Si les traits ne sont plus des fentes, mais des surfaces réfléchissantes ayant une périodicité spatiale, on a affaire à des *réseaux par réflexion*. Chacune de ces surfaces

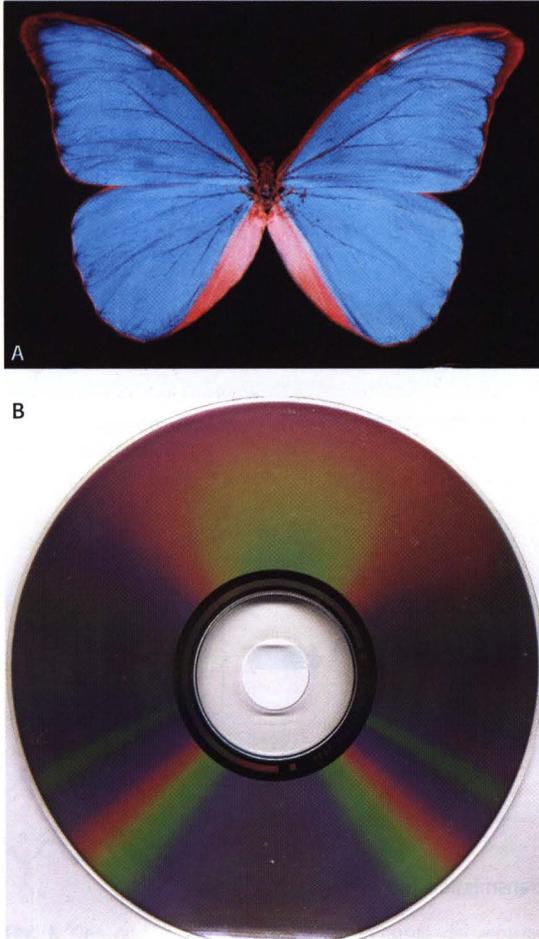


**Fig. 7** Diffraction de la lumière blanche par un réseau plan par transmission (en haut) et par réflexion (en bas).

se comporte comme une source secondaire, et comme précédemment les ondes qui en sont issues donnent lieu à des interférences constructives dans certaines directions (fig. 7).

Les réseaux par réflexion sont couramment utilisés dans les *monochromateurs* destinés, comme leur nom l'indique, à sélectionner une longueur d'onde donnée. La lumière à analyser pénètre par une fente, elle est diffractée par le réseau dont la rotation devant une fente d'observation permet de sélectionner successivement les longueurs d'onde du spectre. L'intensité de la lumière issue de la fente de sortie du monochromateur est mesurée à l'aide d'un détecteur (photomultiplicateur ou photodiode) qui transforme la lumière en électrons. Ainsi le spectre peut-il être enregistré.

Tout objet ayant une structure périodique dont le pas est de l'ordre de la longueur d'onde des radiations visibles donne lieu à des effets colorés lorsqu'il est éclairé en lumière blanche (voir exemples sur la fig. 8). C'est le cas d'un voilage observé en transmission ou d'un disque compact : la gravure selon des cercles concentriques conduit à une périodicité de surfaces réfléchissantes dont la taille est de l'ordre du micromètre. L'iridescence des ailes de certains papillons est due à la diffraction par réflexion sur les ailes, dont la structure périodique a pu être démontrée (voir chapitre suivant).



**Fig. 8.** Exemples de couleurs par diffraction. **A:** Ailes de papillon. **B:** Diffraction de la lumière par réflexion sur un disque compact. Cette image a été obtenue en utilisant un scanner: le CD est maintenu en position inclinée par rapport à la surface du scanner grâce à une petite cale.

### Encadré B : Diffraction et interférences

La théorie élémentaire de la diffraction repose sur les principes d'Huyghens et de Fresnel.

- Selon Huyghens, tout point atteint par une onde devient à son tour une source ponctuelle (source secondaire) d'une onde sphérique élémentaire; les ondes élémentaires peuvent interférer entre elles et avec l'onde primitive, ce qui engendre une image de diffraction.

- Selon Fresnel, l'intensité et la phase d'une onde élémentaire sont identiques à celles de l'onde primitive, à l'instant de son passage au point considéré comme source secondaire.

Considérons tout d'abord l'expérience de Young, c'est-à-dire le cas de deux fentes fines, voisines, parallèles, identiques et séparées de la distance  $a$ . Le plan d'observation est placé à une distance  $D$  très supérieure à  $a$ . En un certain point  $M$  d'abscisse  $x$  de ce plan, la différence de marche entre les ondes issues des deux fentes  $F_1$  et  $F_2$  est, dans l'hypothèse où  $a \ll D$  et  $x \ll D$  (voir fig. B1):

$$\delta = a \sin \theta = \frac{ax}{D}$$

En lumière monochromatique, on observe une succession de franges brillantes et de franges sombres. Un point  $M$  appartient à une frange brillante si les ondes issues des fentes sont en phase en ce point, c'est-à-dire si la différence de marche est égale à un multiple de la longueur d'onde

$$\delta = k\lambda$$

En revanche, un point  $M$  appartient à une frange sombre si les ondes issues des fentes sont en opposition de phase en ce point, c'est-à-dire si la différence de marche est égale à un multiple impair de la demi-longueur d'onde:

$$\delta = (2k + 1) \frac{\lambda}{2}$$

En lumière blanche, il y a superposition des franges correspondant aux diverses longueurs d'onde. La position de ces franges n'étant pas la même selon la longueur d'onde, les franges observées sont irisées (voir fig. B1).

Examinons maintenant le cas d'un réseau par transmission de pas  $a$  (distance entre deux fentes) éclairé en incidence normale. Dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale au réseau, la différence de marche entre deux trajets optiques issus de deux fentes voisines s'obtient comme précédemment:

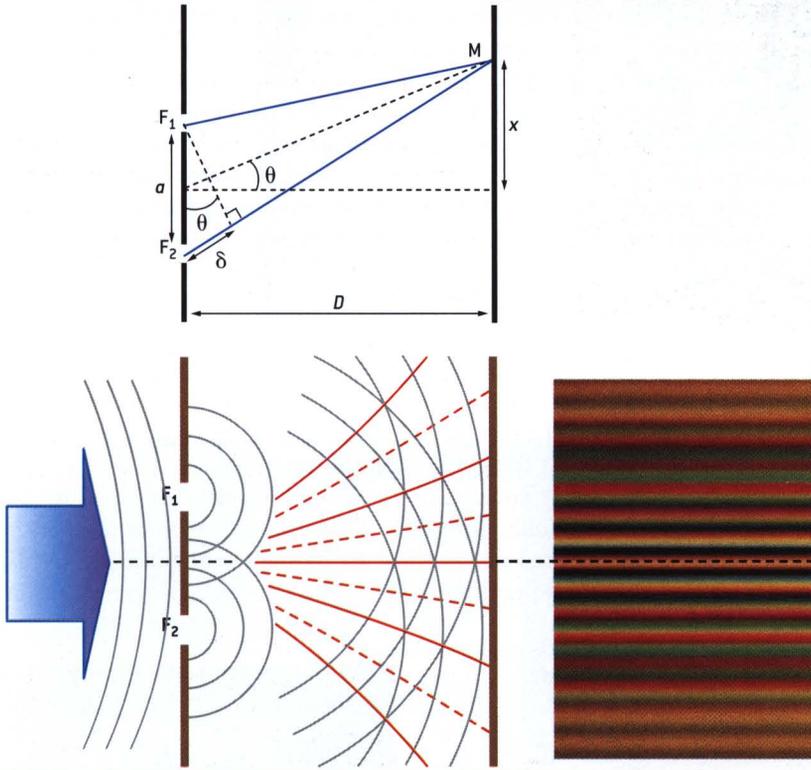
$$\delta = a \sin \theta$$

Toutes les ondes issues des fentes interfèrent. Elles donnent lieu à des interférences constructives dans la direction  $\theta$  si leur différence de marche est un multiple de la longueur d'onde:

$$a \sin \theta = k \lambda$$

ou

$$\sin \theta = k \lambda n$$



**Fig. B1** Interférences entre les ondes issues de deux fentes (expérience de Young).

où  $n$  est le nombre de traits par unité de longueur (l'inverse du pas).

Pour  $k = 0$ , toutes les ondes interfèrent de façon constructive dans la même direction et donnent donc de la lumière blanche.

Pour  $k = \pm 1, \pm 2, \dots$ , on a successivement le premier ordre, le deuxième ordre, etc. Les grandes longueurs d'onde sont plus déviées que les courtes.

Lorsque l'incidence n'est pas normale au plan du réseau mais fait un angle  $\theta_0$ , les interférences sont constructives lorsque

$$\sin \theta = \sin \theta_0 + k \lambda n$$

Les calculs sont analogues pour les réseaux par réflexion.

Les réseaux de diffraction par réflexion qui équipent les monochromateurs sont de deux types : les réseaux gravés taillés trait à trait sur des machines spéciales, et les réseaux holographiques. Ces derniers sont obtenus en faisant interférer deux faisceaux laser sur un support revêtu d'une résine photosensible qui est ensuite développée chimiquement. La figure B2 illustre les effets colorés observés avec des réseaux commerciaux.

Ainsi, le réseau permet-il dans tous les cas de déterminer la longueur d'onde de la lumière à partir d'une mesure d'angle, tout comme un prisme.

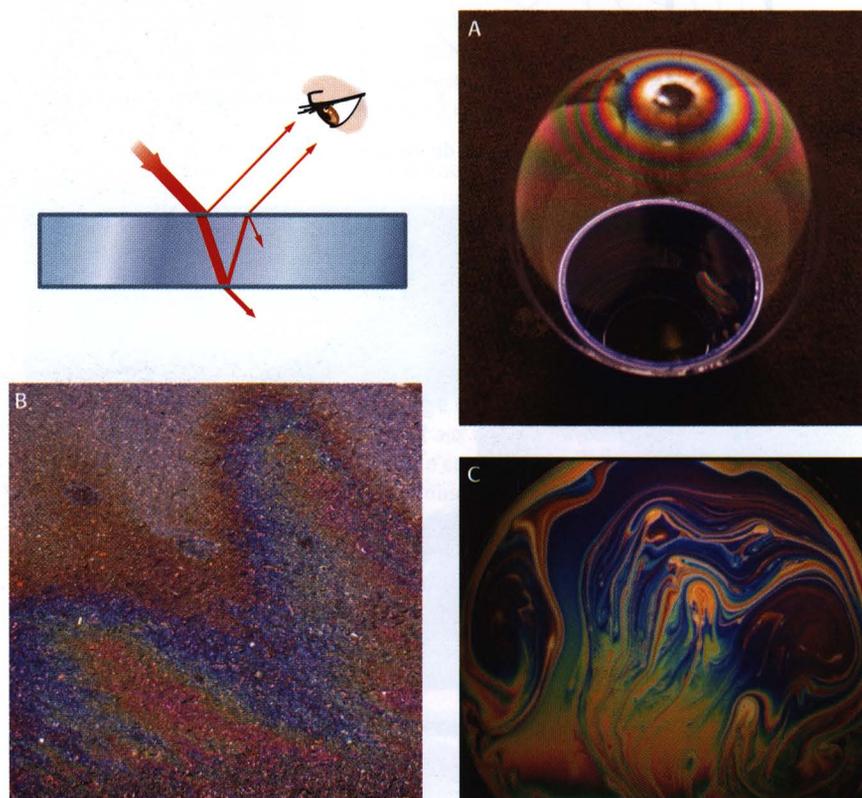
**Fig. B2** Réseaux de diffraction par réflexion fabriqués par la société Jobin-Yvon.



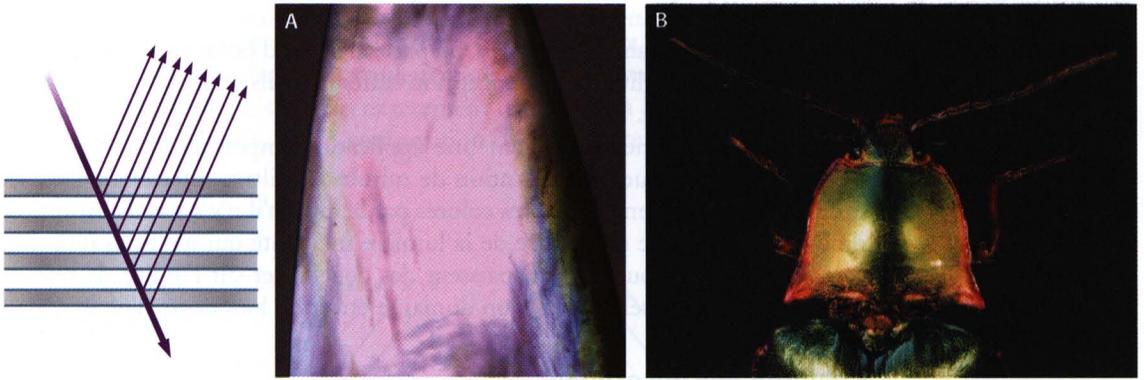
## Couleurs par interférences sans diffraction

Il est possible d'observer des interférences sans que le phénomène de diffraction n'intervienne. C'est le cas en particulier des couches minces lorsque l'épaisseur de la lame est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Comme le montre le schéma de la figure 9, une onde arrivant sur la surface d'une lame à faces parallèles y pénètre en subissant une réfraction, mais une petite fraction est réfléchie. L'onde qui a pénétré subit le même phénomène sur la face arrière de la couche : elle est essentiellement transmise, mais reste partiellement réfléchie. L'onde réfléchie subit à son tour une réfraction et une réflexion au niveau de la face avant. La partie transmise par cette face avant et la première onde réfléchie sont d'intensité similaire, et puisqu'elles sont issues d'une même onde, elles peuvent interférer. Il n'est pas nécessaire de considérer d'autres réflexions et réfractions, car les ondes correspondantes ont une intensité négligeable. Selon l'angle d'observation, on peut donc observer diverses couleurs, appelées couleurs interférentielles. Les bulles de savon, une fine couche d'huile à la surface de l'eau, sont autant d'exemples banals (fig. 9).

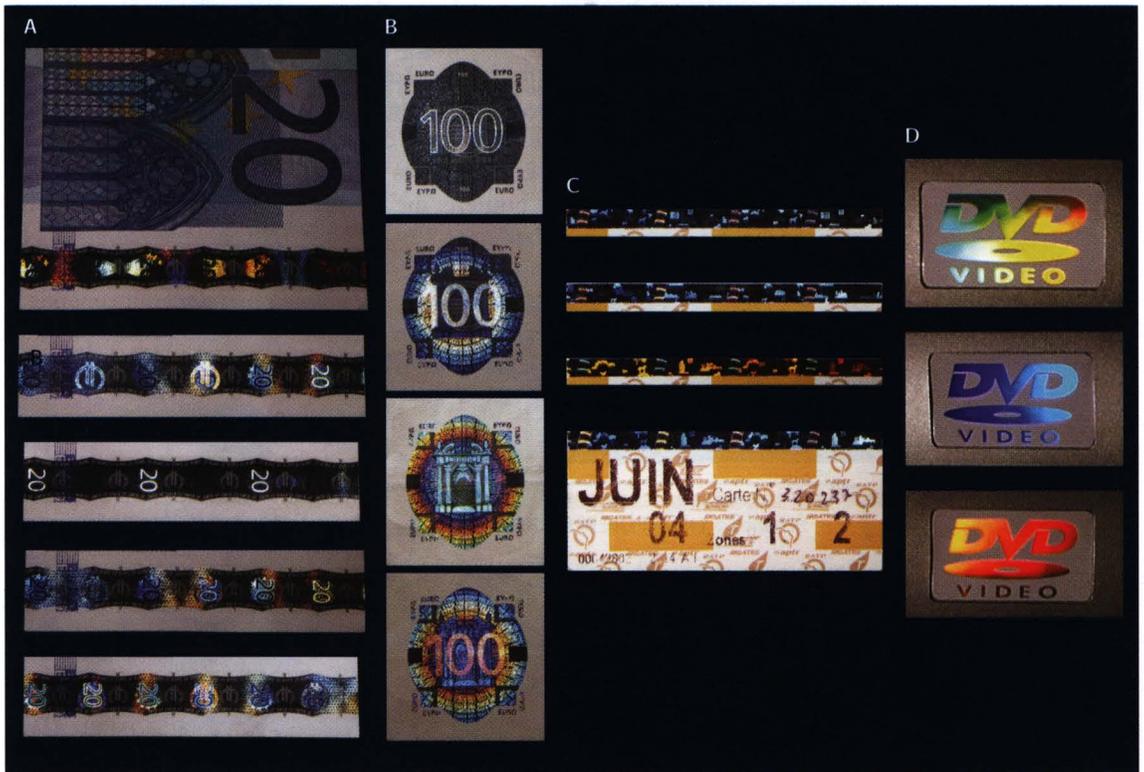
Dans le cas d'une seule couche, la fraction de lumière réfléchie donnant lieu aux interférences est faible (inférieure à 10%). Le facteur de réflexion est considérablement augmenté lorsque plusieurs couches sont empilées (fig. 10). Les couleurs de la nacre résultent ainsi d'une telle structure, de même que l'iri-



**Fig. 9** Interférences observées avec une lame mince. Dans le schéma, l'épaisseur des traits est proportionnelle à l'intensité. Exemples : **A**. Bulle de savon (cliché M. N. Berberan-Santos) ; **B**. Couche d'huile sur une surface d'eau (cliché B. Larrey). **C**. Film de savon (cliché R. Jouanisson).



**Fig. 10** Interférences de multicouches (dans le schéma, les déviations dues à la réfraction ne sont pas représentées). Exemples : A. nacre ; B. tête d'un scarabée (*Campsosternus*) (cliché S. Berthier).



**Fig. 11** Couleurs interférentielles de multicouches observées sous divers angles d'illumination : bandes métallisées iridescentes d'un billet de 20 € (A) ; pastille d'un billet de 100 € (B) ; coupon de carte orange RATP (C), icône d'un lecteur de DVD (D).

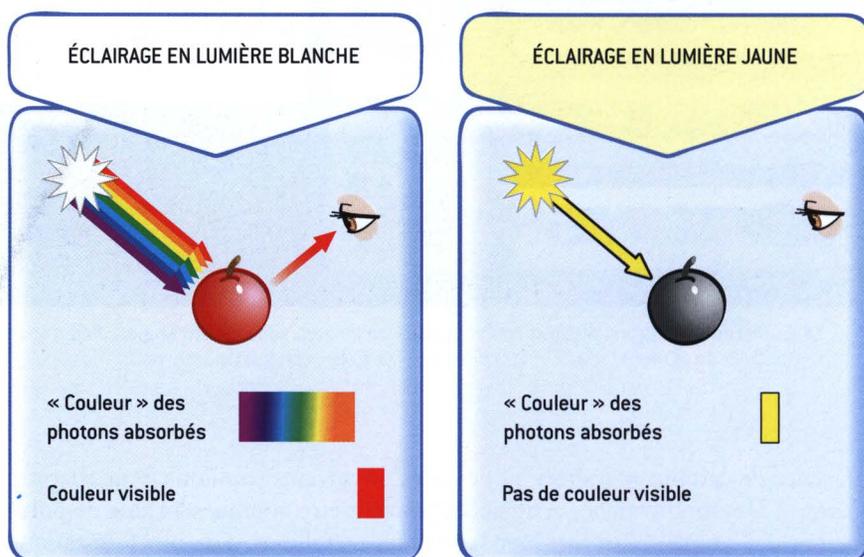
descente de certains scarabées ou des ailes de certains papillons (voir chapitre suivant). Des multicouches artificielles peuvent être obtenues à l'aide de polymères par exemple. Observez bien les bandes métallisées d'un billet de banque à la lumière sous diverses orientations et vous verrez des couleurs interférentielles. Il en est de même pour la pastille des coupures de 50 € et plus, et pour certains titres de transport (fig. 11). En outre, les couches sont conçues de telle

sorte que, selon les angles d'illumination et d'observation, il apparaît un chiffre ou un symbole. Par abus de langage, on parle souvent d'hologrammes, mais ces derniers sont en réalité d'une conception différente: ils nécessitent la lumière cohérente d'un laser.

Il faut mentionner également une application importante pour l'instrumentation en optique: la fabrication de miroirs ou filtres interférentiels. Ces derniers se distinguent des filtres colorés par le fait qu'il n'y a pas d'absorption de lumière: la partie du spectre de la lumière incidente qui n'est pas réfléchi est transmise. En jouant sur l'épaisseur des couches et sur l'indice de réfraction, on parvient à sélectionner un domaine étroit de longueurs d'onde.

## Couleurs par absorption

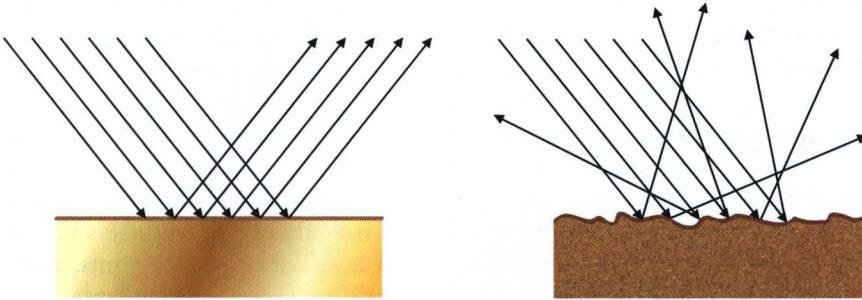
Les possibilités d'absorption de la lumière par la matière ont déjà été évoquées dans le chapitre précédent à plusieurs reprises. Une telle absorption dépend de la nature chimique de la substance. La couleur perçue par l'œil dépend de la composition de la lumière et des longueurs d'onde qui sont absorbées. Si toutes les longueurs d'onde de la lumière incidente sont absorbées, l'objet paraît gris-noir (en toute rigueur, seul le corps noir, défini au chapitre 3, absorbe parfaitement toutes les longueurs d'onde). Si au contraire, aucune des longueurs d'onde n'est absorbée, l'objet les renvoie toutes, et sa couleur apparaît identique à celle de la lumière incidente; en particulier, en lumière blanche, l'objet paraît blanc. Si maintenant un objet éclairé en lumière blanche apparaît rouge, c'est qu'il absorbe toutes les longueurs d'onde sauf celles correspondant au rouge qui sont réfléchies. Le même objet apparaît cependant gris-noir lorsqu'il est éclairé par une lampe à vapeur de sodium basse pression (qui émet de la lumière jaune), car il absorbe la lumière jaune (fig. 12). Ainsi,



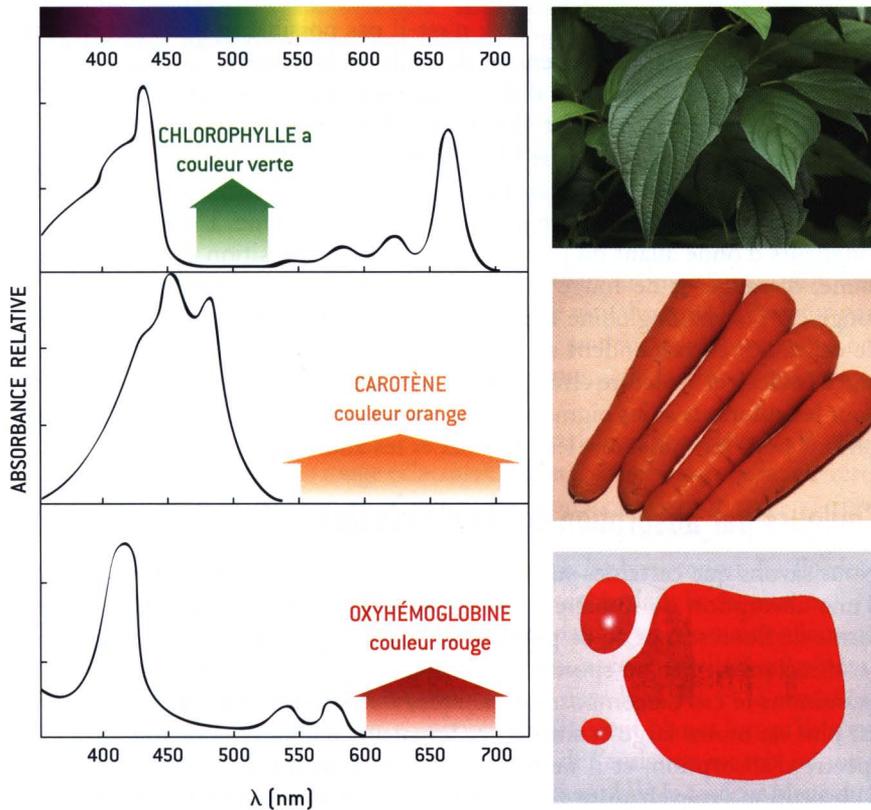
**Fig. 12** Un objet apparaît rouge lorsqu'il est éclairé en lumière blanche dont toutes les longueurs d'onde sont absorbées sauf le rouge. Le même objet apparaît noir s'il est éclairé par une lumière jaune car les radiations sont complètement absorbées.

une voiture rouge à la lumière du jour paraît noire sur une autoroute éclairée la nuit par les lampes à vapeur de sodium basse pression.

Pour les mêmes raisons, les couleurs que nous percevons d'un objet éclairé en lumière blanche ne sont pas exactement les mêmes à la lumière du jour et à la lumière artificielle, car la composition de la lumière blanche n'est pas la



**Fig. 13** Réflexion spéculaire dans le cas d'une surface polie (à gauche) et diffusion de surface ou réflexion diffuse dans le cas d'une surface rugueuse (à droite).



**Fig. 14** Exemples de spectres d'absorption qui expliquent la couleur verte des plantes (chlorophylle a), la couleur orange des carottes (carotène), et la couleur rouge du sang (hème de l'hémoglobine).

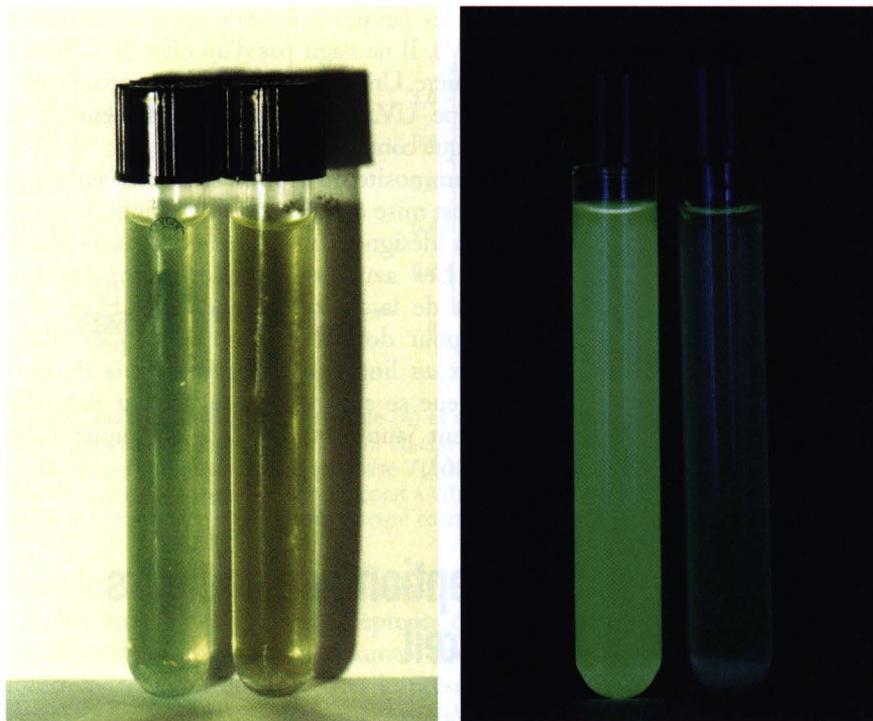
même pour le Soleil, les lampes à incandescence et les lampes ou tubes fluorescents. C'est pourquoi nous avons le réflexe naturel, quand nous achetons un tissu ou un vêtement dans un magasin, de le porter à la lumière du jour pour voir la « vraie » couleur. Le même problème intervient en photographie : il est bien connu que les couleurs d'une photographie ne sont pas identiques si la photographie est prise avec un flash ou sous éclairage par une lampe. Certains appareils photographiques numériques permettent d'effectuer des corrections spectrales lorsque la photographie est prise sous éclairage avec une lampe à incandescence, ou sous éclairage avec une lampe ou un tube fluorescent.

Précisons la façon dont l'objet « renvoie » la lumière qui n'est pas absorbée. Lorsque l'échantillon est poli, la réflexion est dite *spéculaire* (l'angle de réflexion est égal à l'angle de réfraction). Lorsque l'échantillon présente des irrégularités de surface, la lumière est réémise dans toutes les directions, et on parle de *diffusion de surface* ou *réflexion diffuse* (fig. 4.13). Pour des surfaces fortement rugueuses, c'est-à-dire dont les irrégularités de surface sont très supérieures à la longueur d'onde (ce qui est le cas des objets courants, à l'exception des surfaces vernies), la lumière diffusée est indépendante de la longueur d'onde : il s'agit donc d'une lumière blanche. Mais il est important de remarquer qu'à cette diffusion de surface se superpose la *diffusion de volume* par les pigments jouant le rôle de *centres diffuseurs* : les coefficients d'absorption et de diffusion dépendent de la nature et de la taille des pigments. La lumière ainsi diffusée dépend de la longueur d'onde et son spectre est le complémentaire du spectre d'absorption. Ainsi n'est-il pas possible, comme nous l'avons déjà souligné, de parler strictement de couleur chimique.

Des exemples de spectres d'absorption sont présentés sur la figure 14. La couleur verte des plantes est due à la chlorophylle, qui absorbe toutes les longueurs d'onde de la lumière blanche exceptées celles qui correspondent au vert. La couleur orange des carottes s'explique par l'absorption des radiations de longueur d'onde inférieure à 550 nm par le carotène. L'œil « intègre » les longueurs d'onde allant du jaune au rouge : la superposition des sensations de jaune, d'orangé et de rouge fait percevoir une couleur orange. Le sang est rouge car l'oxyhémoglobine absorbe toutes les longueurs d'onde à l'exception de celles qui correspondent au rouge. Il y a évidemment une relation étroite entre couleur et structure chimique qui sera illustrée plus loin dans ce chapitre pour les colorants et les pigments (voir encadré E, page 92), et dans le chapitre suivant pour les minéraux, les végétaux et les animaux.

## Couleurs par absorption suivie d'émission

Nous savons que certaines substances peuvent émettre de la lumière à la suite d'une absorption de lumière : c'est le phénomène de *photoluminescence* (sous forme de fluorescence ou de phosphorescence). La couleur de la lumière émise est directement liée au spectre d'émission. Laissons de côté le cas des gaz et examinons le cas de composés organiques fluorescents. Le spectre d'émission est plus ou moins large et situé à des longueurs d'onde supérieures à celles du spectre d'absorption, et il ne dépend pas en principe de la longueur d'onde d'absorption (voir chapitre 6). À la couleur par absorption qui, comme nous l'avons vu, résulte des longueurs d'onde qui ne sont pas absorbées, se superpose la couleur de la lumière émise par fluorescence. Le composé apparaît alors d'une couleur particulièrement lumineuse. Le cas de la fluorescéine est

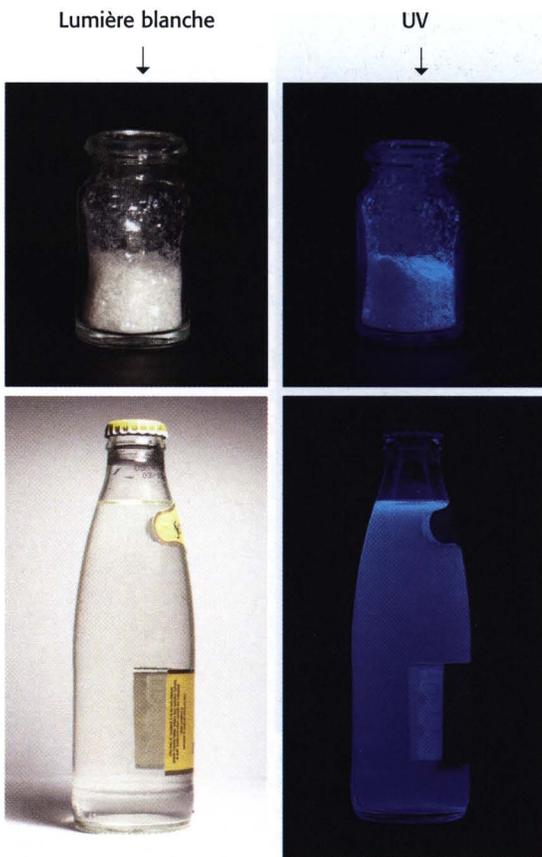


**Fig. 15** Les deux tubes contiennent une solution de fluorescéine, mais celui de droite contient en outre un inhibiteur de fluorescence (iodure de sodium). Éclairement en lumière blanche (à gauche) : le tube de gauche présente une couleur due à l'absorption et à l'émission de fluorescence ; la couleur de celui de droite est due seulement à l'absorption. Éclairement par une lampe UV (à droite) : le tube de gauche présente une couleur due à l'émission de fluorescence seulement.

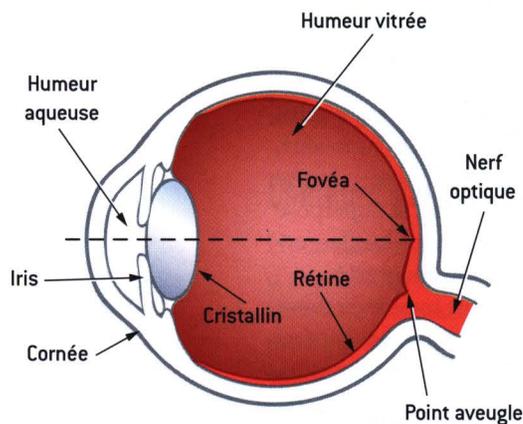
présenté sur la figure 15. En éclairant en lumière blanche, mais en supprimant la fluorescence par addition d'un inhibiteur, on ne visualise que la couleur par absorption. Inversement, pour s'affranchir de la couleur par absorption, on peut utiliser une lampe UV pour visualiser uniquement la fluorescence, car l'œil n'est pas sensible aux UV.

Un autre bel exemple de l'influence de la fluorescence sur la couleur est le rubis que chacun apprécie pour son rouge éclatant. Ce cristal absorbe dans le jaune-vert, et en conséquence sa couleur en absence de fluorescence serait rose-pourpre (mélange de bleu et de rouge). Mais à cette couleur par absorption se superpose une vive fluorescence rouge, qui donne au rubis cet éclat bien connu. La fluorescence de composés organiques et minéraux sera présentée dans le chapitre 6.

Certains composés fluorescents n'absorbent pas dans le visible mais seulement dans l'ultraviolet (au-dessous de 400 nm). La fluorescence se situe en général dans le violet et le bleu, mais l'œil est peu sensible dans le violet, et la sensation de bleu domine. À l'état solide, ces composés apparaissent blancs lorsqu'ils sont éclairés en lumière blanche, car la lumière résultant de l'émission est très minoritaire par rapport à la lumière diffusée. Sous rayonnement UV, la couleur bleue due à la fluorescence apparaît clairement (fig. 16 p. suivante). En solution, des reflets bleutés peuvent être perçus en lumière blanche; vous pouvez observer par exemple de tels reflets avec une bouteille de Schweppes (surtout à la lumière du



**Fig. 16** Exemples de fluorescence bleue de composés absorbant dans l'ultraviolet. L'anthracène paraît blanc lorsqu'il est éclairé en lumière blanche, et bleu avec une lampe ultraviolette. Le contenu d'une bouteille de Schweppes est quasiment incolore en lumière blanche, et bleu avec une lampe ultraviolette.



**Fig. 17** Structure de l'œil. La partie centrale de la rétine, appelée fovéa, contient la plupart des cônes permettant la vision des couleurs, alors que les bâtonnets tapissent une grande partie de la rétine.

jour, car les lampes à incandescence contiennent peu d'UV). Il ne s'agit pas d'un effet de diffusion de la lumière. Une belle couleur bleue apparaît avec une lampe UV. La fluorescence provient de la quinine que contient cette boisson.

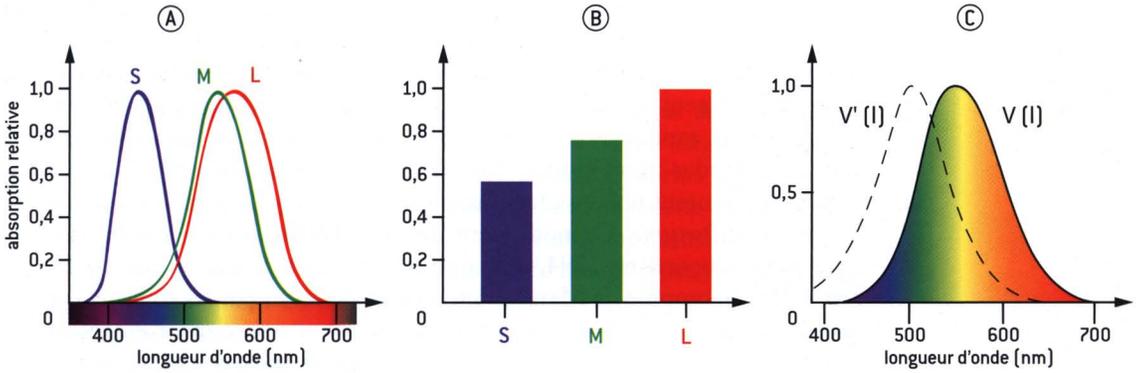
La luminosité qu'apporte la fluorescence à la couleur est mise à profit dans la pratique. C'est ce que l'on désigne communément par couleurs « fluo ». Les azurants optiques, composés qui émettent de la fluorescence dans le bleu, sont utilisés pour donner une impression de blanc lumineux au linge ou au papier, car la fluorescence bleue se superpose à la couleur naturelle légèrement jaune du linge ou du papier (voir chapitre 6).

## Perception des couleurs par l'œil

« C'est à la lumière que l'œil doit son existence. Parmi les organes auxiliaires inertes des animaux, la lumière s'en est suscitée un qui lui était semblable; c'est ainsi que l'œil s'est formé, à la lumière et pour elle, afin que la lumière intérieure rencontre celle du dehors »: ainsi Goethe expliquait-il la formation de l'œil qui est le plus important de nos organes sensoriels. Nos actes de la vie quotidienne ne sont-ils pas en effet majoritairement guidés par la vue?

L'œil est un organe extrêmement complexe dans lequel la rétine joue un rôle essentiel (fig. 17). Pour simplifier, le cristallin fait office de lentille convergente afin de former une image de notre champ visuel sur la rétine, comme dans un appareil photographique. Pour un œil normal, le cristallin au repos forme une image nette d'un objet situé à l'infini. Pour un objet plus proche, l'image est rendue nette par modification de la courbure du cristallin, grâce au muscle en forme d'anneau qui l'entoure: c'est le processus d'accommodation. Il est bien connu qu'une lentille convergente donne une image inversée d'un objet. Le cristallin n'échappe pas à cette règle. L'image sur la rétine est donc inversée; pourtant nous ne voyons pas à l'envers, heureusement! C'est le cerveau qui redresse l'image<sup>3</sup>.

L'œil a la faculté extraordinaire de distinguer un très grand nombre de couleurs (de l'ordre



**Fig. 18** Courbes de sensibilité spectrale (A) et efficacité relative d'absorption des cônes sensibles au bleu, au vert et au rouge pour un œil humain normal (B). Courbe de sensibilité  $V(l)$  d'un œil normal en vision diurne (ou photopique) (C). La courbe en pointillés représente la sensibilité  $V'(l)$  de l'œil en vision nocturne (ou scotopique); elle est décalée d'environ 50 nm vers les courtes longueurs d'onde par rapport à  $V(l)$ . Les lettres S, M et L sont les initiales des mots anglais *short*, *medium* et *long*, relatifs aux longueurs d'ondes respectivement courtes, moyennes et longues.

d'un million pour un individu normal). Pourtant il est impossible que la rétine possède autant de types de récepteurs que de couleurs qu'il peut distinguer. Devant cette impossibilité, Thomas **Young** (célèbre pour ses travaux sur les interférences; voir chapitre 1 et le présent chapitre) développa en 1801 une théorie trichromatique de la vision des couleurs selon laquelle l'œil possède trois types de récepteurs sensibles respectivement au bleu, au vert et au rouge (les trois couleurs primaires que nous définirons par la suite). La superposition des signaux, en proportions variables, émanant de ces récepteurs permet par synthèse (voir section suivante) la vision de toutes les couleurs.

Il sera en effet découvert par la suite que la rétine comporte des cellules visuelles, les *cônes*, qui sont de trois types, respectivement sensibles au bleu, au vert et au rouge. Les cônes (7 millions environ) sont situés principalement dans la partie centrale de la rétine (*fovéa*) et sont excités par des hauts niveaux d'éclairement (vision diurne ou *photopique*). En plus des cônes, il existe un autre type de cellules, les *bâtonnets* (120 millions environ) qui tapissent l'ensemble de la rétine; à la différence des cônes, ils ne sont pas impliqués dans la perception des couleurs, mais ils peuvent fonctionner à des niveaux de lumière très faibles. «*Dans le noir, toutes les couleurs s'accordent*» disait Francis Bacon. Les bâtonnets donnent donc une image en niveaux de gris sous faible éclairement (vision nocturne ou *scotopique*), d'où l'expression bien connue: la nuit, tous les chats sont gris. L'œil fonctionne donc comme un appareil photographique qui comporterait une pellicule couleur utilisable en pleine lumière, et une pellicule en noir et blanc beaucoup plus sensible.

Les courbes de sensibilité des cônes en fonction de la longueur d'onde ont pu être établies dans les années soixante grâce à l'étude de cônes isolés (prélevés au cours d'autopsies). Un microspectrophotomètre permet de mesurer la lumière transmise par un seul cône pour chaque longueur d'onde. Ces courbes pour un œil normal sont présentées sur la fig. 18. On remarque que les courbes relatives aux cônes sensibles au vert et au rouge se recouvrent largement. Les cônes qui sont sensibles au vert le sont également à la lumière orangée, mais moins que les cônes sensibles au rouge. Le cerveau procède par comparaison des signaux issus des trois types de cônes.

Il est intéressant de noter que la sensibilité maximale de l'œil se situe vers 550 nm (c'est-à-dire dans le vert), ce qui correspond précisément au maximum de la courbe d'émission du Soleil (voir chapitre 3). Au cours de l'évolution, l'œil a donc vraisemblablement optimisé sa sensibilité en fonction de la lumière solaire.

Comment expliquer les anomalies dans la perception des couleurs chez certains individus? Des études ont montré que 8% des hommes et 0,5% des femmes présentent une vision anormale des couleurs. La première des anomalies est le *daltonisme*. Ce nom vient de John **Dalton** (1766-1844), chimiste anglais qui rapporta en 1794, dans une communication à la Société de littérature et de philosophie de Manchester, qu'il ne percevait pas les couleurs comme tout le monde: «*Les parties d'images que les autres voient rouge m'apparaissent comme des ombres ou des absences de lumière, l'orangé, le jaune et le vert sont pour moi comme plusieurs intensités de jaune.*» Par la suite, on donna donc le nom de daltonisme à l'incapacité de distinguer les couleurs correspondant aux longueurs d'onde au-delà de 550 nanomètres.

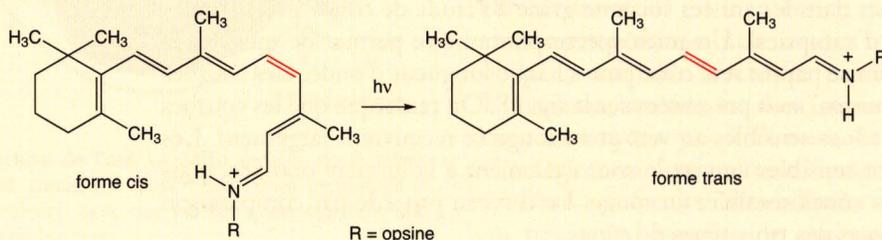
Cette observation précédait de quelques années la théorie trichromatique de Young. Puis, au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, le physicien anglais Maxwell (déjà cité dans le premier chapitre à propos de ses travaux sur les ondes électromagnétiques) se pencha sur la question et examina de façon systématique les diverses anomalies de la vision rencontrées chez un certain nombre de sujets. Sur la base de la théorie de Young, il parvint à la conclusion qu'il existait deux types d'anomalie de la vision des couleurs, et que ces anomalies étaient dues au fait que l'œil était dépourvu soit de cônes sensibles au rouge (cas de Dalton), soit de cônes sensibles au vert. Ces conclusions furent confirmées ultérieurement

### Encadré C : Mécanisme primaire de la vision

Comment un photon déclenche-t-il toute la chaîne de processus permettant la vision? C'est une molécule photosensible du type polyène, le *rétinal*, qui accomplit le premier acte. Elle est liée à une protéine, l'*opsine*, via le groupe amino de la chaîne latérale d'une lysine (aminoacide). L'ensemble opsine + rétinal constitue la *rhodopsine*. Lorsque le rétinal absorbe un photon, l'énergie acquise lui permet de changer de forme: en quelques picosecondes ( $10^{-12}$  s), la molécule passe de la forme *cis* à la forme *trans* (isomérisation), comme le montre le schéma ci-dessous. Chaque photon absorbé produit une rhodopsine excitée qui provoque l'activation d'une phosphodiésterase. Cette enzyme hydrolyse des centaines de molécules de GMPc (guanosine 3'-5' monophosphate cyclique). Le rôle de ces

molécules est de maintenir ouverts les canaux ioniques du sodium, mais quand elles sont hydrolysées, les canaux se ferment et le passage de millions d'ions sodium est bloqué, ce qui donne naissance à une impulsion électrique. Ainsi l'absorption d'un photon est-elle considérablement amplifiée.

Il est intéressant de remarquer que c'est le rétinal qui intervient dans les trois types de cône. Pourquoi ces derniers ont-ils alors une sensibilité différente en fonction de la longueur d'onde? C'est parce que les opsines auxquelles le rétinal est lié diffèrent par la séquence des acides aminés. Il en résulte que le microenvironnement du rétinal n'est pas le même, d'où une différence entre les spectres d'absorption des trois types de cônes.



par des expériences sur l'œil montrant effectivement l'absence de cônes sensibles au rouge chez les individus daltoniens<sup>4</sup>.

Il est intéressant de remarquer que la vision des couleurs chez l'être humain est très différente de celle des animaux. Certains ne voient que des nuances de gris, car leur rétine ne comporte que des bâtonnets; c'est le cas des animaux qui vivent la nuit: hiboux, chauves-souris, animaux marins des grandes profondeurs, etc. Ceux qui ont une vie essentiellement diurne ne possèdent que des cônes: couleuvres, lézards, oiseaux... Certains sont sensibles à l'ultra-violet; c'est le cas des papillons dont l'œil possède quatre types de récepteurs, dont l'un a un maximum de sensibilité situé vers 350 nm.

Dans le mécanisme de la vision, l'absorption d'un photon déclenche toute une chaîne de processus biochimiques et électrochimiques au sein de la cellule photoréceptrice, provoquant sa dépolarisation (voir encadré C, page 82), d'où une impulsion électrique qui est transmise au cerveau. Un grand nombre de fibres nerveuses en arrière de la rétine convergent vers le nerf optique et assurent avec ce dernier la transmission. Les informations sur l'intensité lumineuse, ou plus précisément la *luminance*, et sur les couleurs sont transmises séparément au cortex visuel sous forme d'impulsions électriques de quelques dizaines de millivolts, avec un débit de quelques dizaines par seconde.

## Synthèse des couleurs

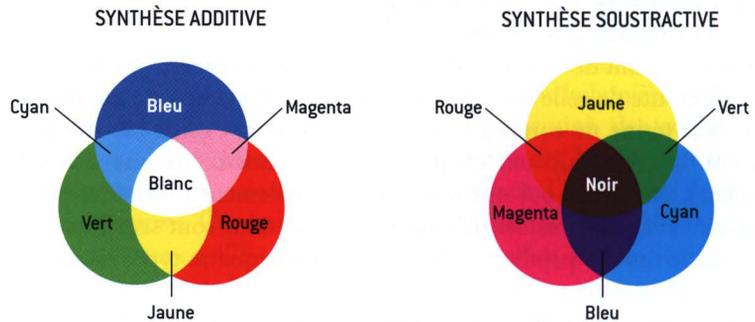
### Synthèse additive

Toutes les couleurs peuvent être reconstituées visuellement en superposant en proportions convenables trois lumières monochromatiques, à condition qu'aucune d'entre elles ne puisse être obtenue par superposition des deux autres. Ces couleurs sont baptisées *primaires*. C'est le principe de la *synthèse additive* des couleurs, appelée *trichromie additive*. Le choix des couleurs primaires est arbitraire, mais on a intérêt à les choisir aussi différentes que possible, c'est-à-dire aux extrémités du spectre visible (rouge et bleue) et en son centre (verte) (voir section suivante).

La superposition de ces trois lumières donne de la lumière blanche et la superposition de deux d'entre elles donne du jaune, du cyan<sup>5</sup> et du rouge pourpre appelé magenta<sup>6</sup>:



Cette synthèse additive (fig. 19) est à la base du fonctionnement des écrans de télévision (procédé RGB) qui comportent des luminophores émettant dans le rouge, le vert et le bleu avec des intensités variables (voir chapitre 8). Les vidéoprojecteurs mettent également à profit la superposition de ces trois lumières primaires.



**Fig. 19** Synthèse additive de couleurs par superposition de trois lumières correspondant aux couleurs primaires (bleu, vert et rouge). Synthèse soustractive de couleurs par superposition de filtres colorés ou par mélange de pigments (jaune, cyan et magenta).

La synthèse de la lumière blanche est effectuée par les lampes ou tubes fluorescents via la superposition des fluorescences émises dans le rouge, le vert et le bleu par trois espèces fluorescentes judicieusement choisies (voir chapitre 6). L'œil a ainsi une impression de blanc.

## Synthèse soustractive

Nous avons vu que l'apparence colorée d'une substance ou d'un objet éclairé en lumière blanche était due à l'absorption de certaines longueurs d'onde. Les mélanges de deux solutions colorées (constituées de composés chimiques ne réagissant pas ensemble) ou de deux poudres fines de pigments colorés soustraient conjointement un certain nombre de longueurs d'onde du spectre de la lumière blanche, d'où l'apparition de nouvelles couleurs. Ils sont dénommés mélanges soustractifs par opposition aux mélanges de lumières colorées qui sont additifs (voir ci-dessus). En superposant plusieurs filtres colorés adéquats, chacun d'eux ne laissant passer qu'un certain domaine de longueur d'onde, on obtient la *synthèse soustractive* de diverses couleurs. Trois filtres suffisent pour

couleur des filtres	couleur de la lumière absorbée	couleur de la lumière transmise
jaune magenta cyan	bleu vert rouge	vert + rouge → jaune bleu + rouge → magenta bleu + vert → cyan
jaune + cyan jaune + magenta cyan + magenta	bleu + rouge bleu + vert rouge + vert	vert rouge bleu
jaune + cyan + magenta	bleu + rouge + vert	noir

**Tableau 3** Couleurs observées lorsqu'on superpose des filtres ayant les couleurs primaires jaune, magenta et cyan.



**Fig. 20** La reproduction en quadrichromie d'un document.

reproduire toutes les couleurs. Ils correspondent à trois *couleurs primaires* qui sont arbitraires, mais aucune des trois ne doit pouvoir être synthétisée par soustraction des deux autres. Les couleurs primaires, ou fondamentales, les plus utilisées sont le jaune, le magenta et le cyan. La superposition de filtres ayant ces couleurs primaires conduit aux couleurs présentées dans le tableau 3 et sur la figure 19.

La synthèse soustractive des couleurs est couramment mise à profit en photographie, en imprimerie et en peinture. En particulier, les deux méthodes les plus utilisées pour la reproduction de documents en couleur sont la *trichromie* (inventée au XVIII<sup>e</sup> siècle ; voir encadré D, ci-dessous) et la *quadrichromie*.

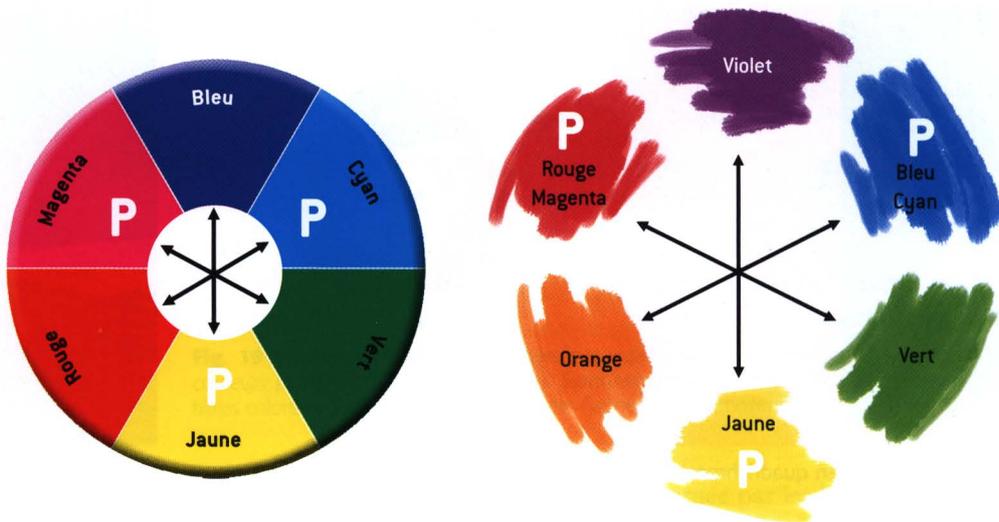
#### Encadré D : La trichromie au siècle des lumières

Avant l'invention de la trichromie, les images en couleur étaient effectuées à la main ou au pochoir, exemplaire par exemplaire. Jacques-Christophe **Leblon** (1667-1741), d'origine allemande, est considéré comme l'inventeur de la reproduction en couleur par trichromie, procédé qui consiste à superposer les impressions de trois planches gravées, en rouge, jaune et bleu, passant successivement sous la presse avec un repérage très précis. C'est à Amsterdam, puis à Londres que Leblon effectue ses recherches sur la reproduction en couleurs. Ses travaux attirent l'attention de Louis XV qui lui accorde une pension et lui assure l'exclusivité de son procédé en France. En témoignage de reconnaissance, Leblon offre à Louis XV l'impression d'un portrait de Sa Majesté (fig. D1) réalisé d'après le tableau du peintre anglais Nicholas Blakey installé en France.

Ce procédé sera repris par Jacques-Fabien Gautier-Dagoty (1716-1785) et ses fils, qui imprimeront en particulier des planches d'anatomie auxquelles leur nom est associé. De nombreux perfectionnements seront apportés progressivement par divers artistes.

**Fig. D1.** Portrait de Louis XV réalisé en trichromie par Jacques-Christophe Leblon en 1739; 61 × 44,8 cm.





**Fig. 21** Couleurs primaires (indiquées par la lettre P) et secondaires de la peinture (gouache, à droite) et de l'imprimerie (offset, à gauche) disposées sur les cercles chromatiques simplifiés. Chaque couleur a pour complémentaire celle qui lui est diamétralement opposée.

- La *trichromie* est actuellement surtout employée pour l'impression des journaux. Le photogreveur utilise un scanner pour analyser le pourcentage des trois couleurs fondamentales (jaune, magenta et cyan) en vue d'obtenir trois films tramés. Ces derniers sont utilisés par l'imprimeur qui fabrique des plaques d'impression. En imprimant successivement les trois couleurs sur papier, on effectue la synthèse de l'image.
- Pour les livres, comme le présent ouvrage, l'impression est faite en *quadrichromie* (procédé CMJN). En plus des trames décrites précédemment, une trame de noir est ajoutée pour améliorer les contrastes (fig. 20). La quadrichromie est également à la base du fonctionnement des imprimantes couleurs. Il est bien connu en effet qu'elles possèdent une cartouche couleur contenant trois encres de couleurs jaune, cyan et magenta, ainsi qu'une cartouche d'encre noire.

À la différence de l'impression couleur qui est fondée sur les dépôts successifs des encres les unes sur les autres, la peinture procède par mélanges des trois matières colorantes (pigments) correspondant aux trois couleurs primaires qui sont en général : bleu cyan, jaune et rouge magenta. Il faut disposer en outre d'un blanc.

Il est important maintenant de préciser ce que l'on entend par *couleurs secondaires* ou *complémentaires*. Elles sont obtenues par mélange de deux couleurs primaires. Selon le choix de ces dernières – qui n'est pas exactement le même en imprimerie et en peinture, les couleurs complémentaires sont légèrement différentes. La figure 21 montre les couleurs primaires et secondaires dans les deux situations, disposées sur un cercle chromatique<sup>7</sup> simplifié. Dans le cercle chromatique complet (cf. fig. 24), on interpose les teintes intermédiaires ou tertiaires, qui sont obtenues en mélangeant une couleur primaire et une couleur secondaire adjacentes du cercle chromatique.

Toutes les couleurs du cercle chromatique sont des couleurs pures obtenues uniquement par mélange des trois primaires, sans ajout de blanc, ni de noir. Il s'agit maintenant de caractériser une couleur qui n'est pas pure : question d'une grande importance dans la pratique.

# Comment caractériser une couleur ?

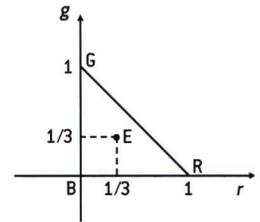
Les couleurs sont quantifiées par plusieurs paramètres: *teinte*, *saturation*, *pureté*, *luminance*..., et au nom de la teinte sont associés des qualificatifs tels que *saturé*, *lavé de blanc*, *clair*, *foncé*, *profond*, *vif*, *rabattu*, *cassé*... Le nombre de combinaisons possibles montre bien avec quelle subtilité peut être caractérisée une couleur.

En 1931, la Commission internationale de l'éclairage (CIE) a préconisé les longueurs d'onde suivantes pour définir les couleurs primaires: 700 nm (R), 546 nm (G) et 436 nm (B). Ce système est appelé RGB (rouge-vert-bleu, ou *red-green-blue*).

