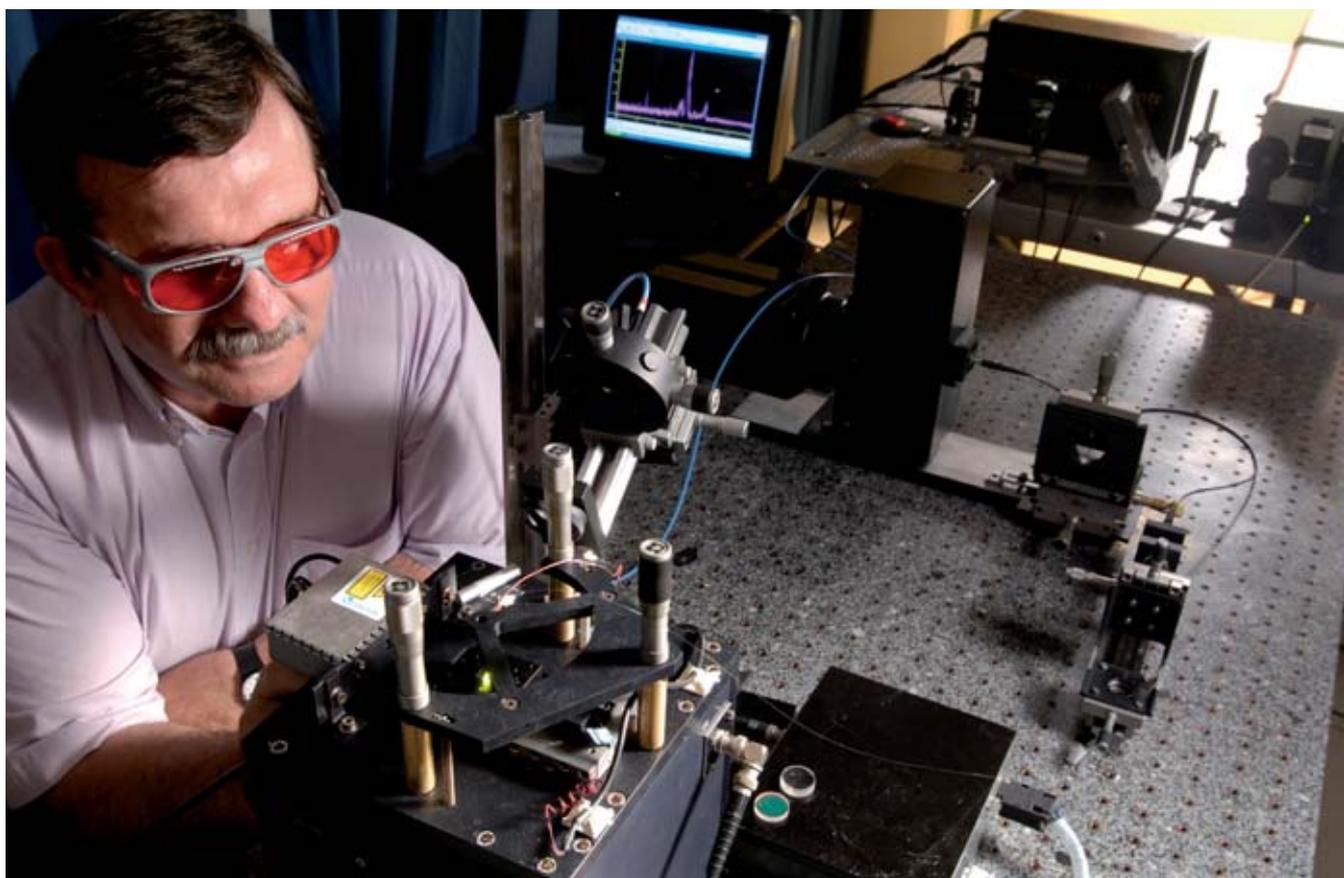


Voir à l'échelle du nanomètre

La nécessité de disposer de modèles prédictifs fiables, les progrès réalisés par la modélisation à l'échelle atomique et moléculaire, le besoin de mieux comprendre les interactions au niveau le plus fin conduisent à rechercher des outils d'analyse physico-chimique à l'échelle nanométrique. Parmi les techniques potentielles d'analyse de surface, la microscopie optique en champ proche à balayage, en repoussant les limites de la résolution, paraît extrêmement prometteuse.



Philippe Stroppe/CEA

À milieu des années 1980, les avancées technologiques ont permis à Dieter Pohl, alors chercheur au IBM Zurich Research Laboratory, de proposer la première configuration de SNOM (*Scanning Near-field Optical Microscopy*). Cet instrument est basé sur la détection (ou l'émission), par une sonde locale, d'ondes optiques évanescentes qui, ne se propageant pas, s'affranchissent de la limite théorique de **résolution** imposée par la **diffraction** (encadré 1). Cette

limite, fixée dans ce cas par les dimensions de la sonde, couramment une fibre optique métallisée et effilée, descend alors jusqu'à la dizaine de **nanomètres**. Il s'agit là d'une limite technologique, et non théorique, comme en optique dite *en champ lointain*⁽¹⁾.

La microscopie optique *en champ proche*⁽¹⁾ s'est développée moins rapidement que d'autres microscopies à sonde locale⁽²⁾, comme la microscopie électronique ou la microscopie à force atomique⁽³⁾,

Vue d'ensemble du système SNOM développé au CEA. Troisième de la famille des microscopies en champ proche, ce microscope est capable de donner des informations optiques à l'échelle du nanomètre.

