Les papiers de sécurité

Comment lutter contre les faussaires ?

Sandrine Rancien

Résumé Les documents de sécurité peuvent avoir une valeur commerciale (billets de banque, chèques...) ou juridique (passeports, cartes d'identité...), il est donc important pour l'utilisateur d'être capable d'en vérifier l'authenticité. Un document de sécurité est en général réalisé en utilisant un papier dit de sécurité qui présente des caractéristiques spécifiques pour prévenir les tentatives de falsification ou de contrefaçon et pour permettre à l'utilisateur d'authentifier le document. Les techniques pour prévenir les falsifications sont basées sur des composés chimiques particuliers qui donneront une trace visible en cas de tentative d'effacement des impressions. Pour prévenir la contrefaçon ou permettre l'authentification, on insère dans ou sur le papier des éléments de sécurité plus ou moins complexes, visibles à l'œil nu ou invisibles mais détectables à l'aide d'un système adéquat. Ils présentent souvent des propriétés particulières de réfraction ou réflexion de la lumière, de luminescence sous divers rayonnements UV ou IR, ou encore de réponse spécifique à une excitation électrique, magnétique, électromagnétique. Si ces éléments de sécurité sont directement introduits dans le papier lors de sa fabrication, la contrefaçon est rendue encore plus difficile, ce qui fait du papier le support optimal pour la sécurisation d'un document.

Mots-clés **Papiers de sécurité, falsification, authentification, contrefaçon, fibres, planchettes, fils.**

Abstract **Security papers**
Security documents having either a commercial value (banknotes, checks...) or an official one (passports, identity cards...), it is important for the user to check their authenticity. A security document is usually made by using a « security paper » which has specific properties to prevent forgery or counterfeiting and to allow the user to authenticate the document. The means to prevent forgeries are based upon special chemical compounds which will show a visible mark if the printed elements are submitted to erasing attempt. To prevent counterfeiting or allow authentication, different security elements, visible or covered, but detectable by dedicated systems, are inserted in or on the paper. They often present special properties of light reflection or refraction, luminescence under various UV or IR radiations, or also specific response to an electrical, magnetic or electromagnetic excitation. If the security elements are directly introduced in the paper during its making, counterfeiting becomes more difficult. As a consequence, the paper is the most suitable carrier of security features to secure documents.

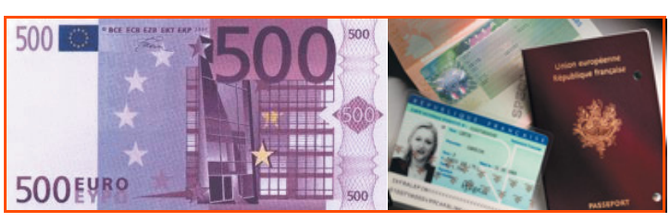
Keywords **Security papers, forgery, authentication, counterfeiting, fibers, planchettes, threads.**

Qu'est-ce qu'un document de sécurité ?

Ce terme désigne un document imprimé dont il est possible de vérifier l'authenticité et la validité. Les documents de sécurité peuvent avoir une valeur commerciale (billets de banque, chèques, titres de transport, tickets de jeu, billets d'entrée de spectacles ou autres manifestations) ou une valeur juridique (passeports, cartes d'identité, visas). La confiance qu'on leur accorde repose sur la possibilité qu'a l'utilisateur d'en vérifier l'authenticité, c'est-à-dire de vérifier qu'ils n'ont pas fait l'objet d'une falsification (altération frauduleuse) ou d'une contrefaçon (imitation frauduleuse), les deux risques majeurs en la matière.

Ce type de document se fabrique en imprimant sur un support (souvent du papier), une image qui aidera le public à reconnaître le document. Les imprimeurs utilisent donc des encres de sécurité et des motifs spéciaux permettant de différencier ces documents des autres.

