



HAL
open science

Fluorescence

C. Camichel

► **To cite this version:**

C. Camichel. Fluorescence. J. Phys. Theor. Appl., 1905, 4 (1), pp.873-884.
10.1051/jphystap:019050040087301 . jpa-00241065

HAL Id: jpa-00241065

<https://hal.science/jpa-00241065>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

FLUORESCENCE ;

Par M. C. CAMICHEL.

Une des premières questions qu'il faut se poser en commençant l'étude de la fluorescence est la suivante : la fluorescence entraîne-t-elle un changement dans les propriétés du corps fluorescent ? Il est question ici d'un changement temporaire prenant naissance et cessant avec la fluorescence, et non du changement durable dont MM. Crookes, Villard, Godstein, Wiedemann, etc., ont donné de nombreux exemples.

a) Divers auteurs ont essayé d'aborder ce problème par des mesures de résistances, et ont cherché si la résistance d'une solution changeait au moment où la fluorescence est excitée. L'expérience présente de grandes difficultés : il faut employer une solution dont la résistance ne soit pas trop grande, et par conséquent assez concentrée ; dans ces conditions, la fluorescence est localisée dans une zone d'épaisseur très faible, et, si l'on veut que tout le liquide

soumis à l'expérience soit fluorescent, il faut placer celui-ci dans une cuve plate. Un pareil dispositif (solution très absorbante contenue dans une cuve plate et soumise à l'action de radiations excitatrices intenses) facilite évidemment les élévations de température. Je me suis demandé si la faible diminution de résistance que certains auteurs ont attribuée à la fluorescence ne provenait pas de cet échauffement qui a précisément le même effet.

J'ai fait quelques expériences à ce sujet; les résistances étaient mesurées par le procédé bien connu de Kohlrauch. J'ai obtenu les nombres suivants :

Solution alcoolique de fluorescéine

	R_f	R_0
16°,3	7.347	7.347
17°,5	7.446	7.475
18°,2	7.334	7.340
19°,0	7.080	7.197
19°,8	7.013	7.130
20°,5	6.994	7.000
21°,0	6.924	6.886

R_f désigne la résistance de la solution pendant la fluorescence, R_0 la résistance de la même solution maintenue à l'abri des rayons excitateurs.

La température monte constamment, et il est assez difficile de la mesurer exactement, en même temps qu'on fait la mesure de la résistance. La seule conclusion à tirer de ces expériences est qu'une variation de température de 1, 2 degré entraîne une variation de résistance du $\frac{1}{100^e}$.

J'ai étudié également les solutions alcooliques d'éosine; l'influence de la température est du même ordre de grandeur: à 18°, une solution présentait (fluorescente ou non) une résistance de 232 ω ,2; à 21°, la résistance était 218 ω ,4.

Divers auteurs se sont occupés de cette même question. M. Kurt Regner⁽¹⁾ a montré que la variation de la conductibilité électrique au moment de la fluorescence ne dépasse pas 0,1 0/0 dans les solutions moyennement étendues et dans les solutions concentrées de fluorescéine et d'éosine. Dans ces expériences, le liquide se renouvelle

(1) K. REGNER, *Inaugural Dissert.*, 1904. Grieswald.

deux fois par seconde; cette vitesse est-elle suffisante pour empêcher des variations de température de $\frac{1}{20}$ de degré, assez grandes pour expliquer la variation maxima de résistance observée par cet auteur? M. Regner ayant négligé de mesurer la température de la solution fluorescente, il est impossible de répondre à cette question.

MM. Nichols et Meritt ont étudié diverses solutions alcooliques fluorescentes; ils pensent avoir démontré que la variation de résistance est 1,1 0/0 pour la solution d'éosine, 0,11 0/0 pour celle de fluorescéine, 0,14 0/0 pour la rhodamine, 0,06 0/0 pour le rouge de naphthaline, 0,59 0/0 pour la cyanine (*Physical Review*, 1904).

Dans les expériences de MM. Nichols et Meritt, le liquide ne se renouvelle pas, et ces physiiciens ne paraissent pas avoir pris de précautions spéciales pour éviter son échauffement par les radiations excitatrices, de sorte qu'il me paraît possible d'admettre une augmentation de température de $\frac{1}{2}$ degré, suffisante pour appliquer la variation d'existence la plus forte, 1,1 0/0, celle qui correspond à l'éosine.

b) On peut essayer de traiter le même problème par une autre méthode et chercher s'il n'existe pas, entre la répartition des bandes d'absorption et celle des bandes de fluorescence, une différence mettant en évidence un changement d'état du corps pendant la fluorescence. Il faut laisser de côté la classe très nombreuse de corps fluorescents: fluorescéine, éosine, rosine, violet fluorescéine, rhodamine, rouge de naphthaline, etc., présentant un spectre d'absorption composé d'une seule bande et un spectre de fluorescence également composé d'une seule bande qui borde celle-ci du côté des rayons les moins réfringibles, et s'adresser aux corps dont le spectre de fluorescence est composé de bandes bien définies. Les sels uraniques sont à ce point de vue particulièrement instructifs, comme l'ont montré les travaux classiques de MM. Ed. et Henri Becquerel.

