

Fluorescence, phosphorescence et autres luminescences

Robert Pansu

robert.pansu@ppsm.ens-cachan.fr

Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires. UMR 8531 du CNRS.
Dep Chimie ENS de Cachan

Toutes les luminescences sont une émission de lumière par des états excités de la matière. L'origine de l'énergie d'excitation est variée : photo-, chimi-, sono- etc. Mais le spectre de la luminescence est caractéristique du matériau. Nous allons voir que ces états excités des molécules, bien qu'ayant une durée de vie courte (quelques nanosecondes) ont toutes les caractéristiques d'une espèce chimique¹.

La fluorescence des molécules organiques a été utilisée pour la lutte contre la fraude dès le 16^{ème} siècle portugais². C'est au 19^{ème} siècle, que Stokes a fondé la science de la luminescence par les premières mesures de spectres.

Toutes les luminescences, leurs spectres et leurs dynamiques se décrivent au moyen d'un diagramme des niveaux énergétiques : diagramme de bande pour la luminescence des semi conducteurs (CdSe, Si), diagramme de Jablonski pour les moléculaires (Fluorescéine, Uranyle, Europium). Dans le premier cas, la paire électron-trou est mobile ou délocalisée ; dans le second cas, l'état excité est localisé sur la molécule.

Les transitions entre ces niveaux énergétiques suivent des chemins variés. Elles peuvent être radiatives, non radiatives ou stimulées et on définit des rendements, des durées de vie de luminescence ou des gains laser. Pour les semi conducteurs la désactivation peut être biexcitonique, par activation thermique des pièges ou par effet tunnel. Dans la majorité des cas, elle est alors mal comprise car très dépendante de l'histoire de l'échantillon.

La réactivité d'un état excité est grande. La thermochimie montre qu'une part de l'énergie du photon absorbée est disponible pour la réaction. Le cycle de Born Haber permet de calculer le pKa des états excités. La relation de Rehm et Weller permet de prédire les vitesses de transfert d'électron^{3,4}. Cette réactivité de l'état excité a été mise à profit pour étudier par photolyse impulsienne, les étapes élémentaires des réactions chimiques⁵.

Nous sommes entourés de matériaux fluorescents : azurants optiques, tubes fluorescents, LED. La fluorescence est présente dans notre culture : le vert radioactif, la police scientifique. La fluorescence est centrale dans certains domaines comme la détection des rayonnements ionisants, le séquençage de l'ADN, la microscopie cellulaire avec la révolution de la GFP⁶, la « photothérapie dynamique ».

¹ Nobel 1926 J. B. Perrin.

² B.Valeur, *Lumière et luminescence*, (2005) Belin ;

B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*. J. Chem. Educ. 88, 731 (2011) ;

B. Valeur; M. r. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, (2012) 2nd Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

³ Nobel 1992 R. A. Marcus.

⁴ E. Prasad and K. R. Gopidas. *Photoinduced Electron Transfer in Hydrogen Bonded Donor–Acceptor Systems. Study of the Dependence of Rate on Free Energy and Simultaneous Observation of the Marcus and Rehm–Weller Behaviors*†. JACS. 122, 3191 (2000).

⁵ Nobel 1967 M.Eigen, R.G.W.Norrish, G.Porter ; Nobel 1999 A. H. Zewail.

⁶ Nobel 2008 O.Shimomura, M.Chalfie, R.Y.Tsien.

Notice biographique :

Robert PANSU (1958), agrégé en 1981, a obtenu son doctorat en Chimie Physique en 1988 à l'Université Paris XI sur les membranes de tensioactifs. Nous avons démontré l'existence des fragments de bicouche stables pour les tensioactifs bicaténaires chargés. Je suis un ancien boursier JSPS depuis mon stage à l'IMS à Okasaki où j'ai travaillé sur la localisation des molécules aromatiques à l'intérieur des micelles par fluorescence résolue en temps.

En 1994, j'ai développé le premier montage Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM) in France que nous avons utilisé pour le dosage du calcium intracellulaire.

J'étudie actuellement la fluorescence de solides pour laquelle a été développé un microscope pour la vidéo imagerie de la fluorescence résolue en temps sous excitation en plein champ. Cette instrumentation nous permet d'étudier la fluorescence, la photochimie et les propriétés de nanocristaux fluorescents formés de molécules organiques. Nous montrons qu'à l'état solide, le petit nombre de quencher par centre émetteur explique une part importante de la complexité des déclin de fluorescence. Avec cela nous faisons des nanocapteurs ultralumineux pour la détection du TNT ou de l'hybridation de l'ADN.

Productions scientifiques :

95 publications, 14 conférences invitées, 3 Brevets.

Animation scientifique :

Comité Scientifique GDR Microscopie Fonctionnelle du Vivant,
Organisation du prix Instrumentation de la DCP SFC/SFP,
Membre du bureau de l'axe matériaux de Charm3at.