Les proportions relatives de chaque primaire dans un mélange sont les composantes trichromatiques de la couleur définies par:

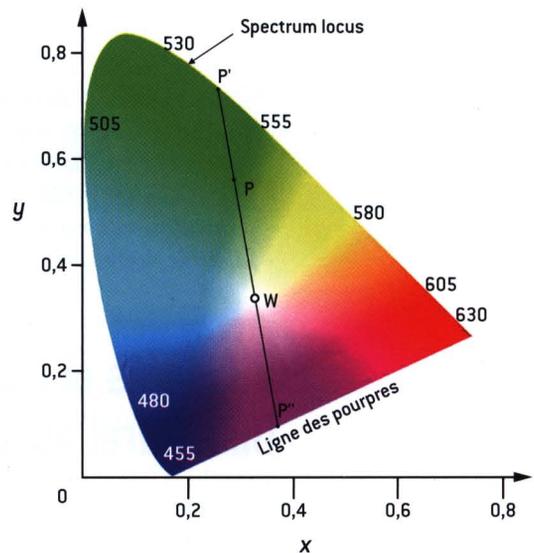
$$r = \frac{R}{R + G + B} \quad g = \frac{G}{R + G + B} \quad b = \frac{B}{R + G + B}$$

Puisque ces grandeurs, appelées coordonnées réduites, sont liées par la relation  $r + g + b = 1$ , la connaissance de deux d'entre elles suffit pour définir une couleur. On peut ainsi proposer une représentation sous forme d'un triangle rectangle isocèle dont les sommets représentent les trois primaires. B est à l'origine des coordonnées, R a la valeur 1 sur l'axe des abscisses  $r$ , et G a la valeur 1 sur l'axe des ordonnées  $g$ . Le point E de coordonnées (1/3, 1/3) représente le blanc de référence.

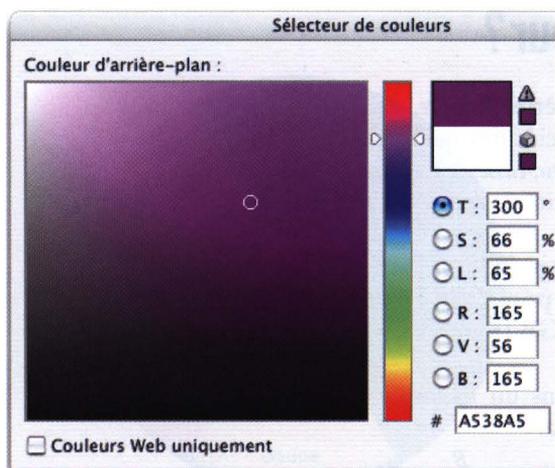


Ce diagramme est séduisant par sa simplicité, mais il s'avère que certaines couleurs ne peuvent pas être reproduites par un mélange additif des couleurs primaires définies ci-dessus, bien que cela soit possible mathématiquement en faisant intervenir des coefficients négatifs qui n'ont évidemment aucune signification physique. Pour pallier cet inconvénient, les coordonnées ont été judicieusement transformées, ce qui a conduit à de nouvelles couleurs primaires XYZ que l'on peut qualifier de virtuelles, car elles n'existent pas dans la réalité. Les coordonnées  $r$  et  $g$  sont remplacées par  $x$  et  $y$ . La représentation dans un diagramme  $(x, y)$ , appelé *diagramme de chromaticité* (fig. 22), est couramment utilisée pour définir une couleur non monochromatique. Dans ce diagramme, le pourtour curviligne, gradué en longueur d'onde exprimée en nm, est appelé *spectrum locus*: c'est l'ensemble des points représentatifs des couleurs spectrales pures (monochromatiques). Il est fermé par la *ligne des pourpres* (en bas) qui correspond au mélange des deux couleurs extrêmes du spectre visible (rouge et violet). Le point W de coordonnées (1/3, 1/3) représente le blanc de référence.

Le diagramme de chromaticité permet d'évaluer la *pureté d'une couleur* qui exprime la proportion de couleur pure (monochromatique) dans une quantité plus ou moins importante de blanc. Plus le



**Fig. 22** Diagramme de chromaticité C.I.E. 1931. Tout point non situé sur le spectrum locus (lieu des couleurs monochromatiques) représente une couleur non monochromatique définie par les coordonnées  $(x, y)$ . La pureté de la couleur correspondant à un point P donné est le quotient des distances  $PW/P'W$  (égal à 58% sur l'exemple).



**Fig. 23** Les logiciels de dessin (ici Photoshop) ou de traitement d'images provenant d'appareils photographiques numériques permettent d'accéder aux paramètres caractéristiques de la couleur : teinte (T), saturation (S), luminance (L). Les proportions de rouge, de vert et de bleu sont également affichées.

point représentatif P est proche de W, moins la couleur est pure, ou plus elle est « lavée de blanc ». Plus le point représentatif est proche du spectrum locus, plus la couleur est pure, ou plus elle est « saturée ». À titre d'exemple, le facteur de pureté de la couleur correspondant au point P de la figure 22 est donné par le quotient  $PW/P'W$ , soit 58%. Le point P' situé à l'intersection du prolongement de la droite WP avec le spectrum locus correspond à la couleur pure (monochromatique) dont la couleur P se rapproche le plus. C'est ce qu'on appelle la *dominante* (dans la pratique, on parle plus fréquemment de *teinte*). Dans l'exemple de la figure 22, il s'agit du vert à 543 nm. Le prolongement de la droite PW dans la direction opposée conduit à une seconde intersection P'' avec la limite du diagramme, ce qui définit la teinte de la *couleur complémentaire*. Dans l'exemple choisi, ce point d'intersection est situé sur la ligne des pourpres. La *couleur complémentaire* de la couleur dominante verte à 543 nm est donc un pourpre (ou magenta).

Pour caractériser complètement une couleur, il faut ajouter aux coordonnées  $x$  et  $y$  du diagramme de chromaticité, un paramètre lié à la quantité de lumière. Ce paramètre d'intensité est appelé *luminance* (voir glossaire).

Finalement, les trois paramètres essentiels caractérisant une couleur donnée sont la **teinte**, la **luminance** (ou **clarté**) et la **pureté** (ou **saturation**). Les logiciels de dessin permettent d'accéder à ces paramètres. Un exemple est donné sur la figure 23.

Dans la pratique, on associe à la *teinte* les adjectifs qualificatifs suivants :

- *clair* ou *foncé* selon que la luminance est élevée ou faible ;
- *saturé* ou *lavé de blanc* selon que le facteur de pureté est voisin de 1 ou de 0.

Dans le langage courant, on dira qu'une couleur est :

- *vive* si elle est claire et saturée ;
- *pâle* si elle est claire et lavée (voisine du blanc) ;
- *profonde* si elle est foncée et saturée ;
- *rabattue* si elle est foncée et lavée (voisine du noir).

## Pigments et colorants. Du naturel au synthétique

Il convient tout d'abord de préciser que les matières colorantes se divisent en deux groupes, les *pigments* et les *colorants*, qui se distinguent par leur solubilité dans les solvants et les substrats :

- les pigments sont insolubles dans le milieu où ils résident, ce qui exige d'assurer la cohésion avec le support à l'aide d'un liant (par exemple huile pour la peinture à l'huile, polymères pour la peinture en bâtiment) ;
- les colorants doivent au contraire posséder une affinité propre pour le support à teindre (textile, papier, cuir, etc.).

On parle donc en général de colorants pour la teinture et de pigments pour la peinture. Cependant, un même composé chimique peut jouer le rôle de colorant ou de pigment selon la façon dont il est utilisé. Par exemple, dans la coloration des plastiques, des colorants insolubles dans certains polymères s'y comportent comme des pigments.

Le *Colour Index* (CI), dans sa troisième édition de 1982, recense près de huit mille colorants synthétiques de nature chimique différente, et plus de quarante mille dénominations commerciales. À chaque colorant est attribué un numéro précédé de deux lettres ; la première précise s'il s'agit d'un pigment (P) ou d'un colorant (S), la seconde indique la couleur : B : bleu (*blue*) ; Bk : noir (*black*) ; G : vert (*green*) ; O : orangé (*orange*) ; R : rouge (*red*) ; Y : jaune (*yellow*) ; V : violet (*violet*) ; W : blanc (*white*).

## Les colorants naturels et synthétiques

Avant le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, les colorants utilisés étaient naturels, soit d'origine végétale (plantes, arbres, lichens), soit d'origine animale (insectes, mollusques). Ainsi le nombre de colorants ne dépassait-il pas quelques dizaines. Quelques exemples sont cités dans le tableau 4.

ORIGINE	NOM	COULEUR	REMARQUES
végétale	indigo**	bleu légèrement violacé	Utilisé par les Égyptiens. Importé des Indes
	pastel**	bleu	Cultivé dans les pays à climat tempéré Même principe colorant que l'indigo
	gaude*	jaune	Surtout utilisé au Moyen-Âge
	garance*	rouge	Utilisée pour la teinture des pantalons des fantassins et des cavaliers de l'armée française de 1835 à 1915
	pourpre française	pourpre	Préparée par fermentation ammoniacale d'un lichen (orseille)
animale	cochenille*	rouge (carmin)	Insecte de la famille des coccidés
	kermès*	rouge	Analogue à la cochenille
	pourpre de Tyr*	pourpre	Extraite du murex (mollusque) par les Romains à Tyr. Il faut près de 9000 murex pour extraire 1 g de pourpre. Structure chimique déterminée en 1909 par Friedler (voisine de celle de l'indigo)

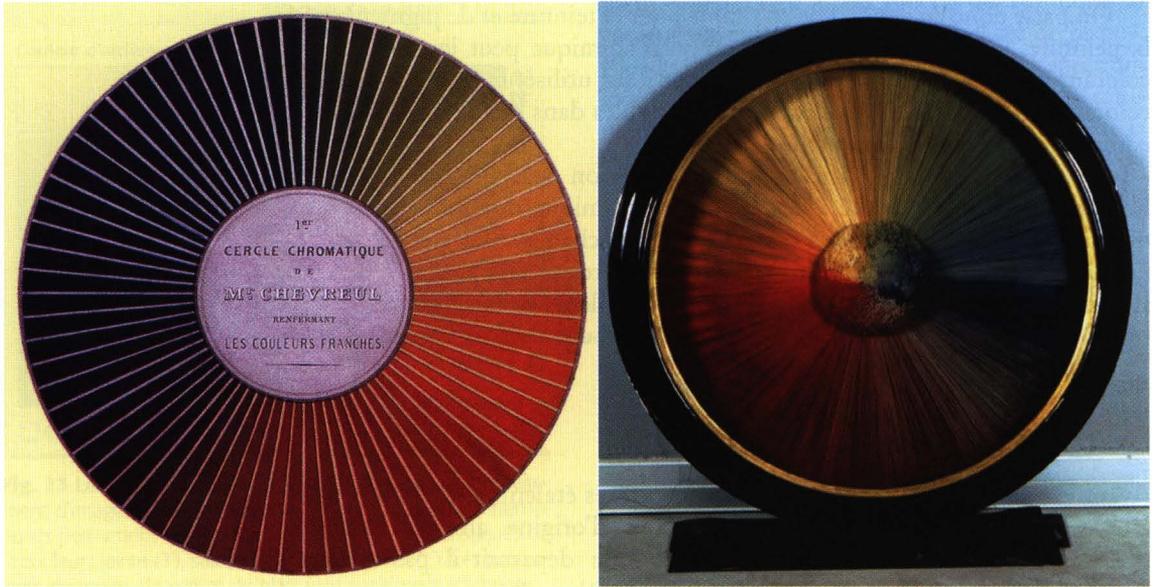
\*colorant à mordant \*\*colorant de cuve

**Tableau 4** Exemples de colorants naturels d'origine végétale et animale.

Il faut distinguer les *colorants à mordant* et les *colorants de cuve*.

- Les colorants à mordant sont peu solubles dans l'eau. Il est donc nécessaire de traiter préalablement la fibre avec un sel métallique (sel d'aluminium, de fer, de chrome, de zinc, d'étain, etc.), appelé mordant. Puis on plonge les fibres dans un bain contenant le colorant qui forme un complexe avec le sel métallique au sein de la fibre. Le complexe colorant-mordant étant insoluble dans l'eau, la teinture est solide.
- Les colorants de cuve sont également insolubles dans l'eau, mais on les solubilise en les réduisant en milieu alcalin dans une cuve. Le tissu est ensuite plongé dans cette cuve, puis sorti et exposé à l'air. Le colorant est alors oxydé : il reprend donc sa formule chimique originelle au sein de la fibre.

Des recherches systématiques sur la teinture et les couleurs sont menées au XIX<sup>e</sup> siècle afin de rationaliser ce qui n'était qu'un ensemble de recettes plus ou moins jalousement gardées par les industriels du textile. Michel-Eugène



**Fig. 24** À gauche : Cercle chromatique de Chevreul. À droite : Échantillons de laine montrant les nuances de couleurs employées en teinture sur la base des travaux de Chevreul (Musée des Arts et Métiers, inv. 36444).

**Chevreul** (1786-1889), directeur des teintures à la manufacture des Gobelins et professeur au Muséum d'histoire naturelle, se distingue plus particulièrement, et son fameux cercle chromatique sert de base pour la classification des nuances colorées en teinture (fig. 24).

En 1852, le Conservatoire national des arts et métiers crée une chaire intitulée *Teinture, impression et apprêts des tissus*, dont le premier titulaire est Jean-François **Persoz** (1805-1868), auteur du *Traité théorique et pratique sur l'impression des tissus* paru en 1846.

Le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle marquera un tournant dans l'histoire des colorants : l'avènement des *colorants synthétiques*. Les précurseurs en sont le chimiste allemand August Wilhelm von **Hofmann** (1818-1892) et le chimiste anglais William Henry **Perkin** (1838-1907). Hofmann, nommé directeur du Collège royal de chimie à Londres en 1845, travaillait sur les propriétés du goudron de houille, en particulier sur l'aniline. Il est l'inventeur une nouvelle classe de colorants dérivés de l'aniline : les « violets d'Hofmann ». Mais c'est Perkin, assistant d'Hofmann au même Collège, qui prépare le premier colorant synthétique en 1856. Alors qu'il travaille sur la quinine sous la direction d'Hofmann, il décide d'étudier l'oxydation de l'aniline. La coloration mauve résultant d'une telle oxydation était déjà connue, mais Perkin pousse ses travaux plus loin. Par oxydation avec du bichromate de potassium, il obtient un précipité noirâtre qu'il parvient à dissoudre partiellement dans de l'alcool. La solution prend une superbe coloration mauve : la *mauvéine* était née.

À cette époque, la couleur mauve était très en vogue sous l'influence de la reine Victoria et de l'impératrice Eugénie. En y ajoutant la facilité avec laquelle la soie est teinte par la mauvéine, le succès de ce colorant est immédiat. Pendant qu'il fait construire une usine, Perkin utilise la buanderie de la maison familiale pour optimiser la synthèse de l'aniline à partir de produits chimiques bon

marché. Il commercialise son colorant dès 1857, à l'âge de vingt ans! Bel exemple de «start-up», comme nous dirions aujourd'hui. La mauvéine se vend non pas à prix d'or, mais à un tarif proche de celui du platine. Perkin fait fortune, et en 1874 (il a 36 ans), il vend son usine pour se consacrer à des travaux de recherche en chimie organique avec le succès que l'on connaît. Son nom sera à jamais associé au premier colorant synthétique (fig. 25).

La découverte de la mauvéine donne une impulsion à la recherche de nouveaux colorants. À l'époque, les formules des composés chimiques n'étant pas connues, les recherches procèdent plutôt par tâtonnements. D'autres colorants dérivés de l'aniline voient ainsi le jour: la *fuchsine* par exemple, découverte par François **Vergues** en 1858. Puis, dans les années 1860, les travaux de divers savants, et tout particulièrement **Liebig** et **Kékulé**, fournissent à la chimie organique les bases conceptuelles qui lui manquaient. En particulier, Kékulé démontre la tétravalence du carbone en 1858 et la structure cyclique du benzène. Il devient alors possible de concevoir rationnellement des synthèses, et la chimie des composés aromatiques, en particulier des colorants, se développe à une vitesse prodigieuse<sup>8</sup>.

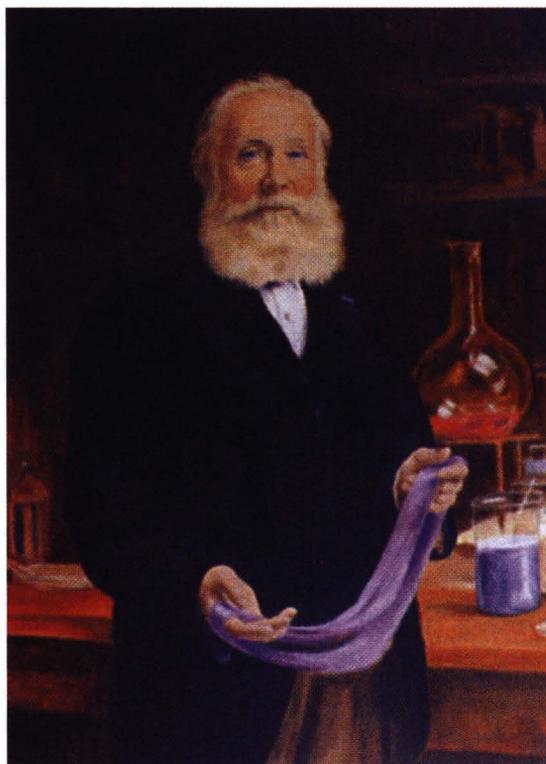
Parmi les résultats les plus remarquables, il faut citer la synthèse de l'*alizarine*, principe colorant de la garance, par **Graebe** et **Liebermann** en 1868. C'est la société bien connue **BASF** (*Badische Anilin & Soda Fabrik*) qui exploitera avec beaucoup de succès les brevets de l'alizarine et de ses dérivés, mettant ainsi un terme à la culture de la garance. Ce sera ensuite le tour de l'*indigo* synthétisé par **Baeyer** et **Heumann** par diverses voies, et c'est finalement le procédé mis au point en 1890 qui sera exploité par la société **BASF**, ce qui portera un coup fatal au commerce de l'indigo venant d'Inde. Cette société fournit actuellement 40% de la production mondiale de ce colorant qui sert surtout à teindre les blue-jeans, pour lesquels l'engouement n'a pas cessé depuis leur apparition dans les années soixante.

Un nombre impressionnant de colorants seront développés par la suite: colorants au soufre, colorants anthraquinoniques, colorants azoïques, phtalocyanines, colorants polyméthéniques, etc. La relation entre couleur et structure chimique des colorants est décrite succinctement dans l'encadré E, page 92.

## Les pigments naturels et synthétiques

Il convient de mettre à part les pigments naturels à l'origine de la couleur des plantes et des animaux décrits dans le chapitre suivant. Nous nous limiterons ici aux pigments naturels et synthétiques utilisés par l'être humain.

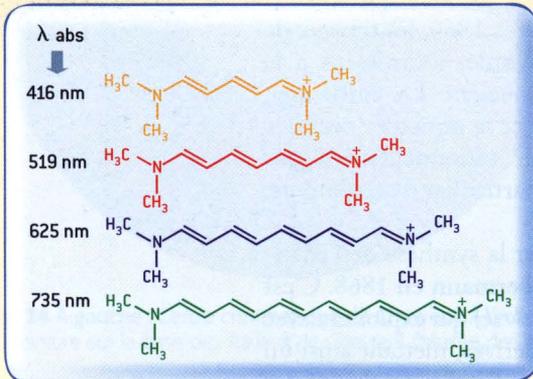
L'utilisation de pigments commence il y a environ 35 000 ans (Paléolithique supérieur): il s'agit principalement du noir et du rouge. Le noir est le plus souvent du charbon minéral, ou bien du charbon de bois ou d'os, et parfois l'oxyde de



**Fig. 25** W. H. Perkin montrant un écheveau teint à la mauvéine.

## E : Relation entre couleur et structure chimique des colorants et pigments organiques

La structure de base d'une molécule de colorant ou de pigment organique est appelée *chromophore*, mot d'origine grecque qui signifie «porteur de couleur» (en grec,  $\chi\rho\omicron\mu\alpha$  = couleur,  $\phi\omicron\rho\epsilon\iota\nu$  = porter). Elle comporte toujours un certain nombre de doubles liaisons conjuguées. La famille des cyanines illustre bien le fait que plus la conjugaison est importante, plus le spectre d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde (fig. E1).



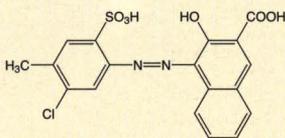
**Fig. E1** Formules chimiques et couleurs des cyanines. La longueur d'onde du maximum d'absorption (indiquée à gauche) augmente avec le nombre de double liaisons conjuguées, d'où une variation importante de la couleur du composé.

Les colorants et pigments organiques les plus utilisés appartiennent aux familles suivantes :

- *Colorants azoïques* (les plus anciens et commercialement les plus importants)

Formule générale :  $R-N=N-R'$ .

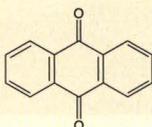
Exemple :



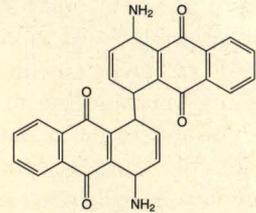
colorant PR 48 (selon le *Colour Index*)

- *Anthraquinones* (couleurs jaune, orangé, rouge)

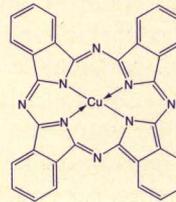
Formule de l'anthraquinone :



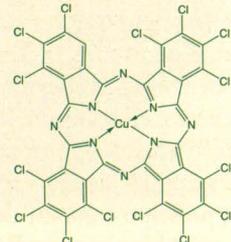
Exemple de colorant anthraquinonique :



- *Phtalocyanines* (dans la gamme des bleus et des verts).



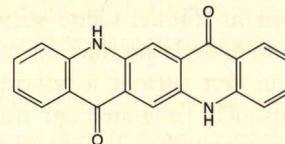
Phtalocyanine de cuivre  
(bleu monastral)



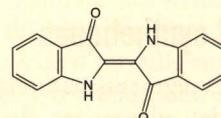
Phtalocyanine de cuivre chlorée  
(vert monastral)

- *Quinacridones* (rouge, violet)

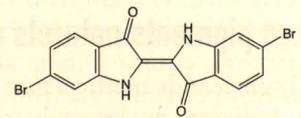
Exemple :



La substitution sur la structure de base d'un colorant par des groupes chimiques appelés *auxochromes* modifie la couleur. Un bel exemple d'illustration est fourni par deux colorants classiques et très anciens : l'indigo et la pourpre de Tyr. C'est seulement en 1909 que l'on démontra que la différence entre ces deux colorants était minime : ils ne diffèrent que par la substitution de deux atomes d'hydrogène par deux atomes de brome.



indigo



pourpre de Tyr

La phtalocyanine de cuivre chlorée et non chlorée (voir ci-dessus) est un autre exemple.

Le rôle des auxochromes est également d'assurer la solubilité dans l'eau et la cohésion avec le substrat. Il s'agit en général de groupes ionisables tels que  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ .



**Fig. 26** Bleu égyptien en relief sur bois polychrome : cercueil sarcophage provenant de Touna-el-Gebel, appartenant à l'ensemble de Chenptah (Paris, Musée du Louvre).

manganèse ( $\text{MnO}_2$ ). Quant au rouge, il provient d'un oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), l'*hématite*, que l'on trouve couramment dans les sols naturels. C'est la *goethite* (oxyhydroxyde de fer:  $\alpha\text{-FeO}_3(\text{OH})_3$ ) qui est responsable de la couleur des ocres. En chauffant la goethite à plus de  $250^\circ\text{C}$ , on obtient l'hématite<sup>9</sup>. L'analyse par diffraction des rayons X montre que les cristaux d'hématite synthétique sont moins réguliers que ceux de l'hématite naturelle, et qu'ils perdent, par chauffage, des molécules d'eau qui étaient emprisonnées dans des pores. C'est ce qui a permis à des chercheurs du Centre de recherche et de restauration des musées de France (Colette Vignaud, Marie-Pierre Pomiès et Michel Menu) de prouver que l'hématite utilisée il y a 20 000 ans dans les œuvres pariétales de la grotte de Lascaux (Dordogne) était naturelle. En revanche, sur le site de Troubat (Hautes-Pyrénées) (11 000-6 500 ans avant J.-C.), 25 % des blocs d'hématite découverts proviennent de la goethite chauffée.

L'homme préhistorique préparait sa matière picturale. Il ajoutait fréquemment aux pigments un matériau incolore en vue d'en modifier les propriétés: c'est ce qu'on appelle la *charge*. Il a en effet été démontré que des pigments noirs et rouges ont été intentionnellement broyés et mélangés avec du talc, de l'argile, du granit ou des feldspaths potassiques. La biotite par exemple (mica noir présent dans le graphite) conférait un aspect irisé. En outre, une huile ou une graisse était parfois utilisée en tant que *liant* pour mélanger les divers constituants et assurer la fixation sur le support.

## Encadré F : Procédés de fabrication du bleu et du vert égyptiens

Les textes égyptiens ne donnent pas d'information sur la préparation des pigments, les secrets de fabrication étant transmis oralement. Des chercheurs du Centre de recherche et de restauration des musées de France, Sandrine Pagès-Camagna et Sylvie Colinart, ont pu préciser le mode de préparation du bleu égyptien et ont réussi à élucider celui du vert égyptien par diverses analyses physicochimiques : spectroscopie (UV-visible, Raman), microscopie (optique, électronique à balayage et à transmission) et diffraction des rayons X.

Le bleu égyptien est préparé à partir d'un mélange de composés calcaires, siliceux et cuivreux en certaines proportions. Ce mélange est chauffé entre 870 et 1 100 °C pendant plusieurs heures. La masse compacte et hétérogène obtenue doit sa couleur bleue à des cristaux de cuprorivaïte ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) et comporte également de la silice sous forme de cristaux de quartz et de tridymite. Tous ces cristaux sont dispersés dans une phase amorphe constituée des résidus

de cuisson. Selon les conditions de chauffage, la couleur bleue varie du bleu foncé au bleu pâle. En général, un broyage modéré est effectué avant application par couches de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . L'action de broyage modifie la tonalité : bleu clair avec des grains de taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , et bleu plus foncé avec des grains de taille 60  $\mu\text{m}$  environ.

La fabrication du vert égyptien, d'une belle couleur turquoise, a fait l'objet de controverses. Il s'avère finalement qu'il fait appel aux mêmes ingrédients que le bleu mais dans des proportions différentes, le chauffage s'effectuant sous atmosphère oxydante entre 900 et 1 150 °C. Par comparaison avec le bleu égyptien, le vert égyptien est enrichi en sodium et appauvri en cuivre. La phase amorphe est majoritaire et confère sa couleur turquoise au pigment. Elle renferme des cristaux de parawollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) et de silice (quartz et/ou tridymite ou cristobalite).

Le *bleu et le vert égyptiens* figurent parmi les tout premiers pigments synthétiques mis au point par l'homme. Le bleu égyptien est sans doute le plus vieux (fig. 26) ; l'identification la plus ancienne sur le site de Saqqara situe son apparition environ 2 500 ans avant J.-C. Les couleurs jouaient un rôle symbolique important dans la civilisation égyptienne. Le bleu était lié à la nature divine, et le vert, couleur de la végétation, exprimait le renouveau, la résurrection. Exporté dans tout l'Empire romain, le bleu égyptien sera utilisé jusqu'au VII<sup>e</sup> siècle. Les procédés de préparation du bleu et du vert égyptiens sont décrits dans l'encadré F ci-dessus.

À la fin de l'époque romaine, les artistes ont ainsi à leur disposition toute une palette de pigments. Certains sont naturels : rouge de Saturne (minium), orpiment (jaune), vermillon ou cinabre (rouge). D'autres sont artificiels : blanc de céruse (carbonate basique de plomb obtenu par attaque de lames de plomb par le vinaigre), vert-de-gris (acétate basique de cuivre obtenu par action du vinaigre sur des feuilles de cuivre)<sup>10</sup>. On fait subir aux ocres les traitements thermiques connus depuis la préhistoire. Le bleu, après avoir été longtemps considéré par les Romains comme une couleur dévalorisante, sera réhabilité grâce au bleu égyptien qui, broyé, est utilisé pour la peinture murale.

Au Moyen-Âge, les pigments des anciens sont largement exploités, et d'autres voient le jour comme par exemple le jaune indien, importé des Indes. Des pigments précieux, déjà connus mais peu employés jusqu'alors, jouent un rôle plus important : l'azurite et la malachite (carbonates hydratés naturels de cuivre, respectivement de couleur bleu azur et verte), et l'outremer (obtenu en broyant des pierres de lapis-lazuli<sup>11</sup>, donnant un bleu profond). Ces pigments sont employés dans les peintures sacrées et dans les enluminures des manuscrits. Un exemple est présenté sur la figure 27.

Aux débuts de la peinture à l'huile, marqués en particulier par les chefs-d'œuvres de Van Eyck (1385-1441), il devient courant de broyer des pigments rouges (hématite, minium), jaunes (ocres, orpiment, limonite) et bleus (lapis-lazuli).

Le bleu de prusse, découvert accidentellement au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, est certainement le premier pigment synthétique inorganique de l'époque moderne. Puis apparaissent le jaune de Naples, le vert de Scheele, et bien d'autres.

Au XIX<sup>e</sup> siècle, parallèlement au développement des colorants de synthèse (voir ci-dessus), de nombreux pigments minéraux sont créés : vert Véronèse, vert émeraude, bleu de cobalt, jaune de chrome, jaune de cadmium, vermillon d'antimoine, violet de manganèse, etc. (voir la composition chimique dans le tableau 5). Comme pour les colorants, les progrès de la synthèse chimique permettent de diminuer les coûts. En particulier, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale ouvre en 1824 un concours pour la synthèse d'un bleu outremer bon marché. Le prix du bleu outremer naturel (obtenu à partir de lapis-lazuli jusqu'alors importé d'Afghanistan) était en effet très élevé. Le procédé de Jean-Baptiste Guimet, qui remporte le concours, a permis de diminuer le prix d'un facteur 10.

Les oxydes et sels métalliques colorés sont employés comme pigments pour la fabrication des émaux. On les mélange avec de la silice et des fondants (oxydes de sodium ou de potassium); ces derniers diminuent la température de fusion. Les composés principalement utilisés sont les suivants :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (noir),  $\text{PtO}$  (gris),  $\text{ZnO}$  (blanc),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (brun),  $\text{CoCl}_2$  (bleu pâle),  $\text{MnO}$  (gris-vert),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (rouge orangé),  $\text{HgS}$  (rouge),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (rouge) (fig. 28). Après avoir été concassés pour en faire des poudres, ils sont appliqués sur des feuilles de cuivre, d'argent ou d'or dont l'adhérence est augmentée par martelage. Le mélange fondu dans un creuset à 1 200 °C pendant six à huit heures est répandu sur la feuille métallique et forme une couche dure et brillante. La figure 29 montre la palette des couleurs que proposait la célèbre entreprise du chimiste A. Lacroix. Un procédé du même type est employé pour l'émail des poteries.

Certains pigments minéraux anciens ont dû être remplacés par des pigments organiques synthétiques en raison de la toxicité de certains métaux qu'ils contiennent, comme le plomb, le chrome ou le mercure.

Quant aux pigments organiques, il s'agit principalement des composés azoïques, des quinacridones (rouges, violets) et des phtalocyanines (bleus, verts) (voir formules dans l'encadré D, page 85). Leur pouvoir colorant est souvent supérieur à ceux des pigments inorganiques et ils sont plus transparents. Ils sont en revanche moins stables à la lumière. En outre, leur prix est plus élevé.

Parmi les pigments utilisés actuellement, 90% sont synthétiques et 96% sont inorganiques.



**Fig. 27** Exemple d'enluminure dans un manuscrit datant de la fin du x<sup>e</sup> siècle et consacré à Saint-Jérôme (ici, sa naissance et son baptême).



**Fig. 28** Couleurs de divers oxydes et sels à l'état de poudre. 1. Oxyde de plomb ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). 2. Bleu de Prusse ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ). 3. Oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). 4. Chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ). 5. Sulfure d'arsenic ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). 6. Chlorure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). 7. Oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). 8. Oxyde de platine ( $\text{PtO}$ ). 9. Oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ). 10. Oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). 11. Vert malachite ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ). 12. Cinabre ( $\text{HgS}$ ).

NOM	COMPOSITION CHIMIQUE
Rouge de cadmium	$\text{CdS}$ , $\text{CdSe}$
Vermillon (rouge)	$\text{HgS}$ (cinabre)
Minium (rouge orangé)	$\text{Pb}_3\text{O}_4$
Orpiment (jaune)	$\text{As}_2\text{S}_3$
Jaune de chrome	$\text{PbCrO}_4$ , $\text{PbSO}_4$
Jaune de cadmium	$\text{CdS}$ , $\text{ZnS}$
Jaune de Naples	$\text{PbSb}_2\text{O}_6$
Vert Véronèse	$(\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
Vert émeraude	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Vert de chrome	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Malachite (vert)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$
Azurite (bleu azur)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
Outremer (bleu) <sup>a</sup>	$(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})$ (lazurite)
Bleu de cobalt	$\text{CoO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$
Bleu de prusse	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Blanc de neige	$\text{ZnO}$
Blanc de plomb	$2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

<sup>a</sup>composant essentiel du lapis-lazuli

**Tableau 5** Exemples de pigments minéraux utilisés en peinture.

Il y a encore beaucoup à dire sur la couleur, non seulement sur la couleur dans l'art avec en particulier l'harmonie des couleurs, mais aussi sur le symbolisme de la couleur, sur la couleur et la beauté, etc. Mais ces aspects dépassent le cadre de cet ouvrage, et le lecteur pourra consulter les ouvrages cités dans la bibliographie reproduite à la fin de ce livre. En revanche, nous aborderons dans le chapitre suivant les couleurs observées dans la nature : ciel, mer, Soleil, minéraux, végétaux et animaux.

#### VOYELLES

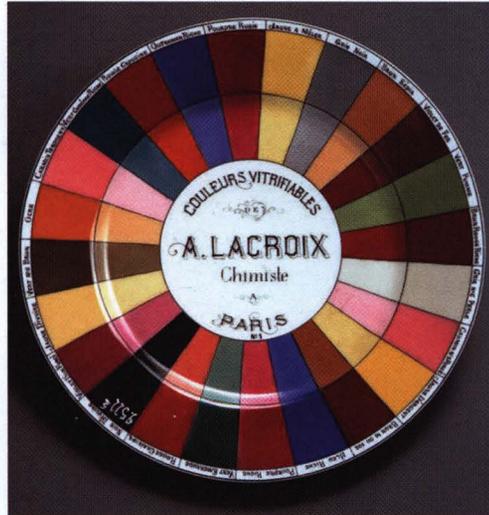
*A noir, E blanc, I rouge, U vert, O bleu: voyelles  
Je dirai quelque jour vos naissances latentes:  
A, noir corset velu des mouches éclatantes  
Qui bombinent autour des puanteurs cruelles*

*Golfés d'ombre; E, candeurs des vapeurs et des tentes  
Lances des glaciers fiers, rois blancs, frissons d'ombelles;  
I, pourpres, sang craché, rire des lèvres belles  
Dans la colère ou les ivresses pénitentes;*

*U, cycles, vibrement divins des mers virides  
Paix des pâtis semés d'animaux, paix des rides  
Que l'alchimie imprime aux grands fronts studieux;*

*O, suprême Clairon plein des strideurs étranges  
Silences traversés des Mondes et des Anges:  
- O l'Oméga, rayon violet de Ses Yeux!*

Arthur Rimbaud, *Poésies 1870-1871*



**Fig. 29** Palette de quarante-huit couleurs vitrifiables pour les arts et la céramique, par A. Lacroix (Musée des Arts et Métiers, inv. 9522/5).



# Lumière et nature

## De l'arc-en-ciel au caméléon



De la perfection géométrique de l'arc-en-ciel aux mouvantes aurores boréales, les spectacles lumineux que nous offre la nature nous émerveillent, de même que la diversité et l'harmonie des couleurs des paysages, des plantes, des animaux et des minéraux. « *Les couleurs sont les sourires de la Nature* » disait le poète anglais Leigh Hunt. Mais que de questions se posent ! Comment expliquer les couleurs du ciel ? Et le mystérieux rayon vert dont Jules Verne a fait le titre de l'un de ses romans ? Quant au spectacle féérique des aurores polaires, d'où viennent les couleurs de ces lueurs ondulantes ? Comment expliquer les teintes des fleurs, les couleurs des animaux et des pierres précieuses ? « *La lumière est le plus beau diamant dans la couronne de la création* » disait Schopenhauer.

*La lumière (...) donne la couleur et l'éclat à toutes les productions de la nature et de l'art; elle multiplie l'univers en le peignant dans les yeux de tout ce qui respire.*

Abbé Nollet, 1783

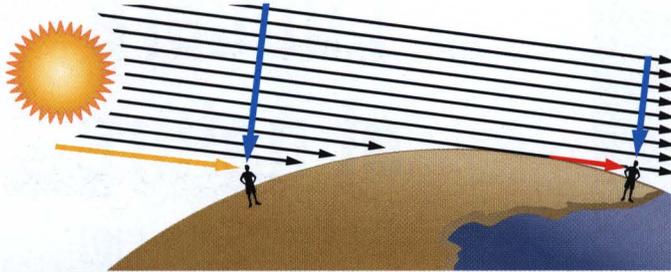
## Les couleurs du ciel

Pourquoi donc le ciel est-il bleu quand il fait beau? Pourquoi prend-t-il des teintes orangées et rouges au Soleil couchant? Pourquoi est-il noir la nuit?

### Bleu, blanc, rouge...

Commençons par la question du **bleu** du ciel, si souvent posée par les enfants, qui est loin d'être triviale comme le montrent les différentes raisons successivement invoquées par des esprits éminents.

Pour expliquer le bleu du ciel, Léonard de Vinci supposait le mélange de la couleur blanche des rayons du Soleil et de la couleur noire de l'espace interstellaire. L'abbé Mariotte pensait que les rayons bleus étaient plus efficacement réfléchis par les particules en suspension dans l'air. Newton attribuait l'origine de la couleur bleue du ciel à de très petites gouttelettes d'eau flottant dans l'air qui, comme les lames minces, donnent naissance à des couleurs et en particulier le bleu. Mais c'est Lord Rayleigh qui fournit en 1871 la véritable explication. Pour la comprendre il faut rappeler que la Terre possède une atmosphère constituée principalement de molécules de dioxygène (21%) et de diazote (78%) avec une faible proportion de dioxyde de carbone (gaz carbonique) et d'eau. Selon les régions du globe, l'atmosphère contient également des quantités variables de particules de diverses natures (poussières, cendres, pollens, etc.). Les rayons du Soleil sont diffusés par ces molécules ou particules dans toutes les directions, mais l'efficacité de ce phénomène est d'autant plus grande que la longueur d'onde est courte (voir chapitre précédent): en d'autres termes, dans la partie bleue du spectre, la diffusion est plus importante que dans la partie rouge, d'où la couleur bleue (fig. 1)<sup>1</sup>. Mais alors



**Fig. 1** Origine des couleurs bleue et rouge du ciel. (En bas: cliché B. Larrey).



**Fig. 2** Au coucher du Soleil, le ciel peut prendre des teintes d'une grande diversité.

pourquoi ne voyons-nous pas le ciel violet? La raison est simple: d'une part la lumière solaire est moins intense à des longueurs d'onde correspondant au violet qu'à celles correspondant au bleu, et d'autre part notre œil est peu sensible dans le violet comme nous l'avons déjà souligné.

Plus l'atmosphère se charge de gouttelettes d'eau, plus le ciel devient **blanc** en raison de la diffusion de Mie qui se produit quand la taille de ces gouttelettes est supérieure à la longueur d'onde de la lumière (voir chapitre précédent). La blancheur des nuages est, rappelons-le, due à ce phénomène.

Dans la journée, le Soleil nous apparaît blanc légèrement jaune, car une partie des rayons de courtes longueurs d'onde a été perdue lors de la traversée de l'atmosphère. Cette perte devient encore plus importante au coucher ou au lever du Soleil. En effet, lorsque le Soleil est proche de l'horizon, les rayons qui nous parviennent traversent une part plus importante de l'atmosphère, ce qui réduit d'autant la proportion des longueurs d'onde courtes, et lorsque le Soleil a disparu sous l'horizon, le ciel peut devenir totalement **rouge** (fig. 1). Mais auparavant, pendant les différentes phases de son coucher, le ciel peut prendre des teintes très diverses: jaune, orangé et rouge (fig. 2).

## Noir

La nuit, le ciel est noir. La raison peut paraître évidente au premier abord: c'est parce qu'aucune lumière ne nous parvient du Soleil, direz-vous! Pas si simple cependant, car, compte tenu du nombre considérable d'étoiles, toute ligne de visée

partant d'un point de la Terre (notre œil par exemple) devrait rencontrer l'une d'elle. Ainsi le ciel devrait-il être complètement illuminé. Comment résoudre ce paradoxe de la nuit noire ?

Cette question préoccupait les Grecs anciens qui y répondaient en postulant que le nombre d'étoiles était limité dans un vide infini. Mais les progrès des instruments d'observation ont révélé un nombre d'étoiles fabuleusement élevé. Dès lors, plusieurs hypothèses ont été avancées jusqu'au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle par divers astronomes tels que Edmund Halley, Edmund Edward Fournier d'Albe, Jean-Philippe Loys de Chéseaux, John Herschel : lumière trop faible des étoiles, absorption de la lumière par le milieu éthéré constituant l'Univers, existence d'amas d'étoiles, etc. Mais toutes ces hypothèses se révélèrent fausses. Le premier qui trouva la véritable explication fut un... poète ! Edgar Poe (1809-1849), auteur du célèbre ouvrage *Histoires extraordinaires*, publia en 1848, un an avant sa mort, un poème cosmologique en prose intitulé *Eurêka*. Il y expliquait le paradoxe de la nuit noire par le fait que la vitesse de la lumière est finie et que les étoiles n'ont pas toujours existé. Dans ces conditions, depuis le moment où une étoile apparaît dans l'Univers, la lumière émise par elle n'a parcouru qu'une certaine distance : si cette distance est inférieure à la distance qui nous sépare de cette étoile, la lumière émise par cette dernière ne nous est pas encore parvenue. Le nombre d'étoiles dont la lumière nous parvient à un instant donné est donc limité. Intuition géniale, qui sera confirmée plus tard par la théorie du Big Bang et celle de la relativité.

Il ne faut pas non plus oublier que notre œil n'est pas sensible aux rayons ultraviolets et infrarouges, aux micro-ondes, aux ondes radio qui sont pourtant omniprésents dans l'espace. La nuit, le ciel est donc habité d'une infinité de radiations qui ne nous sont pas perceptibles.

## Les couleurs de la mer

Grande Bleue, Côte d'Azur, bleu des mers du Sud, bleu outremer... À la question de la couleur de la mer, chacun répondra spontanément : bleue. Cette couleur provient-elle de substances dissoutes ou en suspension que la mer contient ? S'agit-il de la réflexion du bleu du ciel ? L'origine de la couleur bleue est-elle analogue à celle du bleu du ciel, c'est-à-dire due à la diffusion de la lumière par les molécules d'eau ? Pourquoi la couleur tire-t-elle parfois sur le vert, ou le jaune vert, voire d'autres couleurs ?

Immergés dans la mer, nous la voyons bleue. La raison principale en est une faible absorption par l'eau de la partie rouge de la lumière blanche, absorption qui devient importante sous de

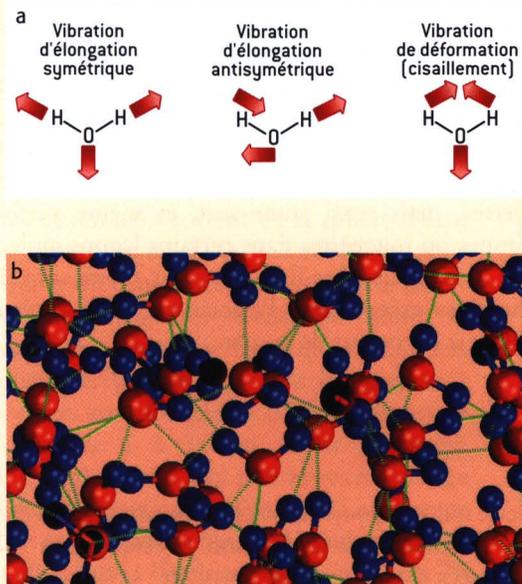


Fig. 3 Photographie sous-marine.

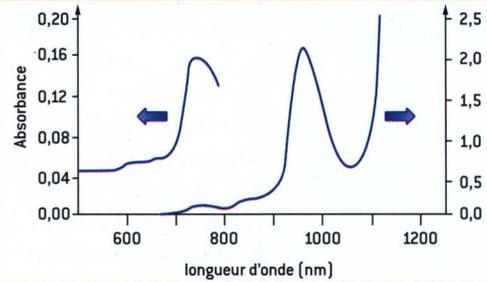
### Encadré A : pourquoi l'eau absorbe-t-elle dans le rouge ?

Dans une molécule d'eau  $H_2O$ , les atomes d'hydrogène et d'oxygène ne sont pas dans une position fixe : ils oscillent autour d'une position moyenne à certaines fréquences (fig. A1) et l'amplitude de ces oscillations est d'autant plus grande que la température est élevée. Ces fréquences ne sont pas les mêmes pour des molécules d'eau séparées (état vapeur) et des molécules d'eau à l'état liquide. Dans ce dernier cas, ces molécules sont en effet liées par des interactions appelées liaisons hydrogène (représentées en pointillés sur la figure A2).

Si on éclaire de l'eau avec de la lumière dont la fréquence correspond à une des fréquences d'oscillation des molécules



**Fig. A1** Oscillations des atomes autour d'une position moyenne dans une molécule d'eau (a). À l'état liquide, une molécule d'eau est liée à d'autres par des liaisons hydrogène, représentées en vert (b).



**Fig. A2** Spectre d'absorption de l'eau mesuré avec une cuve de 10 cm d'épaisseur. Pour fixer les idées, lorsque l'absorbance est de 1, le milieu absorbe 90% de la lumière incidente, et pour une absorbance de 0,1, le milieu absorbe 10%.

d'eau (ou à des harmoniques de ces fréquences, ou encore à des combinaisons de ces fréquences), il y a *résonance*, c'est-à-dire que les molécules d'eau absorbent la lumière à cette fréquence. Pour un ensemble de molécules d'eau à l'état liquide, les fréquences sont telles que l'absorption se situe principalement dans l'infrarouge. Cependant, au-dessous de 700 nm, c'est-à-dire dans la partie visible du spectre, l'absorption est non négligeable pour des épaisseurs d'eau importantes. Elle résulte de la queue d'une bande centrée à 760 nm et de deux bandes beaucoup moins intenses à 660 et 605 nm (fig. A2).

Pour que la coloration bleue – résultant de cette absorption dans le rouge – soit visible pour l'œil, il faut une épaisseur importante d'eau. Alors qu'un verre d'eau apparaît incolore, la lumière blanche vue à travers un tube de trois mètres de long rempli d'eau et obturé à ses extrémités par deux disques en verre apparaît légèrement bleutée ; la transmission est alors de 44% à 660 nm.

Et l'eau sous forme de glace ? La couleur bleutée de la glace (ou de la neige en profondeur) s'explique également par cette absorption dans le rouge, mais il faut y associer une diffusion multiple de la lumière plus importante qu'avec l'eau liquide.

grandes épaisseurs d'eau. L'origine d'une telle absorption est expliquée dans l'encadré A ci-dessus. Pour une eau de mer ayant une faible turbidité (c'est-à-dire contenant peu de particules en suspension), 40% environ de la lumière du Soleil sont transmis au bout d'un mètre. Le rouge n'est plus transmis au-delà de 20 m, mais l'eau de mer reste transparente au bleu-vert jusqu'à 100 m de profondeur. La couleur bleue est renforcée par la diffusion de la lumière par les molécules d'eau (et éventuellement par des particules en suspension) qui est d'autant plus efficace que la longueur d'onde est courte. Les photos sous-marines montrent bien cette couleur bleue prédominante (fig. 3), mais l'expérience montre que la couleur peut changer rapidement, passant par exemple du bleu vert au bleu nuit.



Fig. 4 La côte de l'île de Kauai, dans l'archipel de Hawaï.

Examinons maintenant les couleurs des mers et des océans vus de l'extérieur. La couleur bleue nous est perceptible grâce à la diffusion de la lumière par les molécules d'eau et les particules en suspension : elle permet à la lumière bleue d'être renvoyée à l'extérieur. Il est intéressant de remarquer que la diversité des couleurs bleues observées est bien plus grande que pour le ciel. Les parties de l'océan qui réfléchissent la lumière bleue du ciel paraissent plus bleues que celles qui réfléchissent la lumière blanche venant des nuages. La présence de particules en suspension, de micro-organismes, du plancton, etc. joue également un rôle. Les eaux côtières par exemple peuvent prendre des couleurs variées. Lorsque le bleu de la mer se mélange au jaune du sable, la couleur tire sur le vert (fig. 4). Les particules en suspension, comme les argiles, et les végétaux microscopiques (algues) agissent comme des filtres colorés. Ainsi peut-on observer non seulement des teintes vertes, mais aussi jaune-vert, et même parfois jaunes ou rougeâtres dans certains lagons ou lacs de montagne. Mer Rouge et mer Noire sont de notables exceptions à l'association de la couleur bleue à la couleur de la mer.

## L'arc-en-ciel

Parmi les phénomènes lumineux qui ont toujours excité l'imagination, l'arc-en-ciel figure en bonne place. Avant qu'une explication physique n'en soit donnée, les interprétations proposées rivalisent de suggestivité : le signe d'une alliance entre Dieu et Noé après le déluge (Genèse), l'écharpe d'Iris (mythologie grecque), un serpent géant qui apporte le malheur à la maison située à son extrémité (mythologie africaine), un pont de lumière vers le monde surnaturel, etc. Ainsi les écrits sur le sujet ont-ils été nombreux depuis Aristote et Épicure, mais il faudra attendre les travaux de Descartes et surtout ceux de Newton pour que le voile soit levé sur ce phénomène mystérieux.

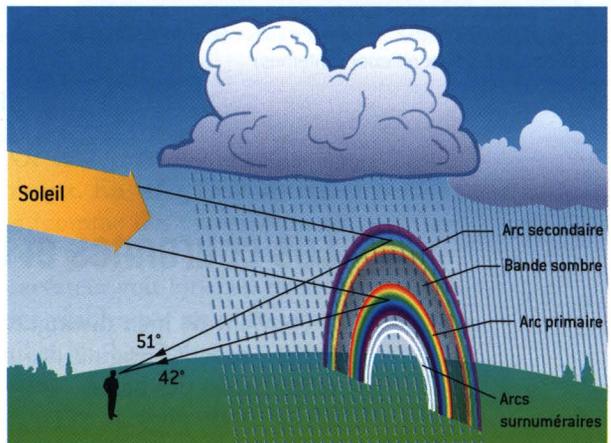
Un arc-en-ciel apparaît à la fin d'un orage. En plus de l'arc primaire, on peut distinguer un arc secondaire d'intensité plus faible. Il en existe d'ordre supérieur mais ils ne sont guère visibles qu'en laboratoire. Dans l'arc primaire, le rouge est à l'extérieur, alors que dans l'arc secondaire, il est à l'intérieur (fig. 5). On remarque également que la zone entre les deux arcs est plus sombre que le reste du ciel. Cette zone porte le nom d'Alexandre, car c'est Alexandre d'Aphrodisias qui la décrit en premier vers 200 avant J.-C.

Comment un arc-en-ciel se forme-t-il ? Pour le comprendre, réalisons l'expérience décrite sur la figure 6. Un récipient sphérique rempli d'eau est éclairé par un faisceau parallèle de lumière blanche (lumière solaire ou lampe puissante associée à une lentille) passant à travers un écran. Sur l'écran apparaît un arc-en-ciel circulaire. Le cône est délimité à l'extérieur par la couleur rouge, à

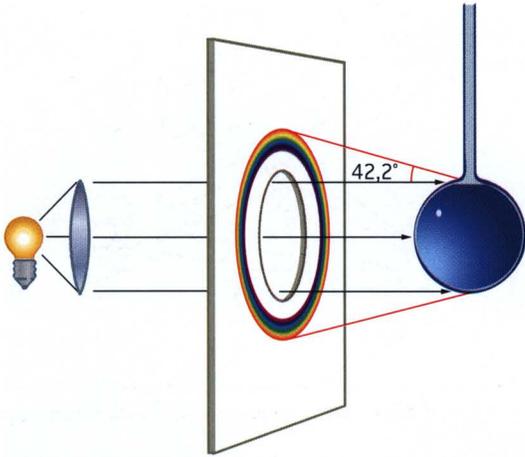
l'intérieur par le violet. Les angles correspondants sont respectivement  $42,2^\circ$  et  $40,2^\circ$ . Ces angles sont appelés *angles critiques* pour la raison suivante. En traçant tous les rayons pénétrant dans la sphère d'eau, se réfléchissant à l'intérieur et ressortant vers l'arrière, on s'aperçoit que l'angle que fait un rayon sortant avec la direction de la lumière incidente ne peut pas dépasser un certain angle, et que dans la direction correspondant à cet angle, il y a accumulation de rayons (fig. 7). Pourquoi ces angles critiques sont-ils différents selon la couleur? C'est parce que l'indice de réfraction varie avec la longueur d'onde (voir chapitre précédent: couleurs par réfraction): l'indice de l'eau par rapport à l'air est 1,33 pour le rouge et 1,34 pour le violet. À l'intérieur du cône, les rayons de couleurs différentes, successivement réfractés, réfléchis et réfractés sortent de la sphère d'eau, se superposent et se recombinent pour donner un blanc laiteux au centre de l'arc.

Chaque goutte d'eau de pluie se comporte de la même façon que ce récipient sphérique. Les arcs les plus brillants sont observés avec des gouttes dont la taille est de l'ordre de 1 à 3 mm. Dans la bruine (0,2 mm), les arcs sont plus larges et le rouge disparaît presque complètement. La présence d'un arc secondaire résulte de deux réflexions au lieu d'une à l'intérieur des gouttes (fig. 7). Dans ce cas, l'angle critique est voisin de  $51^\circ$ . Newton avait parfaitement compris ces phénomènes et sa théorie fut largement répandue en Europe, grâce en particulier à Voltaire et à M<sup>me</sup> du Châtelet, précurseurs de la diffusion de la culture scientifique. Dans l'ouvrage *Éléments de la philosophie de Newton*, publié en 1738, Voltaire décrit en particulier la théorie de l'arc-en-ciel de façon très pédagogique (fig. 8).

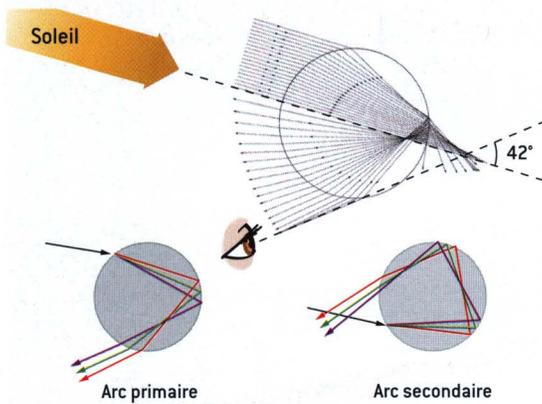
Et le nombre de couleurs dans l'arc-en-ciel? Combien en voyez-vous? Trois comme Aristote (violet, vert, rouge), cinq comme Gassendi (pourpre, bleu, vert, jaune, rouge), ou sept comme Newton (violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge)? Ce dernier a vraisemblablement transposé ses observations sur la dispersion



**Figure 5** Arc-en-ciel. Le rouge est à l'extérieur de l'arc primaire et à l'intérieur de l'arc secondaire. La zone entre les deux arcs est plus sombre que l'intérieur de l'arc primaire. La photo centrale montre un arc surnuméraire (clichés Ch. Prunier).



**Fig. 6** Expérience permettant de créer un arc-en-ciel artificiel.



**Fig. 7** Trajets des rayons issus du Soleil et pénétrant dans une goutte d'eau. Il y a accumulation de rayons renvoyés vers l'arrière autour de l'angle critique, qui vaut  $42,2^\circ$  pour le rouge. En bas : distinction entre arc primaire (une réflexion interne) et arc secondaire (deux réflexions internes)

de la lumière par un prisme, et comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, il peut avoir été influencé par la magie du chiffre 7 (analogie avec les sept notes de la gamme, en particulier). En fait, il est plus difficile de voir sept couleurs dans l'arc-en-ciel que dans la lumière dispersée par un prisme. En voici la raison : au voisinage de l'angle critique, il est possible de trouver deux rayons qui sortent parallèles d'une goutte (voir fig. 7), mais comme leurs trajets à l'intérieur de la goutte sont différents, ils peuvent interférer de façon destructive – d'où l'apparition de zones obscures – ou bien de façon constructive – ce qui donne lieu à la formation d'arcs surnuméraires (situés à l'intérieur et au voisinage de l'arc primaire) qui ne sont autres que des franges d'interférences (fig. 5). Ces arcs surnuméraires sont plus facilement observés lorsque les gouttes sont petites, car si elles sont grosses, la différence de trajet entre deux rayons à la sortie des gouttes est grande, et les franges d'interférences sont trop rapprochées pour être distinguées par l'œil.

Une remarque intéressante en vue des applications : l'angle sous lequel on peut observer l'arc-en-ciel diminue quand l'indice de réfraction des sphères augmente. Ce résultat est mis à profit dans les panneaux de signalisation routière. Ils sont en effet constitués de petites billes transparentes d'indice élevé (1,7), qui renvoient la lumière dans un cône dont l'angle est de  $8^\circ$ , au lieu de  $42^\circ$  pour des gouttes d'eau. La lumière des phares d'un véhicule est donc renvoyée vers le conducteur, d'où l'apparence très lumineuse de ces panneaux. Les cataphotes rouges à l'arrière des véhicules, motos, vélos... fonctionnent selon le même principe.

