

Détecter une molécule d'explosif parmi mille milliards

Qu'il s'agisse de prévenir des menaces terroristes, de se prémunir contre des accidents, de surveiller ou de remettre en état des sites pollués, le besoin de techniques de détection, voire de quantification de traces d'explosifs se fait de plus en plus pressant en laboratoire comme sur le terrain. Les chercheurs du CEA contribuent à développer, entre autres solutions, des "nez électroniques" toujours plus performants.



CEA / Vigouroux

Test sous hotte d'un détecteur de type microbalance à quartz au centre CEA du Ripault.

La détection d'explosifs est une problématique d'actualité brûlante et un enjeu important en termes de recherche et développement pour les prochaines années. Aussi bien pour des applications liées à la sécurité civile (utilisation croissante d'explosifs par des terroristes et multiplication des mines dans le monde) qu'à la surveillance de l'environnement (réhabilitation de sites industriels pollués, par exemple), il existe, en effet, un vaste besoin de détection et parfois de quantification de traces d'explosifs, que ce soit dans l'air, le sol ou l'eau.

Quelques équipes dans le monde tentent de répondre à cette demande en développant et en validant de nouvelles techniques analytiques ou en concevant des dispositifs entièrement artificiels très sophistiqués, dénommés "nez électroniques". Après un rappel des enjeux technologiques et scientifiques soulevés par cette problématique, les lignes qui suivent présentent les diffé-

rentes techniques pour la détection d'explosifs développées par le CEA dans son centre du Ripault (Indre-et-Loire). La lutte contre le terrorisme est, en effet, l'une des grandes missions désormais dévolues au pôle Défense de l'organisme.

Un problème délicat

La détection des explosifs est un problème délicat car il nécessite à la fois de prendre en compte toutes les familles d'explosifs (encadré) et d'être capable de les détecter, voire de quantifier leur concentration quel que soit le milieu en présence. Le problème ne sera évidemment pas le même selon que l'explosif sera présent dans l'atmosphère, dans l'eau ou dans le sol.

Parmi les techniques d'identification chimique aujourd'hui employées figurent les techniques classiques de chimie analytique structurale comme la **résonance**

magnétique nucléaire, les spectroscopies infrarouge et UV, la spectrométrie de masse (MS) ou encore de techniques structurales couplées à des unités de séparation, mieux adaptées pour détecter ces faibles concentrations, comme la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou liquide (LC) couplée à une détection par spectrométrie de masse (encadrés D, *Spectrométrie et spectroscopie* et E, *Qu'est-ce que la chromatographie?*). Elles permettent une quantification et une identification très précises de l'explosif, que ce soit dans l'air, l'eau ou le sol. Ces techniques sont particulièrement bien adaptées pour évaluer le niveau de pollution d'un site dans l'un ou l'autre de ces trois milieux. Par contre, de par leur encombrement, leur coût et leur utilisation qui nécessite un spécialiste, elles ne répondent pas encore aujourd'hui à un besoin de détection d'explosifs utilisés à des fins malveillantes.

Le cas particulier de la détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère est rendu extrêmement délicat par la faible tension de vapeur⁽¹⁾ de ces composés. Ainsi, le TNT a une tension de vapeur de quelques ppb (part per billion, soit une molécule de TNT parmi 1 milliard de molécules d'air) et l'hexogène (RDX) de quelques ppt (partie par trillion, soit une molécule de TNT parmi 1 000 milliards de molécules d'air). Ceci signifie que le système de détection devra être particulièrement sensible, tout en offrant des réponses rapides et une très bonne sélectivité. Parmi les méthodes spécifiques et facilement mobiles figure en premier lieu l'utilisation d'animaux, notamment de chiens, qui permettent d'atteindre des niveaux de sensibilité très élevés. Leur apprentissage peut toutefois se révéler long et coûteux. Des détecteurs de traces par IMS (spectrométrie à mobilité ionique) ont été miniaturisés sous les noms d'IMS Ionscan 500DT (Smiths Detection) et de

(1) Tension de vapeur : pression exercée par la phase vapeur au-dessus d'une phase liquide ou solide d'une substance alors qu'un équilibre existe entre les dites phases. C'est donc la valeur maximale de la pression de cette substance pour qu'elle dégage une vapeur. Elle est directement proportionnelle à sa température.

Quatre grandes familles de molécules explosives

Les molécules explosives sont regroupées en quatre grandes familles :

- les **nitroaromatiques** (NAC) tels le -1,3,5 trinitrotoluène (TNT), l'acide picrique, l'hexanitrostilbène (HNS) ou le dinitrobenzène (DNB) ;
- les **nitramines** ou **nitrosamines** comme l'octogène (HMX) ou l'hexogène (RDX) ;
- les **esters nitriques** tels la pentrite (PETN), l'éthylène glycol dinitrate (EGDN) la nitroglycérine ou la nitroguanidine (NGA) ;
- les **peroxydes organiques** comme la triacétone triperoxyde (TATP) ou l'hexaméthyl-triperoxyde (HMTD).

VaporTracer (GE Ion Track) aux États-Unis. Un autre système basé sur la détection des oxydes d'azote NO₂ issus de la décomposition des explosifs est commercialisé sous le nom d'EVD-3000 (Scintrex Trace). Cette détection a lieu par mesure du courant issu de la réduction des NO₂ en NO. Ce dispositif permet de détecter l'EGDN, le TNT, la pentrite ou le RDX avec un temps de réponse inférieur à la minute. De même, pour répondre aux besoins spécifiques de détection de traces d'explosifs dans les aéroports, de nouvelles technologies analytiques apparaissent : peuvent ainsi être évoqués les développements réalisés par l'équipe de R. Graham Cooks à l'Université de Purdue (Indiana), aux États-Unis, qui utilise la technique DESI (désorption **ionisation par électrospray**) pour détecter des traces de peroxydes organiques, ainsi que le développement de la nouvelle source DARTTM (Direct Analysis in Real Time) commercialisée par Jeol qui permet de détecter des explosifs sans préparation d'échantillon.

Dans la pratique, le coût élevé de ces appareils (de l'ordre de 20 k€) et leur faible niveau de fiabilité reste



Plusieurs gammes de systèmes pour la détection d'explosifs sont apparues ces dernières années aux États-Unis. Des détecteurs de traces par IMS (spectrométrie à mobilité ionique) miniaturisés ont été mis sur le marché sous les noms d'IMS Ionscan 500DT (Smiths Detection) et de VaporTracer (GE Ion Track). Un autre système basé sur la détection des oxydes d'azote NO₂ issus de la décomposition des explosifs est commercialisé sous le nom d'EVD-3000 (Scintrex Trace, du groupe AutoClear).



La source AccuTOF-Dart™ (Direct Analysis in Real Time) commercialisée par Jeol permet de détecter des explosifs sans préparation d'échantillon.

Les techniques analytiques de laboratoire développées

Les moyens de détection utilisables en laboratoire sont généralement peu mobiles du fait de leur encombrement et des servitudes associées. Ils disposent cependant de l'avantage précieux d'être capables de fournir une information très précise sur la nature chimique des molécules recherchées, couplée si besoin à une quantification. La présence d'un mélange de molécules n'est généralement pas un inconvénient pour ces techniques car elles disposent, pour les plus performantes d'entre elles, d'unités de séparation moléculaire intégrées.

Les avancées récentes concernent l'extension du domaine d'application des méthodes de laboratoire vers la recherche de composés présents dans les milieux étudiés à de très faibles concentrations. Il en découle le développement d'outils de prélèvement compatibles avec les moyens des laboratoires tout en étant exploitables, aussi bien en intérieur qu'en extérieur, sur des sites d'analyses éloignés. Le principal objectif de ces moyens de prélèvement est d'augmenter la sensibilité finale des moyens d'analyse. La mise au point de protocoles de mesure fait appel à une démarche analytique permettant de maîtriser la chaîne complète d'événements: prélèvement sur le terrain, conservation et préparation du prélèvement, analyse en laboratoire et interprétation. Les optimisations visent à minimiser les pertes lors des différentes étapes de transfert par une qualification rigoureuse. Dans la plupart des cas, la sensibilité et la sélectivité de cette chaîne sont, encore aujourd'hui, bien supérieures aux techniques portables. Ce constat place les techniques de laboratoire à l'abri de la plupart des fausses alarmes de détection, qu'elles soient positives ou négatives. Les molécules recherchées peuvent se retrouver dans les trois types de matrices environnementales: liquide, solide ou gazeux. Pour chacune, un protocole d'analyse particulier est nécessaire, comme le montrent les exemples suivants.

un frein à leur généralisation. C'est donc une combinaison de ces deux types de techniques, méthodes analytiques et systèmes portables, qui répondra à la problématique de détection d'explosifs dans son ensemble.