Cependant, en raison des progrès réalisés dans le domaine des équipements techniques – comme les photocopieurs, les imprimantes couleur et les scanners, désormais largement commercialisés et d'une utilisation facile –, il est devenu possible de reproduire des images d'une qualité suffisante pour tromper les non-spécialistes. C'est pourquoi certains papetiers ont été amenés à développer en complément des encres et motifs de sécurité, des **papiers dits de sécurité** qui présentent des caractéristiques spécifiques pour prévenir les tentatives de falsification ainsi que des éléments très difficiles à reproduire pour prévenir les contrefaçons et permettre aussi l'authentification du document de sécurité.



Techniques utilisées dans les papiers de sécurité pour empêcher les falsifications

Tout d'abord, « falsifier » un document de sécurité signifie modifier frauduleusement les informations imprimées ou écrites sur ce document, comme par exemple modifier le

Figure 1 - Falsification d'un document de sécurité par grattage (à gauche) et par attaque chimique (à droite).

montant d'un chèque ou effacer le nom du titulaire d'un passeport.

La modification ou l'effacement de certaines informations présentes sur un document de sécurité peut se faire de différentes manières : par grattage ou par attaque chimique (*figure 1*). Le fabricant de papier doit donc fournir des papiers qui mettent en évidence ou mieux empêchent les falsifications. Afin d'y parvenir, il doit savoir comment les informations sont portées sur les documents, et comment les documents peuvent être falsifiés. Il est donc nécessaire que le papetier sache de quelle manière va être imprimé et personnalisé le papier de sécurité. Par exemple, le fabricant de papier, sachant que la signature du porteur d'un passeport se fait à l'aide d'un stylo feutre, va incorporer dans le papier un réactif chimique susceptible de donner une tache colorée très visible lorsque le fraudeur effacera la signature avec un oxydant comme l'hypochlorite de sodium (communément appelé « la javel »).

Dans tous les cas de figure, la difficulté réside dans le choix des réactifs à introduire dans le papier qui doivent être à la fois : non colorés, stables dans le temps tant sur le plan de leur absence de couleur que sur le plan de leur réactivité avec les produits chimiques utilisés pour falsifier les écritures, compatibles aussi avec les autres réactifs chimiques présents dans le papier, et enfin, non toxiques.

Techniques utilisées pour permettre l'authentification d'un document de sécurité et rendre la tache difficile au contrefacteur

Les quatre niveaux de vérification d'un document de sécurité

Pour conclure à l'authenticité d'un document, il convient de procéder à des vérifications. Lorsqu'ils examinent un document, les spécialistes comparent ses éléments de sécurité avec ceux d'un document de référence qu'ils ont mémorisés ou enregistrés sur un support électronique.

On distingue quatre niveaux de vérification ou d'authentification :

• Niveau 1 : sécurités permettant un contrôle visuel sans équipement spécifique ; c'est en général une sécurité facilement authentifiable par le grand public.

• Niveau 2 : sécurités permettant un contrôle visuel avec un équipement portable de moindre coût tel qu'une petite lampe UV, une lampe IR, une loupe, un apport de chaleur…

• Niveau 3 : sécurités détectables de façon automatique avec un matériel portable. En général, elles ne sont pas portées à la connaissance du grand public et sont destinées à des vérifications par des personnes habilitées ou par des machines de tri dans le cas des billets de banque.

• Niveau 4 : sécurités détectables uniquement par des experts avec un matériel généralement très sophistiqué, dans la majorité des cas par des laboratoires spécialisés.

Qu'est-ce qu'un bon élément de sécurité ?

Un bon élément de sécurité permet d'authentifier un document facilement et de façon fiable. Son interprétation doit être évidente et ne laisser aucune place à l'ambiguïté, et ce pendant toute la durée de vie des documents.

Par ailleurs, il doit être à la fois simple à vérifier et pourtant très difficile à reproduire pour rendre plus difficiles les contrefaçons. Cette double caractéristique n'est pas facile à mettre en œuvre ; c'est pourquoi la sécurité est apportée la plupart du temps par la multiplication d'éléments de sécurité appartenant aux différents niveaux décrits plus haut.

