

CHIMIE PHYSIQUE. — *Loi de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration.* Note de M. FRANCIS PERRIN, présentée par M. Jean Perrin.

M. Jean Perrin a montré (1) que le phénomène bien connu de l'optimum de fluorescence résulte d'une décroissance continue du pouvoir fluorescent de la substance considérée lorsque sa concentration augmente, et il a indiqué une méthode pour mesurer directement ce pouvoir fluorescent (c'est-à-dire le rapport, à l'intensité de la lumière excitatrice, de l'intensité de la lumière qu'émet par unité de masse de corps fluorescent une couche mince de la solution considérée). Cette méthode consiste essentiellement à observer et à exciter la fluorescence de la solution, placée dans une cuve profonde, normalement à une même face plane; on peut ainsi étudier même les solutions très absorbantes.

Je me suis proposé de trouver la loi précise qui relie le pouvoir fluorescent à la concentration.

1. Les considérations théoriques suivantes permettent de prévoir la forme de cette loi :

Le pouvoir fluorescent Φ tendant vers une limite finie Φ_0 quand la concentration c tend vers zéro (2), le phénomène élémentaire de la fluorescence ne fait intervenir qu'une seule molécule. Il est probablement discontinu : une molécule absorbe un quantum de lumière excitatrice, passe à un état critique peu stable dans lequel elle subsiste un temps assez court, puis revient à son état normal en émettant un quantum de lumière de fluorescence. Le voisinage de molécules de même espèce, qui n'intervient pas dans la probabilité d'absorption (loi de Beer), ne peut diminuer le pouvoir fluorescent qu'en gênant le passage à l'état critique après l'absorption, ou en empêchant l'émission lumineuse lors du retour à l'état normal (3).

De toute façon, si à l'instant où une molécule du corps fluorescent absorbe un quantum de lumière, il se trouve à une distance r une molécule de même espèce, la probabilité d'une réémission par fluorescence doit être multipliée en moyenne par un facteur $f(r)$ inférieur à l'unité (la distance

(1) J. PERRIN, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 469.

(2) LÉPINE, *Diplôme d'études*, n° 171, 1914.

(3) Voir J. PERRIN, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 612.

initiale r détermine en effet les probabilités pour que les deux molécules se trouvent à des distances données l'une de l'autre aux instants ultérieurs). En admettant que les différentes molécules voisines agissent indépendamment les unes des autres, il est alors facile de calculer le facteur P par lequel il faut multiplier en moyenne la probabilité d'une réémission par fluorescence. Soit n le nombre moyen de molécules du corps fluorescent par unité de volume. La probabilité pour qu'il y ait à l'instant initial une de ces molécules dans une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur dr est⁽¹⁾ $n 4\pi r^2 dr$, et la probabilité pour qu'il n'y en ait aucune est $(1 - n 4\pi r^2 dr)$; comme dans le premier cas, nous devons multiplier par $f(r)$, et dans le deuxième cas par 1, la probabilité d'une émission de fluorescence, nous devons au total pour la couche considérée multiplier cette probabilité par

$$f(r) n 4\pi r^2 dr + 1(1 - n 4\pi r^2 dr) = 1 - n 4\pi r^2 dr [1 - f(r)].$$

En faisant le produit de toutes les expressions analogues pour les couches sphériques successives qui entourent la molécule considérée; on obtient

$$P = \prod [1 - n 4\pi r^2 [1 - f(r)] dr] = e^{\sum \log [1 - n 4\pi r^2 [1 - f(r)] dr]},$$

c'est-à-dire, en passant à la limite,

$$P = e^{-n \int_0^\infty 4\pi r^2 [1 - f(r)] dr}.$$

On doit donc avoir

$$(1) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-n \int_0^\infty 4\pi r^2 [1 - f(r)] dr}$$

ou, puisque la concentration c est proportionnelle à n ,

$$(2) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

k désignant une constante dépendant de la fonction inconnue $f(r)$. Donc, quel que soit le mécanisme de la protection, pourvu seulement qu'il y ait indépendance entre les actions des différentes molécules, et du moins tant que le volume du corps dissous reste petit par rapport au volume de la solution, *le pouvoir fluorescent doit décroître exponentiellement quand la concentration augmente.*

Le coefficient k a une signification physique simple; si nous considérons

(¹) En supposant que le volume des molécules dissoutes est petit par rapport au volume de la solution.

une cuve très mince contenant la solution fluorescente, son éclat sera proportionnel au produit de la concentration par le pouvoir fluorescent, c'est-à-dire à ce^{-kc} , et sera par suite maximum pour la concentration $c_m = \frac{1}{k}$. Le coefficient k est donc égal à l'inverse de la concentration qui est optimum pour une cuve infiniment mince, et l'on peut écrire

$$(3) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-\frac{c}{c_m}}$$

2. Pour déterminer expérimentalement les variations du pouvoir fluorescent, j'ai utilisé la méthode dont le principe est rappelé au début de cette Note. La fluorescence était observée à travers un écran coloré opaque à la lumière excitatrice, ce qui élimine toute lumière parasite.

Les mesures ont très-bien vérifié la loi de décroissance exponentielle, depuis les grandes dilutions jusqu'à des concentrations atteignant trois à quatre fois la concentration optimum c_m (le pouvoir fluorescent est alors réduit environ au trentième de sa valeur initiale). Elles ont donné pour les concentrations optima c_m les valeurs suivantes (en molécules-grammes par centimètre cube) :

Bleu fluorescent.....	0,52.10 ⁻⁵
Bleu de méthylène nouveau.....	0,84.10 ⁻⁵
Éosine (solution alcaline) (1).....	1,67.10 ⁻⁵
Uranine (solution alcaline) (1).....	1,28.10 ⁻⁵
Sulfate acide de quinine.....	15 .10 ⁻⁵
Esculine (solution alcaline) (2)....	7, 3.10 ⁻⁵
Phénanthrène (dans benzine).....	300 .10 ⁻⁵ (environ)

La portion du travail se rapportant à l'uranine, à la quinine et à l'esculine a été faite par M. Azéma (Diplôme d'études).

(1) En solution neutre l'éosine, et surtout l'uranine, présente un écart important à la loi exponentielle, par suite sans doute d'une hydrolyse qui diminue la concentration effective en molécules fluorescentes.

(2) Les solutions d'esculine s'altérant très rapidement les mesures correspondantes sont assez incertaines.