M. Henri Becquerel a montré que le spectre de fluorescence des composés uraniques est la continuation du spectre d'absorption. Le spectre du nitrate uranique comprend:

Huit bandes de fluorescence;

Deux bandes qui sont à la fois bandes de fluorescence et bandes d'absorption;

Deux bandes d'absorption. Voici leurs longueurs d'onde:

Fluorescence: 654,4 — 618,0 — 586,0 — 523,5 — 508,0 — 486,5 — 470,0.
Absorption: 486,5 — 470,0 — 453 — 437.

M. Becquerel a démontré cette loi très remarquable :

La différence des inverses des longueurs d'onde est sensiblement constante pour deux bandes consécutives de l'un ou l'autre spectre :

$$\frac{1}{\lambda_{K+1}} - \frac{1}{\lambda_K} = 0,00009 - 0,000088 - 0,000084 - 0,000087 - 0,00009 - \\ 0,000087 - 0,000072 - 0,00008 - 0,000086.$$

J'ai étendu la loi de M. Becquerel au spectre ultra-violet ; les longueurs d'onde étaient déterminées en photographiant sur la même plaque que le spectre du nitrate uranique le spectre du cadmium, dont les diverses raies sont bien connues depuis les travaux de M. Mascart.

Voici quelques nombres :

(Bande d'absorption)		
$\lambda = 408$	$\frac{1}{\lambda} = 0,00245$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{\lambda_{K+1}} - \frac{1}{\lambda_K} = 0,00007$ $= 0,00006$ $= 0,00009$ $= 0,00008$ $= 0,00009$
397	0,00252	
387	0,00258	
374	0,00267	
363	0,00275	
352	0,00284	

Cette relation si simple entre le spectre de fluorescence et le spectre d'absorption paraît difficilement conciliable avec un changement dans la nature des sels d'uranium sous l'influence de la fluorescence⁽¹⁾.

c) On peut rechercher si le coefficient d'absorption d'un corps fluorescent varie pendant la fluorescence. Il est d'ailleurs nécessaire de résoudre cette question, si l'on veut faire une étude systématique du phénomène de la fluorescence, qui est intimement lié au phénomène de l'absorption.

Dans une série de recherches sur l'absorption de la lumière par divers cristaux et verres colorés, j'ai recherché si les équations de vibration de l'éther dans les milieux étudiés sont linéaires. J'ai employé pour cela plusieurs méthodes dont la plus simple consiste à mesurer le coefficient de transmission d'un corps placé tout d'abord

(1) On peut objecter, il est vrai, que les bandes d'absorption n'apparaissent que lorsque le corps fluorescent est éclairé, c'est-à-dire la fluorescence étant excitée, il n'est pas étonnant que le spectre fluorescent et le spectre d'absorption soient la continuation l'un de l'autre.

à l'abri de toute radiation, et vivement éclairé ensuite par une source de lumière placée transversalement. Cette expérience m'a donné l'idée de rechercher si le coefficient de transmission varie pendant la fluorescence. J'ai trouvé un résultat négatif. En 1898, M. John Burke, et tout récemment MM. Nichols et Meritt, ont abordé le même problème et ont exposé dans d'importants mémoires les résultats de leurs expériences; leurs conclusions sont les suivantes :

M. Burke trouve que la quantité de lumière venant d'un corps fluorescent et transmise à travers un autre corps B identique à A est différente suivant que B est lui-même fluorescent ou non.

Pour le verre d'urane, le seul corps sur lequel M. Burke ait expérimenté, ce physicien trouve un coefficient de transmission égal à 0,45, quand la fluorescence est excitée; le coefficient de transmission est au contraire 0,80 quand le verre d'urane est protégé contre les radiations excitatrices ⁽¹⁾.

MM. Nichols et Meritt trouvent un résultat analogue : ils placent devant un photomètre une cuve remplie d'une solution aqueuse de fluorescéine, et ils mesurent : 1° l'intensité T de la lumière transmise, la fluorescence n'étant pas excitée; 2° l'intensité F de la lumière émise par fluorescence, le faisceau T étant intercepté; 3° l'intensité S, somme des intensités de la lumière transmise et de la lumière excitée par fluorescence.

