

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie



Polycopié de Cours

Module : Méthodes physico-chimiques d'analyse
Niveau : 3^{em} Année Chimie des Matériaux

Présenté par : SEHIL HAFIDA

Année universitaire 2018-2019

Introduction.....	3
METHODES SPECTROSCOPIQUES	
Généralités sur les méthodes spectroscopiques.....	4
CHAPITRE I : Spectrométrie UV-Visible	
1- Introduction	6
2- Principe	6
3- Les différents types de transitions.....	8
4- Groupements chromophores.....	11
5- Facteurs influençant la position et l'intensité de l'absorption.....	12
6- Règles de woodward-fieser	16
7- Le spectre uv-vis.....	17
8- Loi d'absorption de la lumière	17
9- Appareillage.....	18
10- Echantillonnage.....	21
11- Conclusion	22
Chapitre II : Spectrométrie Infra rouge	
1- Introduction.....	23
2- Principe	23
3- Modes de vibration.....	25
4- Spectre d'absorption IR	26
5- Facteurs agissant sur la constante de force.....	27
6- Appareillage.....	28
7- Présentation de l'échantillon.....	30
8- Conclusion	31
Chapitre III : Résonance Magnétique Nucléaire(RMN)	
1- Introduction	32
2- Principe	32
3- Le spectre RMN	34
4- Blindage des noyaux.....	36
5- Facteurs influençant δ	37
6- APPAREILLAGE.....	37
7- Conclusion	39
Chapitre IV: la Spectroscopie d'absorption atomique	
1- Introduction.....	40
2- Principe.....	40
A) La spectrométrie d'absorption atomique.....	40
B) l'émission de flamme.....	41
3- Dosage par absorption ou par émission de flamme.....	41
4- Appareillage.....	42
5- Conclusion.....	44
Chapitre V : Diffraction des Rayon X	
1- Introduction.....	45
2- Principes de la DRX.....	45
3- Le Spectre.....	48

4- Diffraction des RX sur poudres.....	48
5- Applications de la DRX.....	50
6- Appareillage.....	55
7- Conclusion.....	56

MICROSCOPIE

Chapitre VI : Microscopie électronique à balayage

1- Introduction.....	57
2- Principe.....	57
3- Interaction électron-matière (Poire d'interaction).....	59
4- Appareillage.....	66
5-La formation de l'image en microscopie électronique à balayage.....	71
6- Préparation de l'échantillon.....	72
7- Différents types d'imageries.....	74
8- Conclusion	74

ANALYSE THERMIQUE

Chapitre VII : Méthodes d'analyse thermique

Introduction.....	76
I- La calorimétrie différentielle à balayage.....	76
1- Introduction	76
2- Principe	77
3- Spectre de la DSC.....	78
4- Appariellage	78
5- Conclusion.....	79
II- Analyse Thermo différentielle (ATD).....	80
1- Introduction.....	80
2- Principe de la method.....	80
3- L'appareillage	81
4-Allure générale des enregistrements.....	83
III- Analyse Thermogravimétrique.....	84
1- Principe.....	84
2- Appareillage.....	84
3- Déroulement de la mesure	85
4- Conclusion.....	86

RÉFÉRENCES

Introduction :

Les méthodes d'analyses trouvent leur application dans des domaines extrêmement variés. Qu'il s'agisse de surveiller la qualité des produits alimentaires, de tester des moteurs dans l'industrie automobile, de commander des processus dans l'industrie chimique ou pharmaceutique, dans la médecine, la métallurgie ou la surveillance de l'environnement.

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base comme les interactions rayonnement-matière et la thermodynamique.

- Les techniques spectroscopiques permettent de sonder la matière par différentes méthodes pour en déduire des informations sur la structure des molécules qui composent cette matière : UV-Visible, Infra-Rouge, RMN (^1H , ^{13}C , ...), Spectrométrie d'émission atomique, Spectrométrie d'absorption atomique et Rayons X (diffraction des rayons X, fluorescence X).
- microscopie : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), microscope optique...

En ce qui concerne les techniques faisant appel à la thermodynamique, l'analyse thermique, on retrouve la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

METHODES SPECTROSCOPIQUES

Généralités sur les méthodes spectroscopiques :

Cette partie de polycopie présente les différentes interactions qui peuvent exister entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Le but essentiel est d'interpréter les résultats de cette interaction pour en déduire des informations quant à la structure atomique et moléculaire de la matière irradiée et/ou pour doser cette matière.

Les méthodes spectroscopiques se basent sur l'absorption ou l'émission de radiation du spectre électromagnétique par beaucoup de molécules quand les électrons changent de niveaux énergétiques. L'interaction de l'énergie de la lumière avec la matière est utile pour déterminer les composés et leur concentration dans des mélanges de matière. Le spectre électromagnétique se situe dans la gamme des rayons- γ jusqu'aux ondes radio de très basse énergie. Beaucoup de régions du spectre sont utilisées pour obtenir des informations sur la composition des échantillons (fig. 1).

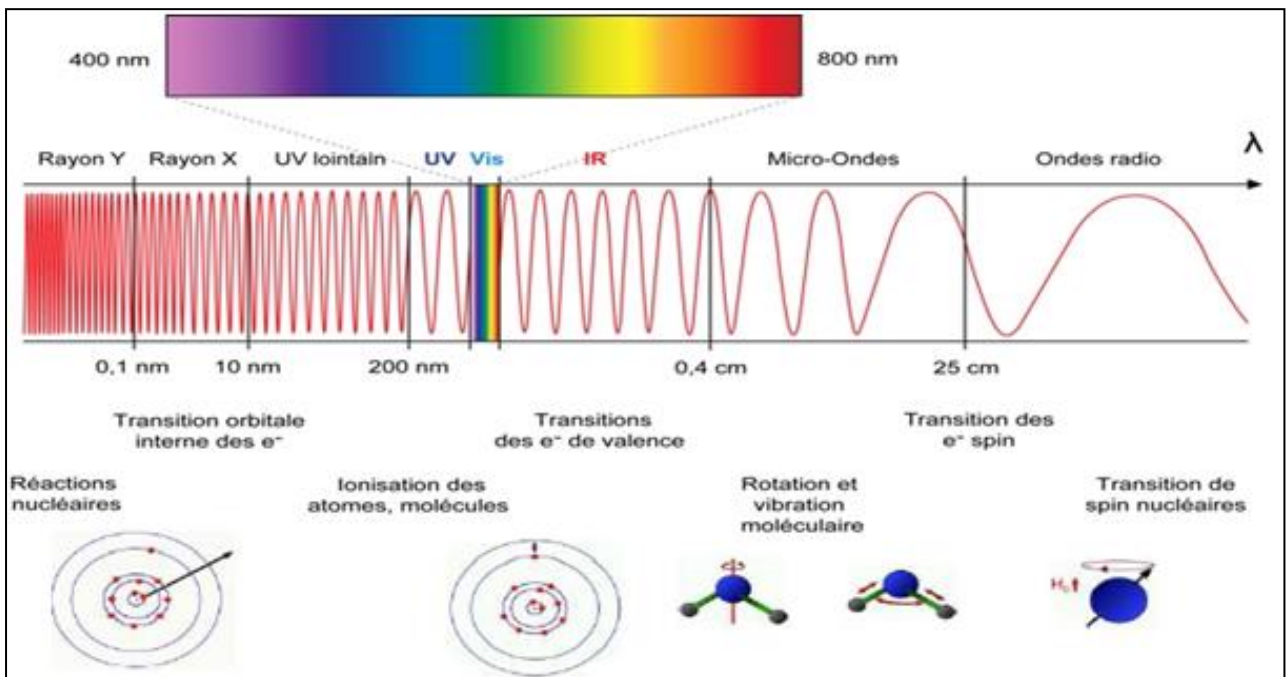


Figure 1 : Principales régions du spectre électromagnétique

La plupart des états énergétiques d'une molécule (rotation, vibration, spin nucléaire, répartition électronique sur les orbitales moléculaires) étant quantifiés, un changement d'état (transition) se traduira par l'absorption, ou l'émission d'une radiation quasi -

monochromatique. Chaque domaine du rayonnement électromagnétique correspond à un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement. Ainsi pour le domaine :

- * Des γ et des RX, le rayonnement est extrêmement énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques de cœur. Ces Interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie γ et dans la fluorescence X.
- * Des UV et du visible, le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UV-vis).
- * De l'infra rouge (IR) le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman.
- * Des micro-ondes, finalement, le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie micro-onde.

CHAPITRE I : Spectrométrie UV-Visible

1-Introduction :

La spectrométrie se base sur l'absorption de la radiation électromagnétique dans la longueur qui correspond à une gamme entre l'Ultra-violet (UV) et l'infrarouge (IR) dans le spectre de la radiation électromagnétique. La Spectrophotométrie UV-Vis utilise la radiation électromagnétique entre l'UV (200-400 nm) et le visible (400-800 nm) comme source de lumière pour promouvoir énergétiquement les électrons dans une molécule en solution à un niveau énergétique plus élevé. Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm).

D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de Beer et Lambert ont donné naissance à la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

2-Principe :

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature (schéma 1).

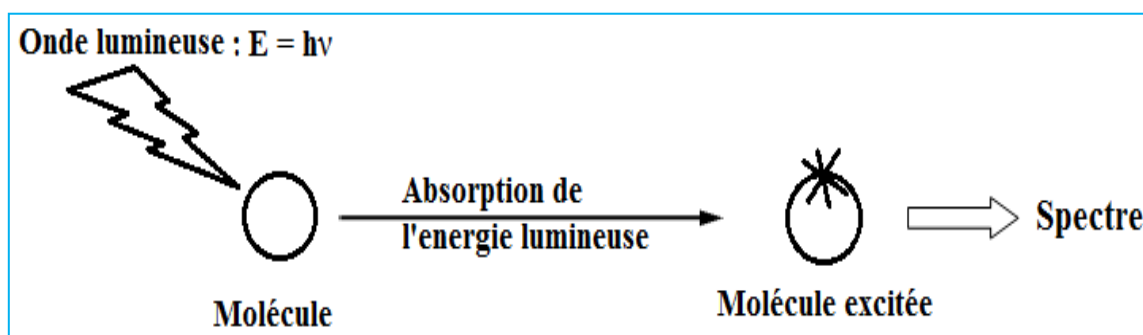
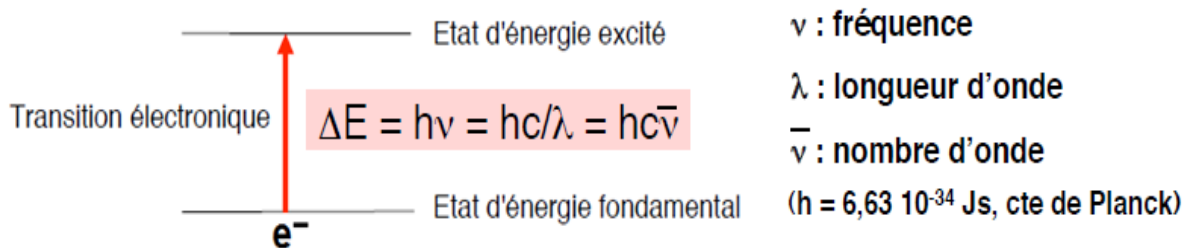


Schéma (1) : principe général de l'adsorption des radiations lumineuses.

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

- **Dans un atome** : l'absorption du rayonnement donne naissance à une seule raie spectrale.



Absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-Visible : excitation d'électrons de valence.

- **Dans une molécule** : L'énergie d'une molécule est une somme de quatre termes correspondant à :

E_e : énergie électronique (les électrons sont dans des niveaux d'énergie quantifiés).

E_t : énergie de translation de la molécule.

E_v : énergie de vibration (oscillations effectuées par les noyaux autour de leur position d'équilibre).

E_r : énergie de rotation de la molécule autour de son centre de masse.

Parmi ces quatre termes, le champ électromagnétique ne provoque pas de variation notable du mouvement de translation (régé par la température). Par absorption d'une radiation de fréquence ν , il peut se produire une variation d'énergie moléculaire :

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r.$$

Chaque terme est quantifié, et les ordres de grandeur sont très différents :

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r.$$

Observons les diagrammes énergétiques relatifs aux niveaux d'énergie des électrons dans les molécules. On appelle HO (haute occupée) l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie et BV (basse vacante) l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie.

La transition ΔE_e correspond si elle est possible à la transition HO \rightarrow BV. Mais à chaque niveau électronique correspondent des sous-niveaux vibrationnels, et à chaque niveau vibrationnel des sous-niveaux rotationnels (fig. 2) permettant d'autres transitions spectrales.

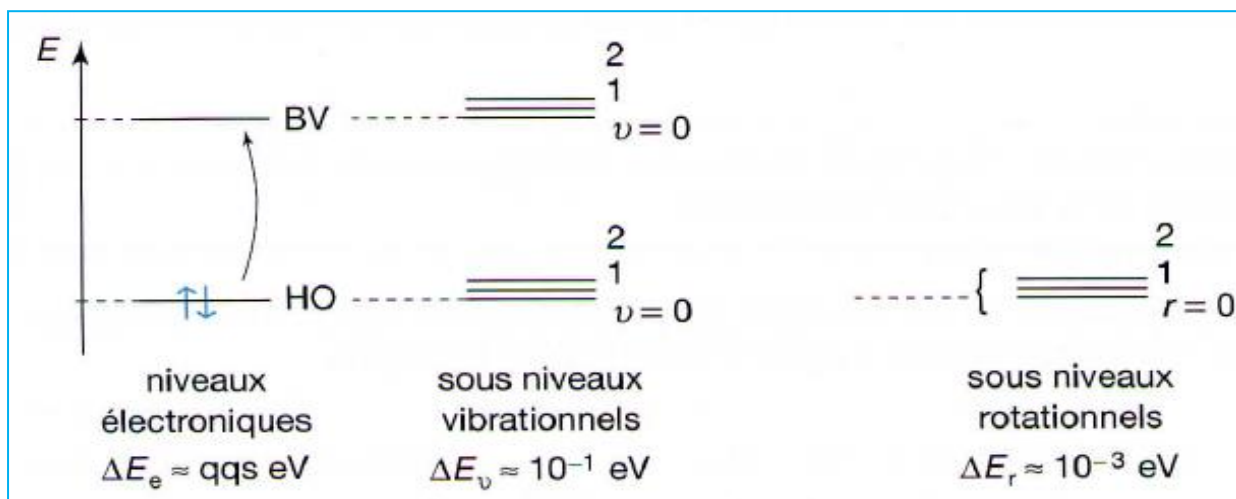


Figure 2 : Quantification de l'énergie d'une molécule.

3-Les différents types de transitions :

Les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons σ ou π et les doublets non-liants n des atomes tels H, C, N, O. Chaque fois qu'il en est possible, on indique pour toute bande d'absorption sa nature en relation avec les orbitales moléculaires (OM) concernées et le coefficient d'absorption molaire ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) calculé au maximum de la bande d'absorption.

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans le proche UV.

Exemple : hexane (à l'état gazeux) : $\lambda_{\text{max}} = 135 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10\,000$).

Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl... dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

Exemples :

- Méthanol : λ_{\max} 183 nm ($\epsilon = 50$) ;
- Ether : $\lambda_{\max} = 190$ nm ($\epsilon = 2\ 000$) ;
- Ethylamine : $\lambda_{\max} = 210$ nm ($\epsilon = 800$).

Transition $n \rightarrow \pi^*$:

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM antiliante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

Exemple : *éthanal* : $\lambda = 293$ nm ($\epsilon = 12$, dans l'éthanol comme solvant).

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques.

Exemple : éthylène : $\lambda_{\max} = 165$ nm ($\epsilon = 16\ 000$).

Les quatre types de transitions sont réunis sur le diagramme énergétique suivant pour les situer les unes par rapport aux autres dans le cas général et pour préciser les plages spectrales concernées.

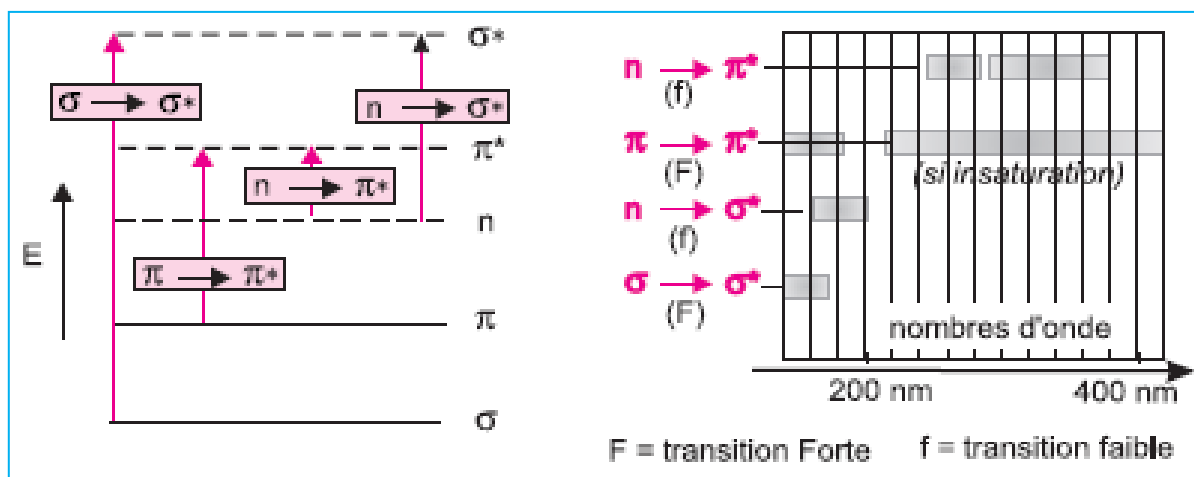


Figure 3 : Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples.

Remarque : un composé transparent dans un domaine spectral, lorsqu'il est pris à l'état isolé, peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type *donneur-accepteur* (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (qui devient un cation radicalaire) vers une orbitale vacante de l'accepteur (devenu un anion radicalaire) de niveau énergétique proche (fig. 4). La position de la bande d'absorption sur le spectre est fonction du *potentiel d'ionisation* du donneur et de l'*affinité électronique* de l'accepteur ; la valeur de ϵ est en général très grande.