(1) Microscopies optiques en champ lointain et en champ proche : le *microscope optique en champ lointain*, qui sert couramment dans les établissements scolaires, pour l'enseignement de la biologie ou de la géologie, dans l'industrie et dans la recherche, n'autorise pas une étude très précise de la matière. En effet, quand l'objet à étudier est observé à l'aide d'un objectif du microscope de dimension supérieure à celle de la longueur d'onde de la lumière utilisée, il n'est possible de détecter que des détails de dimensions supérieures à environ la moitié de la longueur d'onde de cette lumière. Le pouvoir de résolution de ce type de microscope est donc relativement faible. En revanche, pour un *microscope optique en champ proche*, la sonde de diamètre très inférieure à la longueur d'onde de la lumière utilisée fournit des informations relatives à des détails de l'objet de dimensions très inférieures à celle de la longueur d'onde de la lumière qui l'a éclairé.

(2) À ce sujet, voir *Clefs CEA*, n° 52, été 2005, p. 84-95.

(3) Microscopie à force atomique : basée sur la mesure de la force ou du gradient de force qui s'établit lorsque la sonde est déplacée le long de la surface de l'objet à étudier, cette technique permet d'explorer la surface de tous les types de solides.

Ondes propagatives et ondes évanescentes

L'expérience de la réflexion totale frustrée réalisée par Isaac Newton a mis en évidence l'existence des ondes évanescentes. Lorsqu'un faisceau de lumière se propage dans un prisme d'indice n_1 vers un milieu d'indice n_2 inférieur à n_1 sous une incidence supérieure à l'incidence critique θ_c définie par $n_1 \sin \theta_c = n_2$, il y a *réflexion totale* du faisceau à l'interface prisme-milieu d'indice n_2 . Si la face convexe d'une lentille est approchée de la face du prisme, pour une distance entre la lentille et le prisme inférieure à la longueur d'onde, une partie de la lumière est transmise à travers la lentille dans le milieu n_2 : la *réflexion totale est frustrée*.

Ce phénomène, décrit par la théorie ondulatoire de la lumière, résulte de l'existence d'une onde évanescente dans le milieu n_2 où il n'existe aucune onde progressive. Le vecteur d'onde de cette onde évanescente est complexe et possède une composante k_z (l'axe z est perpendiculaire à l'interface) imaginaire pure, ce qui se traduit par une décroissance exponentielle de l'amplitude de l'onde

suivant Oz . De manière plus générale, ces propriétés, non rencontrées en optique classique en champ lointain, se retrouvent dans le spectre de **diffraction** d'un objet de dimension sub-longueur d'onde l éclairé par une onde. Ce spectre contient, dans le plan perpendiculaire à Oz , toutes les fréquences spatiales k_x allant de 0 à $1/l$. Ainsi, plus l'objet est petit, plus son spectre comporte de hautes fréquences spatiales, qui restent *confinées* au proche voisinage de la surface sans pouvoir se propager. Il faut donc aller les détecter là où elles se trouvent, c'est-à-dire en approchant le détecteur le plus près possible de l'objet. Une sonde de dimension typique $l \ll \lambda$ approchée dans le "champ proche" de l'objet "frustré" l'onde évanescente et la transforme en onde propagative, qui peut être détectée en champ lointain.

Le champ électrique E se propageant dans la direction z a pour expression usuelle :

$$E(z) = E_0 \exp[j(k_z - \omega t)],$$

où ω représente la pulsation du champ électrique et t le temps.

La relation entre ω et le vecteur d'onde est définie par

$$\frac{\omega^2}{c^2} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2,$$

c correspondant à la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le cas où k_x et k_y sont petits vis-à-vis de la longueur d'onde ($k < \omega/c = 2\pi/\lambda$), c'est-à-dire pour les faibles fréquences spatiales et les gros détails de la surface,

$$k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 - k_y^2}.$$

La solution de l'équation en z est une exponentielle imaginaire caractéristique d'une onde progressive.

Dans le cas contraire, où k_x et k_y sont grands vis-à-vis de la longueur d'onde ($k > \omega/c = 2\pi/\lambda$), c'est-à-dire pour les grandes fréquences spatiales et les petits détails de la surface,

$$k_z = i \sqrt{k_x^2 + k_y^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}.$$

La solution de l'équation en z est une exponentielle amortie caractéristique d'une onde évanescente.