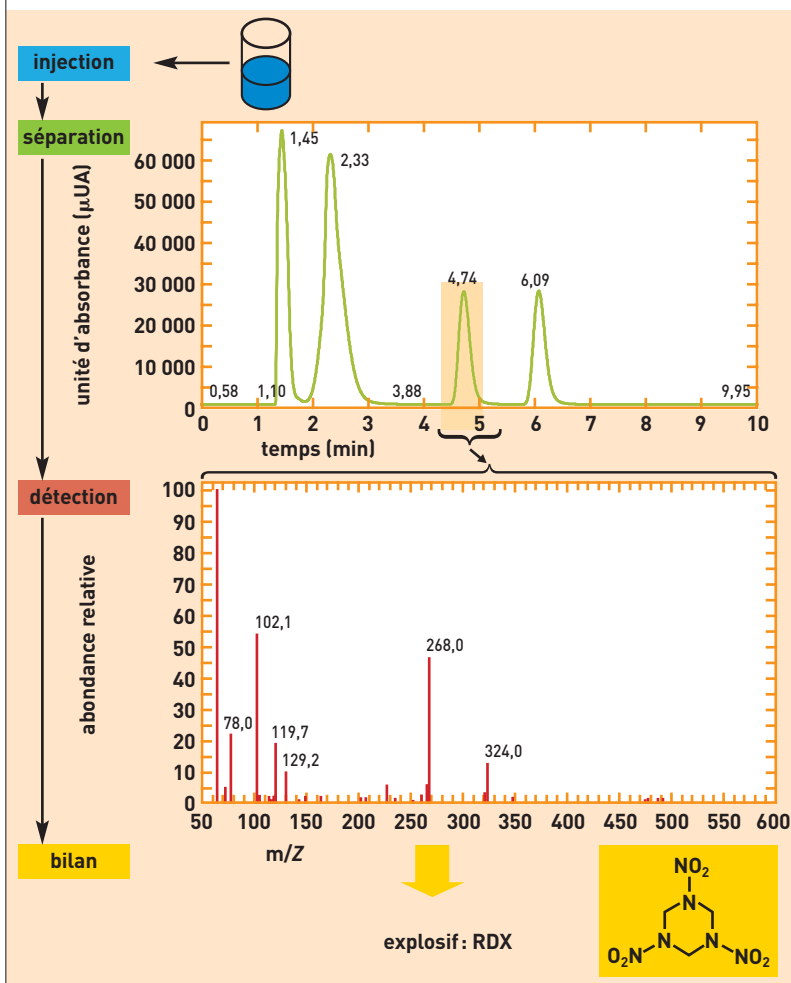


Figure 1. Analyses de traces dans une matrice liquide: exemple de la recherche du RDX dans l'eau. Chromatogramme (en haut) et spectre de masse associé d'une solution aqueuse contenant du RDX. La détection est du type APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) en mode négatif.

Matrices aqueuses

L'eau est la matrice liquide la plus répandue. C'est un milieu particulier qui, compte tenu de ses propriétés de solvation (2), est capable de retenir naturellement une fraction plus ou moins importante de la plupart des molécules. Ce milieu peut être analysé directement par une chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à un détecteur par ultraviolet à barrette de diodes (UV-PDA) et un spectromètre de masse. Le système chromatographique permet la séparation des différents analytes, c'est-à-dire des molécules à analyser, en amont des moyens de détection. La barrette de diodes et le spectromètre de masse fournissent respectivement les spectres UV et de masse des molécules en présence, et conduisent ainsi, respectivement, à leur quantification et à leur identification chimique précise. La présence, dans cette matrice, d'autres molécules, explosives ou non, n'interfère pas puisque la détection est précédée d'une étape de séparation. La figure 1 illustre d'ailleurs ce point: il s'agit de l'analyse par

(2) Solvation: agrégation de molécules d'une substance (solvant) capable de dissoudre un corps avec des ions du corps dissous (soluté).

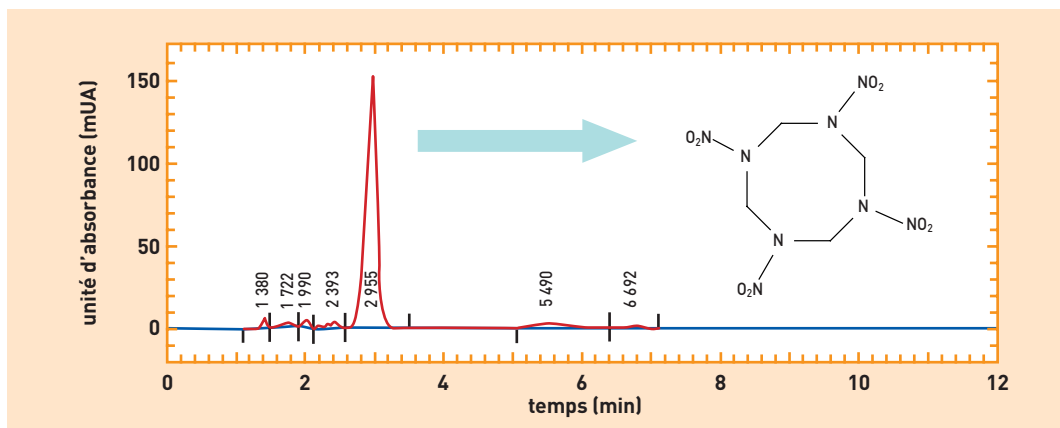


Figure 2. Analyses de traces dans une matrice solide : exemple du dosage de faibles concentrations d'octogène dans les sols. Après prélèvement et séchage, l'échantillon fait l'objet d'une extraction liquide-solide et d'une filtration avant analyse par HPLC/UV.

HPLC/UV-MS d'une matrice aqueuse contenant notamment des traces de RDX. La recherche de RDX dans l'eau à température ambiante par HPLC permet d'atteindre aisément des seuils de détection de l'ordre du **ppm**.

Matrices solides

La matrice solide, et notamment la terre du sol, permet également de retenir des produits organiques. Le comportement des composés organiques avec le milieu du sol peut être attribué à trois propriétés chimiques : la structure de la molécule, son hydrosolubilité et son **adsorption** aux particules du sol. En effet, selon sa composition chimique, la molécule possède des capacités de rétention plus ou moins grandes dans les divers terrains. Ainsi, un sol sableux a des capacités de rétention différentes de celles d'un sol calcaire ou argileux, du fait de l'établissement ou non d'interactions chimiques privilégiées entre les molécules organiques et les fonctions chimiques de surface des grains de sol. L'exemple (figure 2) de l'analyse de l'octogène HMX montre que cet explosif de la famille des nitramines a tendance à être retenu plus facilement par les argiles par rapport aux sols calcaires et sableux. En raison de cette propriété, l'analyste devra utiliser des moyens de prélèvement adaptés pour pouvoir connaître la quantité en octogène que contient un sol. Après optimisation, il n'est pas rare d'obtenir un rendement global d'extraction supérieur à 95 %. Dans ces conditions, la limite de détection de l'octogène dans les échantillons de terre, en utilisant par exemple la méthode d'analyse HPLC/UV, est voisine de 0,2 mg d'octogène par kilogramme de terre sèche, soit environ 200 ppb.

Matrices gazeuses

L'air est le milieu parmi les plus difficiles à analyser en terme de recherche de traces. Du fait des enjeux importants pour la communauté humaine (environnement, réglementation du travail, malveillance), ce domaine fait l'objet d'une attention active de la part du milieu scientifique. Le CEA Le Ripault travaille depuis plusieurs années sur cette thématique et notamment sur les moyens de prélèvement de traces de molécules dispersées dans l'air. Parmi les moyens utilisés, les *prélèvements par micro-extraction en phase solide* (SPME) tiennent une place particulière. Cette technique permet d'améliorer classiquement d'un facteur 100 à 1 000 la sensibilité des techniques d'analyse telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à des détecteurs

sensibles tels que la spectrométrie de masse ou la capture d'électrons (ECD). Développée dans le début des années 1990 par l'équipe canadienne du professeur Pawliszyn, cette méthode d'extraction présente de nombreux avantages : facilité d'utilisation (exempt de dilution par solvant, fibres réutilisables après extraction), et un vaste domaine d'applications par le choix important des types d'adsorbants utilisés en fonction du groupe d'analytes recherchés⁽³⁾. Le système de prélèvement par SPME se présente sous la forme d'une fibre de silice fondue recouverte d'un revêtement **polymérique** (de quelques dizaines de microns d'épaisseur). L'adsorption des composés chimiques présents dans l'atmosphère repose sur le principe d'un équilibre de partage entre l'échantillon et ce revêtement.

La fibre est adaptée sur un support autorisant l'utilisation directe sur les instruments classiques d'analyse. Les échantillons sont alors désorbés thermiquement (à une température d'environ 250 °C) dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse puis transférés vers la colonne de séparation et le détecteur. Différents détecteurs peuvent alors être utilisés en fonction de l'information recherchée :

- le détecteur structural tel que le spectromètre de masse qui est utile pour l'identification chimique comme, par exemple, la différenciation des isomères⁽⁴⁾ du dinitrobenzène (DNB). Ces moyens de laboratoire permettent le prélèvement, la séparation et l'identification de molécules sœurs de même masse moléculaire et de mêmes fonctions chimiques avec, pour seule différence, la position de ces dernières sur le noyau aromatique⁽⁵⁾ (voir figure de l'encadré E).