## Les couronnes et les halos

Il convient de bien distinguer couronnes et halos. Les gouttelettes d'eau des nuages sont à l'origine des couronnes, alors que les cristaux de glace sont responsables des halos.

### Les couronnes

Les couronnes sont des disques et des cercles lumineux concentriques que l'on observe en regardant le Soleil ou la Lune dans une atmosphère riche en vapeur

d'eau ou à travers de légers nuages (fig. 9). Un phénomène semblable, c'est-à-dire un cercle irisé, est observé autour d'une source lumineuse (une flamme par exemple) que l'on regarde à travers une vitre recouverte de buée ou un tissu léger. Les anneaux dont la taille est variable (et beaucoup plus petite que celle des halos) résultent de la diffraction de la lumière par les gouttelettes d'eau, comme l'avait montré Fraunhofer. Lorsque les gouttelettes sont de diverses tailles, la couronne apparaît blanche. Plus la taille des gouttelettes est homogène, plus la couleur des anneaux est marquée, le violet étant à l'intérieur et le rouge à l'extérieur. Le diamètre des anneaux dépend de la taille des gouttelettes : l'angle sous lequel on voit ces anneaux varie de 1 à 12°. Ce phénomène de couronne s'observe plus facilement avec la Lune qu'avec le Soleil, car l'intensité de ce dernier exige l'utilisation d'un filtre ou d'un verre noirci pour l'observation.

## Les halos

Les halos n'ont pas pour origine des gouttelettes d'eau, mais de petits cristaux de glace qui se forment dans les nuages d'altitude. Les premiers travaux théoriques sur ce sujet remontent au physicien Edme **Mariotte** (~1620-1684) qui avait compris que les phénomènes de halo résultent de la réfraction de la lumière passant à travers de petits cristaux prismatiques. La compréhension de ces phénomènes, aussi complexes que variés, a évidemment beaucoup progressé par la suite grâce en particulier aux travaux d'Auguste **Bravais** (1811-1863) au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle<sup>2</sup>. Mais aujourd'hui encore, certains ne sont pas complètement élucidés.

La glace cristallise de façon hexagonale. Or la forme des cristaux est cruciale pour l'observation de phénomènes lumineux. En effet, seuls les cristaux qui ont la forme de baguettes hexagonales (comme des crayons) ou de plaquettes hexagonales donnent lieu à des phénomènes lumineux. Contrairement au cas de l'arc-en-ciel qu'un observateur voit lorsqu'il regarde un rideau de pluie le dos au Soleil, les halos sont visibles par un observateur lorsque les cristaux sont interposés entre le Soleil et lui. Les halos sont observés également avec la lumière réfléchiée par la Lune.

Les cristaux sous forme de baguettes et plaquettes se comportent en fait comme des prismes. Pour les rayons qui entrent par une face latérale et ressortent deux faces plus loin, l'angle au sommet du prisme est de 60°. Le tracé des divers rayons selon les lois de la réfraction révèle que l'angle minimal de déviation de la lumière est de 22°. C'est dans cette direction que la lumière se

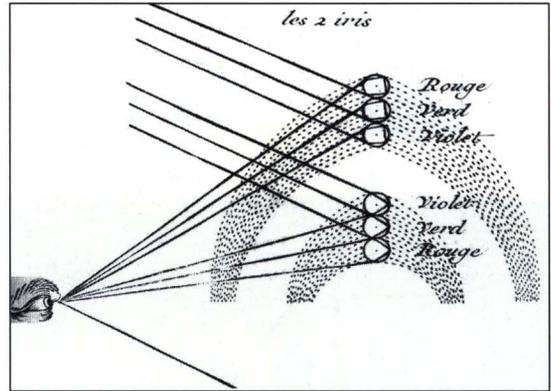
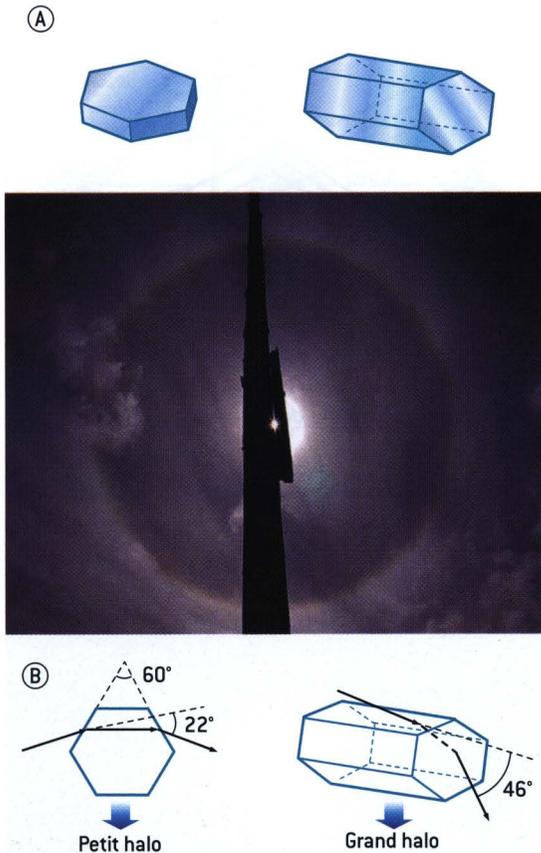


Fig. 8 Extrait des *Éléments de la philosophie de Neuton* par Voltaire, 1738.



Fig. 9 Couronne lunaire (cliché F. Suagher).



**Fig. 10** Les halos sont dus à la réfraction de la lumière dans les cristaux de glace hexagonaux (A) : ces structures se comportent comme des prismes d'angles au sommet  $60^\circ$  et  $90^\circ$ . Les angles minimaux de déviation de la lumière sont de  $22^\circ$  pour le petit halo et de  $46^\circ$  pour le grand halo (B). La photographie montre un exemple de petit halo. La vision directe du Soleil est occultée afin d'éviter l'éblouissement (cliché F. Suagher).

concentre, d'où l'observation d'un halo, dénommé *petit halo* (fig. 10). Lorsque les rayons entrent par une face latérale et ressortent par la base du prisme (ou l'inverse), l'angle au sommet du prisme est de  $90^\circ$  et l'angle minimal de déviation est de  $46^\circ$ . Le halo ainsi observé, dénommé *grand halo*, est beaucoup moins lumineux que le petit, et il est rarement complet.

Ces cristaux de glace donnent parfois naissance à bien d'autres formes lumineuses que le petit et le grand halo : parhélies, cercle parhélique, arc tangent, arc circumzénithal, etc. La figure 11 montre le résultat d'une simulation sur ordinateur qui illustre la variété de ces phénomènes. Toutes ces formes ne sont pas observables simultanément sauf dans des situations exceptionnelles. En particulier, quand le Soleil est près de l'horizon, deux images diffuses de notre étoile, situées à la même hauteur qu'elle, peuvent apparaître légèrement à l'extérieur du petit halo. Ce sont les *parhélies* (ce mot vient du grec  $\text{παρα ηλιος}$ , para helios, qui signifie «à côté du Soleil»), dont les premiers témoignages remontent à la fin du XVII<sup>e</sup> siècle. Mariotte avait compris que la présence de cristaux prismatiques disposés verticalement en était responsable. Le texte en bas de la page indique comment il décrivait les parhélies.

Voyons plus précisément l'origine du phénomène. Dans une atmosphère calme, les cristaux sous forme de plaquettes tombent lentement en restant horizontaux, tandis que ceux sous forme de baguettes sont orientés verticalement ; ces orientations résultent du frottement avec l'air lors de la chute. Dans les deux cas, les arêtes des cristaux sont verticales. Lorsque le Soleil se

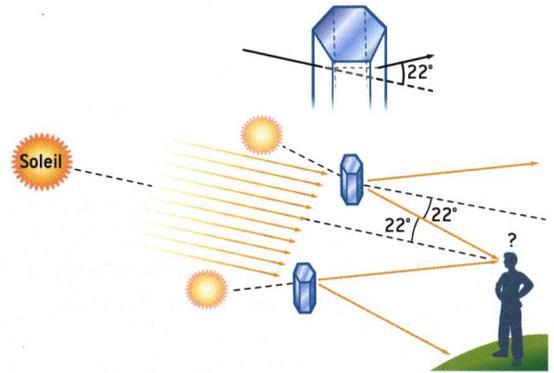
### Les Paréliés ou faux Soleils.

**L**es Paréliés ou faux Soleils sont des lumières fort vives qui paroissent quelquefois à côté du Soleil. Ceux qui sont les plus ordinaires, se voyent en même tems que les grandes Couronnes, & sont placez dans la même circonférence deçà & delà du Soleil. Ils ont autant de degrez d'élevation que le Soleil, & ils ont des couleurs à peu près semblables à celles de l'Arc-en-ciel. Leur figure est ovale, & le diamètre selon l'ordre des couleurs est environ deux fois plus grand que l'autre ; le rouge & le jaune sont du côté du Soleil, & le bleu & le violet de l'autre côté ; on voit rarement le violet.

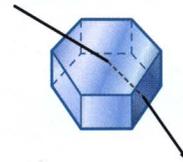
Extraits des «Œuvres de Mariotte» publiées en 1717. À noter que le phénomène désigné par «grandes couronnes» est ce que nous appelons aujourd'hui «petit halo».



**Fig. 11** Simulation sur ordinateur des effets lumineux dus à la présence de cristaux de glace (logiciel Halosim). La photographie exceptionnelle prise à Verrières-le-Buisson, le 7 décembre 1987 (en bas), montre la plupart de ces effets (cliché R. Olombel).



**Fig. 12** Origine des parhélies (images diffuses du Soleil apparaissant à la même hauteur que lui).



**Fig. 13** L'arc circumzénithal apparaît très haut dans le ciel et est centré sur le zénith (cliché Ch. Prunier).

trouve près de l'horizon, les plaquettes et les baguettes situées à la même hauteur que l'astre renvoient la lumière préférentiellement : sous un angle de  $22^\circ$  lorsque les rayons sont strictement perpendiculaires aux faces verticales des cristaux, et sous un angle un peu supérieur à  $22^\circ$  si les rayons sont légèrement inclinés. Deux taches lumineuses, les *parhélies*, apparaissent alors à l'extérieur du petit halo (fig. 12). Elles présentent plus ou moins nettement les couleurs

de l'arc-en-ciel, le rouge étant situé du côté du Soleil. Un phénomène comparable peut se produire avec la Lune; les taches lumineuses prennent dans ce cas le nom de *parasélènes*.

Dans la famille des halos, l'*arc circumzénithal* est l'un des plus beaux (fig. 13): il est aussi coloré qu'un arc-en-ciel. Comme son nom l'indique, l'arc est centré sur le zénith et situé très haut dans le ciel. Il apparaît dans des conditions analogues à celles requises pour les parhélies (qui en sont des précurseurs), c'est-à-dire lorsque les arêtes des cristaux sont verticales. L'arc circumzénithal n'est visible d'un observateur que lorsque le Soleil est à moins de  $32^\circ$  de l'horizon. C'est en effet à cette condition que les rayons pénètrent par la face supérieure des cristaux dont les arêtes sont verticales, pour en ressortir par une face latérale. L'angle d'émergence varie peu avec la rotation selon l'axe vertical.

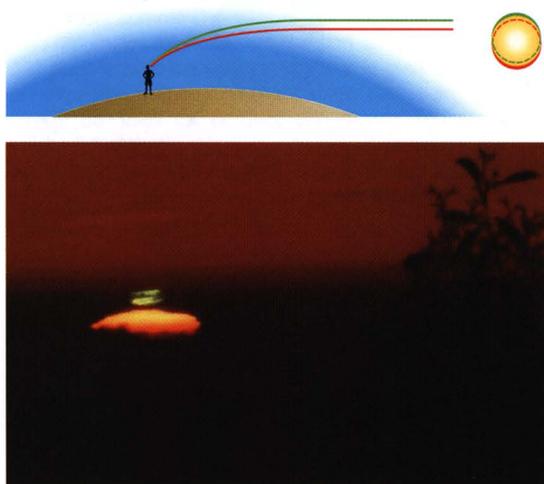
Enfin, les *arcs tangents* qui s'appuient sur le petit halo (fig. 11) apparaissent lorsque les cristaux sous forme de baguettes sont disposés horizontalement et prennent toutes les orientations autour d'un axe vertical et d'un axe horizontal. Les formes des arcs tangents dépendent de la hauteur du Soleil.

## Le rayon vert

Voici un phénomène intrigant, resté longtemps inexpliqué. Pourquoi une tâche vert émeraude apparaît-elle pendant quelques secondes, juste avant que le Soleil ne disparaisse sous l'horizon? On a tout d'abord cru que ce phénomène était une conséquence de la persistance visuelle, car le vert est la couleur complémentaire du rouge-orangé. En réalité, il est dû au fait que l'atmosphère joue le rôle d'un prisme, et réfracte donc la lumière différemment selon la

longueur d'onde. En outre, en raison de la diminution progressive de la densité atmosphérique lorsque l'altitude augmente, les rayons sont courbes. Puisque les rayons rouges sont moins déviés que les autres, l'image rouge du Soleil pour un observateur apparaît légèrement moins haute dans le ciel (fig. 14). Les images violettes et bleues qui seraient les plus hautes ne sont pas observées, car la lumière à ces longueurs d'onde est efficacement diffusée (voir ci-dessus). L'image rouge disparaît en premier sous l'horizon: à la fin, il ne reste quasiment que la partie verte, car l'orangé et le jaune sont absorbés par la vapeur d'eau. Cette partie verte, le fameux rayon vert, n'est visible qu'un court instant (l'expression anglaise «*green flash*» exprime bien la rapidité du phénomène).

Il n'est pas facile d'observer le rayon vert. Il faut que l'horizon soit dégagé; le bord de mer est donc favorable, d'autant plus que la vapeur d'eau absorbe les parties jaune et orangé du spectre. Il est préférable qu'il fasse froid, car l'air



**Fig. 14** La figure du haut illustre la dispersion verticale des images visibles du Soleil aux diverses longueurs d'onde, à l'exception des longueurs d'onde dans le bleu et le violet qui ne sont pas présentes en raison de la diffusion par l'atmosphère. Quand le Soleil disparaît sous l'horizon, la dernière couleur visible pendant un court instant est vert émeraude: c'est le fameux rayon vert.

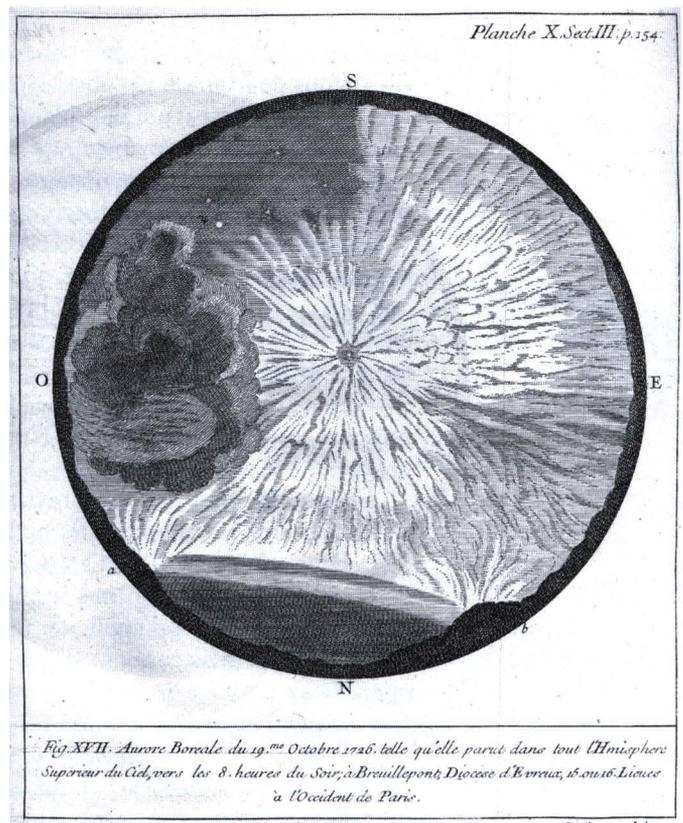
froid a un indice de réfraction supérieur à celui de l'air chaud : le phénomène de dispersion des couleurs est alors plus marqué. Il est déconseillé de tenter d'observer le rayon vert à l'œil nu au risque d'endommager de façon irréversible la rétine. Il est préférable d'utiliser des jumelles ou un télescope, munis d'un filtre (verre de masque de soudeur par exemple). La durée pendant laquelle il est possible d'observer le rayon vert dépend de la vitesse à laquelle le Soleil « se couche ». Aux latitudes élevées, le phénomène peut durer plusieurs secondes.

## Les aurores boréales et australes

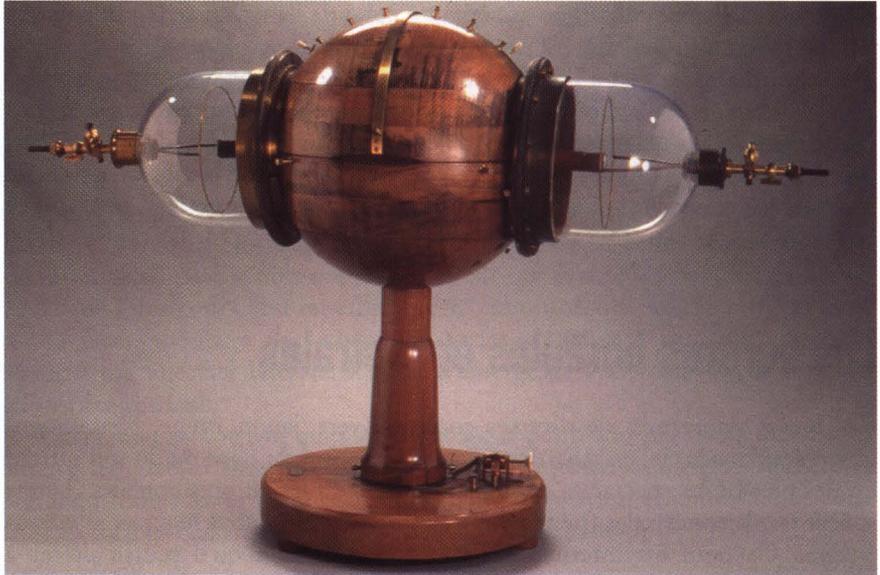
Ces lueurs mouvantes de diverses couleurs (vert, jaune, rouge, bleu, violet) observées dans le ciel en regardant dans la direction du nord ou du sud offrent un des plus beaux spectacles de la nature. Ce sont les aurores boréales (hémisphère nord) et australes (hémisphère sud) rassemblées sous le terme d'*aurores polaires*. Ce nom est internationalement adopté bien qu'il puisse prêter à confusion avec le lever d'un astre. En outre, le phénomène est observé dans d'autres régions que les régions polaires.

Les Grecs et les Romains connaissaient les aurores boréales comme en témoignent les écrits d'Aristote, de Pline et de Sénèque. Aux latitudes de leur pays, le phénomène apparaissait parfois comme une lueur rouge au-dessus de l'horizon, pouvant laisser croire à un incendie au loin. Quand Anaximène aperçut en 593 avant J.-C. des « nuages de gaz enflammé » il s'agissait certainement d'une aurore boréale. Les croyances que ces aurores ont inspirées, notamment chez les Esquimaux et les Indiens d'Amérique du Nord, sont variées : danse d'esprits humains, esprits des enfants morts à leur naissance, fantômes des ennemis décédés, etc.

C'est à partir de la fin du XVI<sup>e</sup> siècle que les aurores polaires sont observées de façon méthodique, notamment par l'astronome Tycho **Brahé**. Les aurores boréales du 17 mars 1716 et du 19 octobre 1726 (fig. 15), d'une intensité exceptionnelle et visibles de nombreux pays, conduisent les scientifiques à chercher une explication rationnelle de ce phénomène. Le premier ouvrage sérieux sur la question



**Fig. 15** Aurore boréale du 19 octobre 1726. Planche extraite du *Traité physique et historique de l'aurore boréale* (J.-J. Dortous de Mairan, 1733).



**Fig. 16** Appareil mis au point en 1864 par Auguste de la Rive pour la reproduction des aurores boréales. Hauteur : 80 cm ; longueur : 139 cm (Musée des Arts et Métiers).

est le *Traité physique et historique de l'aurore boréale* publié en 1733 par J.-J. **Dortous de Mairan**. Ce physicien émet pour la première fois l'hypothèse que l'aurore boréale est d'origine solaire. Selon lui, l'atmosphère solaire, constituée « d'un fluide ou d'une matière rare et ténue » peut se prolonger jusqu'à la haute atmosphère terrestre où « la matière solaire » s'y enflamme de façon spontanée ou par collision avec les particules composant l'air.

En 1741, le physicien suédois O. P. **Hioter** fait une observation de la plus haute importance : il remarque que l'aiguille de sa boussole se met à s'agiter lors de l'apparition d'une aurore boréale. Les 46 aurores boréales qu'il étudiera jusqu'en 1747 confirmeront l'existence d'une fluctuation du champ magnétique, appelée *orage magnétique*.

Autre observation importante au XIX<sup>e</sup> siècle : il existe une relation entre la présence de taches solaires et l'intensité anormalement élevée des aurores polaires.

Pour comprendre le phénomène, pourquoi ne pas essayer de le reproduire au laboratoire ? Le premier à tenter l'expérience est le physicien suisse Auguste **de la Rive**. En 1864, il met au point un étrange appareil (fig. 16) avec lequel il reproduit des phénomènes lumineux analogues aux aurores boréales. Un électroaimant permet d'appliquer un champ magnétique dans une enceinte où l'air est raréfié mais contient de la vapeur d'eau, car de la Rive invoque le fait que « l'aurore boréale se passe toujours dans un air chargé de vapeurs aqueuses ou tout au moins d'aiguilles de glace ».

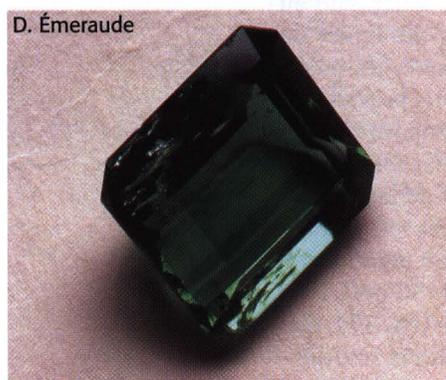
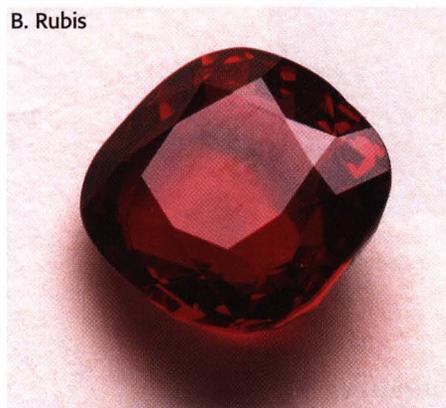
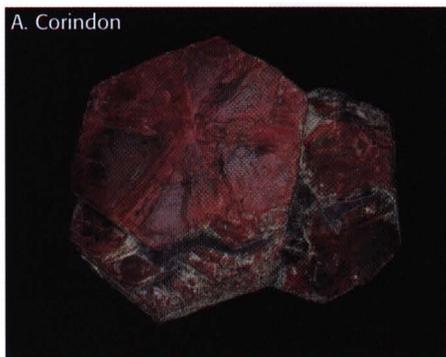
La seconde simulation expérimentale, beaucoup plus probante, est l'œuvre du norvégien Kristian **Birkeland**. Il conçoit en 1895 une sphère magnétique nommée *Terella*, recouverte d'un matériau fluorescent, placée dans une enceinte sous vide et soumise à un faisceau d'électrons. L'air résiduel de l'enceinte matérialise la trace du passage des électrons selon les lignes du champ



**Fig. 17** Aurore boréale vue de l'espace.

magnétique. Birkeland postule alors l'existence d'un flux de particules émises par le Soleil, guidées par le champ magnétique terrestre et interagissant avec l'atmosphère. Il confirme le lien entre les aurores et les orages magnétiques. Ses observations en 1902 et 1903 dans le Nord de la Norvège justifient ses hypothèses. Quant à l'origine des diverses couleurs, l'explication n'en sera donnée que 10 ans plus tard, grâce à la théorie atomique de Bohr.

Quelle est en définitive la nature d'une aurore polaire ? Les éruptions solaires projettent dans l'espace des particules chargées (protons et électrons) à la vitesse de 600 km/s. Au bout de quelques dizaines d'heures, ces particules constituant le *vent solaire* (nom introduit par E. N. Parker en 1957) atteignent la Terre. À la fin des années cinquante, les satellites et les sondes spatiales ont pu caractériser le vent solaire et ainsi confirmer l'apport de « matière solaire » qu'avait postulé Dortous de Mairan deux siècles plus tôt. Le champ magnétique terrestre arrête ces particules tel un bouclier, sauf au voisinage des pôles Nord et Sud où elles sont guidées le long des lignes du champ magnétique terrestre. Pénétrant alors dans l'atmosphère, les particules percutent les atomes d'oxygène et les molécules de diazote, provoquant ainsi l'excitation de ces espèces, et souvent leur ionisation conjointe (perte d'électrons qui confère une charge positive). Or le retour à l'état fondamental des diverses espèces excitées s'accompagne d'une émission de lumière. Il s'agit d'une luminescence (voir chapitre 2) de couleurs variées : vert-jaune pour l'oxygène atomique (longueur d'onde de 557,7 nm), rouge pour l'azote moléculaire (diazote) (650 à 680 nm) et l'oxygène atomique (630 nm), bleu et violet pour les molécules d'azote ionisées (391,4 à 470 nm) (fig. 17). Ces formes lumineuses, mouvantes et ondulantes comme des rideaux multicolores, constituent un spectacle féérique. N'oublions pas que c'est le Soleil qui en est responsable, et qui décidément nous en fait voir de toutes les couleurs !



**Fig. 18** Exemples de gemmes à l'état naturel et de pierres taillées.

Ce phénomène d'aurore polaire n'est pas exclusivement terrestre. Il se produit dans l'atmosphère d'autres planètes, comme Jupiter par exemple. De précieux renseignements sont alors obtenus quant à la composition de ces atmosphères, puisque la luminescence est caractéristique des espèces émissives.

## La couleur des minéraux

Les couleurs d'un certain nombre de pigments minéraux ont déjà été décrites à la fin du chapitre précédent. Nous insisterons donc ici davantage sur les magnifiques cristaux que l'on trouve à l'état naturel et plus particulièrement sur les pierres dites précieuses ou fines. Leur nom scientifique est *gemme*, et la science des gemmes est la *gemmologie*.

La couleur des gemmes résulte de phénomènes très variés. La cause essentielle est l'absorption de la lumière, mais des causes physiques déjà décrites au chapitre précédent (diffusion, diffraction, interférences...) peuvent intervenir. Examinons en premier lieu l'absorption qui a diverses origines :

- présence d'impuretés sous forme d'ions<sup>3</sup> isolés ;
- transfert de charge entre ions ;
- existence de défauts dans le cristal.

La présence d'impuretés est une cause majeure qu'il convient d'examiner tout particulièrement. Les ions possèdent des niveaux d'énergie, et par absorption d'un photon, un électron peut passer dans un niveau d'énergie supérieur, comme nous l'avons vu au chapitre 2. Cependant, les ions qui absorbent des photons dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la lumière visible sont peu nombreux. Il s'agit principalement des *métaux de transition* : vanadium (V), titane (Ti), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni) et cuivre (Cu). Le plomb et les *lanthanides* (dont l'ancien nom est *terres rares*) peuvent également être impliqués. Plus rarement, l'ion n'est pas métallique (c'est le cas de l'ion  $S_3^{2-}$  responsable de la couleur bleue de la lazurite, le constituant principal du lapis-lazuli).

L'absorption, donc la couleur observée, dépend non seulement des caractéristiques de l'ion (nature chimique, charge), mais aussi de son environnement microscopique : nature et nombre d'atomes liés (coordination), intensité du champ cristallin (voir encadré B, page 116). C'est pourquoi un même ion produit des couleurs différentes. L'ion chrome  $Cr^{3+}$  est par exemple responsable de la couleur rouge des rubis et des grenats, mais aussi de la couleur verte de l'émeraude et de l'alexandrite. Il faut

souligner également l'importance des transferts de charge entre ions métalliques ou entre l'oxygène et un ion métallique (voir encadré B). Des exemples sont donnés dans le tableau 1 et sur la figure 18.

Dans certains cas, le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de fluorescence (et parfois de phosphorescence). Nous avons évoqué dans le chapitre précédent le cas du rubis dont la couleur éclatante est due à la fluorescence rouge qui l'emporte sur la couleur due à l'absorption. La fluorescence

MATRICE CRISTALLINE	IMPURETÉ	COULEUR	NOM DE LA GEMME	COMMENTAIRES
Corindon: $\text{Al}_2\text{O}_3$	remplacement de $\text{Al}^{3+}$ par : $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ $\text{Ti}^{4+}$ et $\text{Fe}^{3+}$  $\text{V}^{3+}$	rouge rouge sombre bleu  violet	rubis de Birmanie rubis de Siam saphir  améthyste orientale	– transfert de charge entre $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Ti}^{4+}$ – la couleur va du bleu au mauve selon la proportion de fer
Béryl: $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	remplacement de $\text{Al}^{3+}$ par : $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$  remplacement de $\text{Be}^{2+}$ par : $\text{Fe}^{2+}$	vert bleu  jaune-or	émeraude aigue-marine  héliodore	– transfert de charge entre $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ et transfert de charge de $\text{O}^{2-}$ vers $\text{Fe}^{3+}$ – transfert de charge de $\text{O}^{2-}$ vers $\text{Fe}^{3+}$ responsable d'une absorption dans le violet et le bleu, d'où la couleur jaune
Spinelles: $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ $\text{BeAl}_2\text{O}_4$	remplacement de $\text{Al}^{3+}$ par : $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+}$ et $\text{V}^{3+}$	rouge verte	rubis de Ceylan alexandrite	– couleur verte à la lumière du jour et rouge avec des lampes à incandescence (lumière pauvre en bleu)
Silico-aluminates $\text{Al}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_3$	remplacement de $\text{Al}^{3+}$ par : $\text{Cr}^{3+}$	rouge	grenat pyrope	– la couleur va du rouge au pourpre quand la concentration en $\text{Cr}^{3+}$ augmente
Quartz: $\text{SiO}_2$	 $\text{Co}^{2+}$ $\text{Ti}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+}$  $\text{Al}^{3+}$	bleu rose violet jaune  « teinte » fumée	quartz rose améthyste citrine  quartz fumé	– cristal de roche incolore en absence d'impureté – améthyste: la couleur devient jaune par chauffage qui provoque un réarrangement électronique
Carbone	bore azote	bleu jaune	diamant diamant bleu diamant jaune	– le diamant est du carbone pur, incolore en absence d'impureté

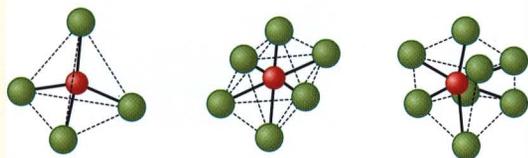
**Tableau 1** Couleurs de différentes gemmes.

## Encadré B : Absorption de la lumière par les minéraux

### • Absorption par des cations d'éléments de transition

Les impuretés responsables de la couleur par absorption dans le visible sont le plus souvent des cations des éléments de transition de la quatrième période de la classification périodique. Leur sous-couche électronique 3d est incomplète. Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont identiques (on dit que ces niveaux sont dégénérés). Mais dans un cristal, le cation est en interaction électrostatique avec un certain nombre d'anions ayant une configuration géométrique particulière. Il y a alors levée de dégénérescence.

Le nombre de ligands impliqués (coordination) est – par ordre décroissant d'occurrence – six (configuration octaédrique), quatre (configuration tétraédrique) ou huit (configuration cubique déformée) (fig. B1). Les interactions électrostatiques étant différentes selon la configuration, il en résulte que, pour un ion donné, la couleur dépendra de la configuration.



**Fig. B1** Configurations tétraédrique, octaédrique et cubique déformée.

En outre, la distance entre le cation et les anions voisins a son influence. Par exemple, dans le rubis (rouge) et l'émeraude (verte), le cation responsable de la couleur est dans les deux cas  $\text{Cr}^{3+}$  dans une configuration octaédrique, mais la distance chrome-oxygène n'est pas la même.

La nature des anions en interaction avec le cation joue également un rôle. Dans la plupart des gemmes, le cation est lié à des atomes d'oxygène, mais il peut être aussi lié à des atomes de soufre. La couleur n'est alors pas la même. Par exemple, dans le spinelle bleu, l'ion  $\text{Co}^{2+}$  est lié à des atomes d'oxygène, alors que dans la sphalérite verte, il est lié à des atomes de soufre.

### • Transferts de charge

L'absorption d'un photon implique parfois non un seul atome mais plusieurs. Un électron peut par exemple passer dans une orbitale d'un autre atome que celui dont il est issu. On distingue deux types principaux de transfert de charge : 1) *oxygène – ion métallique*. Ce type de transfert de charge est responsable d'une absorption qui se situe en général dans le violet et le bleu, d'où la couleur souvent jaune observée. C'est le cas de l'héliodore (transfert de charge de  $\text{O}^{2-}$  vers  $\text{Fe}^{3+}$ ). Cependant, la position de la bande d'absorption dépend sensiblement de la valence de l'ion. Ainsi avec l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , l'absorption située dans l'ultraviolet n'a guère d'in-

fluence sur la couleur. En revanche, avec les ions  $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{Mn}^{6+}$ , les couleurs vont de l'orangé au rouge ;

2) *ion métallique – ion métallique*. Deux ions d'éléments chimiques différents peuvent échanger des électrons. Par exemple, la couleur bleue du saphir est due au transfert de charge entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Deux ions peuvent aussi échanger un électron via l'oxygène. Dans l'aigue-marine par exemple, un transfert de charge de  $\text{Fe}^{2+}$  vers  $\text{Fe}^{3+}$  est responsable d'une absorption du jaune au rouge, et un transfert de charge de  $\text{O}^{2-}$  vers  $\text{Fe}^{3+}$  correspond à une absorption dans le violet. Il en résulte une couleur bleue. Lorsque la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  augmente, le transfert de charge de  $\text{O}^{2-}$  vers  $\text{Fe}^{3+}$  s'accroît, d'où une absorption plus grande dans le violet et le bleu, ce qui modifie la couleur d'abord verte puis jaune.

### • Centres colorés

Les défauts d'un cristal, c'est-à-dire les anomalies de l'arrangement cristallin, sont à l'origine de diverses colorations. Ces défauts, appelés *centres colorés* ou *centres F* (initiale du mot allemand *Farbe* qui signifie couleur) apparaissent lors de la croissance cristalline ou résultent d'irradiations, souvent naturelles. Il s'agit d'atomes manquants (lacunes), ou bien d'atomes de substitution. Voyons quelques exemples.

La fluorine ( $\text{Ca}^{2+}$ , 2  $\text{F}^-$ ) est en principe incolore, mais elle est violette lorsque des ions  $\text{F}^-$  manquent. Dans ces lacunes, des électrons viennent se substituer aux ions  $\text{F}^-$ . La couleur résultante est due à l'absorption impliquant les transitions de ces électrons piégés.

Une irradiation peut expulser un électron d'un anion. Par exemple, dans le quartz fumé, une faible proportion d'ions  $\text{Si}^{4+}$  est remplacée par des ions  $\text{Al}^{3+}$ . Au voisinage d'un ion  $\text{Al}^{3+}$ , un électron d'un ion  $\text{O}^{2-}$  a été expulsé par une irradiation naturelle. Il en résulte une absorption dans l'ultraviolet et dans une bonne partie du spectre visible, d'où la teinte fumée. Cette teinte disparaît par chauffage.

### • Absorption de la lumière par le cristal dans son ensemble. Théorie des bandes

Dans la section du chapitre 3 consacrée à la luminescence cristalline, nous avons introduit les notions de bande de valence et de bande de conduction séparées par la bande interdite. Lorsque la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieure à l'énergie d'un photon dans le violet, l'absorption est impossible dans le visible. Le cristal est donc transparent en l'absence d'impuretés ou de défauts. C'est le cas du diamant, du quartz, du corindon et du béryl.

L'existence de défauts ou d'impuretés dans un cristal introduit des niveaux supplémentaires, en particulier dans la bande interdite. Si ces niveaux peuvent être atteints par absorption d'un photon dans le visible, le cristal sera coloré. Ainsi le diamant est-il jaune quand il contient des atomes d'azote isolés, et bleu quand il s'agit d'atomes de bore.

et la phosphorescence de divers composés minéraux seront présentées au chapitre suivant.

Quant aux causes physiques de la couleur, illustrons-les par quelques exemples. Les couleurs irisées de l'opale sont dues à la diffraction de la lumière par des sphères microscopiques de silice hydratée, dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière et qui sont empilées régulièrement en couches parallèles. Il en résulte que la couleur dépend de l'angle d'observation. En outre, d'une zone à une autre, les sphères de silice n'ont pas toutes le même diamètre, d'où des variations de couleurs en surface. Dans l'opale de feu, l'irisation est réduite par la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui colorent la matrice en rouge. Dans l'opale commune, l'arrangement des sphères de silice est irrégulier: la diffraction n'est plus possible, mais la lumière est diffusée, d'où une « opalescence » bleutée résultant de la diffusion Rayleigh (voir chapitre précédent).

La teinte bleutée de la « pierre de lune », feldspath potassique, s'explique également par la diffusion Rayleigh. Elle est constituée en effet de fines lamelles de feldspath sodique dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur d'onde.

Lorsqu'un cristal contient des inclusions de bulles ou de microcristaux incolores dont la taille est nettement supérieure à la longueur d'onde, son apparence est laiteuse en raison de la diffusion de Mie comme nous l'avions évoqué.

## La couleur des végétaux

### Les pigments

Nous avons vu au chapitre précédent que des colorants extraits de végétaux avaient été utilisés à des fins tinctoriales (indigo, pastel, garance, etc.). Examinons maintenant de plus près l'origine des diverses couleurs du monde végétal. Toutes les couleurs y sont représentées avec de merveilleuses nuances, mais le vert domine: feuilles des arbres, mousses, algues, lichens... La couleur verte est due à la présence des *chlorophylles a* et *b* (voir formule dans l'encadré C, page 120) qui jouent un rôle essentiel dans la photosynthèse.

Les premiers organismes monocellulaires apparus dans les océans, il y a 3,5 milliards d'années, étaient des algues contenant de la chlorophylle. Par la suite, d'autres algues vivant à la surface de l'eau se sont mises à produire de nouveaux pigments, les *caroténoïdes*, afin de se protéger des effets néfastes du Soleil. Désormais, ces pigments sous forme de *carotènes* ou de *xanthophylles* (voir formules dans l'encadré C) sont présents dans tout le règne végétal. Ils sont responsables des couleurs jaunes, orangées et rouges (carotte, tomate, poivron, safran...). En particulier les feuilles en contiennent, mais pourquoi, le plus souvent, ces pigments ne sont-ils pas visibles l'été et n'apparaissent-ils qu'à l'automne? En cette saison en effet, les jours raccourcissent et la température moyenne diminue. En conséquence, le rendement de la photosynthèse est réduit, et il se forme moins de chlorophylle. Les autres pigments du type caroténoïdes et anthocyanes (voir ci-dessous) deviennent ainsi visibles, d'où les superbes couleurs des arbres observées à l'automne (fig. 19). Pendant longtemps on a cru que ces couleurs ne jouaient pas de rôle particulier. En fait, des chercheurs pensent que les pigments rouges servent d'écrans solaires aux



**Fig. 19** Les diverses teintes que prennent les arbres à l'automne sont dues à une production réduite de chlorophylle qui rend visibles les autres pigments du type caroténoïdes et anthocyanes dont les couleurs vont du jaune au rouge (cliché Ch. Prunier).

feuilles tandis qu'elles libèrent certains de leurs constituants (éléments nutritifs) dans les tissus de l'arbre, en vue de la croissance l'année suivante. D'autres pensent au contraire qu'il s'agit d'une protection contre les insectes : la couleur rouge serait un avertissement de la présence de poisons pour décourager les insectes, comme les pucerons, de pondre leurs œufs dans les interstices de l'écorce. Sinon, au printemps suivant, les œufs éclosent et les pucerons, qui se nourrissent de la sève des arbres, provoquent de gros dégâts.

Certaines plantes ou arbres conservent leurs feuilles en hiver et restent donc verts toute l'année. La composition des feuilles persistantes est telle qu'elles ne gèlent pas et continuent à assurer la photosynthèse même par temps froid. Les feuilles finissent néanmoins par tomber, mais sans relation avec la durée des jours et la température.

Autre classe importante de pigments : les *flavonoïdes*. Découverts en 1936 par le hongrois Szent-Györgyi dans le zeste de citron, ils sont répartis dans plusieurs groupes de pigments (voir formules dans l'encadré C, page 120) responsables de la couleur de nombreux fruits et fleurs. Les composés flavoniques sont à l'origine de la couleur jaune ou crème (le mot latin *flavus* signifie jaune). Les couleurs rouge, rose, bleue, violet et pourpre sont toujours dues à certains flavonoïdes, les *anthocyanes* (en anglais, le nom est anthocyanine),

dont la couleur dépend de la structure chimique et peut être modifiée par la complexation de métaux ou par modification de l'acidité. Par exemple, la cyanidine est bleue en milieu basique, violette en milieu neutre, et rouge en milieu acide. Un même pigment peut ainsi prendre la couleur bleue dans le bleuet et la couleur rouge dans le coquelicot! Les fruits rouge foncé (myrtilles, cassis, raisins) doivent leur couleur aux anthocyanes.

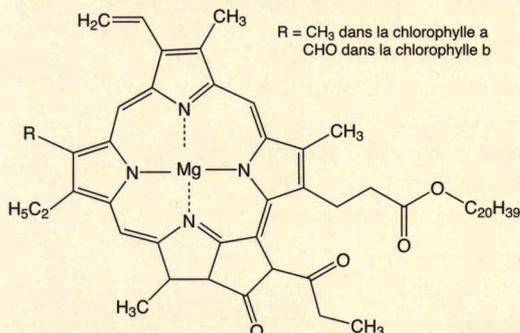
Les *mélanines* regroupent des pigments très divers dont la couleur va en général du jaune au brun noir. Ce sont tous des polymères<sup>4</sup>, ce qui rend leur étude délicate. En particulier leur insolubilité rend leur extraction difficile. Il est bien connu qu'il n'existe pas de fleur noire, simplement parce que l'absorption de la lumière solaire serait alors excessive et ferait «griller» la fleur. Des fleurs d'un rouge très foncé, presque noires, ont pu être créées, mais elles n'ont vécu que quelques heures.



**Fig. 20** Exemples de couleurs de fleurs et de feuilles disposées selon le cercle chromatique.

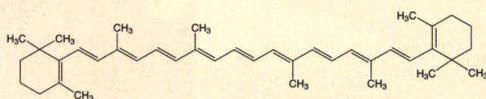
## Encadré C : Formules chimiques de pigments naturels

• La structure de base des *chlorophylles* est constituée d'un noyau tétrapyrrolique que l'on retrouve dans les colorants synthétiques du type phtalocyanine :



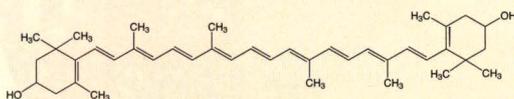
La légère différence de structure entre la chlorophylle *a* et la chlorophylle *b* suffit pour induire une différence des spectres d'absorption et donc une différence de couleur. La chlorophylle *b* est franchement verte alors que le vert de la chlorophylle *a* tire un peu sur le bleu car elle absorbe moins dans le bleu que la chlorophylle *a*.

• Les *caroténoïdes* contiennent un grand nombre de doubles liaisons conjuguées, responsables de l'absorption. On distingue dans cette famille les carotènes qui ne sont constitués que d'atomes de carbone et d'hydrogène, et les xanthophylles qui possèdent en outre des atomes d'oxygène. Le  $\beta$ -carotène en particulier absorbe jusqu'à environ 530 nm, d'où la couleur orangée (voir son spectre d'absorption au chapitre précédent) :



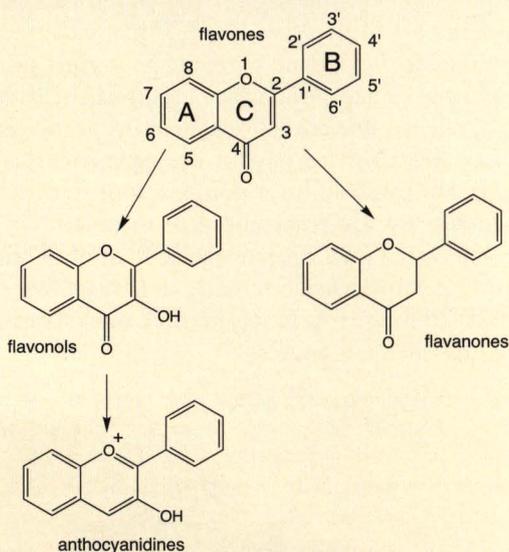
$\beta$ -carotène

La lutéine est un exemple de xanthophylle :

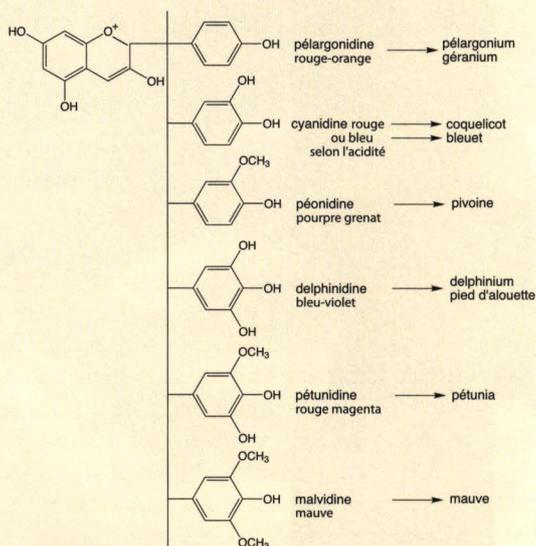


lutéine

• Les *flavonoïdes* sont des polyphénols dont le squelette de base est constitué de trois cycles : deux cycles benzéniques (A et B) et un hétérocycle oxygéné (C). Ils se répartissent dans plusieurs groupes de composés, notamment les flavones, les flavanones, les flavonols, les anthocyanidines, dont les structures de base sont données ci-après. Des substituants OH en diverses positions (non représentés) leur confèrent le statut de polyphénols.



Il est intéressant de remarquer que les substituants OH ont une grande influence sur la couleur les anthocyanidines, comme le montrent les exemples suivants :

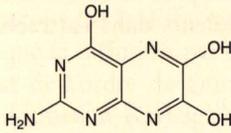


Dans les plantes, la glycosylation des anthocyanidines par une enzyme du type glucosyltransférase (remplacement de l'hydrogène du groupe OH en position 3 par un sucre) conduit aux *anthocyanes*. Les sucres impliqués sont le plus souvent des monosaccharides (glucose, galactose) ou des di- et trisaccharides formés par la combinaison de monosaccharides.

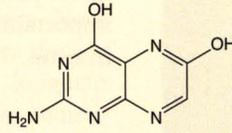
• La structure de base des *ptérides* naturelles comporte deux hétérocycles possédant chacun deux atomes d'azote.

**Encadré C : Formules chimiques de pigments naturels (suite)**

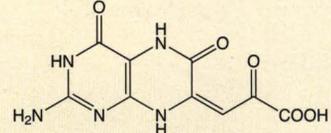
En voici trois exemples :



leucopurine



xanthopurine (jaune)



érythropurine (rouge)

Il existe bien d'autres pigments végétaux: quinones, bétacyanines, bétaxanthines, indigoïdes (voir formule de l'indigo au chapitre précédent). Ainsi les couleurs des fleurs sont-elles d'une extraordinaire diversité de teinte, clarté et pureté (les trois paramètres essentiels de la couleur dont nous avons déjà parlé) (fig. 20).

Et les fleurs blanches? En fait, les fleurs parfaitement blanches, c'est-à-dire qui n'absorbent aucune longueur d'onde de la lumière, n'existent pas. En effet, outre les traces de flavone ou de chlorophylle, toutes les fleurs contiennent des copigments qui absorbent dans l'ultraviolet et partiellement dans le violet afin de protéger les anthocyanes. C'est pourquoi les fleurs blanches présentent des nuances crème.

## Les fonctions de la couleur

Le plaisir des yeux que nous procurent les fleurs n'est évidemment pas la raison de leurs couleurs qui présentent avant tout un rôle utile.

- Rôle physiologique d'abord, qui est souvent mal connu: les flavonoïdes par exemple sont reconnus pour leur importance dans le métabolisme puisqu'une grande partie des oxydations végétales nécessite leur présence. On a pu mettre en évidence dans certains cas leur influence sur la germination, la croissance et la respiration. Les flavonoïdes jouent le rôle de pigments protecteurs: ils protègent la plante des agressions de la lumière solaire car ce sont des anti-oxydants puissants, et ils piègent les radicaux libres<sup>5</sup>. Les roses de Colombie fleurissent à 2000 mètres d'altitude; exposées à un rayonnement ultraviolet très intense, elles s'en protègent à l'aide de pigments flavonoïdes. Les couleurs des fleurs de haute montagne sont en général plus vives que celles des fleurs en plaine. Sans doute est-ce parce qu'une densité plus forte de pigments assure une meilleure protection vis-à-vis de la lumière solaire qui, en altitude, est moins atténuée par l'atmosphère.

- Rôle également dans la répulsion des prédateurs ou au contraire dans l'attraction des insectes en vue de la reproduction: la fécondation d'une fleur femelle peut être en effet assurée par des insectes pollinisateurs qui apportent du pollen venant d'une fleur mâle. Les animaux ont une attirance plus grande pour certaines couleurs que pour d'autres. Mais il faut rappeler que les insectes ont une vision des couleurs différente de la nôtre. La plupart d'entre eux ne distinguent pas le rouge. Ainsi les abeilles, qui jouent un rôle important dans la fécondation des fleurs, ont des yeux insensibles au rouge mais sensibles à l'ultraviolet. Si elles sont aveugles au rouge, pourquoi sont-elles attirées par les coquelicots? C'est parce les rayons ultraviolets ne sont pas absorbés par ces



**Fig. 21** Couleurs dues à des mélanines et ptérides fabriquées par les animaux (ex: papillon (cliché S. Berthier) et canard) ou d'origine alimentaire (ex: flamant rose).

derniers; ils subissent donc une réflexion diffuse et peuvent être captés par les yeux des abeilles qui y sont sensibles. Cependant, il faut souligner que le parfum des fleurs joue un rôle souvent plus important que les couleurs dans l'attraction des insectes.

## La couleur des animaux

### Les pigments

La couleur des animaux résulte essentiellement des pigments des tissus qui les recouvrent (tégument) et des productions de ces tissus (poils, plumes ou écailles). Elles peuvent également tenir à des causes physiques (diffusion, diffraction, interférences), mais plus rarement.

Les pigments du règne animal appartiennent en grande partie aux mêmes familles de pigments que celles du règne végétal déjà décrites dans la section précédente : caroténoïdes, mélanines, flavonoïdes, quinones. Il faut y ajouter la famille des *ptérides* (voir encadré C, page 120) donnant des couleurs allant du jaune au rouge. Les ailes de papillons par exemple en contiennent une grande variété.

Certains pigments sont fabriqués par l'animal lui-même, comme les mélanines et les ptérides. Les mélanines sont responsables notamment de la couleur des poils des mammifères<sup>6</sup>. Leur production par les mélanocytes au cours de la croissance des plumes d'oiseaux ou des ailes de papillons conduit à une répartition spatiale précise à l'origine de figures variées (fig. 21).

D'autres pigments sont d'origine alimentaire, comme les caroténoïdes, que seuls les végétaux peuvent synthétiser. Les caroténoïdes qu'ingèrent les animaux sont transformés chimiquement et se

fixent dans les plumes qui prennent des couleurs rouge, orangé, jaune ou crème selon la structure chimique et selon la façon dont ils sont associés aux autres constituants cellulaires. Les flamants roses seraient blancs si leur alimentation n'était pas à base de petites crevettes qui se nourrissent d'algues produisant un caroténoïde (fig. 21). Une nourriture à base de carotène rend les canaris plus jaunes (et les bébés plus dorés!). C'est également de cette façon que l'on colore la chair des saumons d'élevage pour leur donner une couleur analogue à celle des saumons sauvages. Le consommateur est ainsi satisfait, alors que le goût est inchangé!

## La diffusion

Examinons maintenant le cas où des causes physiques sont à l'origine de la couleur, et commençons par la diffusion de la lumière. Nous savons que la diffusion par des particules dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde (diffusion Rayleigh) produit une couleur bleutée. C'est le cas de la peau des poissons dont les reflets bleutés sont dus à des microcristaux de guanine qui recouvrent la surface. La couleur bleue de certaines plumes d'oiseau (perruches par exemple) provient de la diffusion par les barbes de la plume (fig. 22); le bleu est clair mais il devient plus foncé en présence de mélanine noire.

La couleur bleue issue de la diffusion peut se superposer aux couleurs résultant de l'absorption par les pigments. S'ils sont jaunes, la superposition avec le bleu résultant de la diffusion conduit à une apparence verte. C'est ainsi que l'on explique la couleur verte des lézards et des batraciens dont la peau contient des pigments jaunes et est recouverte de microparticules (fig. 22). Les mêmes effets sont à l'origine de la couleur verte de certaines plumes d'oiseau (perruches ondulées et perroquets par exemple).



**Fig. 22** La couleur bleue des perruches résulte de la diffusion de la lumière. La couleur verte des batraciens est issue de la superposition de la couleur jaune des pigments et de la couleur bleue due à la diffusion de la lumière.

## Interférences et diffraction

Lorsque la couleur varie selon l'angle d'observation, deux causes sont à l'origine de cet effet (voir chapitre précédent): interférences de couche mince et interférences résultant de la diffraction. Voyons successivement ces deux causes.

- **Interférences de couche mince.** L'iridescence des ailes de mouche ou de libellule est due à l'existence d'une couche mince transparente produisant des couleurs interférentielles. Il en est de même de l'iridescence des ailes de certains papillons, appartenant par exemple à la famille des *Uraniidae*, ce qui est beaucoup moins évident. D'une façon générale, les ailes iridescentes des papillons comportent des écailles de fond et des écailles de recouvrement, disposées à la façon d'un toit de tuiles. La couleur des écailles est due soit à leur structure, soit aux pigments qu'elles contiennent. Dans le cas des papillons de la famille des *Uraniidae* (la figure 23 en montre un exemple), les écailles de fond contiennent des pigments et les écailles de recouvrement ont une structure en multicouche (détectable par microscopie électronique à balayage ou MEB), ce qui explique la variation de couleur selon l'angle d'éclairage.

- **Diffraction et interférences résultant de microstructures périodiques.** De telles microstructures ont été mises en évidence par MEB dans les plumes de certains oiseaux et dans les écailles des ailes de certains papillons. Les couleurs vives des plumes de paon proviennent non seulement des pigments,

mais aussi de la présence dans les barbules de microlamelles parallèles: elles sont responsables de la diffraction de la lumière conduisant à des variations de couleur selon l'angle d'observation (fig. 24).

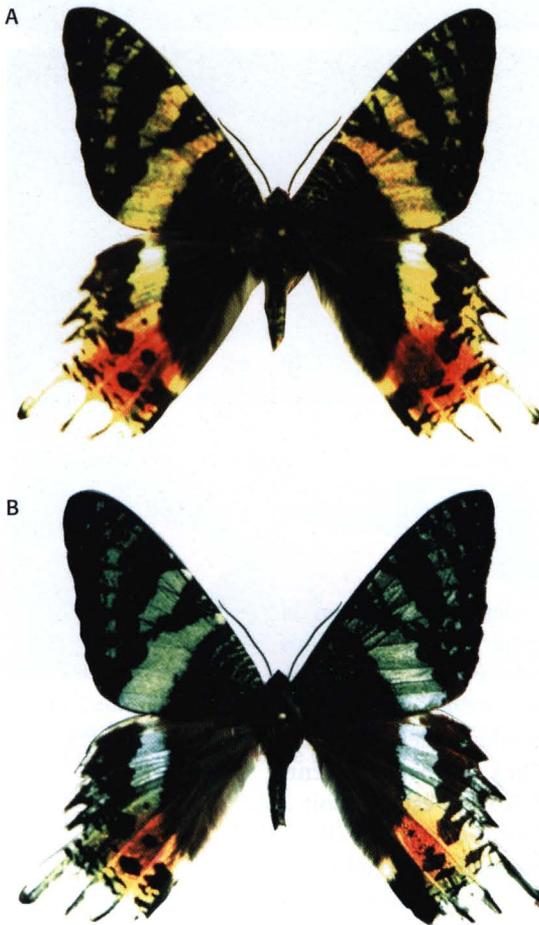
L'iridescence des ailes des papillons du type *Morpho menelaus* (dont un exemple est présenté sur la figure 25) s'explique de la même façon. Contrairement au cas de la famille des *Uraniidae*, les écailles de recouvrement sont transparentes, et ce sont les écailles de fond qui présentent des stries constituées d'un empilement de 6 à 12 lamelles de chitine maintenues à distance constante. Ces stries forment en somme un réseau de diffraction par réflexion! Le nombre de stries par millimètre est d'environ 1800; c'est la raison pour laquelle n'apparaissent dans le premier ordre que les longueurs d'onde inférieures à environ 500 nm, c'est-à-dire le bleu et le vert. À noter que le fond sombre pigmentaire augmente le contraste. L'origine non pigmentaire de la couleur bleue se démontre très simplement: elle disparaît lorsqu'on plonge les ailes dans un liquide dont l'indice de réfraction est proche de celui de la chitine constitutive des écailles (1,5 environ).

À force de côtoyer des pigeons, nous y sommes devenus indifférents, mais observez bien leur cou et vous verrez de belles couleurs irisées dues à la diffraction de la lumière par les plumes (fig. 26).