Exemples de moyens de reconnaissance de niveau 1

Le filigrane

Le filigrane (*figure 2*) est devenu synonyme de sécurité en raison de l'efficacité dont fait preuve depuis longtemps déjà. Son origine remonte au XIIIe siècle où le filigrane était une signature, une marque de fabrique particulière à chaque moulin à papier. Par le passé, la feuille de papier était formée sur un tamis de fils métalliques à claire voie dite « forme », muni d'un cadre volant qui délimitait les bords de la feuille à former. La forme était plongée dans une cuve comprenant la pâte à papier délayée dans l'eau. Lorsque la forme était retirée de la cuve, l'eau s'écoulait à travers les ouvertures du tamis, mais les matières solides se rassemblaient sur le treillis de fils qui laissait alors sa trace dans la matière de la feuille en formation. En utilisant le même principe, les papetiers ont ajouté sur le treillis un fil en laiton, cousu en relief selon un dessin emblématique ou une formule écrite : le filigrane.

Les premiers « vrais » billets de banque émis par la Banque de France étaient imprimés en noir sur papier filigrané blanc.

Figure 2 - Exemple de filigrane.

Le filigrane est peu visible sous lumière réfléchie, mais visible sans difficulté en lumière transmise. Il est probablement le premier élément de sécurité à variation optique *du fait des variations d'opacité qu'il offre*. Le filigrane est aujourd'hui une solution de reconnaissance fortement recommandée par Interpol ; il est extrêmement difficile à reproduire par photocopie ou impression.

Les fibres et les planchettes colorées

Les fibres et les planchettes colorées sont introduites lors de la fabrication du papier. Elles peuvent être réparties uniformément sur le papier ou mises en bande. Celles-ci sont un moyen de reconnaissance très aisé car elles sont nettement visibles lorsqu'elles sont en mélange avec les fibres cellulosiques blanches qui constituent l'élément principal du papier.

Si les fibres sont fabriquées à partir de fil teinté qui a été coupé en petits morceaux, les planchettes ressemblent à des petits confettis de papier. Elles peuvent être aussi sur une base plastique et présenter dans ce cas des effets de variation optique : c'est le cas des planchettes dites à effet iridescent ou à effet holographique (*figure 3*).

Figure 3 - Une planchette colorée.

Le fil de sécurité

Il existe différentes sortes de fils de sécurité qui peuvent combiner divers effets visuels, comme par exemple un effet métallique avec des zones de texte. Ces « fils » sont en fait des bandes plates de largeur variable qui sont incorporées dans l'épaisseur du papier ou peuvent être implantées de façon à apparaître à intervalle régulier sur la surface (« window thread »).

Ces fils peuvent être sophistiqués et lorsqu'ils sont introduits dans le papier, quasiment impossibles à reproduire. Les fils métallisés et holographiques renvoient de surcroît la lumière et ne sont donc pas photocopiables (*figure 4*).

Il existe aussi des éléments de sécurité de niveau 1 qui sont appliqués sur le papier.

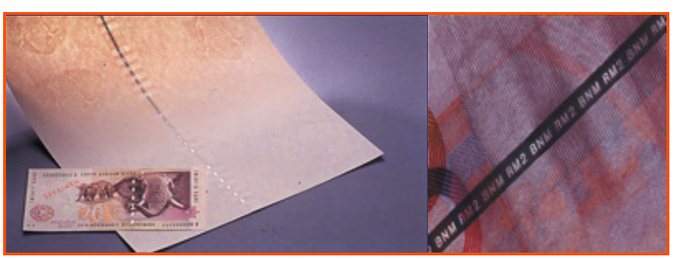


Figure 4 -Exemples de fils de sécurité.

Le couchage iridescent

C'est un couchage appliqué en motifs ou en bandes sur le papier et qui a des propriétés d'iridescence, c'est-à-dire de changement de couleur en fonction de l'angle d'observation (*figure 5*).