- les détecteurs spécifiques employés pour une recherche de sensibilité, comme le montre l'exemple de l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) pour la détection du TNT.

Ce dernier dispose, à 20 °C, d'une tension de vapeur de l'ordre de la partie par milliard en volume (**ppbv**). Autrement dit, laissé à cette température, le TNT disperse ses vapeurs dans l'air pour atteindre au maximum une

(3) Référence : *Applications of Solid Phase Microextraction*, J. Pawliszyn ; RSC Chromatography Monographs. 1999.

(4) Isomère : molécule qui possède la même formule structurale brute qu'une autre molécule mais qui a une formule semi-développée ou développée différente.

(5) Noyau aromatique (ou benzénique) : noyau formé par six atomes de carbone mettant en commun six électrons dans une liaison "collective" qui confère à l'ensemble de la chaîne cyclique une grande stabilité.

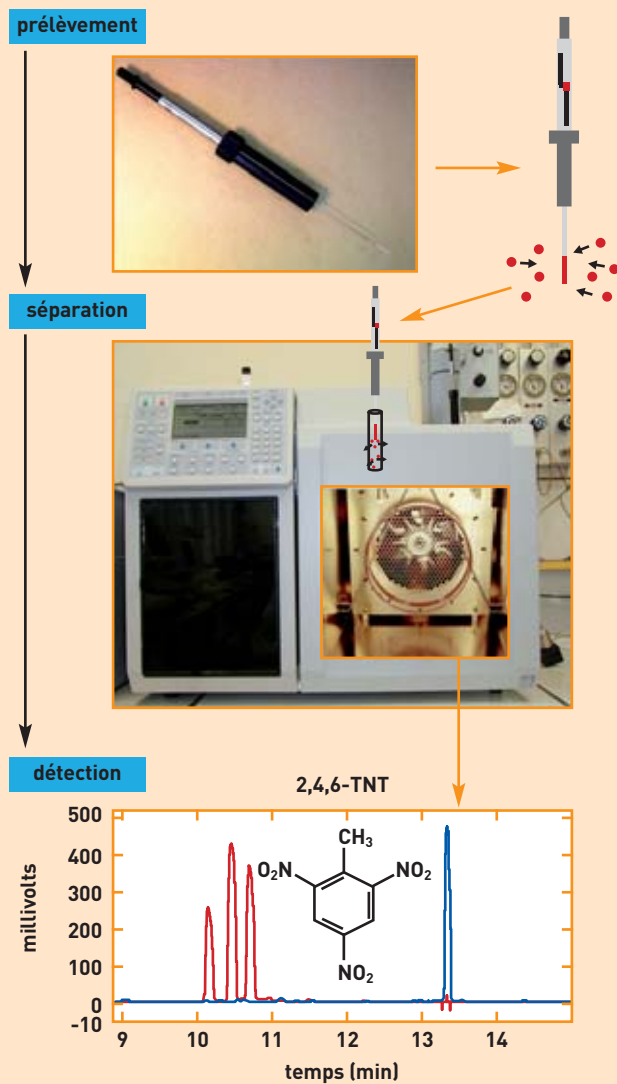


Figure 3. Analyses de traces dans l'air: exemple de la recherche de TNT dans l'air. Le prélèvement sur fibre (SPME) passe dans un détecteur à capture d'électrons (séparation) puis dans un spectromètre de masse (détection).

concentration d'environ une molécule pour 1 milliard de molécules d'air. Une fibre SPME, placée dans cet environnement pendant quelques minutes, permet, après analyse, de visualiser très nettement la présence de TNT (figure 3). Même à ce faible niveau de concentration, la technique dispose encore d'un très fort rapport signal sur bruit, supérieur à 100, ce qui ouvre l'horizon pour atteindre des limites de détection encore plus extrêmes, par exemple pour les cas où les vapeurs de TNT sont diluées ou masquées.

Des capteurs chimiques extrêmement sensibles

Le principe d'un capteur chimique repose sur un matériau sensible doté d'une propriété physique exploitable qui va permettre la détection d'un gaz (figure 4). Ce matériau peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique...) et présenter une ou plusieurs propriétés physiques (conductivité, fluorescence...). Pour que ce matériau soit utilisable, il convient de le déposer en couche mince sur un substrat adapté aux mesures à effectuer.

Le développement de capteurs chimiques de gaz s'effectue en plusieurs étapes, à commencer par le choix puis la synthèse du matériau sensible, en fonction de ses propriétés chimiques et physiques ainsi que du gaz à détecter. Après un dépôt en couche mince sur un substrat et des caractérisations morphologiques de cette couche, des tests de détection pour l'évaluation des performances en termes de sensibilité, de sélectivité, de réversibilité et de robustesse sont mis en œuvre sur différents bancs de mesure allant de la microbalance à quartz jusqu'au fluorimètre en passant par les ondes acoustiques de surface et la conductivité.

C'est au niveau de la miniaturisation, du développement et de l'industrialisation que les capteurs chimiques s'avèrent particulièrement attractifs, que ce soit pour assurer la sécurité de lieux publics comme les aéroports, contrôler la licéité de marchandises sur un territoire, procéder à des opérations de désarmement, localiser des mines antipersonnel ou encore dépolluer des sites industriels ou militaires.

L'originalité de l'approche du CEA Le Ripault réside en l'utilisation de composés organiques pour l'élaboration des dispositifs sensibles. De nombreuses familles de matériaux innovants sont imaginées dans ce contexte. Deux types de capteurs sont particulièrement développés pour la détection d'explosifs: les microbalances à quartz et les capteurs fluorescents.

Transducteurs de type microbalance à quartz

La grandeur étudiée dans ce type de dispositif est une fréquence d'oscillation liée à une variation de masse à la surface du quartz oscillant. La détection est principalement gravimétrique, mais d'autres paramètres comme une variation de viscosité ou de densité du film interviennent. Les variations de masse détectées sont de l'ordre de quelques nanogrammes.

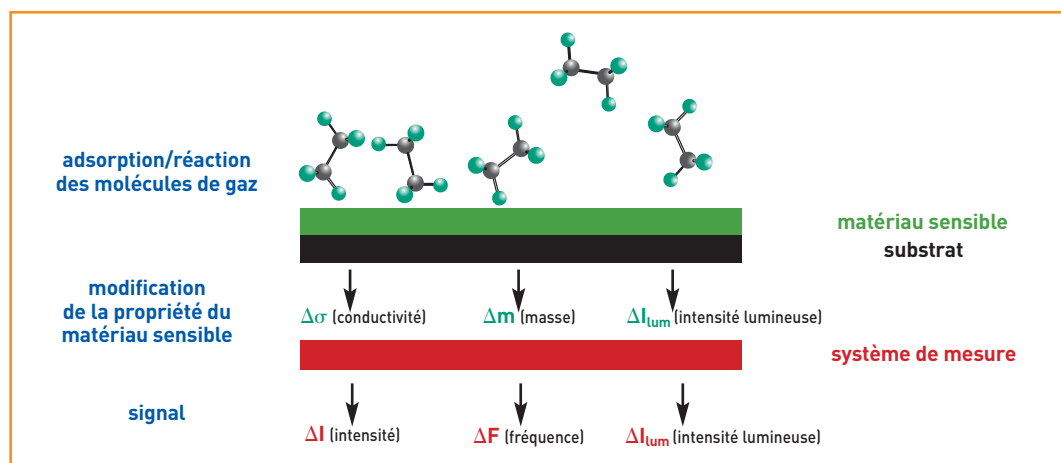


Figure 4. Principe d'un capteur chimique de gaz.



Détecteur de gaz portable développé par le CEA.

La microbalance est un outil qui permet de traduire une variation de masse en variation de fréquence puis en signal électrique. Il convient donc de développer des matériaux présentant une bonne affinité vis-à-vis des composés à détecter par un capteur de très faible coût et de très grande sensibilité. De façon générale, le dispositif de mesure consiste à alimenter un circuit oscillant permettant de mettre en oscillation le quartz et de relever avec un fréquencemètre l'évolution de cette fréquence en fonction de l'environnement du capteur.

En tant qu'analogues ou explosifs vrais, ces travaux de recherche sont focalisés sur la détection de composés nitroaromatiques (NAC) proches, par leur structure, du trinitrotoluène (TNT). Différents critères de qualité sont requis pour caractériser un capteur de gaz. Le premier critère de qualité examiné est la *sensibilité*, caractérisée par la limite de détection. Des matériaux **polymères** de type polysiloxane, qui permettent de détecter le dinitrotoluène et le trinitrotoluène à des concentrations proches de leurs tensions de vapeur (respectivement 285 et 3 ppb), ont ainsi été testés (figure 5).