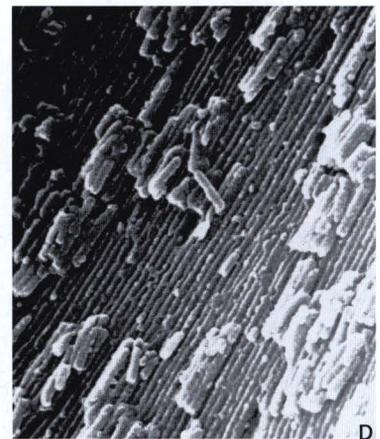
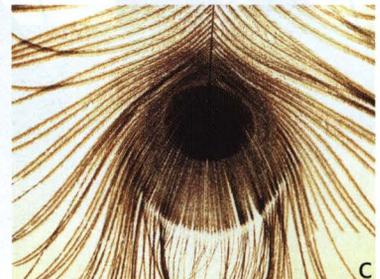
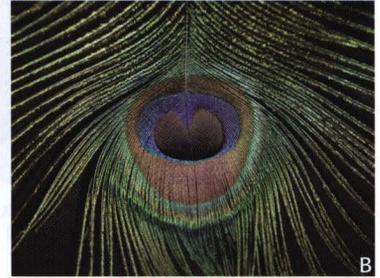
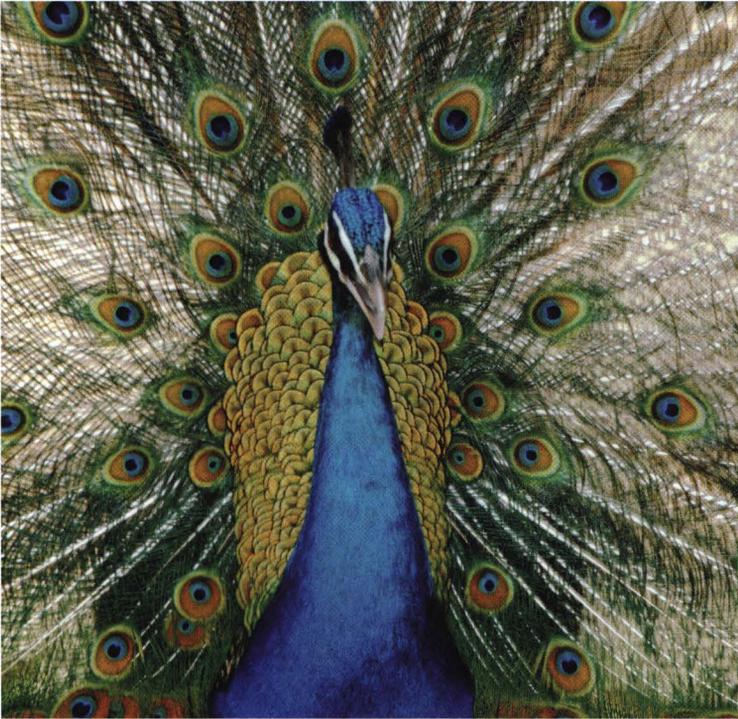
## Le rôle des couleurs

Les couleurs des animaux ne sont pas de simples ornements; elles ont un rôle tant physiologique qu'écologique (relations avec d'autres animaux et avec le milieu). Un des aspects du rôle physiologique est la protection contre la lumière solaire, et surtout le rayonnement UV. À cet égard, les mélanines sont importantes car leur formation peut être stimulée par la lumière (l'aspect bronzé de la peau humaine a précisément cette origine). Par ailleurs, plus les pigments sont foncés et plus la quantité de lumière absorbée est grande, d'où une augmentation de température d'autant plus importante. Les papillons mettent à profit les pigments et la structure de leurs ailes pour capter le maximum de lumière solaire, dans le but d'échauffer les muscles servant à leur envol. Certaines espèces animales sont ainsi capables de changer de couleur afin de réguler leur température.

Quant au rôle écologique des pigments, il est multiple: se camoufler, effrayer des prédateurs ou les abuser, attirer un partenaire sexuel, alerter d'autres animaux... Examinons quelques-uns de ces aspects.



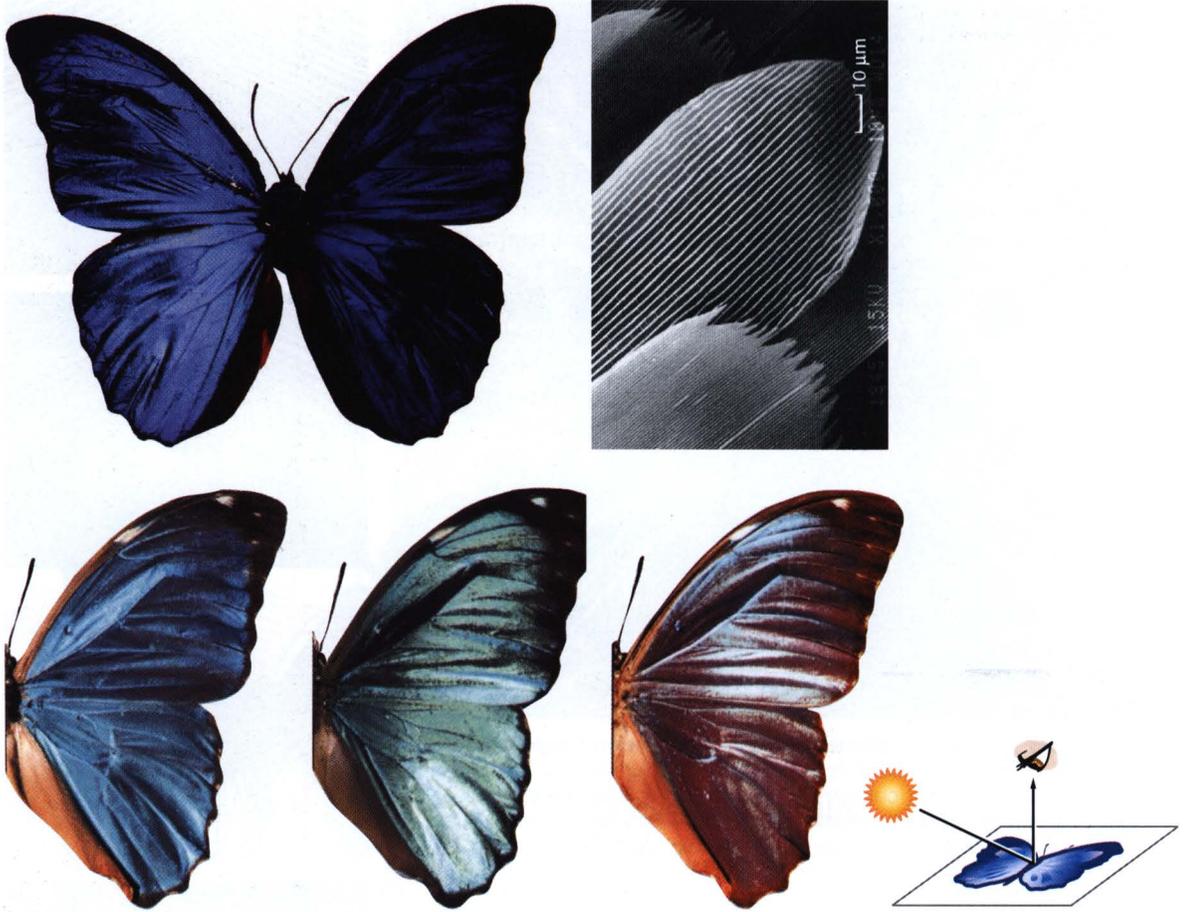
**Fig. 23** Couleurs interférentielles observées avec les ailes du papillon *Chrysidia Madascariensis*: les couleurs sont différentes selon que la direction de la lumière est perpendiculaire à la surface de l'aile (incidence normale) (A), ou tangentielle à la surface de l'aile (incidence rasante) (B). Clichés S. Berthier.



**Fig. 24** Les couleurs des plumes de paon varient selon l'angle d'observation (clichés A et B); elles résultent de la diffraction de la lumière par les barbules des plumes constituées de microlamelles. Les couleurs disparaissent lorsqu'on observe les plumes à l'envers et par transparence (C). Le cliché de microscopie électronique à balayage (D) révèle la microstructure périodique responsable de la diffraction.

Plusieurs espèces ont la faculté par mimétisme de prendre des couleurs très voisines de celles de leur environnement (homochromie): phasmes<sup>7</sup>, papillons-feuilles, poissons plats sur des fonds sableux... Mais le champion toute catégorie est le fameux caméléon qui a la faculté d'adapter ses couleurs à son environnement (fig. 27). Il peut provoquer un changement de couleurs en modifiant la répartition spatiale de pigments foncés contenus dans des cellules ramifiées situées à la surface de son corps. Lorsque les pigments sont au cœur de ces cellules, ils ne sont pas visibles de l'extérieur et les autres couleurs de l'animal apparaissent seules. Mais lorsque les pigments migrent dans les ramifications, couvrant ainsi une grande surface, la peau prend diverses teintes plus ou moins foncées. Ce changement de couleur est stimulé par l'animal selon ce qu'il voit. L'objectif n'est pas seulement le camouflage: il peut être également d'effrayer un prédateur, ou bien de courtoiser une femelle...

Sur ce dernier point, il est bien connu que les couleurs jouent souvent un rôle dans le rapprochement entre mâles et femelles. Chez certains oiseaux ou poissons, les mâles prennent des couleurs vives en période de reproduction. La roue multicolore et iridescente du paon mâle en est le plus bel exemple (fig. 24).



**Fig. 25** L'iridescence des ailes du papillon *Morpho menelaus* est due aux écailles de fond qui présentent des stries formant un réseau de diffraction. La couleur varie selon l'angle d'incidence de la lumière, l'observation s'effectuant selon la normale au plan dorso-ventral du papillon. Le cliché en haut à droite a été obtenu par microscopie électronique à balayage. (clichés S. Berthier)

Enfin, la couleur sert également à abuser des prédateurs. Certains animaux inoffensifs ressemblent à des espèces venimeuses ou indigestes afin de ne pas être la proie des prédateurs. Un exemple typique est le faux-bourdon qui, avec ses rayures jaunes et noires, ressemble à un frelon, mais il ne pique pas. Nous-mêmes, nous ne voyons pas du premier coup d'œil la différence. De même chez les serpents, certaines espèces inoffensives ressemblent à des espèces très venimeuses.

Dans ce chapitre, nous avons vu que la diffusion, la réfraction, la diffraction, les interférences et l'absorption permettent d'expliquer les phénomènes lumineux dans la nature. Il faut ajouter l'émission de lumière par certains animaux (et certains végétaux) non consécutive à une absorption de lumière. Ce phénomène intrigant, appelé bioluminescence, sera décrit en détail dans le chapitre 7, en même temps que la chimiluminescence.

*Lumière, ma lumière, emplissant le monde, frôlant les yeux de son baiser, lumière douce au cœur!*

*Ah! la lumière danse, mon aimé, au centre de ma vie; la lumière mon aimé, rythme les accords de mon amour; le ciel s'ouvre, les vents se déchainent, un rire fait tressaillir la terre.*

*Les papillons ouvrent leurs ailes sur la mer lumineuse. Lis et jasmins surgissent sur la crête des vagues de lumières.*

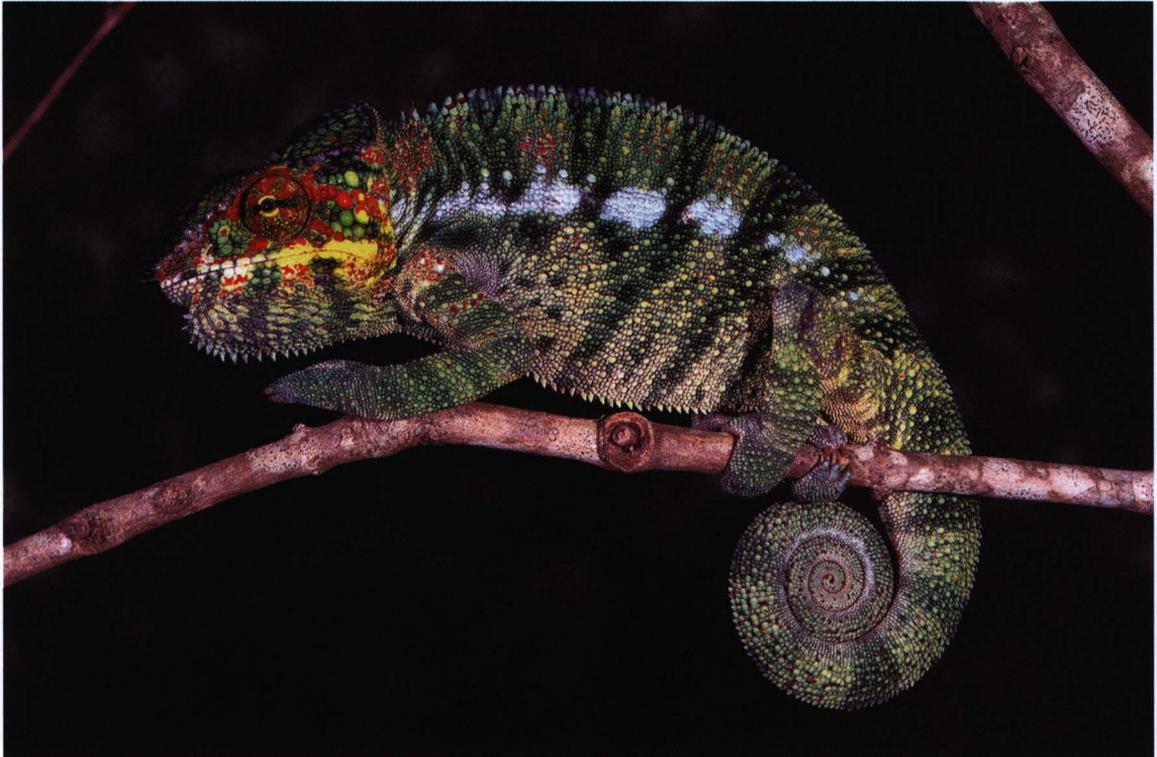
*La lumière, mon aimé, projette des bris de dorure sur chaque nuage, éparpille à profusion ses pierreries.*

*L'allégresse court de feuille en feuille, mon aimé, une gaieté sans mesure. La rivière céleste a noyé les rives et le flot de la joie s'est répandu tout alentour.*

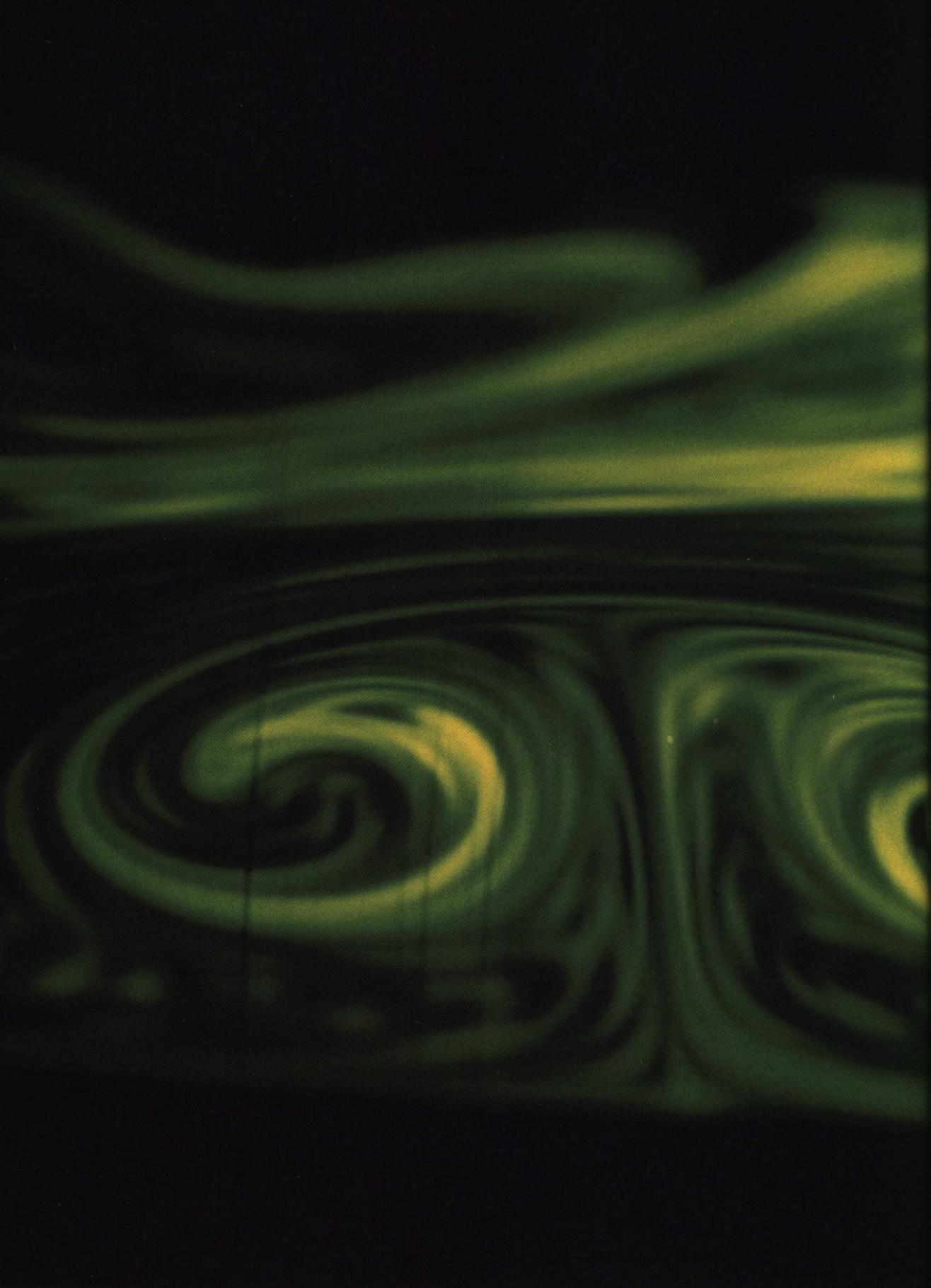
**Rabindranath Tagore**



**Fig. 26** Les couleurs irisées du cou des pigeons sont dues à la diffraction de la lumière.



**Fig. 27** Les caméléons ont la faculté de modifier leurs couleurs à leur guise pour se camoufler, effrayer un prédateur ou attirer une femelle.



# Fluorescence et phosphorescence

## De la décoction de *Lignum Nephriticum* au tube fluorescent



Les couleurs « fluo » si lumineuses plaisent beaucoup : surligneurs, boissons « fluo », vêtements, objets divers, etc., la fluorescence est partout. Outre les aspects esthétiques, la fluorescence est utilisée pour l'éclairage, pour la détection de faux billets de banque, pour donner au linge un blanc lumineux.

Mais au-delà de ces exemples de la vie quotidienne, il existe bien d'autres applications moins connues du grand public.

La fluorescence est en effet un outil puissant pour explorer la matière, car certains composés fluorescents sont susceptibles de servir de sondes ou de traceurs, telles des « ampoules » miniatures.

Quant à la phosphorescence, bien que moins fréquemment observée, elle offre également des applications intéressantes.

Mais au fait, comment distingue-t-on fluorescence et phosphorescence ?

D'où vient le mot fluorescence ?

Commençons par un peu d'histoire.

« Quand on étudie  
la lumière, quand  
on observe les couleurs,  
quand on voit cette  
liaison lumière-matière  
s'exprimer dans  
les expériences, on entre  
dans un monde étonnant.  
Tous les phénomènes  
lumineux sont vraiment  
merveilleux, mais parmi  
eux, la fluorescence,  
cette lumière qui vient  
de la lumière, est l'une  
des plus belles. »

Josep M. Valls, 1996

## Un peu d'histoire

### Les premières observations

Le premier texte dans lequel le phénomène de fluorescence est évoqué date de 1565. Son auteur, Nicolas **Monardes**, un médecin espagnol, décrit la couleur bleuâtre à la surface d'une décoction de copeaux de bois, *Lignum Nephriticum* (fig. 1). Par la suite, Boyle, Newton et d'autres étudient ce bois, mais le phénomène reste incompris.

En 1833, le physicien anglais David **Brewster** (1781-1868) rapporte qu'un faisceau de lumière blanche passant à travers une solution d'extraits de feuilles (contenant de la chlorophylle) paraît rouge lorsqu'on observe la solution de côté; il souligne l'analogie avec la lumière bleutée provenant de cristaux de fluorspar illuminés. En 1845, le célèbre astronome et compatriote John **Herschel** (1792-1871) remarque une couleur bleutée à la surface de solutions de sulfate de quinine et de décoctions de *lignum nephriticum*. Il nomme ce phénomène *dispersion épipolique* (du grec επιπολη qui signifie « surface »).

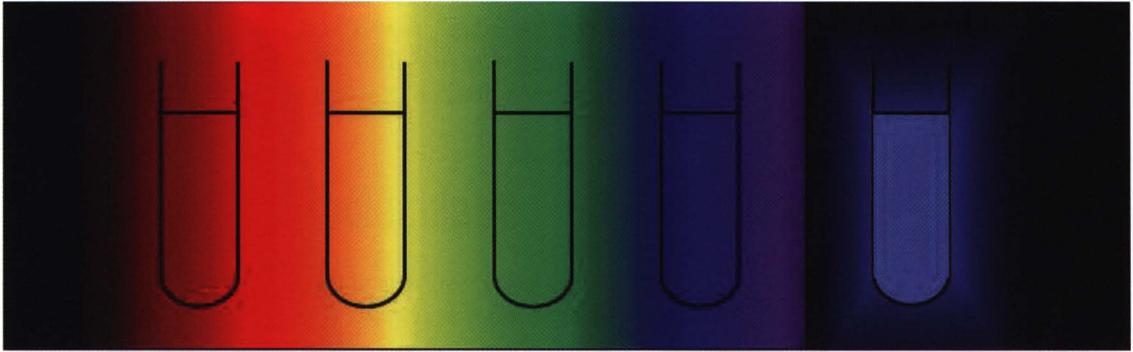
À la même époque, Sir Georges Gabriel **Stokes** (1819-1903), physicien et professeur de mathématiques à Cambridge, étudie lui aussi des solutions de sulfate de quinine. Il publie en 1852 un mémoire intitulé « *On the refrangibility of light* » où il démontre que l'émission de lumière bleue observée est consécutive à une absorption de lumière. L'une de ses expériences mérite d'être décrite. Dans une salle obscure, il fait d'abord apparaître le spectre visible en décomposant la lumière blanche du Soleil par un prisme; il déplace ensuite un tube contenant une solution de sulfate de quinine successivement dans les régions du faisceau où la lumière est rouge, orangée, jaune, verte et bleue. Dans toute cette partie du spectre, aucun phénomène particulier ne se produit: la solution se comporte comme de l'eau. En revanche, dans le violet et au-delà



N. Monardes



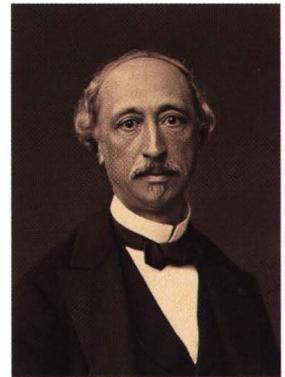
**Fig. 1** Décoction de copeaux de bois de *Lignum Nephriticum* (S. E. Safford, Annual Report of the Smithsonian Institution, 1915). Dans la pénombre, une couleur bleuâtre apparaît.



**Fig. 2** Principe de l'expérience de Stokes : une solution de sulfate de quinine exposée au rayonnement ultraviolet émet de la lumière bleue, alors qu'aucun effet n'est observé quand elle est placée dans la partie du spectre solaire allant du rouge au bleu.

du violet, c'est-à-dire dans la zone invisible des rayons ultraviolets, la solution émet une lumière bleutée (fig. 2)! Stokes prouve ainsi que cette émission résulte d'une absorption de lumière dans l'ultraviolet, et que la lumière est émise à des longueurs d'onde supérieures à celles de la lumière absorbée. Le décalage entre les spectres d'absorption et de fluorescence sera par la suite désigné par «déplacement de Stokes».

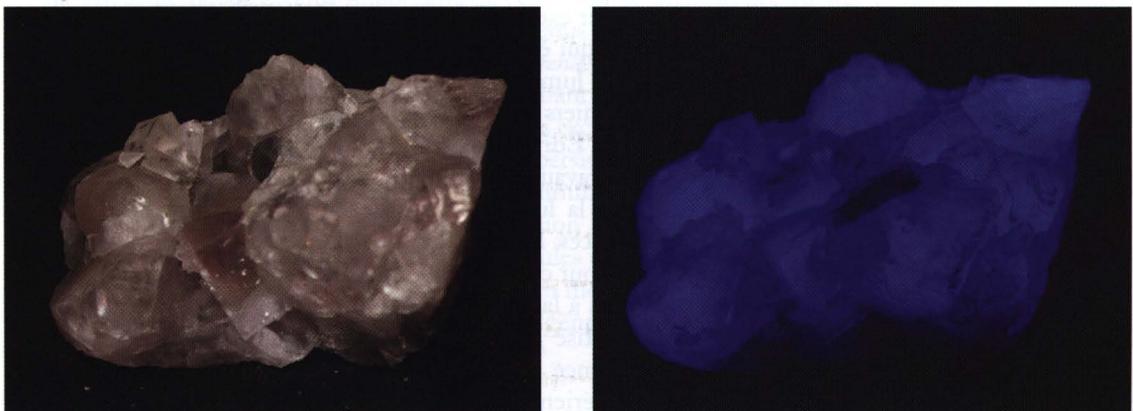
L'article de Stokes conduit le physicien français Edmond **Becquerel** (1820-1891)<sup>1</sup> à déposer un recours en antériorité pour ce type d'expérience. En effet, dans son article publié en 1842, il décrit la lumière émise par du sulfure de calcium déposé sur un papier et exposé à la lumière solaire au-delà de la partie violette du spectre. Il démontre ainsi le premier que la lumière est émise à des longueurs d'onde plus grandes que la lumière incidente<sup>2</sup>.



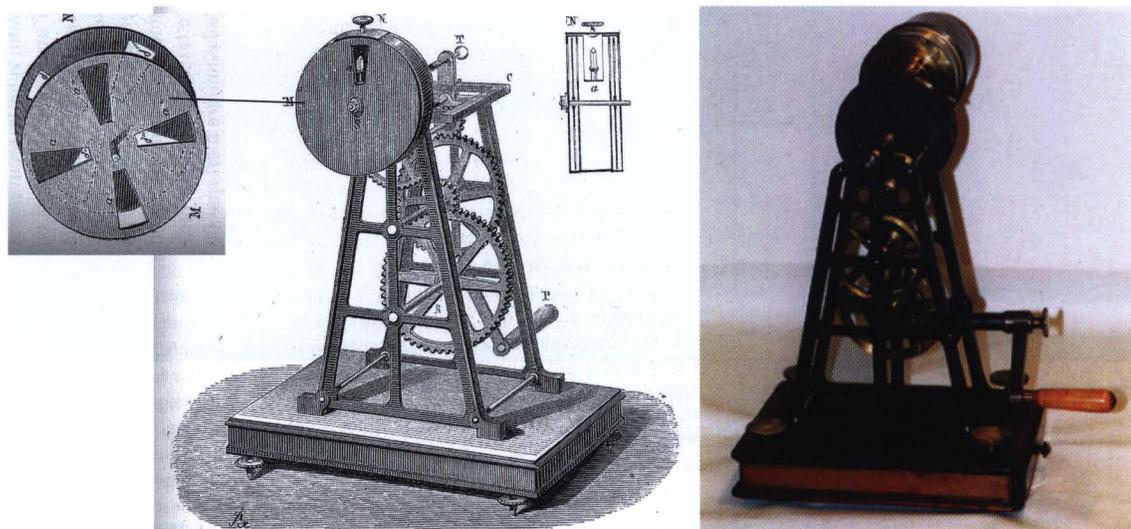
**E. Becquerel**

## L'invention du mot fluorescence

Dans son article de 1852, Stokes emploie l'expression *réflexion dispersive* pour caractériser ce phénomène lumineux, mais il précise qu'il n'aime pas beaucoup ce terme. Ayant remarqué que la plupart des cristaux de *fluorspar* (ou *fluorspath*



**Fig. 3** Cristaux de fluorine éclairés en lumière blanche (à gauche) et par une lampe UV (à droite) qui révèle une fluorescence bleue.



**Fig. 4** Phosphoroscope d'Edmond Becquerel. La rotation des deux disques portant des ouvertures décalées atteint la vitesse de 3 000 tours par seconde, ce qui autorisait l'analyse de déclins de phosphorescence de durée inférieure à 0,1 milliseconde (Musée des Art et Métiers).

en allemand) qui contiennent de la fluorine (fluorure de calcium,  $\text{CaF}_2$ ) (fig. 3) se comportent de façon analogue au sulfate de quinine, il propose le terme de *fluorescence* par analogie avec le mot *opalescence*. *Fluorescence* et *fluor* ont la même étymologie que rien ne justifie scientifiquement aujourd'hui<sup>3</sup>.

Le fluorure de calcium n'étant pas lui-même fluorescent, d'où vient la fluorescence des cristaux de fluorspar? Elle est due à la présence d'impuretés: les fluorescences bleues et rouges ont pour origine les ions europium respectivement bivalents et trivalents. La présence d'yttrium et de dysprosium est responsable de la fluorescence jaune. D'autres impuretés existent, mais elles s'avèrent difficiles à caractériser.

## Et la phosphorescence ?

Le «*phosphore de Bologne*», décrit en 1603 par Vincenzo Cascariolo (voir chapitre 1), est le premier exemple de composé phosphorescent, terme adopté pour désigner les corps qui émettent de la lumière à la suite d'une excitation lumineuse, et tels que la lumière émise persiste un certain temps après l'arrêt de l'excitation. Les premiers travaux scientifiques approfondis sur ce type de composés sont l'œuvre d'Edmond Becquerel à partir des années 1840, c'est-à-dire avant les premiers travaux de Stokes. Après la fin de l'excitation, la vitesse à laquelle l'intensité de la lumière émise décline est extrêmement variable: pour les phosphorescences les plus longues, l'émission de lumière persiste plusieurs heures. Mais pour certains composés, le déclin de l'intensité a lieu en des temps très inférieurs à la seconde. Pour étudier de tels déclins, Becquerel invente un appareil baptisé *phosphoroscope* (fig. 4) qui permet d'analyser des déclins de phosphorescence aussi courts que 0,1 milliseconde. Il réalise ainsi en 1858 la première expérience de luminescence résolue en temps.

Quant à la distinction entre fluorescence et phosphorescence, on pensait jusqu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle que la fluorescence, contrairement à la phospho-

rescence, disparaissait dès que cessait l'excitation, ce qui est en fait inexact. Nous verrons que la réalité est bien plus subtile, mais il convient d'abord de décrire les phénomènes qui suivent l'excitation d'une molécule.

## La fluorescence moléculaire

Nous avons déjà expliqué dans le chapitre 3 que les molécules fluorescentes – que l'on appelle couramment *fluorophores* – ont la possibilité, une fois portées dans un état excité par absorption de lumière, de retourner à l'état fondamental avec émission de photons. Ces derniers sont d'énergie inférieure aux photons d'excitation, en raison d'une perte d'énergie due aux interactions entre les molécules excitées et leur environnement.

Cependant, l'émission de lumière n'est pas la seule voie possible de perte de l'excitation (désexcitation). Les molécules se dés excitent sans émission de photon par diverses interactions avec le milieu, ou encore transitent par un état intermédiaire (appelé état triplet). La dés excitation à partir de cet état a lieu comme précédemment avec ou sans émission de photon. Dans le premier cas, la lumière émise est appelée *phosphorescence*. Les phénomènes sont décrits plus en détail dans l'encadré A (page 134).

### Comment caractérise-t-on l'émission de fluorescence ?

Une émission de fluorescence est d'abord caractérisée par le *spectre de fluorescence* qui représente les variations de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde, pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Ce spectre est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption en raison des interactions à l'état excité avec le milieu (voir des exemples de spectres dans l'encadré C, page 138). Le domaine de longueur d'onde dans lequel se situe le spectre de fluorescence va de l'ultraviolet au proche infrarouge. En particulier, un composé peut absorber dans l'ultraviolet (il est donc incolore) et émettre dans le visible une lumière colorée. Nous avons rencontré ce type de couleur par émission au chapitre 4, avec notamment l'exemple de l'anthracène.

La deuxième caractéristique importante de l'émission de fluorescence est son efficacité, exprimée par le nombre de photons émis rapporté au nombre de photons absorbés. Cette efficacité est dénommée *rendement quantique de fluorescence* qui varie de 0 à 1; sa valeur est 1 s'il y a autant de photons émis que de photons absorbés, c'est-à-dire si toutes les molécules excitées émettent un photon.

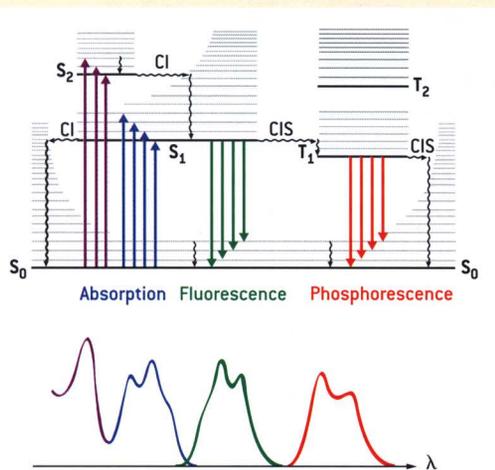
La troisième caractéristique est relative à la persistance de la fluorescence lorsque cesse l'excitation. Supposons que l'on illumine à l'instant 0 une solution de molécules fluorescentes par une impulsion lumineuse extrêmement brève. À cet instant, soit  $N_0$  le nombre de molécules excitées par cette impulsion. Toutes ces molécules ne se dés excitent pas en même temps, et la décroissance du nombre  $N$  de molécules excitées suit en général une loi exponentielle caractérisée par le temps de déclin  $\tau$  :

$$N = N_0 \exp(-t/\tau)$$

$\tau$  est appelé *durée de vie de l'état excité* : c'est le temps moyen pendant lequel les molécules séjournent dans l'état excité avant de se dés exciter. L'analogie avec les substances radioactives est intéressante : tous les atomes d'un échantillon

## Encadré A : Diagramme de Perrin-Jablonski<sup>4</sup>

Ce diagramme schématise les diverses voies de désexcitation d'une molécule en solution après absorption d'un photon (fig. A1). Nous avons vu au chapitre 3 qu'une molécule possède des niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels. Seuls les deux premiers niveaux sont représentés sur la figure A1. À température ordinaire en solution, la très grande majorité des molécules sont dans le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental (selon la loi de Boltzmann). Dans cet état, sauf exception, la molécule comporte autant d'électrons de spin 1/2 que d'électrons de spin -1/2. De ce fait, l'état fondamental est dit *état singulet*, noté  $S_0$ .



**Fig. A1** Diagramme de Perrin-Jablonski et position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence. Les traits horizontaux représentent les niveaux d'énergie des molécules. Les traits fins correspondent aux sous-niveaux vibrationnels des états électroniques singulets ( $S_1$ ,  $S_2$ ) et triplets ( $T_1$ ,  $T_2$ ). Les flèches ondulées symbolisent les processus non radiatifs. CI : conversion interne. CIS : croisement ou passage intersystème.

Lorsqu'une molécule reçoit un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre un des niveaux vibrationnels d'un état excité  $S_1$ , ou  $S_2$ , etc. et le plus bas niveau vibrationnel de l'état fondamental  $S_0$ , ce photon est absorbé et l'énergie reçue sert à promouvoir un électron de  $S_0$  vers un niveau d'énergie supérieure. La théorie montre qu'il ne peut pas changer de spin ; c'est pourquoi l'état excité dans lequel passe la molécule est un état singulet, comme l'état fondamental. Il est important de remarquer que le processus d'absorption est si rapide ( $\approx 10^{-15}$  s)<sup>5</sup> qu'aucun déplacement des noyaux atomiques n'a lieu pendant l'absorption d'un photon (principe de Franck-Condon).

Les molécules excitées relaxent ensuite vers le premier niveau vibrationnel du premier état excité  $S_1$  en  $10^{-13}$  à  $10^{-11}$  s, c'est-à-dire en des temps plus longs que pour l'absorption, d'un facteur 100 à 10 000 donc. Cette relaxation est due à des inter-

actions avec le milieu. Les molécules demeurent alors dans ce niveau un certain temps dont la valeur moyenne – sur un ensemble de molécules – est la durée de vie  $\tau$  de l'état excité  $S_1$  (quelques dizaines de picosecondes ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ) à quelques centaines de nanosecondes ( $1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$ )) pour des molécules organiques, selon le type de molécule et le milieu. Puis les molécules se désexcitent suivant diverses voies :

- retour à l'état fondamental avec émission de **fluorescence**. Ce retour s'effectue via les divers niveaux vibrationnels de l'état fondamental, ce qui conditionne la forme du spectre de fluorescence (variations de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde). Ce spectre est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'absorption : la longueur d'onde est en effet inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les niveaux de départ et d'arrivée, selon la relation  $\Delta E = hc/\lambda$  ;

- retour à l'état fondamental sans émission de photons (désexcitation non radiative) par un processus appelé **conversion interne** ;

- transition vers un autre état excité intermédiaire ( $T_1$ ) avec inversion de spin de l'électron promu, ce qui est en principe interdit, mais l'interdiction peut être néanmoins partiellement levée (en particulier, la présence d'atomes lourds au sein de la molécule ou dans son environnement facilite ce passage). Un tel état est dénommé *état triplet*, et cette transition  $S_1 \rightarrow T_1$  est appelée **passage intersystème** ou **croisement intersystème**. Le passage intersystème peut être suffisamment rapide ( $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  s) pour entrer en compétition avec les autres voies de désexcitation à partir de  $S_1$ .

La particularité de l'état triplet  $T_1$  est que sa durée de vie est en principe beaucoup plus longue que celle de l'état  $S_1$ , à savoir quelques microsecondes à plusieurs heures. Les molécules excitées restent donc dans l'état triplet pendant un temps si long qu'en solution à la température ambiante, les nombreuses collisions avec les molécules de solvant et de dioxygène favorisent le retour vers  $S_0$  sans émission de photons. Par conséquent, la désexcitation de l'état triplet avec émission de photons, c'est-à-dire la **phosphorescence**, n'est pas observée dans ces conditions. En revanche, l'émission peut devenir observable dans un milieu rigide.

Les phosphorescences les plus courtes rejoignent en durée les fluorescences les plus longues. Une distinction entre fluorescence et phosphorescence fondée seulement sur la durée de l'émission après la fin de l'excitation n'est donc pas valable, contrairement à ce que l'on entend trop souvent ! C'est Francis Perrin qui, le premier, en 1929, a fait la distinction correcte entre fluorescence et phosphorescence sur la base d'un passage par un état intermédiaire.

Le spectre de phosphorescence se situe à des longueurs d'onde plus élevées que le spectre de fluorescence (fig. A1) parce que le plus bas niveau vibrationnel de l'état triplet  $T_1$  est au-dessous de celui de l'état singulet  $S_1$ .

radioactif ne se désintègrent pas au même moment. La décroissance radioactive est exponentielle et elle est caractérisée par la période radioactive, à savoir le temps au bout duquel la moitié des atomes se sont désintégrés.

Mathématiquement, la durée de vie de l'état excité est le temps au bout duquel  $N = N_0/e$ . Il est de l'ordre de la nanoseconde ( $10^{-9}$  s), c'est-à-dire du milliardième de seconde. Pour fixer les idées, c'est le temps que met la lumière pour parcourir 30 cm ! En fait, pour des molécules organiques,  $\tau$  varie de quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes selon le type de molécule et le milieu. La fluorescence ne disparaît donc pas instantanément lorsque cesse l'excitation, comme on le croyait au XIX<sup>e</sup> siècle.

Il est important de souligner que la technique mettant à profit les spectres de fluorescence (spectrofluorimétrie) est d'une sensibilité remarquable. Elle est beaucoup plus sensible que celle qui exploite les spectres d'absorption (spectrophotométrie).

## De nombreuses applications

La fluorescence moléculaire a initialement constitué le fondement de certains outils analytiques visant à identifier certains composés et à en déterminer la concentration. Cet outil s'est sans cesse perfectionné jusqu'à l'élaboration de tests très sensibles exploitant des « senseurs » fluorescents, notamment pour le diagnostic clinique.

Parallèlement, l'utilisation de molécules fluorescentes jouant le rôle de sondes ou de traceurs pour explorer la matière inanimée ou vivante a fait l'objet de développements considérables depuis les années 1970 : on met à profit la grande sensibilité de la fluorescence d'une molécule à son micro-environnement. La figure 5 montre les paramètres physiques et chimiques du milieu environnant susceptibles d'influer sur les caractéristiques de la fluorescence (spectre, rendement quantique, durée de vie).

En outre, la fluorescence permet d'obtenir des informations sur des phénomènes dynamiques se produisant à l'échelle de la durée de vie de l'état excité des molécules, c'est-à-dire à l'échelle de la nanoseconde. En effet, si ces phénomènes influent sur le déclin de fluorescence, sa mesure permet de les caractériser temporellement. La durée de vie de l'état excité joue donc le rôle d'une fenêtre de temps expérimentale, à travers laquelle on peut « voir » des phénomènes dynamiques. De la même façon, le déclin radioactif permet de dater des objets à condition que leur âge soit de l'ordre de la période radioactive, qui est en quelque sorte la fenêtre de temps expérimentale pour la datation.

Les techniques fluorimétriques résolues en temps (voir encadré B, page 136) offrent la possibilité d'étudier des phénomènes extrêmement rapides : échanges de protons ou d'électrons entre molécules, transfert de l'énergie d'excitation d'une molécule à une autre, association d'une molécule à l'état excité avec une molécule à l'état

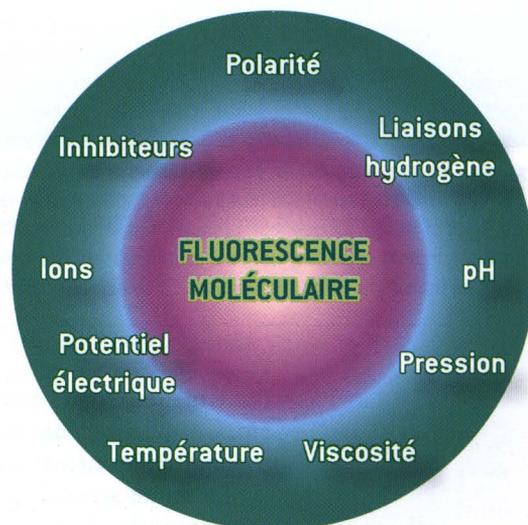
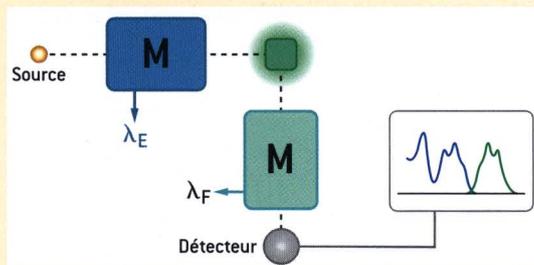


Fig. 5 Paramètres affectant l'émission de fluorescence.

## Encadré B : Techniques fluorimétriques stationnaires et résolues en temps

Les techniques fluorimétriques stationnaires utilisent une source de lumière continue (en général une lampe au xénon). La figure B1 montre le principe d'un spectrofluorimètre qui enregistre un spectre d'émission de fluorescence en fixant la longueur d'onde d'excitation par un monochromateur et en faisant varier la longueur d'onde d'observation à l'aide d'un second monochromateur. À l'inverse, si la longueur d'onde d'observation est fixe et la longueur d'onde d'excitation variable, on obtient un spectre d'excitation de fluorescence.

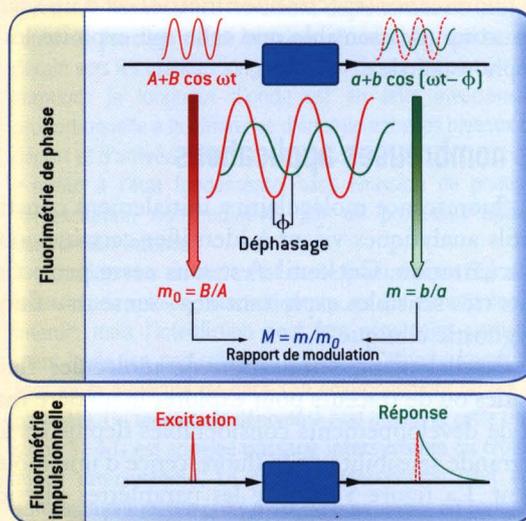


**Fig. B1** Principe d'un spectrofluorimètre permettant d'enregistrer un spectre d'émission (en vert) ou un spectre d'excitation (en bleu). Les monochromateurs (M) sélectionnent les longueurs d'onde d'excitation et d'observation ou les font défiler.

Mesurer la durée de vie de l'état excité de molécules fluorescentes est une opération beaucoup plus difficile qu'enregistrer un spectre de fluorescence. C'est Gaviola qui, en 1926, effectue la première mesure directe d'une durée de vie de quelques nanosecondes grâce à une lumière excitatrice modulée à haute fréquence (plusieurs mégahertz) et une mesure du déphasage entre la lumière émise par fluorescence et la lumière excitatrice. Ce type de technique est appelé *fluorimétrie de phase*. Compte tenu de la durée de vie de l'état excité qui est en général de l'ordre de la nanoseconde, la fréquence de modulation doit être en effet de l'ordre de quelques mégahertz à plusieurs centaines de mégahertz pour des durées de vie inférieures à la nanoseconde. Pour obtenir de la lumière modulée à de telles fréquences, on fait appel soit à une source continue (laser de préférence) et un modulateur optique, soit à une source intrinsèquement modulée, comme certains lasers qui délivrent un train d'impulsions lumineuses. La technique consiste

alors à mesurer le déphasage du signal de fluorescence par rapport à l'excitation, ainsi que le rapport de modulation (rapport des profondeurs de modulation de la fluorescence et de la lumière excitatrice en fonction de la fréquence; figure B2).

Une autre technique, appelée *fluorimétrie impulsionnelle*, consiste à exciter l'échantillon par une impulsion lumineuse extrêmement courte. La durée de l'impulsion lumineuse doit être nettement inférieure à la durée de vie de l'état excité (certains lasers délivrent des impulsions dont la durée est



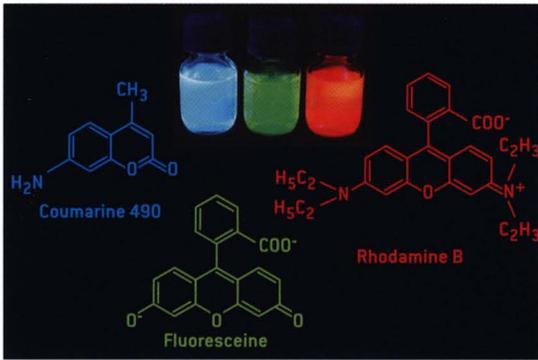
**Fig. B2** Principes de la fluorimétrie de phase et de la fluorimétrie impulsionnelle.

inférieure à la picoseconde).

Pour comprendre ce que l'on observe en illumination continue (intensité de fluorescence stationnaire), il est commode de garder à l'esprit qu'une lumière continue peut être considérée comme la somme d'une infinité d'impulsions lumineuses successives infiniment courtes. La somme des réponses de fluorescence à ces impulsions (qui en est mathématiquement l'intégrale) est proportionnelle à l'intensité de fluorescence stationnaire. Ainsi cette dernière contient-elle de façon sous-jacente toute la richesse des phénomènes dynamiques se produisant pendant la durée de vie de l'état

fondamental, rotation d'une molécule pendant la durée de vie de l'état excité, etc. Ces phénomènes rapides apportent de précieuses informations sur l'environnement immédiat d'une molécule fluorescente.

La haute sensibilité des techniques fluorimétriques contribue au succès de cette approche. Les progrès instrumentaux sont tels que l'on parvient désormais à détecter une molécule unique fluorescente dans une solution; il est ainsi



**Fig. 6** Exemples de fluorophores en solution dans le méthanol éclairés par une lampe ultraviolette. A : coumarine 490 ; B : fluorescéine ; C : rhodamine B (cf. encadré C p. suivante).

possible de sélectionner, piéger, trier des molécules, en particulier des macromolécules biologiques. Il s'agit là d'un outil fantastique non seulement pour la recherche fondamentale, mais aussi pour la biotechnologie et l'industrie pharmaceutique (analyse à haut débit d'information).

En raison de tous ces atouts, il n'est pas étonnant que la fluorescence soit exploitée dans de nombreux domaines : physique, chimie, matériaux, biochimie, biologie, médecine, environnement, industrie pharmaceutique, etc.

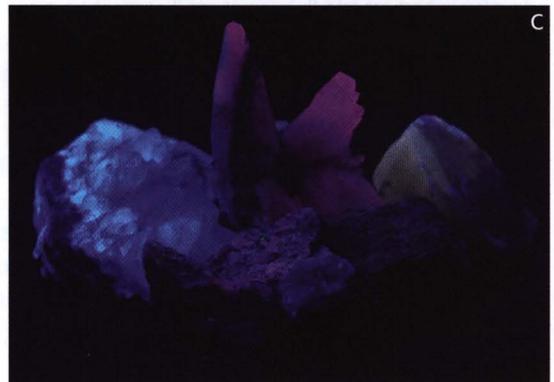
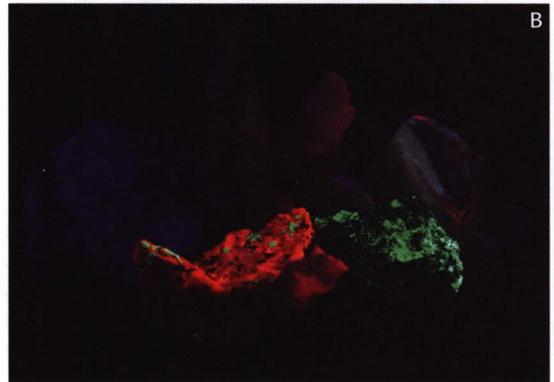
Voyons quels sont les principaux composés fluorescents, puis nous décrirons diverses applications.

## Les composés fluorescents

Toutes les substances qui absorbent la lumière ne sont pas fluorescentes, loin de là. Parmi les colorants décrits dans l'encadré D du chapitre précédent, seules les cyanines et les phtalocyanines sont fluorescentes. Néanmoins, un grand nombre de composés organiques le sont (voir formules dans l'encadré C, page 138), parmi lesquels les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés occupent une place de choix. La recherche de fluorophores les plus fluorescents possible a conduit à la fluorescéine, citée précédemment, et à diverses familles (rhodamines, coumarines, oxazines, cyanines, etc.) (fig. 6) qui sont employées pour de multiples applications (voir sections suivantes).

Des molécules organiques non fluorescentes peuvent le devenir en formant un complexe avec un ion métallique, d'où leur utilité pour la détection d'ions (voir section suivante).

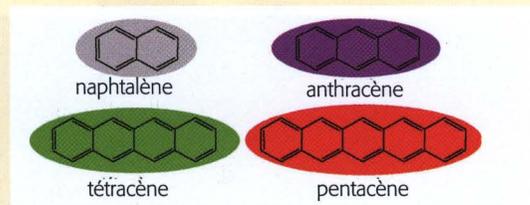
Certains ions inorganiques sont fluorescents par eux-mêmes : *ion uranyle* ( $\text{UO}_2^+$ ), *ions lanthanides* (ions europium,  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ , ion terbium,  $\text{Tb}^{3+}$ , etc.).



**Fig. 7** Divers minéraux éclairés en lumière blanche (A) et par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure, dont les raies à 254 nm (B) et 366 nm (C) sont sélectionnées.

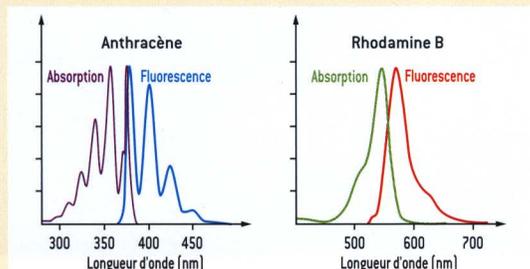
## Encadré C : Exemples de fluorophores

La plupart des fluorophores sont des composés aromatiques, c'est-à-dire ayant au moins un noyau phényle. Une augmentation du nombre de noyaux phényle s'accompagne du déplacement des spectres d'absorption et de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde et d'une augmentation du rendement quantique de fluorescence. Cette règle simple est illustrée par la série d'hydrocarbures aromatiques polycycliques: le naphthalène, l'anthracène (voir spectre d'absorption et de fluorescence sur la figure C1), le tétracène et le pentacène émettent de la fluorescence respectivement dans l'ultraviolet, le violet, le vert et le rouge.



La nature d'un substituant sur un cycle, aussi bien que sa position sont susceptibles de modifier considérablement les caractéristiques de la fluorescence des hydrocarbures aromatiques. Le remplacement d'un atome de carbone d'un noyau phényle par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (appelé hétéroatome) conduit à un hétérocycle.

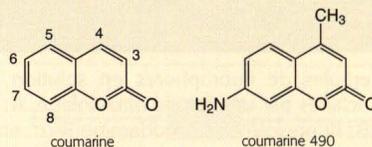
Le pétrole brut est très fluorescent car il contient un grand nombre de composés aromatiques de natures très variées. Même après raffinage, les produits pétroliers comme les carburants sont fluorescents (fig. C2).



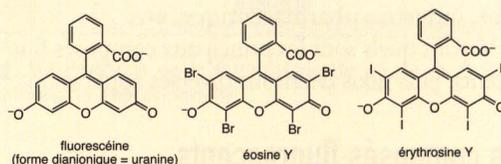
**Fig. C1** Spectres d'absorption et de fluorescence (normalisés au même maximum) de l'anthracène dans le cyclohexane et de la rhodamine B dans le méthanol. La couleur dominante de la fluorescence est violette pour l'anthracène et rouge orangé pour la rhodamine B.

**Fig. C2** Fluorescence d'un carburant sans plomb 98.

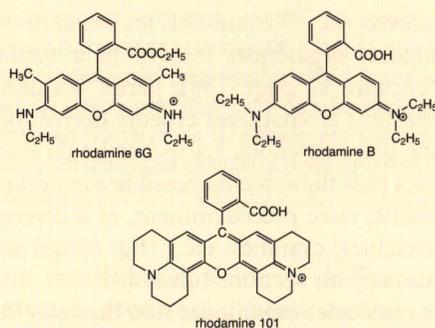
De nombreux fluorophores d'intérêt pratique sont des hétérocycles: *coumarines*, *fluorescéines*, *rhodamines*, *oxazines*, etc. Le squelette de base des *coumarines* est la coumarine elle-même qui n'est pratiquement pas fluorescente, mais des substitutions en position 3, 4, 6, 7 exaltent considérablement la fluorescence qui se situe dans le bleu et le vert. L'exemple de la coumarine 490 (maximum d'émission vers 490 nm) est donné ci-dessous et sur la figure 6.



Le colorant fluorescent le plus connu est la *fluorescéine*, synthétisée en 1871 par Von Baeyer, et encore largement employée de nos jours. Elle émet une fluorescence jaune-vert intense bien connue quand elle est sous forme de dianion (sous cette forme, elle est appelée *uranine*). Deux de ses dérivés, l'*éosine* et l'*érythrosine*, sont moins fluorescents en raison de la substitution par des atomes lourds (brome ou iode) qui favorisent le passage à l'état triplet (effet d'atome lourd). Leur fluorescence se situe dans le rouge. La fluorescence de ces trois composés est sensible au pH; il est donc possible de les utiliser comme sondes de pH.



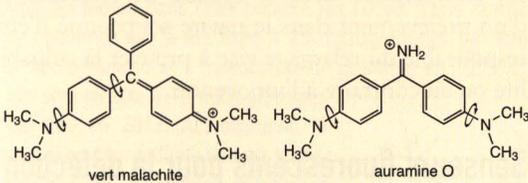
L'émission de fluorescence des *rhodamines* se situe dans le domaine 500-700 nm. Les plus connues sont les rhodamines 6G, B (voir spectres sur la fig. C1) et 101 :



Le vert *malachite* (à ne pas confondre avec la malachite dont il a été question au chapitre 4) et l'*auramine O* émettent une

### Encadré C : Exemples de fluorophores (suite)

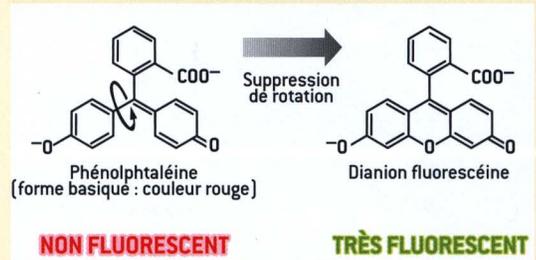
fluorescence beaucoup plus intense en milieu visqueux qu'en milieu fluide et sont donc utilisables comme sondes de viscosité. La raison de cette sensibilité à la viscosité provient des rotations internes (comme indiqué ci-dessous) qui sont responsables d'une dissipation de l'énergie d'excitation au détriment de la fluorescence.



À partir de composés du type triphénylméthane, comme le vert malachite, un pontage avec un atome d'oxygène entre deux noyaux phényle réduit les possibilités de rotation interne. Les composés résultants sont les rhodamines (voir ci-dessus) dont le rendement quantique de fluorescence est beaucoup plus élevé. Par exemple, la rhodamine B a un rendement quantique de fluorescence de 0,54 dans l'éthanol, et si l'on réduit davantage les rotations internes en

incluant les atomes d'azote dans un cycle julolidyl, on obtient la rhodamine 101 (voir ci-dessus) dont le rendement quantique de fluorescence est de 0,92 dans l'éthanol.

La rhodamine diffère du vert malachite de la même façon que la fluorescéine diffère de la phénolphtaléine. Cette dernière est un indicateur coloré de pH bien connu des lycéens, incolore sous forme acide et rouge sous forme basique, mais elle n'est pas du tout fluorescente. Le pontage par un atome d'oxygène conduit à un produit très fluorescent qui n'est autre que la fluorescéine (fig. C3).