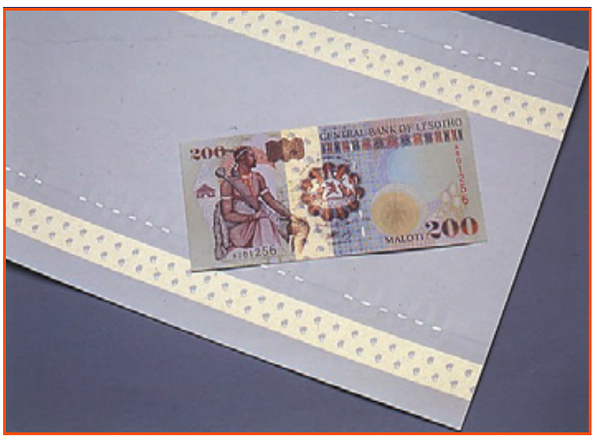


Figure 5 -Le couchage iridescent.

Les foils

Il s'agit de pistes métalliques ou holographiques appliquées hors machine, par transfert sur la surface du papier. La piste holographique est une bande métallisée embossée qui, en diffractant la lumière, présente divers effets et animations sécuritaires (*figure 6*).

Figure 6 - Exemple de foil.

Principes et moyens de reconnaissance de niveau 2

Le non-azurage du papier

Les papiers de sécurité, contrairement aux papiers de bureau, ne sont pas fluorescents ; ils présentent donc une teinte violette sombre sous lampe UV.

Les fibres et les planchettes luminescentes

Les fibres et les planchettes peuvent apporter une sécurité de niveau 2 lorsqu'elles sont invisibles à la lumière de jour, mais visibles uniquement sous une petite lampe appropriée telle qu'une lampe UV. Il s'agit de fibres ou planchettes dites luminescentes.

Le principal type de luminescence utilisé pour les éléments de sécurité est la photoluminescence, qui peut être de deux sortes : fluorescence et phosphorescence. La fluorescence désigne uniquement les rayonnements qui durent moins d'une milliseconde après excitation, alors que la

Pourquoi les lanthanides sont-ils utilisés pour assurer la sécurité des billets de banque ?

Dans la classification périodique des éléments, le groupe des terres rares comporte 17 éléments : le scandium, l'yttrium, le lanthane et les 14 lanthanides, du cérium au lutétium. Ces éléments ont été historiquement difficiles à séparer car ils ont les mêmes propriétés chimiques (à quelques exceptions près). Les méthodes employées s'appuient sur les légères différences de rayons d'ion entre les ions trivalents. Le laborieux problème des séparations a été résolu par l'emploi de résines échangeuses d'ions au cours du Manhattan Project (en raison des ressemblances des lanthanides avec les actinides).

Si ces éléments ont les mêmes propriétés chimiques, ils ont par contre des propriétés physiques très différentes, notamment en ce qui concerne les propriétés optiques et les propriétés magnétiques. Cela est dû à leur structure électronique particulière. En effet, après le lanthane dans la classification périodique apparaissent dans la configuration électronique des atomes neutres les électrons *f*, c'est-à-dire des électrons dont le nombre orbital $l = 3$. Cela entraîne l'existence de $2(2l + 1)$ nouveaux éléments, donc 14. Or il se trouve que ces électrons vont se placer, non pas à la périphérie, mais profondément au cœur de l'atome sous les couches complètes remplies au niveau du xénon ($5s^2$ et $5p^6$) en raison de la forme mathématique de leur fonction d'onde radiale. Les ions seront trivalents par analogie avec le scandium, l'yttrium et le lanthane (perte facile d'un électron d ($l = 2$) et de deux électrons s ($l = 0$)). La série suivante d'électrons *f* apparaît avec les actinides, d'où la ressemblance de ceux-ci avec les lanthanides.

L'enfouissement des électrons *f* entraîne la propriété fondamentale des lanthanides : dans les solides (ou les liquides), ils conservent les propriétés d'atomes libres dans un plasma car ces électrons ne sont pas influencés (ou peu) par la liaison chimique. Les niveaux d'énergie des configurations *f* sont donc caractérisés par des valeurs bien définies. Comme pour les spectres d'arc ou d'étincelle, les spectres d'absorption ou d'émission des lanthanides dans les solides seront composés d'une succession de raies fines. Cette propriété est unique dans la classification périodique.