La *sélectivité* est également un point crucial. Elle conditionne le taux de fausses alarmes du capteur. Là encore, des matériaux de type polysiloxane déposés, sur microbalance à quartz, permettent aux chercheurs du CEA d'obtenir des niveaux de sélectivité intéressants.

Enfin, la robustesse ou *stabilité* du capteur et, en particulier, le bon vieillissement du matériau sensible sont des critères fondamentaux. Des composés dont les performances sont relativement stables pendant *plus de deux ans* sont aujourd'hui disponibles. Pour étudier ce critère, il convient de tester la réponse du capteur régulièrement (par exemple tous les mois) et de déterminer l'évolution de sa réponse.

La sélection des dispositifs sensibles sur cet ensemble de critères conduit à un éventail de matériaux présentant des caractéristiques différentes pour la détection de gaz. Ont ainsi été choisis quelques matériaux qui montrent de très bonnes performances pour la détection de nitroaromatiques et d'explosifs, ce qui a permis aux ingénieurs du CEA de développer plusieurs prototypes montrant ainsi qu'il était possible de proposer, à l'aide de la microbalance à quartz, des détecteurs portables à faibles coûts et présentant des caractéristiques de sensibilité, de sélectivité et de stabilité dans le temps tout à fait remarquables.

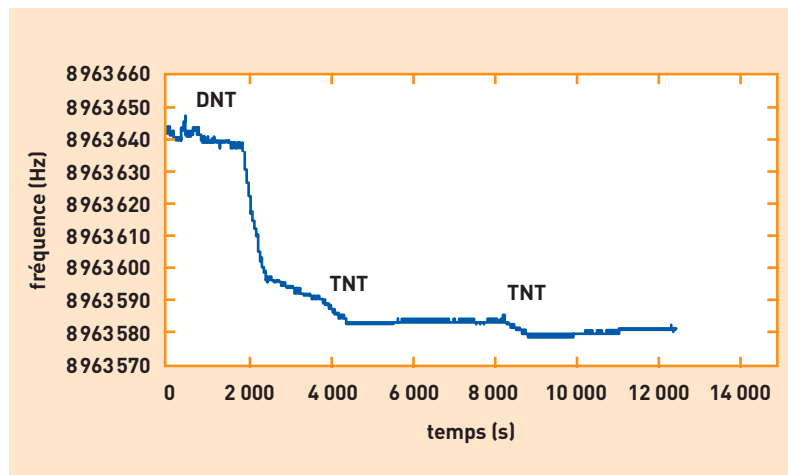


Figure 5. Détection de nitroaromatiques à différentes concentrations avec un film de polymère déposé sur la microbalance à quartz.

Les capteurs fluorimétriques

Un deuxième type de capteur chimique apparaît particulièrement prometteur : les capteurs fluorimétriques qui exploitent une variation de fluorescence d'un matériau sensible. Cette technique de transduction permet d'atteindre des niveaux de sensibilité et de sélectivité plus élevés qu'une microbalance à quartz. Par contre, la miniaturisation de ces capteurs est encore à l'étude. Des matériaux fluorescents intéressants pour la détection d'explosifs sont des polymères constitués d'une alternance de segments conjugués, appelés **fluorophores** et d'unités chirales⁽⁶⁾ (figure 6).

Ces unités chirales sont bien connues pour structurer le matériau à l'état solide et augmenter la porosité de ce dernier en facilitant l'accès des analytes vers les sites sensibles, ici les fluorophores.

La sensibilité de ces fluorophores vis-à-vis des nitroaromatiques a été mesurée et corrélée à leurs propriétés électroniques. L'inhibition de fluorescence de ces composés due à une interaction spécifique (transfert d'électron photo-induit) avec les composés de type nitroaromatiques (NAC) a été étudiée à l'état solide en couche mince pour se diriger vers la finalité du capteur.

Les mesures de sensibilité ont été effectuées à 20 °C sur un spectrofluorimètre spécifique qui permet de faire varier la composition du gaz entre l'air et des

(6) Chiralité : propriété d'une molécule de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.

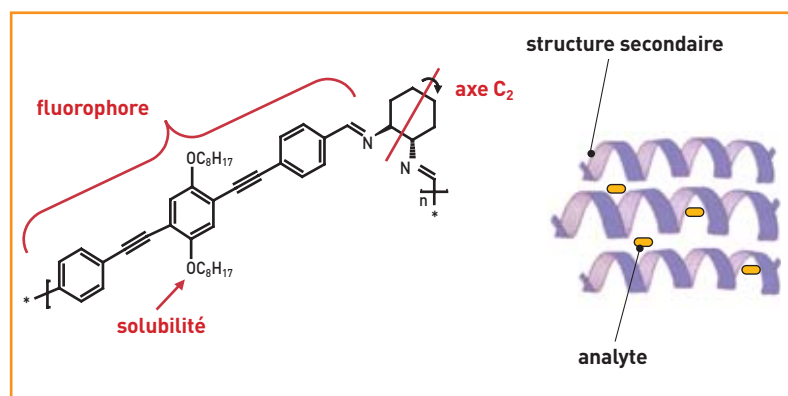


Figure 6. Polymères chiraux fluorescents.

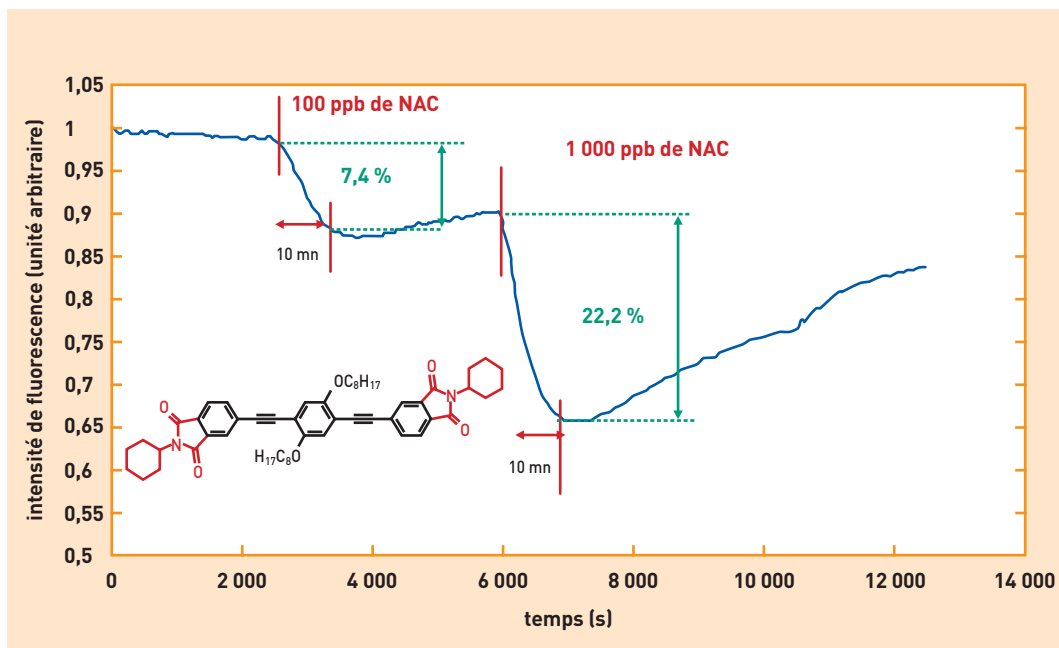


Figure 7. Variation d'intensité de fluorescence d'un film de polymère conjugué (diimide exposé pendant 10 minutes) sous l'action de composés de type nitroaromatiques (NAC).

vapeurs de nitroaromatiques diluées dans l'air. La figure 7 montre une variation de l'intensité de fluorescence du film de diimide exposé successivement à l'air puis à 100 ppb de NAC, à l'air à nouveau puis 1 000 ppb de NAC et finalement à l'air. Une diminution significative de l'intensité de fluorescence mesurée est observée durant l'exposition aux vapeurs de NAC. Ces matériaux sont réversibles puisqu'un retour progressif à la ligne de base de l'intensité de fluorescence est observé après l'exposition.

Les deux approches développées ici démontrent le potentiel des capteurs chimiques de gaz en matière de détection d'explosifs. Si des dispositifs portables basés sur la microbalance ont déjà été mis au point, les capteurs fluorescents apparaissent particulièrement prometteurs. Les futurs travaux vont consister à insérer les segments sensibles fluorescents au sein de polymères et à miniaturiser le dispositif de mesure.

Des pistes d'optimisation

Il existe donc un certain nombre de techniques pour détecter des explosifs dans des milieux aussi différents que le sol, l'eau ou l'air. Les études menées au CEA Le Ripault permettent de disposer d'un éventail de solutions complémentaires, à la fois pour proposer des systèmes très performants en termes de sensibilité, de sélectivité et de quantification comme des outils plus adaptés à des mesures rapides sur le terrain.