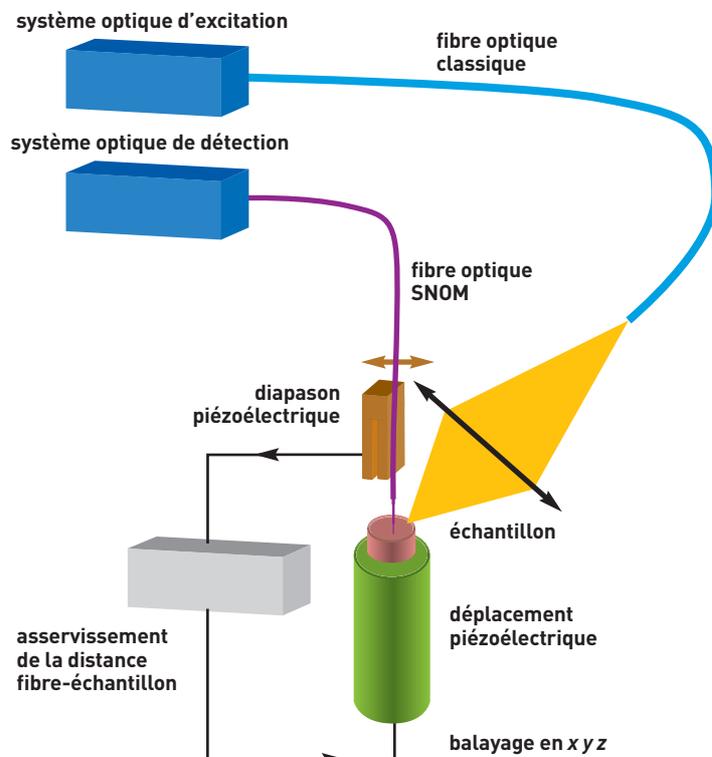


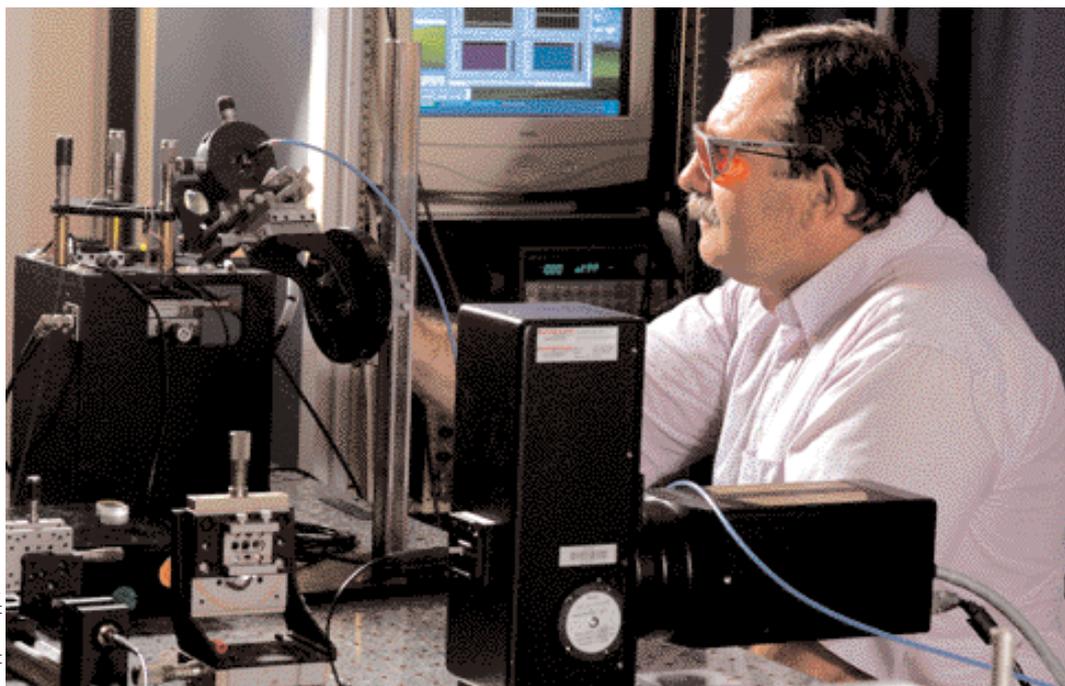
Figure 1. Principe de fonctionnement d'un microscope en champ proche. Une source laser d'excitation est dirigée vers le microscope en champ proche par une fibre optique classique. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon. À sa surface, une onde évanescente est créée (par diffusion, par diffraction, par fluorescence...). La fibre optique SNOM sonde, ou "frustrée", cette onde s'y propageant et qui est analysée par un système de détection avec éventuellement une discrimination spectrale ou temporelle. La distance fibre-échantillon doit être suffisamment petite pour frustrer l'onde évanescente. Un système d'asservissement détecte l'amplitude de vibration de la fibre et agit sur la hauteur de l'échantillon.

en raison notamment de la fragilité de la pointe, du faible niveau de signal et de la complexité de la réponse spectrale. Elle est toutefois actuellement en plein essor, et il apparaît maintenant sur le marché (première commercialisation en 1994) des appareils, le plus souvent dérivés de microscopes confocaux⁽⁴⁾ ou à force atomique, qui proposent plusieurs configurations couplées à différentes techniques d'analyse (**spectroscopie de fluorescence**, effet Raman⁽⁵⁾...). De nombreux laboratoires d'analyse ou d'instrumentation choisissent toutefois de développer leurs propres appareils à partir de microscopes à force atomique ou de composants élémentaires. C'est la solution retenue par le CEA pour pouvoir, à partir d'un appareil modulable, explorer toutes les potentialités de cette technique dans différentes configurations **spectroscopiques** adaptées aux situations d'intérêt.

Le microscope optique en champ proche, un outil de pointe

Les principaux éléments constitutifs du microscope sont, d'une part, les deux systèmes optiques d'excitation et de détection et, d'autre part, l'ensemble de champ proche composé du système de positionnement et d'asservissement de la sonde et de balayage de l'échantillon (figure 1).

Plusieurs principes de positionnement et d'asservissement de la fibre optique SNOM par rapport à la surface de l'échantillon ont été mis en œuvre. Celui qui semble actuellement le plus performant, et le plus employé, consiste à faire vibrer la fibre parallèlement à la surface de l'échantillon en l'excitant à une fréquence de résonance, et à mesurer l'am-



Modulable, le système développé au CEA permet d'explorer toutes les potentialités de la technique SNOM dans différentes configurations d'intérêt. Le spectromètre est visible au premier plan et l'ensemble champ proche en arrière-plan.

plitude des oscillations avec un diapason ou une **diode laser** couplée à une **photodiode** à deux cadrans. Quand la fibre se rapproche de la surface, l'amplitude d'oscillation diminue du fait de forces de frottement (*shear force*), dont l'importance varie très rapidement avec la distance à la surface. Cette information est utilisée comme signal d'erreur pour l'asservissement de la distance pointe-échantillon, à l'aide d'une cale **piézoélectrique** qui maintient la hauteur de l'échantillon à une valeur fixe de l'ordre de quelques nanomètres. L'extrémité de la sonde reste donc au proche voisinage de la surface, en champ proche optique, zone de confinement des ondes évanescentes optiques. Si l'échantillon est balayé horizontalement parallèlement à sa surface, le signal d'erreur peut servir à déterminer une carte topographique. Les systèmes de positionnement et de balayage sont constitués de céramiques⁽⁶⁾ piézoélectriques et d'une électronique associée pour corriger les dérives. Il est indispensable de prévoir un double système de déplacement (**micrométrique** et nanométrique) pour disposer à la fois de l'ampli-