**Fig. C3** Le pontage de la phénolphtaléine (non fluorescente) conduit à la fluorescéine.

L'absorption de la lumière par les minéraux, et en conséquence leur couleur, ont déjà été discutées au chapitre précédent : nous avons mentionné la fluorescence du rubis responsable de l'éclat de sa couleur rouge. La figure 7 montre un certain nombre de minéraux éclairés en lumière blanche et par une lampe ultraviolette – utilisée à deux longueurs d'ondes différentes afin de révéler les différentes émissions de fluorescence. Par exemple, l'*autunite* contient l'ion uranyle qui absorbe dans le bleu en raison du transfert de charge entre l'uranium et l'oxygène (ce qui donne la couleur jaune), mais il s'y ajoute la fluorescence jaune vert, d'où la couleur particulière de ce minerais.

## La fluorescence : un outil de détection et d'analyse

### Détection et dosage d'espèces fluorescentes

La fluorescence peut être mise à profit pour la détection et le dosage d'espèces intrinsèquement fluorescentes : hydrocarbures aromatiques, polluants, médicaments, drogues (LSD par exemple)... La sensibilité des techniques fluorimétriques est telle que l'on parvient à détecter de simples traces.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) sont des polluants bien connus issus du pétrole. La fluorescence d'échantillons prélevés en divers points (dans l'estuaire d'un fleuve par exemple) permet d'établir une cartographie des

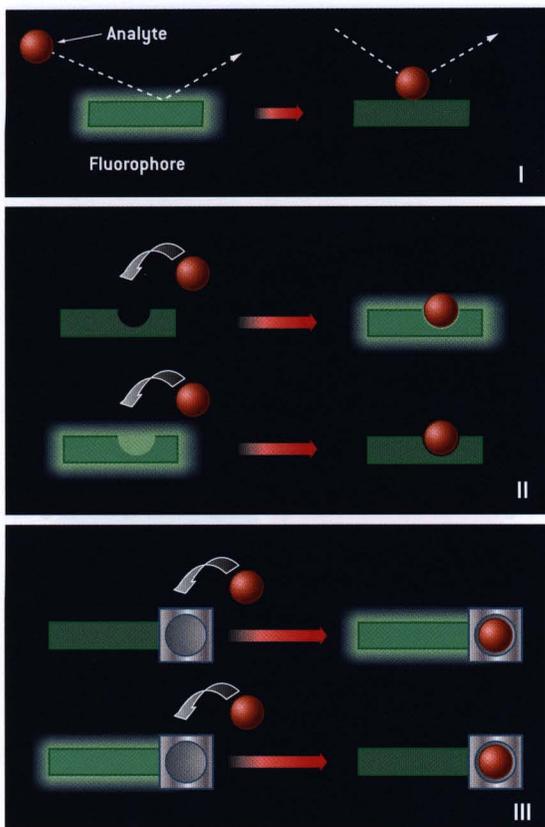


Fig. 8 Divers types de senseurs fluorescents.

zones polluées et de visualiser les points d'accumulation.

Le relargage illicite en mer de résidus pétroliers par les navires est une source importante de pollution. Le spectre de fluorescence d'un prélèvement d'hydrocarbures dans une nappe est très complexe: il constitue une sorte d'empreinte digitale du rejet. La comparaison avec le spectre de fluorescence d'un prélèvement dans le navire soupçonné d'être responsable du relargage vise à prouver la culpabilité ou au contraire à l'innocenter.

## Senseurs fluorescents pour la détection et le dosage d'analytes

Un *senseur fluorescent* est une molécule ou un assemblage moléculaire dont la fluorescence est altérée par la présence d'un analyte (l'espèce à doser). Le succès croissant de tels senseurs s'explique par la sensibilité et la sélectivité des techniques fluorimétriques, la rapidité de la réponse et la possibilité d'observation locale (sous microscope). En outre, la détection à distance est possible grâce à des fibres optiques.

Les principaux domaines concernés sont la chimie analytique, la biochimie clinique, la biologie cellulaire, la médecine et l'environnement. Les analytes qu'il est possible de détecter et de doser à l'aide de senseurs fluorescents sont des métaux

(sous formes de cations), des espèces anioniques et des molécules neutres:

- métaux d'intérêt biologique: lithium ( $\text{Li}^+$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ )...
- métaux toxiques dans l'environnement: plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ), mercure ( $\text{Hg}^{2+}$ )...
- métaux impliqués en toxicologie nucléaire: plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ), césium ( $\text{Cs}^+$ )...
- espèces anioniques: chlorures, citrates, carboxylates, phosphates...
- molécules d'intérêt biologique: sucres (glucose par exemple), stéroïdes...
- gaz:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ...
- traces d'explosifs, etc.

Il existe trois types de senseurs fluorescents (figure 8).

- **Classe I:** *fluorophores dont la fluorescence est inhibée par collision avec un analyte.* Parmi les analytes ayant un effet inhibiteur de la fluorescence, citons les ions iodure, bromure ou chlorure, et le dioxygène. La détection des ions chlorure (qui jouent un rôle particulièrement important en milieu biologique) et les capteurs d'oxygène sont des exemples d'application.
- **Classe II:** *fluorophores pouvant se lier avec un analyte.* Si l'analyte est un proton, il s'agit d'*indicateurs fluorescents de pH*. Si l'analyte est un ion, le terme *agent chélatant fluorescent* est approprié. La fluorescence est soit inhibée, soit exaltée. Dans ce dernier cas, le composé est dit *fluorogénique*.

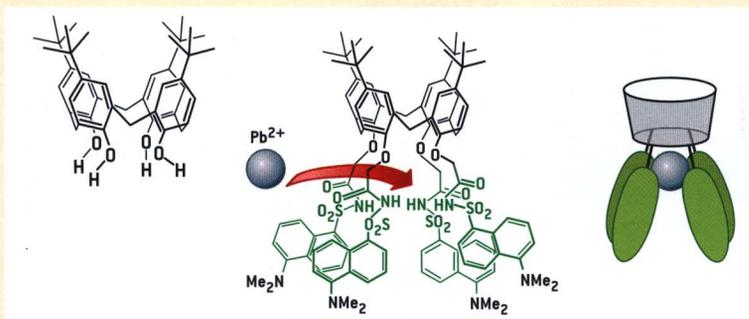
### Encadré D : Détection sélective du plomb dans l'eau par fluorescence

Le plomb est un toxique cumulatif dont les multiples effets (saturnisme) sont bien connus : troubles hématologiques, neurologiques, digestifs, rénaux, cardiaques, vasculaires et atteintes osseuses. La présence de ce métal dans l'eau potable sous forme de cation ( $\text{Pb}^{2+}$ ) provient en partie des canalisations en plomb qui alimentent encore les immeubles anciens. C'est pourquoi la concentration maximum admissible en plomb dans l'eau potable fait l'objet d'une norme européenne : elle a été fixée à 25 microgrammes par litre (1 microgramme = 1 millionième de gramme) en 2003, et elle sera réduite à 10 microgrammes par litre en 2013. Actuellement, la teneur en plomb d'une eau est mesurée par des techniques lourdes et onéreuses (spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique), alors que l'utilisation de la fluorescence comme moyen de détection offre de nombreux avantages en termes de sensibilité, de sélectivité et de coût. En outre, une mesure *in situ* avec un appareil portable est envisageable.

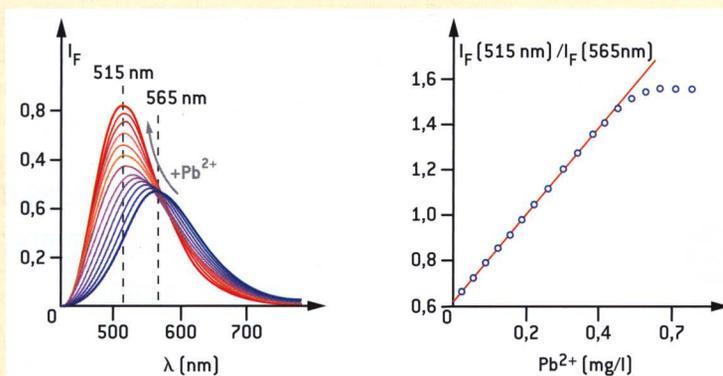
La figure D1 montre un capteur dont la structure de base est un calixarène (molécule cyclique en forme de vase – *calix* signifiant vase en grec) sur lequel sont greffés quatre groupes sulfonamide ayant une forte affinité pour le plomb. Chacun de ces groupes est lié à un fluorophore (dérivé du naphthalène). Ce système offre une excellente sélectivité en faveur du plomb en présence d'autres cations susceptibles d'être présents dans l'eau (sodium, potassium, calcium...).

La figure D2 montre l'évolution du spectre de fluorescence lors d'ajouts successifs de plomb. Grâce au déplacement résultant du spectre de fluorescence, il est possible de relier la

concentration en plomb au rapport des intensités de fluorescence mesurées à deux longueurs d'onde. On s'affranchit ainsi de la concentration globale en capteur ainsi que des variations d'intensité parasites (dérive de l'intensité de la source d'excitation, par exemple). Une courbe d'étalonnage est alors construite : elle est linéaire jusqu'à 400 microgrammes par litre (figure D2). La limite de détection est de 4,2 microgrammes de plomb par litre : elle est inférieure à la concentration maximale admissible en plomb dans les eaux de boisson.



**Fig. D1** Structure d'un capteur fluorescent destiné à la détection sélective du plomb.



**Fig. D2** Évolution du spectre de fluorescence lors d'ajouts successifs de plomb et courbe d'étalonnage (I. Leray, R. Métivier et B. Valeur, École normale supérieure de Cachan et Conservatoire national des arts et métiers).

• **Classe III :** fluorophores liés à un récepteur d'ions ou de molécules via un espaceur ou non.

La sélectivité est un paramètre particulièrement important, lorsque l'objectif est par exemple de détecter un ion donné en présence d'autres ions. Cette situation se rencontre aussi bien en biologie que dans l'environnement. Ainsi, dans une démarche d'ingénierie supramoléculaire, il est possible de concevoir des récepteurs assurant la meilleure sélectivité possible vis-à-vis d'un analyte donné, et de les associer à un ou plusieurs fluorophores. Le but est d'obtenir

une altération importante de l'émission de fluorescence lors de la reconnaissance de cet analyte (voir exemple dans l'encadré D, page 141).

Les senseurs fluorescents sont employés *in vivo*. En utilisant un microscope adapté pour des mesures de fluorescence, il est possible de visualiser dans une cellule vivante les concentrations locales en ions métalliques (calcium par exemple), le pH, etc. (voir ci-dessous la section consacrée à la visualisation du vivant).

## Utilisation du LIDAR pour la détection de la fluorescence à distance

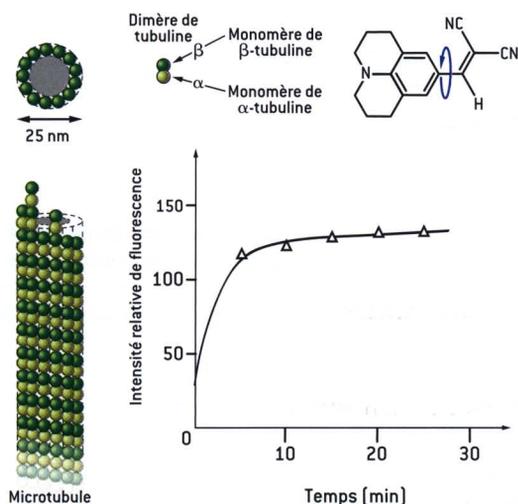
La télédétection d'espèces fluorescentes, comme la chlorophylle, est possible grâce à la technique du LIDAR qui est à la lumière ce que le RADAR est aux ondes radio (voir chapitre 3). Le dispositif utilise un faisceau laser pour exciter la fluorescence, et le rayonnement est recueilli par un système incluant un télescope. Un tel appareil peut être embarqué dans un avion pour détecter à la surface des océans la présence de phytoplancton via la fluorescence de la chlorophylle, ainsi que de plancton contenant de la phycoérythrine, également fluorescente (cyanobactéries par exemple). Le système mis au point par la NASA balaie l'océan avec deux faisceaux laser, l'un dans le vert (532 nm) et l'autre dans l'UV (355 nm) pour détecter respectivement la chlorophylle et les éventuelles matières organiques dissoutes dans l'eau. La technique est validée par des mesures effectuées par des navires.

Le même principe de télédétection est applicable à l'étude de la végétation via la fluorescence de la chlorophylle. On obtient ainsi de précieuses informations sur l'état de l'appareil photosynthétique des forêts et des cultures agricoles, et en particulier sur le stress hydrique ou la déficience en azote.

## Des sondes moléculaires fluorescentes pour explorer la matière inanimée ou vivante

La grande sensibilité de la fluorescence des molécules à leur microenvironnement offre la possibilité de les utiliser comme sondes moléculaires afin d'estimer des paramètres locaux comme la polarité, la fluidité, l'ordre, la mobilité moléculaire, le potentiel électrique... Les polymères, les surfaces solides, les protéines, les acides nucléiques, les membranes biologiques et les cellules vivantes sont des exemples de systèmes dans lesquels des sondes moléculaires fluorescentes sont couramment mises à profit.

À titre d'exemple, il est possible de sonder la fluidité interne d'un milieu en employant diverses techniques fondées sur la fluorescence. La technique la plus simple consiste à utiliser des molécules dont le rendement quantique de fluo-

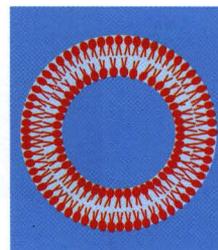


**Fig. 9** Suivi de la formation de microtubules à partir de la tubuline. L'intensité de fluorescence du rotor moléculaire augmente du fait de la réduction de sa rotation interne lorsqu'il s'insère dans un microtubule (Kung et Reed, 1989).

rescence est d'autant plus élevé que la viscosité du milieu est plus grande (voir encadré C, page 138). Ces molécules, appelées *rotors moléculaires*, permettent ainsi de suivre la rigidification progressive d'un milieu, par exemple lors d'une polymérisation, réaction qui, à partir de monomères (molécules de faible masse moléculaire), forme par liaison entre ces derniers des polymères (composés de masse moléculaire élevée). Les applications concernent non seulement les polymères synthétiques (comme les élastomères), mais aussi les macromolécules biologiques. La figure 9 illustre cette méthode dans le cas de la polymérisation de la tubuline conduisant aux microtubules (éléments essentiels du squelette cellulaire).

La fluidité est par ailleurs un paramètre important des membranes biologiques constituées de bicouches lipidiques. Des sondes moléculaires fluorescentes peuvent facilement refléter des modifications de fluidité et d'ordre moléculaire<sup>6</sup> dues par exemple à la présence de diverses substances. Parmi elles, le cholestérol joue un rôle dans la fluidité des membranes, en plus de son implication comme précurseur des hormones stéroïdes et de son utilisation pour la fabrication de substances comme la vitamine D.

Un cas particulier de bicouches particulièrement intéressant est celui qu'offrent les *liposomes*, vésicules (ou petites sphères creuses) dont la paroi est constituée d'une bicouche lipidique (ci-contre). Ce sont d'excellents modèles pour tester les variations de fluidité dues en particulier au cholestérol. En outre, lorsque ces vésicules sont préparées dans un milieu contenant une substance active (un médicament par exemple), le volume intérieur en contient la même concentration. Les liposomes offrent donc de nombreuses applications : pharmacologie, cosmétiques, etc. Il est important de caractériser la fluidité de la bicouche corrélée à sa perméabilité. Les sondes moléculaires fluorescentes le permettent.



Liposome.

## Des senseurs d'oxygène pour remplacer des capteurs de pression d'air

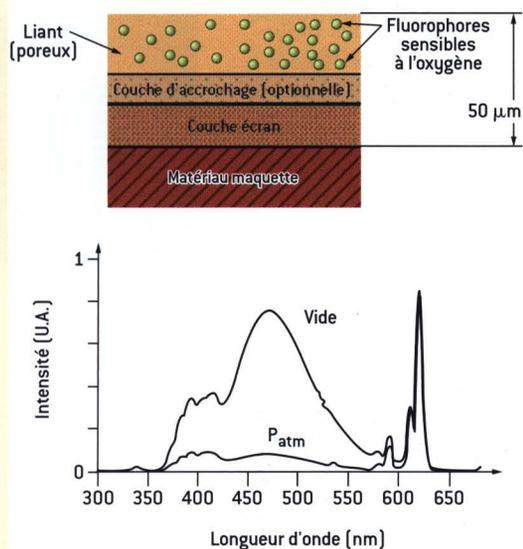
Mesurer la pression de l'air s'exerçant sur un véhicule ou un avion dans une soufflerie est primordial pour améliorer son aérodynamisme. La méthode classique consiste à disposer sur une maquette de multiples prises de pression reliées à des capteurs de pression, mais leur nombre élevé représente un coût important.

Une alternative promise à un bel avenir est l'utilisation de peintures fluorescentes sensibles à la pression, appelées PSP (abréviation de Peintures Sensibles à la Pression ou *Pressure Sensitive Paint*; voir encadré E, page suivante). Il ne s'agit pas d'une sensibilité à la pression au sens mécanique du terme, mais d'une sensibilité au dioxygène dont la pression partielle est proportionnelle à la pression de l'air. On emploie des molécules dont la fluorescence est efficacement inhibée par collision avec des molécules de dioxygène, c'est-à-dire des molécules fluorescentes dont la durée de vie de l'état excité est longue : plusieurs centaines de nanosecondes, voire davantage (par exemple le pyrène ou les complexes du ruthénium). En effet, plus cette durée de vie est longue, plus la molécule à l'état excité a de chances de rencontrer une molécule de dioxygène, et ainsi de se désexciter sans émission de photon. La probabilité de collision est évidemment d'autant plus grande que la pression partielle de dioxygène est élevée.

## Encadré E : Peintures fluorescentes sensibles à la pression (PSP)

Un revêtement PSP (fig. E1), dont l'épaisseur est de l'ordre de 30 à 50  $\mu\text{m}$ , comporte typiquement :

- une couche écran destinée à réfléchir aussi bien la lumière incidente que la lumière émise par la PSP ;
- une couche d'accrochage assurant une fixation correcte de la partie active ;
- une couche active comportant un liant poreux à l'air, mélangé avec la molécule sensible à l'oxygène.



**Fig. E1** Composition d'un revêtement PSP et spectre de fluorescence d'une peinture à base de pyrène dans le vide (durée de vie de l'état excité  $\approx$  400 à 450 ns) et sous la pression atmosphérique. Les raies au-delà de 600 nm sont dues à un composé insensible à la pression (oxysulfure de gadolinium) qui permet de s'affranchir des variations d'intensité de la source d'excitation et des inhomogénéités du dépôt. (M.-C. Mérienne, Y. Le Sant, ONERA, 2002).

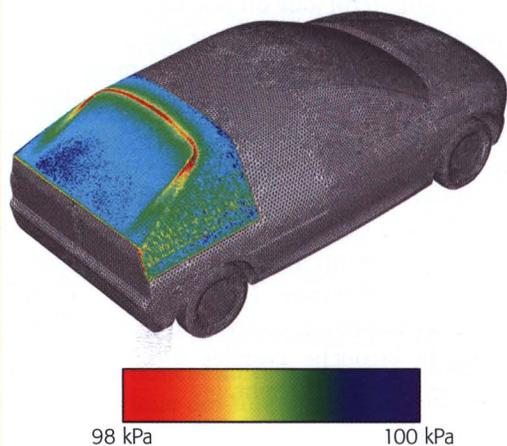
L'exploitation des mesures repose sur la *loi de Stern-Volmer* relative à l'inhibition de la fluorescence par collision. Appliquée au cas particulier de la mesure de pression, cette loi s'écrit :

$$\frac{I_0}{I} = A + B \frac{P}{P_0}$$

où  $I$  est l'intensité de fluorescence mesurée à la pression  $P$ , et  $I_0$  l'intensité de fluorescence à la pression de référence  $P_0$  (en général la pression ambiante). Cette relation s'avère satisfaite sur un large domaine d'intensité. Les intensités point par point de l'image prise dans des conditions d'essais sont divisées par celles de l'image de référence. On obtient ainsi une image en pression de la surface.

La figure E2 illustre une étude réalisée par des chercheurs de l'ONERA sur une maquette d'automobile placée dans une soufflerie.

Avec ce type de PSP, le temps de réponse, conditionné par la porosité du liant, est de 1 seconde. Atteindre la milliseconde permettrait des mesures en régime non stationnaire.



**Fig. E2** Maquette de Peugeot 206 (réalisée à l'échelle 1/5) dont la partie arrière a été peinte avec une PSP. À droite : carte des pressions à 40 m/s exprimées en kPa (1 kPa =  $10^3$  Pascal). La pression atmosphérique est voisine de 100 kPa). Notez les surtensions à la jonction toit/lunette. La maquette est éclairée par une lampe UV à vapeur de mercure via une fibre optique. Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra (M.-C. Mérienne, Y. Le Sant, ONERA, 2002).

Cette méthode a d'abord été développée dans le cas des vitesses transsoniques (c'est-à-dire voisines de celle du son : de Mach 0,8 à Mach 1,2). L'extension au domaine des basses vitesses est plus récente. Dans ce cas, la mise en œuvre de cette technique est plus difficile car les écarts de pression sont réduits (voir encadré E, ci-dessus).

## Les traceurs fluorescents au service de l'hydrologie

La première utilisation d'un traceur fluorescent en hydrologie remonte à 1877 lorsque Knop utilisa l'uranine (sel disodique de la fluorescéine) pour étudier le cours du Danube. Ce fleuve prend sa source en Forêt-Noire et toutes les cartes montrent qu'il se déverse dans la mer Noire à des centaines de kilomètres au sud-est de sa source. En fait, seule une petite partie atteint la mer Noire et la majeure partie se déverse dans la mer du Nord via le Rhin. Cela paraît absurde à première vue, puisque les deux directions sont opposées. Comment en est-on arrivé à cette conclusion? L'utilisation d'un traceur fluorescent a permis de montrer qu'une grande partie de l'eau qui disparaît sous terre près de la ville de Tuttlingen, émerge plus au sud au niveau de la source du Aäch, rivière qui se déverse dans le lac de Constance (la source du Rhin). Une telle inversion de la direction du cours est intéressante au plan hydrogéologique: l'eau ne franchit pas en surface la ligne de partage des eaux,<sup>7</sup> mais passe dessous en profondeur.

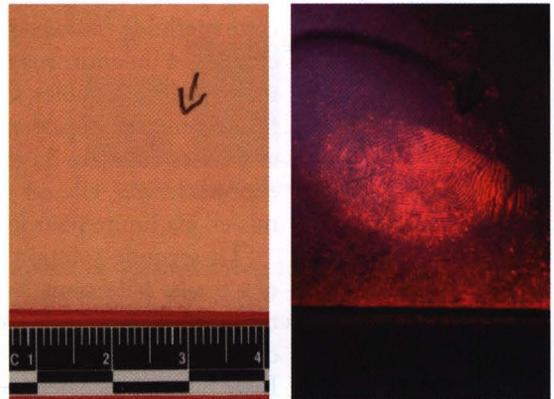
Les traceurs fluorescents sont également très utiles pour simuler des pollutions éventuelles d'eau potable. Cette dernière provient du traitement des eaux souterraines et des eaux de rivière. Les risques de pollution chimique (engrais, pesticides...), bactérienne et parasitaire nécessitent donc une surveillance. Il est en particulier important de connaître le temps d'infiltration jusqu'à une nappe après une pollution accidentelle. Dans ce but, la simulation d'une pollution s'effectue en injectant en des points d'infiltration pertinents des molécules fluorescentes qui vont jouer le rôle de traceurs.

C'est ainsi que grâce à des traceurs fluorescents, il a été prouvé que le temps d'écoulement et les concentrations des matières présentes dans l'eau varient en fonction du niveau de l'eau dans le sol et en fonction des saisons. À partir de telles informations, des dispositifs de protection peuvent être proposés.

## Des poudres fluorescentes en criminologie

Les enquêteurs de la police disposent de divers types de poudres – notamment fluorescentes – comme outil d'investigation. Leur pulvérisation sur les scènes de crime permet de révéler des empreintes digitales, car ces poudres se collent aux résidus huileux laissés par les doigts. En vue d'améliorer la netteté, des chercheurs ont mis au point une nouvelle famille de poudres<sup>8</sup>: elles sont constituées de microsphères de verre (quelques centaines de nanomètres de diamètre) recouvertes d'un composé fluorescent et de molécules hydrophobes (qui ont une plus grande affinité pour l'huile que pour l'eau). Les détails des empreintes sont ainsi visibles avec une excellente définition, et les empreintes les plus ténues sont détectables.

Un cas particulièrement délicat est la détection d'empreintes digitales sur du papier – surtout si elles sont anciennes. Le papier est dans ce cas immergé dans une solution d'un colorant fluorescent, puis séché à l'étuve. L'observation sous une lampe UV révèle alors les empreintes



**Fig. 10** Révélation d'une empreinte digitale sur un papier par un colorant fluorescent. À gauche: observation en lumière blanche. À droite: observation sous une lampe UV après immersion du papier dans une solution de diaza-9-fluorénone, puis séchage (cliché: Identité judiciaire de la Préfecture de police).

fluorescentes. Pour ne pas être gêné par la fluorescence bleue résultant de la présence d'un azurant optique éventuel (voir ci-dessous), on interpose un filtre orange entre le papier et l'objectif photographique (fig. 10).

## La fluorescence : un outil de diagnostic médical

Les senseurs fluorescents d'ions ou de molécules d'intérêt biologique, décrits ci-dessus, sont utilisés à des fins de diagnostic en médecine. Il est ainsi possible de contrôler que, dans le sang ou les urines, le pH, la concentration des ions sodium, potassium, magnésium, calcium, ainsi que la concentration en dioxyde de carbone sont dans les normes. Le contrôle du niveau de potassium en particulier est important chez les patients souffrant d'hypertension.

Il existe bien d'autres exemples de diagnostics utilisant la fluorescence. En voici quelques-uns.

### Photodiagnostic de tumeurs cancéreuses

Deux approches utilisant la fluorescence existent : injecter des colorants fluorescents, ou bien mettre à profit la fluorescence intrinsèque des tissus, appelée *autofluorescence*.

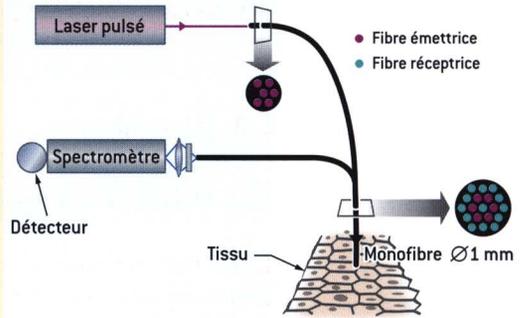
L'objectif de la première approche est d'incorporer sélectivement des colorants fluorescents dans des cellules tumorales, non seulement pour les détecter par fluorescence (*photodétection*), mais aussi pour les détruire par irradiation à une longueur d'onde convenable (*photothérapie dynamique*). Malheureusement, la sélectivité est souvent faible avec les composés habituels (hématoporphyrine ou phtalocyanine). C'est pourquoi une nouvelle stratégie consiste à coupler le colorant à des anticorps monoclonaux dirigés contre les cellules tumorales. Le colorant peut être ainsi choisi uniquement sur la base de ses propriétés de fluorescence et/ou de phototoxicité. Les études sur la détection de tumeurs par cette méthode (*immunophotodétection*) utilisant la fluorescéine ou l'indocyanine couplées à un anticorps montrent que des tumeurs de taille inférieure au millimètre sont détectables. Cependant, le parcours de la lumière excitatrice et de la fluorescence ne dépassant pas quelques millimètres, cette technique est limitée aux zones cutanées ou aux zones accessibles par endoscopie. Quant à l'*immunophotothérapie*, elle est très prometteuse, mais la complexité des phénomènes mis en jeu limite pour le moment son utilisation clinique.

La seconde solution consiste à tirer des informations de l'*autofluorescence* des tissus. Elle tient à diverses espèces excitable dans l'UV (tryptophane, tyrosine, phénylalanine, NADH – forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide), ou dans le visible (porphyrines, flavines et riboflavines oxydées). Leur fluorescence dépend de leur microenvironnement et peut donc être altérée par une modification pathologique des tissus. Les inconvénients de l'injection d'un fluorophore exogène sont ainsi évités : temps de préparation du patient, effets secondaires, etc. En outre, une étude *in vivo* est particulièrement importante, car l'observation *in vitro*, c'est-à-dire sur un prélèvement de tissus, a montré une évolution rapide des spectres dès l'instant du prélèvement.

## Encadré F : Détection précoce de tumeurs de la vessie par autofluorescence

L'intensité relative de la fluorescence émise par le tryptophane et par le NADH diffère selon qu'il s'agit de tissus sains ou tumoraux. Cette observation a été mise à profit par S. Avriplier et son équipe de l'Université de Paris XIII pour détecter la présence de tumeurs de la vessie. Pour observer *in situ* l'autofluorescence des tissus de la paroi vésicale, ils utilisent un cathéter constitué d'un faisceau de fibres optiques : une partie d'entre elles sert à conduire la lumière excitatrice et l'autre partie collecte la fluorescence qui est guidée jusqu'au spectromètre associé à un détecteur (fig. F1). La source d'excitation est un laser à excimères (voir fin du chapitre 3) qui délivre des impulsions lumineuses à 308 nm ayant une largeur de 3 à 40 nanosecondes.

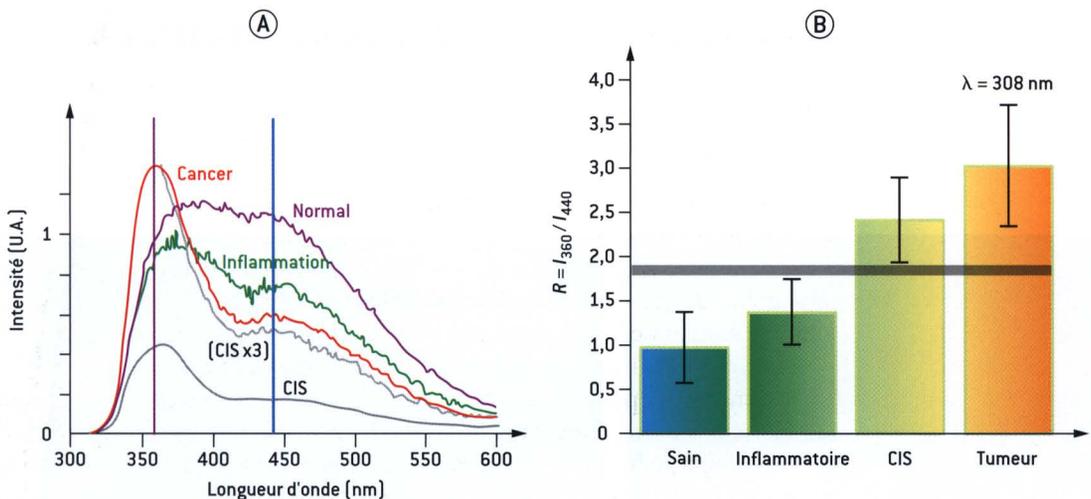
Les spectres d'autofluorescence ont une forme très différente selon qu'il s'agit de tissus sains, inflammatoires ou tumoraux (fig. F2). Une étude statistique montre que le rapport des intensités de fluorescence à 360 nm (tryptophane) et à 440 nm (NADH) dépasse largement la valeur 2 uniquement pour des tissus tumoraux (fig. F2). Il est en outre possible de distinguer par autofluorescence le carcinome *in situ* (CIS) des autres tumeurs, alors qu'il est difficilement observable en lumière blanche, et sa détection par d'autres techniques est longue et onéreuse (diagnostic par cytologie urinaire, biopsie et examen histologique). Pour les urologues, la détection



**Fig. F1** Système de mesure de l'autofluorescence de tissus par endoscopie.

précoce du CIS est importante, car le carcinome est souvent associé à d'autres tumeurs vésicales dont il aggrave le pronostic, augmentant le risque de récurrence et de progression.

La technique d'autofluorescence détecte des tumeurs précoces de l'ordre du  $\text{cm}^2$  sur une profondeur de 0,1 mm. De plus, les résultats sont obtenus immédiatement, ce qui autorise alors un dépistage lors de consultations de routine.



**Fig. F2** A : spectres d'autofluorescence de tissus sains, cancéreux ou inflammatoires. Longueur d'onde d'excitation : 308 nm (S. Avriplier et coll., Laboratoire de physique des lasers, Université de Paris XIII). B : rapport des intensités de fluorescence à 360 nm et 440 nm permettant de discriminer les tissus sains des tissus tumoraux.

Les premières expériences d'autofluorescence *in vivo* chez l'être humain ont débuté dans les années 1980 avec l'étude des flavines et riboflavines excitables dans le visible, et ne nécessitant donc pas d'endoscopes équipés d'une optique adaptée à l'UV. Puis l'autofluorescence du NADH dans des tissus bronchiques

et stomacaux a pu être mesurée chez des patients atteints de tumeurs : les études ont montré que l'intensité d'autofluorescence du NADH est d'autant plus faible que le stade de la tumeur est avancé. Cette observation ouvre la voie à la détection précoce de tumeurs cancéreuses par autofluorescence, ce qui est particulièrement intéressant car les chances de succès des thérapies sont d'autant plus grandes que le degré d'invasion est faible. À titre d'exemple, le principe de la détection de cancers de la vessie est décrit dans l'encadré F (page 147).

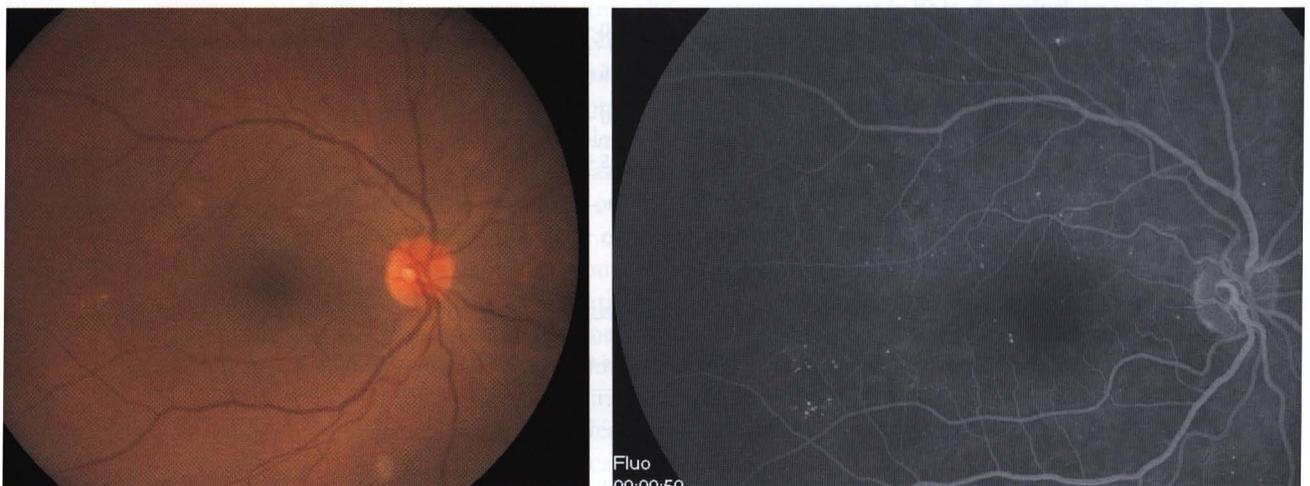
## Angiographie en fluorescence ou angiofluorographie

D'une façon générale, l'angiographie a pour objectif de visualiser des artères et des veines afin de déceler d'éventuelles anomalies circulatoires : lésion, anévrisme, occlusion. Dans le cas particulier de l'angiographie rétinienne, un colorant fluorescent (fluorescéine ou vert d'indocyanine) est utilisé pour établir le diagnostic de certaines maladies de l'œil (rétinopathie diabétique par exemple). C'est un excellent moyen de connaître l'état des vaisseaux de la rétine et de détecter d'éventuels néovaisseaux (par exemple dans le cas de la dégénérescence maculaire liée à l'âge) susceptibles d'être traités par laser quel que soit le type de traitement : photocoagulation directe ou photothérapie dynamique après injection d'une substance photosensibilisante.

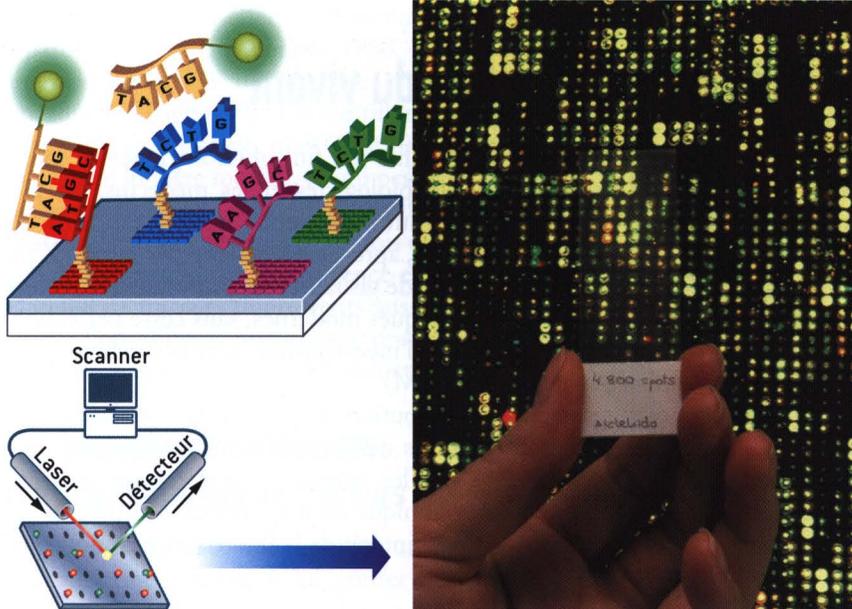
Après avoir photographié le fond de l'œil, on injecte une solution de colorant fluorescent au patient. Le colorant est transporté dans tout le réseau artériel et veineux de la rétine. Des clichés sont pris au cours du temps, et leur analyse établit souvent le diagnostic (fig. 11).

## Une révolution dans le diagnostic médical : les puces à ADN

Les puces à ADN (ou biopuces) sont des capteurs d'information génétique nés de l'alliance de diverses disciplines : biologie moléculaire, chimie, optique, microélectronique, bioinformatique... Ce sont de véritables laboratoires miniaturisés,



**Fig. 11** Image d'un fond d'œil (à gauche) et angiographie à la fluorescéine du même œil. L'angiographie révèle une rétinopathie diabétique débutante qui montre des microanévrismes (points blancs brillants) (Dr. J.-C. Hache, Laboratoire de Neurosciences Fonctionnelles et Pathologie, CHU de Lille).



**Fig. 12** Principe d'une puce à ADN et de la lecture par balayage à l'aide d'un faisceau laser.

appelés laboratoires-sur-puce (*lab-on-chip* en anglais), dont la surface n'est que de quelques  $\text{mm}^2$  à  $1 \text{ cm}^2$ . Ils sont capables, en une seule manipulation, d'identifier plusieurs centaines à plusieurs dizaines de milliers de séquences d'ADN dans un échantillon. Le résultat est obtenu au bout de quelques heures, c'est-à-dire beaucoup plus rapidement que par les techniques classiques.

Breveté en 1988 par un anglais, Edwin Southern, le principe d'une puce à ADN repose sur la capacité qu'ont deux brins d'ADN complémentaires de se reconnaître et de s'accrocher pour former la fameuse double hélice (l'hybridation). On greffe ainsi sur la puce des brins d'ADN synthétiques dont on connaît l'impact biologique, puis on met la puce en contact avec des brins d'ADN d'un échantillon après y avoir accroché un marqueur fluorescent, comme une lanterne qui permettra ensuite de le repérer. Seuls les brins complémentaires de ceux qui sont greffés vont s'accrocher (fig. 12). Après lavage, les brins hybridés sont détectés par fluorescence (excitée par un laser). On peut ainsi en déduire telle ou telle particularité génétique. Cette méthode est applicable à la détection de n'importe quel type d'ADN. Les applications sont donc nombreuses :

- détection d'une prédisposition génétique à une maladie ;
- suivi de l'avancée d'une maladie (par exemple un cancer) ;
- contrôle-qualité dans l'industrie agroalimentaire (détection de bactéries indésirables) ;
- détection des OGM (organismes génétiquement modifiés), c'est-à-dire détection de nouveaux gènes introduits dans le génome de maïs, tomates, colza, etc. ;
- sélection de semences plus résistantes aux maladies ; etc.

# La fluorescence : un outil de visualisation du vivant

Acquérir des images du corps humain à des fins physiologiques ou médicales a toujours été essentiel pour les biologistes et les médecins. La plus ancienne méthode d'observation est l'autopsie (terme apparu en 1573 qui signifie *action de voir par soi-même*). Puis, après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, il est devenu possible de visualiser les profondeurs du corps des patients : os, poumons... Les techniques modernes, sans cesse perfectionnées, offrent toute une palette d'outils d'investigation : scanner, échographie, imagerie par résonance magnétique (IRM)...

La fluorescence apporte une contribution majeure à la visualisation du vivant. Les molécules fluorescentes, telles des ampoules microscopiques, indiquent leur position par la lumière qu'elles émettent. Le détecteur peut être simplement l'œil, un appareil photographique ou une caméra. Les progrès des techniques de microscopie ont renforcé l'intérêt de la fluorescence comme outil

## Encadré G : Microscopie de fluorescence conventionnelle et confocale

Un microscope de fluorescence utilise une source lumineuse qui produit de la lumière UV-visible (lampe à vapeur de mercure ou de xénon). La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un filtre interférentiel ou un monochromateur. La fluorescence est observée à l'œil ou bien enregistrée par un appareil photographique ou une caméra CCD (« *charge-coupled-device* »).

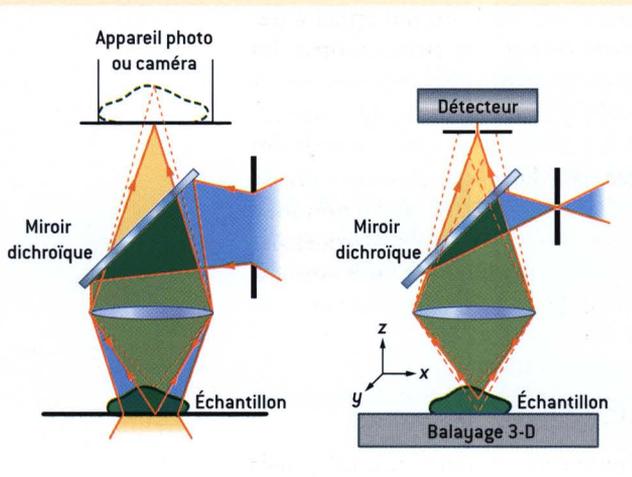
Dans un microscope de fluorescence conventionnel, la profondeur de champ est de 2 à 3  $\mu\text{m}$ , et la résolution maximale est approximativement égale à la moitié de la longueur d'onde de la lumière utilisée (c'est-à-dire 0,2 à 0,3  $\mu\text{m}$ , pour

la partie visible). Pour des échantillons plus épais que la profondeur de champ, les images deviennent floues à cause de la fluorescence émise hors du plan focal. Il est possible d'effectuer des corrections à l'aide d'un ordinateur, mais on préfère en général utiliser d'autres techniques comme la microscopie confocale.

Dans un microscope confocal, un faisceau de lumière focalisé en un point balaye l'échantillon. La fluorescence qu'il émet est séparée de la lumière incidente par un miroir dichroïque (réfléchissant au-dessous d'une certaine longueur d'onde et transparent au-delà de cette dernière); elle est focalisée par une lentille sur un diaphragme derrière lequel est placé un photomultiplicateur. La fluorescence émise hors du plan focal au-dessus et en dessous de l'échantillon ne peut pas traverser le diaphragme (fig. G1).

La microscopie confocale emploie souvent un laser. Le balayage est assuré par des miroirs vibrants ou par un disque tournant percé d'un grand nombre de trous répartis en spirale (disque de Nipkow). Les images sont alors stockées dans un ordinateur et affichées sur un écran.

Le grand intérêt de la microscopie confocale est de produire des images en coupe d'échantillons épais. En utilisant une lentille à grande ouverture numérique, l'épaisseur des sections confocales atteint la limite théorique d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, en déplaçant l'échantillon vers le haut et vers le bas, une image tridimensionnelle (3-D) peut être enregistrée.



**Fig. G1** Principe de la microscopie conventionnelle (à gauche) et de la microscopie confocale (à droite).

de visualisation. En effet, la *microscopie confocale*, apparue à la fin des années 1980, a remplacé progressivement la microscopie traditionnelle (encadré G, page 150). L'échantillon n'est plus éclairé de façon globale, mais il est balayé par un faisceau de lumière focalisé, ce qui permet d'enregistrer des images en coupe d'échantillons épais et ainsi de construire des images en trois dimensions.

La microscopie de fluorescence exploite une panoplie de traceurs fluorescents aussi vaste que variée : fluorophores organiques, protéines fluorescentes, nanocristaux semi-conducteurs.

## Les fluorophores organiques : une grande variété de traceurs

Pour suivre à la trace une protéine, une méthode déjà ancienne consiste à lui greffer un fluorophore. Dans ce but, il faut rendre un fluorophore chimiquement réactif, en lui adjoignant un groupe chimique pouvant réagir avec un groupe chimique d'une protéine. Par exemple, la fluorescéine et certaines rhodamines portant un groupe isothiocyanate réagissent avec un groupe  $\text{NH}_2$  d'une protéine.

Pour visualiser l'ADN en revanche, un greffage n'est pas nécessaire : on a recours à des fluorophores qui s'associent fortement à l'ADN soit en s'intercalant dans la double hélice, soit en interagissant avec le petit sillon de la double hélice, et dont l'intensité de fluorescence augmente considérablement lors de l'association. Il existe plusieurs fluorophores qui répondent à ces critères, en particulier le bromure d'éthidium ou le DAPI.

Néanmoins, il demeure une difficulté pour le marquage des protéines : il est exogène (en dehors de la cellule) et il est extrêmement difficile de faire pénétrer des protéines marquées (sauf par micro-injection). Ainsi le marquage de protéines est-il plus souvent employé sur des cellules fixées et perméabilisées. Dans ce cas, pour détecter une substance dans une cellule, on fait appel à des anticorps spécifiques de cette substance marqués par des fluorophores. La technique, appelée *immunofluorescence*, consiste à utiliser cette substance X comme un antigène en l'injectant à un lapin (fig. 13). Les anticorps (immunoglobulines) anti-X fabriqués par l'animal sont isolés. On pourrait les marquer avec un fluorophore, puis les injecter dans la cellule étudiée où ils se fixeraient spécifiquement sur la substance X. En fait, il est plus commode d'utiliser des anticorps de chèvre anti-immunoglobulines de lapin marqués par un fluorophore, qui se fixent spécifiquement sur les anticorps de lapin anti-X.

La figure 14 (page suivante) illustre les possibilités de cette technique à des fins de détection de cellules tumorales.

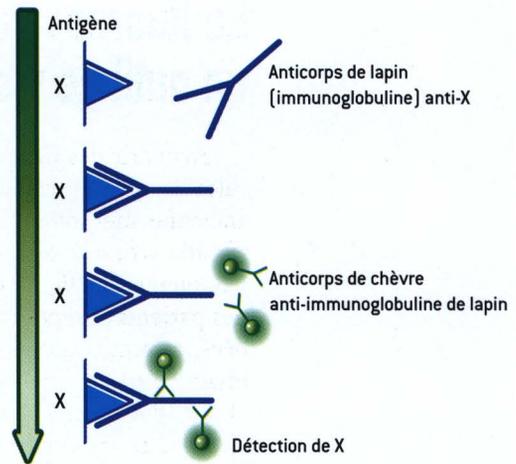


Fig. 13 Principe de la technique d'immunofluorescence.

## Des traceurs naturels : les protéines fluorescentes

La méduse *Aequora Victoria* est bioluminescente (voir chapitre suivant), mais elle présente surtout l'intérêt de posséder une protéine fluorescente dans le vert appelée GFP (*Green Fluorescent Protein*) (encadré H, page suivante). Des mutants de la GFP présentent des fluorescences bleue, jaune, rouge...

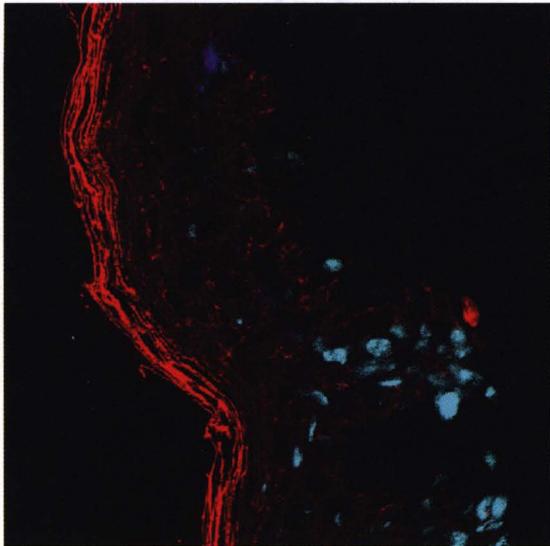


Fig. 14 Visualisation d'une cellule tumorale (taches bleu clair) dans l'épiderme de la peau d'un patient par microscopie confocale. Cette image représente une coupe de 50 µm d'épaisseur obtenue par cryosection. Les couleurs proviennent de fluorophores liés à des anticorps de la kératine (rouge) et du facteur de transcription spécifique localisé dans le noyau de la cellule tumorale (bleu clair). Les cellules de Langerhans apparaissent en bleu sombre (Jean Salamero, Institut Curie, Paris).

Certains coraux (non bioluminescents) comportent également des protéines fluorescentes de diverses couleurs. D'où la possibilité d'une imagerie multicolore en microscopie de fluorescence.

Si l'on ne peut pas rêver de traceur fluorescent plus naturel qu'une protéine fluorescente, encore faut-il l'accrocher à la protéine particulière à laquelle on s'intéresse. C'est possible en fusionnant le gène de cette protéine avec celui de la protéine fluorescente: ainsi la cellule produira elle-même les deux protéines liées entre elles (encadré H, ci-dessous).

Une fois construite, la protéine chimérique peut être exprimée par la cellule vivante de manière endogène (à l'intérieur de la cellule). Ainsi, la microscopie de fluorescence permet de visualiser le mouvement d'une protéine (liée à une protéine fluorescente) et son interaction avec les composants cellulaires et ce, dans un contexte où la cellule demeure vivante. Une belle illustration est le suivi de la division cellulaire (mitose) en temps réel (fig. 15).

Une autre illustration non moins spectaculaire est la visualisation des connexions synap-

## H : Comment rendre fluorescente une protéine à l'aide de la GFP (Green Fluorescent Protein)

La fluorescence de la GFP est due à un tripeptide (sérine, tyrosine, glycine) partiellement cyclisé, localisé au sein d'une hélice  $\alpha$  qui se trouve à l'intérieur d'une structure peptidique en forme de tonneau (fig. H1).

Pour se servir de la GFP comme traceur, il faut au préalable fusionner le gène qui encode la GFP avec le gène qui code la

protéine endogène à laquelle on s'intéresse. Dans ces conditions, lorsque les gènes sont exprimés par la « machine » cellulaire, il y a production d'une protéine chimérique constituée de la protéine d'intérêt à laquelle est accrochée la GFP, détectable par fluorescence (fig. H2). Dans la majorité des cas, la fonction de la protéine d'intérêt est conservée.

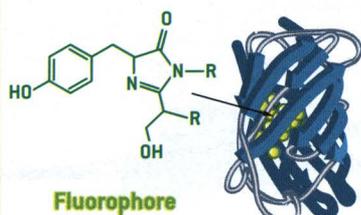
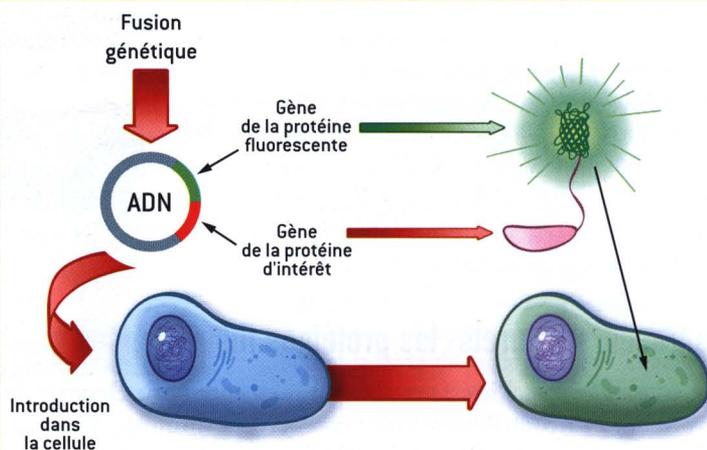
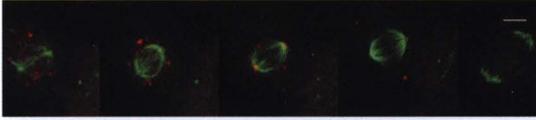


Fig. H1 Structure et localisation du fluorophore responsable de la fluorescence de la GFP.

Fig. H2 Principe de la technique permettant d'accrocher à une protéine d'intérêt une protéine fluorescente pour la suivre à la trace dans la cellule.





**Fig. 15** Étapes de la mitose d'une cellule de HeLa. La couleur verte provient de la fluorescence de la GFP liée à la tubuline ce qui permet de visualiser les microtubules. La couleur rouge résulte de la fluorescence d'une protéine rouge DsRed que l'on voit se fixer progressivement au bout des tubules. Ces images sont extraites d'un film : l'intervalle entre deux images sélectionnées est de 10 s. Le trait blanc représente une distance de 5 mm (Jean Salamero et Jean-Baptiste Sibarita, Institut Curie, Paris).

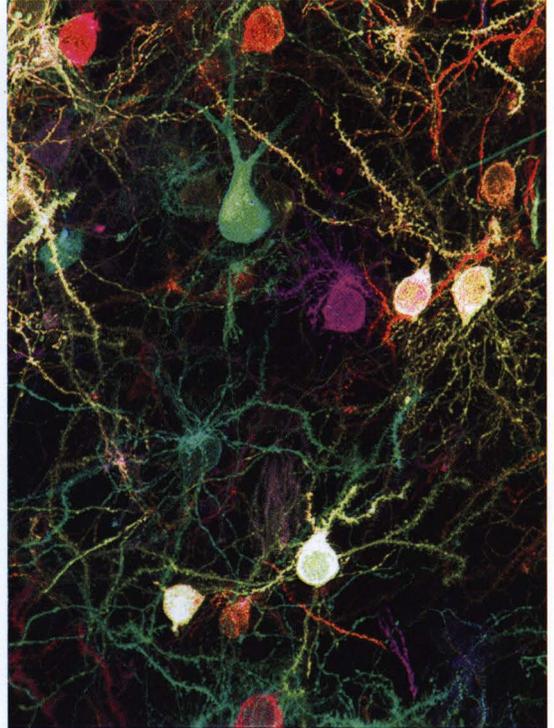
tiques des neurones dans le cerveau de souris « transgéniques ». L'objectif est d'étudier le remodelage des circuits synaptiques au cours du développement, ou le vieillissement cellulaire. Il est possible d'observer jusqu'à sept types de cellules différentes émettant des fluorescences de couleurs distinctes (fig. 16).

Si un animal est génétiquement modifié de sorte que toutes ses cellules produisent la GFP, alors il est entièrement fluorescent ! Ainsi des souris et des lapins verts « fluo » ont-ils été conçus par des chercheurs de l'INRA (fig. 17). Il ne s'agit pas d'une fantaisie de chercheur, mais de la mise au point d'outils d'étude du développement embryonnaire.

## Nanocristaux semi-conducteurs

Nous savons (chapitre 3) que les cristaux de certains semi-conducteurs (séléniure de cadmium en particulier) d'une taille de quelques nanomètres peuvent émettre de la fluorescence, à des longueurs d'onde qui dépendent de leur taille. Leur utilisation comme traceurs fluorescents en milieu biologique est récente. Comparés aux traceurs du type fluorophores organiques, ils possèdent l'avantage crucial d'être beaucoup plus stables à la lumière. Une telle stabilité est en effet essentielle lorsqu'on veut non pas enregistrer une simple image, mais suivre la dynamique de phénomènes pendant des temps longs, ce qui exige une illumination en continu. Or, la microscopie de fluorescence nécessite un faisceau intense de lumière qui finit par détruire (« blanchir ») les molécules organiques.

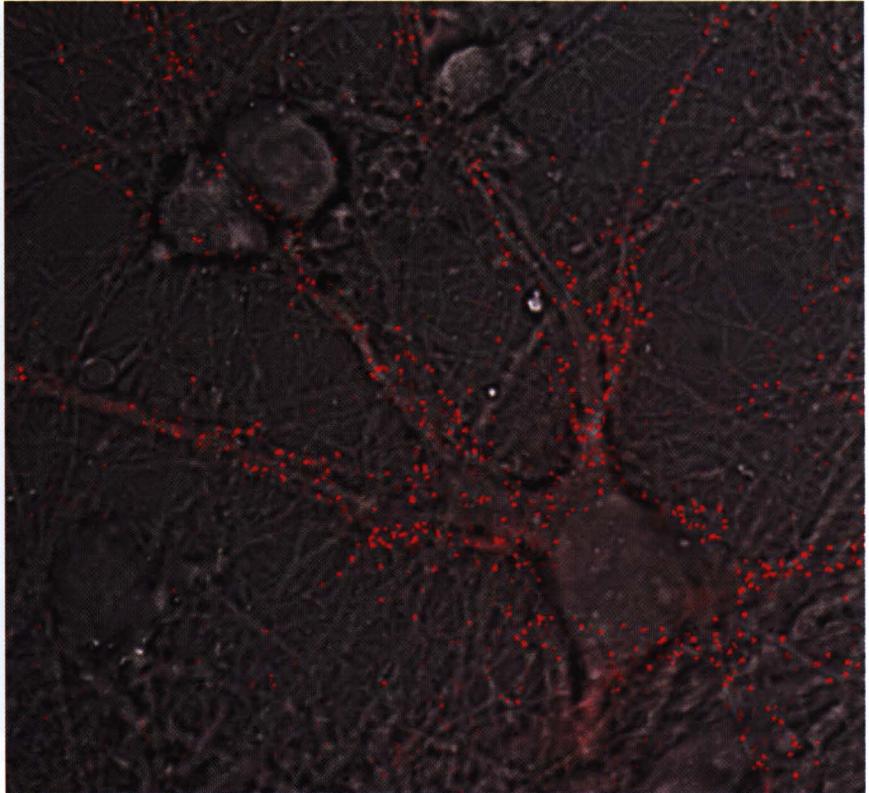
Pour utiliser de tels nanocristaux comme traceurs en biologie, il faut les rendre biocompa-



**Fig. 16** Connexions synaptiques des neurones de souris visualisées par diverses protéines fluorescentes (Jeff Lichtman, Harvard University).



