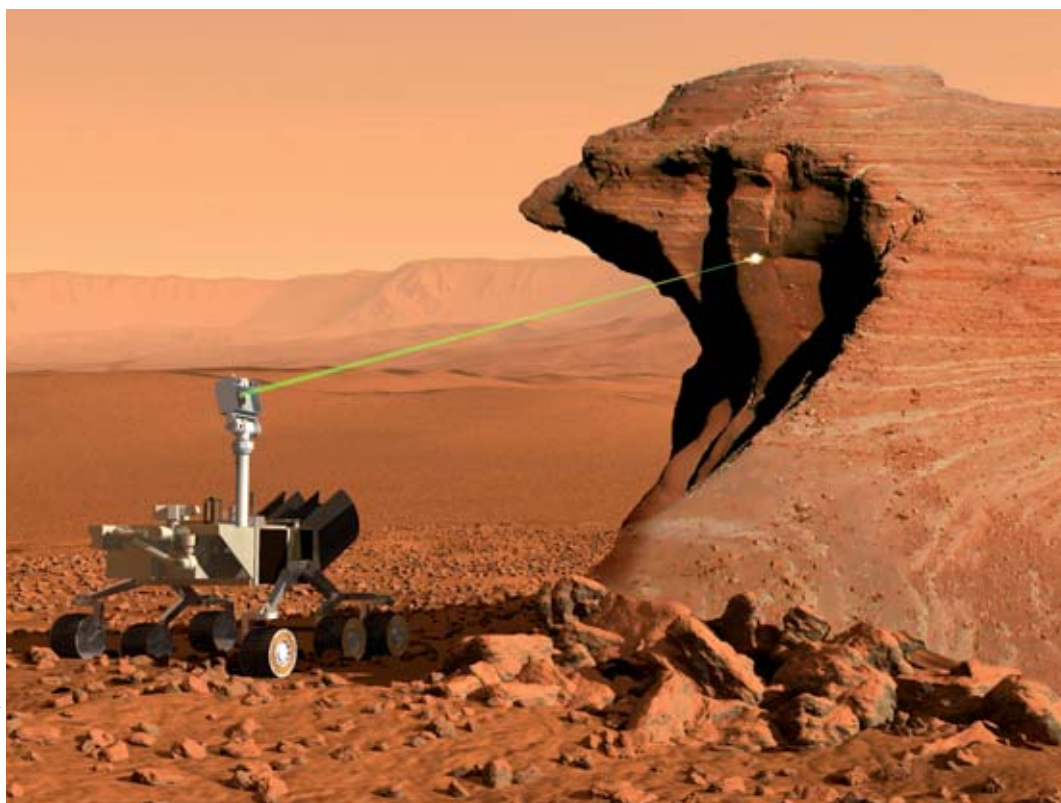


L'analyse chimique des roches martiennes



Jean-Luc Lacour/CEA

Image de synthèse montrant le rover MSL qui explorera la surface de Mars en 2010 durant deux années. Il est équipé du dispositif ChemCam qui observera les roches grâce à une caméra haute définition et effectuera leur analyse élémentaire à distance par la technique LIBS.

Développer une technique capable d'analyser à distance, jusqu'à une dizaine de mètres, la composition des roches martiennes, c'est le défi lancé par la NASA aux analystes et aux spécialistes de l'instrumentation spatiale pour la prochaine mission d'exploration, dont le lancement est programmé pour fin 2009. L'objectif est de disposer d'un instrument autonome, compact et robuste, permettant de collecter un grand nombre d'informations sur la composition des matériaux géologiques du site d'atterrissage, tout en minimisant les déplacements du rover.

Parmi les méthodes d'analyse connues, la spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par **ablation laser** (acronyme anglais LIBS pour *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) est la seule à posséder des caractéristiques compatibles avec le cahier des charges extrêmement ambitieux du projet de la **National Aeronautics and Space Administration (NASA)** d'analyser à distance la composition des roches martiennes. Grâce à l'existence, au CEA, d'une forte expérience pour les mesures en conditions sévères, le **Centre d'étude spatiale des rayonnements (CESR/Observatoire Midi-Pyrénées)** de Toulouse a sollicité en 2001 les ingénieurs de la plateforme Plani (Plateforme LAser Nanoseconde pour les applications Industrielles) pour participer à la réponse à l'appel

d'offres de la NASA concernant la réalisation de l'instrument qui équipera le futur rover de la mission *Mars Science Laboratory* (MSL).