En ce qui concerne les techniques analytiques, les exemples présentés exposent la base sur laquelle se fondent les études engagées dont les perspectives visent à mettre au point des protocoles de mesure encore plus sensibles dans la recherche de traces et d'ultra-traces dans chacune des trois matrices citées. Cette recherche s'effectue en ayant le souci de produire des protocoles analytiques robustes d'un point de vue métrologique mais également d'un échantillon à l'autre en recherchant le meilleur compromis entre le temps d'analyse et la sensibilité de la mesure. Pour l'analyse en milieu gazeux, le développement d'autres phases polymères encore plus spécifiques aux explosifs pourrait être envisagé, de même que la miniaturisation du dispositif d'analyse, ce qui pourrait alors ouvrir d'autres pistes en termes d'applications.

Les pistes pour optimiser les capteurs chimiques pour la détection d'explosifs sont nombreuses. Certaines options, telles que la préconcentration pour l'aspect sensibilité ou le développement de multicapteurs pour l'aspect sélectivité, sont clairement identifiées et sont compatibles avec un dispositif portable.

> **Lionel Hairault, Alain Bry, Pierre Montmeat, Simon Clavaguera, Céline Frenois, Marilyne Bousquet et Stéphane Angenault**
Direction des applications militaires
CEA centre du Ripault



Prototype de détecteurs d'explosifs développé dans les laboratoires du CEA au Ripault.

Remerciements à l'équipe du Professeur Lère-Porte de l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier.

E Qu'est-ce que la chromatographie ?

La chromatographie et les différentes formes de spectroscopie et de spectrométrie (encadré D, *Spectroscopie et spectrométrie*) constituent les deux grandes techniques de base d'analyse, l'une séparative, l'autre *identificatrice* des composants d'un corps.

La **chromatographie** (du grec *chrôma*, couleur et *graphein*, écrire) permet la *séparation* des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse, comme un buvard réparti en auréoles concentriques ou un liquide répandu à sa surface. Un chromatographe est constitué d'un dispositif d'injection de l'échantillon, d'une colonne, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement et d'analyse. Son principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés entre deux phases en contact : la *phase stationnaire*, dans la colonne, et la *phase mobile*, qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants dans la colonne, qu'ils parcourent en des temps proportionnels à leur taille ou leur structure, ou selon leur affinité avec la phase stationnaire (polarité...). À leur arrivée en bout de colonne, un *détecteur* mesure en continu la quantité de chacun.

La chromatographie la plus courante se fait en **phase gazeuse** sur des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition. La phase mobile est un gaz (**hélium**, azote, argon ou **hydrogène**) qui balaie en permanence la colonne placée dans un four à thermostat. Les détecteurs permettent l'analyse sélective et l'identification de mélanges très complexes.

Si la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil possédant des propriétés de solvant des composés à séparer, il s'agit de **chromatographie gaz-liquide** ou *chromatographie de partage*.

Si la phase stationnaire est un solide adsorbant (silice, alumine, zéolites ou **polymères**), c'est de la **chromatographie gaz-solide**. Dans cette même famille des chromatographies d'**adsorption**, la **chromatographie liquide-solide** se caractérise par sa phase stationnaire qui est un adsorbant solide polaire.

Dans la **chromatographie liquide haute performance (CLHP)**, l'échantillon doit être totalement soluble dans la phase mobile (solvant d'éluion). Celui-ci doit être poussé à haute pression (d'où la dénomination alternative de chromatographie liquide *haute pression*) afin d'assurer un débit constant dans la colonne et éviter toute perte de charge. La CLHP fait intervenir des mécanismes d'échange soluté/phase mobile/phase stationnaire, basés sur les coefficients de partage ou d'adsorption selon la nature des phases en présence⁽¹⁾.

Une analyse chromatographique donne un **chromatogramme**, représentation graphique de l'évolution d'un paramètre (intensité du signal du détecteur) lié à la concentration instantanée du soluté en fonction du temps. Il fait apparaître des *pics* émergeant de la *ligne de base*, obtenue en l'absence de composés (figure).

(1) Il existe deux autres types de chromatographie liquide, *ionique* et *d'exclusion*.

N.B. Cet encadré reprend certains passages d'un texte de Pascale Richardin, responsable du groupe Datation au Centre de recherche et de restauration des Musées de France, extrait des pages sur les méthodes d'analyse du site <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/biblioth/biblioth.htm>.

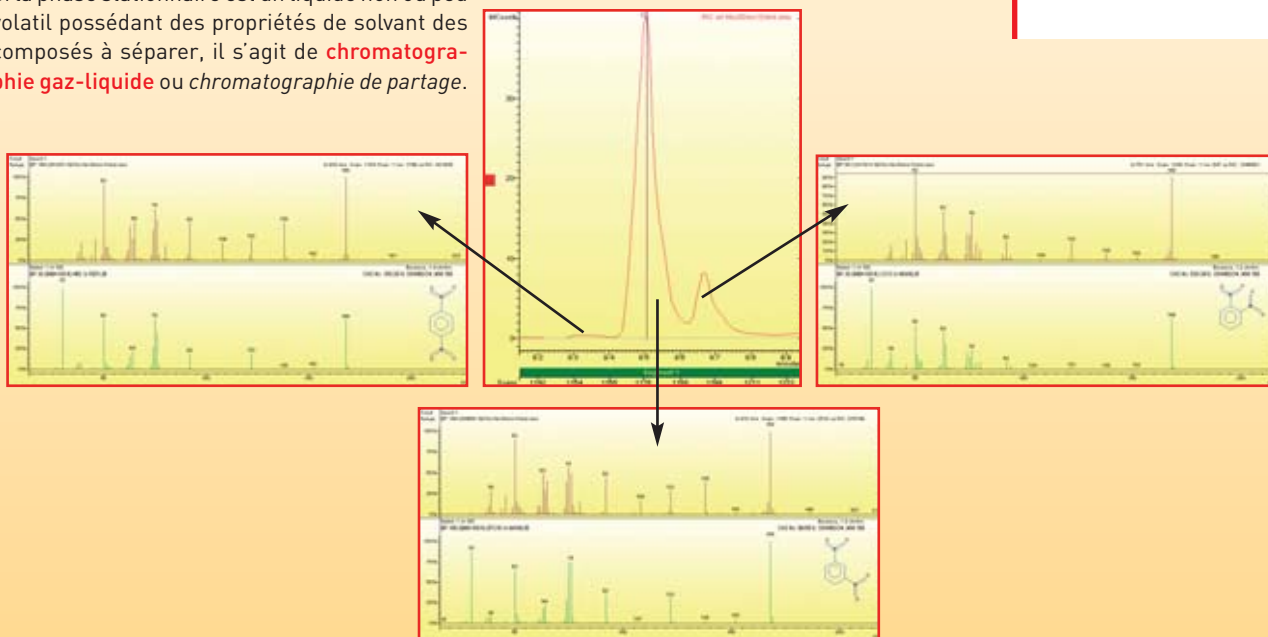


Figure.

Exemple d'utilisation combinée de la spectrométrie de masse et de la chromatographie : séparation des isomères ("molécules sœurs") d'une molécule explosive (le dinitrobenzène DNB) après prélèvements par micro-extraction en phase solide par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse (SPME-GC-MS).

D Spectroscopie et spectrométrie

Les méthodes spectrométriques se décomposent globalement en deux grandes catégories, la spectrométrie des rayonnements – qui elle-même regroupe la spectrométrie d'absorption, la spectrométrie d'émission, la spectrométrie de diffusion Raman et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire – et la spectrométrie de masse.

La **spectroscopie** et la **spectrométrie**⁽¹⁾ **des rayonnements** regroupent un ensemble de méthodes d'analyse permettant d'accéder à la composition et à la structure de la matière fondées sur l'étude des spectres fournis par l'interaction des **atomes** et des **molécules** avec divers **rayonnements électromagnétiques** qu'ils émettent, **absorbent** ou **diffusent**.

Selon leur énergie, les **photons** interagissent sélectivement avec les différents niveaux électroniques qui composent la structure électronique atomique ou moléculaire. Ce sont les **électrons de cœur** (proches du noyau atomique) pour les rayons X⁽²⁾, les **électrons périphériques** (éloignés des noyaux et impliqués dans les liaisons chimiques) pour la lumière absorbée ou émise dans le **proche ultraviolet** et dans le **visible**. Dans le domaine des rayonnements **infrarouge**, c'est le saut entre niveaux de **vibration moléculaire** qui intervient, le saut entre niveau de **rotation** des molécules pour les micro-ondes et le **spin** du **noyau atomique** pour la RMN.