Pour la radiation 0^μ,507, ils trouvent que :

$$\frac{T + F - S}{T} = 0,67.$$

Comme ces expériences me paraissent renfermer plusieurs causes d'erreur, j'ai tenu à reprendre l'étude de cette question en variant le plus possible les procédés d'expérimentation. Je vais résumer rapidement ⁽²⁾ les principales recherches que j'ai faites à ce sujet.

I

Dans une première série d'expériences, j'ai mesuré le coefficient de transmission d'un bloc de verre d'urane ou d'une solution de fluorescéine, par des expériences photométriques.

⁽¹⁾ Voir dans la *Revue générale des Sciences*, 1898, les articles de M. Ch.-Ed. Guillaume et de M. Cotton, *Sur la loi de Kirchoff et l'expérience de M. Burke*.

⁽²⁾ Le mémoire complet a paru dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 1905.

L'appareil employé est mon spectrophotomètre à compensateur de quartz. Deux lampes à pétrole éclairent les deux collimateurs de l'instrument. Les deux plages monochromatiques sont amenées à l'égalité quand on place devant l'un des collimateurs : 1° un morceau de verre de même dimension et de même indice que le cube de verre d'urane étudié ; 2° le cube de verre d'urane soigneusement protégé contre toutes les radiations qui pourraient le rendre fluorescent ; 3° quand on produit la fluorescence du cube de verre d'urane ; 4° quand on excite la fluorescence du verre d'urane et qu'en même temps les rayons lumineux de la lampe à pétrole sont interceptés par un écran opaque. Le coefficient de transmission K_f du cube de verre d'urane fluorescent et le coefficient de transmission K_0 du même corps protégé contre les radiations excitatrices, s'obtiennent par les équations :

$$\begin{aligned} I_1 &= I_2 \sin^2 \alpha_1 \\ T &= I_1 K_0 = I_2 \sin^2 \alpha_2 \\ S &= I_1 K_f + F = I_2 \sin^2 \alpha_3 \\ &F = I_2 \sin^2 \alpha_4 \end{aligned}$$

Les rayons lumineux utilisés traversent le verre d'urane dans une région voisine de la surface, où la fluorescence est particulièrement vive ; celle-ci est provoquée par l'arc électrique tamisé par l'écran de Wood.

Pour que la détermination de K_0 soit correcte, je place devant la lampe à pétrole un deuxième cube de verre d'urane de 7 centimètres de longueur ; dans ces conditions, la lumière qui traverse le cube de verre d'urane étudié ne contient plus de radiations capables d'exciter la fluorescence.

Cette précaution n'est pas indispensable.

Si l'on veut seulement étudier la différence :

$$K_0 - K_f,$$

il suffit d'employer une source de lumière faible, ne provoquant dans le verre d'urane étudié qu'une faible fluorescence i d'intensité i pour la radiation étudiée ; les équations précédentes deviennent alors :

$$\begin{aligned} I_1 K_0 + i &= I_2 \sin^2 \alpha_2 \\ I_1 K_f + i + F &= I_2 \sin^2 \alpha_3 \\ F &= I_2 \sin^2 \alpha_4 \end{aligned}$$

Si $K_f = K_0$, on doit avoir :

$$\sin^2 \alpha_3 = \sin^2 \alpha_2 + \sin^2 \alpha_1;$$

c'est ce que l'expérience vérifie ; je ne citerai que quelques nombres relatifs à une solution aqueuse de fluorescéine :

λ	K	T	F	S	T + F	T + F - S
0 μ ,527	0,84	0,162	0,242	0,396	0,404	+ 0,008
0 μ ,519	0,60	0,110	0,267	0,364	0,377	+ 0,013
0 μ ,513	0,27	0,043	0,213	0,259	0,256	- 0,003
0 μ ,504	0,02	0,004	0,123	0,140	0,127	- 0,013

Les différences entre T + F et S sont toujours faibles et de l'ordre des erreurs expérimentales ; elles sont tantôt positives, tantôt négatives : pour la radiation 0 μ ,507, pour laquelle MM. Nichols et Meritt donnent :

$$\frac{T + F - S}{T} = 0,67,$$

elle est négative.

Les mêmes expériences ont été faites avec des solutions de fluorescéine de diverses concentrations, et avec divers cubes de verre d'urane.