La France à bord de la mission Mars Science Laboratory

Le principe de la technique LIBS consiste à focaliser un rayonnement laser pulsé sur le matériau à analyser pour le vaporiser sous forme d'un **plasma**, dont l'analyse **spectrale** permet de déterminer la composition chimique **élémentaire** du volume sondé (encadré 1). La mesure étant entièrement fondée sur l'utilisation de rayonnements optiques, elle peut s'effectuer à distance sur tout type de matériau, qu'il s'agisse d'un

Principe de mesure par LIBS

L'interaction d'un faisceau **laser** pulsé de forte irradiancé⁽¹⁾, typiquement quelques **gigawatts/cm²**, avec un matériau provoque un échauffement brutal de la surface éclairée et sa vaporisation sous forme d'un **plasma** (figure a). Les **atomes** et les **ions** éjectés et portés dans des niveaux d'éner-

gie excités émettent, en se désexcitant, un **spectre UV et visible** constitué de raies atomiques, dont la longueur d'onde permet d'identifier les **éléments** présents et dont l'intensité est proportionnelle à la densité des atomes émetteurs (figure b). À condition de maîtriser expérimentale-

ment l'ensemble des processus physiques qui concourent à la formation du plasma et de disposer d'une méthode d'étalonnage appropriée, il est possible d'en déduire la composition chimique élémentaire du matériau.

Lorsqu'il s'agit d'un solide, l'**ablation** laser provoque la création d'un cratère, dont la taille et le volume dépendent des conditions laser mises en œuvre (longueur d'onde, durée d'impulsion, éclairement), de la nature et de la pression de l'atmosphère environnante, ainsi que des propriétés électroniques et thermo-physiques du matériau. Le plasma produit, et par conséquent son **spectre d'émission**, dépend, de manière complexe, du matériau lui-même ainsi que des paramètres du laser. À l'échelle du laboratoire, ceci peut être facilement surmonté en figeant les paramètres instrumentaux et en réalisant un étalonnage utilisant des matériaux de composition connue et proche de celle de l'échantillon à analyser. Hors du laboratoire, il en va tout autrement car les matériaux à analyser sont en général non connus *a priori*. Il est alors nécessaire de rechercher des méthodes innovantes de traitement du signal permettant de relier l'intensité des raies d'émission à la composition du matériau, sans avoir recours à un étalonnage préalable. L'étude et la mise au point de telles méthodes constituent un des principaux thèmes de recherche des laboratoires travaillant sur le développement de la LIBS.

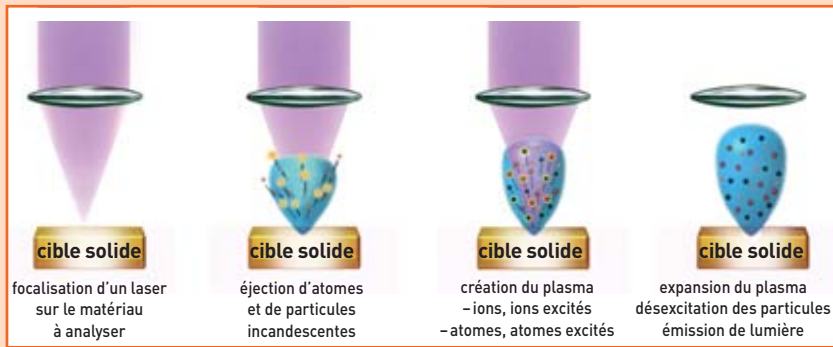
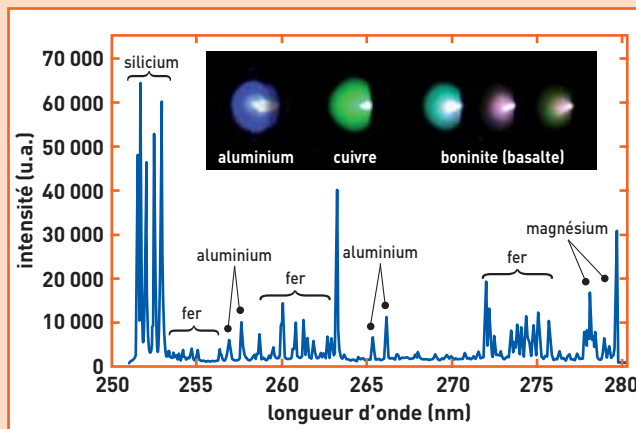
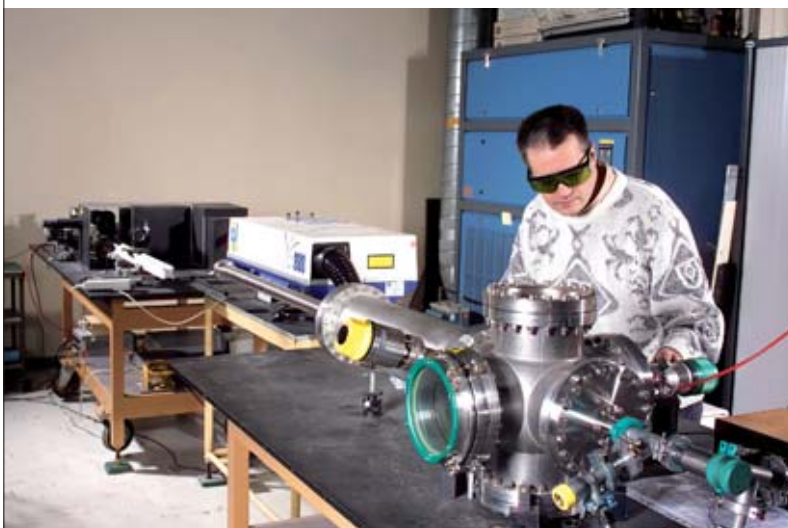


Figure a. Schéma de principe de la production du plasma LIBS.

