

# La luminescence moléculaire : définitions, exemples et applications

## B - Chimiluminescence, bioluminescence et triboluminescence

par Jonathan PIARD, Rémi FRANCO, Victor CASTAING, Raphaël HAHN et Nicolas GAUTHIER

Département de Chimie  
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex  
jonathan.piard@ens-cachan.fr  
victor.castaing@ens-cachan.fr  
raphael.hahn@ens-cachan.fr  
nicolas.gauthier@ens-cachan.fr

**D**ANS UN PREMIER ARTICLE, les différents processus de luminescence ont été définis et illustrés par des manipulations simples à mettre en œuvre et plusieurs expériences ont été proposées afin de mettre en évidence les phénomènes de photoluminescence (fluorescence, phosphorescence et luminescence des complexes). Nous abordons dans ce deuxième article les phénomènes de chimiluminescence, bioluminescence et triboluminescence. Pour chaque phénomène, de brèves généralités sont données afin de remettre les expériences proposées dans un contexte plus global. Ces expériences peuvent être menées à différents niveaux d'étude suivant le matériel à disposition. Une analyse quantitative nécessitera l'utilisation d'un spectrofluorimètre au contraire d'une analyse qualitative qui reste souvent aisément réalisable.

## 1. LA LUMINESCENCE

### 1.1. Historique

L'histoire de la fluorescence remonte au XVI<sup>e</sup> siècle avec l'étude des propriétés optiques d'extraits de plantes. En 1565, Nicolás Monardes, physicien et botaniste espagnol, fait état pour la première fois de l'observation du phénomène de fluorescence dans «*Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales*» [1-3]. Dans cet article, il y décrit l'opalescence bleutée de l'infusion de bois de *Lignum nephriticum* dans certaines conditions. Toutefois c'est à George Gabriel Stokes dans son «*On the Change of Refrangibility of Light*» de 1852 que l'on doit la première véritable compréhension du phénomène [4-5]. En effet, en s'appuyant sur les observations faites par John Herschel (XIX<sup>e</sup> siècle), Stokes démontre pour la première fois que l'émission est consécutive à une absorption de la lumière. Pour cela, il disperse la lumière du soleil au moyen d'un prisme et illumine une solution de sulfate de quinine avec cette lumière. Il note alors que l'émission n'a réellement lieu que lors d'une irradiation dans

la région de l'ultraviolet (UV). Dans les autres régions, aucun phénomène particulier ne se produit (cf. figure 1).

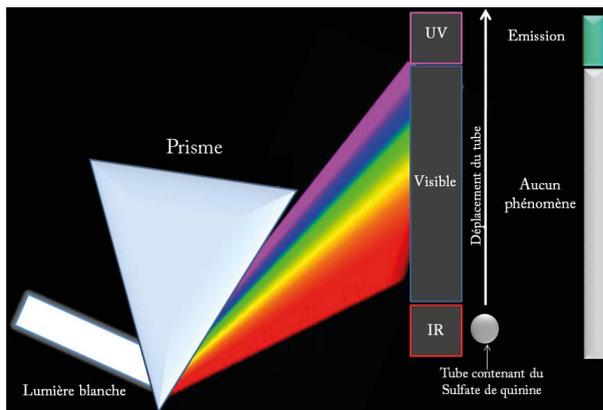


Figure 1 - Expérience de Stokes.

Il introduit le terme de fluorescence. «Fluor» car il est connu à cette époque que la plupart des variétés de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) mettent en évidence ce phénomène et «escence» qui se rapproche de opalescence [5]. Il est alors intéressant de noter que des études ont par la suite montré que la fluorescence est due à des impuretés (Yttrium, Dysprosium...) contenues dans le cristal. Par conséquent, l'étymologie du mot fluorescence n'est plus scientifiquement justifiée aujourd'hui.

De manière conjointe, un autre phénomène d'émission de lumière a dès le début du XVI<sup>e</sup> siècle, fait l'objet d'une attention particulière : la phosphorescence. En 1602, Vincenzo Cascariolo, un cordonnier italien, découvre qu'une pierre constituée de sulfure de baryum ( $\text{BaS}$ ) émet une lumière bleue dans le noir. De l'étude de cette même pierre, Licetus propose pour la première fois en 1640 le concept d'émission de lumière d'origine non thermique [6]. En 1669, l'alchimiste allemand Hennig Brand obtient pour sa part en faisant chauffer de l'urine un élément luisant dans l'obscurité. Il lui donne alors le nom de phosphorus, du grec *phôs* (lumière) et *phoros* (porteur). On sait aujourd'hui que c'est en fait l'entretien de la réaction chimiluminescente d'oxydation du phosphore ( $\text{P}_4 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{PO}_3$ ) qui est à l'origine de cette luminescence. Puis, en 1842, Henri Becquerel est le premier à identifier à partir de ses études sur le sulfure de calcium ( $\text{CaS}$ ) – qui est un composé phosphorescent – une caractéristique fondamentale des processus d'émission de lumière : la longueur d'onde de la lumière émise est plus élevée que celle de la lumière incidente [7]. Toutefois c'est Stokes évoqué précédemment dans le cas du phénomène de fluorescence qui pose les fondements théoriques de cette observation et identifie que la longueur d'onde d'émission est supérieure à celle d'excitation. On parle alors de déplacement de Stokes. C'est également

au XIX<sup>e</sup> siècle que la distinction entre fluorescence et phosphorescence apparaît. Mais ce n'est qu'en 1929 que les premiers fondements théoriques de cette distinction sont postulés par Jean Perrin [8].

Bien qu'historiquement les phénomènes de fluorescence et phosphorescence furent les premiers observés, de nombreux autres phénomènes d'émission de lumière ont ensuite été mis en évidence. En 1888, Gustav Heinrich Wiedemann invente le terme de «Luminescenz» pour qualifier les processus d'émission de lumière d'origine non thermique que l'on distingue alors de l'incandescence (émission liée à la température) [9].

### 1.2. Définitions

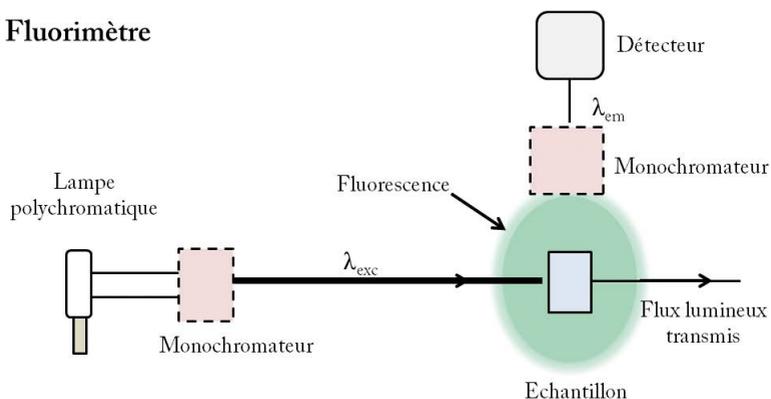
On classe les différents phénomènes d'émission de lumière suivant le mode d'excitation. Une luminescence induite par :

- ◆ une absorption de la lumière (photons) est qualifiée de **photoluminescence** ; ce phénomène a fait l'objet de la partie A de cet article ;
- ◆ une réaction chimique est qualifiée de **chimiluminescence** ; ce phénomène fait l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ une friction mécanique est qualifiée de **triboluminescence** ; ce phénomène fait l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ une réaction biologique (ie générée par un organisme vivant) est qualifiée de **bioluminescence** ; ce phénomène fait l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ un champ électrique est qualifiée d'**électroluminescence** ; ce phénomène ne sera pas détaillé ici ;
- ◆ une élévation de la température est qualifiée de **thermoluminescence** ; ce phénomène ne sera pas détaillé ici.

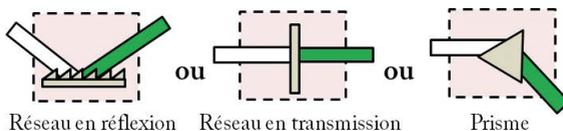
### 1.3. Mise en œuvre expérimentale

Les propriétés de luminescence d'une molécule sont déterminées de manière quantitative au moyen d'un spectrofluorimètre dont un schéma est donné en figure 2 (cf. page ci-après). Les monochromateurs utilisés sont généralement des réseaux en réflexion même si des réseaux en transmission voire des prismes sont parfois utilisés (figure 2 dans le cas d'une sélection d'une longueur d'onde dans le vert) [10]. Comme pour un spectrophotomètre d'absorption, un rayonnement lumineux incident est envoyé sur l'échantillon. On parle ici de **faisceau d'excitation** et on note sa longueur d'onde  $\lambda_{exc}$ . Le processus de fluorescence étant isotrope, le rayonnement lumineux résultant de l'émission de fluorescence est récolté à 90° du faisceau d'excitation afin de ne pas saturer le détecteur par ce dernier. On parle de **faisceau d'émission** et on note sa longueur d'onde  $\lambda_{em}$ .