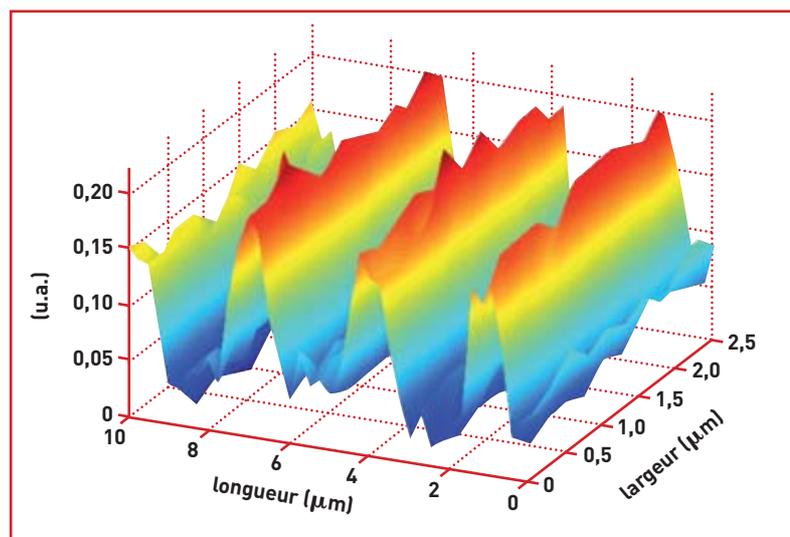


Figure 2. Cette carte topographique est obtenue en balayant un échantillon test sur une longueur de 10 μm et une largeur de 2,5 μm . La distance entre la pointe de la fibre et l'échantillon reste asservie à quelques dizaines de nanomètres. Les déplacements de l'échantillon sont enregistrés pendant le balayage. L'équivalent d'une carte de la zone balayée est donc acquis. Ici, l'échantillon test possède des stries parallèles distantes de 3 μm et profondes de 2 μm .

(4) Microscopie confocale : grâce à l'utilisation de lasers (focalisés), d'éléments optiques, de dispositifs de balayage rapide et d'ordinateurs qui traitent numériquement les images, cette architecture élaborée de microscope permet d'analyser l'intérieur des objets microscopiques et de les visualiser en trois dimensions.

(5) Effet Raman : lorsqu'un rayonnement est diffusé par des molécules, des rayonnements de très faible intensité, dont les fréquences sont différentes de celle du rayonnement incident, apparaissent. Les changements de fréquence observés sont essentiellement liés aux vibrations moléculaires. Le diagramme représentant l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de la fréquence montre des raies spectrales de faible intensité autour d'un maximum très intense correspondant à la diffusion Rayleigh. L'analyse de ce diagramme permet d'accéder à des informations sur la structure des molécules analysées.

(6) Céramique : matériau inorganique et non métallique aux liaisons atomiques en général ioniques (se caractérisant par des interactions électrostatiques entre édifices portant des charges, sans mise en commun d'électrons) ou covalentes (établies lorsque deux atomes, pour saturer leur dernière orbite, se partagent une ou plusieurs paires d'électrons).

tude de déplacement nécessaire et de la précision suffisante. Cet ensemble permet d'obtenir des cartes topographiques avec une résolution liée à la dimension de l'extrémité de la sonde (figure 2).

L'ajout de systèmes optiques d'excitation et de détection donne accès à des informations spectroscopiques locales. Le système d'excitation est généralement un **laser**, dont les caractéristiques spectrales (longueur d'onde fixe ou accordable) et temporelles (continu ou pulsé, durée d'impulsion) dépendent de l'échantillon et des informations recherchées sur la surface étudiée. Le système de détection dépend aussi de ces mêmes éléments. Il est par exemple possible d'enregistrer l'ensemble du signal de **fluorescence** avec ou sans discrimination temporelle. Les détecteurs les plus sensibles sont des photomultiplicateurs ou des **photodiodes à avalanche** généralement refroidis pour limiter les signaux parasites. Il est aussi envisageable de ne sélectionner qu'une longueur d'onde ou même d'enregistrer l'ensemble du spectre émis au point étudié. Dans ce cas, il faut utiliser un spec-



tromètre avec une caméra **CCD** (*Charge Coupled Device*) intensifiée pulsée, si nécessaire.

Comment fonctionne le microscope optique en champ proche ?

Il existe plusieurs types de configurations qui se distinguent notamment par la position de la source optique, ainsi que par le rôle joué par la sonde elle-même. Selon la nature de l'échantillon (transparent ou opaque et réfléchissant) et suivant les positions relatives des systèmes d'émission et de détection par rapport à l'échantillon, la configuration est dite *en réflexion* ou *en transmission*. Ceci nécessite bien entendu un montage optique différent. Pour la plupart des appareils commerciaux, les deux montages peuvent coexister.

Un triple rôle pour la sonde

Suivant le rôle de la sonde, trois modes de fonctionnement sont possibles : émission, détection et perturbation. Dans tous les cas, le signal analysé est très bas, du fait de la faible surface en vis-à-vis de l'extrémité de la sonde.