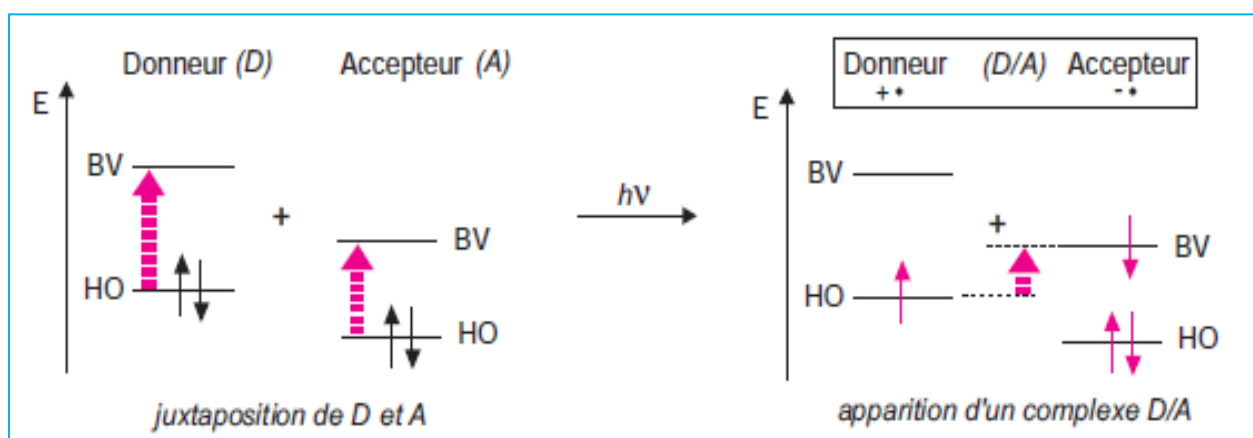


Figure 4 : Représentation énergétique d'une interaction donneur/accepteur.

L'état excité est supposé être essentiellement sous forme ionique.

De nombreux réactifs réagissent sélectivement avec les composés non absorbants pour donner des produits qui s'absorbent fortement dans l'UV-Visible. On utilise une série

d'agent complexant dans l'analyse des espèces inorganiques. Le tableau 1 suivant donne quelques exemples d'agents "complexant" utilisés pour former des complexes colorés stables avec les cations.

Tableau 1 : Exemples d'agents complexant.

Cations	Agent complexant
Fer, Cobalt, Molybdène	Ion thiocyanate
Titane, Vanadium, Chrome	Anion de peroxyde d'hydrogène
Bismuth, Palladium, Tellure	Anion iodure
Plomb	Diphényldithiocarbazone
Cuivre	Diéthylthiocarbamate

Transition d → d :

De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires **d**, conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations. Ainsi les solutions des sels métalliques de titane $(Ti(H_2O)_6)^{+++}$ ou de cuivre $[Cu(H_2O)_6]^{++}$ sont bleues, le permanganate de potassium donne des solutions violettes, etc..

4-Groupements chromophores :

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N...). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

Une espèce formée d'un squelette carboné transparent dans le proche UV et porteur d'un ou de plusieurs chromophores constitue un chromogène.

- **Groupement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption (OH, NH₂, Cl...).

Tableau 2 : Chromophores caractéristiques de quelques groupements azotés.

Nom	Chromophore	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
amine	-NH ₂	195	3 000
oxime	= NOH	190	5 000
nitro	- NO ₂	210	3 000
nitrite	- ONO	230	1 500
nitrate	- ONO ₂	270	12
nitroso	- N = O	300	100

5-Facteurs influençant la position et l'intensité de l'absorption

Il est évident que la position et l'intensité des bandes d'absorption vont varier avec la nature du chromophore et son environnement. On distingue quatre effets.

- ❖ **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- ❖ **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- ❖ **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.
- ❖ **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption.

Effet de la conjugaison :

- Pour une série de molécules possédant le même chromophore, la position et l'intensité des bandes d'absorption restent sensiblement constantes. Si une molécule possède plusieurs chromophores isolés, c'est-à-dire n'interagissant pas l'un sur l'autre parce que séparés par au moins deux liaisons simples, on observe la superposition des effets de chacun des chromophores individuels.
- Quand les chromophores interagissent l'un sur l'autre, le spectre d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde (*effet bathochrome*) avec augmentation de l'intensité d'absorption (*effet hyperchrome*).
- Un cas particulier est celui des systèmes conjugués, c'est-à-dire des structures organiques comportant plusieurs chromophores insaturés séparés entre eux par une liaison simple. Le spectre est alors fortement perturbé par rapport à la simple

superposition des effets produits par les chromophores isolés. Plus le nombre d'atomes de carbone, sur lequel le système conjugué s'étend est élevé, plus l'écart entre le niveau des orbitales frontières diminue (fig. 5). Cela se traduit par un effet bathochrome très important.

- Exemple : - Ethylène : $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 15000$).
- Buta-1,3-diène : $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 20900$).

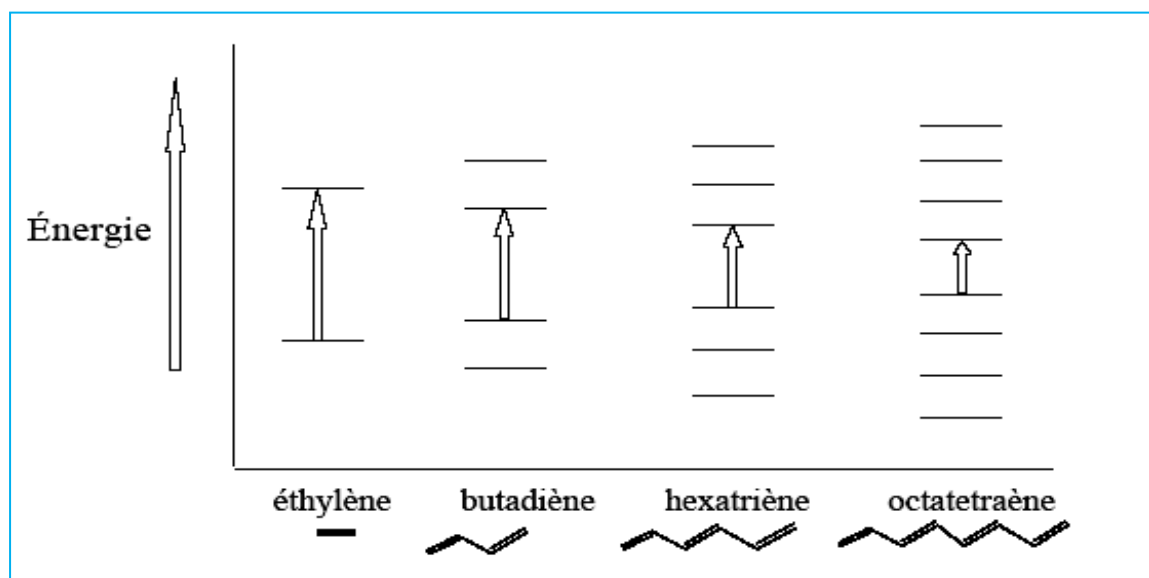
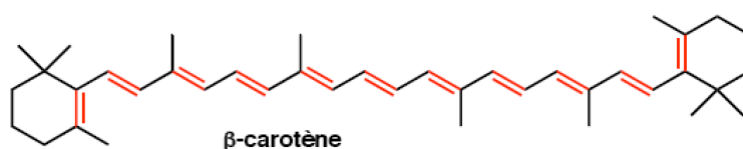


Figure 5 : l'effet de la conjugaison sur le niveau des orbitales frontières.

- Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels dont les formules semi-développées présentent des chromophores conjugués étendus. Ainsi la couleur orangée du β -carotène (formule ci-dessous), provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées: $\lambda_{\max} = 497$ et 466 nm (dans le chloroforme).



- Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible (fig. 6).

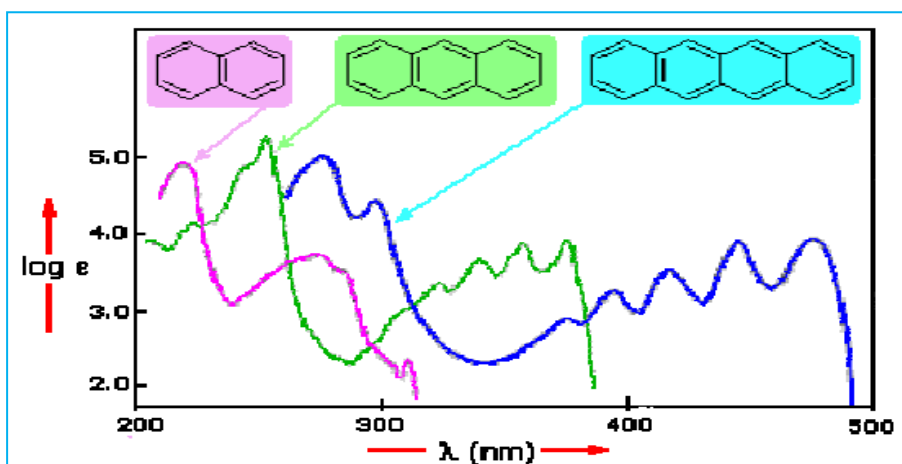


Figure 6 : l'effet des aromatiques polynucléaires sur les positions d'absorption

REMARQUE : La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe (violet/jaune, bleu/orange, vert/rouge).

Exemple : Le complexe $Ti(H_2O)_6^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert (fig.7).

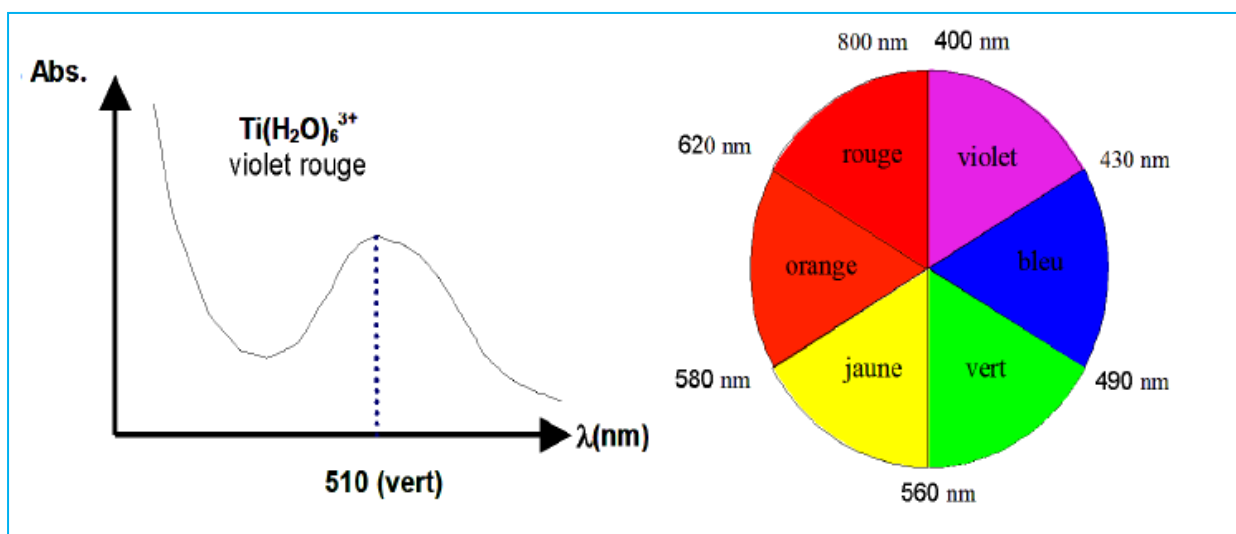
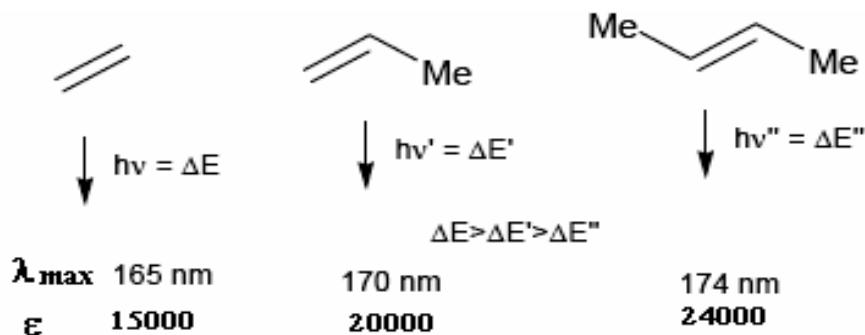


Figure 7 : relation couleur / absorption

Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.



Pour les substituants à effet mésomère (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électrons non-appariées peuvent participer à la résonance, augmentant la conjugaison d'une molécule : -OH, -OR, -X, -NH₂, ... d'où des effets bathochrome et hyperchrome.

Effet de solvant

- Si le chromophore responsable de la transition observée est plus polaire dans son état fondamental que dans son état excité, un solvant polaire stabilisera surtout la forme avant absorption du photon par solvation. Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire. C'est l'*effet hypsochrome*.
- Pour les composés peu polaires l'effet de solvant est faible. Cependant si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. Un solvant polaire va ainsi stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, comparativement au spectre obtenu dans un solvant non polaire. C'est l'*effet bathochrome*. Il en est ainsi de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est peu polaire.

Exemple : la figure suivante présente les spectres de la benzophénone dans le cyclohexane (1) et dans l'éthanol (2).

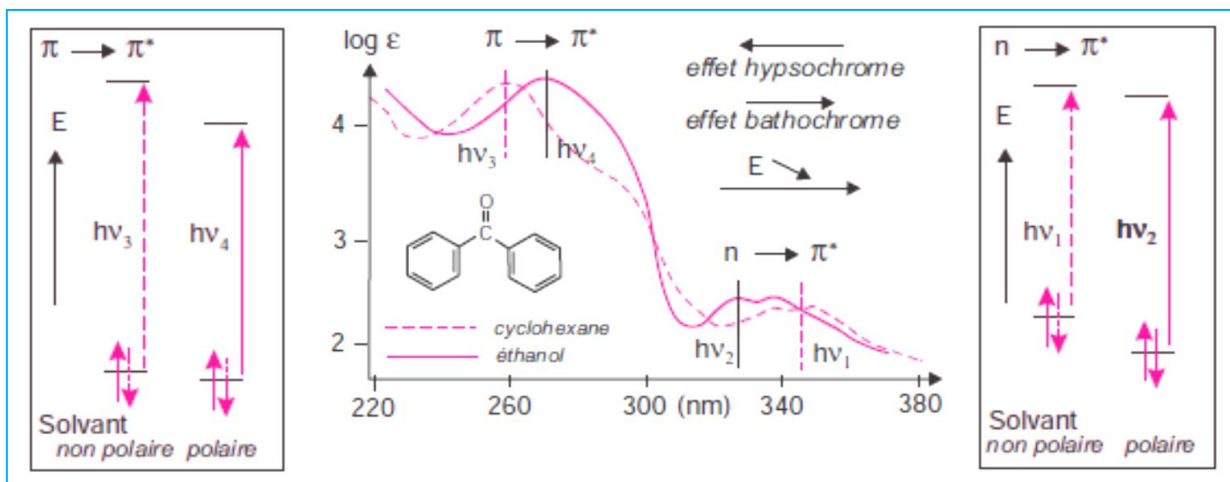


Figure 8 : effet de la polarité de solvant sur les deux types de transitions $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$.

Dans le cas général, l'augmentation de la polarité du solvant s'accompagne d'un effet bathochrome pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et d'un effet hypsochrome pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$.

6- règles de woodward-fieser :

L'étude des spectres d'un grand nombre de molécules a permis d'établir des corrélations entre structures et positions des maxima d'absorption. Les plus connues sont les règles empiriques, dues à Woodward, à Fieser et à Scott, qui concernent les composés carbonylés insaturés, les diènes ou les stéroïdes. À partir de tableaux rassemblant (annex), sous forme d'incrément, divers facteurs et particularités de structure, on peut prévoir la position de la bande d'absorption de ces systèmes conjugués. La concordance est bonne entre les valeurs calculées et les positions expérimentales.

Exemples:

Diène parent linéaire		Diène parent hétéroannulaire	
Valeur de base		214 nm	
3 alkyles	3 x 5	<u>15 nm</u>	
Calculée		$\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$	
Observée		$\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ nm}$	
		Valeur de base	217 nm
		3 restes de cycles	3 x 5 = 15 nm
		Double liaison exocyclique	<u>5 nm</u>
		Calculée	$\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ nm}$
		Observée	$\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$

7-LE SPECTRE UV-VIS

Les spectromètres UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorbance, en fonction des longueurs d'onde (nanomètre).

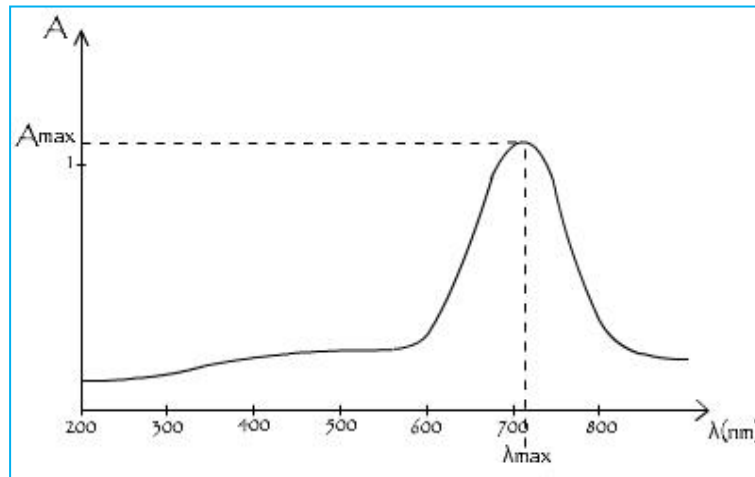
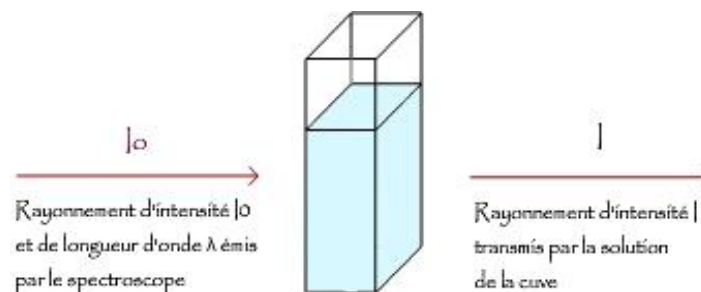


Figure 9 : Spectre UV-visible d'une molécule.

λ_{\max} est une grandeur caractéristique du composé analysé. Elle peut donc permettre d'identifier l'espèce chimique en solution.

8-Loi d'absorption de la lumière :

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 , elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).



A partir de ces intensités on définit l'absorbance A :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé.

La loi de Beer Lambert

L'absorbance A mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur L de cuve de spectroscopie,
- La concentration C de la substance dissoute,
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire.

Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

Ces grandeurs sont liées par la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$

Avec : ϵ en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; c en $mol \cdot L^{-1}$ et l en cm

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique (λ_{cste}) ;
- Les concentrations doivent être faibles (10^{-4} à 10^{-6} M/L) ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

9-Appareillage

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source, du système dispersif qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage.

Sources lumineuses

Il n'existe pas de source lumineuse continue pouvant couvrir la totalité de la gamme spectrale concernée. Généralement, les spectromètres comportent deux lampes à usage de sources, l'une pour la partie du proche UV et l'autre pour la partie s'étendant vers le visible.

- Une lampe à arc de deutérium sous moyenne pression pour la partie UV ($< 350\text{nm}$). En excitant électriquement du deutérium sous pression réduite, on obtient un spectre contenu dans l'Ultraviolet.
- Une lampe à filament de tungstène pour la partie visible du spectre et au-delà (à partir de 350nm). Elle contient une petite quantité d'iode, pour augmenter sa durée. Cette source est maintenant remplacée par une lampe à arc xénon.