**Fig. 17** Cette lapine transgénique, conçue par des biologistes de l'INRA, émet une fluorescence jaune-vert sous rayonnement ultraviolet (cliché B. Nicolas © INRA).



**Fig. 18** Visualisation des récepteurs synaptiques dans la moelle épinière de rat grâce à des nanocristaux fluorescents (en rouge) liés à un récepteur de la glycine (M. Dahan, S. Lévi et A. Triller, École normale supérieure, Paris). Cette photo est extraite d'un film permettant de suivre le mouvement de ces récepteurs.

tibles. Un des moyens est de les enrober de protéines ; puis en accrochant à ces dernières un récepteur d'une molécule d'intérêt biologique, on parvient à suivre ce récepteur à la trace sous microscope.

Une telle approche fait l'objet de développements remarquables. Citons par exemple une étude de la membrane des cellules nerveuses, effectuée par des chercheurs de l'École normale supérieure, grâce à des nanocristaux de sélénium de cadmium enrobés de protéines et liés à un récepteur de la glycine. Ce récepteur est une protéine localisée dans la membrane de neurones et impliquée dans la transmission synaptique inhibitrice du signal nerveux. La fluorescence émise par les nanocristaux permet de suivre en temps réel, pendant plusieurs dizaines de minutes, les mouvements de ces récepteurs. Contrairement à ce l'on pensait jusqu'alors, ils ne sont pas immobilisés dans les synapses<sup>9</sup>, mais ils sont animés de mouvements incessants dans de larges zones (fig. 18). Ces mouvements ne sont pas régis seulement par l'agitation brownienne, mais ils sont également ralentis par des pièges. Les récepteurs se trouvent ainsi partiellement et temporairement concentrés en certains points. L'accumulation de récepteurs n'est-elle pas l'un des aspects du mécanisme de la mémoire ?

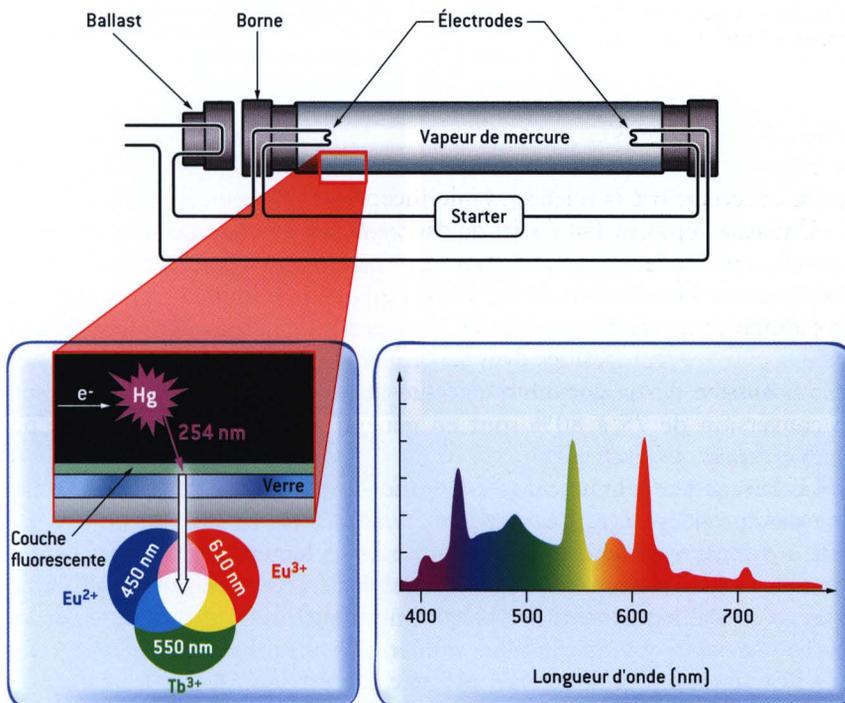
Les nanocristaux fluorescents ont un bel avenir devant eux. Ils constituent un remarquable outil de visualisation pour élucider la dynamique de l'organisation cellulaire.

# La fluorescence dans la vie quotidienne

Que nous en soyons conscients ou non, la fluorescence est omniprésente dans notre vie quotidienne : éclairage par des lampes ou tubes fluorescents, azurants optiques destinés à rendre le linge ou le papier d'un blanc lumineux, marquage de sécurité des billets de banque, et bien sûr les objets et décorations « fluo ». Commençons par l'éclairage qui, au plan économique, est une application pratique importante.

## Un moyen économique d'éclairage

Dans le chapitre 3, il a été question du mode d'éclairage le plus traditionnel : les lampes à incandescence. La luminescence est également mise à profit pour l'éclairage. Dans une lampe ou un tube fluorescent (dont Edmond Becquerel eut le premier l'idée en 1857), deux phénomènes de luminescence sont impliqués : la photoluminescence bien sûr, mais aussi l'électroluminescence (qui sera décrite au chapitre suivant). En effet, sous l'action d'un champ électrique – résultant de la différence de potentiel appliquée aux bornes – la vapeur de mercure emplissant la lampe ou le tube émet un rayonnement ultraviolet (par électroluminescence) provenant de la désexcitation des atomes de mercure. Ce rayonnement (principalement à 254 nm) excite la luminescence d'une couche recouvrant la face intérieure du tube. Cette couche contient trois composés luminescents<sup>10</sup> : l'euprium



**Fig. 19** Principe de fonctionnement d'un tube fluorescent et spectre de la lumière émise.



Fig. 20 Buvard publicitaire datant des années cinquante.



Fig. 21 Buvards publicitaires, datant des années cinquante, vantant les mérites du Bleu de Reckitt pour redonner de la blancheur au linge.

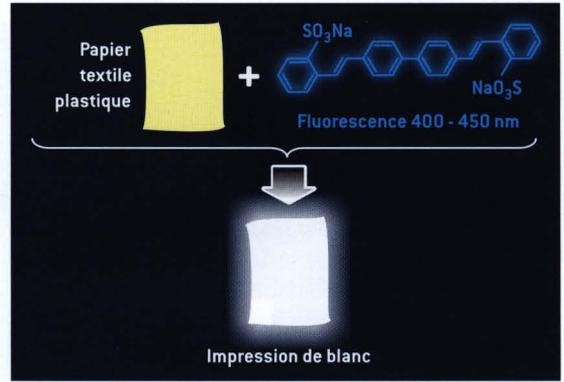
divalent, l'euprium trivalent et le terbium émettant respectivement dans le bleu, le rouge et le vert. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, la superposition de ces trois lumières reconstitue la lumière blanche (fig. 19). Le *rendement de conversion* est défini par le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons incidents (provenant de l'électroluminescence de la vapeur de mercure). Il est égal au produit de la probabilité d'absorption des photons et du rendement quantique de luminescence. Des rendements de conversion de 75 à 80% sont en général atteints dans l'éclairage par luminescence.

L'éclairage par luminescence est beaucoup plus économique que l'éclairage par incandescence. Le *rendement lumineux* est de 80-100 lumens par watt, à comparer au rendement de l'ordre de 15 lumens par watt des lampes classiques à incandescence (dont l'essentiel de l'émission se situe dans l'infrarouge, d'où un dégagement de chaleur important). En outre, la durée de vie de ces dispositifs est de plusieurs milliers d'heures. Les tubes fluorescents sont déjà anciens (fig. 20), mais plus récente est la mise sur le marché de lampes fluorescentes dont on vante à juste titre l'économie d'énergie qu'elles représentent.

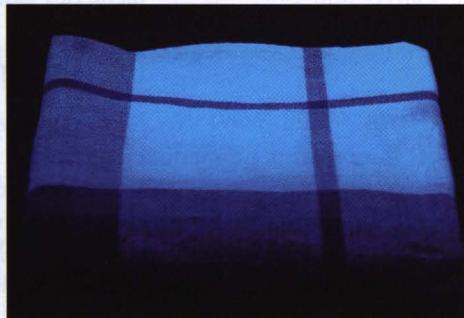
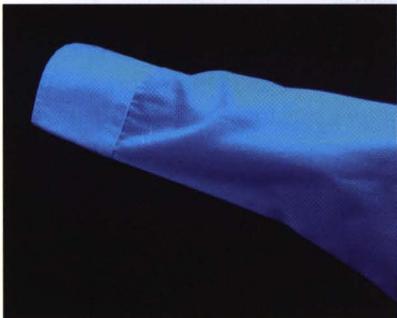
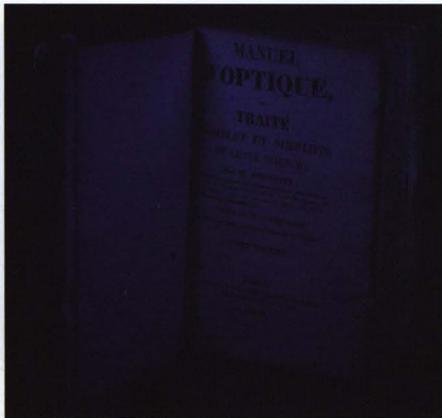
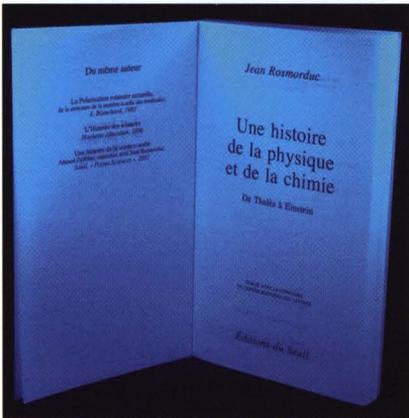
## Les azurants optiques pour rendre le linge d'un blanc lumineux

Le linge a une tendance naturelle à jaunir, car en vieillissant, les fibres absorbent de plus en plus dans le violet et le bleu, d'où cette impression de jaune pâle peu esthétique. Pour redonner de la blancheur, il suffit en principe de superposer à cette lumière jaune de la lumière bleue, car l'association de ces deux lumières complémentaires doit donner une impression de blanc (voir chapitre 4). Comment faire? La première idée, qui est très ancienne, est de faire appel à un colorant bleu. D'où le succès des célèbres «boules bleues» à base de Bleu de Reckitt (fig. 21) qu'utilisaient les lavandières et les teinturiers d'autrefois. En fait, l'aspect du linge ainsi traité n'est pas réellement blanc, mais gris pâle, ce qui est tout de même plus esthétique qu'une couleur jaunâtre. La raison est simple: le colorant bleu absorbe la lumière dans une zone de longueurs d'onde qui recouvre partiellement celle du linge.

Une autre idée est d'imprégner le tissu avec un colorant qui fluoresce dans le bleu. La première expérience de ce type est réalisée par Kraiss en



**Fig. 22** Principe de l'utilisation d'un azurant optique pour donner l'impression d'un blanc lumineux. La photographie montre la fluorescence de lessives commerciales (liquide et poudre) sous une lampe UV.



**Fig. 23** Sous une lampe UV, la fluorescence bleue de l'azurant optique contenu dans le papier ou le linge apparaît. Le papier des livres anciens (en haut à droite) n'en contient pas.



**Fig. 24** Billet de 50 euros en lumière blanche et sous une lampe UV.

1929 avec un colorant à base d'esculine. Le principe de l'*azurant optique* est né (fig. 22). Le premier brevet sera pris en 1935. Le marché des azurants optiques n'a cessé de se développer depuis, et il existe à l'heure actuelle un très grand nombre de composés.

Toutes les lessives contiennent un azurant optique qui fluoresce dans le bleu, et qui donc absorbe dans le proche ultraviolet (domaine de longueurs d'onde présent dans la lumière solaire et, dans une moindre mesure, dans les sources de lumière artificielle). Cette fluorescence ajoute la luminosité à la blancheur, d'où l'expression bien connue « plus blanc que blanc » autrefois employée par une publicité pour vanter les mérites des lessives!

APPLICATION	MARCHÉ
détergents	57%
papiers	26%
textiles	11%
plastiques	6%

**Tableau 1.** Importance relative des applications des azurants optiques.

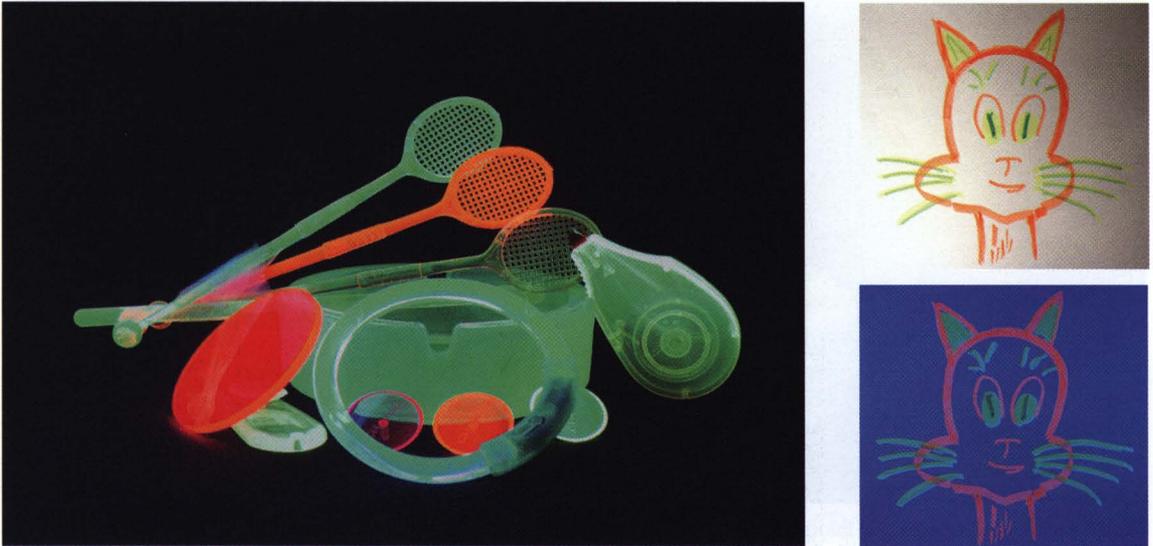
Le même principe est adopté pour les papiers (fig. 23) et les objets en plastique. Le tableau 1 indique l'importance relative des marchés selon l'application.

## Marquage de sécurité des billets de banque

Le marquage par fluorescence est depuis longtemps à l'œuvre pour rendre difficile la contrefaçon des billets de banque. Une simple lampe UV peut être utilisée pour vérifier l'authenticité d'un billet (fig. 24). Les bandes et pastilles métallisées (voir chapitre 4) contribuent également à compliquer la tâche des faussaires.

## Dans la vie de tous les jours

La fluorescence égaye notre quotidien. Les objets fluorescents ne manquent pas (fig. 25). Ils sont en général en plexiglas (nom commun donné au polymère appelé polyméthacrylate de méthyle), car il suffit de dissoudre le composé fluorescent (fluorescéine, rhodamine, etc.) dans la solution de monomère avant polymérisation. Par ailleurs, les surli-gneurs mettent en exergue de façon lumineuse les mots ou phrases importantes d'un texte, et sont prisés des enfants pour le dessin (fig. 25).



**Fig. 25** Divers objets fluorescents sous lampe UV. Dessin réalisé avec des surligneurs fluorescents en lumière blanche et sous lampe UV (le fond bleu est dû à l'azurant optique que contient le papier).



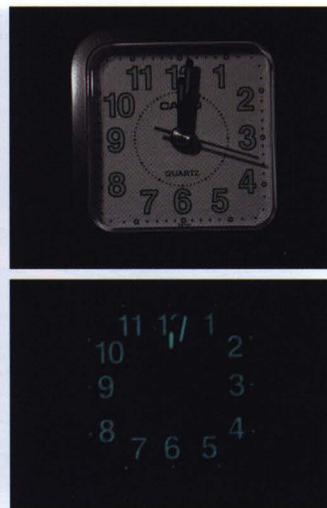
**Fig. 26** Fluorescence dans la vie quotidienne. **A** : colorant ménager contenant de la fluorescéine ; **B** : boisson « fluo » (la fluorescence du mot fluo sur l'étiquette qui est due à l'azurant optique qu'il contient) ; **C** : code-barres fluorescents des enveloppes postales (l'enveloppe est blanche, mais sous une lampe UV elle paraît bleue en raison de la fluorescence de l'azurant optique).

On peut citer bien d'autres exemples de fluorescence dans la vie quotidienne (fig. 26).

- Lorsqu'un détergent ménager liquide est d'un jaune vert très lumineux, il contient vraisemblablement de la fluorescéine.
- Certaines boissons portent l'indication « fluo ». L'étiquette précise en effet le nom d'un colorant fluorescent. Cependant, l'intensité de fluorescence est faible. En revanche, les boissons qui contiennent de la quinine sont très fluorescentes sous une lampe UV (voir figure 14 du chapitre 4), mais en lumière blanche, seuls des reflets bleutés sont perceptibles.
- Les barres que l'on distingue sur les enveloppes distribuées par la poste sont fluorescentes : elles servent au tri postal.



**Fig. 27** Exemples de pigments fluorescents commerciaux (Dayglo).



**Fig. 28** Phosphorescence des chiffres et des aiguilles d'un réveil.

• Certains vêtements sont fluorescents et plus particulièrement les gilets destinés à rendre les personnes bien visibles, par exemple lors de travaux sur les chaussées, ou lors d'accidents. Dans certains pays d'Europe, il est obligatoire, en cas d'immobilisation d'un véhicule hors agglomération, que le conducteur et les passagers portent un gilet fluorescent.

Enfin, il existe des peintures fluorescentes pour la décoration. Elles sont en général à base de pigments fluorescents minéraux qui sont plus stables à la lumière que les composés organiques (fig. 27).

## La phosphorescence et ses applications

Nous ne reviendrons pas sur la distinction entre fluorescence et phosphorescence. L'émission de phosphorescence persiste en général plus longtemps que la fluorescence, jusqu'à plusieurs heures (voir encadré A, page 134), et ne peut pas être observée en solution à température ordinaire. Pour la détecter, il faut soit refroidir la solution à la température de l'azote liquide pour former un verre<sup>11</sup>, soit insérer le composé dans une matrice polymère rigide, soit l'adsorber sur un support solide (papier filtre, silice...) à température ordinaire.

Les composés phosphorescents sont aussi bien organiques que minéraux. Parmi les composés organiques, on peut citer les hydrocarbures aromatiques polycycliques (naphtalène, pyrène, benzantracène, benzopyrène...), les drogues (LSD, cocaïne, procaine...), les médicaments (aspirine, morphine, phénobarbital, chlorpromazine, codéine...), les pesticides (DDT...), etc. Certains composés minéraux à l'état de cristaux (voir la phosphorescence de la calcite dans le premier chapitre) ou de poudres (ex : sels d'euprium ou d'uranium, sulfure de zinc...) émettent naturellement de la phosphorescence.

La phosphorescence est surtout utilisée comme outil de détection et d'analyse des composés ci-dessus. Quelques applications dans la vie quotidienne méritent d'être signalées.

## La phosphorescence pour lire l'heure la nuit

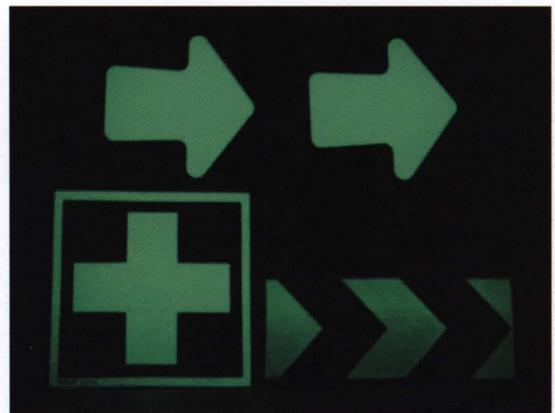
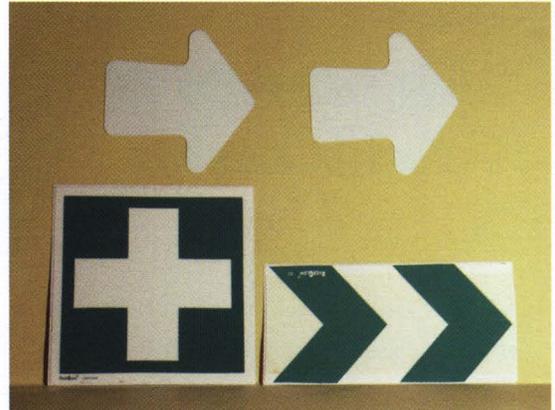
Autrefois, les montres ou réveils lumineux mettaient à profit la radioactivité du radium pour exciter des composés phosphorescents (il s'agit donc de *radioluminescence*; voir chapitre 8). Puis le radium a été interdit pour des raisons évidentes, et il a été remplacé par le tritium. Toutefois, dans la plupart des montres ou réveils, les chiffres et les aiguilles sont simplement recouverts d'une substance phosphorescente. Lorsqu'on éteint la lumière, on distingue très bien les chiffres et les aiguilles, mais la phosphorescence décroît au cours du temps, et au bout de quelques heures, les aiguilles ne sont plus guère visibles (fig. 28).

## Signalisation et balisage par phosphorescence

L'utilisation de composés phosphorescents pour le marquage et la signalisation est en forte croissance. En cas de coupure de courant, les accès aux issues de secours sont ainsi balisés à l'aide de bandes, de flèches et de pictogrammes phosphorescents (fig. 29). Des peintures phosphorescentes sont également utilisables dans ce but. Un tel marquage est particulièrement important pour les cages d'escalier. Les composés phosphorescents utilisés sont minéraux, et ceux qui offrent les plus longues durées de vie de phosphorescence (jusqu'à 10 heures) contiennent des lanthanides, comme l'euprium et le dysprosium.

Citons enfin l'utilisation de motifs phosphorescents pour la décoration nocturne de chambres d'enfants ou de salle de bains.

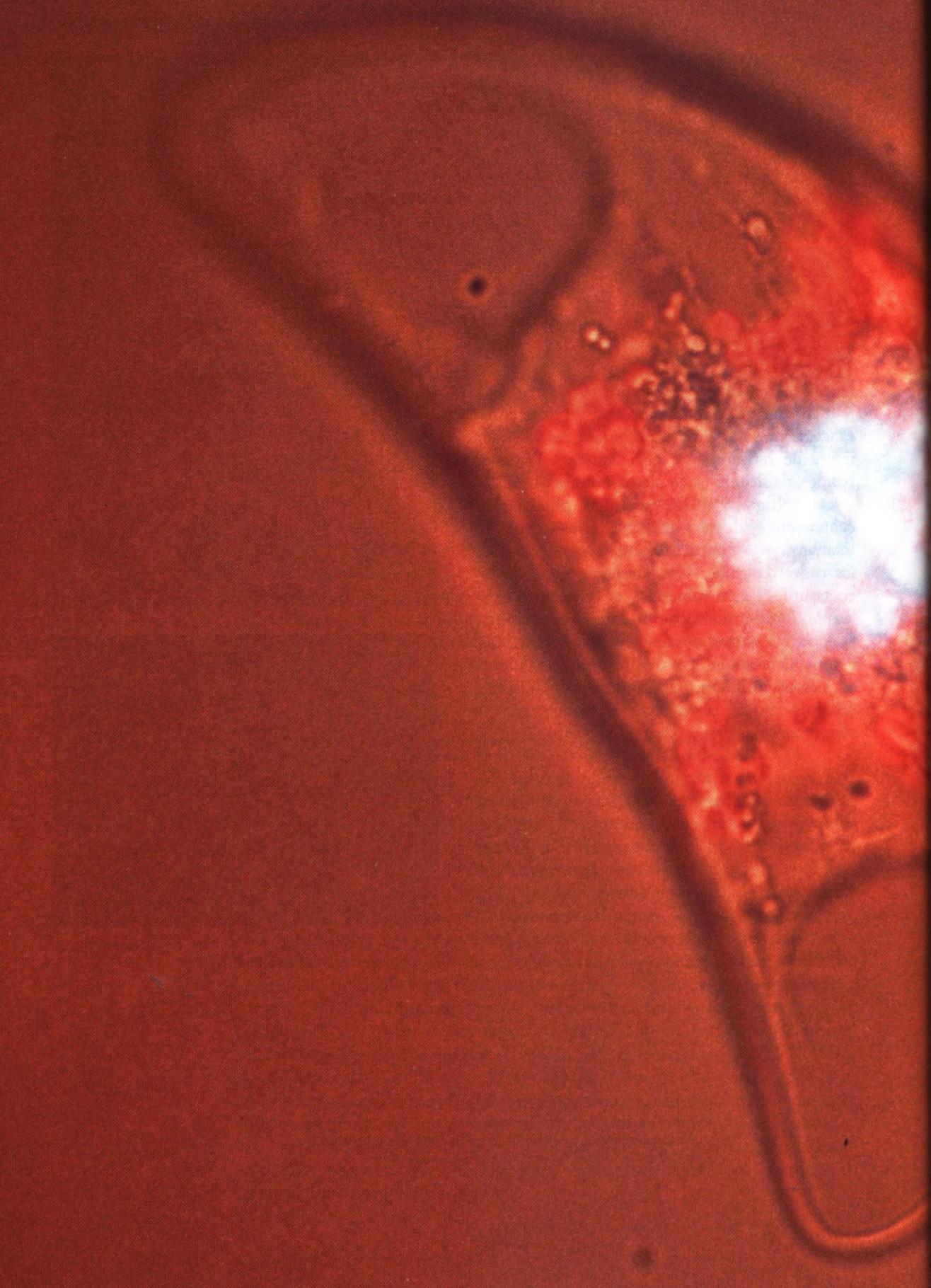
Ce chapitre a révélé la grande diversité des substances fluorescentes et phosphorescentes : composés minéraux et organiques, semi-conducteurs, protéines... Les applications de la fluorescence sont très nombreuses et se situent dans une grande variété de champs disciplinaires. Mais c'est surtout dans le domaine des sciences du vivant que les techniques de fluorescence sont promises à un bel avenir.



**Fig. 29** Exemples de flèches et de pictogrammes (commercialisés par la société BRADY).

*Le monde de la fluorescence est un monde de couleur et de beauté.  
Dans l'obscurité, les teintes habituellement perçues au jour disparaissent.  
Alors, seules les intenses couleurs des substances fluorescentes effleurées  
par un rayon ultraviolet émettent une saisissante clarté.*

**Sterling Gleason,**  
1960



# Chimiluminescence et bioluminescence

## Des bâtons lumineux aux vers luisants

---

De nombreux animaux ont la capacité d'émettre de la lumière. Le plus familier d'entre eux est sans doute le ver luisant que l'on peut voir l'été dans l'herbe. Bien d'autres animaux possèdent cette faculté (crustacés, méduses, poissons, etc.), ainsi que certains champignons.

Cette émission de lumière est appelée *bioluminescence* et non phosphorescence, comme on l'entend souvent !

Quel est le mécanisme responsable de l'émission de lumière ? Tout « simplement » une réaction biochimique dont l'un des produits formés est à l'état excité et émet de la lumière en se désexcitant. Certaines réactions purement chimiques s'accompagnent d'émission de photons : on parle alors de *chimiluminescence*. L'oxydation du luminol en est l'exemple le plus connu. Les réactions biochimiques n'étant qu'un cas particulier des réactions chimiques, la bioluminescence n'est donc qu'un cas particulier de chimiluminescence.

## La chimiluminescence

Il a déjà été mentionné dans le chapitre introductif que la lumière émise lors du contact du phosphore avec l'oxygène de l'air (et observée pour la première fois par Brandt en 1677) relève de la chimiluminescence. L'espèce chimique excitée lors de la réaction est  $(PO)_2$ .

Un exemple banal de chimiluminescence est la flamme bleue du brûleur (méthane ou butane) d'une gazinière. Parmi les espèces excitées existant dans la flamme,  $CH$ ,  $C_2$ ,  $CO_2$  contribuent notablement à la coloration de la flamme (fig. 1). La couleur bleue est principalement due au  $CO_2$ .

La réaction la plus connue de chimiluminescence est l'oxydation du *luminol* par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), en milieu basique et en présence d'un catalyseur (en général à base de fer) (encadré A, page 165).

Une autre réaction classique est l'oxydation d'un dérivé du diphenyloxalate par le peroxyde d'hydrogène qui conduit à une molécule à l'état excité. Elle n'émet pas de lumière, mais son énergie d'excitation peut être transférée à un *fluorophore* (molécule fluorescente; voir chapitre précédent). La lumière émise par le fluorophore est identique à l'émission de fluorescence consécutive à l'absorption d'un photon. Le rayonnement est donc de diverses couleurs selon la nature du fluorophore (voir encadré A et fig. 2).

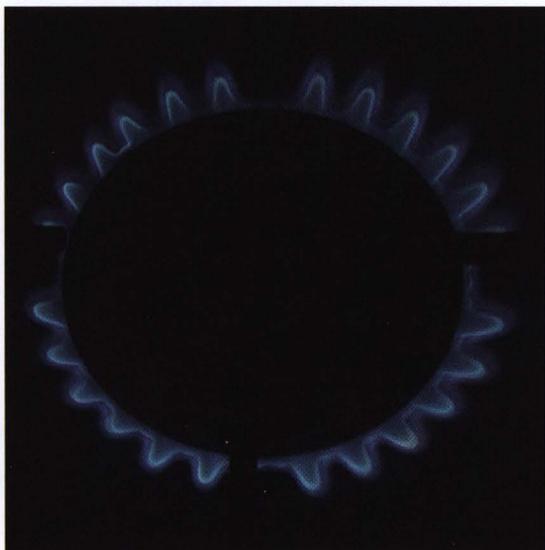
## Applications de la chimiluminescence

La chimiluminescence est couramment utilisée comme outil analytique. Le luminol est un réactif classique: il sert à détecter la présence de peroxyde d'hydrogène ou à suivre l'avancement d'une réaction chimique qui en produit. Il détecte également des traces de cations métalliques qui agissent en tant que catalyseurs de la réaction de chimiluminescence. En criminologie par exemple,

des traces de sang, même séchées et invisibles à l'œil, peuvent être détectées en pulvérisant un mélange de luminol et d'eau oxygénée: la présence de fer issu de l'hémoglobine catalyse la réaction et l'émission de lumière révèle les taches.

De ce fait, il est possible de déterminer par ce biais des composés chimiques ou biologiques qui affectent la concentration des cations métalliques jouant le rôle de catalyseur. C'est un aspect important, car de nombreux composés forment des complexes avec des cations métalliques: leur présence est dès lors révélée par la diminution de la vitesse de la réaction de chimiluminescence du luminol. Les thiols, le fructose, le glycérol, les aminoacides, la sérum albumine, et bien d'autres composés sont détectables par ce procédé.

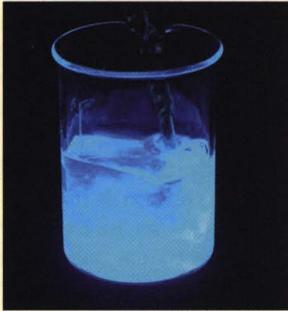
Une autre application analytique très intéressante de la chimiluminescence est le dosage dans l'atmosphère des oxydes d'azote connus pour leur nocivité (encadré B, page 166).



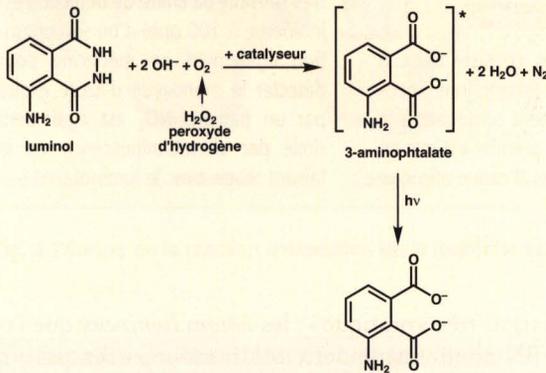
**Fig. 1** La flamme bleue d'une gazinière est due au phénomène de chimiluminescence.

### Encadré A : Quelques réactions de chimiluminescence

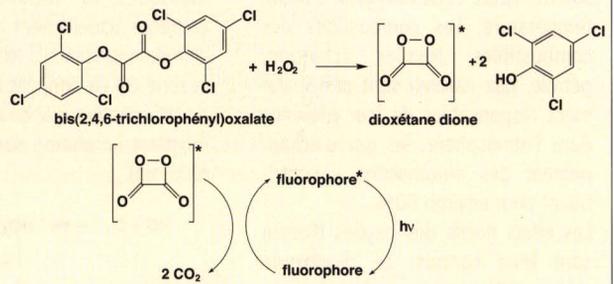
• Réaction du luminol avec le peroxyde d'hydrogène en milieu basique (fig. A1). Le catalyseur est par exemple à base de fer, typiquement du ferricyanure de potassium  $K_3[Fe(CN)_6]$ .



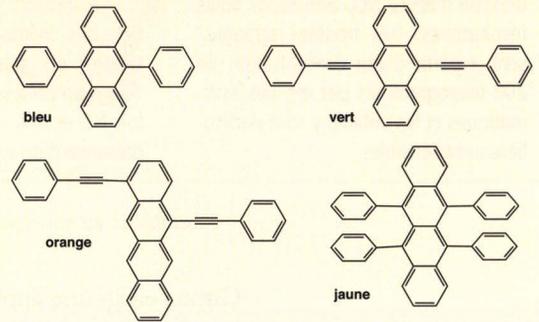
**Fig. A1** Émission de lumière (chimiluminescence) lors de la réaction du luminol avec l'eau oxygénée.



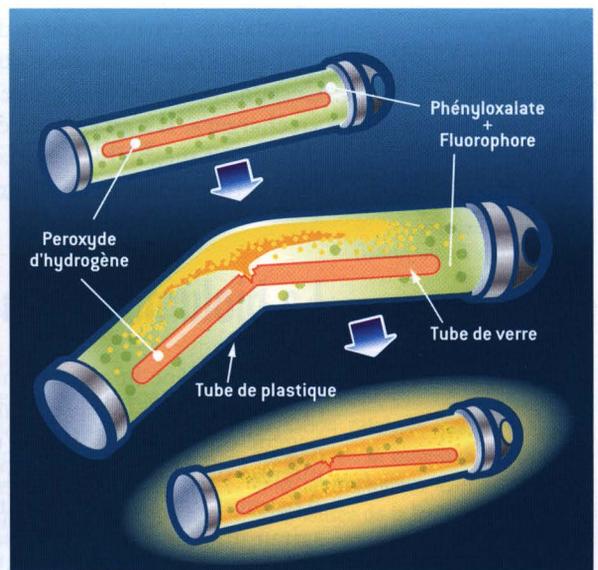
• Réaction du bis (2,4,6-trichlorophényl) oxalate avec le peroxyde d'hydrogène suivie du transfert de l'énergie d'excitation à un fluorophore.



Voici quelques exemples de fluorophores susceptibles de produire diverses couleurs :



**Fig. 2** Bâtons lumineux.

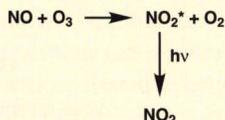


### Encadré B : Dosage des oxydes d'azote par chimiluminescence

Les oxydes d'azote les plus courants sont le monoxyde et le dioxyde d'azote. Ils se forment par combinaison de l'azote et de l'oxygène à haute température. Les combustions des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) sont principalement responsables de leur présence dans l'atmosphère: les gaz d'échappement des automobiles y contribuent pour environ 60%.

Les effets nocifs des oxydes d'azote sont bien connus. Le monoxyde d'azote NO peut passer dans le sang où il réduit le transport de l'oxygène en se liant à l'hémoglobine. Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> affecte les voies respiratoires. Des troubles apparaissent à partir d'une concentration de 200 microgrammes par m<sup>3</sup>. Les asthmatiques et les enfants y sont particulièrement sensibles.

Les premières techniques employées pour détecter les oxydes d'azote dans l'atmosphère étaient du type colorimétrique. La technique la plus courante actuellement met à profit la chimiluminescence: NO réagit avec l'ozone O<sub>3</sub> en donnant des molécules de NO<sub>2</sub> excitées qui, en se désexcitant, émettent un photon dans l'infrarouge (900 nm).



Une des méthodes consiste donc à séparer en deux échantillons identiques un prélèvement contenant à la fois NO et NO<sub>2</sub>. Le premier est mis en présence d'un excès d'ozone afin que

la quantité de lumière émise soit proportionnelle à la quantité de NO. Puis on fait passer le second échantillon dans un four métallique qui réduit NO<sub>2</sub> en NO. La quantité de lumière émise lors de la réaction avec l'ozone est à nouveau mesurée, et par différence avec la précédente, on en déduit la quantité de NO<sub>2</sub>.

Cette méthode est fiable car seul NO donne une réaction de chimiluminescence avec O<sub>3</sub>. Au lieu d'effectuer les prélèvements, une mesure en continu est possible après avoir converti NO<sub>2</sub> en NO. En outre, elle est très sensible (la limite de détection est inférieure à 100 ppb) d'où son utilisation également en médecine pour détecter le monoxyde d'azote expiré par un patient. NO<sub>2</sub> est également dosé par chimiluminescence en le faisant réagir avec le luminol.

Citons enfin une application très « pratique »: les *bâtons lumineux* que l'on trouve dans le commerce. Ils contiennent deux solutions séparées par une capsule de verre. Celle-ci se brise lorsque l'on tord le bâton flexible, ce qui déclenche le mélange des réactifs conduisant à la réaction de chimiluminescence (fig. 2). Ils sont utilisés pour la plongée sous-marine, la spéléologie, le repérage des naufragés, pour attirer les poissons, et par les pompiers pour créer un éclairage en atmosphère de gaz inflammable, etc.

Les colliers et les bracelets lumineux fonctionnent selon le même principe. Certains vendeurs font croire qu'il suffit de les mettre au réfrigérateur pour les « recharger ». Il n'en est rien évidemment. La réaction chimique est seulement ralentie, et inexorablement la lumière émise finira par s'éteindre lorsque tous les réactifs auront été consommés, au grand désespoir des enfants!

## La bioluminescence

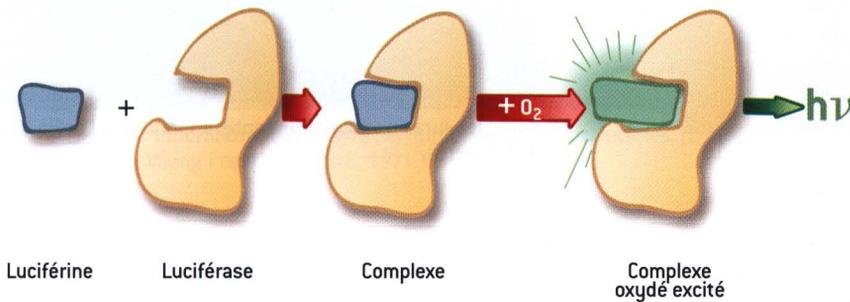
Un phénomène lumineux, merveilleux et intrigant à la fois, est l'illumination de la mer la nuit, lorsque l'eau est agitée, par exemple par les mouvements d'un nageur ou dans le sillage d'un bateau. Ce phénomène est particulièrement intense dans les baies de Porto Rico qui attirent de nombreux touristes. Aristote (350 av. J.-C.) avait déjà décrit la lumière qui apparaissait lorsqu'il agitait un bâton dans l'eau, sans pouvoir évidemment en donner une explication. On sait aujourd'hui qu'il s'agit de la bioluminescence émise par des dinoflagellés présents dans le plancton.

*Au milieu d'êtres appartenant aux différents règnes de la nature, et sous des circonstances infiniment diverses, apparaissent des phénomènes de lumière spontanée que les observateurs ont toujours considérés comme dignes d'un sérieux examen, parce qu'ils ne les ont jamais vus accompagnés par un développement correspondant de chaleur, ni par les autres circonstances inséparables de la combustion ordinaire... Il est difficile de trouver la véritable raison qui a mu la Providence à accorder la phosphorescence à ces insectes et à d'autres encore...*

Ch. Matteucci, 1843.

C'est en 1887 que le physiologiste français Raphaël **Dubois** comprit l'étape chimique essentielle de l'émission de bioluminescence. L'étude de la *pholade*, mollusque qui émet une substance lumineuse bleue quand on le déränge, lui a permis de montrer qu'il s'agit de l'oxydation par l'oxygène moléculaire d'une substance cellulaire qu'il baptisa *luciférine*. Son produit d'oxydation, l'oxyluciférine, est en effet dans un état excité et se désexcite en émettant de la lumière. Ce type de réaction nécessite la présence d'une enzyme que Dubois appela *luciférase* (fig. 3). Les luciférines et luciférases impliquées dans la réaction biochimique diffèrent selon les espèces (voir encadré C ci-dessous).

La bioluminescence est un phénomène d'une grande complexité et d'une extrême diversité : diversité des espèces bioluminescentes, diversité des méca-



**Fig. 3** Principe de la réaction d'oxydation de la luciférine en présence de luciférase.

### Encadré C : Réactions de bioluminescence

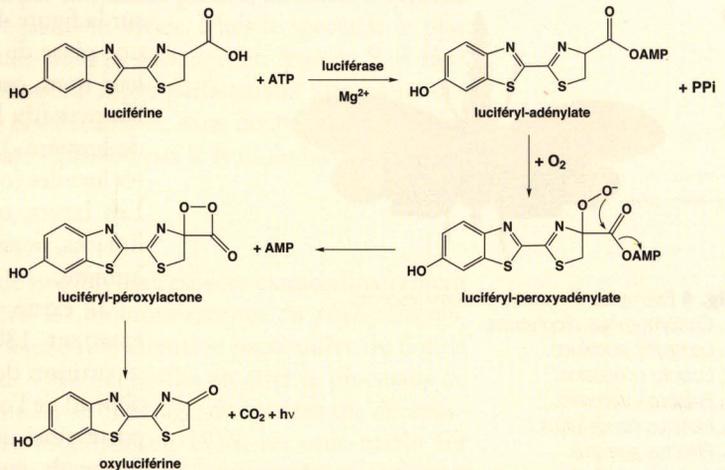
Les luciférines appartiennent à plusieurs familles chimiques : aldéhydes, benzothiazoles, tétrapyrroles, imidazopyrazines et flavines. Dans certains cas, ce sont des protéines qui font office de luciférine.

#### Cas de la luciole

La luciférine est oxydée en présence de luciférase en deux étapes (voir ci-contre). La première fait intervenir une molécule d'ATP (adénosine triphosphate), transporteur d'énergie bien connu, et conduit à la formation d'un adénylate ainsi que de pyrophosphate (PPI). L'adénylate est ensuite oxydé. Un intermédiaire du type peroxy lactone est formé conjointement avec de l'adénosine monophosphate (AMP), puis se transforme en oxyluciférine excitée qui émet un photon. La luciférine est ensuite régénérée par une série de réactions.

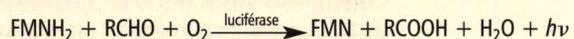
#### Cas des bactéries

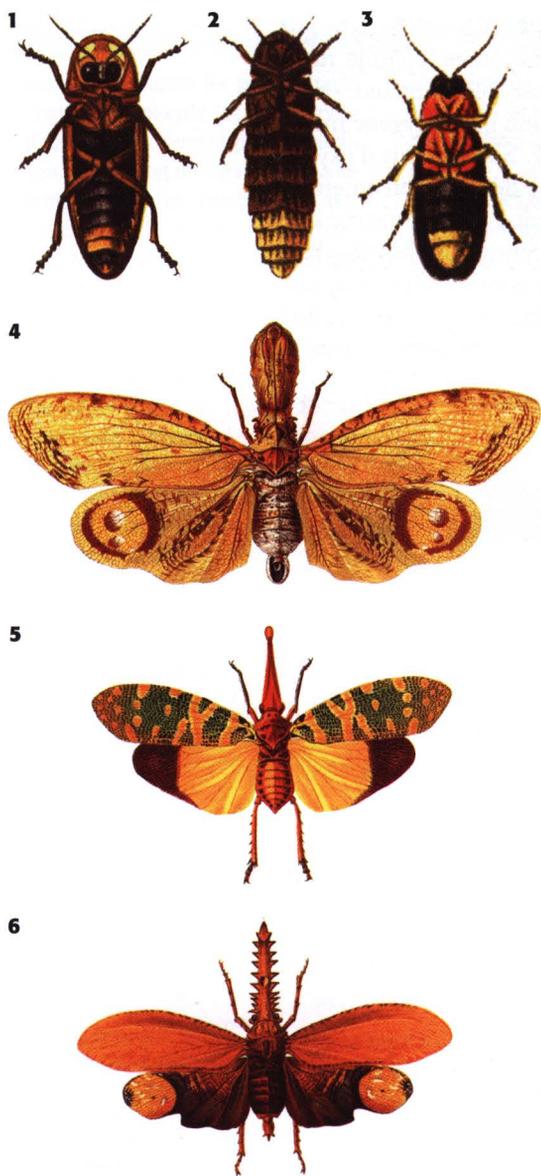
La flavine mononucléotide réduite



(FMNH<sub>2</sub>) joue le rôle de luciférine, et la réaction utilise l'énergie apportée par le NADPH (nicotinamide adénine dinucléotide réduite) au lieu de l'ATP. Un aldéhyde à longue chaîne sert de cofac-

teur, et il subit, comme la flavine, une oxydation catalysée par la luciférase bactérienne. Le complexe oxydé excité émet un photon. La réaction peut être schématisée de la façon suivante :





**Fig. 4** Exemples d'insectes bioluminescents.

1. *Cratomorphus diaphanus*.

2. *Lampyris noctiluca*.

3. *Luciola caucasica*.

4. *Fulgora lateranaria*.

5. *Hotinus candelarius*.

6. *Phrictus serratus*.

(Extraits de H. Gadeau de Kerville, *Les insectes phosphorescents*, Deshayes, 1881).



**Fig. 5** La luciole, bioluminescente, appartient à l'ordre des coléoptères.

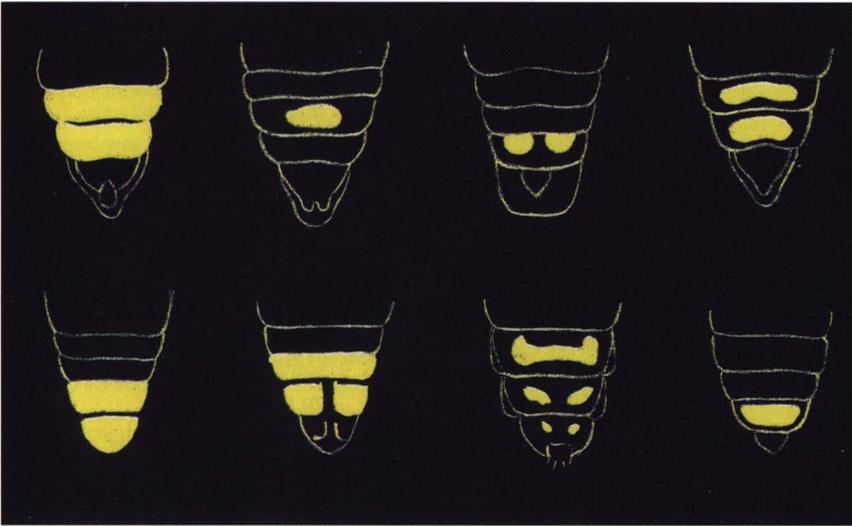
nismes, diversité des fonctions. Un nombre impressionnant d'espèces (environ 700) la mettent à profit.

## Lucioles, lampyres et vers luisants

Parmi les insectes bioluminescents (voir exemples sur la figure 4), les *lucioles* et les *lampyres* occupent une place de choix. Les vers luisants portent mal leur nom, car il s'agit des femelles sans ailes du lampyre (du latin *Lampyris*, qui signifie «porteur de lumière»), qui est un coléoptère, tout comme les lucioles (ou mouches à feu, *fireflies* en anglais). Les larves, qui se nourrissent d'escargots et de limaces, possèdent déjà la faculté d'émettre de la lumière.

Il existe près de 2000 variétés de lucioles émettant 130 sortes de signaux lumineux. La répartition des segments lumineux de l'abdomen dépend de l'espèce (fig. 6). L'élatéride des Antilles porte ainsi un organe bioluminescent orange en forme de cœur sur l'abdomen et deux organes jaune-vert sur les épaules : de quoi séduire les plus indifférents ! Les Antillaises s'en servaient autrefois comme parure dans les cheveux.

À quoi sert cette émission lumineuse ? Principalement à favoriser les accouplements. Les feux de l'amour en quelque sorte ! Le mâle en vol émet un signal lumineux auquel la femelle répond par un signal prolongé qui permet de guider le mâle vers elle. Cette lumière pourrait



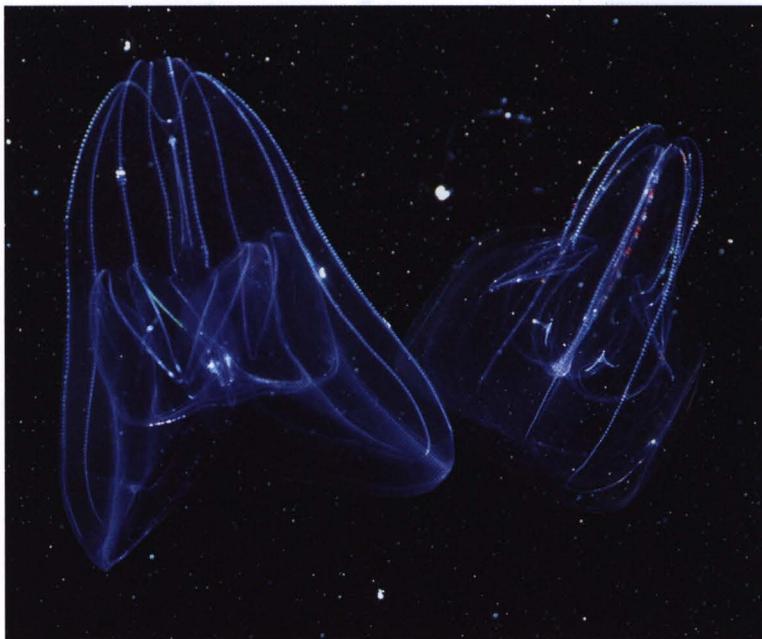
**Fig. 6** Diverses répartitions des segments lumineux chez les lucioles. (D'après H. Simon, *Living lanterns*, Viking Press, New York, 1971.)

également servir de «feux d'atterrissage», pense-t-on. Mais ce ne sont sans doute pas les seules raisons, puisque les larves émettent également de la lumière.

Le codage des signaux lumineux n'est pas le même selon les variétés de lucioles. Chez *Luciola aphrogenia*, le mâle et la femelle émettent des éclairs dont la fréquence augmente au fur et à mesure qu'ils se rapprochent. Chez *photinus*, le mâle émet des éclairs doubles séparés par une durée précise, auxquels la femelle répond par un éclair après un délai également précis. Mais le spectacle le plus stupéfiant est celui offert par les lucioles du type *Pteroptyx* en Asie du Sud-Est: regroupés en essaims, les mâles émettent de façon parfaitement synchrone des éclairs au rythme de trois toutes les deux secondes, sans doute pour attirer les femelles. Une telle horloge interne n'est sûrement pas le fruit du hasard.

## Le monde marin

Les océans et les mers contiennent de nombreuses espèces extraordinairement variées pouvant émettre de la lumière. La bioluminescence du *phytoplankton*, qui provient des dinoflagellés, fait l'objet d'une attention particulière du fait de son intérêt stratégique. L'agitation de l'eau déclenche en effet le processus de bioluminescence susceptible de favoriser le repérage de navires ou de sous-marins. Lors de la Première Guerre mondiale en 1918, un sous-marin fut coulé à cause de son sillage lumineux. Pour mieux comprendre ces phénomènes et essayer de s'en protéger, les marines américaines et soviétiques ont lancé des programmes de recherche à partir des années 1970. En France, un laboratoire d'océanographie a été créé en 1992 au sein de l'Institut de recherche de l'École navale, dans le but d'établir un modèle prédictif de l'apparition de la bioluminescence marine. Cependant, la complexité des phénomènes a conduit à l'interruption de son activité en 1999: le nombre élevé de paramètres impliqués rend quasi impossible une modélisation.



**Fig. 7** Exemple de méduses bioluminescentes.

Le *zooplancton* contient aussi une grande variété d'organismes bioluminescents : mollusques, crustacés (copépodes, ostracodes, euphausiacés, décapodes...), annélides, etc. Il existe également de nombreuses espèces de poissons possédant des tâches lumineuses (photophores) réparties en réseaux spécifiques. La lumière provient souvent de bactéries qui y vivent en symbiose.

Enfin, les méduses offrent des spectacles lumineux plus étonnants les uns que les autres. La figure 7 en montre un exemple. L'une d'entre elles, *Aequora victoria*, contient une protéine fluorescente qui s'est révélée très utile comme traceur en biologie (voir chapitre précédent).

Le déclenchement de la réaction de bioluminescence diffère selon les organismes :

- chez les bactéries, la bioluminescence est spontanée ;
- chez les organismes monocellulaires, l'émission de lumière est déclenchée par un stimulus mécanique induit par l'agitation de l'eau qui provoque une déformation de la membrane cellulaire (voir encadré D, page 171) ;
- chez les organismes pluricellulaires, l'émission de lumière est également déclenchée par un stimulus mécanique, mais contrôlée par voie nerveuse.

## Les caractéristiques de la lumière émise

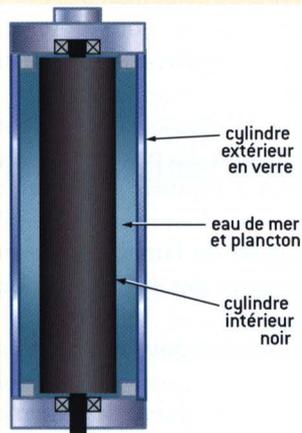
La structure chimique du couple luciférine-luciférase diffère selon les espèces, avec pour conséquence une bioluminescence allant du bleu au rouge. Dans les mers et les océans, les longueurs d'onde se situent principalement dans la gamme 440-520 nm (bleu-vert). C'est pour ces longueurs d'onde que l'eau de mer est la plus transparente.

L'intensité de la lumière émise est extrêmement variable. La bioluminescence d'une bactérie est indétectable par l'œil humain, alors qu'une colonie se voit très bien et peut même être très lumineuse (comme dans les photophores des poissons). Un seul dinoflagellé émet plus de 100 photons en un dixième de seconde, et est donc aisément visible à l'œil. Quant aux méduses, elles émettent des éclairs très intenses (jusqu'à  $2.10^{11}$  photons par seconde) dont la durée atteint 10 secondes.

L'émission de bioluminescence peut être continue, mais le plus souvent il s'agit d'éclairs d'une durée de 0,1 à 10 secondes. Ils sont produits à une fréquence allant de 4 par seconde jusqu'à 30 par seconde (dans le cas d'une stimulation électrique).

## Encadré D : La bioluminescence au service de la mécanique des fluides ou l'inverse ?

Puisque la bioluminescence des dinoflagellés présents dans le phytoplancton est déclenchée par un stimulus mécanique, ne pourrait-on pas utiliser ces organismes monocellulaires pour visualiser l'écoulement de fluides en régime laminaire ou turbulent? Telle est l'idée séduisante émise en 1997 par un biologiste, Michael Latz, et un physicien, Jim Rohr, tous deux américains. Cette équipe montre que l'émission de lumière par les dinoflagellés est provoquée par un *cisaillement*, c'est-à-dire une déformation des cellules prises dans des courants de vitesses différentes, l'intensité lumineuse étant d'autant plus grande que le cisaillement est important. En fait, il semble que la réalité soit plus complexe, comme l'ont montré récemment des chercheurs français (P. Le Gal, physicien, et A.S. Cussatlegras, biologiste) en utilisant un dispositif de Couette constitué de deux cylindres concentriques pouvant tourner l'un par rapport à l'autre. Le liquide



**Fig. D1** Dispositif de Couette constitué de deux cylindres pouvant tourner l'un par rapport à l'autre. La longueur des cylindres est de 19 cm. Le diamètre intérieur du cylindre extérieur en verre est de 52 mm et la zone entre les deux cylindres (dans laquelle le liquide est placé) a une épaisseur de 3 mm.

contenant des dinoflagellés (*Pyrocystis noctiluca*) est placé entre les deux cylindres (fig. D1).

Trois types d'expérience ont été mis au point.