Figure b. Plasmas LIBS et spectre d'émission optique montrant la possibilité d'identifier les éléments chimiques.



(1) Irradiancé : puissance lumineuse délivrée par unité de surface.



Instrumentation de laboratoire développée au CEA pour étudier la technique LIBS dans le cadre du projet ChemCam. Les échantillons de roches sont placés dans l'enceinte située au premier plan, qui est remplie avec une atmosphère de gaz carbonique (CO₂) à basse pression, simulant l'atmosphère martienne. Les mesures LIBS sont réalisées au moyen du laser et du spectromètre visibles en arrière-plan. Cette installation permet d'effectuer des mesures LIBS sur des distances comprises entre 2 et 15 m, correspondant au cahier des charges du projet ChemCam.

solide métallique ou **diélectrique**, d'un liquide, d'un **aérosol** ou d'une poudre. Cette polyvalence est essentielle pour l'analyse des roches martiennes qui sont couvertes d'une couche de poussières devant être éliminée avant analyse. C'est donc le laser qui effectuera à distance, par tirs successifs, ce décapage avant de procéder à l'analyse des roches.

Une première série d'expériences réalisées en atmosphère martienne simulée a permis de préciser le cahier des charges instrumental et de situer de manière crédible le niveau de performances analytiques envisageable. Sur la base de ces résultats, la NASA a choisi, fin 2004, l'équipe française pour développer, en collaboration avec le laboratoire américain du **Los Alamos National Laboratory (LANL)**, l'instrument "baptisé" ChemCam qui équipera le rover MSL, comportant au total 10 instruments de mesure. La mission vise quatre objectifs scientifiques majeurs qui sont la connaissance de l'histoire géologique de Mars, de son climat et de l'histoire de son climat, la recherche de l'eau et des traces de vie, ainsi que la préparation de l'exploration humaine future.

Grâce à son large spectre de possibilités opérationnelles, auquel s'ajoute le fait qu'elle autorise la détection de

pratiquement tous les **éléments** chimiques simultanément, la technique LIBS est particulièrement bien adaptée à l'analyse de terrain en conditions extrêmes. C'est la raison pour laquelle le CEA s'y est intéressé très tôt.

Un savoir-faire acquis dans le nucléaire

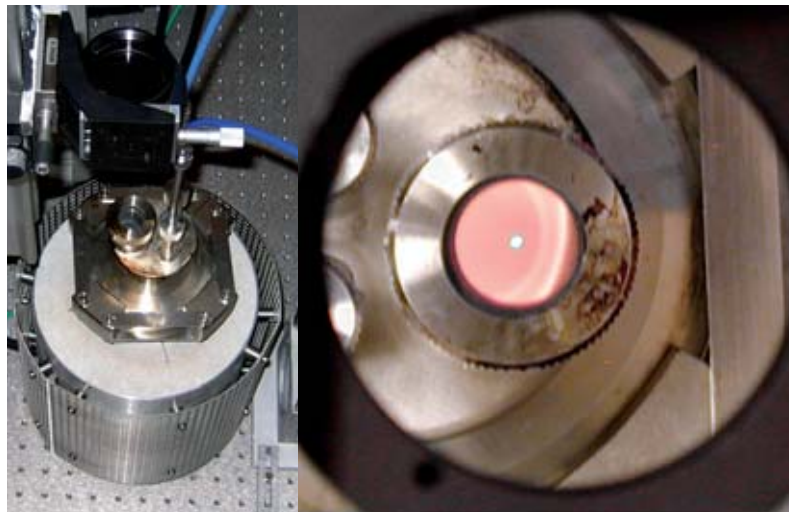
En effet, dans le cadre de ses études sur l'analyse en milieu confiné, comme l'analyse à distance de matériaux portés à très haute température ou encore de certains matériaux **radioactifs**, le CEA a acquis sur la mesure par LIBS une expertise largement reconnue. Les travaux menés sur le Centre de Saclay dans le cadre de la plateforme Plani concernent différents types d'applications, qui vont de la microanalyse à l'échelle du **micron** jusqu'à l'analyse à distance pour l'étude de matériaux en environnement hostile.

L'intérêt de la LIBS pour la microanalyse réside dans la rapidité de mesure et la simplicité de mise en œuvre, qui la rendent particulièrement utile pour des applications telles que la mesure de profils de diffusion dans des argiles et ciments destinés au stockage des déchets nucléaires, ou encore la mesure de l'homogénéité de matériaux non métalliques (combustible nucléaire, par exemple).

