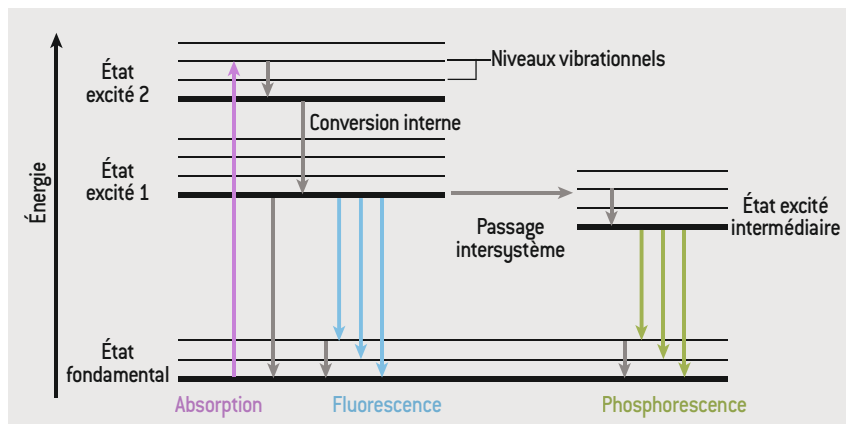


butions ont conduit au diagramme de Perrin-Jablonski, qui représente les divers processus mis en jeu dans la photoluminescence (voir la figure 3). Ainsi, il y a fluorescence quand une molécule portée dans un état excité par absorption d'un photon se désexcite à partir de cet état en émettant un photon, et phosphorescence quand la molécule se désexcite en passant par un état excité différent de celui atteint lors de l'absorption. C'est là que réside la distinction entre ces processus, dont les spectres et durées de vie sont très différents.

Tout s'éclaire !

La seconde moitié du XIX^e siècle est féconde en applications de la photoluminescence. Becquerel conçoit l'idée du tube fluorescent dès 1857 : il propose de recouvrir la paroi interne d'un tube à décharge avec des luminophores qu'excitera le rayonnement ultraviolet produit par la décharge électrique dans un gaz (de la vapeur de mercure dans les tubes actuels et les lampes fluocompactes). Avec des luminophores couvrant le spectre visible, la lumière émise est blanche. Des traceurs fluorescents sont aussi utilisés en hydrogéologie : en 1877, l'urane (sel disodique de la fluorescéine) a permis de montrer qu'une grande partie du Danube rejoint le Rhin via le lac de Constance et se jette dans la mer du Nord, et donc pas seulement dans la mer Noire comme le montrent les cartes géographiques !

En chimie, la fluorescence est vite apparue comme une méthode d'analyse sensible et sélective. En 1862, Victor Pierre, à Prague, montre que chaque substance fluorescente émet un spectre qui lui est propre. Et en 1868, Friedrich Goppelsröder, à l'Université de Bâle, découvre que, complexée par des ions aluminium, la morine (un dérivé d'hydroxyflavine) produit une fluorescence intense qui la rend détectable. Aujourd'hui, l'analyse par fluorescence est courante : détection d'hydrocarbures, de métaux toxiques, d'oxygène, de traces d'explosifs, etc. La photoluminescence est en outre un remarquable outil diagnostique (angiographie, puces à ADN, détection de tumeurs) et de visualisation du vivant, grâce en particulier à la mise en œuvre



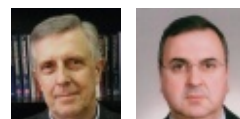
3. DIAGRAMME DE PERRIN-JABLONSKI montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence pour une molécule organique en solution. La longueur d'onde des photons émis par fluorescence est supérieure à celle des photons absorbés (loi de Stokes), car la molécule a perdu une partie de son énergie par relaxation vibrationnelle et conversion interne. La phosphorescence résulte du passage de la molécule par un autre état excité que ceux accessibles par absorption. Cette transition, nommée passage intersystème, a lieu quand un électron de la molécule excitée change d'état de spin. En principe interdite par les lois de la physique quantique, elle se réalise néanmoins parfois, en particulier en présence d'atomes lourds soit dans la molécule, soit dans son voisinage. Les flèches grises représentent des transitions non radiatives.

de protéines fluorescentes et de nanocristaux semi-conducteurs. De nombreuses applications pratiques ont aussi vu le jour : azurants optiques pour rendre le linge « plus blanc que blanc », contrôle non destructif des matériaux, marquage des billets de banque et autres documents, pictogrammes phosphorescents, décorations, vêtements (dont le gilet de sécurité) et cosmétiques fluorescents...