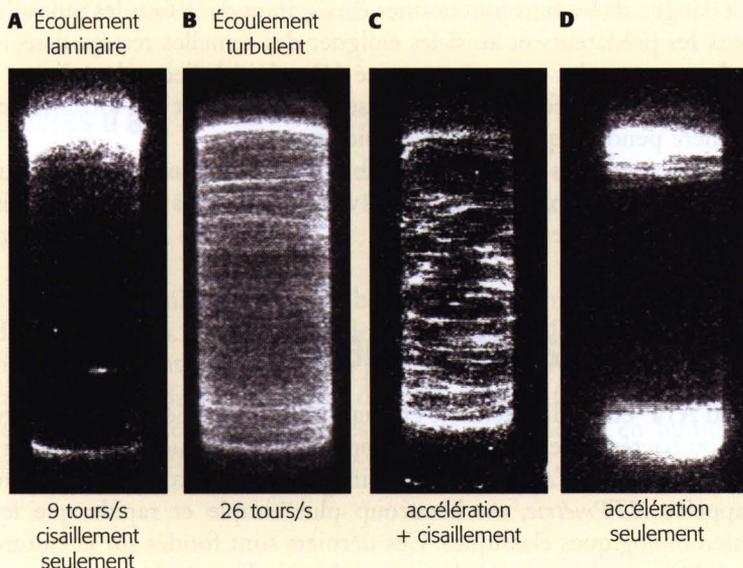
- Dans une première expérience, le cylindre central est immobile et le cylindre extérieur tourne. La vitesse de rotation de ce dernier est augmentée très progressivement en vue de tester l'effet de cisaillement sans accélération. Jusqu'à une vitesse de rotation d'environ 9 tours par seconde, on n'observe pas d'émission de lumière à l'exception des extrémités des cylindres, car dans les zones au voisinage des disques en rotation (qui ferment les cylindres) et du cylindre central immobile, l'écoulement est complexe et induit une émission de lumière (fig. D2.A). Cette expérience montre qu'à cisaillement constant, la bioluminescence des cellules n'est pas stimulée. Au-delà d'une certaine vitesse, lorsqu'un régime turbulent est atteint, une intense lumière est émise par l'ensemble du tube (fig. D2.B), comme on pouvait s'y attendre.

- La deuxième expérience consiste à faire tourner les deux cylindres à la même vitesse de rotation. Un brusque démarrage jusqu'à une vitesse de 9 tours par seconde permet d'appliquer une accélération de  $11,5 \text{ m.s}^{-2}$  au niveau de la surface externe. La bioluminescence apparaît dans l'ensemble du liquide (fig. D2.C). Dans ces conditions, cisaillement et accélération sont simultanément présents.

- La troisième expérience a pour objectif d'isoler l'effet d'accélération. Pour ne pas provoquer de cisaillement, une mince paroi verticale est placée entre les deux cylindres. Un démarrage brusque des deux cylindres et de la paroi à la même vitesse permet d'entraîner l'ensemble du liquide avec une accélération, mais sans cisaillement (sauf à l'extrémité des cylindres). Dans ce cas, aucune bioluminescence n'est observée dans la partie centrale (fig. D2.D).

De cette belle série d'expériences, les chercheurs concluent qu'un cisaillement uniforme et constant n'induit pas de bioluminescence. L'accélération seule n'a également aucun effet. C'est donc l'effet conjugué du cisaillement et de l'accélération qui déclenche la bioluminescence.

**Fig. D2** Expériences réalisées avec le dispositif de Couette. A et B : cylindre intérieur immobile et cylindre extérieur en rotation à vitesse constante. C : démarrage brusque des deux cylindres à la même vitesse. D : démarrage brusque de l'ensemble des deux cylindres et d'une paroi disposée entre eux. CUSSATLEGRAS A.S. et LE GAL P., «Bioluminescence of the Dinoflagellate *Pyrocystis Noctiluca* induced by laminar and turbulent Couette flow», *J. Exp. Marine Biology & Ecology*, 310/2, 227-256 (2004).





**Fig. 8** *Melanocetus* porte un barbillon hébergeant des bactéries luminescentes.

## Les fonctions de la bioluminescence

Elles sont très variées d'une espèce à l'autre, mais il est possible de les regrouper en trois catégories: communication, attraction des proies, mécanisme de défense.

La **communication** par la lumière entre individus pouvant conduire à des accouplements a déjà été évoquée à propos des lucioles. L'ostracode *Vargula* dans les Caraïbes en est un autre bel exemple: la nuit, les mâles sécrètent de petits amas lumineux persistant plusieurs secondes pour séduire les femelles.

L'**attraction des proies** peut s'accomplir de diverses façons:

- par leurres: la tête des poissons-pêcheurs (*Melanocetus* par exemple, fig. 8) possède un organe dont l'extrémité sert d'appât lumineux (photophore contenant des bactéries luminescentes); cet organe pend, telle une canne à pêche, pour attirer des proies à proximité de sa bouche. Un autre poisson (*Neoscopelus*) a sur sa langue un photophore vraisemblablement dans le même but;

- par phototropisme: dans les célèbres grottes Waitomo en Nouvelle-Zélande, de longs filaments lumineux couvrent les voûtes. Ils proviennent des sécrétions de larves de moustiques et sont destinés à capturer des insectes volants attirés par la lumière.

La diversité des **mécanismes de défense** témoigne de l'imagination que mettent en œuvre les animaux marins pour se protéger des prédateurs. Ces mécanismes reposent sur:

- la peur: les méduses, les anémones de mer et certains poissons émettent des éclairs pour effrayer les prédateurs;

- la diversion: les mâles d'une certaine variété de poissons-lanternes (*Tarletonbeania crenularis*) possèdent des photophores sur la crête dorsale. Lorsqu'il y a danger, ils les font fonctionner en s'agitant dans tous les sens afin d'attirer à eux les prédateurs et ainsi les éloigner des femelles restées dans la pénombre. Autre exemple: un petit crustacé (*Cyprinida*) éjecte dans l'eau, à partir de ses glandes, luciférine et luciférase qui réagissent en formant un nuage de lumière pendant qu'il s'éloigne rapidement.

- le camouflage: certains poissons possèdent des photophores ventraux qui émettent une lumière semblable à celle qui vient du ciel; ils sont ainsi invisibles de tout animal situé en dessous d'eux.

## Applications de la bioluminescence

La présence d'ATP étant directement et quantitativement liée à une activité microbienne ou bactérienne, la principale application pratique de la bioluminescence est le dosage de l'ATP en tant qu'indicateur de cette activité. Cette méthode, appelée *ATPmétrie*, est beaucoup plus simple et rapide que les contrôles microbiologiques classiques. Ces derniers sont fondés sur la culture de microorganismes et nécessitent donc un délai de plusieurs jours, alors que

le résultat est obtenu quasi immédiatement par ATPmétrie. Des kits commerciaux sont couramment utilisés pour effectuer des tests dans de nombreux domaines : environnement, alimentaire, pharmacie, médecine, etc.

## Environnement

L'une des premières applications de l'ATPmétrie, dans les années 1960 a été l'estimation de la biomasse du plancton. La quantité de cellules vivantes est en effet liée à la quantité d'ATP. D'autres applications ont vu le jour depuis. Citons par exemple l'évaluation de la biomasse dans les boues des stations de traitement des eaux, ou bien au cours du processus d'humification biologique (transformation de matières organiques en humus).

## Alimentaire

L'ATPmétrie permet de mesurer instantanément l'état d'hygiène des surfaces en contact avec les produits alimentaires et d'effectuer un contrôle microbiologique rapide et global de produits alimentaires. Voici quelques exemples :

- contrôle de la stérilité des aliments, jus de fruit, eaux minérales, etc. ;
- suivi de fermentations : laiterie, vinification, brasserie ;
- contrôle microbiologique du vin dans les chaînes d'embouteillages.

## Produits pharmaceutiques et cosmétiques, médecine

Parmi les nombreuses applications, citons :

- contrôle de la stérilité des vaccins, des préparations injectables, des produits cosmétiques, etc. ;
- évaluation de la sensibilité microbienne aux médicaments ;
- mise en évidence des infections urinaires : augmentation de la concentration en ATP résultant de la présence de bactéries en nombre croissant ;
- diagnostic de maladies hépatiques (cirrhoses) : détection de l'anémie hémolytique par baisse du taux d'ATP ;
- évaluation du pouvoir fertilisant des spermatozoïdes (lié à l'ATP intracellulaire).

## Œuvres d'art

L'ATPmétrie est une méthode de choix pour la détection rapide de moisissures viables sur les œuvres d'art. Des traitements appropriés peuvent alors être rapidement mis en œuvre.

La chimiluminescence et la bioluminescence n'ont pas fini de nous offrir des applications. Ainsi dans le domaine de la biologie cellulaire, de nouvelles perspectives sont ouvertes par la possibilité de faire synthétiser des luciférases *in situ*, c'est-à-dire directement dans les cellules. Ces luciférases, jouant alors le rôle de sondes intracellulaires, pourraient « mettre en lumière » certaines activités de la cellule.



# D'autres formes de luminescence

## De l'image radiologique aux écrans plats

---

On emploie le terme de *radioluminescence* pour désigner l'émission de lumière qui résulte de l'absorption de photons qui ont une énergie élevée (rayons X, rayons  $\gamma$ ). Ce terme est également employé lorsqu'il s'agit de particules de haute énergie, telles que les particules  $\alpha$  (noyaux d'hélium),  $\beta$  (électrons de grande vitesse), etc. émises lors de phénomènes nucléaires. Si l'émission de lumière est consécutive à une excitation par des électrons émis par une source métallique (cathode), on parle de *cathodoluminescence*. Le bon vieux tube cathodique des téléviseurs et des moniteurs d'ordinateur en est l'exemple le plus banal. Enfin, l'émission de lumière se produisant lorsqu'un champ électrique est appliqué à un gaz ou un solide est appelée *électroluminescence*. Lampes à décharge, diodes électroluminescentes et certains écrans plats figurent parmi les applications importantes de ce phénomène.

*La recherche  
en luminescence  
a une longue histoire,  
pleine de splendeurs  
et de surprises,  
et un brillant futur,  
prometteur d'applications  
étrangement variées...*

H.J. Queisser, 1981.

Précisons tout d'abord que les matériaux luminescents utilisés dans les diverses applications sont désignés sous le nom de *luminophores*<sup>1</sup>. Quand il s'agit de la détection de particules de haute énergie, on emploie plus spécifiquement le terme de *scintillateurs*.

## Radioluminescence

### Un peu d'histoire

La découverte de la radioluminescence coïncide avec celle des rayons X. En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1925) s'intéresse aux rayons cathodiques<sup>2</sup>, faisceaux d'électrons qui passionnent la communauté des physiciens de l'époque. Le 8 novembre 1895, son laboratoire étant dans l'obscurité, il recouvre le tube cathodique d'une housse opaque pour ne pas être gêné par la lumière émise par le gaz contenu dans le tube (électroluminescence; voir ci-dessous). À son grand étonnement, il s'aperçoit qu'une plaque de verre recouverte d'un complexe du platine (platinocyanure de baryum, BaPt(CN)<sub>4</sub>), placée sur la table à quelques mètres du tube, devient luminescente. Une telle émission de lumière ne peut pas provenir des électrons constituant les rayons cathodiques puisque les électrons ne traversent pas la paroi du tube en verre. Elle ne peut pas plus correspondre à la lumière émise par le gaz puisque le tube est recouvert d'une housse opaque à la lumière. Il s'agit donc de nouveaux rayons. Ne sachant pas comment les désigner, Röntgen les baptise « rayons X ». Il interpose divers objets et constate que les ombres portées sur l'écran sont plus ou moins sombres selon la nature de l'objet. L'efficacité d'absorption des rayons X par un matériau dépend en effet de sa nature. En remplaçant l'écran luminescent par une plaque photographique, Röntgen obtient des images en ombres chinoises de divers objets (et en particulier de la main de sa femme Bertha; fig. 1). Pour cette découverte des rayons X, Röntgen se verra décerner le premier prix Nobel de physique en 1901. Il sera montré par la suite que les rayons X sont, à l'instar de la lumière, de nature électromagnétique, mais avec une longueur d'onde très courte: 10 à 0,1 nm. L'émission de lumière visible résultant de l'impact de rayons X (ou photons X) sur une substance est souvent appelée fluorescence, ce qui n'est pas incorrect puisque l'excitation résulte de l'absorption de photons, mais le terme consacré est *radioluminescence*.

### La radiographie médicale

Röntgen avait demandé à sa femme Bertha d'interposer sa main entre un tube cathodique et une plaque photographique. C'est ainsi que fut réalisée en 1895 la première image radiographique d'un squelette humain (fig. 1) qui fera le tour du monde. Une telle image résulte du fait que les os absorbent beaucoup plus efficacement les rayons X que la chair et les muscles; ils apparaissent donc en foncé sur une plaque photographique ou sur un écran radioluminescent, alors que la chair et les muscles apparaissent plus ou moins clairs.

En radiographie, on fait appel à des écrans contenant des luminophores afin de convertir le rayonnement X en lumière visible, en général bleue ou verte, les plaques photographiques étant plus sensibles à la lumière visible qu'aux rayons X. Les dispositifs classiques utilisent du tungstate de calcium (CaWO<sub>4</sub>), mais on obtient de meilleures performances avec des composés à

base de lanthanides tels que le terbium ( $Gd_2O_2S:Tb$ ) et le thulium ( $LaOBr:Tm$  et  $YTaO_4:Tm$ ) qui émettent respectivement dans le vert et le bleu. Ces composés possèdent une meilleure efficacité d'absorption des rayons X et de conversion en lumière visible (jusqu'à 20% au lieu de 6% pour  $CaWO_4$ ). En outre, la qualité des images est accrue, et le temps d'exposition des patients est réduit d'un facteur 2 à 4.

Il existe un type particulier de luminophores dédiés à la détection de radiations : les *luminophores d'acquisition*. Ils ne répondent pas instantanément, mais ils stockent l'information. L'irradiation crée en effet des paires électron-trou qui ne se recombinaient pas mais sont piégées dans le matériau. Une stimulation optique libère les charges dont la recombinaison s'accompagne de luminescence (ex :  $BaFBr:Eu$ ). De nouveaux détecteurs bidimensionnels de rayons X sont conçus selon ce principe pour l'imagerie médicale.

## Détection de rayonnements de haute énergie

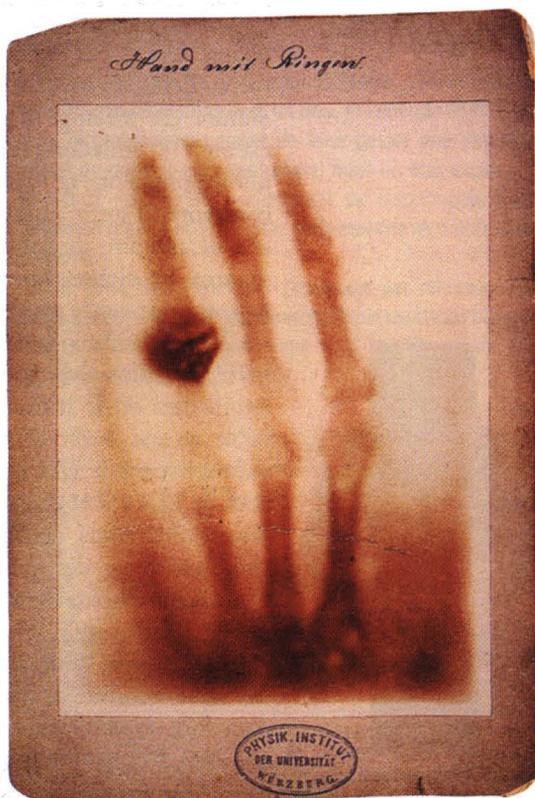
En physique nucléaire, on emploie des *scintillateurs* (du latin *scintilla* = étincelle) pour convertir des radiations ionisantes (rayons X ou  $\gamma$ , particules  $\alpha$  et  $\beta$ , mésons...) en rayonnement dans le proche UV ou le visible, rayonnement dont l'intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur (photomultiplicateur ou photodiode).

Les détecteurs à fibres associent les propriétés des scintillateurs à celles des fibres optiques. Le cœur d'une fibre scintillante est constitué d'un matériau scintillateur dont l'indice de réfraction est élevé, entouré d'une gaine d'indice de réfraction plus faible. Lorsqu'un rayonnement de haute énergie traverse le cœur de la fibre, la luminescence résultant de l'excitation du matériau est émise dans toutes les directions. Une partie est piégée dans la fibre par réflexion totale à l'interface cœur-gaine et ainsi guidée jusqu'au détecteur placé à l'extrémité (fig. 2).

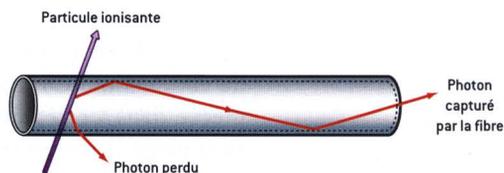
Les fibres optiques plastiques contenant des scintillateurs organiques ont fait l'objet de développements importants au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique). Elles localisent des particules avec une précision d'un vingtième de millimètre à quelques milliardièmes de seconde près. Elles sont à l'œuvre dans des expériences au CERN (Centre Européen pour la Recherche Nucléaire).

## Les montres lumineuses au tritium

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 6, la plupart des montres ou réveils permettant de lire l'heure la nuit mettent à profit le phénomène de



**Fig. 1** Image radiographique de la main de M<sup>me</sup> Röntgen prise en 1895. On distingue bien l'alliance au quatrième doigt.



**Fig. 2** Principe d'une fibre scintillante.

phosphorescence, avec l'inconvénient du déclin de l'intensité en quelques heures. Comment éviter cette diminution de luminosité? La solution est apparue au début du XX<sup>e</sup> siècle, peu après la grande découverte du radium : un sel de radium est mélangé à un composé phosphorescent (du sulfure de zinc par exemple); l'émission radioactive du sel de radium excite en continu le composé phosphorescent, ce qui assure une intensité de radioluminescence quasi constante. Il suffit ainsi de peindre les aiguilles et le cadran avec un mélange de sels de radium, de sulfure de zinc et d'un vernis. Pour améliorer les performances, on ajoute d'autres matières radioactives telles que le prométhéum, le mésotorhium et le tritium (isotope de l'hydrogène).

Toutefois dans les années 1960, une réglementation sur l'utilisation des matières radioactives apparaît, et le seul rescapé pour la fabrication des montres lumineuses est le tritium en raison de son émission radioactive (de type  $\beta$ ) si faible qu'une feuille de papier à cigarette suffit à l'arrêter. En outre, sa période radioactive est de 12,4 ans (c'est-à-dire que le rayonnement diminue de moitié au bout de 12,4 ans et disparaît complètement en quelques décennies). Pourtant, par crainte des effets néfastes de la radioactivité, quelle qu'en soit l'origine, les consommateurs des années 1970 boudent ces montres lumineuses à base de tritium, qui disparaissent du marché.

Le récent regain d'intérêt pour ce type de montre est venu de l'innovation d'une entreprise suisse qui fabrique des microtubes de verre scellés contenant une très faible quantité de gaz tritium; la paroi intérieure du microtube est recouverte d'un luminophore émettant dans le vert (couleur à laquelle l'œil est le plus sensible). La quantité de tritium est infime et la radioactivité confinée (le rayonnement  $\beta$  ne traverse pas le verre): les montres possédant des aiguilles lumineuses fabriquées selon ce principe (fig. 3) sont ainsi absolument sans danger.



**Fig. 3** Montre lumineuse à base de tritium de fabrication suisse (Traser H3).

## Thermoluminescence

La thermoluminescence est également une conséquence de l'irradiation par des rayonnements radioactifs, mais de façon indirecte : il s'agit d'une émission de lumière résultant d'une augmentation de température. Cependant, cette émission n'a rien à voir avec l'incandescence, car la température de chauffage n'excède guère ici 600 °C. En outre, on l'observe principalement avec les matériaux ioniques isolants, alors que les matériaux organiques et les métaux ne donnent pas lieu à ce phénomène.

La thermoluminescence est connue depuis fort longtemps, vraisemblablement depuis la préhistoire, mais c'est Sir Robert **Boyle** qui le premier en fit la description scientifique. En 1663, il décrit une «étrange et pâle lueur» émise par un diamant qu'il avait chauffé dans l'obscurité. Ce n'est qu'en 1945 que sera développée par J. T. **Randall** et M. H. F. **Wilkins** la première théorie permettant d'expliquer l'émission lumineuse lors du chauffage.

L'irradiation par des rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ , ainsi que par les rayons cosmiques, provoque le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Or une partie de ces électrons se déplaçant dans le cristal est piégée dans les défauts de ce dernier. Un chauffage modéré fournit à un électron piégé l'énergie nécessaire pour se libérer de son piège. L'électron revient ainsi à son état initial, et ce retour s'accompagne d'une émission de photons selon les mécanismes décrits dans l'encadré A.

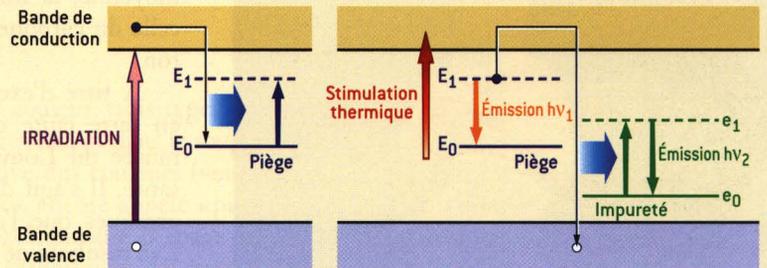
### Encadré A : Mécanismes de l'émission de thermoluminescence.

La figure A1 montre les différentes étapes qui conduisent à l'émission de photons lors du chauffage d'un matériau isolant vers 600 °C. Après le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction résultant de l'irradiation par des rayonnements radioactifs, cet électron est piégé dans un site appelé centre-piège (défaut ponctuel du cristal – lacune par exemple –, ou impureté), et ce dernier passe de son état fondamental  $E_0$  à un état excité  $E_1$ . Lors d'un chauffage, l'agitation thermique rompt les interactions qui retiennent l'électron. Ce dernier est ainsi libéré, tandis que le centre-piège retourne à son état fondamental et peut

émire un photon  $h\nu_1$  (*relaxation radiative*). L'électron redevenu libre se recombine avec un trou, et l'énergie libérée par cette recombinaison permet de faire passer une impureté (métal de transition ou lanthanide) dans un état excité  $e_1$ ; le retour vers l'état fondamental  $e_0$  s'accompagne de l'émission d'un photon  $h\nu_2$ . On parle alors de *recombinaison radiative*.

Il faut donc bien distinguer l'émission par relaxation du piège qui est une émission caractéristique du cristal-hôte, et l'émission par les impuretés qui sont spécifiques de leur nature.

**Fig. A1** Origines de l'émission de photons dans le phénomène de thermoluminescence



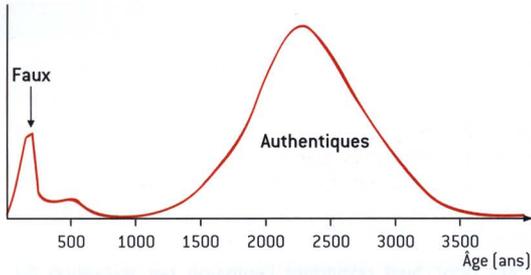
Parmi les applications les plus courantes de la thermoluminescence figurent d'une part la dosimétrie dans le domaine nucléaire pour la radioprotection et la radiothérapie, et d'autre part la datation archéologique. Cette méthode de datation mérite qu'on s'y attarde. Son principe repose sur le fait que les doses d'irradiation reçues par un objet s'accumulent au cours des ans : la mesure de la dose cumulée – en l'occurrence via la quantité de lumière émise par thermoluminescence – permet de déterminer l'âge de l'objet si la dose annuelle est connue.

Les objets datables sont à base de quartz, feldspath, calcite ou zircon qui contiennent naturellement de très petites quantités d'éléments radioactifs (uranium, thorium, potassium, etc.)<sup>3</sup>. Il est important que la dose d'irradiation reçue annuellement soit restée constante au cours de la vie de l'objet. Un incendie par exemple a pour effet de « remettre le compteur à zéro ».

La méthode de datation consiste à chauffer progressivement un échantillon jusqu'à 600-700 °C et à mesurer la quantité de lumière émise durant le chauffage. Tous les électrons sont ainsi libérés de leur piège. Après cette remise à zéro, on soumet l'échantillon à une irradiation dans des conditions contrôlées, puis on mesure à nouveau la quantité de lumière émise par chauffage afin d'en déduire la dose annuelle reçue par l'échantillon. Elle est calculée en tenant compte de la composition de l'échantillon en radioéléments, du rayonnement cosmique et de la teneur en eau qui absorbe une part de la radioactivité.

La correspondance entre dose d'irradiation reçue et quantité de lumière peut être établie par ce biais. À partir de la dose totale (ou dose archéologique, appelée *paléodose*) et de la dose annuelle, l'âge de l'objet est aisément calculé par la relation

$$\text{ÂGE TL (an)} = \frac{\text{dose archéologique}}{\text{dose annuelle}}$$



**Fig. 4** Distribution des âges des statuettes appartenant à la collection de Tanagra du Louvre. Les statuettes authentiques datent de 2500 ans environ, alors que les fausses ne datent que d'un ou deux siècles.

Il est possible de dater et d'authentifier par thermoluminescence des objets en terre cuite, des poteries, des sculptures, des éléments architecturaux, etc. La limite de la méthode dépend de la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie. Or, cette capacité est restreinte (phénomène de saturation); elle dépend de la nature du matériau: les quartz peuvent être datés jusqu'à 100 000 ans et les feldspaths jusqu'à 300 000 ans. Dans des cas exceptionnels où la radioactivité était particulièrement faible, une datation jusqu'à un million d'années a pu être évaluée. En moyenne, la limite est donc bien supérieure à celle du carbone 14, qui est de 50 000 ans environ.

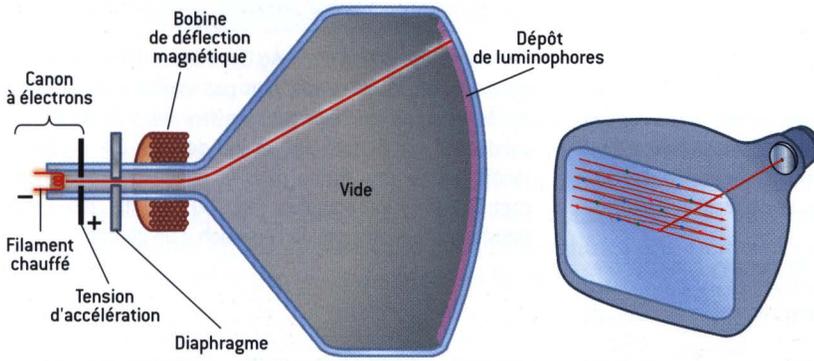
À titre d'exemple, la datation des statuettes en terre cuite de la collection de Tanagra du musée du Louvre est particulièrement intéressante. Il s'agit de petites statuettes polychromes grecques que l'on trouvait dans les tombeaux. Les résultats de la datation par thermoluminescence (fig. 4) montrent que si l'âge de la plupart des statuettes se situe vers 2500 ans, quelques-unes sont beaucoup plus récentes (un à deux siècles) et sont donc des faux.

## Cathodoluminescence

Lorsque des électrons émis par une source métallique (cathode) frappent une cible, l'émission de lumière est appelée *cathodoluminescence*.

### Les bons vieux tubes cathodiques

Les tubes cathodiques classiques des téléviseurs et des moniteurs couleur des ordinateurs tendent de plus en plus à être remplacés par des écrans plats, mais ils méritent néanmoins qu'on en explique brièvement le fonctionnement. Ils sont constitués d'une enveloppe en verre dans laquelle règne un vide; elle doit donc être suffisamment épaisse pour supporter une pression considérable correspondant à la différence de pression entre la pression atmosphérique et la très faible pression qui règne à l'intérieur du tube<sup>4</sup>. Pourquoi doit-on faire le vide? C'est parce que les électrons émis par un filament métallique chauffé (émission thermoélectronique du « canon à électrons ») ne pourraient pas se propager dans l'air. Ces électrons extraits du métal sont accélérés et focalisés pour constituer un faisceau de quelques dixièmes de millimètre de diamètre. Grâce à l'action d'un champ magnétique produit par une bobine parcourue par un courant (fig. 5), ce fin « pinceau » d'électrons parcourt en 1/25<sup>e</sup> de seconde 625 lignes sur un écran dont la face interne est recouverte de luminophores.



**Fig. 5** Principe d'un tube cathodique.

Pour reconstituer une image couleur, trois types de luminophores doivent être présents : ils émettent respectivement dans le rouge, le vert et le bleu, selon le principe de la synthèse additive des couleurs (voir chapitre 4). L'écran est constitué de minuscules « points », encore appelé « pixels », contenant les trois luminophores juxtaposés (fig. 6). L'encadré B (page 182) détaille les luminophores employés dans les tubes cathodiques. Un tube couleur possède en fait trois canons à électrons qui, grâce à un système de masques, n'excitent chacun qu'un type de luminophore.

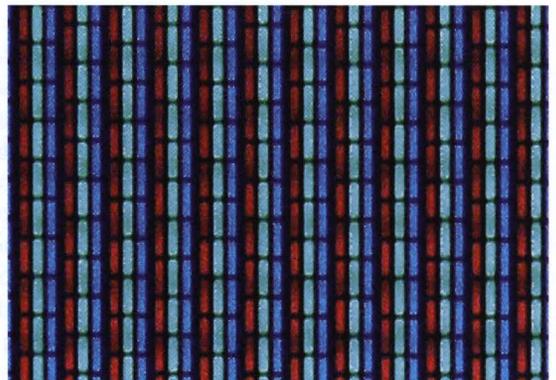
Le processus de cathodoluminescence (qui est un cas particulier de la luminescence cristalline décrite au chapitre 3) comprend trois étapes.

1. Un électron émis par le canon à électrons cède son énergie à un luminophore, en transférant un électron de la bande de valence de ce dernier à la bande de conduction.

2. Le trou ainsi formé dans la bande de valence se recombine avec un électron de la bande de conduction en cédant de l'énergie à un ion luminescent qui passe ainsi dans un état excité.

3. Le retour de cet ion à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon.

Les rendements des deux dernières étapes pouvant être voisins de 100%, le rendement de cathodoluminescence dépend donc principalement de l'efficacité du passage des électrons dans la bande de conduction. Cette efficacité est d'autant plus grande que la largeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence) est petite. Cependant, pour éviter toute coloration, cette largeur doit correspondre à une énergie supérieure à celle du rayonnement visible. Une largeur légèrement plus grande, c'est-à-dire correspondant au proche UV, est le meilleur compromis. C'est justement le cas des luminophores dont la matrice est à base de sulfures ( $ZnS$  et  $CaS$ ). Notons que le rendement énergétique de cathodoluminescence dépend également des pertes résultant des vibrations de la matrice, engendrées lors de l'impact d'un électron



**Fig. 6** Répartition des trois types de luminophores (rouge, vert et bleu) sur un écran de téléviseur.

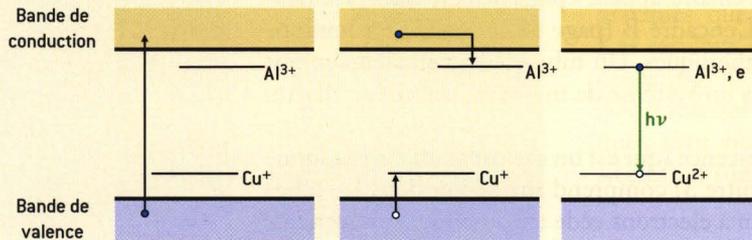
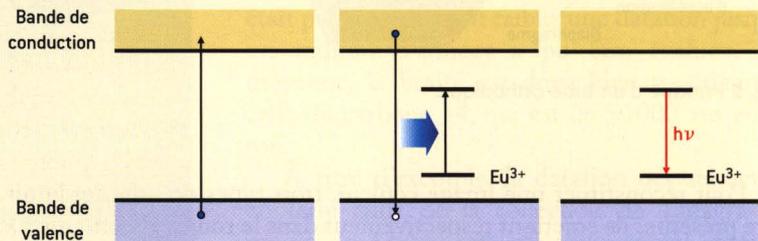
## Encadré B : Les luminophores des tubes de télévision

Le luminophore classique émettant dans le rouge est le sulfure de zinc activé à l'argent ( $\text{ZnS:Ag}$ ) : il est désormais remplacé par l'oxysulfure d'yttrium activé à l'euporium ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ) malgré son coût plus élevé, car sa brillance est bien supérieure. La figure B1 illustre le mécanisme d'excitation et d'émission qui fait intervenir une transition interne de l'ion euporium.

Le mécanisme est différent dans le cas des luminophores

émettant dans le bleu ( $\text{ZnS:Ag,Cl}$ ) et le vert ( $\text{ZnS:Cu,Al}$ ). La transition est, dans ce cas, non pas interne mais de type donneur-accepteur : l'électron transféré dans la bande de conduction est capturé par un ion donneur ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ), tandis que le trou formé dans la bande de valence est capturé par un ion accepteur ( $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Cu}^+$ ) (fig. B2). Cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon.

**Fig. B1** Excitation de l'ion euporium par absorption de l'énergie cédée par la recombinaison d'un électron de la bande de conduction, avec un trou de la bande de conduction.



**Fig. B2** Mécanisme impliquant une transition donneur-accepteur entre ions d'une matrice hôte. L'exemple présenté ici est le luminophore émettant dans le vert ( $\text{ZnS:Cu,Al}$ ).

sur un luminophore (création de *phonons*<sup>5</sup>). Ces pertes sont nettement moins importantes pour les sulfures que pour les oxydes : le rendement énergétique atteint 20% pour les premiers, mais ne dépasse pas 8% pour les seconds. Les oxysulfures possèdent des rendements intermédiaires.

Il est intéressant de noter que le principe de la première télévision en couleur – née dans les années cinquante – consistait à projeter et superposer trois images monochromes (rouge, verte et bleue) sur un écran à une certaine distance. Le même principe est actuellement utilisé pour visualiser des images TV sur grand écran : trois tubes monochromes rouge, vert, bleu de forte luminosité sont associés à des optiques adéquates de projection. La nécessité d'une luminosité élevée et d'une haute résolution impose un bombardement électronique plus intense que dans le cas des tubes cathodiques classiques, et le volume de luminophore irradié est plus petit. Dans ces conditions, les luminophores employés dans les tubes cathodiques classiques ne conviennent pas, car leur rendement lumineux ne varie plus linéairement avec l'intensité d'irradiation lorsque cette dernière est élevée. Ce phénomène de saturation provient en particulier du nombre insuffisant d'ions luminescents excités et de l'échauffement des grains de luminophores jusqu'à 100 °C, ce qui diminue la probabilité de désexcitation avec émission de photons. Il faut donc faire appel à des luminophores spéciaux : ce sont en général des oxydes contenant des ions lanthanides (euporium et terbium) dont le rendement lumineux varie linéairement avec le nombre d'électrons incidents, même quand ce nombre est élevé (voir tableau 2).

## Les écrans plats à effet de champ (ou à micro-pointes)

Si on applique une tension de quelques centaines de volts sur une pointe métallique suffisamment fine, les électrons libres du métal (électrons de conduction) peuvent en être éjectés : c'est le phénomène d'*émission de champ* ou émission froide, par comparaison avec l'*émission thermoélectronique* que nous avons évoquée dans le cas du canon à électrons du tube cathodique. Ainsi, des écrans plats (quelques centimètres d'épaisseur) constitués d'un très grand nombre de pointes situées à proximité des luminophores ont été développés. Le nombre de pointes par pixel dépasse 1 000, et la distance pointe-luminophore est par exemple de 0,2 mm pour une tension de 400 V. Les avantages de tels écrans sont multiples : faible consommation électrique, grand angle de vision (160°), large domaine de température d'utilisation (− 50 à + 85 °C).

La tension d'accélération étant nettement plus basse que dans un tube cathodique, l'efficacité de l'excitation des luminophores est moins élevée, et d'autant moins que le numéro atomique des atomes constituant le luminophore est grand. Pour compenser la perte de rendement lumineux qui en résulte, les luminophores situés en un point donné sont irradiés pendant une trentaine de microsecondes (au lieu d'un centième de microseconde dans un tube cathodique). Ainsi, en choisissant des luminophores dont le déclin de luminescence après excitation est relativement court (quelques dixièmes de microseconde), ils pourront subir plusieurs cycles d'excitation et de désexcitation avec émission de photon, pendant le temps d'irradiation, et donc émettre plusieurs photons à chaque irradiation.

Par exemple, le luminophore vert  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  a un temps de déclin de 0,49 microseconde. Son rendement lumineux dans les conditions de fonctionnement est donc bien meilleur que le luminophore vert utilisé dans les tubes cathodiques ( $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ ) dont le temps de déclin est de 20 microsecondes. Les luminophores utilisés pour le bleu et le rouge sont indiqués dans le tableau 2.

UTILISATION	LUMINOPHORES	COULEUR
Tubes cathodiques	$\text{ZnS}:\text{Ag},\text{Cl}$	bleu
	$\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$	vert
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	rouge
Projection TV	$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$	vert
	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	rouge
Écrans plats à effet de champ (micropointes)	$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$	bleu
	$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$	bleu
	$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$	vert
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	rouge
	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	rouge
Écrans à plasma	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	bleu
	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$	vert
	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	rouge
Écrans électroluminescents à haut champ	$\text{SrS}:\text{Ce}$	vert
	$\text{SrS}:(\text{Cu},\text{Ag})$	bleu

**Tableau 2** Exemples de luminophores utilisés dans des applications de visualisation.

Cependant, le procédé de fabrication des micropointes met en jeu une évaporation sous vide délicate et rend difficile aujourd'hui encore l'industrialisation du procédé.

## La cathodoluminescence au service du patrimoine culturel

Dans le cadre de la préservation du patrimoine culturel, la restauration d'objets, de revêtements muraux, etc. requiert au préalable une caractérisation et une identification des matériaux employés. La cathodoluminescence est l'une des techniques utilisées dans ce but.

Lorsque des électrons issus d'un canon à électrons frappent non plus des luminophores destinés à l'imagerie mais des cristaux d'un minéral, l'intensité de la lumière émise et sa répartition spectrale fournissent des informations sur la nature et la composition de ce minéral. La cathodoluminescence, sur une coupe d'un échantillon, vise à caractériser la texture et à identifier les phases cristallines.

Dans certains cas, la provenance géologique peut être déterminée si l'échantillon contient des cristaux jouant le rôle de marqueurs spécifiques. Il s'agit d'une technique peu coûteuse et relativement rapide. L'encadré C (page 185) en donne une illustration en archéologie.

## Électroluminescence

L'*électroluminescence* est l'émission de lumière qui résulte de l'application d'un champ électrique à un gaz ou à un solide. Dans le cas des gaz, l'application principale est ancienne : c'est la lampe à décharge. Quant aux solides, les écrans électroluminescents et les diodes électroluminescentes sont l'objet de recherches et de développements importants.

### Les lampes à décharge

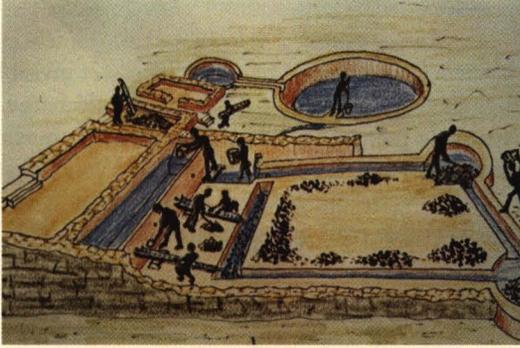
Une lampe à décharge est constituée d'un tube (ou ampoule) de verre rempli d'un gaz (sous faible pression par rapport à la pression atmosphérique). Le tube est muni de deux électrodes entre lesquelles une tension électrique est appliquée. Au-delà d'une certaine tension, une décharge électrique se produit : sous l'influence du champ électrique créé par la différence de potentiel, il apparaît un canal conducteur avec mouvement des électrons. Les atomes présents dans la lampe sont ionisés par choc avec ces électrons, et les ions ainsi produits se déplacent en sens inverse des électrons. Lors d'une décharge électrique, il se forme donc un plasma froid, c'est-à-dire un milieu où cohabitent, grâce à un apport d'énergie, des électrons et des ions à l'état libre (notons que le Soleil est une énorme boule de plasma chaud, c'est-à-dire possédant une énergie considérable). Sous l'effet des chocs, les atomes sont portés dans un état excité et le retour à l'état fondamental s'accompagne d'émission de photons.

Les lampes à décharge les plus couramment utilisées sont les *lampes à vapeur de sodium et à vapeur de mercure*.

Les *lampes à vapeur de sodium basse pression* contiennent du sodium à l'état de gouttelettes dans une atmosphère de néon. Ce gaz rare permet l'amorçage de la lampe et la vaporisation du sodium. La lumière émise est quasiment monochro-

### Encadré C : Étude d'un mortier antique par cathodoluminescence

Les Grecs disposaient d'ateliers de métallurgie du plomb argentifère. La figure C1 illustre la façon dont le minerai subissait une phase de préparation. Les ateliers comportaient en particulier des bassins de stockage d'eau dont il reste des vestiges (fig. C1). Or, il est nécessaire de caracté-



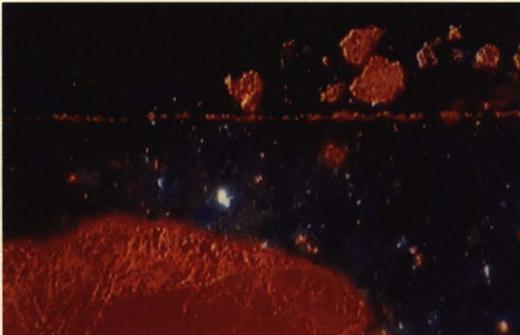
ser la texture et d'établir la composition du mortier d'étañchéité si l'on souhaite effectuer une restauration pertinente de ces bassins et «re-crée» un mortier aussi performant que celui de l'Antiquité.



**Fig. C1** Atelier destiné à la préparation du minerai de plomb argentifère selon C. Conophagos (1980) (à gauche). La photographie de droite montre le bassin de stockage d'eau du Laurion au sud d'Athènes (IV<sup>e</sup> siècle av. J.-C.) (clichés Pr. M. Schwoerer, Univ. Bordeaux III – CNRS).

L'image en cathodoluminescence d'une section du revêtement (fig. C2) permet de décrire les particularités de la texture et de révéler en particulier l'existence d'une couche «préparatoire» invisible en lumière naturelle. L'identification des atomes constitutifs des différentes phases cristallines est assurée par analyse ponctuelle

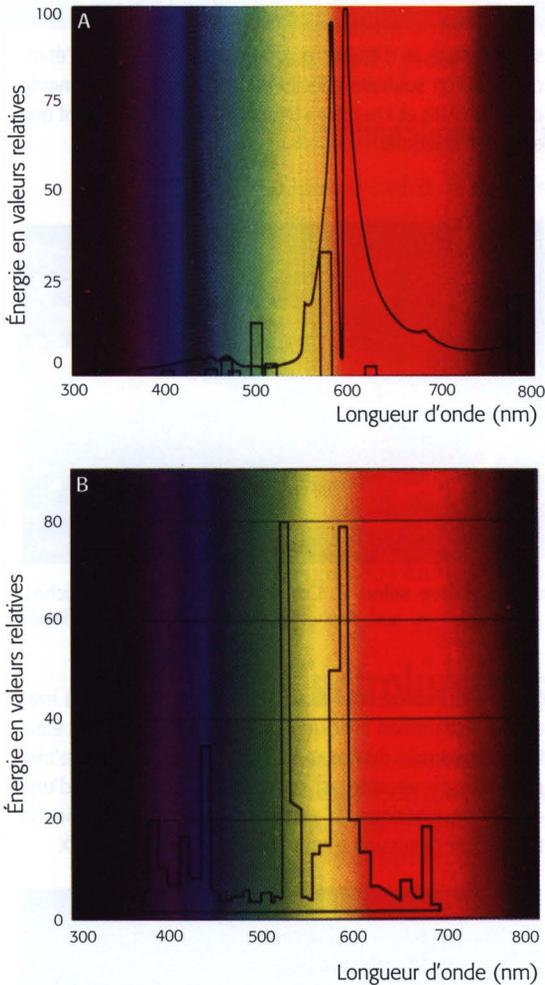
grâce à la fluorescence X. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un faisceau de rayons X. Des électrons situés près du noyau sont ainsi arrachés. Lorsqu'une place laissée vacante est comblée par un électron d'une couche périphérique, la perte d'énergie de ce dernier se traduit par l'émission d'un photon dans le domaine X.



**Fig. C2** Image en cathodoluminescence (1,5 cm × 1 cm) d'une section du mortier (à gauche). La ligne orange représente la couche «préparatoire» qui est invisible sur le cliché de droite obtenu en lumière naturelle. (Clichés Pr. M. Schwoerer, Univ. Bordeaux III – CNRS).

matique (doublet à 589,0 et 589,6 nm) dans le rouge-orangé: il en résulte un très mauvais rendu des couleurs. Ces lampes ne sont donc utilisées que lorsque cet inconvénient est mineur, par exemple pour l'éclairage des autoroutes.

Dans les *lampes à vapeur de sodium haute pression*, le sodium est porté à plus de 1000 °C et émet donc d'autres raies que le doublet (fig. 7A). La lumière émise est plus blanche et convient pour l'éclairage extérieur: rues, grands parkings, installations sportives, etc.



**Fig. 7** Répartition spectrale d'une lampe à vapeur de sodium haute pression (A) et d'une lampe à halogénures métalliques haute pression (B).

une excitation de ces atomes, suivie d'une émission de photons (rayonnement plasma) dans l'UV (longueurs d'onde 147 à 190 nm). Ces photons excitent des luminophores rouges, verts et bleus déposés sur les cellules (fig. 8). Les luminophores émettent ainsi de la lumière par photoluminescence. Le principe est donc analogue à celui des lampes fluorescentes décrit au chapitre 6 : l'électroluminescence d'un gaz est suivie de la photoluminescence de luminophores. Outre la possibilité de réaliser des écrans de grande taille (jusqu'à 1,5 m), les écrans à plasmas offrent l'avantage d'un grand angle de vision et d'une forte luminance. En revanche, leur consommation électrique est élevée (environ 400 watts pour un écran de 1 m de diagonale) et leur fabrication est coûteuse du fait de la complexité du dispositif.

## Électroluminescence à haut champ

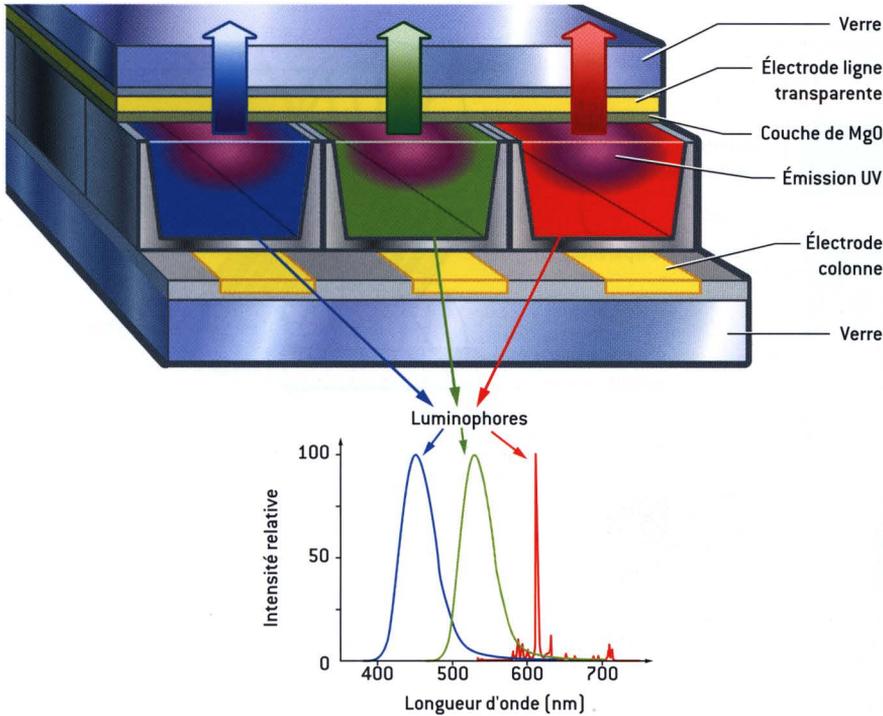
Certains sulfures – comme le sulfure de zinc dopé au manganèse ou au cuivre, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique alternatif, émettent de la lumière.

Une lumière également très blanche est obtenue avec des lampes à décharge contenant de la *vapeur de mercure* et des *halogénures métalliques* (iodure de sodium ou de thallium par exemple). La puissance pouvant atteindre 2000 W et le rendu des couleurs étant satisfaisant, ce type de lampe est idéal pour l'éclairage des terrains de sport lors des retransmissions télévisées.

Les *lampes à lumière noire* (ainsi dénommées car elles émettent un rayonnement ultraviolet invisible pour l'œil humain) sont des lampes à décharge à vapeur de mercure haute pression dans lesquelles l'ampoule (ou le tube) est en verre de Wood, c'est-à-dire un verre qui absorbe les longueurs d'onde dans le visible mais qui est transparent dans l'UV.

## Écrans à plasma

Inventés en 1966 par deux chercheurs américains, D. Bitzer et G. Slottow, les écrans à plasma doivent leur nom à la technologie qui exploite le phénomène de décharge électrique conduisant à la formation d'un plasma de faible énergie, comme dans les lampes à décharge décrites ci-dessus. Les premiers écrans à plasma monochromes ont été commercialisés en 1980, et c'est en 1993 que les premiers écrans couleur sont apparus sur le marché. La taille des écrans à plasma peut dépasser 1 m ; c'est pourquoi ce type d'écran est plus particulièrement destiné à la télévision grand public. Le principe de fonctionnement est le suivant. Des cellules correspondant aux pixels contiennent un mélange gazeux d'argon (90%) et de xénon (10%). Une décharge électrique produite à l'aide d'électrodes (double réseau d'électrodes en ligne et en colonne) provoque



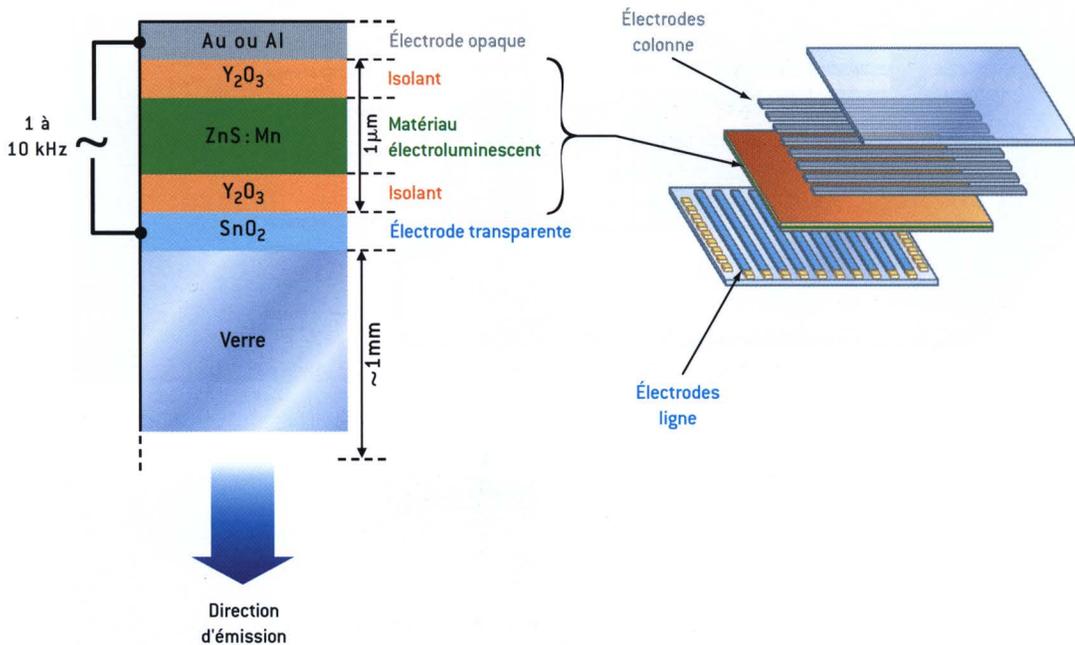
**Fig. 8** Principe d'un écran à plasma. Vue en coupe d'un pixel constitué de trois cellules contenant un mélange d'argon et de xénon. La décharge électrique produit un rayonnement UV qui excite les luminophores bleu, vert et rouge. Les spectres de ces derniers sont normés au maximum d'intensité (voir formules dans le tableau 2)

Dans les applications, des grains de sulfures sont enrobés d'une couche d'un isolant approprié, et disposés dans un condensateur dont l'une des plaques est transparente. L'intensité de l'émission croît avec la tension appliquée et sa fréquence.

Ce phénomène, découvert par G. Destriau, peut s'expliquer de la manière suivante. Les grains de sulfure possèdent des électrons piégés. Or, il existe dans ces grains des régions où le champ électrique local est très intense (environ 1 million de volts par cm) et produit donc une déformation des bandes au point de libérer les électrons qui étaient piégés et de les accélérer. L'impact de ces électrons, dits «chauds», sur les ions luminescents provoque leur excitation : en retournant à leur état fondamental, les ions émettent un photon.

L'idée est alors venue de concevoir des écrans électroluminescents constitués d'un film mince d'un matériau électroluminescent inséré entre deux couches isolantes d'oxyde (oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  par exemple). L'ensemble est placé entre deux réseaux d'électrodes en lignes et en colonnes (l'intersection de chaque ligne et de chaque colonne constitue un pixel). L'un de ces réseaux doit être transparent afin de laisser passer la lumière émise ; il est donc constitué d'un dépôt métallique transparent sur du verre (fig. 9).

La matrice hôte doit être transparente dans le visible et capable de transporter des électrons de haute énergie, ce qui limite le choix. Les sulfures de zinc et de strontium sont les plus couramment utilisés.



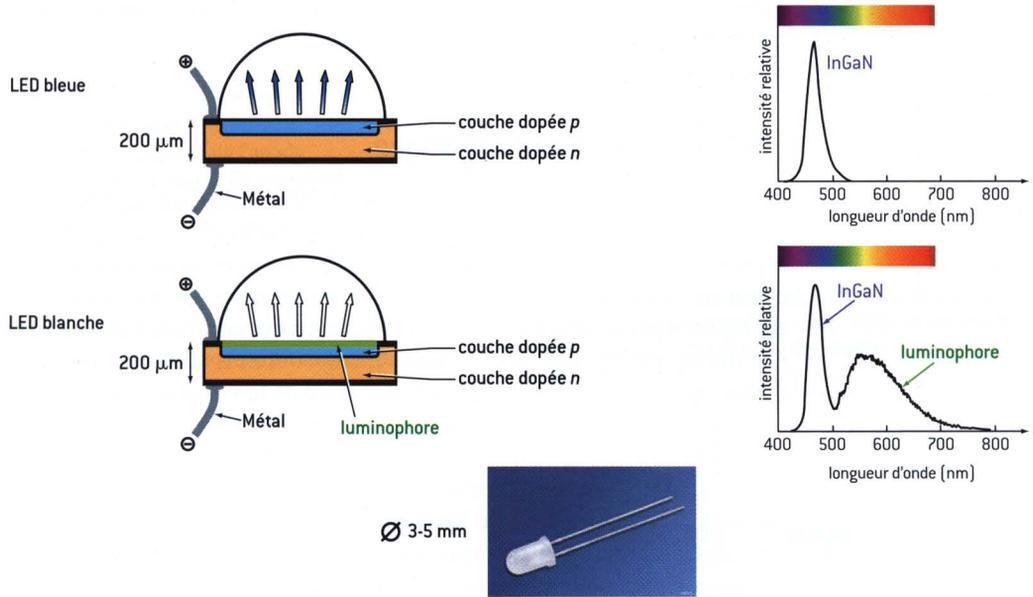
**Fig. 9** Structure d'un écran électroluminescent à haut champ.

Quant aux ions luminescents, ils doivent pouvoir supporter des champs électriques intenses et être facilement excitables par impact d'électrons. Les plus utilisés sont  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  et  $Cu^+$ . Les spectres d'émission de ces ions sont larges: il est par conséquent difficile d'obtenir les couleurs primaires (rouge, vert et bleu) restituant par combinaison toutes les couleurs du spectre visible. C'est pourquoi il s'avère préférable de produire de la lumière blanche en superposant un matériau émettant dans le jaune et un matériau émettant dans le bleu; le filtrage (à l'aide de filtres rouge, vert et bleu) assure alors un écran pleine couleur.

Ces écrans possèdent divers avantages: ils sont plats et robustes; ils fonctionnent dans une large gamme de température ( $-40$  à  $+85$  °C); l'angle de vision est grand ( $160^\circ$ ) et la résolution est excellente (1 micromètre). Cependant, la tension requise est supérieure à 100 V, ce qui est un frein à une utilisation dans des systèmes portables. En outre, les circuits de commande sont spécifiques et coûteux, et la luminance est modérée. Le marché est donc limité aux secteurs professionnels (secteurs médical et militaire, aviation, etc.).

## Diodes électroluminescentes inorganiques

L'acronyme LED (pour *Light Emitting Diode*) fait désormais partie du langage courant pour désigner les diodes émettrices de lumière, ou diodes électroluminescentes. Ces diodes ont remplacé les lampes miniatures à incandescence pour les affichages lumineux. Elles sont de plus en plus utilisées pour l'éclairage et nombre de lampes de poche en sont désormais munies. Le grand avantage est la durée de fonctionnement: souvent supérieure à 50 000 heures au lieu de 1 000 heures pour une lampe standard.

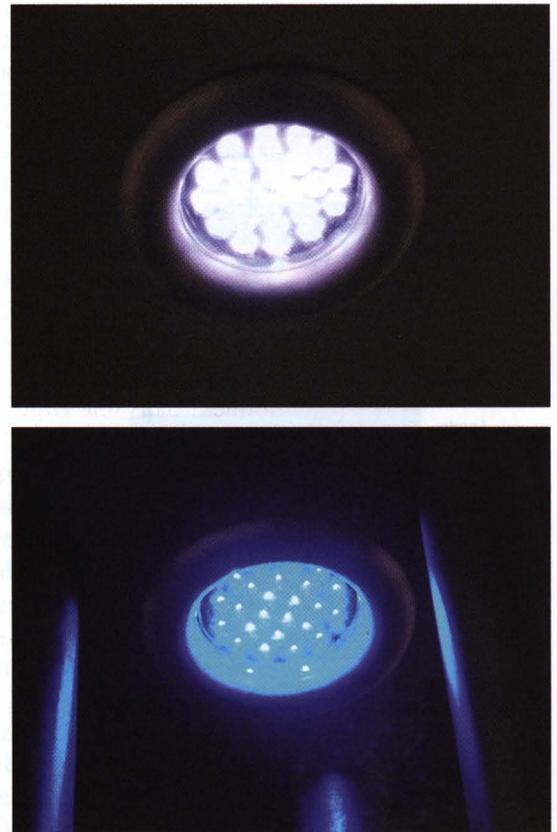


**Fig. 10** Constitution d'une LED bleue et d'une LED blanche. En bas : LED commerciale (Osram).

Le principe de ces diodes a déjà été évoqué au chapitre 3. Lorsqu'on applique une tension à une jonction  $p$ - $n$  (juxtaposition d'un semi-conducteur dopé  $n$  et d'un semi-conducteur dopé  $p$ ), des électrons sont injectés dans le semi-conducteur dopé  $p$  et des trous dans celui dopé  $n$ . On provoque ainsi un grand nombre de recombinaisons électron-trou, accompagnées d'émission de photons.