La mesure à distance s'intéresse en particulier aux matériaux ne pouvant être manipulés, soit parce qu'ils représentent un danger potentiel, soit parce que leur mesure n'a de sens que s'ils restent dans leur environnement physico-chimique. Les applications visées par les travaux actuels du CEA concernent, entre autres, la mesure *in situ* de la composition de sels fondus étudiés pour le retraitement par **voie pyrochimique** des combustibles nucléaires ainsi que la mesure *in situ* des aérosols dans un circuit d'hélium à haute température et haute pression, simulant le circuit de refroidissement d'un **réacteur nucléaire à gaz**.

Une méthode d'intérêt pour les réacteurs à sels fondus

Les **réacteurs à sels fondus** font partie des concepts retenus pour les recherches conduites au niveau international sur les **réacteurs nucléaires de 4^e génération**. Ils présentent l'avantage de permettre une extraction et un recyclage continu des **actinides mineurs** et du **plutonium** formés au cours du fonctionnement du réacteur. Parmi les travaux amont qui sont menés, certains concernent les opérations de séparation chimique mises en œuvre dans ce procédé, telles que l'extraction liquide/liquide par un métal fondu. L'étude de ces procédés nécessite la réalisation de multiples analyses chimiques élémentaires qui sont rendues complexes par le fait que la température (aux alentours de 900 °C) et l'agressivité chimique de certains matériaux, comme les halogénures d'alcalins ⁽¹⁾ ou les alcalino-terreux ⁽²⁾, rendent difficile le prélèvement d'échantillon. La LIBS est donc étudiée pour permettre l'analyse chimique *in situ*, c'est-à-dire directement à l'intérieur du four. Le faisceau laser est focalisé à la surface du liquide à analyser au travers d'un hublot qui assure l'étanchéité, et le rayonnement émis par le plasma est analysé dans le même axe. L'intérêt de la méthode a été démontré en laboratoire inactif sur un **lanthanide** dissous dans un sel LiF/AlF₃ fondu à 900 °C, puis sur la base d'un **modèle** permettant de simuler les performances, généralisé aux différents éléments et sels d'intérêt. La technique sera



CEA

implantée prochainement en boîte à gants dans l'installation Atalante pour travailler sur milieu réel.

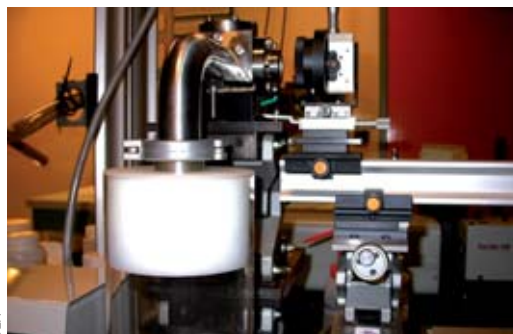
Une technique à l'étude pour les réacteurs à gaz

L'utilisation de la LIBS est également envisagée dans le cadre des recherches expérimentales réalisées sur les **réacteurs à haute température à caloporteur gaz**. En particulier, les chercheurs prévoient d'équiper une boucle d'essai dédiée à l'étude de la pureté du fluide caloporteur, pour effectuer *in situ* l'analyse des particules véhiculées par le gaz et ainsi, de contrôler en temps réel l'efficacité des systèmes de filtration ou suivre d'éventuelles dégradations des composants en cours d'essai. Les conditions de température et de pression, plusieurs dizaines de **bars** de gaz hélium à une température comprise entre 850 et 1 000 °C, rendent très délicat le prélèvement d'échantillons représentatifs. La LIBS donnera les moyens de s'en affranchir et de mener l'analyse *in situ* directement dans la tuyauterie au travers d'un hublot. En termes de méthodologie, les deux principaux problèmes à surmonter sont la densité minimale de particules détectables et leur taille. Dans la pratique, il est possible de réaliser un éclairage qui produit à chaque tir laser un plasma dans la phase gazeuse. Les particules arrivant dans ce plasma sont **atomisées** et émettent un **spectre** caractéristique. Le volume d'interaction à

Dispositif utilisé pour le développement de l'analyse *in situ* des sels fondus par LIBS. À gauche, le four ; à droite, le four vu de dessus au travers du hublot, montrant le sel en fusion et le plasma induit par laser.

(1) Halogénures d'alcalins : composés chimiques contenant un halogène et un alcalin. Les halogènes figurent dans la colonne 17 ou VIIA de la classification périodique des éléments chimiques (fluor, chlore, brome, iode et astate). Les alcalins appartiennent au groupe 1 ou IA (**lithium**, sodium, potassium, rubidium, césium et francium). Le fluorure de lithium LiF est un halogénure d'alcalin.

(2) Alcalino-terreux : ils appartiennent au groupe 2 ou IIA de la classification périodique des éléments chimiques (béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium).