Et le phosphore de Bologne ? La substance phosphorescente y a été identifiée : il s'agit de sulfure de baryum produit par calcination du sulfate de baryum contenu dans les pierres de Cascariolo. Quant à la molécule responsable de la fluorescence des décoctions de *Lignum nephriticum*, elle a aussi été isolée (en 2009 !), et nommée matlaline (le mot aztèque Matlali signifiant « bleu ») : absente de la plante, elle est produite par l'oxydation d'un composé flavonoïde de l'arbre.

Enfin, on a percé le mystère des fluorines. Mystère, car le fluorure de calcium, constituant essentiel des cristaux, n'est pas fluorescent ! En fait, les fluorines naturelles contiennent des traces de plusieurs éléments de la famille des lanthanides : les luminescences bleues et rouges sont dues aux ions europium, et la luminescence jaune à la présence d'yttrium et de dysprosium. ■

LES AUTEURS



Bernard VALEUR est professeur émérite au Conservatoire national des arts et métiers et chercheur au Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (UMR 8531, CNRS/ENS-Cachan).

Mário BERBERAN-SANTOS est professeur à l'Institut supérieur technique de l'Université technique de Lisbonne.

✓ BIBLIOGRAPHIE

B. Valeur et M. N. Berberan-Santos, A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, *Journal of Chemical Education*, vol. 88, pp. 731-738, 2011.

B. Valeur, *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.

B. Valeur, *Lumière et Luminescence*, Belin, 2005.

EN IMAGES

Le fleuron de la Station spatiale

Un extraordinaire détecteur traque désormais la matière noire et l'antimatière à bord de la Station spatiale internationale.

George MUSSER

La NASA ayant décidé la fin de ses navettes spatiales, il a failli finir emballé dans un hangar. AMS (Alpha Magnetic Spectrometer, ou spectromètre magnétique alpha), le détecteur de rayons cosmiques le plus perfectionné du monde, avait pourtant été développé 16 ans durant et coûté la bagatelle de 1,5 milliard d'euros. Heureusement, une énergique campagne des physiciens ayant fait bouger le Congrès américain, la livraison de AMS à la Station spatiale internationale (ISS) a fait partie de l'ultime mission de la navette *Endeavour*, en mai 2011.

Les rayons cosmiques sont des particules hautement énergétiques (surtout des protons et des noyaux d'hélium) provenant d'étoiles ordinaires, de trous noirs, d'étoiles à neutrons, de supernovae et de... on ne sait quoi ! Cette dernière catégorie est la plus intéressante, et est aussi la principale raison d'être de AMS. Elle pourrait contenir quelque signal dû à la « matière noire », cette masse qui manque pour expliquer la dynamique des galaxies par les lois de la gravitation telles que nous les comprenons. Les physiciens espèrent que, dans l'espace, des « grumeaux » de matière noire se manifesteront par quelque gerbe de particules détectables... D'autres chercheurs espèrent

la mise en évidence de flux d'antiatomes en provenance de galaxies d'antimatière.

PAMELA, un prédécesseur de AMS lancé en 2006, a déjà détecté des indices possibles de matière noire et autres phénomènes exotiques, mais ses résultats restent ambigus, car ce calorimètre spatial ne peut distinguer des antiparticules de faible masse (un positron, par exemple) de particules massives et de même charge électrique (un proton, par exemple). C'est pourquoi, grâce à un jeu de détecteurs jamais rassemblés auparavant dans un même instrument, AMS déterminera en une seule fois toutes les propriétés d'une particule : masse, vitesse, type, charge électrique.