Dans le mode *émission*, la sonde est utilisée comme nanosource. Une partie du signal diffusé par l'objet résulte de la conversion des ondes évanescentes en ondes progressives, dont la collection peut être effectuée en champ lointain à l'aide d'un système optique

classique. Dans le mode *détection*, la sonde est employée comme collecteur en champ proche, et l'émission est faite en champ lointain grâce à un système optique classique. Pour ces deux types de fonctionnement, le signal collecté est peu important, du fait de la faible transmission de la sonde (10^{-5} à 10^{-7}) et de la puissance limitée à son extrémité en raison de sa petite dimension. Néanmoins, la sonde peut être utilisée à la fois en mode émission et réception. Dans les deux cas, la sonde, dite *avec ouverture*, est soit une fibre optique métallisée et effilée, soit une pointe creuse, dont l'extrémité présente une surface d'émission (ou de collection) de l'ordre de 50 nm de diamètre. Le mode *perturbation*, quant à lui, met en œuvre une sonde dite *sans ouverture*. La sonde ne sert ni à émettre ni à collecter de la lumière, mais sa présence au voisinage de l'échantillon, éclairé par ailleurs en champ lointain, perturbe le champ électrique en modifiant les conditions aux limites. Une perturbation périodique peut être détectée en champ lointain par détection synchrone. La résolution spatiale est alors meilleure, car la sonde est une pointe métallique effilée dont l'extrémité peut avoir des dimensions plus faibles que celles d'une sonde à ouverture. Toutefois, le signal est plus difficile à interpréter.

Des conditions d'utilisation larges

Les conditions de mise en œuvre de la technique SNOM sont analogues à celles de la microscopie à force atomique. Il est possible de l'utiliser à l'air, à l'interface liquide-solide. Aucune préparation spéciale des échantillons, susceptible de perturber l'observation, n'est nécessaire. La surface doit toutefois être suffisamment plane et régulière (rugosité locale de 10 nm, avec possibilité d'excursion verticale jusqu'à quelques μm). N'étant ni intrusif ni destructif, le système permet un suivi temporel d'une évolution. Il peut être nucléarisé et, les volumes étudiés étant faibles, la réactivité du milieu reste limitée.

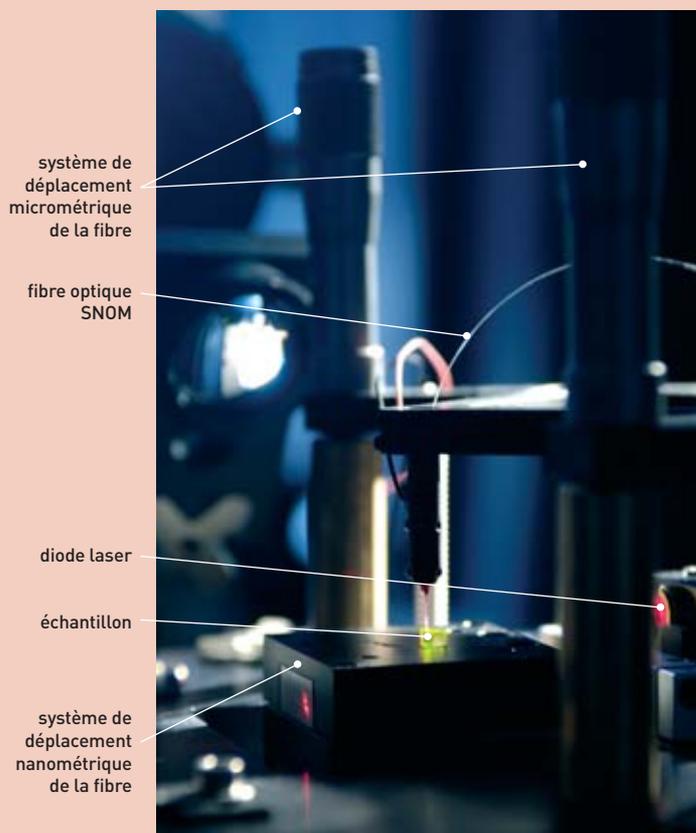
Un système SNOM développé au CEA

En collaboration avec le Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement (**CNRS** – Université Henri Poincaré, Nancy I/LCPME), le Département de physico-chimie de la Direction de l'énergie nucléaire (DEN/DPC) du CEA/Saclay a construit, courant 2006, son propre microscope en champ proche (figure 3).

La première étude effectuée avec ce microscope a porté sur des verres fournis par le Laboratoire d'étude du comportement à long terme des matériaux de conditionnement (LCLT) du CEA/Valrhô-Marcoule. Ces verres d'aluminate⁽⁷⁾ sont **dopés** avec des **ions** Eu^{3+} , qui peuvent servir de sonde fluorescente de l'environnement chimique local de la surface. C'est un bon exemple d'utilisation de la microscopie en champ proche par spectrométrie de fluorescence résolue temporellement.

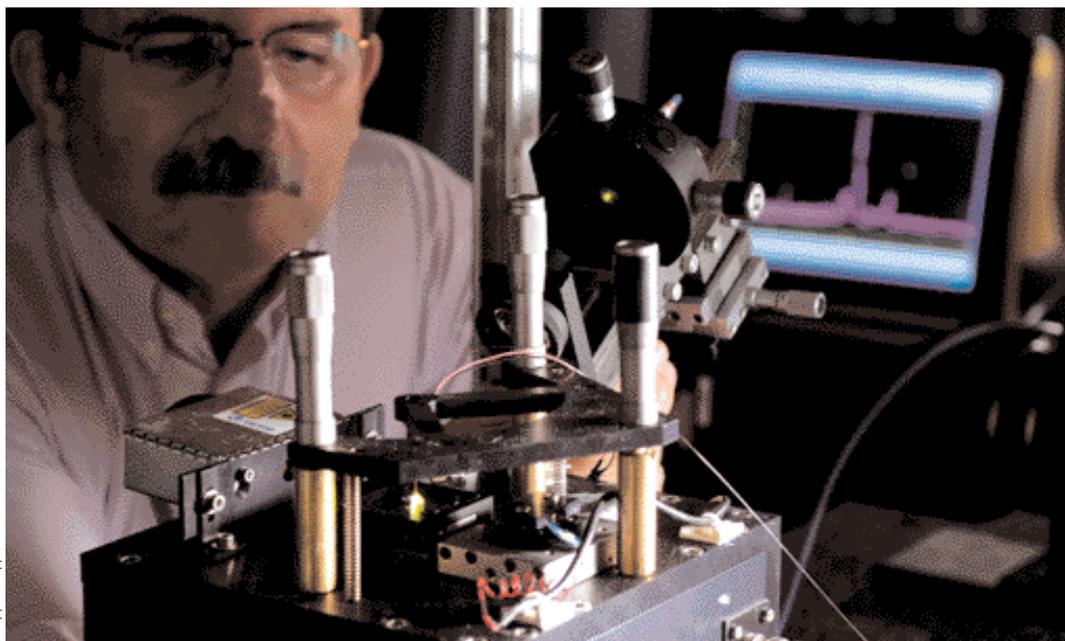
L'échantillon de verre est illuminé par un laser Nd : YAG doublé en fréquence ($\lambda = 532 \text{ nm}$) et pulsé (durée 4 ns) ou par un laser argon continu ($\lambda = 457 \text{ nm}$) focalisé sur la zone à étudier. L'échantillon possède deux structures distinctes observables à l'œil