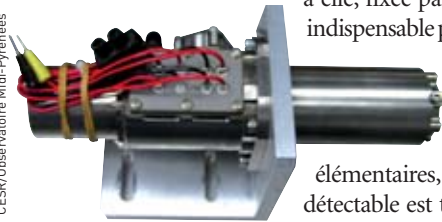


CEA

Instrumentation LIBS développée pour la caractérisation des particules véhiculées par le gaz caloporteur des réacteurs à haute température.

Laser en cours de développement par la société Thalès pour l'instrument ChemCam. De taille et de consommation très réduites, il doit présenter des performances exceptionnelles pour produire un plasma jusqu'à une distance de 10 m.

CESR/Observatoire Midi-Pyrénées



prendre en compte est par conséquent celui du plasma, qui est typiquement d'environ 10^{-3} cm^3 avec une durée de vie de l'ordre de la microseconde. En l'absence de toute synchronisation du laser, les chercheurs peuvent donc considérer que statistiquement, chaque tir laser donne lieu à la détection d'une particule si leur densité est supérieure à $10^3 \text{ particules/cm}^3$. En dessous de cette valeur, le nombre de tirs laser utile décroît proportionnellement à la densité, ce qui a pour effet d'augmenter le temps de mesure nécessaire pour détecter un spectre de particules. Pour éviter que la durée de mesure ne devienne rédhibitoire aux faibles densités de particules, il faut détecter leur passage dans la veine gazeuse en mesurant la diffusion qu'elles produisent sur un faisceau laser sonde et en synchronisant le déclenchement du laser LIBS sur ces événements. L'efficacité de détection est dans ce cas beaucoup plus grande, car elle est liée au nombre de particules traversant le volume plasma par unité de temps, c'est-à-dire au produit de la densité de particules par le débit du fluide porteur.

La taille minimale des particules détectables est, quant à elle, fixée par la quantité de matière minimale indispensable pour produire un signal LIBS exploitable. L'expérience montre que cette quantité s'étend de 10^{-15} à 10^{-12} gramme selon les éléments chimiques. Pour des particules mono-élémentaires, cela signifie que la taille minimale détectable est typiquement comprise entre 0,1 et

1 μm . À l'opposé, les particules de grosse taille peuvent également constituer un problème. En effet, le traitement du signal s'appuie sur l'hypothèse que la totalité de la particule est vaporisée pendant l'interaction avec le plasma. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour des particules de taille trop importante (supérieure à quelques microns). Les études en cours visent notamment à mieux comprendre et à maîtriser les paramètres expérimentaux qui influent, pour mettre au point une instrumentation adaptée au besoin et démontrer la compatibilité de ses performances avec les objectifs à atteindre.

De nombreux défis à relever pour ChemCam

L'instrument ChemCam qui équipera le rover MSL, actuellement en phase de développement, permettra l'analyse à distance des roches martiennes ainsi que leur observation par une caméra haute définition. L'équipe française, dont le financement est assuré par le **Centre national d'études spatiales (Cnes)**, est chargée de mettre au point la partie située en haut du mât. Celle-ci se compose d'un laser et de son électronique, ainsi que d'un télescope dont la fonction est triple : réaliser une image haute définition des roches grâce à une caméra, focaliser le rayonnement laser sur les zones d'intérêt, et collecter l'émission du rayonnement induit par l'interaction laser-surface. Ce rayonnement sera véhiculé par fibres optiques jusqu'aux trois **spectromètres** positionnés dans la partie basse du rover, et dont le déve-

Le traitement quantitatif du signal LIBS

Avec les niveaux d'éclairement employés dans la technique LIBS, les **plasmas** sont des milieux à l'équilibre thermodynamique local, ce qui signifie que l'intensité des raies qu'ils émettent est fonction de deux grandeurs fondamentales du plasma : la densité de matière en phase vapeur et la température. Ces deux grandeurs étant étroitement liées aux conditions expérimentales (longueur d'onde, durée d'impulsion et éclairement du **laser**) ainsi qu'aux propriétés thermo-physiques du matériau, l'obtention de résultats analytiques quan-

titatifs implique, soit de travailler dans des conditions parfaitement reproductibles, soit de disposer de méthodologies de traitement du signal permettant de comparer entre eux des signaux acquis dans des configurations expérimentales variées.

La première situation est bien adaptée à l'échelle du laboratoire, pour laquelle les conditions expérimentales sont bien maîtrisées et la nature de l'échantillon connue. Pour chaque **élément** d'intérêt, il est alors possible d'établir, au moyen d'un étalonnage, la

relation entre le signal d'émission d'une raie atomique donnée et la concentration de l'élément correspondant dans le matériau considéré. Cette méthode classique d'analyse fournit des résultats satisfaisants (figure a), qui ont démontré tout le potentiel de la technique LIBS pour l'analyse quantitative et, en particulier, le fait que les concentrations élémentaires en phase plasma sont représentatives de la composition du matériau.