## Fluorimètre



## Monochromateur



**Figure 2** - Schéma d'un spectrophotomètre et des différentes possibilités de source et de monochromateur dans le cas d'une sélection d'une longueur d'onde dans le vert. Dans le cas de la chimie (ou la bioluminescence), le faisceau d'excitation est occulté.

Cet appareil peut être utilisé dans plusieurs modes suivant le phénomène de luminescence étudié :

- ◆ Dans le cas de la fluorescence, on fixe  $\lambda_{exc}$  pour enregistrer un spectre d'émission en faisant varier  $\lambda_{em}$ . La lumière incidente est envoyée de manière continue. Le retour à l'état fondamental des molécules est très rapide (quelques nanosecondes) si bien que l'arrêt de l'irradiation incidente induit quasi instantanément une perte de la fluorescence. On peut aussi enregistrer un spectre d'excitation. On fixe alors la longueur d'onde  $\lambda_{em}$  choisie au sein d'une bande de fluorescence (généralement le maximum de fluorescence ( $\lambda_{max}(\text{fluo})$ ) en faisant varier  $\lambda_{exc}$ . Les spectres d'excitation représentent la contribution du spectre d'absorption à l'émission de fluorescence. Ceux-ci peuvent donc permettre de déterminer les bandes d'absorption conduisant à la fluorescence.
- ◆ Dans le cas de la phosphorescence, on fixe  $\lambda_{exc}$  pour enregistrer un spectre d'émission. La lumière incidente est envoyée de manière continue (cas 1) ou discontinue. (cas 2) Dans le premier cas (cas 1), le spectre d'émission est constitué de bandes d'émission liées à la fois au processus de fluorescence et de phosphorescence. Dans ce cas, il s'agit d'un spectre de photoluminescence. Dans le deuxième cas (cas 2), le spectre d'émission ne laisse apparaître que le spectre lié au processus de phospho-

rescence si la cadence de l'irradiation incidente et de la détection sont telles qu'elles laissent le temps à la fluorescence de s'achever. Ceci s'avère réalisable assez souvent car la phosphorescence possède généralement une durée de vie assez longue ( $\sim$  ms). Pour chaque longueur d'onde d'émission, une impulsion est envoyée sur l'échantillon (on parle de flash). Puis après un temps de délai  $\Delta t_1$  de quelques ms, le détecteur enregistre le signal émis par l'échantillon pendant un temps  $\Delta t_2$  que l'on nomme temps de porte avant de déclencher une nouvelle impulsion. Le temps de déclin total est noté  $\Delta t_3$  et il est inférieur au temps entre deux impulsions. L'expérimentateur peut faire varier le nombre de flashes par longueur d'onde d'émission (cf. figure 3).

- ◆ Dans le cas de la chimi- ou la bioluminescence (partie B de cet article), le faisceau d'excitation est occulté si bien que la lumière incidente provient exclusivement de l'échantillon<sup>(1)</sup>. Dans le cas du suivi cinétique de tels phénomènes, la longueur d'onde  $\lambda_{em}$  est fixée et le détecteur enregistre l'évolution temporelle du signal qu'il reçoit.

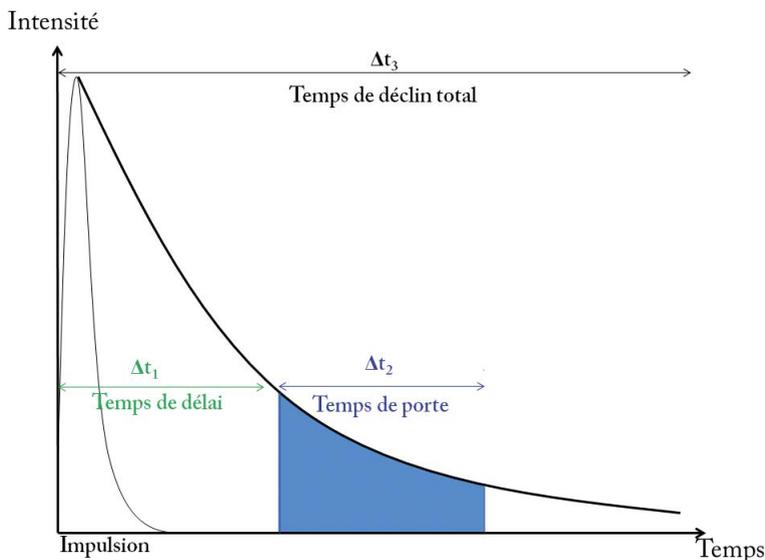


Figure 3 - Paramètres expérimentaux dans le cas de l'acquisition d'un spectre de phosphorescence.

Dans cet article, l'ensemble des expériences ont été effectuées en utilisant un spectrofluorimètre Cary Eclipse de chez Varian (Agilent) qui possède l'ensemble des modes : fluorescence, phosphorescence et chimiluminescence.

(1) Une occultation manuelle du faisceau n'est pas souhaitée si ce mode n'existe pas sur l'appareil. En effet, l'appareil aurait alors tendance à attendre un signal d'émission en relation avec l'excitation et ne donnerait pas le spectre adéquat.

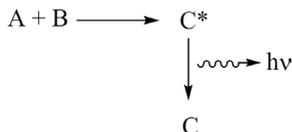
## 2. LA CHIMILUMINESCENCE AU LABORATOIRE

### 2.1. Généralités

La chimiluminescence est la production (émission) de lumière suite à une réaction chimique. La réaction chimique entraîne la formation d'un produit qui se trouve dans un état électronique excité (et non fondamental comme usuellement). Deux cas de figure peuvent conduire alors à l'émission de lumière :

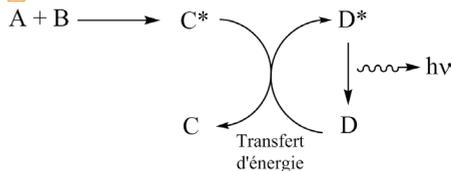
- ◆ **Cas 1** : le retour du produit formé à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon (cf. figure 4A). C'est par exemple le cas du luminol qui sera traité au sous-paragraphe 3.2. On parle aussi de chimiluminescence directe.
- ◆ **Cas 2** : le produit formé à l'état excité transfère son énergie à une autre espèce qui est à son tour excitée et émet un photon (cf. figure 4B). C'est par exemple le cas du TCPO (oxalate de di(2,4,6-trichlorophényle)) qui sera traité au sous-paragraphe 2.3. On parle aussi de chimiluminescence indirecte.

A



Cas 1 : Luminol.

B



Cas 2 : TCPO.

Figure 4 - Les différents cas de chimiluminescence.

Tout comme pour les processus de photoluminescence, on définit un rendement quantique de chimiluminescence (noté  $\Phi_{CL}$ ) pour quantifier l'efficacité de la production de lumière suite à la réaction chimique.

$$\Phi_{CL} = \frac{\text{nombre de moles de photons émis}}{\text{nombre de moles de réactifs limitant}}$$

Celui-ci est relié à  $\Phi_f$  (rendement quantique de fluorescence de C pour la chimiluminescence directe) par l'équation suivante dans le cas 1 :

$$\Phi_{CL} = \Phi_{CE} \times \Phi_f \times \Phi_R$$

où  $\Phi_{CE}$  est le rendement de chimiexcitation (*i.e.* la probabilité que la réaction génère le produit à l'état excité) de valeur comprise entre 0 et 1 et  $\Phi_R$  est le rendement de réaction (*i.e.* la fraction de réactifs qui réagissent pour donner le produit C et non une réaction secondaire) dont la valeur est habituellement prise égale à 1. Le produit obtenu par la réaction chimique ne peut pas produire plus d'un photon. Par conséquent, la valeur maximale de  $\Phi_{CL}$  est 1. On remarque alors que si l'espèce C formée est très peu fluorescente (ou phosphorescente),  $\Phi_{CL}$  est faible. Dans ce cas, on essaie de se placer dans des conditions favorables à un transfert d'énergie avec une espèce D (cas 2). Dans

ce cas, on obtient alors :

$$\Phi_{CL} = \Phi_{CE} \times \Phi_f' \times \Phi_R \times \Phi_{ET}$$

où  $\Phi_{ET}$  est le rendement de transfert d'énergie (*i.e.* la probabilité que l'espèce  $C^*$  transfère son énergie à  $D$ ) de valeur comprise entre 0 et 1 et  $\Phi_f'$  est le rendement quantique de fluorescence de l'espèce  $D$ .

Les valeurs de  $\Phi_{CL}$  se situent généralement autour de 1 %. Expérimentalement, la détermination de  $\Phi_{CL}$  n'est pas chose aisée, car la détermination de  $\Phi_{CE}$  et  $\Phi_{ET}$  n'est pas évidente. La détermination de  $\Phi_{CE}$  et  $\Phi_{ET}$  et par conséquent de  $\Phi_{CL}$  peut être faite en réalisant des études spectroscopiques et en s'appuyant sur des modèles qui dépassent le cadre de cet article. Toutefois, une détermination rapide peut être réalisée par comparaison avec la valeur pour une molécule de référence : le luminol par exemple ( $\Phi_{CL} = 1\%$ ) [11].