Cela fait de AMS un monstre parmi les instruments spatiaux : sept tonnes (plus de 14 fois la masse de PAMELA) et une consommation de 2 400 watts... Il est aujourd'hui, curieusement, la principale raison d'être de la Station spatiale internationale, puisque, sans la puissance électrique de bord et les ajustements périodiques de l'orbite de la station, l'exploitation de AMS serait impensable. Bien entendu, cela ne calmera pas les sceptiques de l'ISS, mais garantit au moins qu'une recherche de classe mondiale y est menée.

George MUSSER est rédacteur à la revue *Scientific American*.

SYSTÈME DE MESURE DU TEMPS DE VOL (1)

Rôle : Mesurer la vitesse et la charge de la particule.

Conception : Des couches successives de polymère transparent scintillent au passage d'une particule chargée.

Fonctionnement : Deux compteurs de ce type mesurent le temps pris par une particule pour traverser l'instrument.

AIMANT

Rôle : Courber les trajectoires des particules chargées.

Conception : Un aimant permanent de 0,15 tesla. Pour allonger la durée de vie de l'instrument, il a remplacé l'aimant supraconducteur initialement prévu.

Fonctionnement : Toute particule chargée positivement est déviée d'un côté, toute particule chargée négativement est déviée du côté opposé.

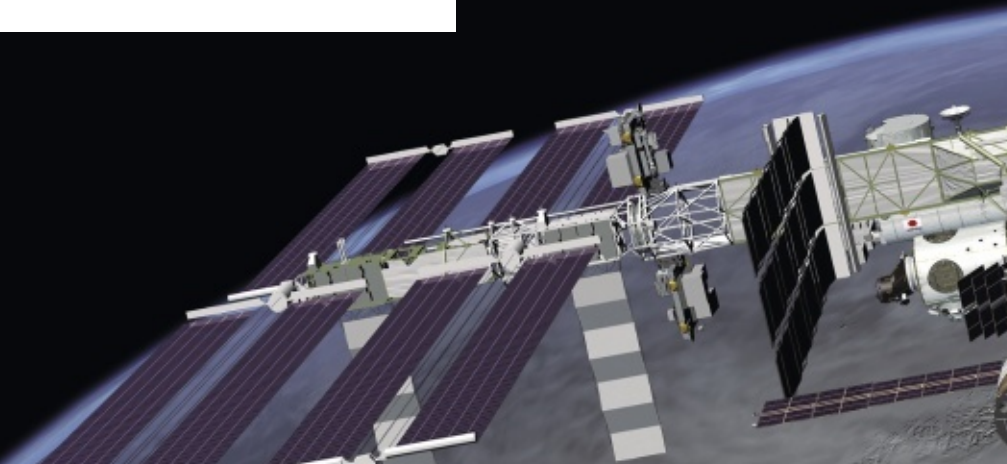
TRAJECTOGRAPHE EN SILICIUM

Rôle : Mesurer la charge et la quantité de mouvement des particules.

Conception : Neuf plans successifs de détecteurs de particules.

Fonctionnement : Les mesures successives des détecteurs reconstituent la trajectoire de chaque particule à travers le champ magnétique.

Illustration de Don Foley ; source pour le modèle de la Station spatiale internationale : NASA



DÉTECTEUR À RAYONNEMENT DE TRANSITION

Rôle : Distinguer les particules de faible masse des particules de masse importante.

Conception : Un empilement de 20 couches de laine de fibres de polyéthylène et de tubes remplis de gaz (un mélange xénon- CO_2).

Fonctionnement : Une particule de faible masse traversant la couche de fibres émet un rayon X, qui est détecté par l'ionisation du gaz dans l'un des tubes disposés en dessous.

PARTICULES CHARGÉES POSITIVEMENT

PARTICULES CHARGÉES NÉGATIVEMENT

COMPTEUR D'ANTICOÏNCIDENCES

Rôle : Identifier les particules pénétrant par les côtés.

Conception : Un cylindre composé d'éléments en polymère transparent qui scintillent quand ils sont traversés par une particule chargée.