■ (7) Aluminate : groupement AlO_4 .



Philippe Stroppar/CEA

Figure 3. L'ensemble champ proche de l'appareil SNOM réalisé au CEA (DEN/DPC) en collaboration avec le LCPME (CNRS – Université Henri Poincaré, Nancy I). La sonde optique et les systèmes de déplacements micrométriques et nanométriques, permettant d'assurer le positionnement et l'asservissement de la sonde ainsi que le balayage de l'échantillon, sont visibles. Cet ensemble compact, d'une quinzaine de centimètres de côté, et son électronique constituent le cœur du système SNOM. Il faut y associer les systèmes optiques d'excitation et de détection adaptés à la nature de l'analyse à effectuer.



L'ensemble champ proche de l'appareil SNOM réalisé au CEA. Son principe de fonctionnement consiste à faire vibrer la fibre optique SNOM parallèlement à la surface de l'échantillon et à mesurer l'amplitude des oscillations avec un diapason ou une diode laser.

nu ou avec un microscope classique : une zone relativement homogène amorphe⁽⁸⁾ et une zone qui semble polycristalline⁽⁹⁾. Une carte topographique d'une région de 4 μm par 4 μm à la frontière entre les deux types de zones a été enregistrée avec le microscope en champ proche (figure 4). Deux sites notés A (zone amorphe) et B (zone polycristalline) ont été observés. Le point correspond à la région sondée par le microscope en champ proche, alors que le cercle en pointillés coïncide avec la zone sondée par un microscope classique.

Quand l'échantillon est illuminé par un laser Nd:YAG ou un laser argon, l'ion Eu^{3+} est excité et retombe rapidement dans le niveau $^5\text{D}_0$, puis se désexcite par fluorescence vers les niveaux $^7\text{F}_j$ ($J = 1$ à 4). La structure des raies de fluorescence et leur intensité rela-

tive dépendent fortement de l'environnement des ions étudiés et surtout de la symétrie de cet environnement. La durée de fluorescence peut également être modifiée par l'environnement de l'ion. Les deux spectres des zones A et B sont nettement différents (figure 4). Les raies de la zone B (zone polycristalline) sont plus structurées, en raison de l'effet Stark plus important créé par le champ cristallin de l'environnement des ions Eu^{3+} . De même, le rapport des intensités des raies montre que la symétrie centrale est très faible dans la zone A (zone amorphe), signe d'un désordre plus important. La mesure des durées de fluorescence en champ proche à une longueur d'onde fixe ($\lambda = 615 \text{ nm}$) donne un temps de décroissance $\tau_1 = 640 \text{ ns}$ dans la zone amorphe et $\tau_2 = 960 \text{ ns}$ dans la zone polycristalline. Ces temps de fluorescence distincts sont aussi une manifestation d'un environnement différent, mais sont plus difficiles à interpréter. Des mesures de ces mêmes temps de fluorescence en champ lointain avec un microscope classique ont donné des durées sensiblement plus longues, $\tau_1 = 980 \text{ ns}$ et $\tau_2 = 2\,300 \text{ ns}$. Cette variation peut

(8) Amorphe : état caractérisé par une perte totale d'ordre cristallin.

(9) Polycristallin : composé de plusieurs cristaux, chaque cristal étant formé d'un assemblage d'atomes, d'ions ou de molécules régulièrement répartis de façon périodique dans les trois directions de l'espace.