## 2.2. La chimiluminescence du luminol

### 2.2.1. Produits et matériel

#### 2.2.1.1. Matériel

Un spectrofluorimètre + cuves à quatre faces polies en plastique, verre ou quartz + support de cuves ♦ Un spectrophotomètre UV-Visible ♦ Un erlenmeyer de 250 mL, deux de 100 mL et un de 25 mL ♦ Une micropipette de 1 mL (ou des pipettes jaugées) ♦ Pipettes Pasteur ♦ Fiole jaugée de 100 mL ♦ Deux éprouvettes graduées de 100 mL ♦ Trois éprouvettes graduées de 10 mL ♦ Une balance de précision.

#### 2.2.1.2. Produits

Luminol ou amino-3-phtalylhydrazide (CAS n° 521-31-3) ♦ NaOH à 0,1 et 2,0 mol · L<sup>-1</sup> ♦ Solution d'hexacyanoferrate (III) ou ferricyanure de potassium à 0,1 mol · L<sup>-1</sup> ♦ Solution de peroxyde d'hydrogène à 0,17 mol · L<sup>-1</sup> (2 volumes) ♦ Eau distillée.

### 2.2.2. Mode opératoire

#### 2.2.2.1. Préparation des solutions

Dans un premier erlenmeyer de 250 mL, dissoudre 0,10 g de luminol (0,57 mmole) dans 7 mL de solution de soude à 2,0 mol · L<sup>-1</sup> et 90 mL d'eau. On obtient une solution  $S_1$  de concentration  $5,9 \times 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup> en luminol<sup>(2)</sup>. La dissolution du luminol peut prendre quelques minutes<sup>(3)</sup>. Préparer une solution  $S_2$  en diluant par 200 la solu-

(2) On peut aussi utiliser une solution de soude à 0,1 mol · L<sup>-1</sup> (97 mL) mais la dissolution du luminol s'avère plus longue.

(3) On peut utiliser un bain à ultrasons pour aller plus rapidement.

tion  $S_1$  (placer 0,5 mL dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de la soude à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Préparer ensuite des solutions d'hexacyanoferrate (III) de potassium à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de peroxyde d'hydrogène à  $0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en diluant dix fois les solutions respectivement à  $0,10$  et  $0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (0,2 volume)<sup>(4)</sup>. Pour cela, placer 5 mL des solutions à diluer dans un erlenmeyer de 100 mL et ajouter 45 mL d'eau.

### 2.2.2.2. Analyse qualitative

Placer environ 10 mL de solution  $S_1$  dans un erlenmeyer de 25 mL. Y ajouter 10 mL de solution de peroxyde d'hydrogène à 0,2 volume. Finalement, se placer dans l'obscurité et ajouter goutte à goutte la solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Observer la chimiluminescence lors de l'ajout de chaque goutte.

### 2.2.2.3. Analyse quantitative

#### 2.2.2.3.1. Fluorescence du luminol

Prélever 2-3 mL de la solution  $S_2$  et la placer dans une cuve. Enregistrer un spectre d'absorption (280-600 nm). Vérifier que le maximum d'absorption dans l'UV possède une valeur comprise entre 0,1 et 0,3. Si tel est le cas, enregistrer un spectre d'émission (360-650 nm) en excitant à 350 nm. Sinon, effectuer une dilution supplémentaire de la solution (avec de la soude à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) pour qu'il en soit ainsi et enregistrer un spectre d'émission. Réaliser par la suite le spectre d'excitation ( $\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$ ) entre 280 et 600 nm.

#### 2.2.2.3.2. Chimiluminescence du luminol

Placer 1 mL de solution  $S_1$  dans une cuve à l'aide d'une micropipette. Y ajouter 1 mL de solution de peroxyde d'hydrogène à 0,2 volume. Placer le spectrofluorimètre dans le mode Bio/chimiluminescence (cf. sous-paragraphe 1.3.) et y introduire la cuve. Finalement, ajouter 1 mL de solution de ferricyanure de potassium à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et enregistrer le spectre de chimiluminescence (350-650 nm). Identifier le maximum du spectre ( $\lambda_{max}^{CL}$ ) et recommencer l'expérience en suivant la cinétique de la réaction de luminescence à  $\lambda_{max}^{CL}$ . Dans notre cas  $\lambda_{max}^{CL} = 425 \text{ nm}$ . On obtient une courbe de l'intensité de chimiluminescence  $I_{CL}$  en fonction du temps :  $I_{CL} = f(t)$ .

#### 2.2.2.3.3. Fluorescence du dianion

Répéter l'expérience précédente en remplaçant  $S_1$  par  $S_2$ . On obtient une solution  $S_3$ . Dans ce cas,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{luminol}} = 9,8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le luminol est donc très largement limitant afin de s'assurer que tout le luminol réagisse. Enregistrer un spectre d'absorption (280-600 nm)

(4) On peut utiliser de l'eau oxygénée commerciale à 10 volumes.

de cette solution. Vérifier que le maximum d'absorption dans l'UV possède une valeur comprise entre 0,1 et 0,3. Si tel est le cas, enregistrer un spectre d'émission (360-650 nm) en excitant à 310 nm. Sinon, effectuer une dilution supplémentaire de la solution (avec de la soude à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) pour qu'il en soit ainsi et enregistrer un spectre d'émission. Réaliser par la suite le spectre d'excitation ( $\lambda_{em} = 423 \text{ nm}$ ) entre 280 et 600 nm.

### 2.2.3. Principe et résultats

#### 2.2.3.1. Principe

Le mécanisme de la réaction de chimiluminescence est détaillé en figure 5. Le luminol  $\text{LH}_2$  placé en milieu donne un monoanion  $\text{LH}^-$ , car le premier pKa du luminol est d'environ 6,3. La réaction de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de ferricyanure de potassium comme catalyseur conduit à la formation de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Il s'agit d'une réaction en chaîne dont certains centres actifs sont radicalaires :  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{HO}^{\cdot}$  ou encore  $\text{O}_2^{\cdot -}$  [12]. Parmi ceux-ci, le radical hydroxyle  $\text{HO}^{\cdot}$  ( $E^0 = +2,8 \text{ V/ENH}$ ) réagit avec  $\text{LH}^-$  ( $E^0 = +0,87 \text{ V/ENH}$ ) par une réaction d'oxydoréduction à un électron pour donner  $\text{L}^{\cdot -}$  :

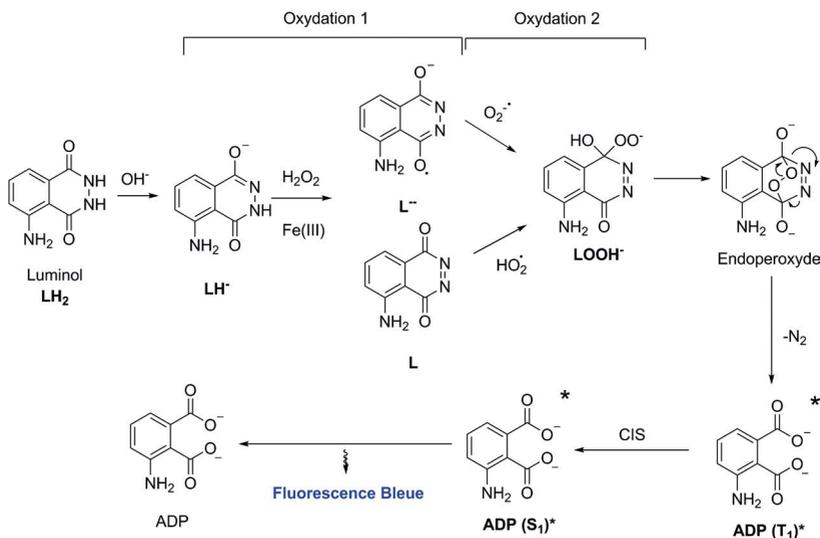
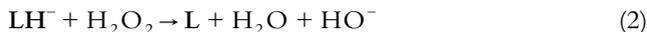


Figure 5 - Mécanisme expliquant la chimiluminescence du luminol [13].

Cette réaction est en compétition avec une réaction d'oxydoréduction à deux électrons entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le  $\text{LH}^-$  pour donner une diazoquinone notée L selon l'équa-

tion-bilan :



Ces deux réactions (1) et (2) constituent la première oxydation du luminol et généralement l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. La deuxième oxydation conduit à la formation de  $\text{LOOH}^-$  qui peut se réarranger en une forme de type endoperoxyde. Dans le cas d'un solvant protique (comme c'est le cas ici), l'endoperoxyde est la forme majoritaire.

Cet endoperoxyde se décompose par suite d'une rétro  $6\pi$  électrocyclisation conduisant à la libération de  $\text{N}_2$ . On forme alors le 3-aminophthalate noté **ADP** dans un état triplet ( $T_1$ ) excité qui par croisement intersystème va passer à l'état  $S_1$ . Finalement la molécule **ADP** émet de la lumière en retournant à l'état fondamental par fluorescence.