Systèmes dispersifs

Les radiations émises par la source sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Ce dernier permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission.

Détecteurs

Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint.

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres :

Les spectrophotomètres de type monofaisceau

Un schéma de principe est représenté sur la figure 10. Dans ce cas, La mesure d'absorbance exige de comparer à la même longueur d'onde le signal de la source avant et après traversée de la solution échantillon. On place donc successivement sur le trajet optique un témoin correspondant au solvant (le *blanc*), puis la solution préparée à partir de l'échantillon que l'on veut étudier.

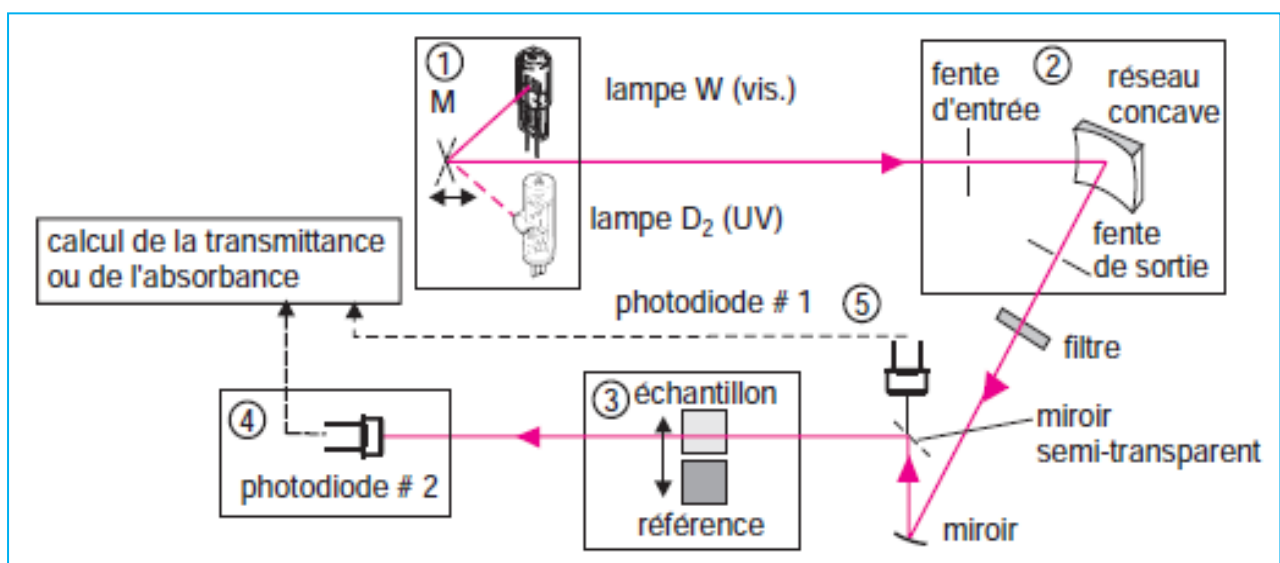


Figure 10: Schéma d'un spectrophotomètre de type monofaisceau

- 1 : Deux sources coexistent mais une seule est choisie en fonction de la mesure.
- 2 : le monochromateur sélectionne la longueur d'onde de mesure.
- 3 : compartiment de mesure où une cellule contenant soit l'échantillon soit un blanc est placée sur le trajet optique.
- 4-5 : diode détectrice et diode de contrôle.

Les spectrophotomètres à double faisceau

Dans ce type d'appareil, il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement. Le schéma de principe est détaillé dans la figure 11:

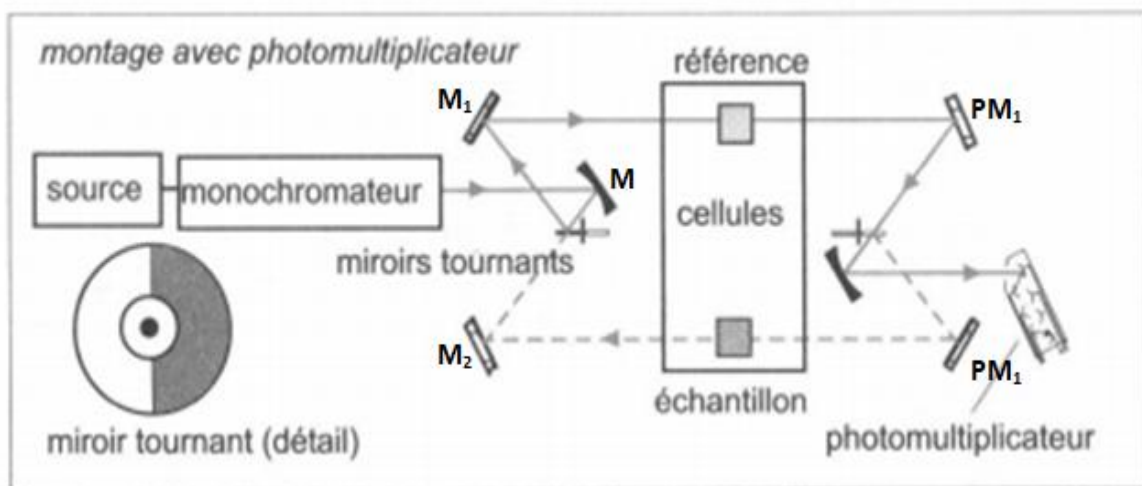


Figure 11 : Schéma d'un spectrophotomètre de type double faisceau.

La source de lumière est polychromatique, est donc dispersée à l'aide d'un réseau. Le monochromateur permet ensuite d'avoir un faisceau monochromatique. A la sortie du monochromateur, un miroir tournant M hache le faisceau et l'envoie alternativement sur deux miroirs M₁ et M₂, chacun des faisceaux traversant ensuite soit la cuve de mesure (échantillon), soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur les deux détecteurs à photomultiplicateur (PM₁ et PM₂).

10-Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution. Dans ce cas, le composé doit être dissous dans un solvant convenablement choisi, il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée.

Exemple : L'hexane peut être utilisé comme solvant pour des échantillons qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm (fig. 12).

La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve.



Les cellules de mesure sont généralement des tubes parallélépipédiques de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Elles sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement (fig.12).

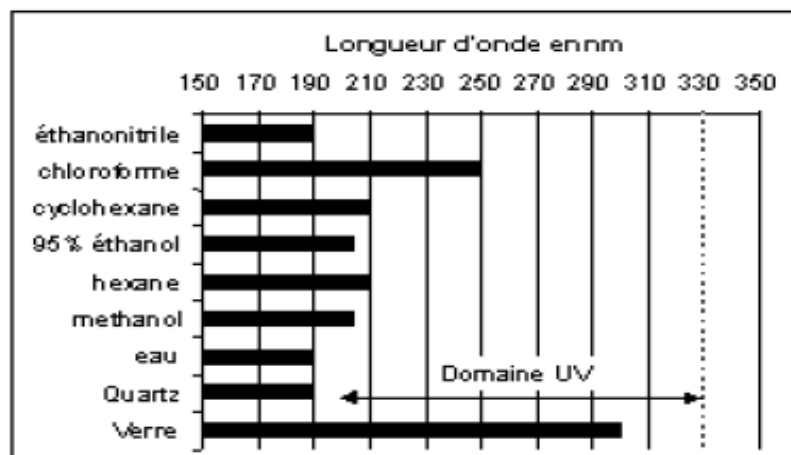


Figure 12 : la zone d'absorption de certains solvants et matériaux

11-Conclusion :

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques. En revanche, l'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Comme applications, on peut citer : le dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament, dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique, le Contrôle Qualité, le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation...

Chapitre II : Spectrométrie Infra rouge

1-Introduction

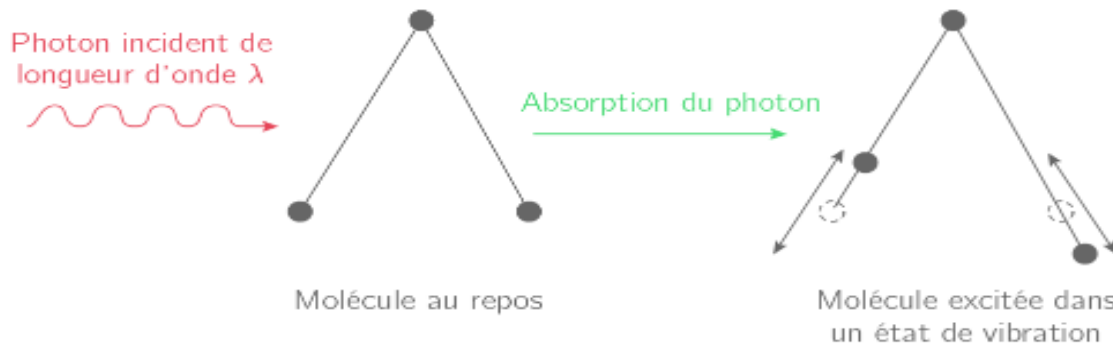
Le principe de la spectroscopie infrarouge est tout à fait semblable à celui de la spectroscopie UV-vis que nous avons déjà étudiée dans le chapitre précédent. Si la spectroscopie visible met en jeu des transitions entre les niveaux d'énergie électroniques, la spectroscopie infrarouge concerne l'absorption de radiations qui provoquent des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation de la molécule. Les niveaux d'énergies sollicités par la spectroscopie infrarouge sont ceux des énergies de vibration des liaisons moléculaires.

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14000 à 4000 cm^{-1} ($0,7$ - $2,5\text{ }\mu\text{m}$ en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} ($2,5$ - $25\text{ }\mu\text{m}$) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25 - $1000\text{ }\mu\text{m}$). La mise en oeuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...

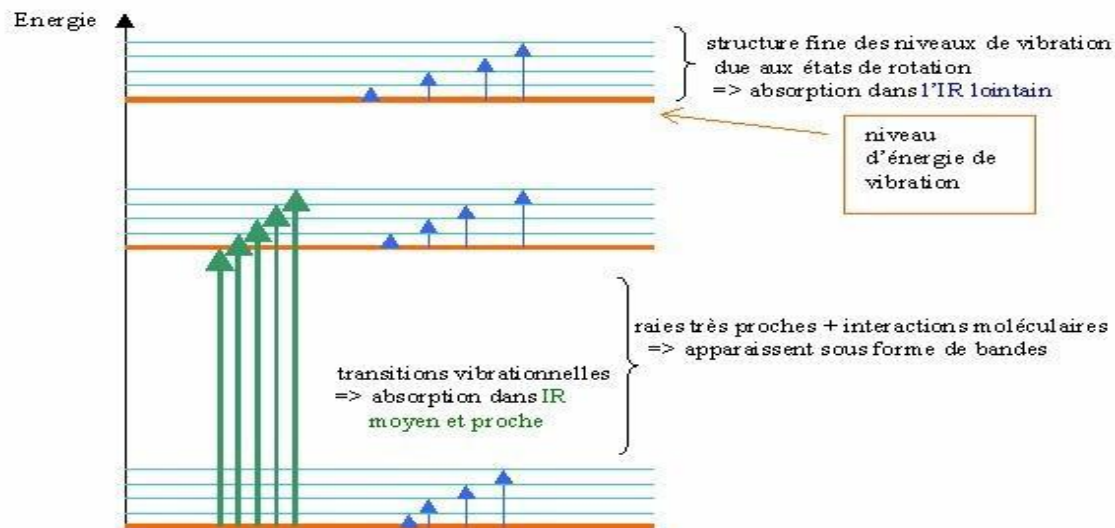
2-Principe :

Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques.

Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur un spectre IR.



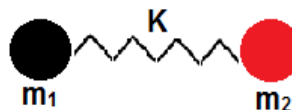
En principe, l'énergie absorbée correspondant à une différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques de la molécule, un spectre d'absorption de la molécule devrait se présenter comme une série de raies. En fait, il existe dans la molécule une succession d'états qui sont énergétiquement très proches, et l'on obtient des bandes d'absorption, plus ou moins larges.



L'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Sachant que les atomes situés aux extrémités d'une liaison vibrent l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un moment dipolaire oscillant à la même fréquence que cette liaison. La condition qui doit être vérifiée pour qu'il y ait absorption est l'accord entre la fréquence de vibration de cette liaison et la fréquence de la radiation IR. Ceci explique pourquoi en l'absence de moment dipolaire permanent comme dans le cas des molécules telles O_2 , N_2 , Cl_2 , il ne se produit aucune absorption. Ces molécules sont dites transparentes dans le moyen IR.

Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses (m_1 et m_2) reliées par un ressort de constante de force k . La fréquence de vibration est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$$



μ est la masse réduite du système : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

Sachant que : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu}$

Dans le cas des liaisons chimiques k est la constante de force de la liaison. Elle est proportionnelle à l'énergie de liaison et μ la masse réduite des deux atomes reliés par cette liaison. Ainsi, les liaisons multiples, plus énergétiques que les simples, auront une constante de force plus élevée.

La fréquence de vibration diminue avec l'augmentation de la masse réduite du vibreur. Ceci est illustré par l'exemple suivant :

Tableau 3: Fréquences de vibration et masses réduite des vibreurs C-X

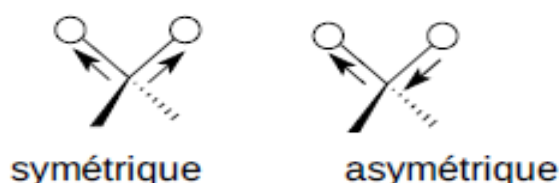
Liaisons	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Masses réduites (μ en 10^{-26} kg)	0,15	0,99	1,21	1,48	1,73	1,82
Fréquences de vibration en cm^{-1}	3030	1100	1000	750	600	450

3-Modes de vibration

En première approximation, on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

Les vibrations de valence ou d'élongation :

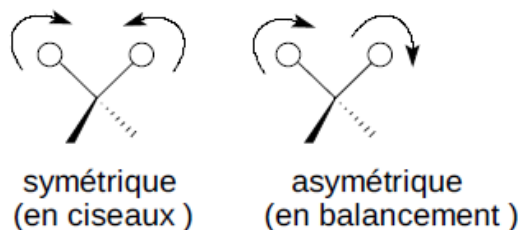
vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison.



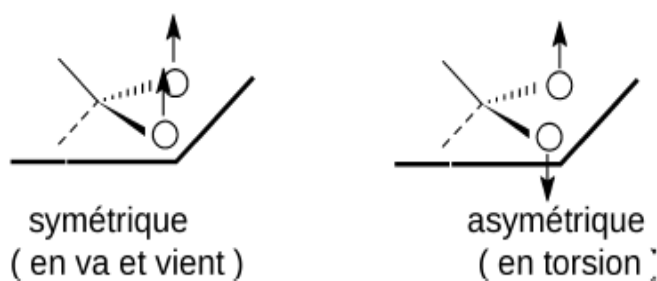
Les vibrations de déformation angulaire :

vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue :

- les vibrations de déformation dans le plan :

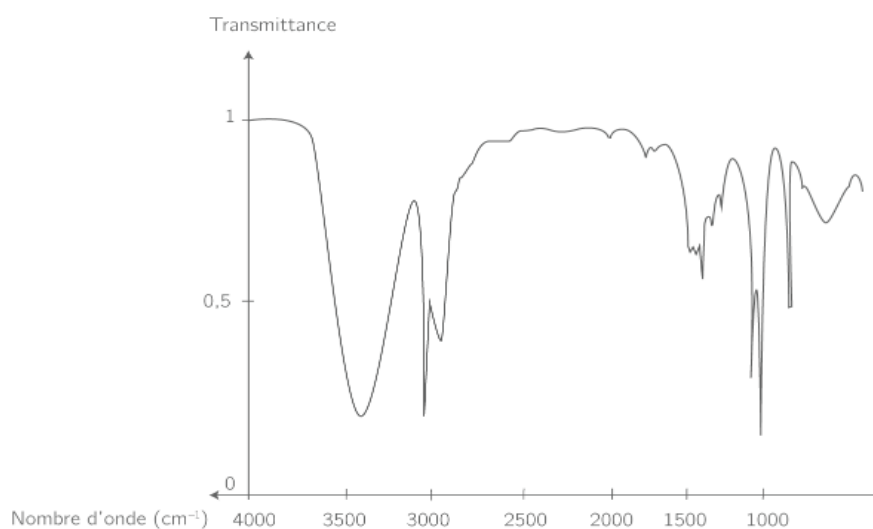


- les vibrations de déformation hors du plan :



4-Spectre d'absorption IR:

Un spectre d'absorption IR est une courbe représentant la transmittance d'une solution en fonction du nombre d'onde.



- La transmittance (en %) représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.
- Le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en cm^{-1} .

Il existe deux zones principales dans un spectre IR :

Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1400 cm^{-1} où se trouvent les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels. C'est la région des pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'allongement.

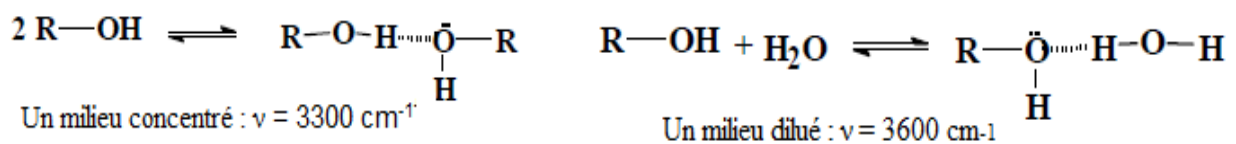
Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1400 cm^{-1} , appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité. Mais, permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un composé aromatique. C'est la région des pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation.

5-Facteurs agissant sur la constante de force

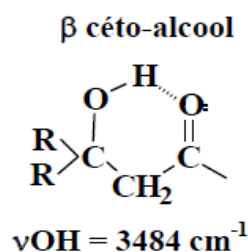
Effet de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction essentiellement électrostatique, toujours attractive. Elle s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome de forte électro-négativité (O, N, F, Cl) et un autre atome de forte électro-négativité.

- **Liaison d'hydrogène intermoléculaire :** dans un milieu concentré, les alcools forment des liaisons d'hydrogène intermoléculaire entre deux ou plusieurs molécules d'alcool. Lorsqu'il y a une association, on aura une nouvelle fréquence. On constate que si la solution est concentrée $\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OHassocié}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$, si la solution est diluée $\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OHlibre}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$.



- **Liaison d'hydrogène interamoléculaire :** Dans ce cas la dilution n'a aucun effet sur ce type de liaison, la fréquence de vibration de la liaison $-\text{OH}$ (ν_{OH}) reste la même que celle de ν_{OHlibre} .



Effet électronique inductif et mésomère

□ L'effet inductif

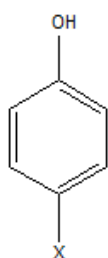
L'effet inductif entraîne une polarisation de la liaison, donc une augmentation du moment dipolaire et de la constante de force. Plus le moment dipolaire est important, plus l'intensité est grande. Plus la constante de force est importante, plus la fréquence est élevée.