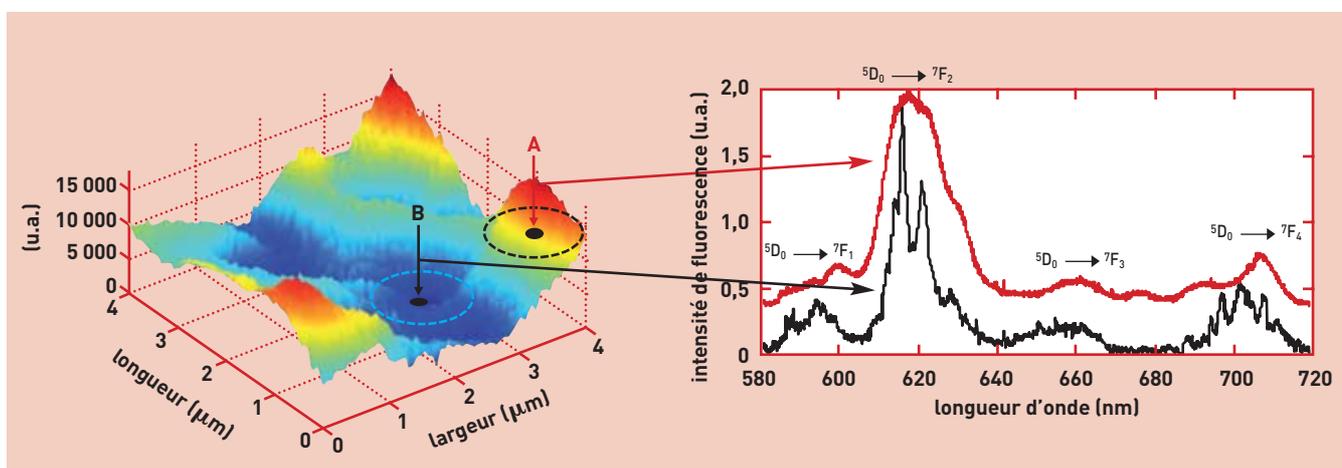
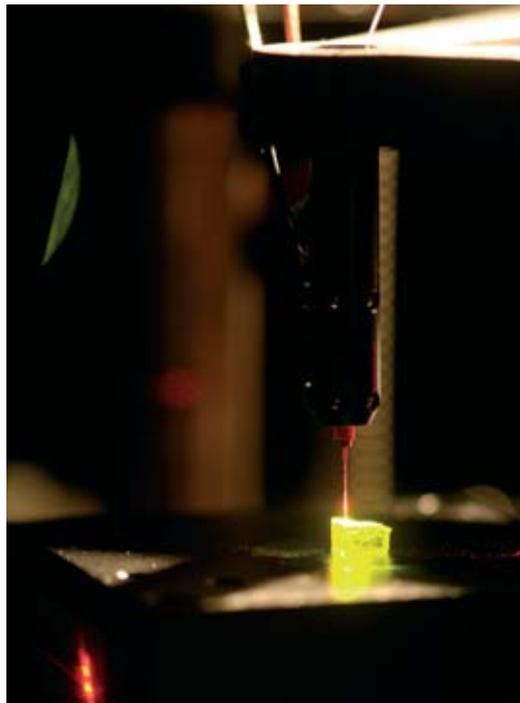


Figure 4. À gauche, carte topographique, enregistrée avec un microscope en champ proche, de la région située à la frontière de la zone amorphe A et de la zone polycristalline B d'un échantillon de verre. À droite, spectres de fluorescence des zones A et B. Les cercles en pointillés délimitent les régions sondées par un microscope classique alors que les points noirs correspondent aux zones sondées par le microscope en champ proche.



Le signal de fluorescence enregistré lorsque l'échantillon est illuminé par le laser fournit des informations sur la zone étudiée.

Philippe Strope/CEA

s'expliquer par le fait que le champ proche ayant une profondeur de champ très faible (quelques nanomètres), les temps de fluorescence sont mesurés sur des ions proches de la surface qui sont certainement dans un environnement plus hydraté, l'eau de l'air ambiant ne s'absorbant pas en profondeur dans le verre. Dans la littérature, il est connu que le nombre de **molécules** d'eau dans l'environnement immédiat des ions Eu^{3+} diminue le temps de fluorescence de cette transition.

De vastes champs d'applications

La SNOM est une technique actuellement en plein essor, qui s'applique à de multiples disciplines telles que la physico-chimie, la biologie ou les nano-

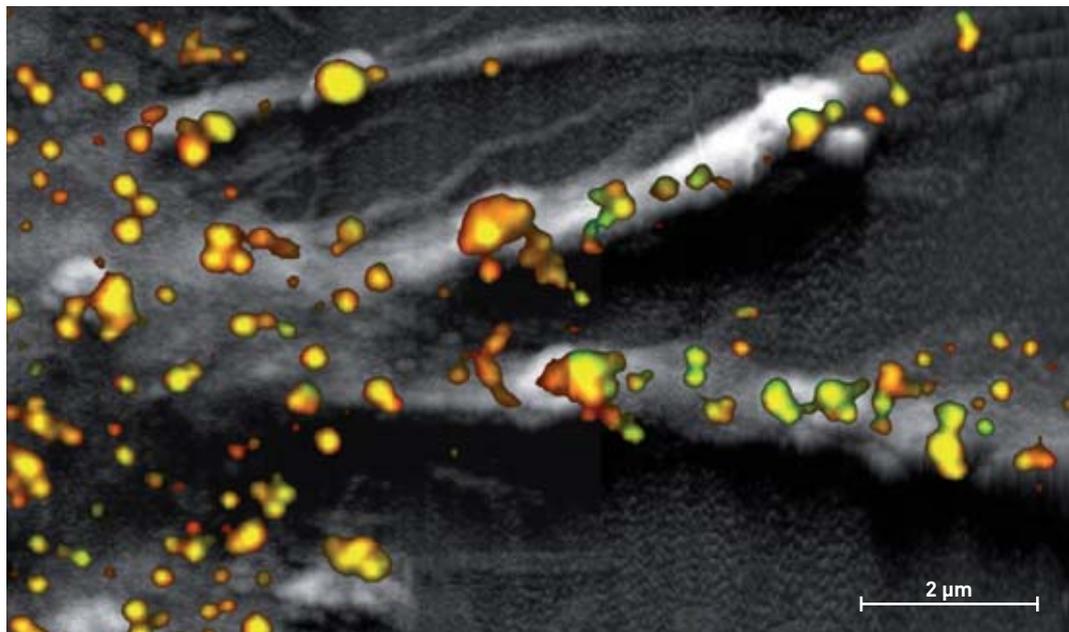
technologies. Les différentes applications envisagées couvrent de nombreux programmes menés au CEA/DEN. La SNOM peut contribuer à la construction et à la validation de **modèles** dans divers domaines du nucléaire, comme l'étude des mécanismes de rétention et de migration des **radionucléides** dans les solides hétérogènes, celle des mécanismes d'initiation de la corrosion et de son impact sur les propriétés du matériau, et celle des processus d'altération des verres.