Les expériences précédentes ont quelques défauts qu'il est nécessaire de mettre en évidence :

- 1° Les fluorescences excitées sont assez faibles en général ;
- 2° K_f est mal déterminé ;

3° M. Cotton m'a fait judicieusement observer que, si les bandes d'émission et d'absorption du verre d'urane sont formées de raies très fines et non résolubles avec les moyens employés, le résultat négatif que j'ai obtenu ne démontre pas que $K_f = K_0$, « puisque, d'une part, m'écrit M. Cotton, une partie notable des radiations utilisées pour la mesure ne sont pas des radiations absorbables, et puisque, d'autre part, le faisceau étudié a précisément traversé une couche épaisse de verre d'urane qui doit supprimer précisément ces radiations absorbables » ; on pourrait, comme je l'ai fait, enlever le cube de verre d'urane auxiliaire et employer une source de lumière très faible, par exemple une lampe à pétrole munie d'un verre vert ; l'expérience, sous cette forme, n'est pas complètement démonstrative, puisque le faisceau transmis contient alors, indépendamment des radiations absorbables (pour lesquelles K_f est peut-être différent de

K_0), d'autres radiations non absorbables (pour lesquelles $K_f = K_0$).

Le seul procédé entièrement correct consistera à employer, comme source de lumière (faisceau I_1), le corps fluorescent lui-même.

II

C'est ce que j'ai fait dans les expériences suivantes :

L'appareil employé est très simple : il se compose d'une première cuve contenant une solution aqueuse de fluorescéine rendue fluorescente par les rayons solaires. Cette première cuve constitue la source de lumière (faisceau I_2); devant la fente du collimateur du photomètre se trouve une deuxième cuve contenant de la fluorescéine ; elle peut être rendue fluorescente comme la première par l'action des rayons solaires et constitue l'autre source de lumière (faisceau I_1).

Voici quelques nombres .

$\alpha_3 = 30^{\circ},0$	$\sin^2 \alpha_3 = 0,250$	$\sin^2 \alpha_2 + \sin^2 \alpha_4 = 0,257$
$\alpha_2 = 24^{\circ},7$	$\sin^2 \alpha_2 = 0,176$	
$\alpha_4 = 146^{\circ},5$	$\sin^2 \alpha_4 = 0,081$	

En variant les conditions de l'expérience, j'ai trouvé

$$\sin^2 \alpha_2 + \sin^2 \alpha_4 - \sin^2 \alpha_3$$

tantôt positif, tantôt négatif et toujours très faible.

III

Les expériences précédentes ont toutes le même inconvénient, le coefficient de transmission du corps fluorescent K_f pendant la fluorescence est mal déterminé ; il nécessite trois mesures photométriques.

Il sera préférable d'obtenir K_f par une seule mesure : c'est ce que fait M. Burke. Il prend quatre petits cubes en verre d'urane, et il les assemble comme l'indique la figure 1 ; des étincelles éclatent en i entre deux pointes de cadmium f .

Pour déterminer K_f , M. Burke recouvre le cube 3 d'un écran et, au moyen d'un photomètre placé en S, il compare les deux plages a et b : il obtient ainsi le rapport :

$$1 + K_f.$$

Pour déterminer K_0 , il garantit contre les rayons excitateurs les cubes 1 et 2; le rapport des intensités des deux plages a et b est K_0 .

Enfin, dans une troisième détermination, il garantit le cube 1, et le rapport des intensités des deux plages b et a est :

$$\frac{1 + K_f}{K_0}$$

M. Burke donne les nombres suivants pour K_f :

$$K_f = 0,48, \quad K_f = 0,46, \quad K_f = 0,51, \quad K_f = 0,36,$$

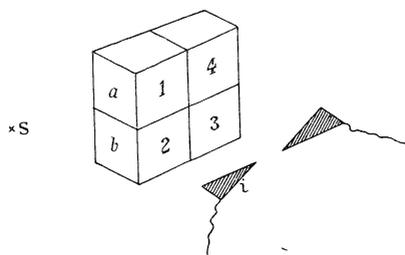


FIG. 1.

Ces nombres ne sont pas très concordants; il adopte pour K_f :

$$K_f = 0,449 \pm 0,005,$$

et pour K_0 :

$$K_0 = 0,787 \pm 0,006.$$

Dans les expériences de M. Burke, la cause d'erreur la plus grave est due à l'étincelle : les pointes de cadmium s'usent rapidement, et une dissymétrie se produit dans l'appareil. Si, par suite de cette dissymétrie, les cubes 3 et 4 sont plus fortement éclairés que 1 et 2, la valeur de K obtenue paraît plus grande; si, au contraire, les cubes 1 et 2 sont plus fortement éclairés que 3 et 4, c'est l'inverse.