### 2.2.3.2. Analyse qualitative

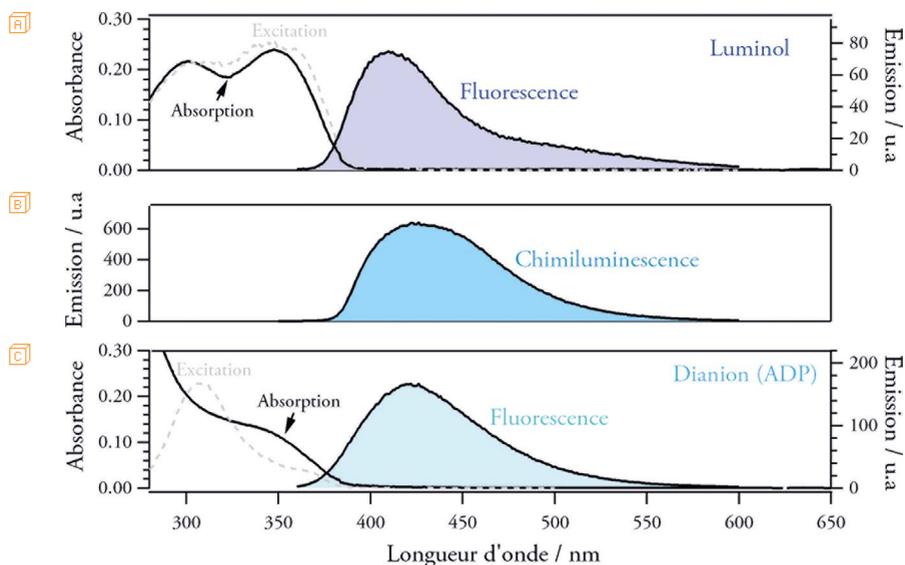
Lors de l'ajout de ferricyanure de potassium à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  au mélange constitué de  $S_1$  et eau oxygénée, on observe l'apparition d'une lumière bleue (cf. figure 6).



Figure 6 - Chimiluminescence du luminol.

### 2.2.3.3. Analyse quantitative

Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des solutions  $S_2$  et  $S_3$  sont donnés en figure 7 (cf. page ci-contre). D'après les explications précédentes, ces deux solutions  $S_2$  et  $S_3$  correspondent respectivement au luminol en milieu basique ( $\text{LH}^-$ ) et à une solution d'**ADP**. Sur cette même figure, est également donné le spectre de chimiluminescence de la réaction.

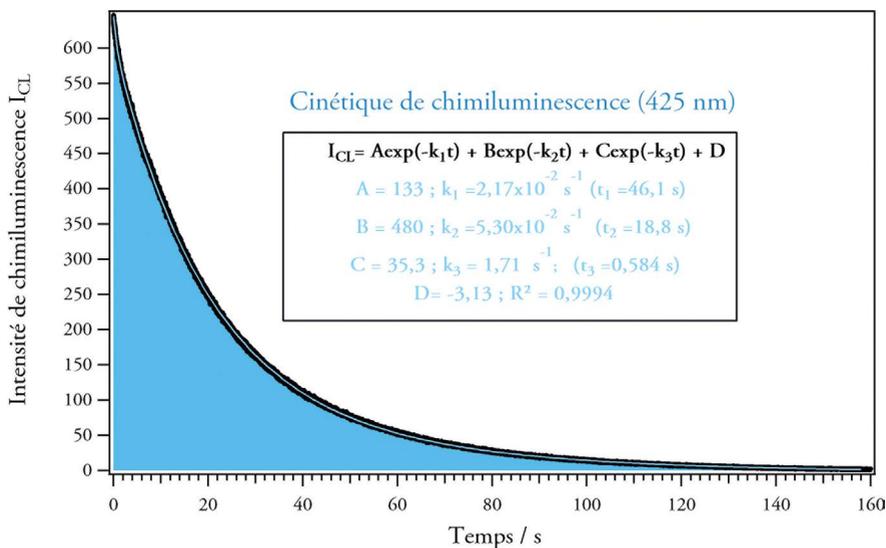


**Figure 7** - (A) Spectre d'absorption, d'excitation ( $\lambda_{em} = 410$  nm) et d'émission ( $\lambda_{exc} = 350$  nm) de la solution  $S_2$  ( $LH^-$ ) - (B) Spectre de chimiluminescence du luminol (solution  $S_2$ ) - (C) Spectre d'absorption, d'excitation ( $\lambda_{em} = 423$  nm) et d'émission ( $\lambda_{exc} = 310$  nm) de la solution  $S_3$  ( $ADP$ ). Le pic dû à la lumière diffusée du faisceau incident a été supprimé numériquement dans les spectres d'excitation.

On note alors que le spectre d'émission de  $LH^-$  présente un maximum à 410 nm contre 423 nm pour  $ADP$  (cf. figures 7A et 7C). Les spectres d'excitation s'avèrent également très différents (cf. figures 7A et 7C). Dans le cas de  $LH^-$ , les spectres d'absorption et d'excitation sont très similaires alors qu'ils sont un peu différents dans le cas de l' $ADP$ . Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à la fin de la réaction, le milieu contient du fer en solution (sous forme  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) qui absorbe aux mêmes longueurs d'onde que l' $ADP$  et qui perturbe le spectre d'absorption. Les deux espèces  $LH^-$  et  $ADP$  possèdent donc toutes les deux des propriétés de fluorescence ; celles-ci s'avèrent différentes et en accord avec la littérature [14]. Pour ce qui est du spectre de chimiluminescence (cf. figure 7B), on observe une bonne correspondance avec le spectre d'émission de l' $ADP$  avec un maximum à 425 nm. Ceci montre que l'émission de lumière est due à cette espèce même et non à  $LH^-$ .

Le suivi de l'intensité de chimiluminescence à 425 nm est présenté en figure 8 (cf. page ci-après). Un ajustement numérique par une fonction tri-exponentielle du type  $A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) + C \exp(-t/\tau_3) + D$  conduit à de bons résultats ( $R^2 = 0,9994$ ) avec  $A = 133$ ,  $B = 408$ ,  $C = 35,3$ ,  $D = -3,13$ ,  $\tau_1 = 46,1$  s ( $k_1 = 2,17 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ),  $\tau_2 = 18,8$  s ( $k_2 = 5,30 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) et  $\tau_3 = 0,584$  s

( $k_3 = 1,71 \text{ s}^{-1}$ ). Il est à noter qu'un ajustement bi-exponentiel ne permet pas de bien ajuster le déclin aux temps courts. Nous avons vu précédemment que cette réaction est constituée de plusieurs étapes. Ceci peut donc expliquer le caractère multi-exponentiel de l'évolution de  $I_{CL}$  en fonction du temps. Les temps longs peuvent être associés à la formation et décomposition de l'endoperoxyde alors que le temps court peut être attribuable aux premières réactions d'oxydation du luminol.



**Figure 8** - Suivi de l'intensité de chimiluminescence en fonction du temps ( $\lambda_{CL} = 425 \text{ nm}$ ).

Il est à noter que si les concentrations des espèces en solution augmentent, la vitesse des réactions mises en jeu augmente également et la luminescence s'avère donc moins persistante. Dans notre cas,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Fer}} = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{luminol}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Expérimentalement, il a de plus été montré que la réaction est d'ordre 0 en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mais que celui-ci joue un rôle sur le rendement de chimiluminescence. Ainsi plus la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente plus  $\Phi_{CL}$  augmente [14].

## 2.3. La chimiluminescence du TCPO

### 2.3.1. Produits et matériel

#### 2.3.1.1. Matériel

Un spectrofluorimètre + cuves à quatre faces transparentes en verre ou quartz + support de cuves ♦ Un spectrophotomètre UV-Visible ♦ Deux piluliers de 25 mL

◆ Deux éprouvettes graduées de 10 mL ◆ Une éprouvette graduée de 100 mL ◆ Micropipettes de 1-5 mL et de 100-1000  $\mu\text{L}$  ◆ Une balance de précision.

### 2.3.2.2. Produits

Bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate ou TCPO (CAS n° 1165-91-9) ◆ 9,10-diphényle anthracène (CAS n° 1499-10-1) que l'on nommera simplement DPA ◆ Rubrène (CAS n° 517-51-1) ◆ Acétate d'éthyle ◆ Acétate de sodium ◆ Solution de peroxyde d'hydrogène (110 volumes) ◆ Eau distillée.

### 2.3.2. Mode opératoire

#### 2.3.2.1. Analyse qualitative

Placer 15 mL d'acétate d'éthyle dans un pilulier de 25 mL et y ajouter 100 mg d'acétate de sodium solide. Ajouter 50 mg de TCPO solide et quelques milligrammes (3 mg environ) du fluorophore (le 9,10-diphényle anthracène ou le rubrène). On obtient la solution *S*. Ajouter finalement à l'aide d'une pipette 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Observer alors la luminescence.

