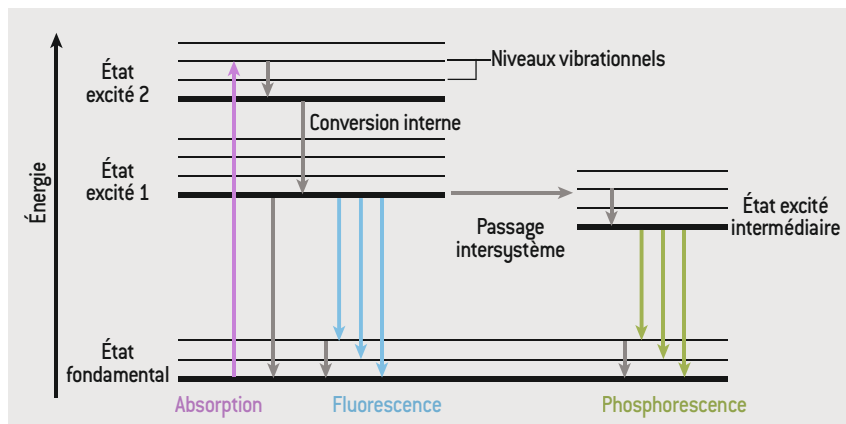


butions ont conduit au diagramme de Perrin-Jablonski, qui représente les divers processus mis en jeu dans la photoluminescence (voir la figure 3). Ainsi, il y a fluorescence quand une molécule portée dans un état excité par absorption d'un photon se désexcite à partir de cet état en émettant un photon, 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'uranine (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



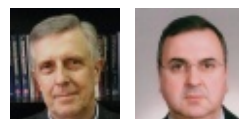
3. DIAGRAMME DE PERRIN-JABLONSKI montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence pour une molécule organique en solution. La longueur d'onde des photons émis par fluorescence est supérieure à celle des photons absorbés (loi de Stokes), car la molécule a perdu une partie de son énergie par 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