Le problème de la quantification se pose de manière beaucoup plus complexe pour l'analyse de terrain. En effet, dans la plupart des cas, la nature du matériau soumis à l'analyse n'est pas connue *a priori* et les conditions de l'interaction laser-surface sont fortement variables. Pour l'instrument ChemCam par exemple, la nature des roches est l'information même recherchée, et la gamme de distance sur laquelle l'appareil devra fonctionner s'étend de 2 m à environ 10 m. Sur une telle échelle de distance, la taille du point focal sur la surface à analyser varie dans des proportions importantes, tout comme l'efficacité de détection du rayonnement d'émission. Ainsi, les variations du signal d'émission ne seront pas seulement dues à un changement de nature du matériau analysé mais également à une variation des paramètres instrumentaux. Le recours à une procédure classique d'étalonnage est donc exclu et des efforts de recherche et de développement sont nécessaires pour mettre au point des méthodes avancées de traitement des **spectres d'émission**.

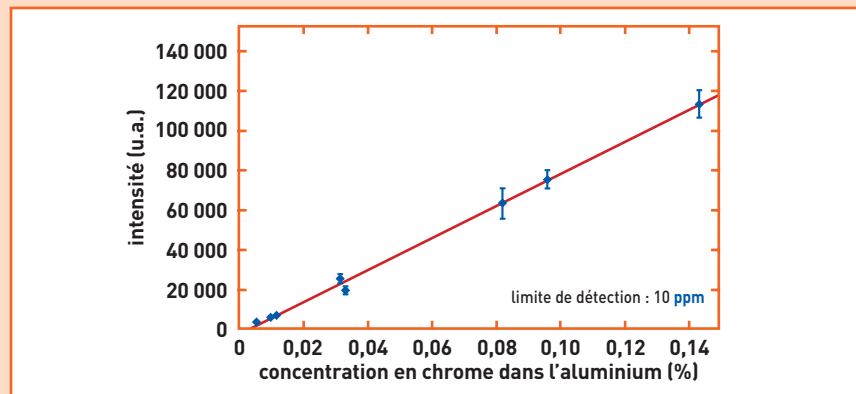
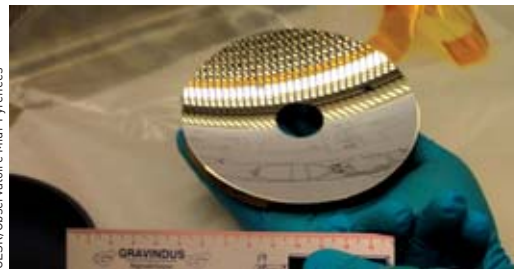


Figure a. Droite d'étalonnage montrant la proportionnalité entre l'intensité du signal LIBS d'une raie de chrome et la concentration de cet élément dans des matériaux de composition connue (alliages d'aluminium). Les mesures ont été effectuées à 3 m de distance en atmosphère martienne (sous pression réduite de gaz carbonique), pour simuler les conditions de la mission MSL. Ces résultats démontrent que la technique LIBS permet l'analyse quantitative à distance des matériaux en atmosphère martienne avec un niveau de sensibilité satisfaisant.

loppement est à la charge de l'équipe américaine. Des températures ambiantes pouvant aller de -125 à +30°C selon la latitude d'atterrissage et la saison, une durée de fonctionnement prévue pour une année martienne, soit deux années terrestres, un volume équivalant à un cube de 20 cm d'arête pour un poids de seulement 5 kg, une consommation d'énergie inférieure à 4 Wh par jour, telles sont les contraintes draconiennes auxquelles l'instrument devra se plier et qui soulèvent de nombreux défis techniques, aux limites du savoir-faire actuel.

Parmi les principaux points durs, il faut citer la réalisation du laser, confiée à la société Thalès Laser. Celui-ci, pour produire un plasma jusqu'à une distance de la dizaine de mètres, est tenu de fournir une énergie de l'ordre de 30 mJ, une durée d'impulsion de 7 ns et une bonne qualité de faisceau. De telles performances, courantes pour des lasers de laboratoire, suscitent de fortes complications pour un laser de taille et de consommation très réduites. La conception et la mise au point du télescope représentent également de grandes difficultés en raison de sa triple fonction, qui doit rester compatible avec une taille et un poids réduits et des contraintes mécaniques importantes. Les premiers tests d'intégration et de qualification du laser et du télescope ont débuté en juin 2006 à l'Observatoire Midi-Pyrénées. Parallèlement au développement de l'instrumentation, des études de laboratoire, réalisées au Département de physico-chimie du CEA/Saclay, ont pour but de préciser le domaine de performances accessibles et de



CEESR/Observatoire Midi-Pyrénées

Télescope en cours de développement par l'équipe française pour l'instrument ChemCam. La triple fonction qui lui est assignée devra rester compatible avec une taille et un poids réduits.

mettre au point des méthodes de traitement du signal, adaptées aux objectifs analytiques du projet (encadré 2). Ces travaux sont menés au sein d'une équipe scientifique animée par des spécialistes de l'Institut de physique du Globe de Paris (IPGP) et regroupant des chercheurs du Centre national de la recherche scientifique (CNRS) et des universités.