#### 2.3.2.2. Analyse quantitative

Placer ensuite 3 mL de solution *S* dans une cuve en quartz à l'aide d'une micropipette. Placer le spectrofluorimètre dans le mode Bio/chimiluminescence (cf. sous-paragraphe 1.3.) et y introduire la cuve. Ajouter alors 0,6 mL de solution de peroxyde d'hydrogène et enregistrer le spectre de chimiluminescence (350-700 nm). Identifier le maximum du spectre ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}}$ ) et recommencer l'expérience en suivant la cinétique de la réaction de luminescence à  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}}$ . On obtient une courbe de l'intensité de chimiluminescence  $I_{\text{CL}}$  en fonction du temps :  $I_{\text{CL}} = f(t)$ .

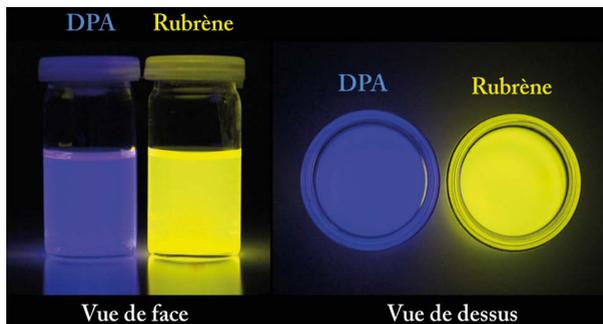
Remarque : On peut réaliser également les spectres d'émission des fluorophores dans l'acétate d'éthyle. On se référera au sous-paragraphe 2.2. pour le mode opératoire à suivre.

### 2.3.3. Résultats et explication

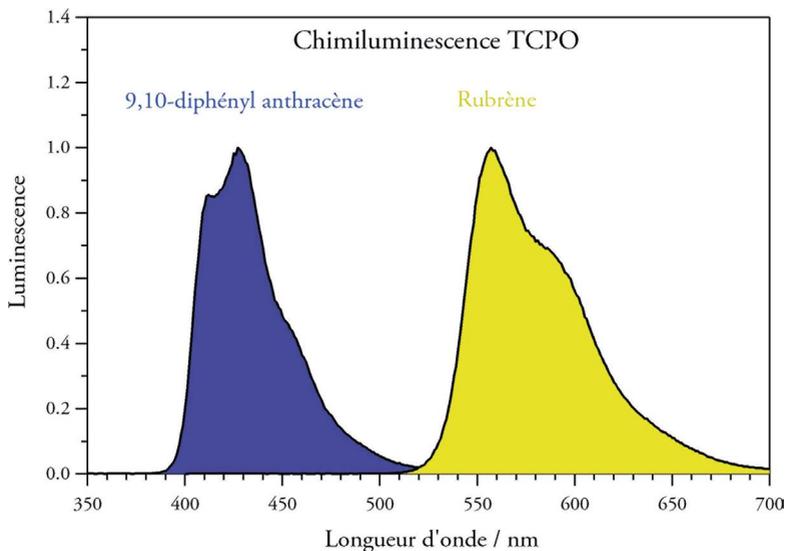
#### 2.3.3.1. Résultats

L'ajout d'eau oxygénée à la solution *S* conduit à une émission très intense de couleur bleue dans le cas du 9,10-diphényle anthracène et jaune dans le cas du rubrène (cf. figure 9, page ci-après). Les spectres de chimiluminescence normalisés sont donnés en figure 10 (page ci-après) et présentent des maxima à 427 et 556 nm respectivement pour des réactions avec le 9,10-diphényle anthracène (DPA) et le rubrène. Les spectres d'émission de ces mêmes espèces s'avèrent en tout point similaires à ceux obtenus en figure 10 (page ci-après). Après vingt-vingt-cinq minutes, plus aucune luminescence

n'est observée.



**Figure 9** - Chimiluminescence du TCPO avec pour luminophore le 9,10-diphényl anthracène (DPA) et le rubrène.



**Figure 10** - Spectres de chimiluminescence du TCPO avec pour luminophore le 9,10-diphényl anthracène (anthracène) et le rubrène. Les spectres sont normalisés à 1.

### 2.3.3.2. Explication

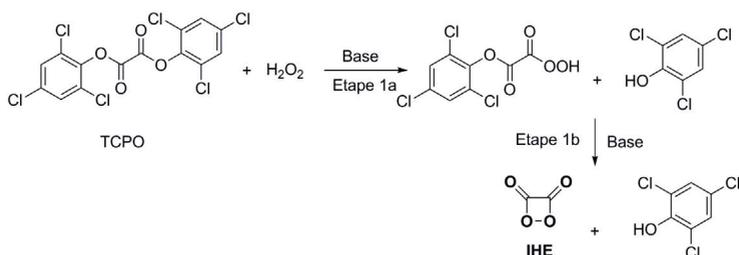
Le mécanisme de la réaction de chimiluminescence dans le cas du TCPO peut être décomposé en trois étapes :

- ◆ **Étape 1** : formation d'un intermédiaire de haute énergie (noté IHE) très instable. Il s'agit ici de la molécule 1,2-dioxétanedione ou 1,2-dioxacyclobutane-3,4-dione aussi souvent appelée peroxyacide d'ester. La première réaction consiste en une réac-

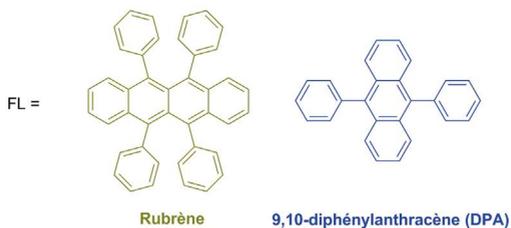
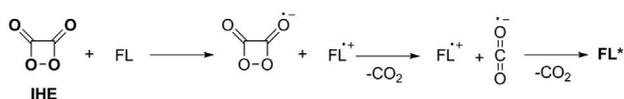
tion acide base entre le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pK}_A = 11,75$ ) et une base (acétate de sodium,  $\text{pK}_A = 4,75$ ) suivie d'une réaction d'addition – élimination de la fonction ester. La réaction a lieu dans un solvant organique et est déplacée vers la formation de l'IHE instable, ce qui peut expliquer que la réaction acide-base ait effectivement lieu malgré la différence de  $\text{pK}_A$  loin d'être favorable.

- ◆ **Étape 2** : la décomposition de IHE avec libération de  $\text{CO}_2$  conduit à la formation d'une espèce radicalaire qui va réagir avec un fluorophore (FL) selon un mécanisme d'échange d'électron induit thermiquement ou Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence (CIEEL) en anglais. On obtient alors le composé FL dans son état excité  $\text{FL}^*$ . Cette étape est appelée aussi étape de chimiexcitation.
- ◆ **Étape 3** : la désexcitation de FL avec une émission de lumière selon un processus de fluorescence.

### Étape 1 : Formation d'un intermédiaire de haute énergie



### Étape 2 : Mécanisme d'échange d'électron (CIEEL)

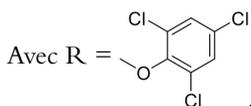
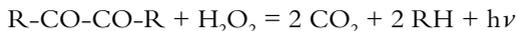


### Étape 3 : Désexcitation du fluorophore FL



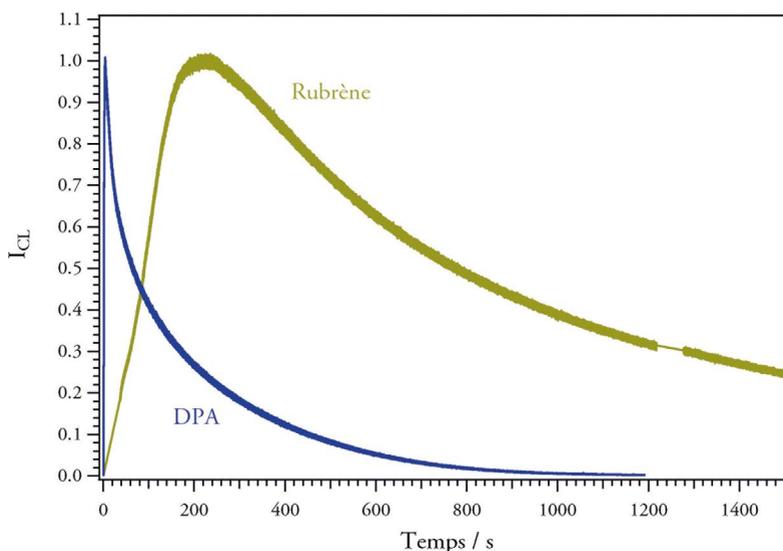
Figure 11 - Mécanisme de chimiluminescence dans le cas du TCPO [15-16].

L'équation globale de la réaction est alors :



Il est aussi à noter que le taux de molécules excité est proportionnel à la concentration en IHE. Par conséquent, la constante de réaction  $k$  déterminée par le déclin de la luminescence et le rendement  $\Phi_{CL}$  sont proportionnels à la concentration en  $FL$ .