□ L'effet mésomère

Pour que l'effet mésomère existe il faut un système d'électrons délocalisable. Si parallèlement il y a présence d'effet inductif et mésomère, ces deux effets s'ajoutent s'ils sont de même signe. S'ils sont de signe contraire, c'est l'effet mésomère qui impose son influence, dans presque tous les cas.

Exemple:

Tableau 3 : Fréquences ν_{OH} d'une série de phénols substitués en para.



X	$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$
NH ₂	3618
OH	3617
H	3610,5
F	3613,5
NO ₂	3593

Ces variations sont expliquées par l'influence électronique des substituants sur la constante de force du vibreur OH.

6-Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

* Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

* Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser.

Ils sont composés des éléments suivants : source, échantillon, système dispersif, détecteur. Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes.

Schématiquement, cet appareil se présente ainsi:

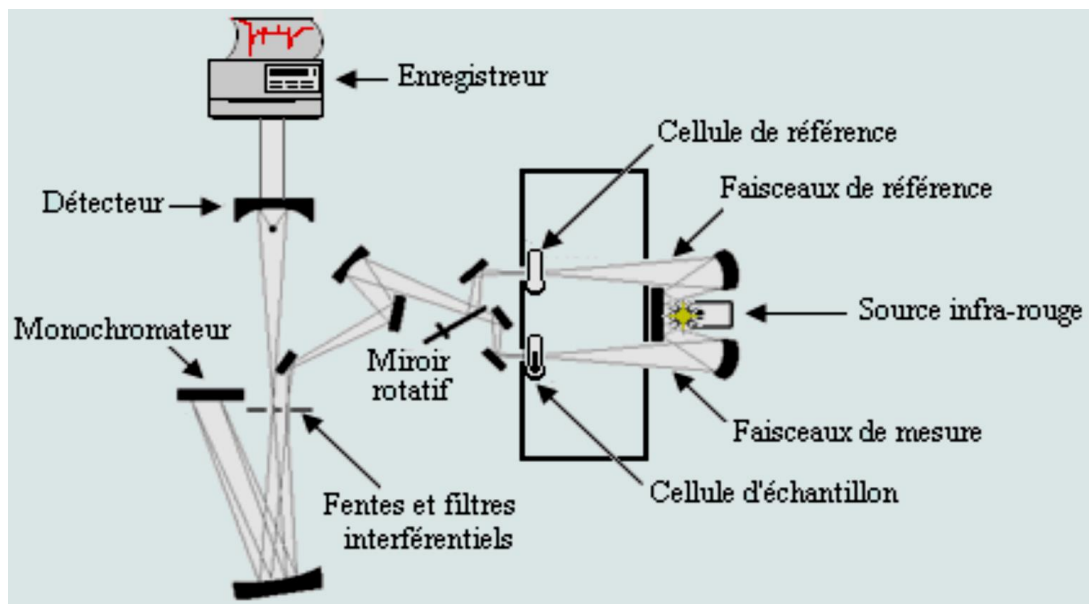


Figure 13 : Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge

Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région appelée infrarouge moyen c'est à dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . On utilise généralement une source Global à base de carbure de silicium.

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaison au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaison passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.

Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). En dessous d'une température connue comme "point de Curie", les corps ferroélectriques, comme le DTGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %.

L'intensité du faisceau qui arrive au détecteur est traduite sous forme d'interférogramme.

L'acquisition des interférogrammes et leurs transformations en spectres sont assurées par un mini-ordinateur incorporé au spectromètre.

7-Présentation de l'échantillon

On peut enregistrer le spectre d'un corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

- Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges.
- Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl (attention : il ne faut pas les laver à l'eau !).
- Si le corps est solide, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique. Il peut aussi être étudié en suspension dans le nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires).
- Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général : CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

Remarque : Il est impératif que l'échantillon étudié soit bien sec car l'eau absorbe beaucoup.

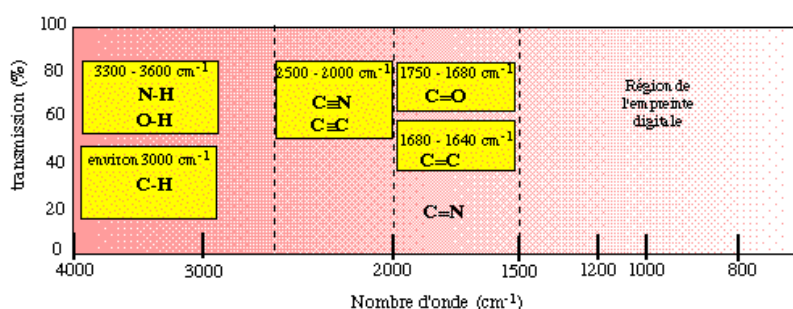
8-Coclusion :

Afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule, on utilise des tables infrarouges. Ces tables de données infrarouge permettent de connaître le type de liaison qui correspond à une absorption donnée MAIS plusieurs facteurs structuraux peuvent modifier les valeurs de nombre d'onde attendus.

Par exemple, la présence d'un système conjugué affaiblit une double liaison C=O et déplace la valeur du nombre d'onde vers des valeurs plus faibles : la conjugaison affaiblit la double liaison, et lui confère un caractère plus marqué de liaison simple.

Tables simplifiées de données IR

région	vibrations d'élongation
4000 cm^{-1} à 2500 cm^{-1}	liaisons : N-H, C-H et O-H
2500 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}	triples liaisons
2000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1}	doubles liaisons : C=O, C=N et C=C
2000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1}	doubles liaisons : C=O, C=N et C=C
1750 cm^{-1} à 1680 cm^{-1}	groupement carbonyle
1680 cm^{-1} à 1640 cm^{-1}	bandes alcènes



Chapitre III : Résonance Magnétique Nucléaire(RMN)

1-Introduction :

La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques. Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. Elle revêt une importance particulière en chimie organique, en biochimie et en chimie macromoléculaire (polymères, gels, matériaux). Elle a fait également ses preuves dans la caractérisation de molécules biologiques et minérales (verres, céramiques...) et a trouvé des applications dans les domaines agroalimentaire (contrôle de qualité) et pharmaceutique.

Enfin, l'imagerie médicale RMN (dite IRM), connue du grand public, ainsi que la RMN in vivo se développent fortement aujourd'hui.

2-Principe

On place un échantillon de matière dans un champ magnétique intense de valeur B_0 (de quelques Tesla). L'appareil émet une série d'impulsions d'ondes radio, de fréquence ν donnée, qui interagissent avec les noyaux d'hydrogène. Les protons entrent en résonance et vibrent à cette fréquence ν . En retournant à leur état initial, les protons émettent une onde électromagnétique qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

La RMN repose sur la propriété appelée le magnétisme nucléaire, qu'ont certains atomes, possédant un moment de spin I non nul (c'est-à-dire un nombre de masse A et/ou un numéro atomique Z impairs), de pouvoir prendre plusieurs orientations bien définies, auxquelles correspondent des niveaux d'énergie distincts, quand ils sont placés dans un champ magnétique B_0 .

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
- l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h\nu$.

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

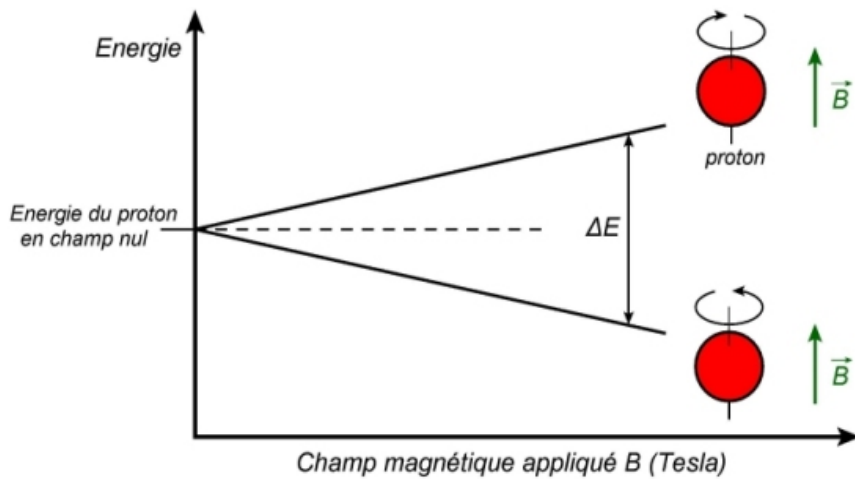
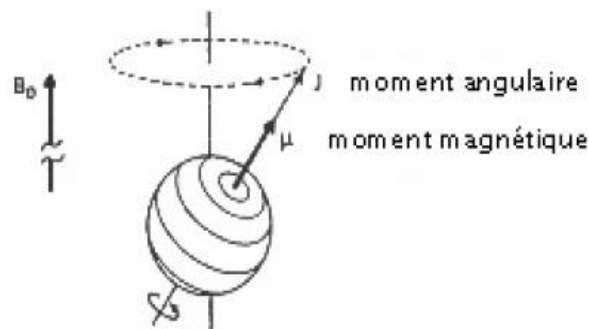


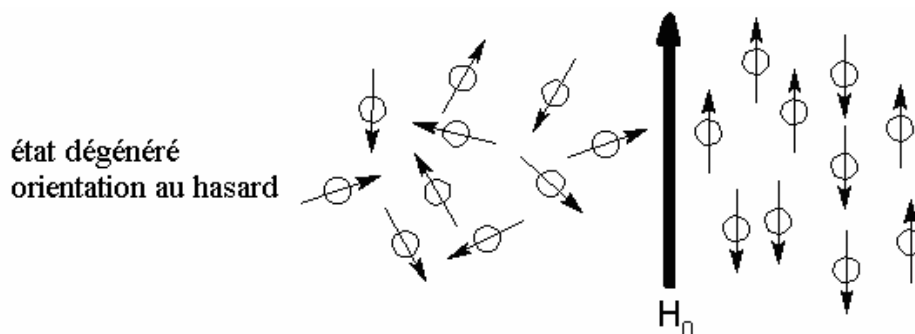
Figure 14 : Différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Par exemples, les noyaux ^{13}C ($A=13$ et $Z=6$) et ^{19}F ($A=19$ et $Z=9$) donneront un signal de résonance, alors que les noyaux ^{12}C ($A=12$ et $Z=6$) et ^{16}O ($A=16$ et $Z=8$) ne peuvent pas être étudiés par RMN.

Un spin nucléaire : de manière imagée, on peut voir le spin comme une rotation d'une particule sur elle-même.



En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique H_0 , ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé.



Remarque :

La sensibilité varie suivant les noyaux. Ainsi, le proton ^1H (abondance isotopique 99.98%) ou le noyau ^{19}F (abondance isotopique 100%) sont plus faciles à détecter que le noyau ^{13}C en raison de sa faible abondance isotopique (1.1%) et de par sa nature. Les trois principaux noyaux étudiés en RMN sont le proton ^1H , le carbone ^{13}C et le phosphore ^{31}P . Néanmoins, depuis quelques années, on tend à généraliser les études vers d'autres noyaux, dits noyaux de " routine " comme par exemples, l'isotope ^{95}Mo du molybdène.....

En fin, Le principe de la RMN du proton (RMN1H) consiste à :

- utiliser un champ magnétique B_0 pour orienter les "spins" nucléaires des atomes,
- exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins,
- après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

3-Le spectre RMN

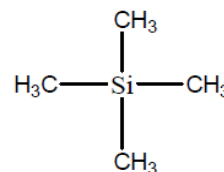
Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène.

L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes influe sur :

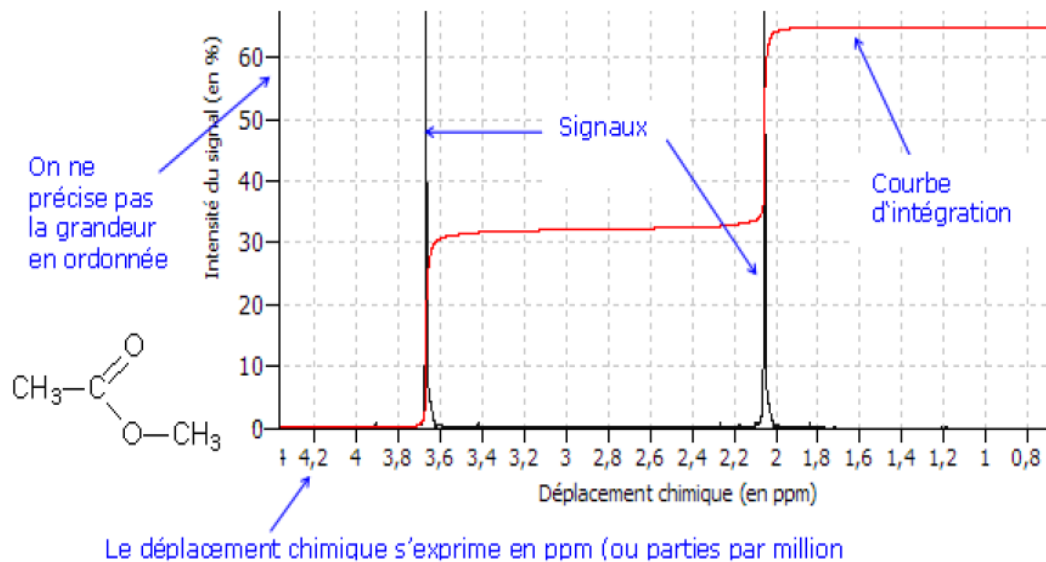
- la position du signal, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique δ .
- la multiplicité du signal : c'est le nombre de pics le composant.
- Une courbe d'intégration se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs.

Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence à la fois en RMN ^1H et ^{13}C pour les raisons suivantes :

- Composé inerte et volatil ($T_{\text{eb}} = 27^\circ\text{C}$).
- Il donne un seul signal en RMN ^1H (12 H équivalents) et en RMN ^{13}C (4C équivalents).

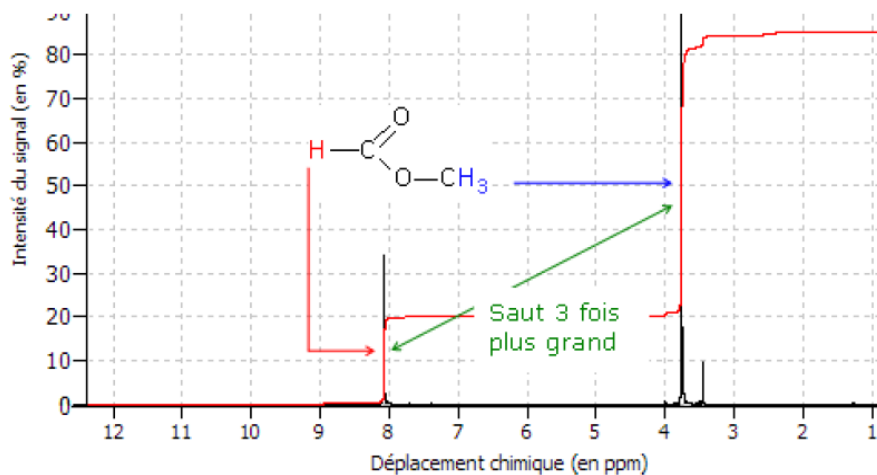


- Il sert d'origine dans l'échelle des déplacements chimiques, sa fréquence de résonance est inférieure dans les deux cas aux fréquences des composés organiques.



Courbe d'intégration

La hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

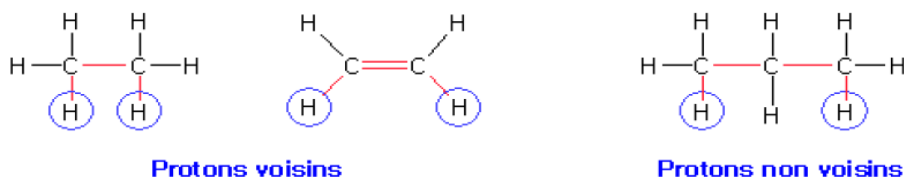


Spectre RMN du méthanoate d'éthyle

Multiplicité des signaux : Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet (doublet, triplet, quadruplet, ...).

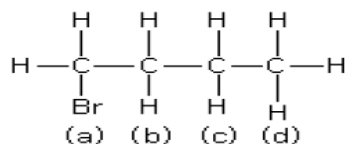
Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

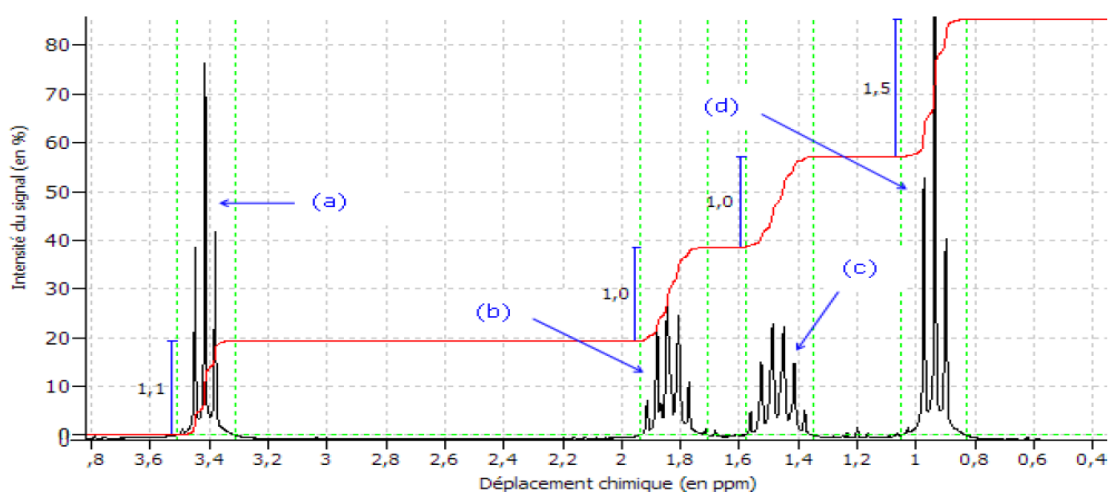


Regle des (n+1)-uplets :

Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) non équivalents à (a) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.



Protons équivalents	Nombre de protons	Protons voisins	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	2	2	3	2
Protons du groupe (b)	2	4	5	2
Protons du groupe (c)	2	5	6	2
Protons du groupe (d)	3	2	3	3

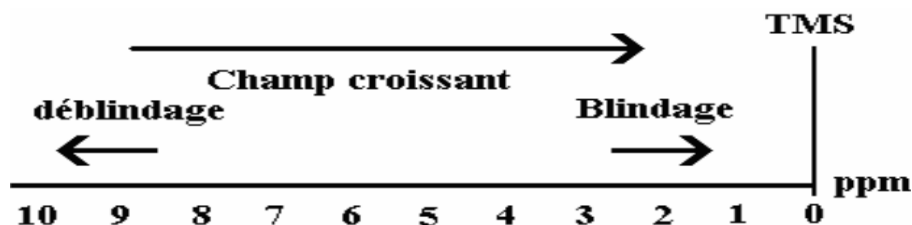


4-Blindage des noyaux

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce champ peut s'ajouter au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage. Ce champ peut s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran.