Fonctionnement : Pour que les données nécessaires à l'analyse des propriétés d'une particule soient complètes, il faut que celle-ci traverse tout l'instrument. Ce compteur permet donc d'éliminer les signaux créés dans les autres instruments par les particules venues de côté.

SYSTÈME DE MESURE DU TEMPS DE VOL (2)

DÉTECTEUR DE RAYONNEMENT CHERENKOV

Rôle : Mesurer la vitesse et la charge des particules.

Conception : Aérogel (solide ultraléger) et fluorure de sodium entourés de capteurs de lumière.

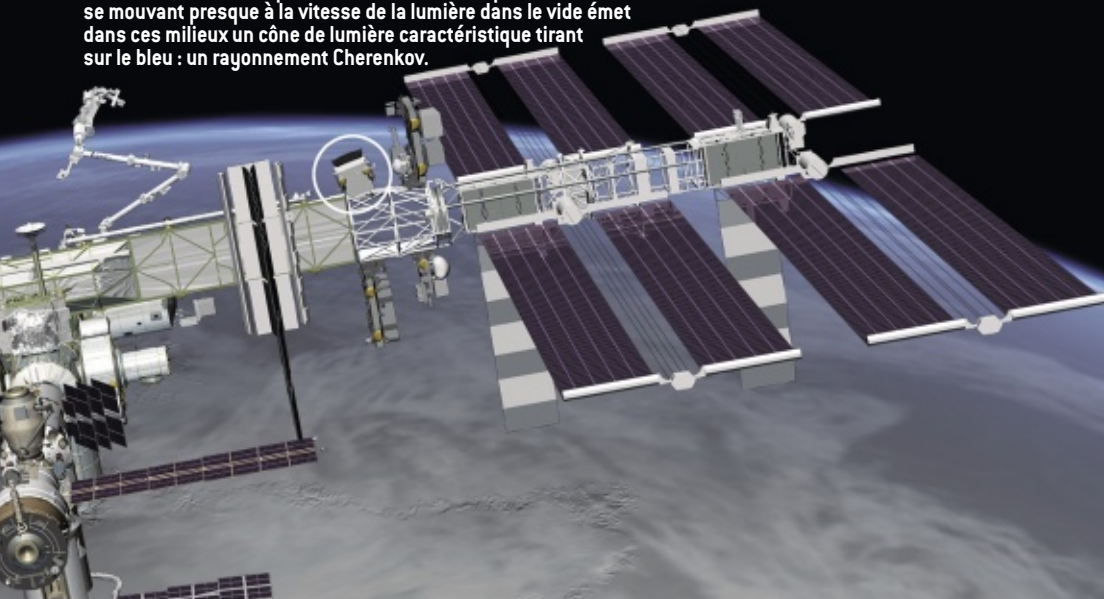
Fonctionnement : La vitesse de la lumière dans l'aérogel est cinq pour cent inférieure à celle dans le vide ; dans le fluorure de sodium, elle est 23 pour cent inférieure. Une particule se mouvant presque à la vitesse de la lumière dans le vide émet dans ces milieux un cône de lumière caractéristique tirant sur le bleu : un rayonnement Cherenkov.

CALORIMÈTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Rôle : Déterminer le type de particules et leur direction.

Conception : Un empilement de feuilles de plomb couvertes d'époxy et incorporant des fibres optiques.

Fonctionnement : La traversée du matériau par une particule déclenche une gerbe de particules secondaires ; l'amplitude et la forme de la gerbe permettent d'identifier la particule et de mesurer son énergie, même si la particule est neutre.



 LOGIQUE & CALCUL

La logique de la perfection

Les logiciens ne manquent pas de culot. Ils se permettent de raisonner sur d'hypothétiques êtres omnipotents ou omniscients et concluent, de façon presque catégorique, à l'impossibilité de leur existence.

Jean-Paul DELAHAYE

La logique, par essence universelle, veut tout envisager. Toutefois, contrairement à la poésie et à certaines formes de philosophie, elle s'impose une rigueur aussi parfaite que possible, qu'elle prétend atteindre par la formalisation. Or certains domaines ne se laissent pas enfermer dans des règles en nombre limité et n'utilisant qu'un nombre fini de composants : comment les traiter ?