Les évolutions de l'intensité de chimiluminescence  $I_{CL}$  en fonction du temps pour le 9,10-diphényl anthracène (DPA) et le rubrène sont données en figure 12. On note alors que dans nos conditions expérimentales le déclin est plus long dans le cas du rubrène que dans celui du DPA. Nous avons vu précédemment que cette réaction est constituée de plusieurs étapes. Ceci peut donc expliquer le caractère multi-exponentiel de l'évolution de  $I_{CL}$  en fonction du temps. Il a été montré dans la littérature que l'accroissement de l'intensité de luminescence observable au début de la réaction est attribuable à l'étape 1a alors que le déclin de la luminescence est lui attribuable à l'étape 1b [16]. Toutefois, un ajustement numérique simple de la courbe globale s'avère difficile dans les deux cas. Des ajustements par des exponentielles des courbes



**Figure 12** - Déclin de l'intensité de chimiluminescence  $I_{CL}$  en fonction du temps du TCPO avec pour luminophore le 9,10-diphényl anthracène DPA ( $\lambda_{em} = 427 \text{ nm}$ ) et le rubrène ( $\lambda_{em} = 556 \text{ nm}$ ). Les déclins sont normalisés à 1.

de montée et descente peuvent néanmoins être effectués de manière indépendante. On trouve alors des valeurs pour les temps de montée de 9 s (respectivement 454 s) et pour les temps de déclin de 238 s (respectivement 588 s) pour le DPA (respectivement le rubrène). Il est à noter que ces temps dépendent très fortement de la quantité de fluorophore (FL) présente dans le milieu. Les constantes de vitesse liées aux réactions de l'étape 2 ainsi qu'aux autres processus parallèles à ceux des étapes 1 et 2 (non évoqués ici), mais ne donnant pas lieu à la formation de l'espèce IHE jouent également un rôle dans cette évolution de l'intensité de chimiluminescence. L'étape 3 étant très rapide, celle-ci n'intervient pas dans la cinétique du déclin.

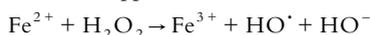
#### 2.4. La chimiluminescence dans le quotidien

Le luminol a été synthétisé en 1928 par Albrecht et présente une chimiluminescence bleue lorsque celui-ci est en présence d'eau oxygénée et de Fer(III), Fe(II)<sup>(5)</sup> ou Cu(II). Une réaction de chimiluminescence avec l'eau oxygénée en présence peroxodisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) est aussi possible. Dans tous les cas, la présence d'ion HO<sup>•</sup> et/ou  $O_2^{\cdot-}$  s'avère nécessaire. Le luminol peut être utilisé en chimie analytique (dosage de métaux lourds notamment), mais l'application la plus connue est en science forensique. En effet, il permet la détection de trace de sang sur une scène de crime par la même réaction que celle détaillée précédemment. La solution aspergée est un mélange de luminol et d'eau oxygénée préparée à partir de pastilles. Le fer présent dans l'hémoglobine du sang catalyse alors la réaction et une chimiluminescence est observée. Le produit utilisé par la police scientifique se nomme le BlueStar<sup>®</sup>.

Le TCPO est utilisé dans les bracelets luminescents distribués notamment en soirée ou les bâtons utilisés en spéléologie. Pour que le bracelet émette de la lumière, il est nécessaire de casser une petite capsule contenant  $H_2O_2$ , ce qui permet alors d'initier la réaction de chimiluminescence du TCPO présent dans le bracelet. Les différentes couleurs obtenues sont dues aux différents luminophores utilisés [17] :

- ◆ pour le bleu, il s'agit du 9,10-bis(4-méthoxyphényl)-2-chloroanthracène [CAS n° 110904-87-5] ou du 9,10-diphényl anthracène [CAS n° 1499-10-1] ;
- ◆ pour le vert, il s'agit du 9,10-bis(phényléthynyl)anthracène [CAS n° 10075-85-1] ou du 9,10-bis(phényléthynyl)-2-méthylantracène [CAS n° 51580-23-5] ;
- ◆ pour le jaune, il s'agit du 1-chloro-9,10-bis(phényléthynyl)anthracène [CAS n° 41105-35-5] ou du 1,8-dichloro,9,10-bis(phényléthynyl)anthracène [CAS n° 51749-83] ;
- ◆ pour l'orange, il s'agit du rubrène (5,6,11,12-tétraphénylnaphthacène) [CAS n° 517-51-1] ou du N,N'-bis(2,6-diisopropylphényl)-3,4,9,10-pérylènetétra-

(5) La réaction entre  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  est appelée la réaction de Fenton :



carboxydiimide [CAS n° 82953-57-9] ;

- ◆ pour le rouge, il s'agit du Lumogen® ou F Red 300 [CAS n° 112100-07-9] ou de la rhodamine B (chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium) [CAS n° 81-88-9] ;
- ◆ pour l'infrarouge, il s'agit du 16,17-bis(décyloxy)violanthrone [CAS n° 71550-33-9].

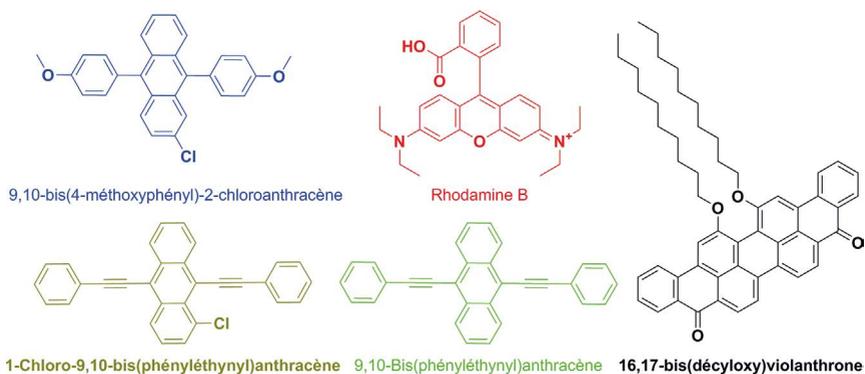


Figure 13 - Structure de plusieurs types de luminophores utilisés pour les réactions de chimiluminescence avec le TCPO.

Il est également à noter que le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  étudié dans la partie A de cet article (sous-paragraphe 2.4.) peut réagir avec le peroxydisulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) pour former  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  à l'état excité suite à plusieurs réactions d'oxydoréduction. Ce dernier se désexcite pour donner une luminescence orange [18].

### 3. LA BIOLUMINESCENCE AU LABORATOIRE

#### 3.1. Généralités

La bioluminescence consiste en la production et l'émission de lumière froide (la luminescence) par des organismes vivants. Ce terme a pour origine le terme grec *bios* signifiant vie et le terme latin *lumen* signifiant lumière. Il s'agit donc d'une conversion d'énergie chimique en énergie lumineuse. La bioluminescence se distingue de la fluorescence et de la phosphorescence, car elle ne nécessite aucune source de lumière. Pour tous les organismes vivants producteurs de lumière, il s'agit d'une réaction enzymatique entre la luciférine et un enzyme : la luciférase. Tous ces organismes possèdent ainsi les gènes permettant la production de luciférine et de luciférase et donc la production de lumière. La bioluminescence des bactéries semble être la plus rencontrée dans le règne animal.

### 3.2. Cas de la luciférine

Pour expliquer la production de lumière par la luciférine, il apparaît que celle-ci réagit en plusieurs étapes pour donner l'oxyluciférine (cf. figure 14). La première réaction consiste en une activation de la luciférine en présence de luciférase et d'ions  $Mg^{2+}$  par catalyse enzymatique pour former le pyrophosphate inorganique (PPi) et de l'Adényl-Luciférine liée à la Luciférase. Cette dernière réagit alors avec le dioxygène pour donner une molécule de dioxétanedione<sup>(6)</sup> de luciférine toujours liée à la luciférine. Le départ du dioxyde de carbone entraîne la formation de l'oxyluciférine à l'état excité. La désexcitation de celle-ci conduit alors à l'émission de lumière et est accompagnée par la libération de la Luciférine.

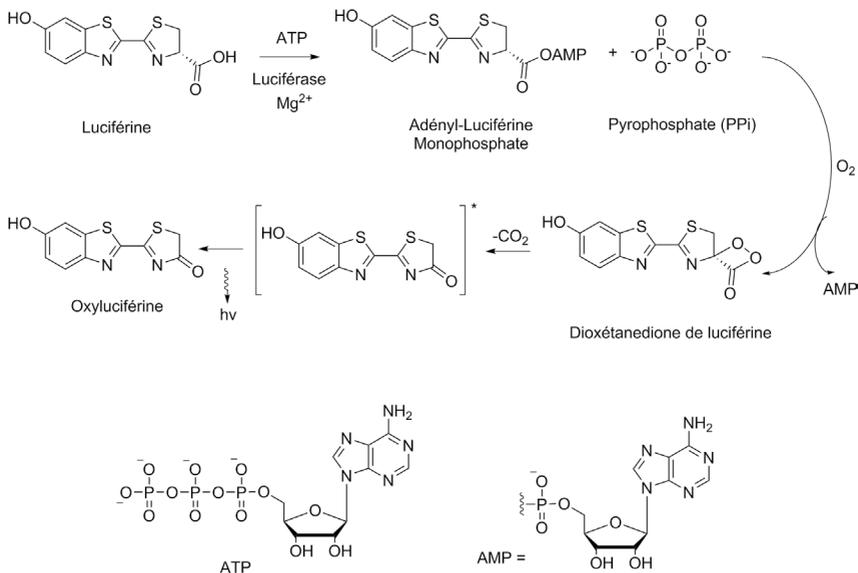


Figure 14 - Réaction de bioluminescence dans le cas de la Luciférine [19].