Pour montrer qu'il en est ainsi, je vais citer une expérience dans laquelle j'ai suivi la forme du cratère de l'arc électrique qui excitait la fluorescence; j'ai mesuré K_f à diverses époques; j'ai obtenu successivement (l'observation n'étant faite que d'un seul côté, S) :

$$\begin{array}{l} K_f = 0,805 \\ K_f = 0,90 \\ K_f = 1,05 \end{array} \quad \text{valeur exacte } K_f = 0,85$$

J'ai vérifié qu'au début de l'expérience l'arc électrique, par suite de la disposition du cratère, éclairait plus fortement les plages 1 et 2; à la fin, c'était l'inverse.

La même vérification a toujours réussi. La dissymétrie provenant de l'usure des électrodes de cadmium ou de la déformation du cratère de l'arc électrique introduit des erreurs énormes dans la détermination de K_0 et de K_f , puisqu'elle peut rendre ces coefficients plus grands que l'unité.

Pour supprimer cette cause d'erreur et obtenir des valeurs constantes de K , il suffit d'employer une source de lumière constante et de forme invariable. La lampe de Nernst convient très bien; son seul inconvénient est qu'elle n'excite pas des fluorescences très énergiques.

Les déterminations doivent être faites avec deux photomètres placés des deux côtés du parallépipède formé par la juxtaposition des quatre cubes de verre d'urane.

Je n'entrerai pas dans le détail des expériences, il me suffira de donner un tableau qui les résume :

d désigne la distance du cube de verre d'urane à la lampe de Nernst.

$d = 10^{\text{cm}}$	$K_f = 0,867$	$d = 10^{\text{cm}}$	$K_0 = 0,857$
20 ^{cm}	0,835		
30 ^{cm}	0,83	$d = 25^{\text{cm}}$	$K_0 = 0,860$
40 ^{cm}	0,86		
50 ^{cm}	0,84	$d = 50^{\text{cm}}$	$K_0 = 0,857$

et

	$\frac{1+K_f}{K_0}$ obs.	$\frac{1+K_f}{K_0}$ calc. en prenant $K_0 = K_f = 0,85$
$d = 50^{\text{cm}}$	2,16	2,18
$d = 25^{\text{cm}}$	2,15	2,18
$d = 10^{\text{cm}}$	2,13	2,18

On doit donc conclure des nombres précédents que

$$K_f = K_0.$$

Je suis arrivé à la même conclusion dans les expériences suivantes :

IV

Edmond Becquerel a montré que l'intensité de la lumière émise par phosphorescence est proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice.

Cette loi est évidemment applicable à la fluorescence, qui n'est qu'une phosphorescence de très faible durée.

Soit une cuve rectangulaire remplie de fluorescéine; elle reçoit normalement sur l'une de ses faces a une radiation excitatrice d'intensité variable I_e . La fente du collimateur du spectrophotomètre est placée contre la face b de la même cuve. En désignant par d la distance de la face à l'axe du collimateur, par e l'épaisseur de la cuve parallèlement à l'axe du collimateur, par m le coefficient d'absorption de la radiation excitatrice, par n le coefficient d'absorption de la radiation émise par fluorescence et observée dans le photomètre, l'intensité de la lumière émise par fluorescence est :

$$I_f = I_e \frac{e^{-m \cdot d} K}{n} (1 - e^{-ne}),$$

K désignant une constante. — *Donc, si m et n sont constants et indépendants de la fluorescence, I_f est proportionnel à I_e .*

C'est ce que l'expérience vérifie. Dans mes expériences, I_e a varié de 1 à 121.

La méthode précédente est difficilement applicable à des solutions très concentrées, car, pour celles-ci, la fluorescence est localisée dans une couche d'épaisseur très faible parallèle à la face d'entrée. Il faut alors observer normalement à cette face une cuve très longue contenant la solution fluorescente et éclairée normalement par la radiation excitatrice; l'observateur mesure l'intensité de la lumière émise par fluorescence dans une direction parallèle à celle des rayons excitateurs.

En supposant m et n constants, la lumière émise par fluorescence a une intensité I_f donnée par la formule :

$$I_f = \frac{K I_e}{m + n}.$$

I_f est proportionnel à I_e , c'est ce que l'expérience vérifie.

Conclusion :

Les recherches qui viennent d'être résumées paraissent mettre hors de doute que le coefficient d'absorption d'un corps fluorescent : fluorescéine, verre d'urane, ne varie pas pendant la fluorescence dans les conditions où les expériences ont été faites.