Chaque configuration *f*, de 1 à 14 électrons, présente une succession de niveaux d'énergie qui forme une échelle spécifique et qui varie peu d'un solide à un autre (variation qui peut être toutefois observée avec un spectrographe à haute résolution et qui permet d'utiliser les spectres comme des moyens analytiques très fins). Chaque lanthanide est donc associé à une sorte de « code barre » spécifique qui correspond à la position énergétique des états excités des ions trivalents. L'échelle couvre toute la gamme des longueurs d'onde de l'infrarouge à l'ultraviolet pour la plupart de ces éléments. Un lanthanide placé par un moyen d'excitation optique (UV, rayons X, lasers, faisceaux d'électrons…) dans un niveau d'énergie donné se dé-excite soit en cédant au réseau minéral son énergie sous forme mécanique, soit par une émission lumineuse (fluorescence) spécifique. Cette dernière propriété est largement utilisée par l'industrie. Par exemple, le rouge de la télévision en couleurs correspond à une transition de l'europium trivalent, les lasers de puissance qui émettent dans l'infrarouge exploitent une transition du néodyme trivalent, les transitions vertes de l'erbium sont utilisées pour les communications longues distances par fibres optiques.

Comme les radiations émises par les lanthanides après excitation sont monochromatiques et caractéristiques du composé chimique dans lequel ils sont placés, elles constituent un puissant moyen d'identification en cas de fraude. L'europium est utilisé pour marquer les euros par exemple. Mais outre la couleur, d'autres phénomènes peuvent être exploités ; on peut avoir des réponses spécifiques à une longueur d'onde d'excitation (laser par exemple) ou on peut mesurer avec des moyens électroniques la durée de vie des niveaux excités. Mieux encore, on peut exploiter les transferts d'énergie entre lanthanides. Un composé minéral mixte contenant de l'ytterbium, de l'erbium et du thulium (généralement un fluorure) pourra par exemple émettre des fluorescences dans le visible, rouge vert ou bleu, par excitation *infrarouge* dans les niveaux de l'ytterbium. Pour lutter contre la fraude, les possibilités de combinaisons sont infinies.

Il faut fabriquer des encres contenant des produits fluorescents pour marquer les billets de banque. Ceci a été proposé dès 1989 (brevet français) par l'emploi de chélates mixtes de terres rares. Aujourd'hui, un grand nombre de brevets proposent des méthodes pour fabriquer des nanoparticules (d'une taille d'environ 300 nanomètres) de composés fluorescents des terres rares (oxydes, grenats, fluorures, oxysulfures…) dispersées dans des liquides qui permettent l'impression par jet d'encre. On peut ainsi exploiter les propriétés optimisées des luminophores à haut rendement.

Paul Caro, 28 octobre 2004
Directeur de recherche honoraire au CNRS

phosphorescence désigne ceux qui durent d'une milliseconde à plusieurs heures après la cessation de l'excitation. Les éléments de sécurité fluorescents les plus largement utilisés émettent des radiations à l'intérieur du spectre visible lorsqu'ils sont excités par un rayonnement ultraviolet de grande longueur d'onde ($\lambda = 365$ mm), mais on utilise également des éléments de sécurité qui émettent des radiations visibles après excitation par rayonnement infrarouge.

Les publications spécialisées décrivent de nombreuses substances luminescentes organiques et inorganiques. Des effets de luminescence à base de rayonnement UV mettent par exemple à profit l'émission caractéristique de l'europium, du terbium, du dysprosium ou du samarium dans les chélates de terres rares. Il est bien sûr recommandé d'utiliser des composés luminescents difficiles à trouver et à imiter avec des produits courants.

Les fibres et les planchettes peuvent aussi apporter à la fois des sécurités de niveaux 1 et 2 lorsqu'elles sont visibles à la lumière du jour et par exemple fluorescentes sous lampe UV (*figure 7*).