### 3.3. La bioluminescence dans le quotidien

Un tel phénomène s'avère très présent dans la nature. Même si la plupart des espèces bioluminescentes sont des bactéries, des insectes (vert luisant), des mollusques comme la pholade, des céphalopodes comme le calmar et des poissons comme le pois-

(6) On pourra noter que cette étape ressemble en tout point à celle décrite pour la chimiluminescence du TCPO (cf. sous-paragraphe 3.3.). Toutefois, ici la décomposition de la dioxétanedione conduit directement à l'émission de lumière. La présence d'un luminophore n'est ici pas nécessaire.

son-pêcheur présentent ce type de propriétés. La bioluminescence est majoritairement présente en milieu marin et il est à noter que 95 % des espèces récoltées à des profondeurs inférieures à  $-4\,000$  m sont bioluminescentes. Certaines algues et champignons peuvent également émettre de la lumière par ce processus.

Les intérêts de la bioluminescence dans le milieu naturel sont assez variés puisqu'elle peut servir :

- *d'éclairage en milieu obscur* (c'est d'ailleurs sa fonction principale) ;
- *de camouflage* : en effet, certains poissons grâce à la bioluminescence produite sur leur région ventrale simulent la lumière de la surface et les prédateurs situés plus profondément et les épiaint par le dessous sont dupés par le subterfuge qui ne les voit donc pas ;
- *de leurre chez certains poissons* : un appendice au-dessus de la tête du poisson permet d'attirer les petits animaux à une distance permettant l'attaque ;
- *d'attraction lors de la reproduction*.

## 4. LA TRIBOLUMINESCENCE AU LABORATOIRE

### 4.1. Généralités

La triboluminescence consiste en l'émission de lumière d'un solide suite au gratage, au frottement ou à la rupture de celui-ci. Le terme vient du grec *tribein* (frotter) et du latin *lumen* (lumière). La triboluminescence ne doit pas être confondue avec la piézoluminescence, car pour cette dernière, il ne s'agit pas d'une rupture, mais d'une déformation du matériau. Ces deux phénomènes appartiennent néanmoins à la famille des processus de mécanoluminescence (luminescence suite à une action mécanique sur un solide) au même titre que la sonoluminescence (émission par des ultrasons de bulles de gaz suite à une variation de diamètre).

### 4.2. La triboluminescence de produits commerciaux

#### 4.2.1. Produits et matériel <sup>(7)</sup>

Un mixeur (assez puissant de préférence) ♦ Un paquet de sucre blanc en morceaux ♦ Un paquet de bonbons Wint-O-Green Lifesavers® (disponible aux États-Unis ou au Royaume-Uni) ♦ Un rouleau de ruban adhésif Duck Tape® (disponible aux États-Unis ou au Royaume-Uni) ♦ Mortier ou marteau ♦ Lampe UV pour CCM.

(7) Certains produits comme les bonbons Wint-O-Green Lifesavers® ou le ruban adhésif Duck Tape® ne sont pas commercialisés en France mais peuvent être commandés sur Internet.

### 4.2.2. Mode opératoire et observations

Placer dix à quinze morceaux de sucre dans un mixeur. Réaliser l'obscurité totale de la salle. Attendre une minute le temps que les yeux puissent s'accoutumer à l'obscurité. Lancer alors le mixeur. Des flashes lumineux très brefs de couleur bleue attribuable à de la triboluminescence peuvent alors être observés<sup>(8)</sup>. Pour les bonbons Wint-O-Green Lifesavers<sup>®</sup>, broyer les bonbons dans un mortier ou avec un marteau pour observer également des flashes lumineux brefs, mais plus intenses que pour le sucre. On peut également observer la fluorescence bleue des bonbons sous lumière UV (cf. figure 17, page ci-après).

Une autre expérience consiste à tirer très fortement les deux parties d'un ruban adhésif de type Duck Tape<sup>®</sup> dans l'obscurité totale et après avoir attendu une minute pour que les yeux s'accoutument à l'obscurité.

### 4.3. Synthèse d'un complexe triboluminescent [20]

#### 4.3.1. Produits et matériel

##### 4.3.1.1. Produits

Pyridine ♦ Cu(NCS) solide ♦ Triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) ♦ Acétonitrile.

##### 4.3.1.2. Matériel

Plaque chauffante ♦ Agitateur magnétique ♦ Ballon de 10 mL ♦ Thermomètre ♦ Réfrigérant ♦ Lampe UV pour CCM ♦ Spectrofluorimètre + cuves en quartz ♦ Tige en verre ou spatule ♦ Tube à essai ou bécher de 5 mL.

#### 4.3.2. Mode opératoire et résultats

Placer 5 mL de la solution de pyridine dans un ballon de 25 mL. Y ajouter 121 mg de CuNCS (1 éq) et 262 mg de PPh<sub>3</sub> (1 éq). Chauffer et agiter le mélange à 70 °C pendant trois heures. Laisser ensuite refroidir le mélange et évaporer le solvant pour obtenir des cristaux de couleur jaune pâle de Cu(NCS)(py)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>). Cette réaction doit être réalisée sous hotte. L'équation de la réaction de complexation est la suivante :

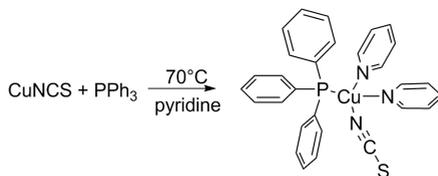


Figure 15 - Réaction de formation de Cu(NCS)(py)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>).

(8) La brièveté des flashes et leur faible luminosité rends malheureusement difficile la prise de photos ou de vidéos.

Le spectre IR des cristaux obtenus est donné en figure 16.

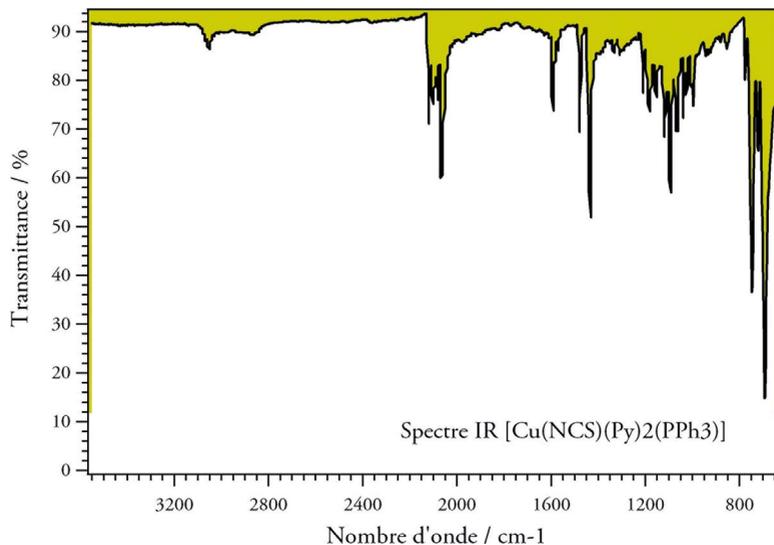


Figure 16 - Spectre IR du Cu(NCS)(py)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>).

Signal / cm <sup>-1</sup>	746	1433	1479	1594	2065
Attribution	$\nu$ (S-CN)	$\nu$ (P-Ph)	$\nu$ (P-Ph)	$\nu$ (Py)	$\nu$ (CN)

Tableau 1

Placer les cristaux dans un tube à essai ou un bécher de 5 mL et broyer les cristaux à l'aide d'une spatule ou une tige en verre. On observe alors des flashes lumineux de couleur bleue relativement brefs et intenses.

Placer les cristaux sous une lampe d'irradiation UV (365 nm) pour observer la fluorescence verte (cf. figure 17).

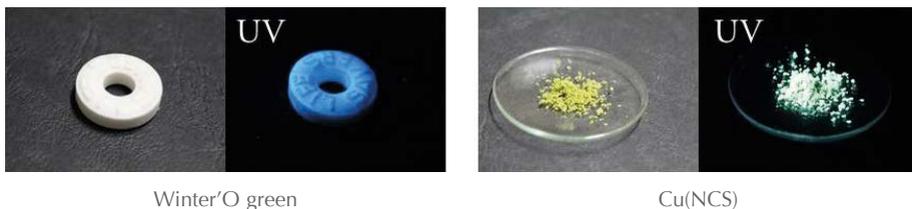


Figure 17 - Fluorescence des Wint'Ogreen et du Cu(NCS)(py)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) sous lumière UV.