Les diodes électroluminescentes à base de nitrure de gallium (GaN) émettent dans le bleu. En dopant ce semi-conducteur avec de l'indium (InGaN), l'émission s'étend vers la région verte du spectre. Pour obtenir de la lumière blanche, il suffit d'utiliser cette lumière pour exciter un dépôt de luminophore (YAG: Ce)<sup>6</sup> qui émet dans un large domaine de longueur d'onde centré vers 550 nm (jaune-vert). Ainsi la superposition des lumières émises par InGaN et le luminophore donne-t-elle une impression de lumière blanche (fig. 10).

Le diamètre des LED commerciales est de 3 ou 5 mm. Le semi-conducteur est encapsulé dans un boîtier en résine transparente dont la surface est bombée; ce boîtier sert de protection tout en réduisant l'ouverture du faisceau. Les LED blanches à base de GaN fonctionnent avec une tension d'alimentation de 3,6 V et un courant de 20 mA. L'efficacité lumineuse est



**Fig. 11** Faisceaux de LED blanches et bleues utilisées dans certaines rames du métro parisien.

environ la moitié de celle d'une lampe à incandescence, mais les performances ne cessent de progresser. Des faisceaux de LED sont déjà utilisés pour l'éclairage d'appoint (fig. 11).

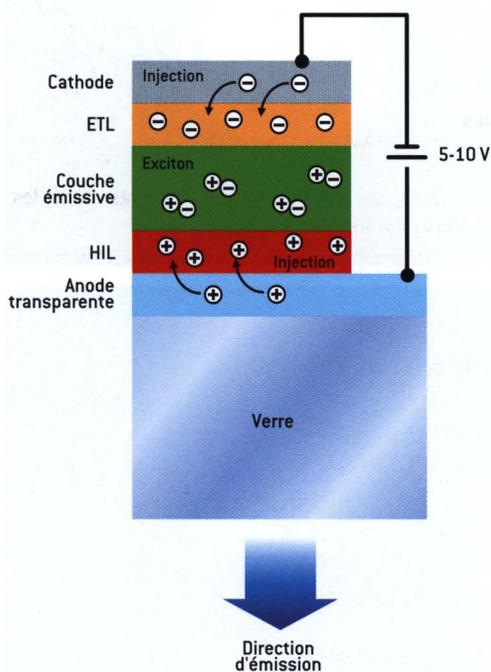
## Électroluminescence organique

Le premier article décrivant l'électroluminescence d'un composé organique date de 1965. Les auteurs allemands, W. Helfrich et W.G. Schneider, y rapportent l'observation de la lumière bleue émise en faisant passer un courant électrique à travers l'anthracène soumis à une haute tension. Cette expérience est répétée par de nombreux laboratoires avec des composés aromatiques et des électrodes variés. Les faibles rendements obtenus alors ne permettent pas d'envisager une application dans le domaine de la visualisation. Néanmoins, au cours de cette période exploratoire, les mécanismes mis en jeu lors de l'électroluminescence organique sont compris: double injection de porteurs (électrons et trous) par les électrodes, migration de ces porteurs, recombinaison électron-trou et émission de lumière. Vingt-deux ans plus tard, C. W. Tang et ses collaborateurs montrent qu'en séparant les fonctions d'injection de trous et d'émission de lumière par superposition de deux couches minces de nature chimique différente, il est possible d'obtenir des rendements lumineux compatibles avec une application. Depuis lors, l'électroluminescence organique fait l'objet de recherches extrêmement dynamiques avec des moyens considérables. L'enjeu est en effet de taille: créer des écrans en couleur extra-plats, souples et fonctionnant sous basse tension.

Voyons comment fonctionne une diode électroluminescente organique (en

anglais: OLED, *organic light-emitting diode*). Un film mince (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) constitué d'une superposition de matériaux organiques semi-conducteurs (molécules de faible masse ou polymères) est inséré entre deux électrodes: une cathode métallique et une anode transparente laissant passer la lumière dans la direction d'observation. Lorsqu'une tension (5 à 10 volts) est appliquée entre les électrodes, des électrons sont injectés dans le film par la cathode, et des trous par l'anode. Les porteurs de charge ainsi créés se déplacent, et ceux de charge opposée s'associent en une paire neutre excitée, appelée *exciton*. La proportion des excitons qui se dés excitent en émettant un photon est d'environ 25%.

La fabrication de ces diodes diffère selon que le matériau organique semi-conducteur est constitué de molécules de faible masse ou de polymères. Dans le cas des molécules de petite taille, les dépôts des diverses couches sont effectués par évaporation sous vide. On dépose ainsi successivement sur l'anode une couche qui injecte des trous (appelée HIL, acronyme anglais de *hole injection layer*), une ou plusieurs couches

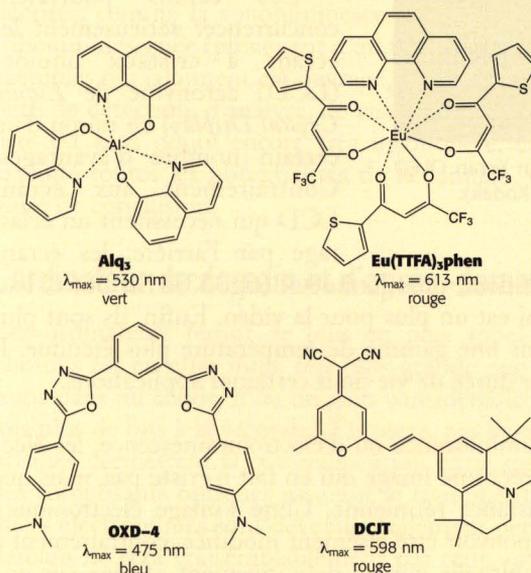


**Fig. 12** Structure d'une diode électroluminescente organique (OLED).

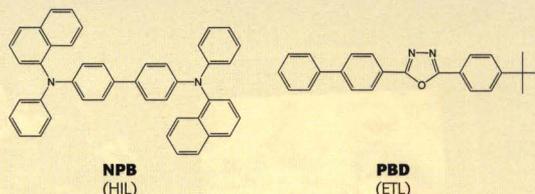
## Encadré D : Constitution des diodes électroluminescentes organiques

Le choix des électrodes est dicté par la facilité d'injection des électrons et des trous dans le matériau organique constitué de petites molécules organiques ou de polymères. Une autre contrainte est la transparence de l'anode.

Les cathodes à base d'alliage de magnésium et d'argent conviennent bien pour les petites molécules, alors que le calcium est plus adapté aux polymères. Pour limiter les effets néfastes de l'oxygène et de l'humidité, il est intéressant d'utiliser une cathode formée d'une fine couche (quelques dizaines de nanomètre) d'un diélectrique (fluorure de lithium ou fluorure de césium) sur laquelle on dépose de l'aluminium.



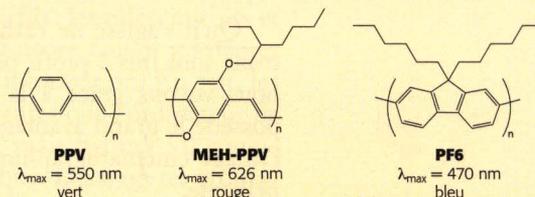
**Fig. D1** Exemples de complexes organométalliques et de molécules fluorescentes à l'œuvre dans les diodes électroluminescentes organiques.



**Fig. D2** Exemples de molécules mises à profit dans les couches qui transportent les trous (HIL) et les électrons (ETL), pour la conception de diodes électroluminescentes organiques.

Quant à l'anode transparente, elle est en général constituée d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). La couche injectrice de trous (HIL) est un film conducteur de quelques nanomètres d'épaisseur qui permet en outre d'empêcher la diffusion de l'oxygène et de l'indium vers les autres couches organiques. Les molécules de faible masse émettrices sont soit des complexes organométalliques, soit des molécules neutres fluorescentes (fig. D1). La figure D2 donne des exemples de molécules HIL et ETL.

Les polymères organiques semi-conducteurs utilisés sont des polymères conjugués (fig. D3). C'est en 1989 que le premier polymère de ce type, le poly(*p*-phénylène-vinylène) (PPV), a été découvert.



**Fig. D3** Exemples de polymères employés dans les diodes électroluminescentes organiques.

qui transportent les trous (appelée HTL, acronyme anglais de *hole transporting layer*), une couche de molécules électroluminescentes, une couche qui transporte les électrons (appelée ETL, acronyme anglais de *electron transport layer*), et enfin la cathode (fig. 12). Les divers matériaux employés dans les OLED sont décrits dans l'encadré C ci-dessus.

Dans le cas où le matériau semi-conducteur est un polymère, le dépôt est effectué par centrifugation (*spin-coating* en anglais). La couche ETL n'est pas nécessaire, car le polymère assure lui-même le transport des électrons. Les deux types d'OLED ont des performances comparables.

En comparaison avec les LED inorganiques, les OLED présentent des tensions de seuil plus basses (environ 3 volts) et des luminances beaucoup plus élevées. Les rendements lumineux peuvent atteindre plus de 20 lumens par watt dans le vert. Les durées de vie dépassent 10000 heures pour une



**Fig. 13** Comparaison de la luminosité et du contraste entre un écran OLED (à droite) et un écran LCD (cristaux liquides) (à gauche) (cliché Kodak).

luminance nominale supérieure à  $100 \text{ cd/m}^2$ .

Des solutions ont été apportées aux problèmes d'adressage et de rendu des couleurs, si bien que plusieurs entreprises fabriquent des écrans « pleine couleur » à matrice passive ou active<sup>7</sup> pour les autoradios, les téléphones portables, la photo numérique et les PDA (*Personal Digital Assistant*).

Ces écrans pourraient concurrencer sérieusement les écrans à cristaux liquides (LCD: acronyme de *Liquid Crystal Display*) en raison d'un certain nombre d'avantages. Contrairement aux écrans LCD qui nécessitent un éclairage par l'arrière, les écrans

OLED sont émissifs et sont donc plus lumineux (fig. 13). En outre, leur réponse est plus rapide, ce qui est un plus pour la vidéo. Enfin, ils sont plus légers, et ils fonctionnent dans une gamme de température plus étendue. Il reste toutefois à améliorer leur durée de vie pour certaines applications.

Qu'il s'agisse de cathodoluminescence ou d'électroluminescence, les électrons sont mis à profit pour créer une image qui en fait n'existe pas, mais que nous voyons grâce à la persistance rétinienne. Cette « image électronique » possède le grand avantage de pouvoir être aisément modifiée, contrairement à l'image cinématographique habituelle qui est définitivement « fixée » sur une pellicule.

Le prochain défi est l'image en relief. Il est bien connu que l'impression de relief est due au fait que l'œil droit ne voit pas strictement la même chose que l'œil gauche. Ainsi peut-on donner l'illusion du relief en faisant voir par chaque œil une image différente. Une des solutions est de regarder à travers des lunettes spéciales (comportant un verre rouge et un verre cyan) une image qui est en fait un mélange de deux images, l'une destinée à l'œil droit et l'autre à l'œil gauche. Le spectateur a l'illusion du relief, car grâce aux filtres rouge et cyan, chaque œil ne voit que l'image qui lui est destinée. Actuellement, les grands constructeurs mondiaux de téléviseurs s'efforcent de mettre au point des dispositifs qui, grâce à des « barrières de parallaxe », fourniront à l'œil droit et à l'œil gauche des images différentes: la combinaison de ces informations par le cerveau nous donnera l'impression de relief.

«*Mehr Licht!*» *D'avantage de lumière!* Telles furent les dernières paroles de Goethe avant de mourir. Après ce voyage dans le monde merveilleux des phénomènes lumineux, comment ne pas partager ce souhait? Cet ouvrage ne pouvait pas prétendre à une description exhaustive des effets lumineux et de leurs applications: bien d'autres formes de luminescence auraient mérité d'être décrites, comme la sonoluminescence (résultant d'une onde ultrasonore), la triboluminescence (provenant d'un frottement), etc. Ainsi que l'ont montré les exemples qui jalonnent cet ouvrage, la lumière apparaît comme un fantastique outil de détection, d'analyse, de visualisation, de transmission, etc. Mais cette liste est sans doute encore très incomplète, car nous sommes loin d'avoir exploité toutes les potentialités de la lumière. Citons quelques exemples en guise de conclusion.

## L'ordinateur de demain et d'après-demain

Les ordinateurs feront de plus en plus appel à la lumière. La vitesse des photons est en effet mille fois plus grande que la vitesse maximale des électrons dans un solide, d'où un gain considérable de débit d'information: mille fois plus de bits à la seconde! En outre, pas besoin de fils: lentilles, miroirs et prismes permettent la communication entre puces. Encore faut-il y intégrer des composants optiques assurant le traitement de l'information. En fait, les puces électroniques sont devenues tellement performantes que l'ordinateur de demain ne sera vraisemblablement pas tout optique, mais hybride: il conjuguera les avantages de l'électronique et ceux de l'optique. Dans un tel ordinateur *opto-électronique*, le traitement de données est effectué comme dans nos PC, mais c'est le transport qui diffère. L'ordinateur hybride a besoin de trois éléments: émetteurs de lumière, détecteurs et modulateurs (assurant l'aiguillage des signaux optiques). De tels éléments existent déjà. Certains matériaux ont la propriété d'être transparents ou opaques selon la tension électrique à laquelle ils sont soumis. Il s'agit en particulier des *puits quantiques multiples*, constitués de plusieurs épaisseurs d'un matériau semi-conducteur. Lorsque le matériau est transparent, la lumière le traverse puis est réfléchi par un miroir et continue son chemin (état «allumé» ou «1»); lorsque le matériau absorbe la lumière, elle n'est pas réfléchi (état «éteint» ou «0»). En outre, des cellules photoélectriques microscopiques convertissent un signal lumineux en un signal électrique, et inversement. Les recherches en cours visent à miniaturiser tous ces éléments et à les intégrer dans les circuits électroniques.

Au-delà d'un certain stade de miniaturisation, les effets quantiques l'emportent sur les effets électromagnétiques habituels dans les circuits électroniques. Cette complication peut-elle être tournée en avantage pour faire fonctionner un ordinateur dans le domaine quantique? Cette idée qui a germé dans les années 1980 a fait lentement son chemin et a conduit à la *téléportation* d'information. De quoi s'agit-il? Dans un article publié en 1935,

Einstein, Podolsky et Rosen avaient attiré l'attention sur les propriétés étonnantes de deux particules qui ont interagi : elles constituent une entité indissociable de telle sorte que si l'état de l'une change, à l'occasion d'une mesure par exemple, l'état de l'autre est instantanément affecté *quelle que soit la distance qui les sépare*. On dit que de telles particules sont « intriquées ». C'est en particulier le cas pour les photons. Il est donc permis de penser qu'après-demain, l'ordinateur sera vraisemblablement quantique.

Une retombée de ces travaux est la sécurisation dans le transfert de données, à une époque où le piratage est devenu un « sport » international. Les transactions financières et les achats en ligne sont particulièrement visés. Les propriétés des photons pourraient être mises à profit pour garantir un cryptage sûr, car le simple fait d'observer un message convoyé par des photons le dénature. Des expériences ont déjà été réalisées avec succès.

## L'énergie lumineuse

La transformation de l'énergie solaire est très ancienne. Elle remonte à 1878 quand Augustin Mouchot présenta à l'Exposition universelle de Paris une machine à vapeur alimentée par le rayonnement du Soleil et entraînant une rotative d'imprimerie. Pour des raisons de prix de revient, cette voie n'a été que marginalement exploitée mais, compte tenu de l'inexorable épuisement des réserves de pétrole, elle figure parmi les énergies renouvelables auxquelles on portera de plus en plus d'attention.

Dans les années 1970, le four solaire d'Odeillo (Pyrénées-Orientales) avait été transformé pour produire de l'énergie électrique, mais la baisse du cours du pétrole a freiné cet élan. À Almeira (Espagne), un prototype de tour solaire a été élaboré en 2004 dans le cadre du projet européen SOLAIR : 300 miroirs concentrent les rayons solaires sur des petits récepteurs en céramique noire, qui chauffent l'air ambiant à 800 °C. Le fluide caloporteur est donc l'air qui sert à produire de la vapeur d'eau, laquelle entraîne une turbine reliée à un générateur électrique. Le prix du kilowatt solaire est encore quatre à cinq fois plus élevé que celui du kilowatt des centrales à combustibles fossiles ou nucléaires, mais il devrait être divisé par deux d'ici 2015 grâce à une augmentation d'échelle des installations.

L'autre façon d'exploiter l'énergie solaire est de la convertir directement en électricité grâce à l'effet photovoltaïque découvert en 1839 par Antoine-César Becquerel (père d'Edmond et grand-père d'Henri, découvreur de la radioactivité naturelle). Aujourd'hui, les cellules solaires au silicium ou à l'arséniure de gallium ont un rendement de l'ordre de 20%. Longtemps limitées aux applications professionnelles, elles équipent désormais de plus en plus les toitures ou les façades des maisons individuelles. La filière photovoltaïque monte en puissance et la mise au point de nouveaux matériaux photovoltaïques contribuera à son développement.

## La propulsion par la lumière

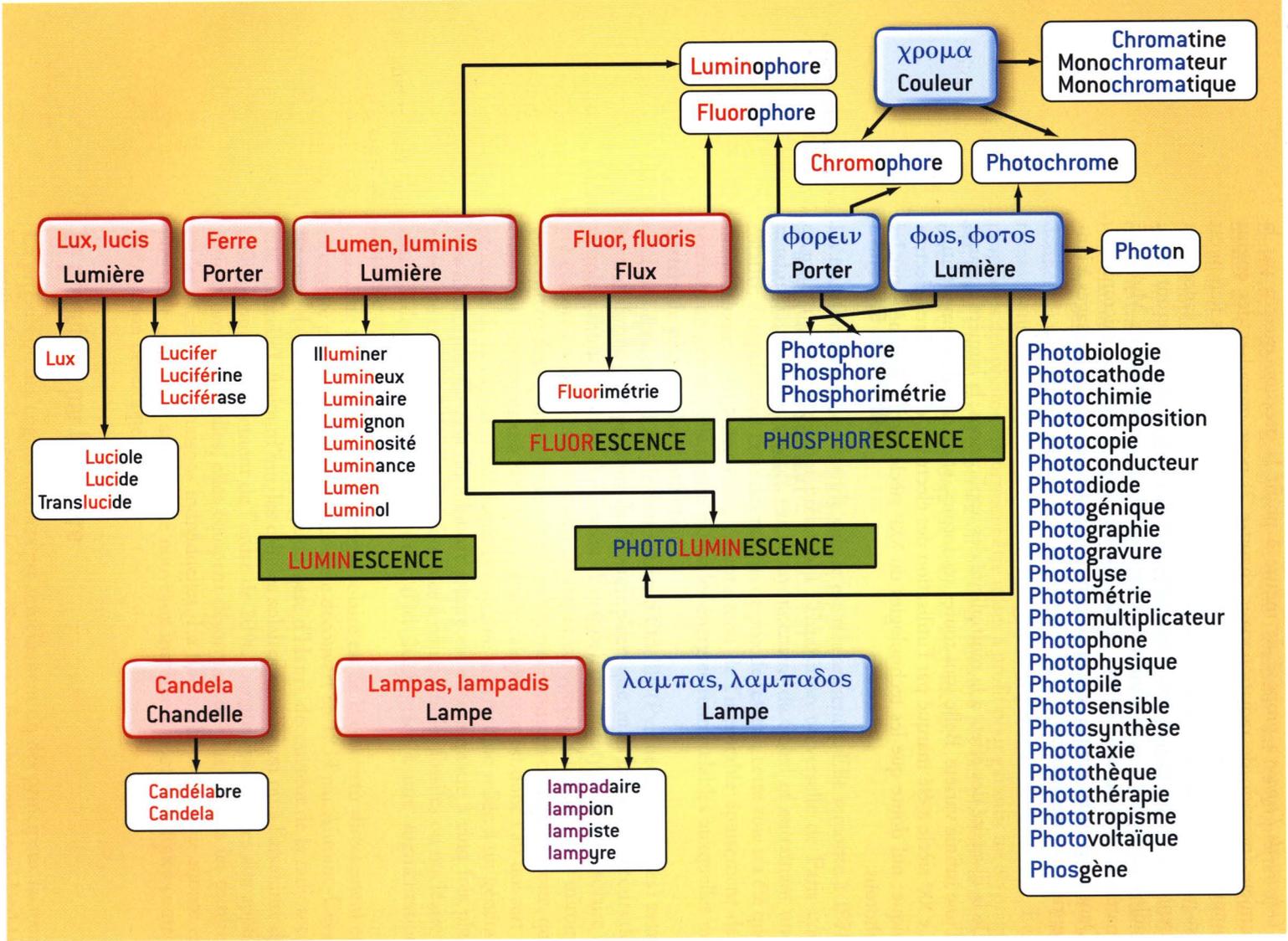
La propulsion des engins spatiaux est actuellement un des principaux facteurs limitants dans la conquête spatiale. Les distances à franchir sont considérables et les systèmes de propulsion actuels ne permettent pas d'aller très loin. Dans les années 1960, Arthur C. Clarke, rendu célèbre par son roman *2001*,

*l'Odysée de l'espace* a proposé de mettre à profit la pression exercée par la lumière (pression de radiation; voir chapitre 2) pour propulser des engins munis de grandes voiles – des voiliers solaires en quelque sorte. La fiction est en passe de devenir réalité. Bien que les premières tentatives de lancement aient échoué, des projets seront sûrement menés à bien : les voiles seront d'une taille comparable à celle d'un terrain de football, et constituées de Mylar, un matériau résistant sous de très faibles épaisseurs (de l'ordre du micromètre). Dans un premier temps, ce sera un bon moyen d'expédier des messages à l'intention d'autres habitants de l'Univers...

De la diversité des effets à la multiplicité des applications, la lumière apparaît d'une infinie variété. Belle sous toutes ses formes, et extraordinairement utile. Le XX<sup>e</sup> siècle a été marqué par l'utilisation des électrons, c'est-à-dire l'électronique; nul doute que les technologies du XXI<sup>e</sup> siècle seront dominées par les photons.

*Deux soleils en nos mains reflètent nos regards et effusent l'or de leur lumière.*

*Étymologie des mots relatifs à la lumière, la luminescence et la couleur. L'origine latine est indiquée en rouge et l'origine grecque en bleu.*



**absorbance**: expérimentalement, l'efficacité avec laquelle la lumière est absorbée à la longueur d'onde  $\lambda$  par un milieu absorbant est caractérisée par l'absorbance  $A(\lambda)$  ou la transmittance  $T(\lambda)$ , définies par

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0}$$

où  $I_\lambda^0$  et  $I_\lambda$  sont respectivement les intensités lumineuses des faisceaux incident et transmis. Dans de nombreux cas, l'absorbance d'un échantillon suit la loi de *Beer-Lambert*:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon(\lambda) l c$$

où  $\varepsilon(\lambda)$  est le *coefficient d'absorption molaire* (couramment exprimé en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  est la concentration (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de substance absorbante et  $l$  est l'épaisseur du milieu absorbant (en cm).

**bioluminescence**: émission de lumière lors d'une réaction biochimique.

**candela**: unité d'intensité lumineuse (voir intensité lumineuse).

**cathodoluminescence**: émission de lumière consécutive à une excitation de luminophores par des électrons issus d'une source métallique (cathode).

**chimiluminescence**: émission de lumière lors d'une réaction chimique.

**éclairage**: densité de flux lumineux tombant sur une surface

$$E = \frac{\Phi}{S}$$

L'unité d'éclairage est le *lux* qui vaut 1 lumen par  $\text{m}^2$ .

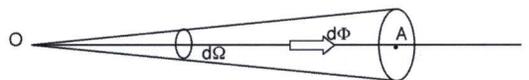
**électroluminescence**: émission de lumière se produisant lorsqu'un champ électrique est appliqué à un gaz ou un solide.

**flux lumineux**: la définition est liée à celle de l'intensité lumineuse (voir ci-après). Il est exprimé en *lumen* (symbole lm). Le lumen est le flux lumineux émis dans un angle solide de 1 stéradian par une source ponctuelle uniforme située au sommet de l'angle solide, et ayant une intensité lumineuse de 1 candela.

**intensité lumineuse**: c'est la seule grandeur photométrique faisant partie du système international d'unités (SI). Elle est toujours relative à une direction donnée et est exprimée en *candela* (symbole: cd), définie en 1979 de la façon suivante par l'Office des Poids et Mesures: *la candela est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement électromagnétique de fréquence  $540.10^{12}$  hertz ( $\lambda \approx 555 \text{ nm}$ ) et dont l'intensité énergétique dans cette direction est  $1/683$  watt par stéradian.* L'intensité lumineuse  $I$  et le flux lumineux  $\Phi$  sont liés par la relation suivante:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$$

où  $d\Omega$  désigne l'angle solide élémentaire sous lequel est observée la lumière issue d'une source ponctuelle. En toute rigueur, l'intensité lumineuse est la limite de  $d\Phi/d\Omega$  quand  $d\Omega$  tend vers 0.



En d'autres termes, l'intensité lumineuse représente la densité spatiale du flux lumineux dans une direction privilégiée de l'espace.

Si l'intensité lumineuse est indépendante de la direction, cas fréquemment rencontré, on obtient:

$$\Phi = \int_0^{4\pi} I d\Omega = 4\pi I$$

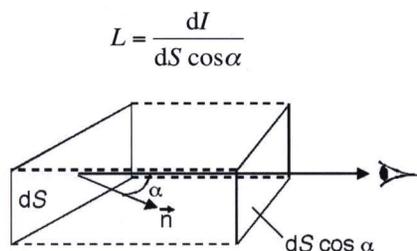
Le flux lumineux étant exprimé en lumen, la candela vaut 1 lumen par stéradian.

**luciférine**: molécule contenue dans les organes lumineux de certains animaux, et dont l'oxydation en présence d'une enzyme, la luciférase, s'accompagne d'une émission de lumière. Luciférine et luciférase sont des noms génériques: elles dépendent de l'espèce animale.

**luciole**: coléoptère lumineux (voir chapitre sur la bioluminescence).

**lumen**: unité de mesure de flux lumineux (voir flux lumineux).

**luminance**: quotient de l'intensité lumineuse d'une surface par l'aire apparente de cette surface, pour un observateur lointain. Plus précisément, la luminance  $L$  (dans une direction donnée) d'une surface émettrice  $dS$  est définie comme le quotient de l'intensité lumineuse  $dI$  (exprimée en candela) émise par la surface apparente de  $dS$  dans cette direction.  $\vec{n}$  désigne le vecteur unitaire normal à la surface  $dS$ , et  $\alpha$  est l'angle que fait ce vecteur avec la direction d'observation.



La luminance s'exprime en candela par  $m^2$ .

**luminosité**: en astronomie, c'est la quantité totale d'énergie rayonnée par unité de temps par un astre.

**luminol**: molécule dont l'oxydation s'accompagne d'une émission de lumière.

**lux**: unité de mesure d'éclairement (équivalent à l'éclairement d'une surface qui reçoit, d'une

manière uniformément répartie, un flux lumineux de 1 lumen par mètre carré).

**phosgène** ( $COCl_2$ ): c'est par l'action de la lumière sur un mélange de monoxyde de carbone et de chlore que John Davy fabriqua pour la première fois en 1812 le phosgène (dont l'étymologie signifie engendré par la lumière).

**photochrome**: substance qui change de couleur sous l'effet de la lumière de façon réversible.

**photoluminescence**: émission de lumière consécutive à une absorption de lumière dans l'UV ou le visible. Il s'agit principalement de fluorescence et de phosphorescence. Cette dernière se distingue par le fait que les espèces excitées passent dans un état intermédiaire avant de retourner à l'état fondamental.

**radioluminescence**: émission de lumière consécutive à l'irradiation par des rayons X ou des rayonnements radioactifs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

**rendement lumineux** ou **efficacité lumineuse**: les radiations lumineuses issues d'une source ne représentent qu'une fraction de l'énergie que celle-ci consomme. La quantité totale d'énergie cédée à l'extérieur (sous toutes les formes possibles: calorifique, électromagnétique, chimique) par seconde dans toutes les directions est le flux énergétique  $P$  exprimé en watt. Le rendement lumineux ou efficacité lumineuse est le rapport du flux lumineux sur le flux énergétique. Il s'exprime donc en lumen par watt.

**rendement quantique de fluorescence**: fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental avec émission de photons de fluorescence. C'est le rapport du nombre de photons émis (sur toute la durée du déclin de l'émission) sur le nombre de photons absorbés.

**thermoluminescence**: émission de lumière résultant d'une augmentation de température modérée (jusqu'à environ  $600^\circ C$ ).

## Histoire de la lumière

- BLAY M., *La lumière*, dans : *Qu'est-ce que l'Univers ?* Université de tous les savoirs, vol. 4 Odile Jacob, Paris, 2001, pp. 603-620.
- BOBIN J.-L., *Quelle est la vraie vitesse de la lumière ?* Les petites pommes du savoir, Le Pommier, 2004.
- BOVA B., *The story of light*, Sourcebooks Inc., Naperville, Illinois, 2001 (1<sup>re</sup> édition 1932).
- CHAPPERT A., *Histoire de l'optique ondulatoire*, Belin, 2007.
- FEYNMANN R., *Lumière et matière. Une étrange histoire*, Éditions du Seuil, Points Sciences, 1999.
- MAITTE B., *La lumière*, Éditions du Seuil, 1981.
- MASSAIN R., *Physique et physiciens*, Magnard, Paris, 1979.
- PAPANASTASSIOU Ch. E., *Les théories sur la nature de la lumière de Descartes à nos jours et l'évolution de la théorie physique*, Paris, Jouve, 1935.
- RONCHI V., *Histoire de la lumière*, Armand Colin, 1956.
- ROSMORDUC J., *Une histoire de la physique et de la chimie*, Éditions du Seuil, Points Sciences, 1985, Chap. 3, pp. 69-96.
- WEISS R., *A brief history of light and those that lit the way*, Series in popular science - vol. 1. World Scientific, 1996.

## Émission de lumière par la matière

- BIÉMONT É., *La lumière*, « Que sais-je ? », PUF, 1996.
- COHEN-TANNOUDI C., DUPONT-ROC J. et GRUNBERG G., *Photons et atomes*, InterÉditions, 1987.
- CURIE M., *Luminescence des corps solides*, PUF, Paris, 1934.
- GIACOBINO É., *Les lasers*, dans : *Qu'est-ce que l'Univers ?* Université de tous les savoirs, vol. 4, Odile Jacob, Paris, 2001, pp. 621-629.
- KASTLER A., *Cette étrange matière*, Stock, 1976, pp. 75-109.

## Lumière et couleurs

- BRÉMONT E., *L'intelligence de la couleur*, Albin Michel, 2002.
- CALLET P., *Couleur-lumière, couleur-matière*, Diderot, Art et Sciences, 1998.

- CNRS, *Pigments et colorants de l'antiquité au Moyen Âge, Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physicochimiques*, Colloque international du CNRS, CNRS Éditions, Paris, 2002.
- COLINART S. et MENU M., *La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'Égypte ancienne*, Edipuglia, Bari, 1998.
- DÉRIBÉRÉ M., *La couleur dans les activités humaines*, Paris, Dunod, 1955.
- DÉRIBÉRÉ M., *La couleur*, « Que sais-je ? », PUF, 2000.
- ELIAS M. et LAFAIT J. (sous la dir. de), *La couleur*, Belin, coll. « Échelles », 2006.
- GOUPY J. et MOHEN J.-P., Eds, *Art et Chimie : la couleur*, Actes du congrès, CNRS Éditions, 2000.
- ITTEN J., *L'art de la couleur* (édition abrégée), Dessain et Tolra/Larousse, 2004.
- MONTCHAUD R., *La couleur et ses accords*, Éditions Fleurus, 1994.
- NASSAU K., *The physics and chemistry of color. The fifteen causes of color*, Wiley Series in Pure and Applied Optics, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- PASTOUREAU M., *Les couleurs de notre temps*, Bonneton, 2003.
- SÈVE R., *Physique de la couleur*, Masson, 1996.
- SHEVELL S. K., *The science of color*, Optical society of America, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- ZUPPIROLI L. et BUSSAC M.-N., *Traité des couleurs*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.
- La couleur et ses pigments*, Revue TECHNE 4, 1996.
- Couleur et perception*, Revue TECHNE 9-10, 1999.
- La couleur*, dossier *Pour la Science*, avril 2000.
- La science des couleurs*, TDC n° 922, 15 oct. 2006.

## Lumière et nature

- BLAY M., *Les figures de l'arc-en-ciel*, Belin, coll. « Bibliothèque scientifique », 2005.
- BERTHIER S., *Les couleurs des papillons ou l'impérative beauté. Propriétés optiques des ailes de papillons*, Springer, Paris, 2000.
- BERTHIER S., *Iridescences. Les couleurs physiques des insectes*, Springer, Paris, 2003.
- BRAUN C. L. et SMIRNOV S. N., « Why water is blue », *J. Chem. Ed.*, 70, 612-4, 1993.
- LEGRAND J.-P., « Les aurores boréales et australes », *L'Astronomie*, janvier 1987, pp. 5-19.
- LYNCH D. K. et LIVINGSTON W., *Color and light in nature*, Cambridge University Press, 2001.
- MATHIS P., *Pourquoi les feuilles sont-elles vertes ? Les petites pommes du savoir*, Le Pommier, 2003.

MURPHY P. et DOHERTY P., *The color of nature*, Chronicle Books, San Francisco, 1996.

SUAGHER F. et PARISOT J.-P., *Jeux de lumière. Les phénomènes lumineux du ciel*, Cêtre, Besançon, 1995.

## Fluorescence et phosphorescence

MIYAWAKI A., SAWANO A. et KOGURE K., «Lighting up cells: labelling proteins with fluorophores», Supplement to volume 5 of *Nature Cell Biology*, pp. S1-S7, 2003.

VALEUR B., *Molecular fluorescence. Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

VALEUR B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck, Bruxelles, 2004.

ZIMMER M., «Green Fluorescent Protein (GFP): Applications, structure, and related photophysical behavior», *Chemical Reviews*, 102, 759-781, 2002.

*Biological Imaging*, section spéciale du vol. 300 de *Science*, pp. 75-102, 4 avril 2003.

## Chimiluminescence et bioluminescence

CAMPBELL A.K., *Chemiluminescence. Principles and Applications in Biology and Medicine*, VCH, Weinheim, 1988.

HARVEY E. N., *Living light*, Hafner Publishing Company, New York, 1965.

KRICKA L. J., *Analytical Applications of Bioluminescence and Chemiluminescence*, Academic Press, 1984.

SIMON H., *Living lanterns. Luminescence in animals*, The Viking Press, New York, 1971.

STANLEY, P. E., KRICKA, L. J. (Eds), *Bioluminescence & Chemiluminescence: Progress & Current Applications*, World Scientific Publishing Company, New York, 2002.

## Autres formes de luminescence

FOUASSIER C., «Les luminophores», *L'Actualité chimique*, mars 2002, pp. 98-101.

Le BARNY P., «L'électroluminescence», *L'Actualité chimique*, mars 2002, pp. 102-106.

Le BARNY P., BOUCHÉ-WIETZKE C.-M. et VÉRIOT G., «Matériaux organiques électroluminescents», *Techniques de l'Ingénieur*, traité Électronique, E 1 830, 2000.

MOLITON A., *Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants*, Springer, Paris, 2003.

VIANA B., «Matériaux scintillateurs pour rayons X et  $\gamma$ », *L'Actualité chimique*, mars 2002, pp. 107-110.

ZINK A., «La datation par thermoluminescence», *Pour la Science*, janvier-mars 2004, pp. 106-109.



## Chapitre 2

- 1 Partie de l'optique qui traite de la réflexion.
- 2 Il n'y a qu'en France que ces lois portent le nom de Descartes. Dans tous les autres pays, elles sont dénommées lois de Snell.
- 3 Partie de l'optique qui traite de la réfraction.
- 4 Newton n'est pas le premier à faire cette observation. Deux cents ans avant lui, le grand Léonard de Vinci avait effectué une expérience analogue.
- 5 Voici comment Newton définit un rayon dans son *Traité d'Optique*: « Par rayons de lumière, j'entends ses moindres parties, tant celles qui sont successives dans les mêmes lignes, que celles qui sont contemporaines en différentes lignes. »
- 6 *Histoire de la Lumière*, Armand Colin, 1956.
- 7 Fresnel est né à Chambrais, une commune du département de l'Eure qui devint au XVIII<sup>e</sup> siècle le fief de l'illustre famille piémontaise de Broglie, dont il prit alors le nom. Étrange coïncidence puisque Louis de Broglie émit l'hypothèse de la dualité onde-corpuscule, deux cents ans après la mort de Fresnel (voir ci-après).
- 8 Fresnel se déclare contre Napoléon au retour de l'île d'Elbe en 1815 ce qui lui vaut d'être destitué de son emploi et assigné à résidence dans un petit village près de Caen – il y consacre tout son temps à l'optique.
- 9 C'est finalement Einstein en 1905 qui, en interprétant les expériences de Michelson et Morley sur la vitesse de la lumière, montrera que le concept d'éther est inutile. Il aurait pu être abandonné bien avant par les physiciens, à la suite des travaux de Maxwell en 1865 sur la nature électromagnétique de la lumière (voir ci-après).
- 10 R. Lehoucq et J. -P. Uzan, *Les constantes fondamentales*, Belin, 2005.
- 11 Le terme monochromatique, qui vient du grec (χρῶμα = couleur), signifie une seule couleur, c'est-à-dire une longueur d'onde unique.
- 12 Un spectre représente la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde.
- 13 Il existe une analogie formelle entre l'électron tournant autour du noyau dans le modèle atomique de Bohr, et la Lune tournant autour de la Terre par exemple.
- 14 La résolution est limitée par la longueur d'onde, car il n'est pas possible de visualiser un détail plus petit que la demi-longueur d'onde. Dans le cas de la lumière, la longueur d'onde est 0,5 μm dans le vert, alors que la longueur d'onde associée à un faisceau d'électrons peut être 10 000 fois plus petite, permettant un grossissement qui dépasse le million.
- 15 Les phénomènes vibratoires à une dimension (cordes vibrantes d'une guitare ou d'un violon) et à deux dimensions (tambours) sont caractérisés respectivement par un et deux nombres entiers définissant le son fondamental et les harmoniques. Pour un système à trois dimensions comme l'atome, il n'est donc pas étonnant de trouver trois nombres entiers. Un quatrième nombre quantique, sans équivalent dans la mécanique, est introduit indépendamment: c'est le nombre quantique de spin.
- 16 Les molécules composant l'air sont un exemple de particules matérielles possédant une quantité de mouvement. Frappant la voile d'un voilier, elles sont responsables d'une pression permettant à ce dernier d'avancer. Sans être constituée de particules matérielles, la lumière possède une quantité de mouvement: elle exerce une poussée susceptible de déplacer un objet. Bien que cette poussée soit faible, des engins spatiaux ont été conçus de façon à être propulsés grâce à la « pression de radiation » exercée par la lumière sur d'immenses « voiles solaires ». Par ailleurs, la direction de la queue des comètes, par exemple, résulte de la « pression de radiation » exercée par la lumière du Soleil. De même, c'est grâce à la pression de radiation qu'un faisceau laser permet de ralentir des atomes (ce dernier point sera évoqué à la fin du chapitre suivant).

## Chapitre 3

- 1 Rappelons que la température est liée à l'agitation des atomes et des molécules (agitation thermique). Dans un gaz, l'air par exemple, plus la température est élevée, plus la vitesse moyenne des molécules est grande.
- 2 La température  $T$  exprimée en kelvins est liée à la température  $t$  exprimée en degrés Celsius par la relation :  $T = 273,15 + t$
- 3 L'effet Joule est l'échauffement d'un conducteur électrique traversé par un courant.
- 4 Rappelons que le Soleil, comme toute étoile, « fonctionne » à partir de la fusion de noyaux d'hydrogène (protons) qui conduit à la formation de noyaux d'hélium en dégageant de l'énergie (phénomène de fusion nucléaire).
- 5 À l'inverse, le silicium a la propriété de produire un courant électrique lorsqu'il reçoit de la lumière. C'est la propriété mise à profit dans les photopiles solaires, qui convertissent l'énergie lumineuse en énergie électrique.
- 6 L'holographie est une technique permettant de former l'image en relief d'un objet en mettant à profit les interférences de deux faisceaux issus du même laser, l'un provenant directement du laser, l'autre étant diffusé par l'objet.

## Chapitre 4

- 1 Puisqu'il n'y a pas de variation d'énergie, on parle de diffusion élastique. La diffusion inélastique de la lumière, qui s'accompagne d'une variation d'énergie, donc de longueur d'onde, est également possible. Il s'agit de la diffusion Raman et de la diffusion Brillouin, mais elles ne seront pas décrites dans cet ouvrage.
- 2 La couleur des yeux des bébés est presque toujours bleue à la naissance en raison de la diffusion de la lumière par les filaments qui constituent l'iris. Certains yeux restent bleus lors de la croissance. D'autres au contraire prennent des couleurs variées plus ou moins foncées, du fait de l'apparition de pigments souvent bruns. La couleur verte de certains yeux est due à la superposition de la couleur jaune de pigments et de la couleur bleue résultant de la diffusion.
- 3 Une expérience a été tentée sur des personnes auxquelles on a fait porter des lunettes qui inversent les images. Ces personnes voyaient donc à l'envers, mais au bout d'une semaine environ, elles ont fini par voir les images à l'endroit. Quand on leur a retiré ces lunettes, ces personnes ont vu de nouveau à l'envers, mais le cerveau s'est adapté et la vision normale s'est rétablie au bout d'une semaine.
- 4 On découvrira plus tard que certains sujets sont dépourvus de cônes bleus, et que d'autres possèdent trois types de cônes, mais dont la réponse de l'un d'entre eux est anormale.
- 5 Cyan vient du grec κυανος qui désigne une couleur intermédiaire entre le bleu, le vert et le noir. Le mot cyanure, poison bien connu, a la même racine.
- 6 Magenta est une petite ville de Lombardie en Italie. C'est en raison du sang versé dans cette ville lors de la bataille qui opposa l'armée française à l'armée autrichienne en 1859, que le nom de magenta a été donné au nouveau colorant rouge rose découvert la même année.
- 7 Les premiers cercles chromatiques sont apparus dans le traité d'optique de Newton (1704), puis dans le traité sur la couleur de Goethe (1810). Goethe s'opposa vigoureusement aux idées de Newton sur la couleur, et cette polémique est restée célèbre.
- 8 C'est surtout en Allemagne et en Angleterre que la chimie organique se développe, mais pas en France à cause de la réticence de certains chimistes, pourtant réputés comme Marcelin Berthelot, à croire à l'existence des atomes !
- 9 La réaction chimique s'écrit :  $2 \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Selon la température de chauffage, on peut obtenir une variété de couleurs allant de l'orange au rouge sombre.
- 10 Ne pas confondre avec le carbonate hydraté de cuivre qui se forme sur le cuivre en milieu humide.
- 11 Lapis-lazuli vient des mots latins *lapis* et *lazulum* qui signifient respectivement pierre et azur. Cette pierre semi-précieuse contient de la lazurite  $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S,Cl})$  donnant la couleur bleue, et de la calcite  $\text{CaCO}_3$ . Ne pas confondre la lazurite et l'azurite.

## Chapitre 5

- 1 Le ciel vu de la Lune demeure noir lorsque le Soleil brille, car la Lune est dépourvue d'atmosphère.

- 2 *Mémoire sur les halos et les phénomènes optiques qui les accompagnent* (1847).
- 3 Rappelons qu'un atome est normalement neutre puisque la charge positive du noyau est exactement équilibrée par les charges négatives des électrons qui l'entourent. Si un atome perd un électron, il y a un déficit d'une charge élémentaire négative (la charge de l'électron). L'atome porte donc une charge élémentaire positive: il est devenu un ion positif (cation) (exemple: ion sodium  $\text{Na}^+$ ). S'il en perd deux, il porte deux charges élémentaires positives (exemple: ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ ). Si au contraire l'atome capte un électron, il possède une charge excédentaire négative: il devient un ion négatif (anion) (exemple: ion chlorure  $\text{Cl}^-$ ).
- 4 Composés de masse moléculaire élevée constitués de molécules de faible masse (monomères) unies les unes aux autres par des liaisons covalentes.
- 5 Les effets néfastes des radicaux libres sur la santé sont bien connus; c'est pourquoi il est recommandé de consommer beaucoup de fruits et légumes, car ils contiennent des flavonoïdes capables de piéger ces radicaux libres. Le vin également contient également des flavonoïdes, d'où son effet bénéfique (« french paradox ») quand il est consommé avec modération, bien sûr! Mais sa couleur est due à la présence d'anthocyanes.
- 6 Les mélanines sont également responsables de la couleur des cheveux. Lorsque leur production diminue, les cheveux blanchissent.
- 7 Le mot phasme vient du grec  $\phi\alpha\sigma\mu\alpha$  qui signifie « apparition » ou « fantôme ». L'expression « bâton du diable » est souvent employée.

## Chapitre 6

- 1 Edmond Becquerel est le père d'Henri Becquerel qui découvrit la radioactivité. Il fut titulaire de la chaire de physique du Conservatoire Impérial des Arts et Métiers de 1852 à 1891.
- 2 La différence entre l'expérience de Stokes et celle de Becquerel est que le sulfate de quinine est fluorescent, alors que le sulfure de calcium est phosphorescent, mais il s'agit dans les deux cas de photoluminescence.
- 3 *Fluor* vient du mot latin *fluere* qui signifie couleur. Au XVIII<sup>e</sup> siècle, les minéralogistes et métallurgistes désignaient sous le nom de *fluors* des « pierres » plus ou moins transparentes et ayant une structure cristalline lamellaire, car ces pierres étaient faciles à fondre et pouvaient dans certains cas faciliter la fusion d'autres substances. Le nom de *fluors* exprimait ainsi une certaine fluidité. Ces pierres contiennent des ions fluorures. Moissan, en 1886, isolera le difluor  $\text{F}_2$ , appelé couramment *fluor* en raison des minerais dont il provient.
- 4 Ce diagramme est le plus souvent dénommé diagramme de Jablonski, mais c'est à Francis Perrin que revient le mérite d'avoir proposé le premier un diagramme faisant intervenir un état intermédiaire à partir duquel la phosphorescence est émise.
- 5 Pour se figurer un temps aussi court que  $10^{-15}$  s (1 femtoseconde), calculons la distance que parcourt la lumière pendant cette durée : le résultat est  $0,3 \mu\text{m}$  (0,3 millième de millimètre).
- 6 La technique qui permet d'avoir accès aux paramètres d'ordre est la polarisation de fluorescence qui ne sera pas décrite ici. Elle consiste à utiliser une lumière excitatrice polarisée et à observer le taux de polarisation de la fluorescence émise.
- 7 La ligne de partage des eaux sépare deux bassins hydrographiques. Elle est conditionnée par le relief du sol.
- 8 Travaux de chercheurs de l'Institut de Pharmacie et de Chimie de l'université de Sunderland.
- 9 La synapse est la zone de contact entre neurones. Lorsque l'influx nerveux parvient à l'extrémité d'un neurone, un neuro-médiateur est libéré: cette molécule qui joue le rôle de messager chimique traverse l'espace intersynaptique et va se fixer sur le récepteur d'un second neurone.
- 10 Les anciens tubes utilisaient une couche à base d'halophosphate de calcium activé à l'antimoine et au manganèse qui donnait une lumière blanchâtre.
- 11 Certains solvants ou mélanges de solvants (ex: éthanol + méthanol) forment un verre à la température de l'azote liquide (77 K).

## Chapitre 8

- 1 Le terme anglais est *phosphors*. Il doit être considéré dans son acception étymologique, c'est-à-dire « porteurs de lumière ».

- 1 Il ne s'applique pas qu'aux composés phosphorescents.
- 2 Les rayons cathodiques ont été découverts par Hittorf en 1869 et étudiés par Crookes. Ils sont constitués d'un faisceau d'électrons émis par la cathode lorsqu'une haute tension est appliquée entre deux électrodes qui pénètrent dans une ampoule de verre contenant un gaz sous faible pression.
- 3 Ces éléments sont présents partout dans la croûte terrestre. Mais leur radioactivité est tellement faible qu'elle ne présente aucun danger pour l'homme.
- 4 Cette pression est d'environ 10 newtons par centimètre carré. Cela signifie qu'un poids de 1 kg-force repose sur chaque  $\text{cm}^2$ . En mesurant les dimensions de l'écran de votre téléviseur, vous pouvez facilement en déduire sa surface et calculer la force totale qui s'exerce sur l'ensemble de l'écran.
- 5 Le phonon est le mode de vibration normal d'un solide cristallin.
- 6  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . En faisant varier  $x$  et  $y$ , on déplace le maximum d'émission de 510 à 580 nm, ce qui permet d'ajuster la température de couleur de la lumière blanche.
- 7 Les intersections entre les réseaux d'électrodes ligne et d'électrodes colonne constituent les pixels (voir figure 9). Dans une matrice passive, les pixels sont activés par des signaux électriques appliqués aux électrodes ligne et colonne. Un balayage de l'ensemble des pixels est ainsi réalisé rapidement. Plus l'écran est grand et plus l'intensité du courant qui doit circuler est grande, et il devient difficile de bien contrôler la brillance de chaque pixel. Dans les matrices actives, le problème du contrôle du courant, et donc de la brillance des pixels, est résolu en associant à chaque pixel un transistor très mince (TFT : acronyme de *thin film transistor*). Dans ce système, les intensités de courant sont plus faibles et le contrôle du contraste est plus fin.

## A

Absorption 54, 66, 76, 116  
 Analyse spectrale 43  
 Anthocyanes 118, 120  
 Arc-en-ciel 104  
 Aurores polaires 111

## B

Bartholin 24  
 Becquerel 131  
 Bioluminescence 16, 166  
 Biréfringence 24  
 Bohr 34

## C

Cathodoluminescence 16, 180  
 Chevreul 90  
 Chimiluminescence 16, 164  
 Chlorophylles 77, 117, 120  
 Colorants 88, 92  
 Corps noir 44  
 Corpuscules 25, 32  
 Couleur 64  
   animaux 122  
   ciel 100  
   étoiles 49  
   interférentielles 124  
   mer 102  
   minéraux 114  
   synthèse additive 82  
   synthèse soustractive 84  
   végétaux 117  
 Couronnes 106

## D

De Broglie 35  
 Diagramme de chromaticité 87  
 Diffraction 22, 66, 70, 72, 123  
 Diffusion 66, 67  
   Rayleigh 69, 100, 123  
   de Mie 69  
 Diodes électroluminescentes 16, 51  
 Diode laser 51, 56  
 Diode électroluminescente  
   inorganique 189  
   organique 190

## E

Effet photoélectrique 33  
 Einstein 33, 35  
 Électroluminescence 16, 185  
 Émission spontanée 54  
 Émission stimulée 54

## F

Fermat 22  
 Feux d'artifice 47  
 Feynman 36

Flavonoïdes 118  
 Fluorescéine 53, 79  
 Fluorescence 14, 53, 79, 129, 133  
   azurants optiques 157  
   criminologie 145  
   diagnostic médical 146  
   hydrologie 145  
   LIDAR 142  
   peintures 144  
   marquage de sécurité 153  
   nanocristaux 153  
   senseurs 140, 143  
   traceurs 151  
   vie quotidienne 155  
 Fraunhofer 47  
 Fresnel 28

## G

Goethe 45  
 Grimaldi 22

## H

Halos 107  
 Hertz 31  
 Hooke 22  
 Huyghens 24

## I

Incandescence 42, 12, 66  
 Interférences 66, 70, 72, 74, 123  
 Iridescence 126

## K

Kastler 57

## L

Lampes  
   à décharge 185  
   à incandescence 16, 45  
   à halogène 45  
   fluorescentes 16, 155  
 Lasers 54, 56  
 LED 16, 188  
 Luminescence 12, 16, 66  
   atomique 46  
   cristalline 51  
   moléculaire 53  
 Luminol 165

## M

Malus 29  
 Maxwell 31  
 Mélanines 119, 122

## N

Nanocristaux 51, 52, 153  
 Nature 99  
 Newton 25

## O

Œil 80  
 OLED 190  
 Ondes lumineuses 24

## P

Perkin 90  
 Phosphorescence 14, 129, 160  
 Photoluminescence 16, 129  
 Photon 33  
 Pigments 88, 92, 117, 122  
 Planck 32  
 Polarisation 29  
 Pompage optique 57  
 Pression de radiation 36  
 Prisme 25  
 Ptérides 119, 122

## Q

Quadrichromie 85

## R

Radioluminescence 16, 176  
 Rayon vert 110  
 Rayonnement thermique 44  
 Réflexion 23  
 Réfraction 23, 66, 67  
 Rhodamines 53  
 Römer 24, 30

## S

Semiconducteurs 51, 52  
 Sonoluminescence 16  
 Snell 20  
 Spectres de raies 34, 43  
 Spectre solaire 44  
 Stokes 130

## T

Thermoluminescence 16, 178  
 Triboluminescence 16  
 Trichromie 85

## V

Vision 82  
 Vitesse de propagation 30

## Y

Young 27

# Crédits photographiques

**Couverture:** Cosmos/SPL/Chris Madley

- p. 10: © Goodshoot
- p. 13: Bridgeman Giraudon
- p. 18: Brand X Pictures
- p. 24: Palais de la Découverte, Paris
- p. 26, 27-hd et 28: R. Jouanisson
- p. 40: PhotoDisc
- p. 48: Deutsches Museum München
- p. 49: NASA/CXC/Penn State/E. Feigelson & K. Getman et al.
- p. 50: NASA
- p. 52: CEA Grenoble-DRFMC (2004)
- p. 55: Belin
- p. 59: Corbis/Ed Young
- p. 70: R. Jouanisson
- p. 72-h et p. 75 (B): © Iridescences les couleurs physiques des insectes, Serge Berthier, Editions Springer-Verlag, France, août 2003.
- p. 85-b: B.N.F.
- p. 90-d: Musée des Arts et Métiers-CNAM, Paris/M. Favareille
- p. 91: Pour la Science
- p. 93: G. Dagli-Orti
- p. 97: Musée des Arts et Métiers-CNAM, Paris/S. Pelly
- p. 102: PhotoDisc
- p. 103: Y. Guissani, CNRS-Univ. Pierre-et-Marie-Curie (Paris)
- p. 104: Digital Stock
- p. 109-b: CNRS photothèque/R. Olombel
- p. 112: Musée des Arts et Métiers-CNAM, Paris/C. Le Toquin
- p. 113: Don Pettit, ISS Expedition 6, NASA
- p. 114 (A, C): Collection de minéraux de Jussieu/J.P. Boisseau
- p. 114 (B, D): Horizon/M. Viard
- p. 122: (m) © Iridescences les couleurs physiques des insectes, Serge Berthier, Editions Springer-Verlag, France, août 2003 et (b) Digital Stock
- p. 123: (h) Sunset/NHPA/Stephen Dalton et (b) Digital Stock
- p. 124 et 126: © Iridescences les couleurs physiques des insectes, Serge Berthier, Editions Springer-Verlag, France, août 2003.
- p. 125: (g) Digital Stock et (D) M. Pomarède
- p. 127-b: ISM/Jean-Claude Révy
- p. 131-d: Fonds Maryse Petitgand
- p. 149: Réa/Mario Fourmy
- p. 168-d: © Christophe Vechot/Bios
- p. 170: Sunset/NHPA
- p. 172: © Norbert Wu/Minden Pictures/J. H. Editorial
- p. 178: Traser
- p. 180: RMN/Hervé Lewandovski
- p. 192: Kodak

Photos non référencées: Bernard Valeur

Iconographie: Marie-France Naslednikov

Illustrations: Thomas Haessig

Mise en page: Atelier Michel Ganne

Imprimé en France par Clerc à Saint-Amand-Montrond

N° d'édition: 003603-02 – N° d'imprimeur: 9574

Dépôt légal: septembre 2007



# Lumière et luminescence

## Ces phénomènes lumineux qui nous entourent

**Q**uelle est la nature de la lumière ? Comment est-elle produite ? Par quel biais interagit-elle avec la matière ? Comment caractériser sa couleur ? Si la lumière a livré une grande partie de ses secrets aux physiciens du <sup>xx</sup><sup>e</sup> siècle, le voile n'est pourtant pas complètement levé sur les phénomènes lumineux parfois étranges qui jalonnent notre quotidien, et dont nous sommes loin d'avoir exploré toutes les applications.

Synthèse des couleurs, fonctionnement d'un écran plat, azurants optiques qui rendent le linge ou le papier « plus blanc que blanc », bioluminescence du plancton, principe d'une puce à ADN utilisant la fluorescence : voilà quelques exemples, parmi bien d'autres, détaillés dans ce livre superbement illustré, à l'interface entre la chimie, la biologie et la physique.

**Bernard Valeur** est professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers (CNAM), où il dirige une équipe de recherche dans le domaine de la photophysique et de la photochimie, en association avec l'École normale supérieure de Cachan et le CNRS.

« Faisant preuve de qualités pédagogiques remarquables, Bernard Valeur aide son lecteur par des schémas très clairs, des citations évocatrices, des illustrations de toute beauté que complètent des encadrés pour approfondir tel ou tel point. Je suis sûr que cet ouvrage rencontrera un très grand succès auprès d'un large public. »

**Claude Cohen-Tannoudji**  
Prix Nobel de physique