Plus le blindage est intense, plus le proton doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage.

L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du proton, donc de la structure chimique du composé, et en particulier est très sensible à la présence d'électrons π ou d'électrons libres. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent pour le même champ : ils sont dits équivalents.



Le déplacement chimique d'un proton dépend :

- ❑ essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent).
- ❑ des substituants portés par cet atome.
- ❑ de la nature des atomes adjacents et des substituants portés par ces derniers (OH, Cl, NO₂...).

5-Facteurs influençant δ

Effets électroniques

Un effet électronique attracteur déblindé les protons, le signal se déplace vers les grands δ .

Un effet électronique donneur blinde les protons, le signal se déplace vers les faibles δ .

Exemple : R-CH₂-R δ (1,2 - 1,4 ppm) R : groupement alkyl donneur.

R-CH₂-X δ (3,1 - 3,7 ppm) X : halogène attracteur.

Liaison hydrogène

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

6-APPAREILLAGE

Dans un spectromètre de résonance magnétique nucléaire, nous constatons les éléments suivants :

- Un aimant extrêmes puissant qui a pour objectif de créer un champs magnétique.
- Nous pouvons faire varier ce champ de façon continue dans une plage relativement étroite au moyen d'un générateur de balayage.
- Un émetteur de fréquence radio.
 - Un récepteur de fréquence radio.
 - Un enregistreur et son intégrateur.
 - Un support qui permet de situer l'échantillon par rapport au champ principal à la bobine d'émission et à celle de réception.

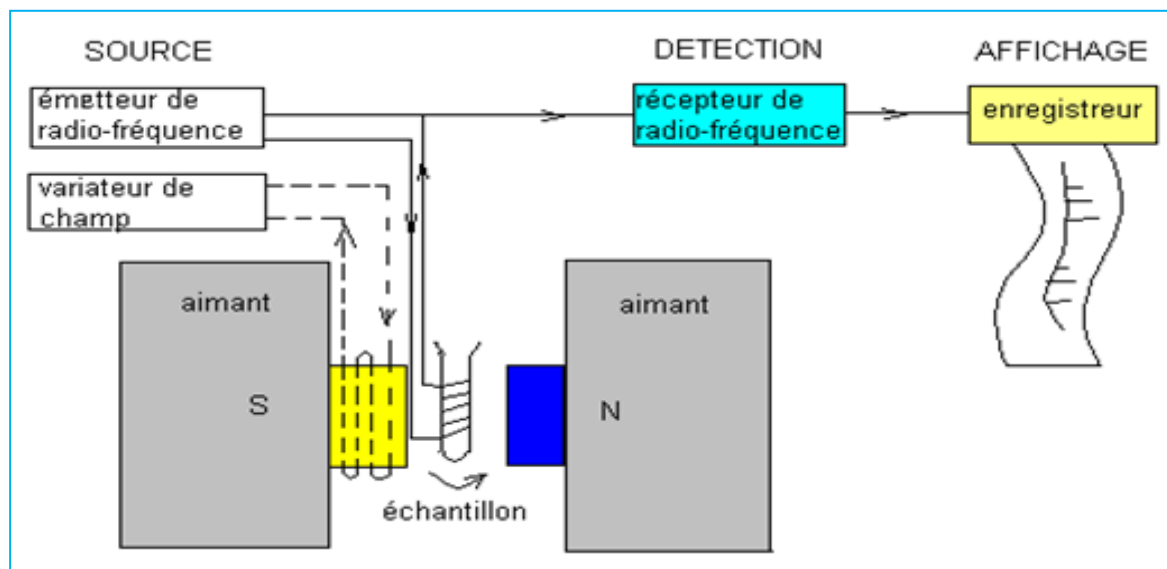


Figure 15 : Schéma d'un spectromètre RMN

La plupart des spectres RMN proton sont enregistrés pour des composés dissous dans un solvant. Pour éviter des spectres faisant apparaître le signal du solvant, la plupart des spectres RMN ^1H sont enregistrés dans un solvant contenant du deutérium. Dans le cas du chloroforme deutéré (CDCl_3 : le solvant le plus utilisé), un singulet est observé à 7,26 ppm. On utilise également l'acétone-d6 ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$), le méthanol-d4 (CD_3OD) ou l'eau lourde (D_2O). Pour le méthanol, un quintuplet 1:2:3:2:1 est observé à 3,31 ppm.

Pour les spectres de RMN, nous utilisons en général comme solvants le CCl_4 et le CS_2 qui ne donnent aucun signal. Nous utilisons également d'autres solvants qui présentent un seul pic comme le CH_3Cl , le benzène, le cyclohexane, le DMSO, le dioxane ou certains solvants deutérés tels que le CD_3Cl , l'acétone-d, l'acétonitrile-d, le DMSO-d

ou l'eau lourd qui ne présentent aucune adsorption dans la région des fréquences radio correspondant à la résonances magnétique nucléaire.

7-Conclusion

L'étude du spectre RMN permet lors de l'étude de la structure d'une molécule d'apporter un certain nombre de renseignements relatifs à la formule développée et parfois à sa stéréochimie.

Cette technique est utilisée depuis quelques dizaines d'années dans le domaine médical. Elle porte alors le nom de I.R.M. Imagerie par Résonance Magnétique.

Chapitre IV: la Spectroscopie d'absorption atomique

1-Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'émission de flamme (EF), encore appelée photométrie de flamme, permettent de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments pré-définis (métaux ou non-métaux) choisis dans une liste en contenant environ 70. Les appareils correspondants permettent, pour la plupart d'entre eux, d'exécuter des dosages en suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, bien que le principe des mesures soit différent. La sensibilité permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au $\mu\text{g/L}$.

2-Principe

Le principe de ces deux méthodes d'analyse élémentaire impose que les mesures soient faites à partir d'un échantillon transformé à l'état d'atomes libres. A cette fin, la prise d'essai est portée obligatoirement à une température de 2000 à 4000 °C pour que les éléments présents passent sous forme de gaz à l'état atomique. Ceci arrive après leur dissociation des combinaisons chimiques dans lesquelles ils se trouvent initialement dans l'échantillon.

a) La spectrométrie d'absorption atomique

Le faisceau lumineux issu de la source traverse la flamme dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur.

En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber

tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

b) L'émission de flamme

La photométrie d'émission atomique mesure l'émission d'un rayonnement électromagnétique UV ou visible due à la désexcitation d'atomes qui ont été excités par l'énergie apportée par le transfert à une température très élevée (introduction de l'échantillon dans une flamme ou un plasma). La mesure quantitative de l'émission permet des dosages.

Les flammes utilisées dans les appareils de mesure à flamme atteignent 2000 à 3000 °C et permettent l'émission par les atomes des séries des alcalins (Na, K, Li), de quelques alcalinoterreux (Ba) et de quelques autres métaux. Les appareils à plasma qui atteignent plus de 7000°C permettent d'élargir la gamme des atomes mesurables.

3-Dosage par absorption ou par émission de flamme

Le dosage des éléments par ces méthodes implique que l'on puisse relier leur concentration à l'intensité de l'absorption ou de l'émission lumineuse correspondante. Les méthodes font appel aux protocoles classiques avec établissement d'une courbe d'étalonnage à partir de solutions synthétiques de concentration croissante en analyte.

Dosages par absorption atomique

L'absorbance de l'élément dans la flamme dépend du nombre d'atomes N_0 restés à l'état fondamental sur le trajet optique. On procède par des mesures comparatives avec des solutions d'étalonnage. $A = k \cdot c$

A , absorbance ; c , concentration de l'élément ; k , coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

La comparaison s'arrête là avec la relation de Beer et Lambert (on ne calcule pas le coefficient d'absorption ϵ). L'appareil affiche l'absorbance en faisant le rapport des intensités transmises en l'absence, puis en présence de l'échantillon. La linéarité n'est effective que Pour les concentrations faibles (typiquement en dessous de 3 ppm).

Dosages par émission de flamme

Pour une population de n atomes excités, l'émission lumineuse I_e dépend du nombre Dn d'entre eux qui retournent à l'état fondamental pendant l'intervalle de temps dt : $(dn/dt = k'n)$. Comme n est proportionnel à la concentration de l'élément dans la partie chaude de l'appareil, l'intensité lumineuse émise I_e , qui varie comme dn/dt , est elle-même proportionnelle à la concentration : $I_e = K \cdot c$

Cette formule n'est valable ici encore que pour les faibles concentrations et en l'absence d'autoabsorption ou d'ionisation. Comme précédemment la mise au point d'un dosage par Émission de flamme exige un étalonnage de l'appareil avec une gamme de standards.

4-Appareillage

Le schéma optique d'un appareil d'absorption atomique est illustré dans la (fig. 16), comporte quatre parties principales. Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la flamme (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4).

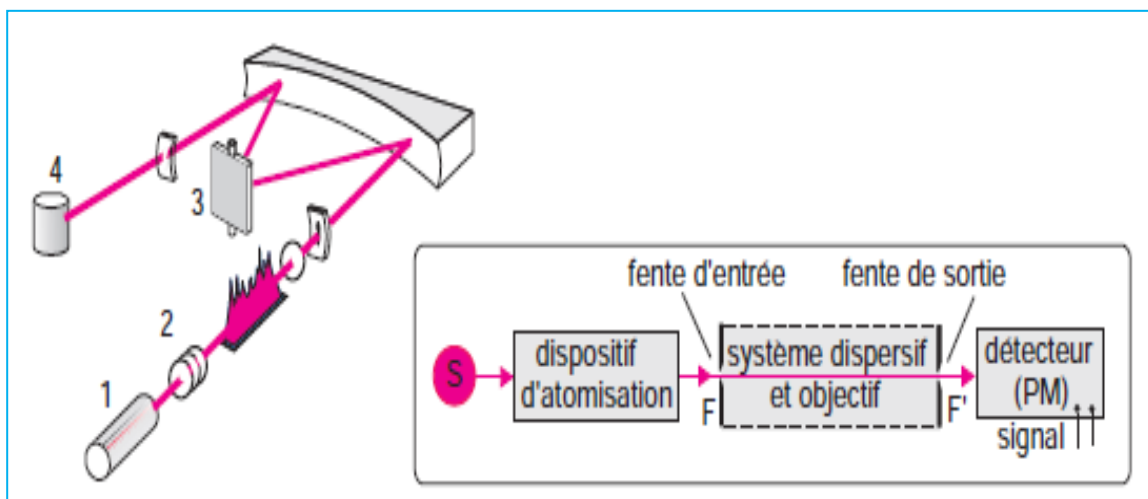


Figure 16 : Les diverses parties d'un appareil commercial d'absorption atomique monofaisceau.

On utilise en spectrométrie deux types de sources: la lampe à cathode creuse (la plus répandue) et la lampe EDL.

La lampe à cathode creuse : est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. Cette anode est en zirconium ou en tungstène. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser.

La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) est utilisée pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc.

La lampe EDL donne parfois de meilleures performances et possède une durée de vie supérieure à celle de la lampe à cathode creuse. Mais, la source la plus utilisée en spectroscopie d'absorption atomique est la lampe à cathode creuse.

Le nébuliseur : l'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

La flamme (atomisation) : l'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant (souvent de l'eau) de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène (mélange comburant/combustible) est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2600°C.

La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

Photomètres de flamme

Les mesures par photométrie de flamme sont effectuées, soit à partir des spectromètres d'absorption atomique à brûleur utilisés source éteinte, soit à partir de photomètres de flamme, appareils plus simples, dont le prix d'achat est environ dix fois inférieur à celui des appareils d'absorption atomique. Ces photomètres sont capables de faire des mesures sur cinq ou six éléments seulement.

Ils demeurent toujours très utilisés pour les applications de contrôle concernant le dosage des métaux alcalins ou alcalino-terreux (ex. calcium dans les bières ou le lait, potassium dans les ciments et les minerais ...). La limite de linéarité de la réponse est vite atteinte, ce qui impose de travailler avec des solutions faiblement concentrées (10 à 100 ppm).

5-Conclusion

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie permet en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/L). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse monoélément).

Le spectromètre doit être préalablement étalonné: l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (Abs) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace donc une droite d'étalonnage Abs en fonction de la concentration connue de solutions étalonnées. On reporte ensuite sur cette droite l'Abs obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration.

Chapitre V : Diffraction des Rayon X

1-Introduction

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

2-Principes de la DRX

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins.

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).

- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

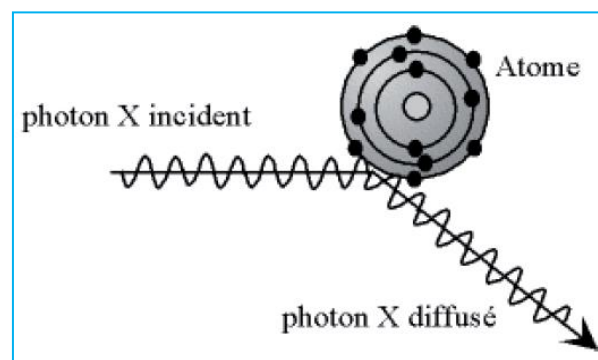


Figure 17 : Diffusion élastique (les photons X rebondissent en gardant la même énergie)

L'interaction rayons X – matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome. L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

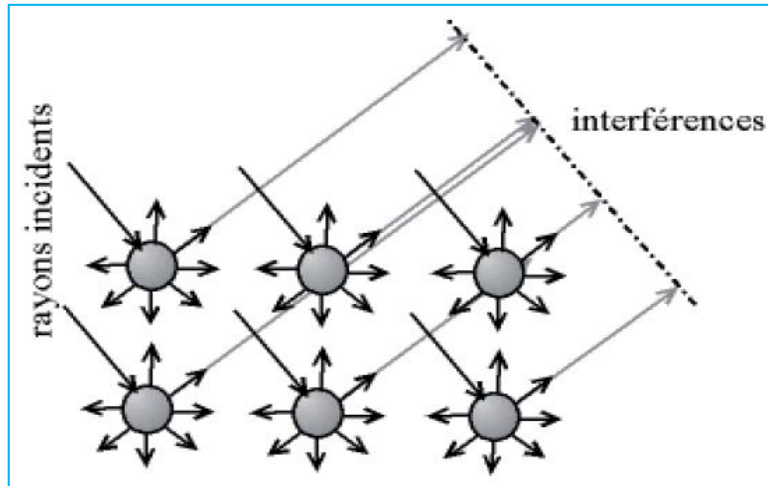


Figure 18 : Interférences des ondes diffruées - phénomène de diffraction

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

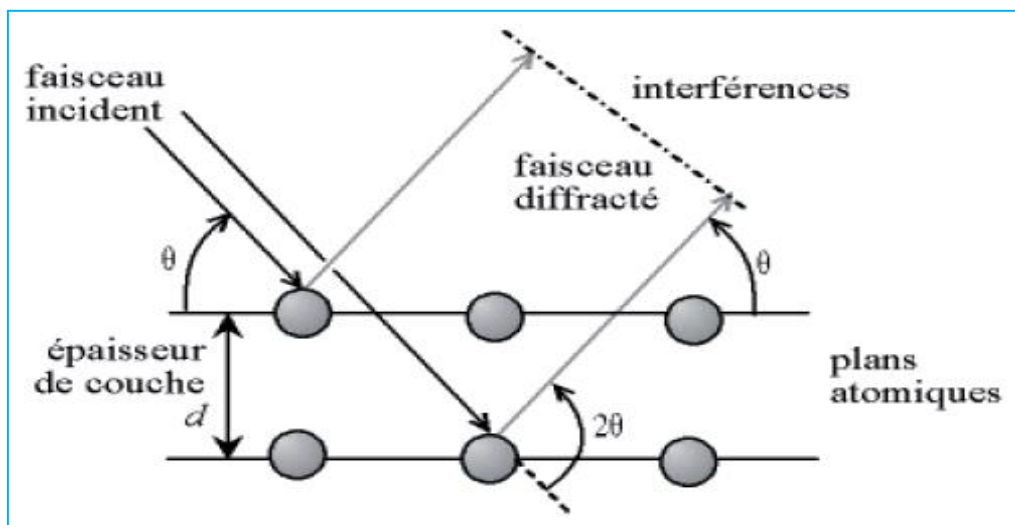


Figure 3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels n est entier dans l'équation de Bragg. L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

3-Le Spectre :

L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome.

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que leurs intensités relatives sert à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes.

La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison.

4-Diffraction des RX sur poudres

La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer. Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à 2θ et l'axe est le faisceau incident.

Il existe un cône pour chaque valeur de distance interréticulaire (d_{hkl}) et il est alors possible d'établir la liste des différents d_{hkl} présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement.

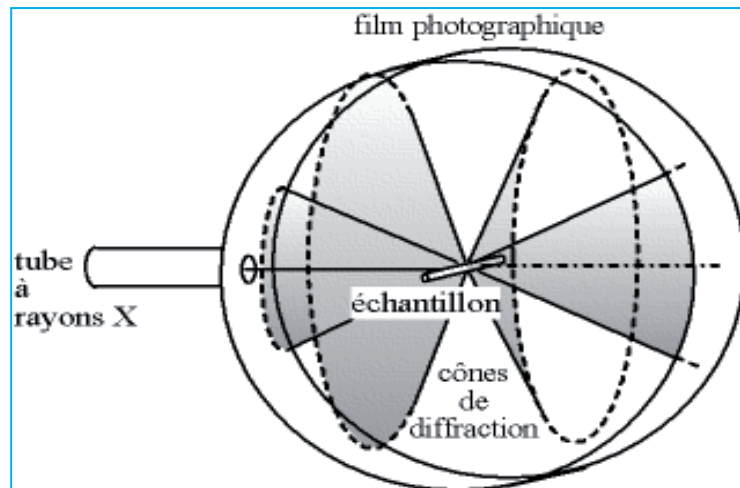


Figure 19 : Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

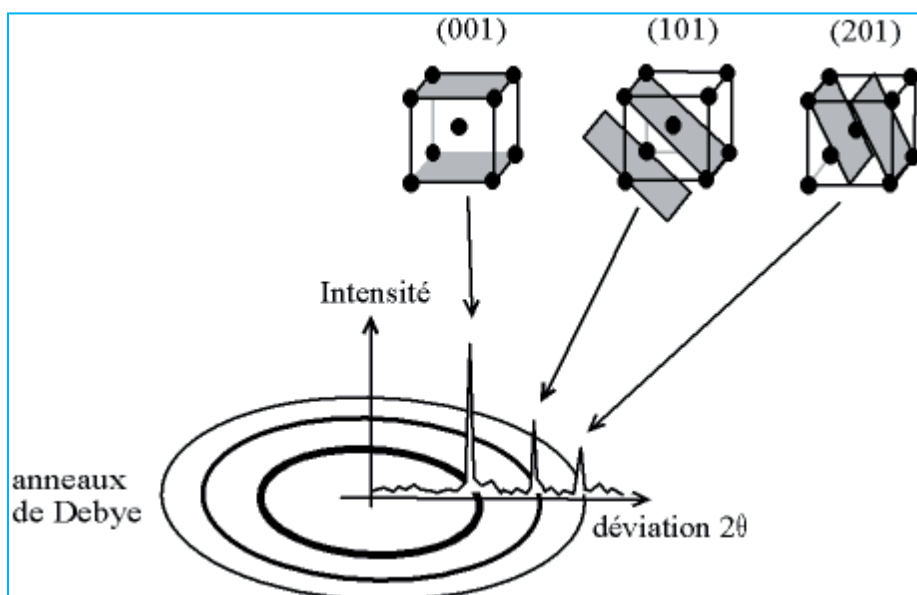


Figure 20 : Indexation des pics (association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl))

L'analyse de poudres polycristallines par diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon et leurs quantifications respectives. D'autres informations peuvent aussi être déterminées par

cette méthode, telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure.