### 4.3.3. Explications

Toutes les étapes intervenant dans le mécanisme de la triboluminescence ne sont pas encore connues. Toutefois, à l'heure actuelle, le mécanisme le plus communément admis consiste en une séparation de charge suite à une fracture du matériau [20]. La recombinaison des charges entraîne une ionisation de l'air comme dans le cas des éclairs. Ici, il s'agit plus particulièrement de l'excitation des molécules de diazote majoritairement présentes dans l'air. La désexcitation (transition  ${}^3\pi_u \rightarrow {}^3\pi_g$  ici) conduit alors à une émission de lumière. Cette théorie explique les flashes colorés de couleur bleue observés dans le cas du sucre de table (saccharose) et du scotch Duck Tape® (cf. sous-paragraphe 4.2.). En effet, le spectre de triboluminescence appartient principalement au domaine de l'UV, mais également un peu au domaine du visible. Pour que ce processus ait lieu, il faut de plus que le matériau soit isolant et que le cristal soit de préférence asymétrique [21]. Si cette dernière condition n'est pas vérifiée, la triboluminescence peut néanmoins avoir lieu, mais est alors attribuée à la présence d'impuretés qui peuvent notamment piéger les électrons.

Dans le cas des bonbons Wint-O-Green Lifesavers® (cf. sous-paragraphe 4.2.), l'émission est beaucoup plus intense, car au phénomène précédent vient s'ajouter l'émission du salicylate de méthyle qui est une molécule fluorescente présente dans ces confiseries. L'émission UV due à la désexcitation de  $N_2$  est absorbée par le salicylate de méthyle qui est alors excité et émet une lumière bleue. L'étude sur une coumarine, l'acénaphthène, le résorcinol, le phénanthrène et le *m*-aminophénol a montré de fortes ressemblances entre les spectres d'émission et de triboluminescence ce qui permet de confirmer ce mécanisme [22]. Dans le cas du complexe  $Cu(NCS)(py)_2(PPh_3)$  (cf. sous-paragraphe 4.3.), ce même type de mécanisme peut être invoqué, car celui-ci est photoluminescent.

### 4.4. La triboluminescence dans le quotidien

Dans la famille des sucres, il s'avère que le sucralose, le D-glucose, le lactose, le maltose ou encore le L-rhamnose sont triboluminescents. Pour ce qui est des minéraux, on peut citer l'amblygonite, la calcite, le feldspar, la fluorite, la lépidolite, le mica, la pectolite, le quartz, ou encore la sphalérite.

Aucune utilisation de ce processus n'a à ce jour été décrite notamment parce que l'étape de triboexcitation est encore mal connue. Toutefois, des applications comme détecteurs de fracture mécanique peuvent être envisagées.

## CONCLUSION

Dans ce deuxième article, nous avons donc montré que plusieurs phénomènes de

luminescence autres que la photoluminescence peuvent être étudiés à l'aide d'expériences faciles à mettre en œuvre. Pour chacun des phénomènes, de brèves généralités sont données avant le descriptif des expériences illustratives. Même si une analyse quantitative des phénomènes mis en jeu nécessite l'utilisation d'un spectrofluorimètre, une analyse qualitative reste néanmoins possible à l'aide de matériel disponible en lycée. D'autres phénomènes de luminescence tels que l'électroluminescence, la thermoluminescence ou encore la sonoluminescence peuvent également être cités, mais les expériences illustratives s'avèrent plus difficiles à mettre en œuvre et n'ont donc pas été réalisées dans ces deux articles.

## REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un travail collectif (projet pédagogique) impliquant des élèves de Master première année - M1 (deuxième année de l'ENS Cachan) et d'un enseignant du département de chimie (Jonathan Piard). Ce dernier tient à remercier, Rémi Franco pour ses nombreuses initiatives et sa forte implication tant dans l'écriture que la réalisation des expériences. Nos remerciements vont aussi à Victor Castaing, Raphaël Hahn, Nicolas Gauthier pour leur aide précieuse à la réalisation des expériences et leurs nombreuses idées qui ont permis une constante amélioration de ce travail. Nos remerciements vont également à Valérie Pérès Delacroix pour son expertise et son aide concernant la bioluminescence. Finalement, nous voudrions remercier Cécile Dumas-Verdes, Jacques Delaire, Bernard Valeur, Robert Pansu et Rachel Méallet-Renault pour leurs conseils précieux à la rédaction de cet article.

## BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] A.U. Acuña and F. Amat-Guerri, "Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes", *Fluorescence of Supermolecules, Polymers and Nanosystems*, edited by M. N. Berberan-Santos. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [2] B. Valeur, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, Weinheim : Wiley-VCH, 2002.
- [3] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, Bruxelles : De Boeck, 2004.
- [4] G.G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, p. 463, 1852.
- [5] G.G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 143, p. 385, 1853.
- [6] F. Licetus, *Litheosporus, sive de lapide Bononiensi lucem*, 1640.

- [7] E. Becquerel, *Annales de Chimie et Physique*, vol. 9, p. 257, 1842.
- [8] F. Perrin, *Annales de Physique*, vol. 12, p. 2252, 1929.
- [9] E. Wiedemann, *Wiedemann's Annalen*, vol. 34, p. 446, 1888.
- [10] L. Nodin, R. Méallet-Renault et J. Piard, « Séparation et étude des pigments des épinards par spectrofluorimétrie », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 961, p. 293-310, février 2014.
- [11] J. Lee and H. H. Seliger, "Quantum yields of the luminol chemiluminescence reaction in aqueous and aprotic solvents", *Photochemistry and Photobiology*, vol. 15, n° 2, p. 227-237, 1972.
- [12] J.F.Perez-Benito, "Iron(III)-Hydrogen Peroxide reaction: kinetics evidence of a hydroxyl-mediated chain mechanism", *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, vol. 108, n° 22, p. 4853-4858, 2004.
- [13] [http://en.wikibooks.org/wiki/Analytical\\_Chemiluminescence/Luminol](http://en.wikibooks.org/wiki/Analytical_Chemiluminescence/Luminol)
- [14] F.M. Cardoso-Menezes, "Synthesis and Chemiluminescence Studies of Luminol and Derivatives", Rapport de Master, Institut supérieur technique, Université technique de Lisbonne, juin 2010.
- [15] L. F. M. L. Ciscato, F.A. Augusto, D. Weiss, F. H. Bartoloni, S. Albrecht, H. Brandl, T. Zimmermann and W.J. Baader, "The chemiluminescent peroxyoxalate system: state of the art almost 50 years from its discovery", *ARKIVOC*, Issue in Honor of Professor R. Beckert, p. 391-430, 2012.
- [16] M. Orlovic, L. S. Richard, S. G. Richard, A. Francisco, M. Bogdan and P. Nikhil, "A simplified model for the dynamics of chemiluminescence in the oxalate-hydrogen peroxide system: toward a reaction mechanism", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, n° 15, p. 3606-3610, 1989.
- [17] [http://www.centres-antipoison.net/cctv/rapport\\_cctv\\_dispositifs\\_luminescents\\_septembre\\_2011.pdf](http://www.centres-antipoison.net/cctv/rapport_cctv_dispositifs_luminescents_septembre_2011.pdf)
- [18] E. Bolton and M. M. Richter, "Chemiluminescence of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II): A Glowing Experience", *Journal of Chemical Education*, vol. 78, n° 1, p. 47-48, 2001.
- [19] L. Tricoire. « La bioluminescence de l'aequorine en réponse au calcium in-vitro et dans le cortex cérébral », Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2006.
- [20] F. Marchetti, C. Di Nicola, R. Pettinari, I. Timokhin, C. Pettinari, "Synthesis of a Photoluminescent and Triboluminescent Copper(I) Compound: An Experiment for an Advanced Inorganic Chemistry Laboratory", *Journal of Chemical Education*, vol. 89, n° 5, p. 652-655, 2012.

- [21] S.H. Lin, D. Wutz and Z. Z. Ho, “Mechanisms of triboluminescence”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 77, n° 3, p. 1245-1247, 1980.
- [22] B. P. Chandra and J. I. Zink, “Mechanical characteristics and mechanism of the triboluminescence of fluorescent molecular crystals”, *Journal of Chemical Physics*, 1980, vol. 73, p. 5933-5941.

### Note de la rédaction

La partie A de cet article est parue dans *Le Bup* n° 977 d’octobre 2015, p. 1213-1240.



**Jonathan PIARD**

*Professeur agrégé (PrAg)*

Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Rémi FRANCO**

*Auditeur libre*

Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Victor CASTAING**

*Auditeur libre*

Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Raphaël HAHN**

*Auditeur libre*

Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)



**Nicolas GAUTIER**

*Auditeur libre*

Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)