Les questions concernant les êtres parfaits, l'omnipotence et l'omniscience sont délicates. Elles touchent à des sujets que la théologie aimerait tenir éloignés des logiciens et des mathématiciens ergoteurs qui risquent de produire des conclusions déplaisantes et contraires aux traditions. Le souhaite, et sans doute la nécessité, de ne professer que des théories solides et la volonté d'y argumenter sans risquer d'incohérences ont cependant conduit les théologiens à préciser des arguments, aussi serrés que possibles, sur les êtres tout-puissants ou dont le savoir recouvre tout. Thomas d'Aquin et bien d'autres se sont occupés de ces sujets, et les ont ouverts à la discussion rationnelle.

Nous aurons un regard sur des questions considérées comme hors du champ des sciences. Qu'est-ce qu'un esprit rigoureux permet de formuler sur l'omnipotence et l'omniscience ?

Un être omnipotent peut-il exister ? Vieille question ! Il est délicat de trouver une définition de l'omnipotence qui résiste à l'analyse logique, car l'idée d'omnipotence amène des contradictions.

Le premier paradoxe de la toute-puissance est le paradoxe de la pierre. Il semble être connu depuis le XII^e siècle et a été discuté par Averroès (1126-1198) et Thomas d'Aquin (1224-1294). Il s'exprime sous la forme d'une question : *Un être tout-puissant peut-il créer une pierre si lourde qu'il ne puisse la soulever ?* S'il ne peut créer une telle pierre, c'est qu'il n'est pas tout-puissant. S'il le peut, alors, puisqu'il ne pourra pas soulever la pierre créée, c'est qu'il n'est pas tout-puissant. Conclusion : il n'existe pas d'être tout-puissant.

Un être tout-puissant est-il soumis aux lois de la logique ?

Thomas d'Aquin répond que ce type de paradoxe se fonde sur une incompréhension de la toute-puissance. Un être tout-puissant ne l'est que dans la mesure où ses actes ne s'opposent pas à la logique, c'est-à-dire ne sont pas des absurdités : « Ce qui implique contradiction ne tombe pas sous la toute-puissance de Dieu. » Créer un « cercle carré » est logiquement impossible. Cela n'a aucun sens de demander une telle chose à un être tout-puissant. Être tout-puissant, c'est seulement disposer du pouvoir de faire tout ce qui ne s'oppose pas à la logique. Qu'un être tout-puissant crée une pierre qu'il ne pourra pas soulever est un non-sens puisque, en faisant cela, il nierait son omnipotence ;

d'après Thomas d'Aquin, il n'y a pas à se poser la question.

La discussion n'est cependant pas terminée, car la réponse de Thomas d'Aquin conduit à s'interroger sur ce que signifie « logiquement impossible ». Le philosophe anglais contemporain Tzachi Zamir soutient que la toute-puissance inclut la possibilité de ne plus l'exercer et qu'un être tout-puissant peut décider à tout moment, puisqu'il est libre, de ne plus l'être : un charpentier peut décider de construire un bateau si lourd qu'il sera incapable de le soulever une fois terminé. Dieu peut faire de même : il n'y a donc pas de contradiction en soi dans la question de la lourde pierre.

Certains philosophes ont défendu l'idée que le dieu de la Bible, réputé omnipotent, pouvait s'opposer à la logique. Descartes, par exemple, attribue au dieu des chrétiens le pouvoir extrême de changer des vérités qui nous semblent nécessaires, y compris les vérités mathématiques. Les spécialistes se disputent encore aujourd'hui sur cette omnipotence extrême. Descartes explique sa position dans une lettre au père Mersenne datée du 15 avril 1630 :

« Ceux qui n'ont point de hautes pensées, peuvent aisément devenir athées ; et parce qu'ils comprennent parfaitement les vérités mathématiques, et non pas celle de l'existence de Dieu, ils ne croient pas qu'elles en dépendent. Mais ils devraient juger au contraire, que puisque Dieu est une cause dont la puissance surpasse les bornes de l'entendement humain, elles sont quelque