5-Applications de la DRX:

Analyse quantitative

La surface des pics de diffraction dans le diagramme $(2\theta, I)$ va nous donner une information sur la quantité de la phase présente. Pour ce faire, quelques principes doivent être respectés. La méthode théorique est ensuite explicitée.

Lorsque l'on a un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface de ses pics est grande - lorsque l'on parle de surface, on parle de surface nette, c.-à-d. la surface se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu.

On parle aussi d'«intensité intégrale» pour désigner cette surface nette. On peut donc, moyennant un étalonnage de l'appareil, faire une analyse quantitative, c.-à-d. calculer la composition de l'échantillon en % massiques (1 % massique correspond à 10 mg de phase pour 1 g d'échantillon).

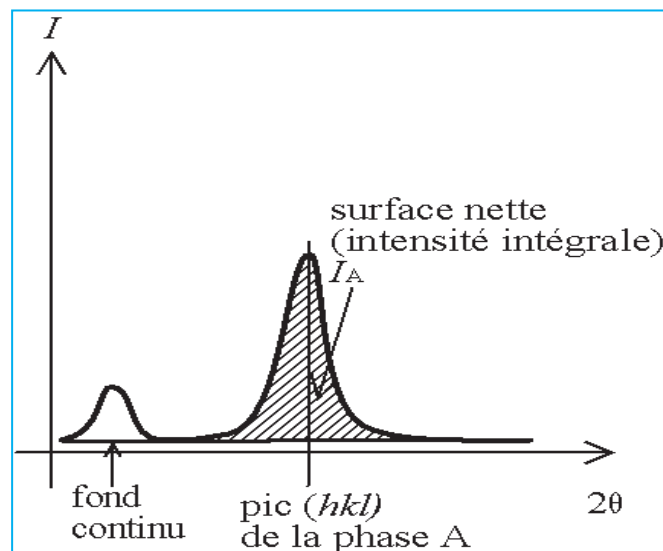


Figure 20 : Surface nette (intensité intégrale) d'un pic

Si tous les échantillons absorbaient les rayons X de la même manière, on aurait une loi purement linéaire :

$$C_A = m_A \cdot I_A$$

Où C_A est la concentration massique de la phase A dans l'échantillon, m_A est le coefficient d'étalonnage (c'est l'inverse de la surface du pic d'un échantillon fait entièrement de A) et I_A est la surface du pic de la phase A considéré (chaque pic généré par A a un coefficient m différent). Cependant, on sait que les phases n'ont pas toutes la même absorption, certains produits sont plus transparents que d'autres (c'est le principe de la radiographie médicale). Donc, si 10 % massique de la phase A sont présents dans deux échantillons, le pic mesuré sera plus grand pour l'échantillon le plus transparent. Pour corriger cet effet d'absorption, on utilise deux techniques :

- l'étalon interne : on a une phase de référence R parfaitement cristallisée, que l'on introduit en proportion connue C_R , et qui donne un pic ayant une surface I_R , alors on a

$$C_A/C_R = m_{A/R} \cdot I_A/I_R$$

C'est la méthode la plus précise, mais elle impose d'avoir un échantillon pulvérulent, et une poudre de référence dont les pics ne se superposent à aucun pic d'une phase présente dans l'échantillon ;

- on mesure au moins un pic pour chaque phase présente et l'on utilise le fait que la somme des concentrations est égale à 100 % pour déterminer l'absorption ; cette méthode peut servir pour les échantillons massifs, mais elle ne marche que si chaque phase a au moins un pic isolé (donc il ne doit pas y avoir de phase amorphe).

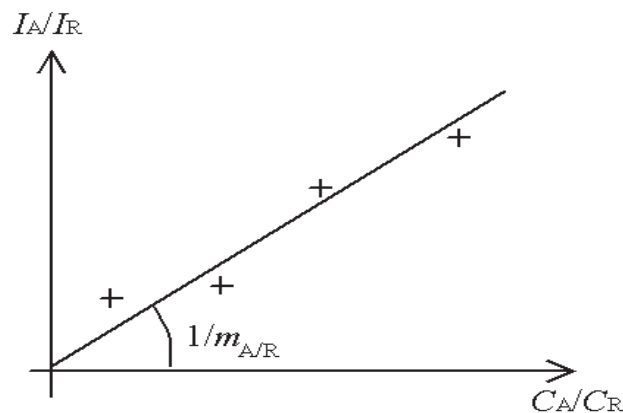


Figure 21 : Étalonnage de la phase A avec étalon interne (phase R)

Les échantillons servant à déterminer le coefficient m sont parfois appelés «étalons externes». Cette méthode est sensible aux superpositions de pics, ainsi qu'aux variations de hauteur relative (orientation préférentielle). Pour ce dernier point, on peut mesurer plusieurs pics d'une phase (si ils sont disponibles...) et faire la moyenne.

Certaines personnes travaillent avec les hauteurs de pics, mais ceci revient à faire une hypothèse : les largeurs des pics sont les mêmes d'un échantillon à l'autre, ce qui n'est vrai que sous certaines conditions (absence de microcontraintes, taille de cristallites identique d'un échantillon à l'autre). Il faut aussi se méfier des décalages des pics. Par contre, lorsqu'elle est possible, cette méthode permet des mesures très rapides (on ne mesure que deux ou trois points par pic au lieu de faire un balayage intégral).

Méthode semi-quantitative

Supposons que l'on utilise le corindon (alumine α -Al₂O₃) comme étalon interne, avec systématiquement $C_{\text{cor}} = 50 \%$. Supposons un mélange de n produits en proportions C_1, C_2, \dots, C_n et pour lesquels on mesure des surfaces de pic I_1, I_2, \dots, I_n . Si l'on fait les rapports des équations d'étalonnage deux à deux, on voit que la concentration et l'intensité du corindon s'éliminent :

$$C_i/C_j = (m_{i/\text{cor}}/m_{j/\text{cor}}) \cdot (I_i/I_j)$$

On peut donc au bout du compte s'affranchir de la présence de corindon dans l'échantillon inconnu, le corindon n'est utilisé que pour déterminer les coefficients $m_{i/\text{cor}}$. Les coefficients sont déterminés à partir d'un échantillon de phase i pure, donc un mélange 50 % i + 50 % corindon, on a alors :

$$C_i/C_{\text{cor}} = 1 = m_{i/\text{cor}} \cdot (I_i/I_{\text{cor}})$$

Ce coefficient est donc en théorie indépendant du diffractomètre et des conditions de mesure, mais il dépend du pic de la phase. La littérature, plutôt que m , donne en fait le coefficient I_i/I_{cor} déterminé sur le pic le plus haut de la phase, on parle de coefficient « I/I_{cor} » («i-sur-i-cor»). On pourrait très bien utiliser une autre phase que le corindon, la méthode porte donc le nom générique de «RIR» pour «Rapport d'Intensité de Référence» («*Reference Intensity Ratio*»).

La correction d'absorption se base sur le fait que l'on travaille en faisant le rapport des intensités des phases mesurées, on ne peut donc extraire que $n-1$ équation

indépendantes pour n inconnues. Il faut donc avoir une hypothèse supplémentaire, soit on connaît la concentration en une des phases, soit la somme des concentrations est égale à 100 %.

Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld consiste, à partir de la structure cristallographique des phases (on connaît les «coefficients de réflexion» des atomes pour les rayons X ainsi que l'emplacement de chaque atome dans la maille), à simuler le diffractogramme que l'on aurait pour des concentrations données. On ajuste alors les concentrations pour se rapprocher du diffractogramme mesuré. La méthode Rietveld permet de simuler les superpositions de pics, et dans une moindre mesure les variations de hauteur relative (orientation préférentielle).

Avec cette méthode, on peut simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification.

Cette méthode est dite « sans étalon » car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue.

Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basée sur la surface ou la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire (typiquement de 20 à 90°) et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long (plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures selon le rapport signal sur bruit).

Mesure de contraintes

Si le cristal est comprimé ou étiré, les distances interréticulaires varient. Ceci entraîne une variation de la position des pics.

En mesurant les déplacements des pics, on peut en déduire la déformation de la maille, et donc, à partir des coefficients élastiques, la contrainte résiduelle dans le matériau.

En faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au vecteur de diffraction (bissectrice entre faisceau incident et faisceau détecté), on peut mesurer la variation de cette contrainte selon l'orientation de l'échantillon, et donc déterminer le tenseur des contraintes.

Mesure de la texture

Une des hypothèses de la diffraction de poudre avec géométrie de Bragg-Brentano est que toutes les orientations cristallines doivent être respectées. En effet, comme le vecteur de diffraction est toujours perpendiculaire à la surface de l'échantillon, un plan (hkl) ne peut donner un pic que s'il existe des cristallites dont le plan (hkl) est parallèle à la surface.

Si l'échantillon n'est pas isotrope, alors certains plans donneront des pics moins élevés, d'autres plus élevés qu'une poudre isotrope. Par ailleurs, si l'on incline l'échantillon, le nombre de cristallites dont le plan (hkl) diffracte va varier ; ainsi, en mesurant la hauteur de deux pics pour plusieurs orientations de l'échantillon, on peut déterminer l'orientation globale des cristallites, c'est-à-dire la texture.

Le montage Bragg-Brentano :

- Type θ - θ , où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ , l'échantillon restant fixe.
- Type θ - 2θ , où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplaçant respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ .

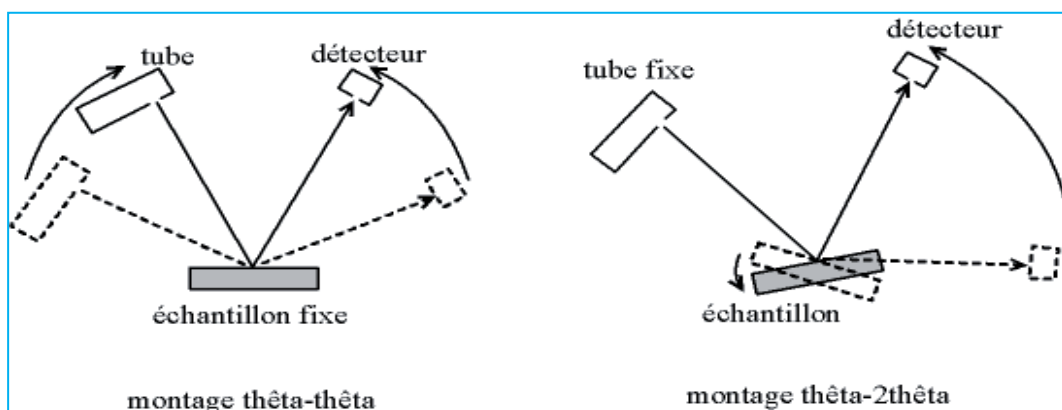


Figure 22 : Modèles de fonctionnement des diffractomètres

La configuration standard d'un montage Bragg Brentano est la suivante :

- Un tube à rayons X (Cu, Co, Mo Mn suivant l'utilisation)
- Des fentes de Soller, des fentes de divergence et d'antidiffusion permettant de délimiter la divergence axiale ou verticale du faisceau de rayons X. Les fentes de divergence permettent de garder une surface irradiée constante à la surface de l'échantillon, alors que les fentes d'antidiffusion permettent de recevoir des intensités diffractées et de minimiser les radiations de diffusion.
- Un filtre ou un monochromateur qui permet d'éliminer le fond de fluorescence, le Bremsstrahlung, les raies Kb et de ne laisser passer que les raies Ka.
- Un détecteur

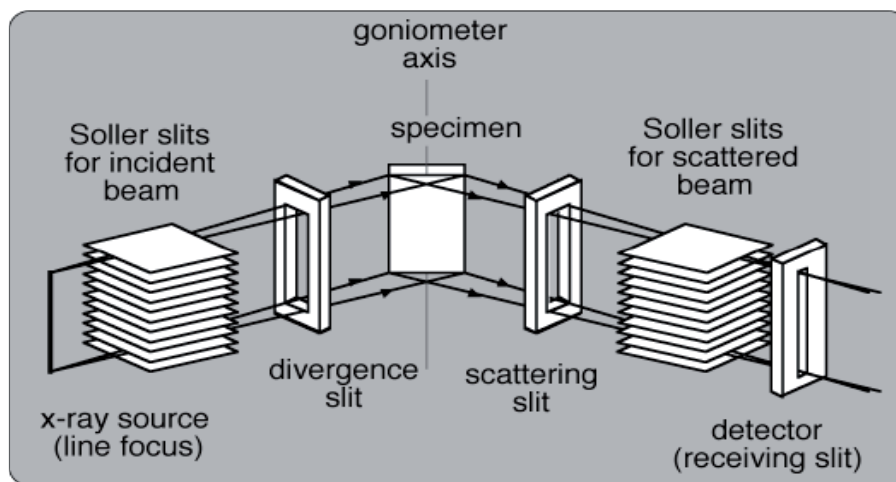


Figure 23 : Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano

6-Appareillage

L'appareillage comprend un générateur de haute tension (60kV maximum), courant (60 mA maximum), un tube à RX (anticathode cuivre, molybdène, cobalt...), un refroidissement à eau, un détecteur CCD (auparavant des compteurs Geiger ou proportionnels étaient utilisés), et un ensemble électronique chargé de piloter le goniomètre et d'enregistrer les diffractogrammes ou spectres $I = f(\theta)$.

Le tube à rayons X et le bras du détecteur CCD sur la tête goniométrique pivotent d'un angle θ au cours des acquisitions

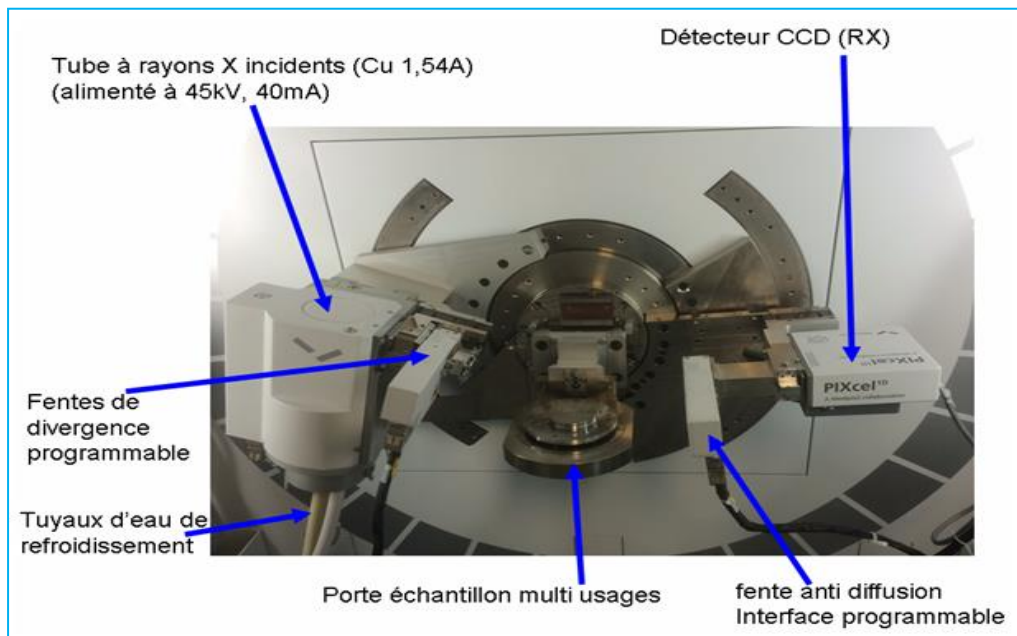


Figure 24 : vue en détail du porte échantillon et tête goniométrique avec le tube RX, fentes programmables et détecteur

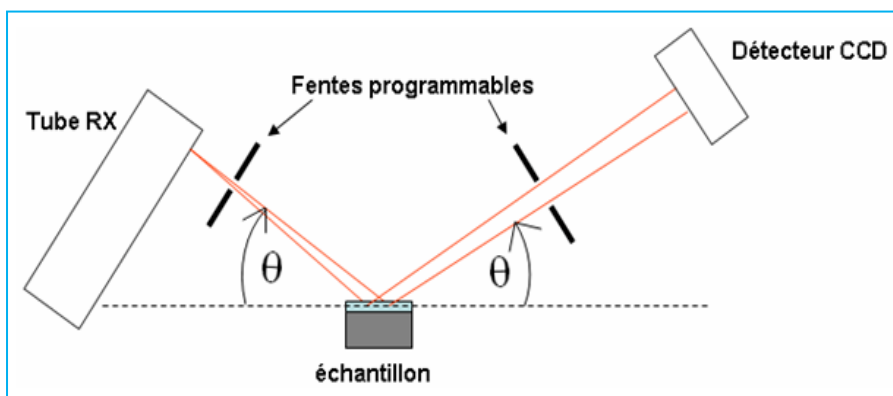


Figure 2 : Schéma du trajet optique des rayons X en mode goniométrique

7-Conclusion

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, la technique Riedvelt se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures (plus de dix atomes). Toutefois, tout cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

MICROSCOPIE

Chapitre VI : Microscopie électronique à balayage

1-Introduction:

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Depuis son apparition, le MEB s'est révélé être un puissant outil de caractérisation des matériaux, en particulier pour la topographie des surfaces. Le terme "électronique" témoigne de l'utilisation d'électrons et celui de "balayage" rappelle que c'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran de visualisation. Cette technique, fondée principalement sur la détection des signaux émergents sous l'impact d'un faisceau d'électrons, permet d'obtenir des images avec, d'une part, un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm, et d'autre part, une grande profondeur de champ.

Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres. Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'oeil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

2-Principe:

Un microscope électronique à balayage se compose de:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon.

- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire.
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon.
- Un écran vidéo pour l'observation des images.
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

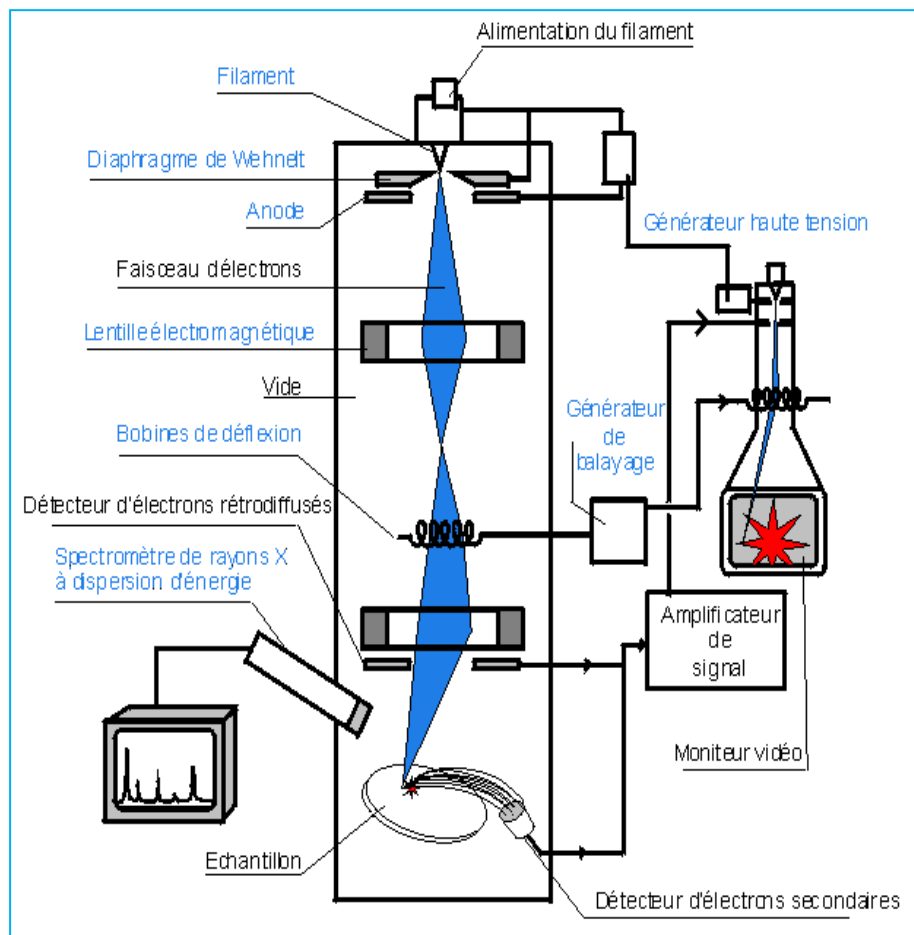


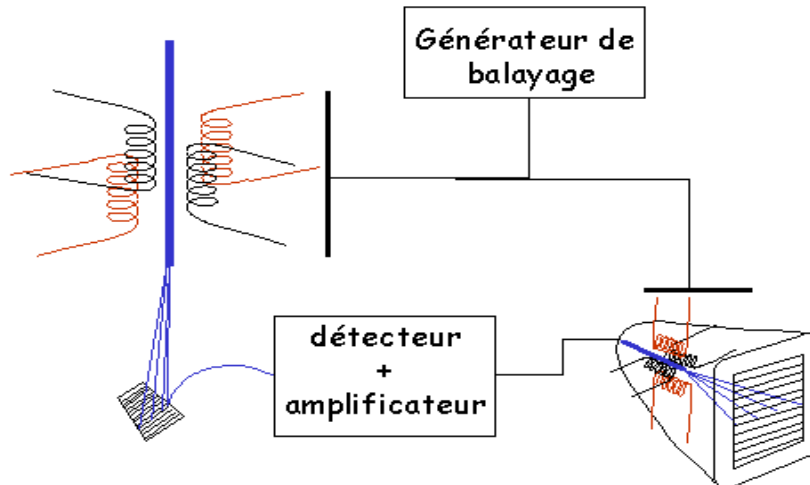
Figure 25: Schéma d'un MEB

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm.

Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes: des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des rayons X...

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.



Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point. Le grandissement obtenu est le rapport de la surface de l'image vidéo sur la surface balayée sur l'échantillon.

3-Interaction électron-matière (Poire d'interaction)

En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'oeil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

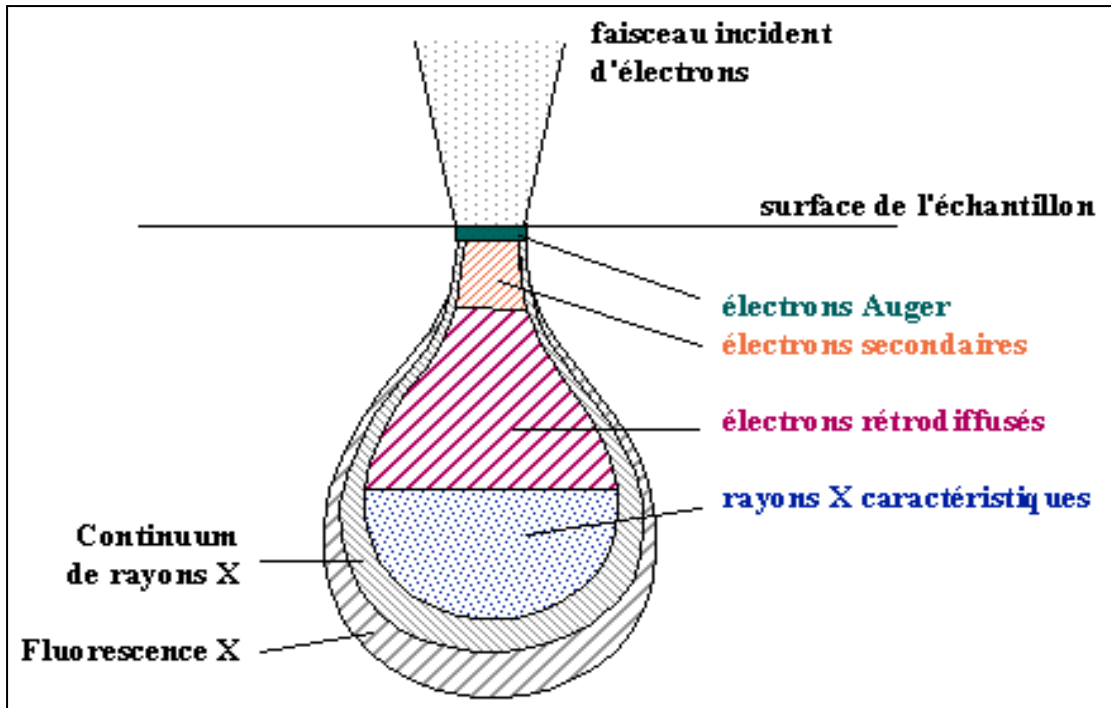
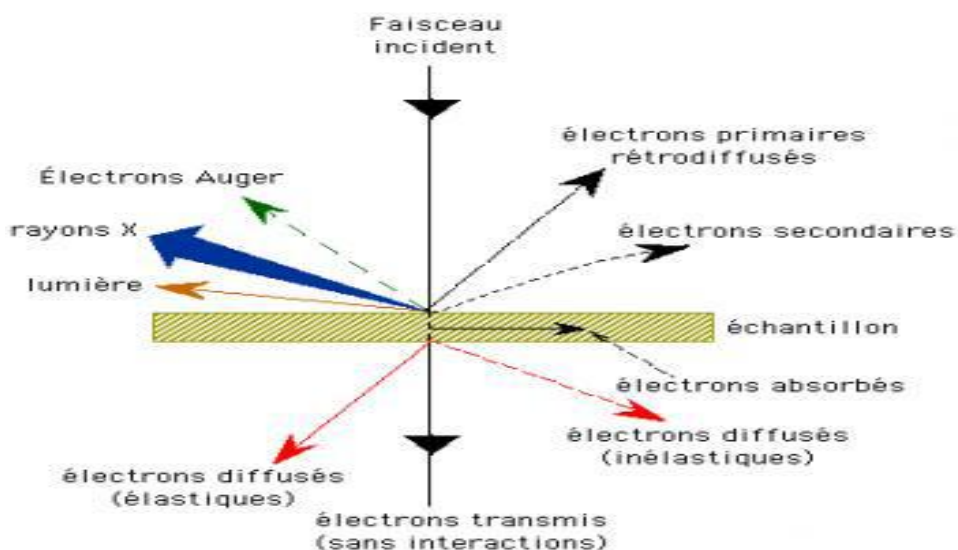


Figure 26: Interaction électron-matière (Poire d'interaction)

Les interactions rayonnement-matière décrivent les effets d'un rayonnement sur un atome. Le terme « rayonnement » est à prendre dans son sens quantique :

- rayonnement électromagnétique (lumière, rayon X, rayon gamma) ;
- particule (électron, neutron, rayonnement alpha).

Ces rayonnements sont utilisés pour analyser la matière. En effet, les atomes sont trop petits pour être visibles ou palpables, on ne peut donc les connaître que de manière indirecte ; on observe la manière dont ils perturbent un rayonnement incident.



Ceci a donné naissance à deux types de méthodes d'analyse :

- les méthodes de diffraction : lorsque les atomes sont organisés de manière ordonnée (cristal), le rayonnement va être diffusé dans certaines directions de l'espace uniquement ; l'étude de cette répartition spatiale de l'intensité diffusée permet de caractériser l'organisation de la matière.
- les méthodes spectrométriques : les atomes vont absorber une partie des radiations incidentes et en réémettre d'autres, le spectre d'absorption et de réémission est caractéristique des énergies de liaison de la matière, et donc de sa nature chimique.

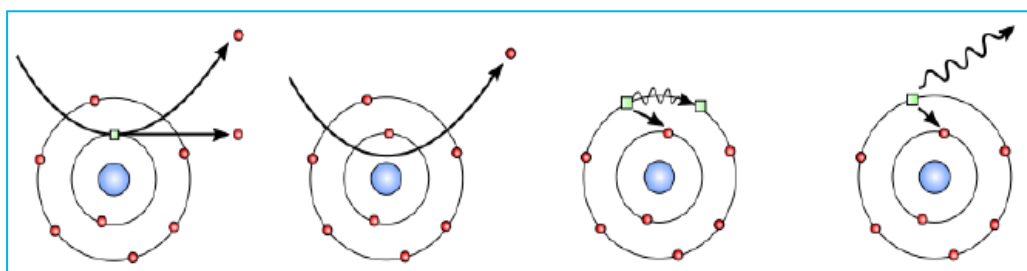
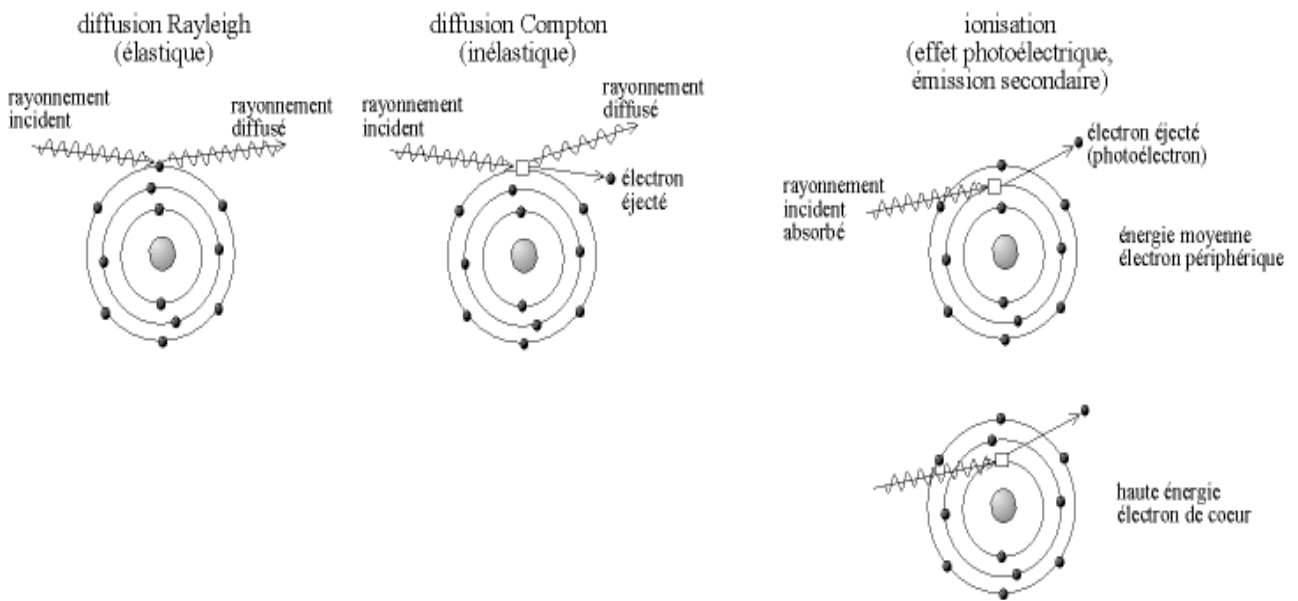


Figure 27: Interaction entre la matière et les électrons

Diffusion, ionisation

Le rayonnement incident peut interagir de plusieurs manières avec l'atome :

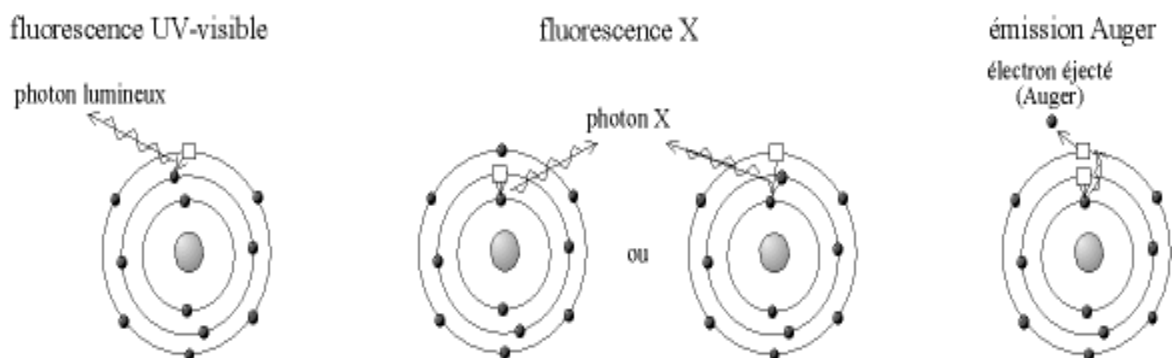
- ✓ Il peut être diffusé, c'est-à-dire qu'il « rebondit » sur l'atome :
 - diffusion élastique : le rayonnement rebondit sans perdre d'énergie ; si le rayonnement incident est électromagnétique (lumière, rayon X) on parle de diffusion Rayleigh, si c'est un électron, on parle de rétrodiffusion ;
 - diffusion inélastique : le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, il perd donc de l'énergie, c'est la diffusion Compton.
- ✓ Il peut être absorbé, en provoquant une transition électronique :
 - si l'énergie incidente est faible, il provoque simplement le changement d'orbite d'un électron ;
 - si l'énergie est suffisante, il provoque une ionisation ; si le rayonnement incident est électromagnétique, on parle d'effet photoélectrique et l'électron éjecté est un photoélectron ; si le rayonnement incident est un faisceau d'électrons, les électrons éjectés sont des électrons secondaires.



Relaxation

Dans le cas où le rayonnement est absorbé, l'atome est dit « excité » car son état d'énergie n'est pas l'état minimal. Il s'ensuit donc une « relaxation » (ou « désexcitation ») : un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Si l'énergie de transition est modérée (c'est-à-dire si le rayonnement incident avait une énergie modérée), la relaxation provoque l'émission d'un photon de faible énergie (visible ou ultra-violet), c'est le phénomène de cathodoluminescence dans le cas où le matériau est semi-conducteur ou isolant. Si l'énergie de transition est élevée, on peut avoir deux cas.

- Il y a émission d'un photon fluorescent, qui du fait de son énergie, est un photon X ; on parle de fluorescence X ;
- Ce photon X peut être recapturé par l'atome lui-même et provoquer l'éjection d'un électron périphérique, c'est l'émission Auger.



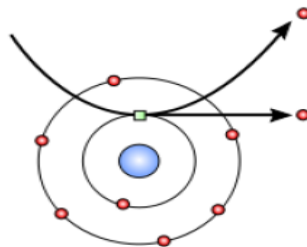
Électrons secondaires

Un électron secondaire est un électron arraché à la surface d'un solide au cours d'un processus d'ionisation lui-même produit par une interaction avec un autre rayonnement appelé alors « rayonnement primaire ».

Ce rayonnement primaire peut être constitué d'ions, d'électrons, ou de photons dont l'énergie doit être plus grande que l'ionisation.

Le processus par lequel un électron secondaire est généré s'appelle l' électrons secondaire. En microscopie électronique à balayage, la détection d'électrons secondaires est le moyen le plus employé pour former des images permettant de visualiser le relief de l'échantillon.

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.



De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å (ångström) pour un faisceau de 30 Å de diamètre.

Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir

des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase (cf électrons rétrodiffusés).

Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons en anglais) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon.

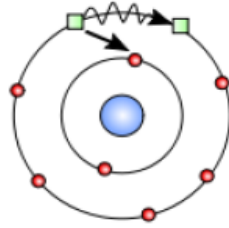
Les électrons primaires sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

Électrons Auger

Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. Lorsqu'un atome est bombardé par des rayonnements ionisants, un électron peut être retiré d'une couche interne atomique, laissant une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, causant un dégagement d'énergie. Cette énergie peut :

- causer l'émission d'un photon : fluorescence X ;

- être transmise à un électron atomique qui sera éjecté de l'atome : émission d'électron Auger.



Ce processus de désexcitation ne fait pas intervenir de photon (on parle de processus non radiatif) et ne doit pas être confondu avec l'auto-absorption d'un rayon X par l'atome qui l'émettrait, un phénomène extrêmement peu probable. L'émission Auger est en compétition avec l'émission X, de la même façon que l'émission gamma est en compétition avec la capture électronique au niveau nucléaire.

Ce phénomène est utilisé pour faire des analyses élémentaires de surface: c'est la « spectrométrie Auger ».

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie. Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie.

Rayon X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

4-Appareillage

Canon à électrons

Le canon à électrons est un des composants essentiels d'un microscope électronique à balayage. C'est en effet la source du faisceau d'électrons qui viendra balayer la surface de l'échantillon. La qualité des images et la précision analytique que l'on peut obtenir avec un MEB requièrent que la tache électronique sur l'échantillon soit à la fois fine, intense et stable. Une forte intensité dans une tache la plus petite possible nécessite une source « brillante ». L'intensité ne sera stable que si l'émission de la source l'est également.