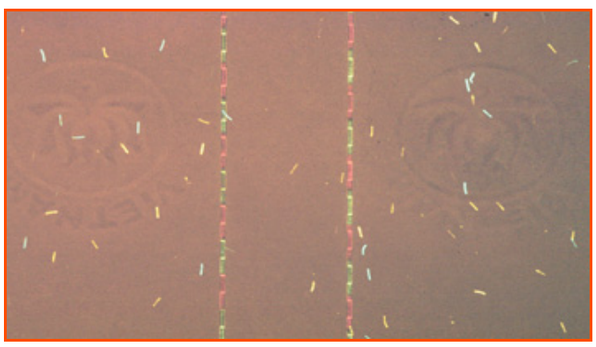


Figure 7 - La luminescence.

Le fil de sécurité luminescent

Les fils de sécurité peuvent combiner à la fois des sécurités de niveaux 1 et 2 en mélangeant les effets cités plus haut avec un effet de luminescence sous lampe UV (*figure 8*).

Authentification chimique

On peut enfin appliquer aux papiers de sécurité des traitements permettant de vérifier leur authenticité par des réactions chimiques. Ainsi, des papiers dotés d'agents sensibles réagissent à une solution : la solution est appliquée sur le papier authentique à l'aide d'un stylo, d'un pinceau ou d'un tampon, et provoque un changement de couleur caractéristique (*figure 9*).

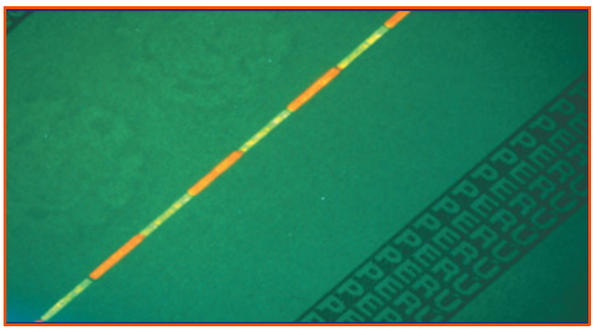


Figure 8 - Fil de sécurité luminescent.

Figure 9 - Changement de couleur caractéristique suite à une authentification chimique.

Les principes de réactions colorées mises en œuvres s'appuient sur des réactions d'oxydoréduction, des réactions acido-basiques ou des réactions de précipitation, qui donnent lieu à des composés colorés.

Principes et moyens de reconnaissance de niveau 3

Traceurs spécifiques

On peut introduire directement dans le papier ou *via* des sécurités tels que les fibres, les planchettes ou les fils, des traceurs détectables par des systèmes portables.

En général, ils ont un signal spécifique sous une excitation électromagnétique, chimique, électrique ou magnétique donnée. Ce signal est souvent dépendant de la quantité de traceur introduit au m^2 de papier, ce qui apporte une signature unique au papier.

Ces traceurs sont la plupart du temps brevetés et propriétés des sociétés qui les ont développés ; c'est pourquoi nous ne pouvons en dire plus. Sous licence, le fabricant de papier peut les utiliser.

Le fil de sécurité magnétique

Le fil de sécurité peut combiner des éléments de sécurités de niveaux 1, 2 et 3, le niveau 3 étant par exemple apporté par une couche magnétisable présente dans l'épaisseur du fil et la magnétisation du fil étant détectable par des systèmes de détection adéquats.

Principe et moyens de reconnaissance de niveau 4

Traceurs spécifiques

On peut introduire directement dans le papier ou *via* des sécurités telles que les fibres, les planchettes ou les fils, des traceurs détectables par du matériel sophistiqué dans des laboratoires dédiés.

Deux techniques de traçage peuvent être utilisées :

• *Le codage moléculaire*

Le marquage moléculaire peut être utilisé pour le marquage des produits de sécurité. L'idée est de remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans la molécule d'une des matières premières rentrant dans la composition du papier par un atome de deutérium lourd. Le deutérium est chimiquement semblable à l'hydrogène, aussi stable, mais un peu plus lourd. L'isotope ainsi formé peut être identifié par spectroscopie de masse ou par chromatographie.