Par ailleurs, un modèle permettant de simuler les performances analytiques en fonction des paramètres expérimentaux a été développé et validé. Le projet entrant maintenant dans sa phase de validation instrumentale, ce modèle sera utilisé pour évaluer des scénarios réalistes d'analyse en fonction de la distance et prévoir la mise en situation opérationnelle de l'instrument ChemCam.

> Patrick Mauchien, Jean-Luc Lacour, Béatrice Sallé et Laurent Salmon
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Saclay

L'introduction récente de spectromètres optiques couplés à des détecteurs CCD (Charge Coupled Device), qui permettent de détecter en une seule acquisition l'intégralité du spectre atomique s'étendant de l'UV au visible (typiquement 200 à 800 nm), a de ce point de vue considérablement ouvert le champ des possibilités. Parmi les méthodes étudiées, la plus poussée vise à déterminer la composition des matériaux sans étalonnage préalable. Pour chaque spectre d'acquisition, la température d'excitation du plasma est établie en appliquant l'équation de Boltzmann aux mesures d'intensité de raies issues de différents niveaux d'énergie atomiques d'un élément donné. La température étant connue, la densité électronique du plasma, qui fixe la répartition des espèces neutres et ionisées, est ensuite calculée. Ces deux grandeurs permettent d'établir totalement l'équation qui lie l'intensité d'une raie d'émission donnée à la concentration des atomes en phase vapeur. Dans bon nombre de cas, les résultats obtenus sont satisfaisants, mais les niveaux de précision sont limités par la propagation des erreurs de mesure ainsi que par l'incertitude importante avec laquelle sont connus les paramètres spectroscopiques (niveaux de dégénérescence et probabilités de transition) des raies utilisées. Dans le but d'améliorer la précision de l'analyse, d'autres méthodes sont également étudiées. Elles se fondent sur une normalisation de l'intensité des raies analytiques,

soit par l'intensité d'une raie d'un élément majeur du matériau choisi comme étalon interne, soit par un coefficient permettant d'ajuster à 100% la somme des concentrations relatives déterminées. Cet ajustement à 100% suppose que la totalité des éléments majeurs constituant le matériau est détectée, ce qui est généralement le cas. La figure b donne un exemple de résultats

obtenus en mettant en œuvre ces différentes méthodes dans le cas de roches simulant les roches martiennes. Le bon accord, observé pour l'ensemble des éléments, entre les résultats mesurés en LIBS et ceux mesurés avec des méthodes de référence traduit l'efficacité de la démarche proposée pour l'analyse de terrain en conditions extrêmes.

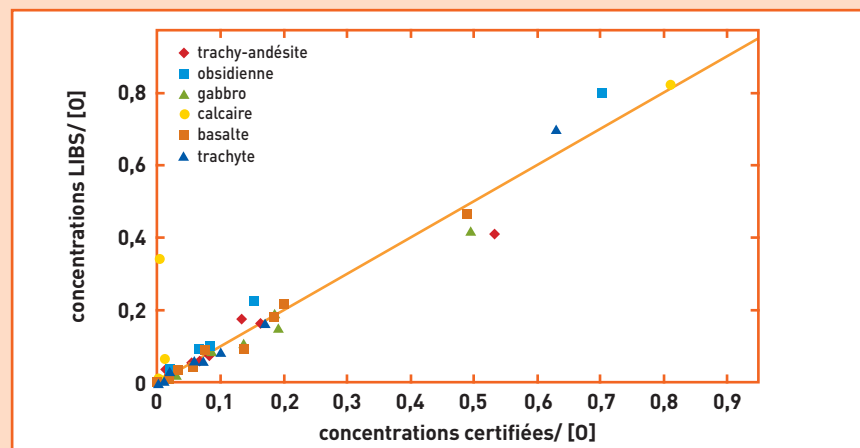


Figure b. Comparaison des concentrations déterminées par LIBS en condition martienne et par des techniques de laboratoire éprouvées. Les six échantillons utilisés sont des roches terrestres représentatives des roches martiennes. Les résultats regroupent les mesures effectuées sur l'ensemble des éléments chimiques constitutifs de ces roches. Les concentrations sont exprimées en pourcent par rapport à l'oxygène, élément majoritaire dans les roches. Ce résultat montre que la méthodologie de traitement du signal employée permet de s'affranchir de l'influence de l'environnement chimique (effets de matrice) et ainsi d'obtenir une réponse analytique unique pour l'ensemble des roches concernées.