Spectrométrie d'absorption

Celles des méthodes de spectroscopie qui sont fondées sur l'**absorption** utilisent la loi de Beer-Lambert, indiquant la proportionnalité entre l'intensité lumineuse absorbée et la quantité de matière absorbante :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

où A est l'**absorbance** du milieu traversé par le rayonnement, I₀ l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise, ϵ le coefficient d'extinction **molaire** caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée en L mol⁻¹ cm⁻¹, l l'épaisseur traversée en cm et C la concentration en mole par litre.

(1) Le terme de spectrométrie, initialement réservé à l'enregistrement et à la mesure, tend à devenir synonyme de spectroscopie, l'œil étant remplacé dans l'observation par d'autres récepteurs et instruments, et le domaine visible ne constituant qu'un domaine particulier d'analyse.

(2) À noter par ailleurs que la cristallographie à rayons X n'est pas considérée comme une méthode spectroscopique à proprement parler.

En mesurant l'absorbance du milieu à une longueur d'onde donnée, il est donc possible de déterminer la concentration d'une substance dans un échantillon.

Dans un **spectre d'absorption** enregistré au moyen d'un **spectromètre**, les **pics d'absorption** correspondent aux longueurs d'onde que le milieu peut absorber. De même que le spectre de la lumière solaire est obtenu en la faisant passer par un prisme qui la décompose, les spectromètres analysent la répartition spectrale de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques en les séparant par longueur d'onde au moyen d'un réseau de diffraction par réflexion. Les spectres font apparaître des pics correspondant chacun à une longueur d'onde particulière.

Selon le type d'échantillon à analyser et le niveau de performances recherché, on utilise en laboratoire la **spectrométrie d'absorption** soit sur molécules en phase liquide ou gazeuse, soit sur vapeur atomique obtenue en décomposant thermiquement les échantillons liquides ou solides.

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans le domaine UV-visible est simple d'emploi mais ne s'applique qu'à des échantillons peu complexes car, du fait de la largeur des **bandes d'absorption moléculaires**, les spectres d'absorption ne permettent généralement pas de distinguer spécifiquement tous les composants d'un mélange complexe.

En **spectrométrie infrarouge (IR)**, l'absorption résulte des phénomènes de vibration et rotation des molécules. Les spectres d'absorption infrarouge permettent donc de déterminer la nature des liaisons chimiques composant une molécule en accédant à la constante de rappel (comme un ressort remonte un poids) de la liaison et donc de confirmer des hypothèses structurales.

Lorsque le nombre d'atomes croît, le spectre devient rapidement complexe et l'interprétation devient très délicate, en particulier, pour les composés organiques.

La spectrométrie d'**absorption atomique** est de ce point de vue plus performante car les atomes absorbent avec des **raies d'absorption** très fines. Des mesures précises sont donc réalisables même lorsque l'échantillon est constitué d'un assemblage complexe d'éléments chimiques. L'absorption atomique est une technique de référence pour l'analyse des éléments à l'état de traces dans une très grande variété d'échantillons, notamment biologiques.

Spectrométrie d'émission

Les atomes ou molécules portés dans un état excité peuvent se désexciter en émettant un rayonnement appelé **rayonnement d'émission**. Lorsque l'excitation résulte de l'absorption sélective, par les atomes ou les molécules à analyser, d'un rayonnement électromagnétique, il s'agit d'émission de **fluorescence** (ou de phosphorescence selon l'état d'excitation électronique mis en jeu).

Comme pour l'absorption, la fluorescence peut être appliquée dans le domaine des rayonnements UV-visible aux molécules ou aux atomes. La **spectrométrie de fluorescence X** désigne quant à elle le **rayonnement X** émis par les atomes, excités par absorption d'un rayonnement X. Les techniques de fluorescence sont plus complexes à mettre en œuvre que les techniques d'absorption car elles nécessitent que la particule à analyser soit excitée sélectivement par un rayonnement monochromatique. En revanche, comme le rayonnement émis est également spécifique de la particule, la spectrométrie de fluorescence présente une double sélectivité qui lui confère un très faible bruit de fond et la rend ainsi particulièrement bien adaptée à la mesure des très faibles concentrations.

L'émission de rayonnement peut également apparaître lorsque des atomes sont excités thermiquement dans un milieu porté à haute température. La **spectroscopie d'émission** est fondée sur le fait que les atomes ou les molécules excités à de hauts niveaux d'énergie se désexcitent vers des niveaux plus bas en émettant des radiations (émission ou luminescence). Elle se distingue de la spectrométrie de fluorescence par le fait que l'excitation n'est pas apportée de manière sélective, mais au contraire concerne indistinctement toutes les particules qui composent le milieu. Les **raies d'émission** correspondent donc à des rayonnements émis directement par un corps porté à haute température et le **spectre d'émission** permet de déceler et de quantifier tous les atomes ou les molécules présents dans la source d'émission.

Spectrométrie de diffusion Raman

Les interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques conduisent également à des phénomènes de diffusion comme la **diffusion élastique** et la **diffusion inélastique**. La diffusion peut avoir lieu à la rencontre d'une interface entre deux milieux ou à la traversée d'un milieu.

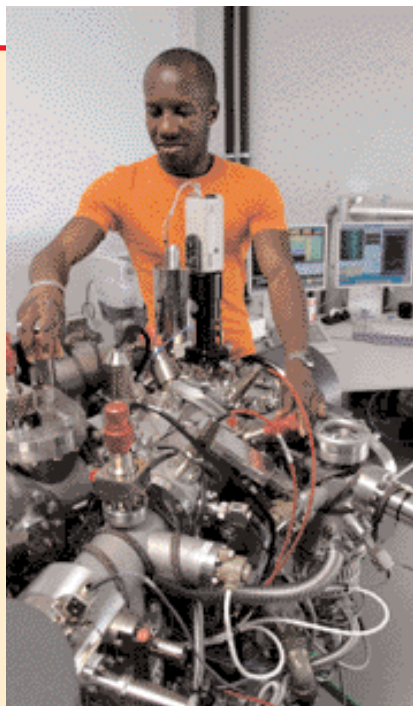
D (suite)

Ce processus est le plus souvent "élastique", c'est-à-dire qu'il a lieu sans changement de fréquence des rayonnements composant le faisceau. La diffusion élastique du rayonnement solaire par l'atmosphère est, par exemple, responsable de la couleur bleue du ciel qui apparaît lorsque le regard n'est pas dirigé vers le soleil (*effet Tyndall*). L'intensité diffusée est, en effet, d'autant plus forte que la longueur d'onde du rayonnement est courte ce qui, dans le spectre solaire, correspond au bleu.

En spectrométrie, la principale utilisation de la diffusion concerne la *spectrométrie Raman*. Il s'agit de la diffusion inélastique d'un rayonnement incident par les molécules qui composent l'échantillon. L'écart entre la fréquence du rayonnement diffusé et la fréquence du rayonnement incident permet d'identifier les liaisons chimiques mises en jeu. La spectrométrie Raman est une technique très utilisée pour l'analyse structurale en complément de la spectrométrie infrarouge et de la spectrométrie de masse.

Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Le principe de la **résonance magnétique nucléaire (RMN)** est basé sur le fait qu'un atome possède un *moment magnétique*, comme une charge qui tourne et agit comme un petit aimant, gouverné par la mécanique quantique, qui s'aligne dans un champ magnétique comme une boussole dans le champ terrestre. Le principe de la RMN consiste à induire et détecter la transition entre le moment magnétique nucléaire du niveau de plus basse énergie à celui de plus grande énergie par absorption d'un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans le domaine des radiofréquences : lorsque l'énergie du photon correspond exactement à la différence d'énergie entre les deux niveaux, il y a absorption. Les noyaux dont le nombre de **neutrons** et de **protons** sont tous les deux pairs possèdent un spin nul. Les atomes de carbone 12 et d'oxygène 16 qui sont très répandus dans la nature ont ainsi un spin nucléaire nul. Par contre, l'hydrogène ne possède qu'un seul proton et son moment magnétique nucléaire est égal à 1/2 : il a donc deux états énergétiques possibles correspondant aux deux orientations possibles du spin par rapport au champ magnétique. La mesure de la fréquence de résonance du champ électromagnétique qui permet le passage de l'un à l'autre des états d'énergie permet de faire l'analyse des molécules.



Spectromètre de masse d'ions secondaires utilisé au CEA pour réaliser des mesures isotopiques rapides sur un échantillon par exemple prélevé sur une installation aux activités nucléaires suspectes.

Cette fréquence est fixe mais les différents noyaux d'une molécule ne résonnent pas tous à la même fréquence car leur environnement magnétique est modifié par leur environnement chimique (électronique). De nombreux spectres contiennent plus de pics que la molécule ne contient de protons en raison des interactions de ceux-ci avec leurs voisins. Deux noyaux peuvent interagir au travers de la molécule, éloignés de plusieurs liaisons chimiques, c'est ce qu'on appelle le couplage entre atomes. Cette interaction donne une structure fine au spectre RMN.