• *Le marquage ADN* (voir également l'*encadré* page suivante)

Un brin d'ADN de synthèse peut être aussi utilisé pour le marquage des produits de sécurité. Il peut alors être introduit dans la pâte à papier, dans les fibres ou planchettes de sécurité ; en effet, une très faible quantité d'ADN suffit pour procéder à une analyse.

L'ADN fonctionne en fait comme une clé de cryptage. Combinant quatre protéines de base (adénosine, cytosine, guanine, thymine), les segments d'ADN peuvent offrir un très grand nombre de combinaisons que l'on représente schématiquement par une suite de A, de G, de C ou de T, un peu comme le codage binaire composé d'une suite de 0 et de 1. Les brins d'ADN étant formés de deux segments toujours complémentaires, la méthode du traçage consiste à incorporer l'un des deux segments dans l'objet que l'on veut certifier. C'est le morceau conservé qui servira par la suite à reconnaître son « double » lors d'un éventuel contrôle en laboratoire. Pour identifier le produit, il suffit donc de prélever un échantillon de papier, d'en extraire les brins d'ADN et de les décoder grâce à la molécule d'ADN complémentaire, baptisée « amorce ». Sans elle, impossible de décoder ni même de repérer l'ADN. L'analyse prend de l'ordre de 24 heures.

Le codage ADN apporte les avantages suivants :

- un grand nombre de codes, unique et sécurisé ;
- pas d'interaction avec l'apparence et la performance des produits marqués ;
- un système de codage infalsifiable et durable dans le temps ;
- le codage n'est pas lisible par un laboratoire d'analyse « mal intentionné », car il faut une « clé » pour démarrer le processus d'analyse.

Conclusion

Le papier est le matériau le mieux adapté aux documents de sécurité parce qu'il est possible d'y incorporer une grande variété d'éléments de sécurité. Cela signifie qu'il offre la possibilité de se prémunir contre la plupart des méthodes connues de contrefaçon et de falsification.

Au cours des siècles, le papier s'est toujours adapté aux évolutions. Aujourd'hui, et pour répondre aux défis de demain, certains fabricants de papier de sécurité comme Arjo-Wiggins investissent dans des nouvelles technologies d'authentification telles que la puce comme support de données biométriques (données concernant les caractéristiques physiques d'une personne : empreinte digitale, palmaire, rétinienne, auriculaire, du profil, de l'ADN).

Remerciements

Les membres de la rubrique « Comment ça marche ? » remercient vivement Paul Caro d'avoir répondu à la demande de Gilbert Schorsch en rédigeant deux encadrés sur respectivement les molécules fluorescentes et le marquage ADN pour compléter l'article de Sandrine Rancien. La recherche bibliographique qu'il a menée à cet effet a montré que les lanthanides sont en pointe comme marqueurs biologiques.

Sandrine Rancien
est chef de Groupe de recherche chez Arjo-Wiggins*.

* Arjo-Wiggins, Centre de Recherche d'Apprieu, 40 rue du Grand Champ, BP 14, 38140 Apprieu.
Tél. : 04 76 93 72 83. Fax : 04 76 65 19 30.
Courriel : sandrine.rancien@arjowiggins.com
http://www.arjowiggins.com

Les lanthanides comme marqueurs biologiques

Les propriétés de luminescence des lanthanides permettent d'utiliser certains de ces éléments, essentiellement l'europium et le terbium trivalents, comme marqueurs biologiques. Ces deux ions fluorescent faiblement en solution aqueuse. L'intensité de la luminescence est atténuée par rapport à un solide parce que les vibrations des molécules d'eau facilitent le retour à l'état fondamental des états excités. Mais si un complexant de l'ion est présent qui chasse les molécules d'eau de la sphère de coordination ionique, la luminescence peut augmenter fortement. C'est le cas si des protéines ou des enzymes se lient au lanthanide et cela est le principe de base de systèmes de détection sensibles en chimie biologique.