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 :

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

où A est l'**absorbance** du milieu traversé par le rayonnement, I_0 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 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 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

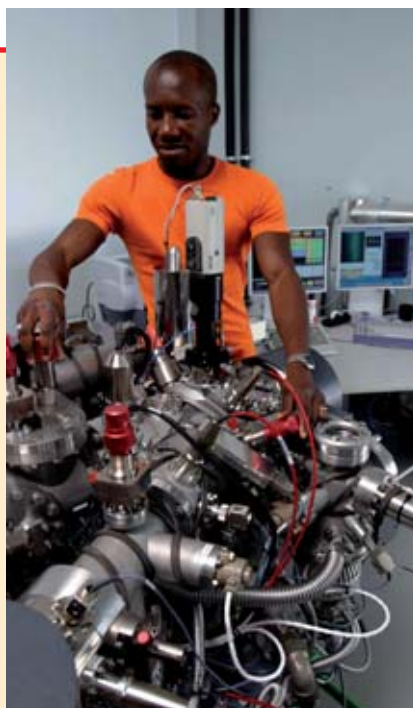
Les interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques conduisent également à des phénomènes de diffusion comme la **diffusion élastique** et la **diffusion inélastique**. La diffusion peut avoir lieu à la rencontre d'une interface entre deux milieux ou à la traversée d'un milieu.

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.



C. Dupont/CEA

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).

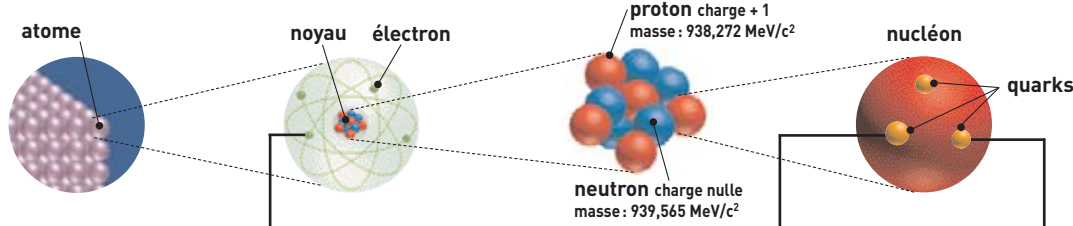
B (suite)

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 [±] , Z ⁰ 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, à 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>.

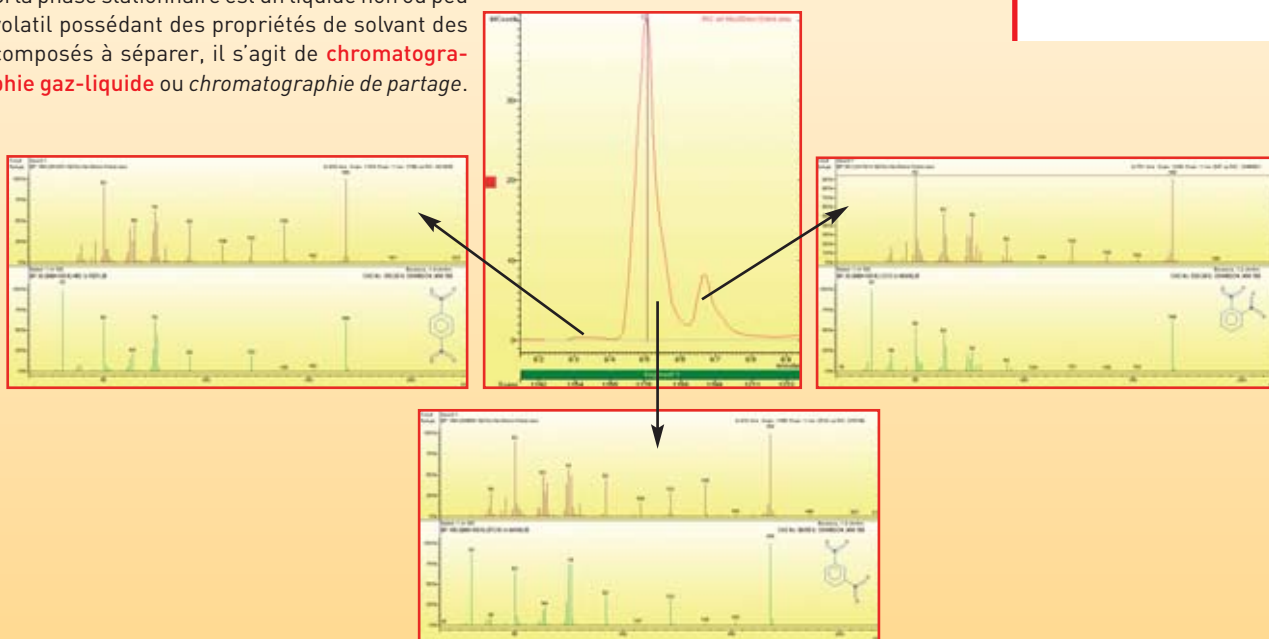


Figure.

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).