Spectrométrie de masse

La **spectrométrie de masse** est une technique de *détection* et d'*identification* extrêmement sensible qui permet de déterminer les structures moléculaires et donc la composition de l'échantillon. Il ne s'agit pas d'une spectroscopie *stricto sensu*, car elle ne fait pas appel à des niveaux d'énergie discrets. Son principe ? Un composé introduit dans l'appareil est vaporisé puis **ionisé** par une *source* de bombardement électronique (à 70 eV). L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé. Des ruptures des liaisons chimiques peuvent y former des ions fragments caractéristiques. Ceux-ci sont ensuite triés en fonction de leur rapport masse/charge dans un *analyseur* par

l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un *détecteur* qui amplifie le signal associé aux ions qui arrivent en des temps différents. Un système de traitement des données transforme les informations du détecteur en un **spectre de masse** dont la lecture, par comparaison avec des spectres références, permet d'établir la carte d'identité de la molécule. En utilisant un spectromètre de masse haute résolution, il est possible de déterminer la masse exacte du composé et les pourcentages isotopiques de chaque atome.

Le choix de la méthode d'ionisation est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse. Si la spectrométrie de masse s'est progressivement adaptée aux exigences croissantes des chimistes et des biologistes (séparation de mélanges de plus en plus complexes et de forte polarité et détermination de masses moléculaires de plus en plus élevées sur des échantillons de plus en plus limités), c'est essentiellement grâce aux progrès des *techniques d'ionisation* dont l'émission ionique secondaire sur surface (SIMS), l'ionisation chimique, le thermospray et la source à bombardement d'atomes rapides (FAB), jusqu'à, dans les années 80, la désorption laser assistée par matrice (MALDI, pour *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*) et l'électrospray (ESI, pour *ElectroSpray Ionisation*), ainsi qu'à ceux des *techniques de détection*, de la mesure du temps de vol (TOF) à la "trappe ionique" (IT) en passant par les quadripôles (MS ou Q). En protéomique, par exemple, seules la MALDI, l'ESI et la SELDI (*Surface Enhanced Laser Desorption/Ionisation*) sont utilisées.

La **spectrométrie de mobilité ionique IMS** (*ion mobility spectrometry*) est une technique d'analyse chimique en phase gazeuse qui consiste à soumettre un gaz à un champ électrique. Les molécules ionisées acquièrent une vitesse caractéristique de l'ion car dépendant de la masse et de la charge. L'arrivée des ions sur une des plaques produisant le champ provoque un courant qui est enregistré. Il est possible de relier le temps au bout duquel un pic se produit avec la nature de l'ion l'ayant provoqué.

Les scientifiques font souvent appel au couplage d'appareils appartenant aux deux grandes familles de techniques d'analyse (encadré E, **Qu'est-ce que la chromatographie ?**), par exemple, d'un chromatographe et d'un spectromètre de masse (ou d'un détecteur à capture d'électrons ECD), notamment pour étudier des mélanges complexes à l'état de traces.

B Interactions fondamentales et particules élémentaires

Le **modèle standard** de la physique des particules est le cadre théorique de référence qui décrit toutes les **particules élémentaires** connues (tableau 1) et les **interactions** fondamentales auxquelles ces particules participent (tableau 2). Les constituants élémentaires de la matière, appelés **fermions**, se partagent en deux grandes catégories déterminées par leur participation aux interactions ou forces fondamentales (**gravitationnelle**, **électromagnétique**, **faible** et **forte**) par l'intermédiaire de **bosons vecteurs**, particules fondamentales qui assurent la transmission des forces de la nature⁽¹⁾ (tableau 2). L'appartenance d'une particule à la catégorie des fermions ou à celle des bosons est liée à son **spin** (moment angulaire ou moment de rotation interne intrinsèque), suivant qu'il est de valeur demi-entière (fermion) ou entière (**boson**). À chaque constituant de la matière est par ailleurs associée son **antiparticule**, une particule de même masse mais de charge opposée. Le **positon** est ainsi l'antiparticule de charge positive de l'**électron**, dont la charge est négative.

Leptons et quarks

Les fermions comportent, d'une part les **leptons**, qui peuvent se déplacer librement et ne participent pas à l'**interaction forte** qui assure la cohésion des **noyaux atomiques** (elle est pour cette raison qualifiée de **nucléaire**), et d'autre part les **quarks**, qui participent à toutes les interactions mais ne sont pas observés individuellement, imbriqués qu'ils sont au sein des **hadrons**, les particules sensibles à l'interaction forte dont ils sont les constituants⁽²⁾.

Dans la catégorie des leptons, les **leptons chargés** participent à l'**interaction électromagnétique** (qui assure la cohésion des **atomes** et des **molécules**) et à l'**interaction faible** (à la base de phénomènes de désintégration et en particulier de la **radioactivité β**). Les **leptons neutres** ou **neutrinos**, pour leur part, ne participent qu'à l'interaction faible. De masse très réduite, il en existe un type pour chaque type de lepton chargé.

Indépendamment de leur participation aux interactions, les constituants élémentaires de la matière sont classés en trois **générations** ou **familles** de particu-

les. D'une famille à l'autre, les quarks et les leptons de mêmes charges ne diffèrent que par leurs masses, chaque famille étant plus lourde que la précédente.

L'**électron**, le quark haut (u pour *up*) et le quark bas (d pour *down*), qui appartiennent à la première génération, sont les particules massives les plus légères et sont stables. Ce sont les constituants exclusifs de la **matière ordinaire**, dite **baryonique** (un **baryon** est un assemblage de quarks) faite de **protons** et de **neutrons** qui ne représente pourtant qu'environ 4 % du contenu énergétique de l'Univers!

Les particules des deux autres familles sont plus lourdes et instables, à l'exception des neutrinos, qui ont cependant une masse non nulle mais qui sont stables. Elles ne peuvent être observées ou détectées que dans les états finals des collisions produites dans les **accélérateurs** ou dans le **rayonnement cosmique** et se désintègrent rapidement en particules stables de première génération. C'est la raison pour laquelle toute la matière stable de l'Univers est faite des constituants de la première famille.

D'après la **mécanique quantique**, pour qu'il y ait une interaction entre particules de matière ordinaire, il faut qu'au moins une particule élémentaire (un boson) soit émise, absorbée ou échangée. Le **photon** est le boson **intermédiaire** (ou **vecteur**) de l'interaction électromagnétique, les **W^+** , **W^-** et **Z** sont les bosons intermédiaires de l'interaction faible, et les **gluons** sont ceux de l'interaction forte au niveau des quarks. Quant au **graviton**, vecteur supposé de l'interaction gravitationnelle, il n'a pas été découvert expérimentalement. La **force gravitationnelle**, qui s'exerce sur tous les fermions proportionnellement à leur masse, n'est pas incluse dans le modèle standard, d'autant que la théorie des champs quantiques appliquée à la gravitation n'est pas viable en l'état. Si les effets gravitationnels sont négligeables dans les mesures de physique des particules, ils deviennent dominants aux échelles astronomiques.

La portée des interactions

Les quarks et les leptons chargés échangent des photons. Le photon ayant une charge électrique nulle, ces particules conservent leur charge électrique après

l'échange. Comme la masse du photon est nulle, la portée de l'interaction électromagnétique est infinie. Dépourvus de charge électrique, les neutrinos sont les seuls fermions élémentaires à ne pas être sensibles à l'interaction électromagnétique.

Dans la théorie électrofaible (unification des interactions faible et électromagnétique), l'interaction faible présente deux aspects : l'**interaction faible par courants chargés**, où les vecteurs de l'interaction sont **W^+** et **W^-** , et l'**interaction faible par courant neutre** où le médiateur de l'interaction est **Z^0** . Ces deux formes de l'interaction faible agissent entre tous les fermions élémentaires (quarks, leptons chargés et neutrinos). La masse de ces bosons étant très élevée (environ 80 GeV/c² pour **W^\pm** et 91 GeV/c² pour **Z^0**), la portée de l'interaction faible est donc infime, de l'ordre de 10⁻¹⁸ m. Les bosons **W^\pm** possédant une charge électrique non nulle, les fermions qui les échangent changent de charge électrique et également de nature (saveur). En revanche, le boson **Z^0** étant dépourvu de charge électrique, les fermions ne changeront pas de nature. En fait, l'interaction faible par courant neutre est assez similaire à l'échange d'un photon. En règle générale, si deux fermions peuvent échanger un photon, ils sont capables aussi d'échanger un **Z^0** . De son côté, un neutrino a la faculté d'échanger un **Z^0** avec une autre particule, mais pas un photon.

Seuls les quarks qui possèdent une charge de couleur⁽¹⁾ échangent des gluons, lesquels portent eux-mêmes

(1) La participation des constituants élémentaires aux interactions fondamentales est conditionnée par leurs charges d'interaction (charge électrique, charge de couleur) ou "nombres quantiques conservés". La charge de couleur, nombre quantique qui détermine la participation aux interactions fortes, peut prendre trois valeurs : "rouge", "verte" ou "bleue" (ces couleurs n'ayant rien à voir avec les couleurs visibles). Chaque quark porte l'une des trois charges de couleur et chaque antiquark l'une des trois charges d'anticouleur. Les gluons sont dotés de charges doubles couleur-anticouleur (huit combinaisons possibles).