Les lanthanides se fixent facilement sur des brins isolés d'ADN. Ils peuvent donc être employés comme marqueurs fluorescents sur les sondes utilisées dans les techniques d'hybridation de l'ADN qui permettent de déceler des fragments à reconnaître. La luminescence peut être aisément repérée en solution par excitation laser, ce qui permet d'accélérer la recherche. On peut effectuer avec une grande sensibilité des détections de zones déformées comportant éventuellement des mutations ou des défauts associés à des maladies génétiques, mais ces mesures sont également susceptibles, appliquées aux « empreintes génomiques », de fournir de précises identifications de personnes, ce qui peut être utilisé en criminologie ou pour d'autres contrôles.

Les lanthanides sont introduits dans le milieu biologique à étudier sous forme de chélates ou d'autres molécules plus compliquées dont certaines parties absorbent la lumière d'excitation. Il y a de nombreux ligands dont l'état excité triplet est situé en énergie au-dessus du niveau supérieur d'émission de la luminescence de la configuration *f*. Ils renforcent la luminescence du lanthanide par *transfert d'énergie* permettant ainsi d'accroître la sensibilité de la méthode. L'intensité dépend de la force de la liaison du lanthanide au substrat et de sa distance à la source du transfert d'énergie (ce qui permet des analyses structurales). Par la méthode des marqueurs luminescents, on peut tester les interactions de l'ADN et de l'ARN avec des enzymes, des protéines ou des médicaments. Des fragments de peptides marqués au terbium (LBT : « lanthanide binding tags ») peuvent être utilisés comme des marqueurs biophysiques qui s'intègrent dans l'architecture covalente des protéines, permettant d'étudier leur corrélation avec les séquences génétiques et facilitant leur visualisation par fluorescence ainsi que leur analyse structurale par rayons X ou RMN.

On peut évaluer les déformations spatiales de l'ADN ou de l'ARN en observant l'évolution de l'intensité du signal selon les positions respectives de l'accepteur, la molécule, ou la partie de la molécule, qui absorbe la lumière excitatrice, et celle de l'émetteur lanthanide (FRET : « Fluorescence Resonance Energy Transfer » ou LRET : « Lanthanide… »). Des études de conformation moléculaire peuvent être ainsi conduites et on peut explorer l'environnement du lanthanide en solution jusqu'à environ 90 Å. Les transferts d'énergie sont aussi exploités dans les analyses de séquences d'ADN par hybridation puisque dans certains cas, l'accepteur peut être sur un fragment sonde et l'émetteur sur un autre. L'émission ne prend une valeur notable que lorsque au cours de l'hybridation les deux sondes se fixent cote à cote sur un même fragment.

Les lanthanides remplacent facilement le calcium et d'autres métaux dans les molécules biologiques. L'étude de leurs propriétés optiques apporte alors de précieuses informations structurales, « sondes ponctuelles », sur leur environnement, que ni calcium ou magnésium etc. ne peuvent fournir puisqu'en quelque sorte, ils sont « muets ».

La mesure de la longue durée de vie (dans le domaine de la milliseconde) des émissions lumineuses des lanthanides est un moyen puissant d'investigation expérimental car les biomolécules marquées avec des lanthanides ont une fluorescence beaucoup plus longue que celles des molécules biologiques elles-mêmes. Cela vient du fait que les transitions *internes* aux configurations *f* sont interdites au premier ordre. La fluorescence résolue dans le temps est employée pour des tests immunologiques et des diagnostics cliniques lorsque les lanthanides « marquent » des antigènes et des anticorps, ou d'autres composés, pour des analyses d'hormones, d'antibiotiques, de stéroïdes, etc. Il existe des tests immunologiques commerciaux basés sur la fluorescence des lanthanides (DELFIA, FIAgen). Un balayage par une excitation laser sur un échantillon bidimensionnel (cellules par exemple) induit la possibilité d'une imagerie montrant les zones fluorescentes de l'échantillon correspondant à une réaction déterminée. La microscopie confocale peut aussi être employée.

Paul Caro, 13 décembre 2004
Directeur de recherche honoraire au CNRS