En biologie, la microscopie optique est un outil largement employé, en particulier à travers toutes les méthodes de marquage par un **traceur** fluorescent. La microscopie confocale a permis d'améliorer considérablement la résolution spatiale, en atteignant la fraction de micromètre. De par son principe, le champ proche a encore fait progresser la résolution jusqu'à la dizaine de nanomètres, autorisant ainsi, par exemple, l'étude de la fluorescence d'une molécule unique directement dans son environnement, sans opération préalable de dilution. Des images en fluorescence de **protéines**, de membranes cellulaires intervenant dans la **photosynthèse**, de **gènes** sur des brins d'**ADN** ont été réalisées. De même, des spectres de protéines uniques et des mesures de leur durée de vie de fluorescence ont été obtenus. De nombreuses études en cours ont pour objectif de déterminer les méthodes les mieux adaptées à l'application envisagée.

La microscopie optique en champ proche, en étendant la spectroscopie à l'échelle nanométrique, ouvre donc tout un éventail de perspectives d'applications. Les résultats acquis sont remarquables et montrent les potentialités de la technique. Son utilisation pour une application spécifique nécessite toutefois une expertise, à la fois dans le domaine de la spectroscopie et dans celui de l'instrumentation de précision, le signal étant très faible et les artefacts nombreux.

> **François Viala** et **Catherine Gallou**
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Saclay

Combinaison de l'image en fluorescence et de l'image topographique de la répartition d'une protéine sur une membrane cellulaire, obtenues par la technique SNOM.



(d'après M. F. GARCÍA-PARAJÓ, B. I. DE BAKKER, M. KOOPMAN, A. CAMBI, F. DE LANGE, C. G. FIGDOR AND N. F. VAN HULST, "Near-field fluorescence microscopy. An optical nanotool to study protein organization at the cell membrane", *NanoBiotechnology*, vol 1, No 1, july 2005 and M. KOOPMAN, A. CAMBI, B. I. DE BAKKER, B. JOOSTEN, C. G. FIGDOR, N. F. VAN HULST AND M. F. GARCÍA-PARAJÓ, "Near-field scanning optical microscopy in liquid for high resolution single molecule detection on dendritic cells", *FEBS letters*, vol 573, issues 1-3, july 2004, p. 6-10)

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 :

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

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.

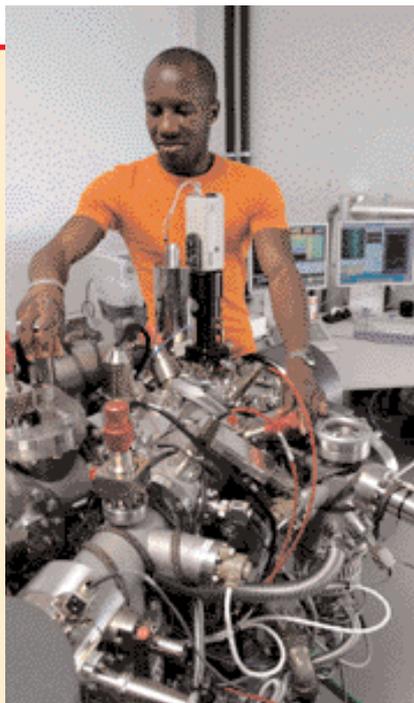
D (suite)

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.	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 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.	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.

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 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'élué). 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>.

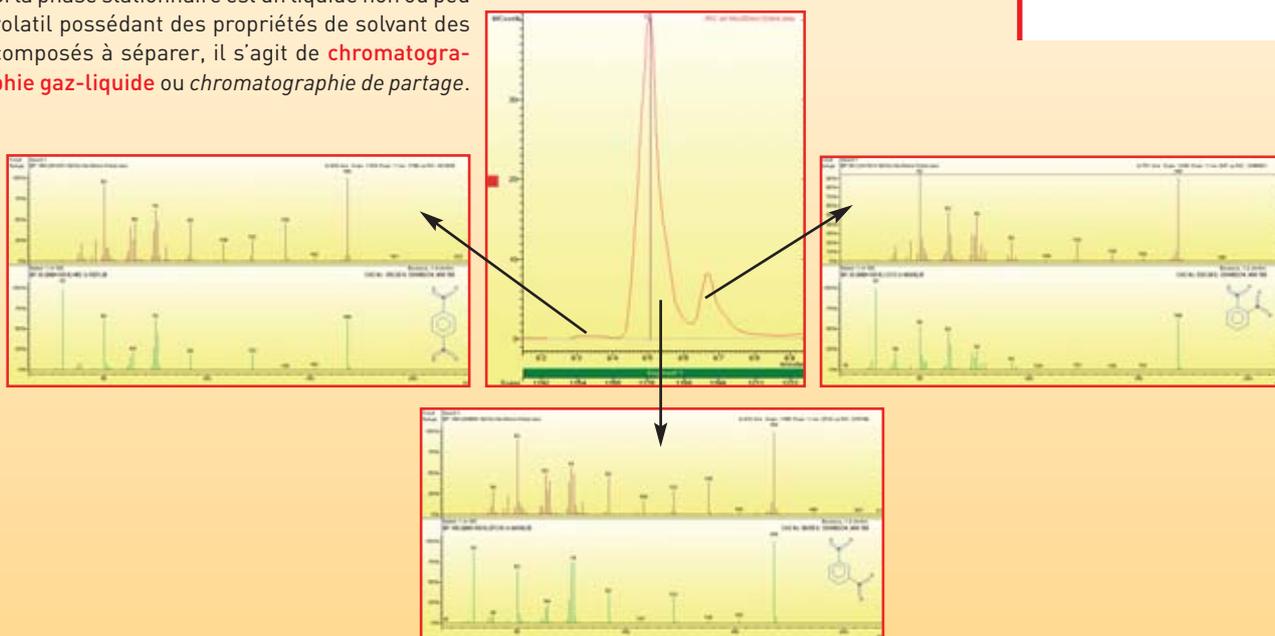


Figure.

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).