(2) Exemple des **nucléons** : le proton contient deux quarks haut et un quark bas, le neutron deux quarks bas et un quark haut. Un **méson** n'est composé que de deux quarks (un quark et un antiquark).

B (suite)

une charge de couleur. Ainsi, lors d'un échange de gluons entre quarks, ces derniers échangent leurs couleurs respectives. La masse des gluons est nulle, mais puisqu'ils sont dotés d'une charge

de couleur, ils peuvent interagir entre eux, ce qui complique grandement le traitement théorique de cette interaction. La portée de l'interaction forte est donc très courte, de l'ordre de 10^{-15} m.

La quête de l'unification

Le cadre théorique du modèle standard est la **théorie quantique des champs** qui permet de décrire quantitativement les interactions fondamentales des parti-

	leptons peuvent se déplacer librement		quarks s'assemblent en triplets ou en paires quark-antiquark pour former les nombreuses particules subatomiques	
Fermions La matière ordinaire est composée de particules de ce groupe. Pour la plupart, ces particules étaient présentes juste après le Big Bang. Aujourd'hui, on ne les trouve que dans les rayons cosmiques et auprès des accélérateurs.	première famille électron (e) responsable de l'électricité et des réactions chimiques sa charge est -1 masse : 0,511 MeV/c ²	neutrino électronique (ν_e) sans charge électrique et interagissant très rarement avec le milieu environnant	bas (d) sa charge électrique est -1/3 le proton en contient un, le neutron deux masse : 4 – 8 MeV/c ²	haut (u) sa charge électrique est +2/3 le proton en contient deux, le neutron un masse : 1,5 – 4 MeV/c ²
	deuxième famille muon (μ) un compagnon plus massif de l'électron masse : 105,658 MeV/c ²	neutrino muonique (ν_μ) propriétés similaires à celles du neutrino électronique	étrange (s) un compagnon plus lourd du "bas" masse : 80 – 130 MeV/c ²	charmé (c) un compagnon plus lourd du "haut" masse : 1,15 – 1,35 GeV/c ²
	troisième famille tau (τ) encore plus lourd masse : 1776,99 ± 0,29 MeV/c ²	neutrino tauique (ν_τ) propriétés similaires à celles du neutrino électronique	beauté (b) encore plus lourd masse : 4,1 – 4,4 GeV/c ²	top (t) le plus lourd de la famille (observé en 1995) masse : 171,4 ± 2,1 GeV/c ²
Bosons vecteurs Particules fondamentales qui assurent la transmission des forces de la nature.	photon grain élémentaire de la lumière, porteur de la force électromagnétique	gluon porteur de la force forte entre quarks	W[±], Z⁰ porteurs de la force faible, responsables de certaines formes de désintégration radioactive	
Boson de Higgs? responsable de la "brisure de symétrie électrofaible"				

Tableau 1.

Table des douze constituants élémentaires de matière dont le modèle standard décrit les interactions. Les trois leptons chargés (électron, e⁻, muon, μ⁻, tau, τ⁻) sont sensibles aux interactions électromagnétique et faible, les neutrinos (ν_e, ν_μ, ν_τ) ne sont sensibles qu'à l'interaction faible et les six quarks (up, charm et top – ou u, c, t – de charge 2/3 et down, strange, bottom – ou d, s, b – de charge -1/3) sont sensibles aux trois interactions. Chaque constituant élémentaire possède son antiparticule, de même masse et de nombres quantiques algébriques (comme la charge électrique) de signe inversé.

B (suite)

cules élémentaires en respectant les principes de la *relativité restreinte* et ceux de la mécanique quantique. D'après cette dernière, pour observer une structure microscopique à haute résolution temporelle et spatiale, il est nécessaire de lui transférer une énergie-impulsion d'autant plus élevée que la résolution souhaitée est fine. Mais d'après la théorie de la relativité, ce transfert d'énergie-impulsion peut se transformer en apparition de particules qui n'étaient pas présentes dans l'état initial : les fermions peuvent être produits ou annihilés par paires particule/antiparticule, les bosons peuvent l'être en nombre arbitraire.

Tous les processus relevant d'une même interaction fondamentale sont reliés les uns aux autres. La démarche de la théorie quantique des champs, dans laquelle les propriétés de **symétrie** jouent un rôle fondamental, vise à décrire l'ensemble des processus relatifs à chaque interaction fondamentale au sein de grandes synthèses théoriques.

L'interaction forte et l'interaction électromagnétique sont respectivement formalisées dans les théories de la **chromodynamique quantique** et de l'**électrodynamique quantique**. L'interaction faible, quant à elle, n'est pas décrite isolément, mais en conjonction avec l'interaction électromagnétique dans le formalisme unifié de la **théorie électrofaible**. Des théories de grande *unification* de toutes les interactions fondamentales existent, mais n'ont pas encore reçu de validation expérimentale.

Toutes les prédictions du modèle standard ont été confirmées par l'expérience, à l'exception jusqu'à présent d'une seule, l'existence du (des ?) **boson(s) de Higgs**, particule(s) que l'on espère bien découvrir au LHC. Le **mécanisme de Higgs** serait responsable de la masse des particules élémentaires, le boson éponyme permettant de donner une masse aux fermions de masse nulle interagissant avec lui. Il permettrait l'unification, à haute énergie, des interactions électromagnétique et faible au sein de la théorie électrofaible et expliquerait efficacement la **brisure de cette symétrie électrofaible** à basse énergie, qui se traduit par deux interactions qu'on peut distinguer à ce niveau d'énergie (voir

L'interaction électrofaible d'un accélérateur à l'autre : la feuille de route du LHC à l'aune des mesures du LEP, p.23).

Dépasser ou compléter le modèle standard ?

Le modèle standard comporte une série de paramètres (tels que les masses des particules ou les intensités des forces fondamentales) qui sont "calés" sur les résultats expérimentaux. C'est, en tout état de cause, une théorie susceptible d'être améliorée ou approfondie, voire dépassée. Il ne fournit pas d'explication à la classification des constituants de la matière en trois générations de particules, alors que c'est précisément l'existence de ces trois générations qui permet de rendre compte de la **violation de l'invariance CP** charge/parité (qui fait qu'un processus physique impliquant l'interaction faible n'est pas équivalent à son image dans un miroir), violation qui est vraisemblablement à l'origine du déséquilibre matière/**antimatière** au profit de la première dans l'univers primordial. Il ne permet ni le traitement quantique de la gravitation ni ne fournit d'explication complète à la propriété fondamentale du **confinement** qui interdit aux quarks de se propager à l'état libre hors des hadrons.

Pour dépasser ou compléter le modèle standard, les chercheurs explorent principalement deux voies :

– la **supersymétrie** (communément

appelée SUSY) associerait à chaque particule (boson ou fermion) du modèle standard un partenaire, respectivement fermion ou boson. Ces partenaires seraient *a priori* très massifs, le plus léger d'entre eux serait une particule n'interagissant que très faiblement. Elle serait un candidat idéal pour expliquer la **masse cachée** (ou **matière noire**) de l'Univers qui représente quelque 21 % du contenu énergétique de l'univers, le reste (près de 75 %) étant constitué d'une **énergie noire** dont la nature reste également à déterminer. Ces WIMPs (acronyme anglais de Weakly Interacting Massive Particles) sont activement recherchés (voir *Edelweiss II, à la recherche des particules de matière noire*).

– la voie de la **sous-structure** présume qu'il existerait un nouveau niveau d'élémentarité sous-jacent aux particules du modèle standard (ou à certaines d'entre elles). Elle déboucherait sur toute une floraison de nouvelles particules composites, analogues aux hadrons, mais de masses deux à trois mille fois plus élevées.

À noter que si les théories supersymétriques donnent des prédictions en accord avec les mesures de précision faites au LEP, les théories qui proposent des sous-structures (du moins leurs versions les plus simples) n'y parviennent pas. Quant aux versions les plus complexes, elles rencontrent des problèmes au niveau théorique.

interaction fondamentale	particules associées (messagers)	actions
gravitation	graviton ?	de portée infinie, elle est responsable de la force d'attraction de deux masses entre elles et de la chute des corps
interaction électromagnétique	photon	de portée infinie, elle est responsable de l'attraction entre électrons et noyaux atomiques, et donc de la cohésion des atomes et des molécules
interaction faible	W^+ , W^- , Z^0	elle est responsable des radioactivités β^- et β^+ et de réactions impliquant des particules comme le neutrino
interaction forte	gluons (il en existe 8)	elle assure la cohésion du noyau atomique

Tableau 2. Les interactions fondamentales, leurs vecteurs et leurs effets.