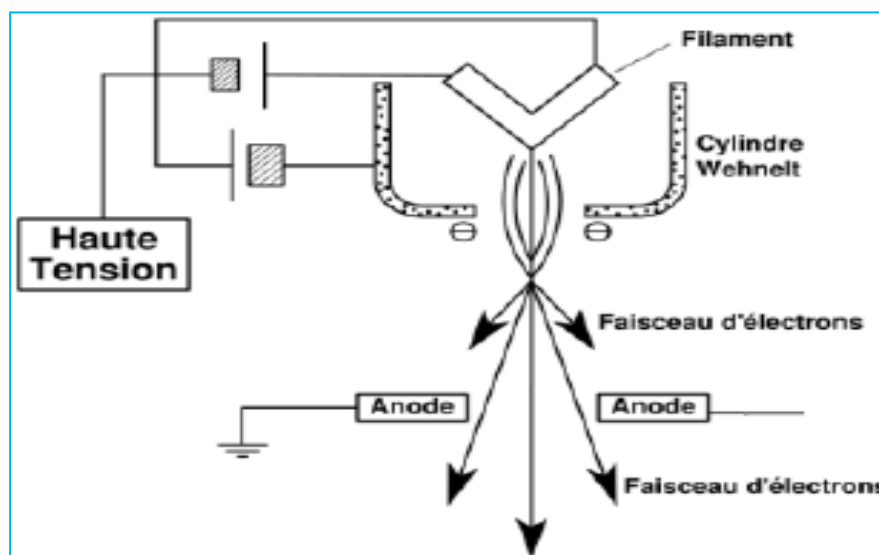


Figure 28 : schéma du Canon à électrons

Le principe du canon à électrons est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur (qui en est une réserve quasiment inépuisable) vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est traité par la colonne

électronique qui en fait une sonde fine balayée sur l'échantillon. Il existe deux familles de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons :

- l'émission thermoïonique, avec les filaments de tungstène et pointes LaB6 ;
- l'émission par effet de champ.

Il existe également un principe intermédiaire : la source Schottky à émission de champ, de plus en plus employée.

Suivant ces distinctions et le mode de fonctionnement, les canons à électrons ont des propriétés et des caractéristiques différentes. Il existe des grandeurs physiques pour les caractériser. La principale est la brillance mais la durée de vie est également très importante, ainsi que la stabilité. Le courant maximum disponible peut également être pris en considération, ainsi que la dispersion énergétique.

Émission thermoïonique : Filament de tungstène et pointes LaB6

Des matériaux tels que le tungstène et l'hexaborure de lanthane (LaB6) sont utilisés en raison de leur faible travail de sortie, c'est-à-dire de l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la cathode. En pratique, cette énergie est apportée sous forme d'énergie thermique en chauffant la cathode à une température suffisamment élevée pour qu'une certaine quantité d'électrons acquière l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel qui les maintient dans le solide. Les électrons qui ont franchi cette barrière de potentiel se retrouvent dans le vide où ils sont ensuite accélérés par un champ électrique.

Canons à émission de champ

Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 000 à 7 000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^7 V.cm⁻¹, à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Il existe deux types de canons à émission de champ (FEG en anglais pour Field Emission Gun) :

- * l'émission de champ à froid (CFE en anglais). La pointe reste à température ambiante

* l'émission de champ assistée thermiquement (TFE en anglais). La pointe est alors portée à une température typique de 1 800 K

Le gros avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique qui peut être cent fois plus importante que celle des cathodes LaB6. Le deuxième type de canon (assisté thermiquement) est de plus en plus utilisé, car il permet pour un sacrifice en brillance très modeste de mieux maîtriser la stabilité de l'émission. Le courant disponible est également plus élevé. Avec un canon à émission de champ froid, le courant disponible sur l'échantillon n'est en effet jamais supérieur à 1 nA, alors qu'avec l'assistance thermique, il peut approcher les 100 nA. Une autre grosse différence entre les canons à émission de champ et les canons thermoïoniques est que la source virtuelle est beaucoup plus petite. Cela provient du fait que toutes les trajectoires sont normales à la surface de la pointe, qui est une sphère d'environ 1 μm . Les trajectoires semblent ainsi provenir d'un point. C'est ainsi que l'on obtient des brillances très élevées : $108 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}$ pour les cathodes froides et $107 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}$ pour les cathodes à émission de champ chauffées. Sur l'échantillon, la brillance est toujours dégradée.

Colonne électronique

Colonnes pour canon à émission thermoïoniques

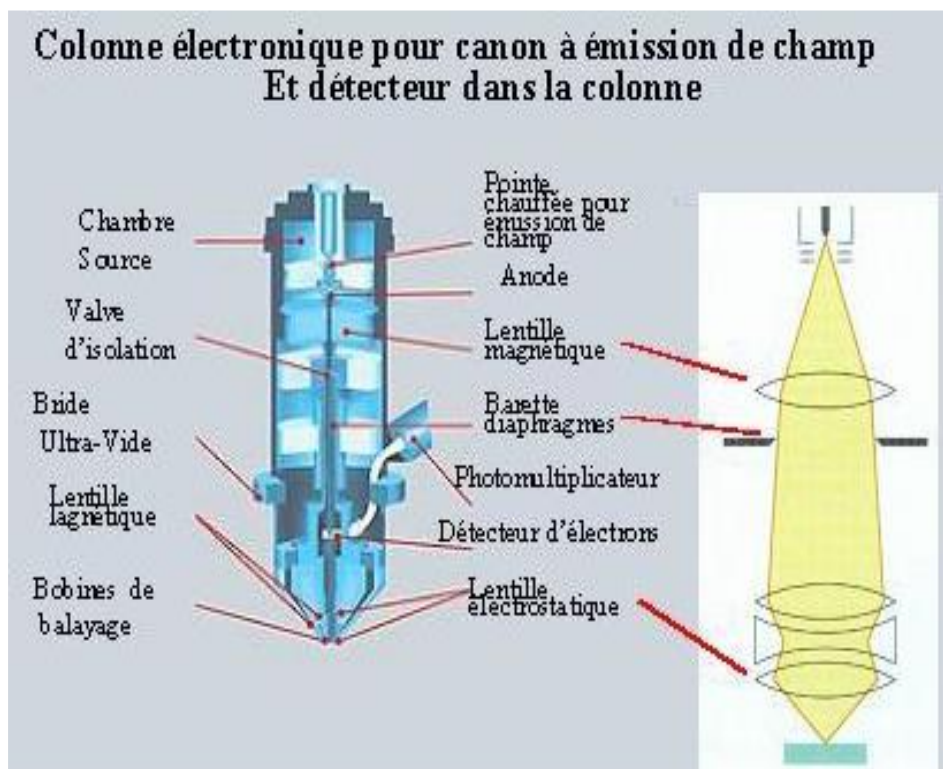
La fonction de la colonne électronique est de produire à la surface de l'échantillon une image de la source virtuelle suffisamment réduite pour que la tache électronique (le spot) obtenue soit assez fine pour analyser l'échantillon avec la résolution requise, dans la gamme des 0,5 à 20 nm. La colonne doit également contenir des moyens pour balayer le faisceau. Comme les sources des canons à émission thermoïonique ont un diamètre typique de 20 μm , la réduction de la colonne électronique doit être d'au moins 20 000, produite par trois étages comportant chacun une lentille magnétique (Voir figure ci-dessus). La colonne électronique doit également comporter un diaphragme de limitation d'ouverture, car les lentilles magnétiques ne doivent être utilisées que dans leur partie centrale pour avoir des aberrations plus petites que la résolution recherchée. Le balayage de la tache électronique sur l'échantillon résulte de champs magnétiques selon les deux directions transverses, X et Y, produits par des

bobines de déflexion qui sont parcourues par des courants électriques. Ces bobines de déflexion sont situées juste avant la dernière lentille.

Colonnes pour canon à émission de champ

Les colonnes électroniques montées avec des canons à émission de champ peuvent avoir une réduction de la source bien inférieure à celle des colonnes conventionnelles. La colonne Gemini représentée sur la figure ci-contre comporte deux lentilles magnétiques, mais cette paire de lentille, montées en doublet, ne constitue en fait qu'un seul étage de réduction. La structure en doublet permet d'éviter de limiter le nombre de cross-over, c'est-à-dire, d'images intermédiaires de la source, comme sur les colonnes conventionnelles, car ces cross-over sont générateurs de dispersion en énergie et donc d'aberration chromatique.

La forte brillance des sources à émission de champ les rend particulièrement propices aux applications à basse énergie d'impact, c'est-à-dire inférieure à 6 keV. Car la brillance étant proportionnelle à l'énergie d'accélération, l'obtention d'un courant électronique primaire confortable ne saurait tolérer le cumul de deux handicaps, celui d'une source médiocre et d'une faible énergie d'accélération.



Détecteur d'électrons secondaires

Le détecteur Everhart-Thornley est un détecteur d'électrons secondaires utilisé principalement dans les microscopes électroniques à balayage (MEB). IL capte les électrons secondaires émis par l'échantillon sous l'impact des électrons incidents et convertit chaque électron secondaire en plusieurs millions de charges électroniques disponibles en sortie du détecteur.

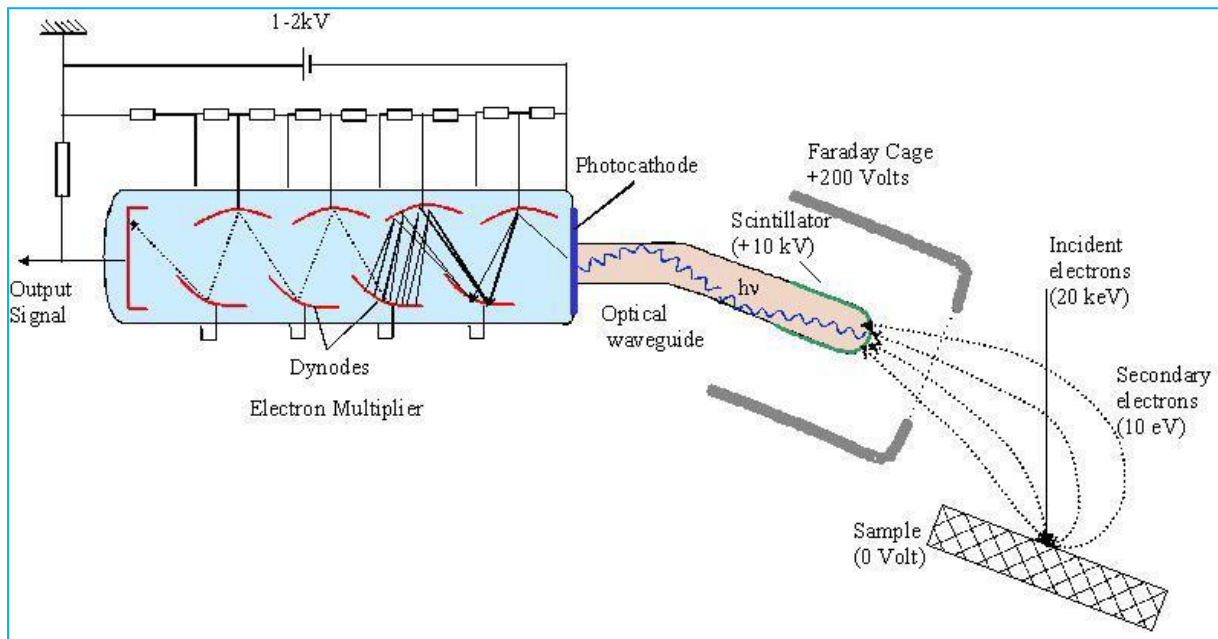


Figure 29 : Détecteur Everhart-Thornley

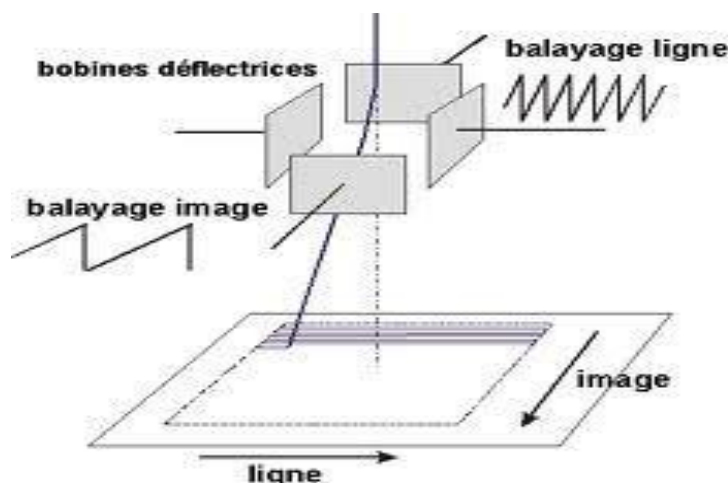
Un détecteur Everhart-Thornley est composé d'un espace d'accélération qui amplifie l'énergie des ions, d'un scintillateur qui convertit les électrons en photons, d'un guide de lumière qui transporte les photons jusqu'à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons et multiplie les électrons. La charge électrique présente en sortie est ensuite détectée par un amplificateur électronique. Le scintillateur est porté à une tension de plusieurs kilovolts par rapport à une sorte de cage de Faraday dont le potentiel est proche de celui de l'échantillon de façon à ce que les électrons incidents ne soient pas trop perturbés. Dans le fonctionnement normal, la cage de Faraday est polarisée à quelque +200 volts par rapport à l'échantillon de façon à créer à la surface de l'échantillon un champ électrique suffisant pour drainer les électrons secondaires. Une grille permet aux électrons secondaires de pénétrer dans l'espace d'accélération qui amplifie l'énergie des électrons d'un facteur 50. Ce mode de fonctionnement n'est

pas possible dans un MEB à faible vide étant donné que le potentiel du scintillateur ioniserait l'atmosphère de la chambre d'observation. A l'entrée du guide de lumière, le scintillateur, qui convertit les électrons en photons met en jeu la scintillation qui est un phénomène de fluorescence. À la sortie du guide de lumière, la conversion des photons en électrons est assurée par une photocathode mettant en jeu l'effet photoélectrique.

5-La formation de l'image en microscopie électronique à balayage

Contrairement au microscope optique, qui fournit une image globale et simultanée de l'échantillon observé, le microscope électronique à balayage forme une image de la surface de l'échantillon par construction progressive. Cette image est généralement réalisée au moyen des électrons émis par la surface suite à un balayage par le faisceau d'électrons produit par le canon.

Le balayage est obtenu grâce à deux paires de bobines de déflexion situées au niveau de l'optique électronique (dans la lentille objectif), qui dévient le faisceau suivant deux axes perpendiculaires (X et Y). Le balayage suivant l'axe X (horizontal sur l'image) est beaucoup plus rapide que suivant l'axe Y (verticale). Le principe de ce balayage est schématisé sur la figure: il débute dans le coin supérieur gauche de la surface suivant l'axe X, représenté horizontalement sur l'écran d'affichage. À la fin de cette ligne, une déviation est appliquée suivant Y et une deuxième ligne est balayée. Le processus se poursuit jusqu'à ce que la surface sélectionnée soit complètement balayée.



Dans un microscope de type analogique, le balayage de surface est continu et synchronisé avec le balayage du faisceau d'un tube cathodique (CRT). Le signal

collecté par le détecteur est utilisé pour contrôler la brillance de l'écran phosphorescent du CRT.

Dans un MEB numérique, la numérisation peut intervenir soit directement au niveau du balayage, soit au niveau du signal. L'image est constituée par une matrice de points discrets (pixels).

Paramètres de l'image

Les principaux paramètres accessibles à l'utilisateur lors de la formation de l'image sont :

- Taille de sonde : elle permet d'affiner les détails sur l'échantillon.
- Profondeur de champs : c'est la distance de travail WD ; elle est généralement choisie à 10 et ceci pour récolter le maximum d'électrons sur le détecteur.
- Dépendance de l'énergie primaire « Tension d'accélération » : elle dépend de la nature de l'échantillon.

6-Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.) doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or. Cependant cette couche métallique, du fait de son épaisseur, va empêcher la détection de détails très petits. On peut donc utiliser un faisceau d'électrons de plus basse énergie qui évitera de charger l'échantillon (et donc de perdre de la visibilité), la couche métallique ne sera alors plus nécessaire.

Échantillons biologiques

Par nature, les échantillons biologiques contiennent de l'eau et sont plus ou moins mous. Ils nécessitent donc une préparation plus attentive qui vise à les déshydrater sans en détruire la paroi des cellules. De plus, comme tous les échantillons destinés à

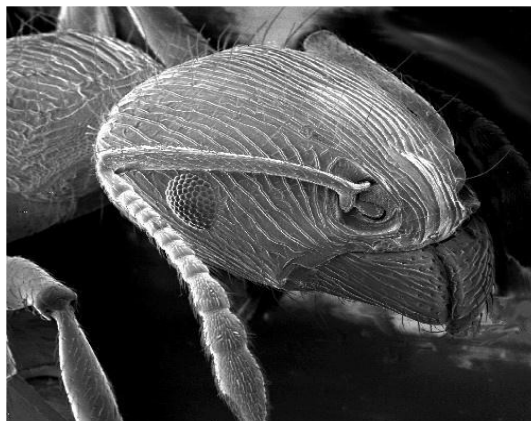
être observés dans un MEB, ceux-ci doivent être conducteurs. Pour cela, ils doivent donc subir une préparation spécifique en plusieurs étapes.

La première étape est une étape de fixation qui vise à tuer les cellules tout en s'efforçant d'en conserver les structures pour que l'on puisse observer l'échantillon dans un état aussi proche que possible de l'état vivant. La seconde étape consiste à extraire de l'échantillon les éléments destinés à l'observation. Il n'est pas rare de ne s'intéresser qu'à un organe ou à un élément précis du spécimen, par exemple, la surface d'un oeil, un élytre, une écaille ou un poil d'un insecte. Il faut donc souvent isoler cette partie avant de la préparer pour l'observation. Il existe plusieurs techniques pour extraire ces parties. La plus simple étant une dissection manuelle ou la dissolution des parties molles et les chairs.

Une condition nécessaire à tous les échantillons mais plus particulièrement les échantillons biologiques est la propreté. La surface de l'échantillon biologique à étudier doit contenir le moins d'impuretés possible, pour permettre une netteté parfaite même avec des agrandissements importants. Pour cela, il existe trois principales techniques : le nettoyage manuel, mécanique ou chimique.

Les échantillons doivent être absolument secs et ne comporter aucune trace d'eau. En effet, la pression dans la chambre d'observation est très faible et les molécules d'eau contenues dans l'échantillon risqueraient de détruire les cellules en s'évaporant ou de polluer la chambre d'observation. Il existe également différentes méthodes pour y parvenir suivant la nature de l'échantillon biologique : séchage à l'air, par contournement du point critique ou par déshydratation chimique.

Une fois nettoyé, séché, rendu conducteur, l'échantillon est prêt à être monté sur le porte-objet est placé dans la chambre d'observation.



Échantillons massif

Des échantillons contenant des hydrocarbures doivent être nettoyés avant observation, pour éviter le noircissement de la zone observée par le cracking de ces hydrocarbures par le faisceau d'électron, et la contamination du microscope. L'échantillon doit avoir une conductibilité électrique, elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent en principe pas de problèmes, si ce n'est par la présence de couches d'oxydation superficielle (cas des alliages légers et notamment à basse tension). Les isolants seront recouverts d'une mince couche conductrice. Selon l'échantillon, l'observation prévue et le type de microscope, les matériaux utilisés sont l'Au, l'alliage Au-Pd, le Pt, le Cr ou l'Ir, déposés généralement par pulvérisation cathodique. Cette technique de dépôt permet un bon contrôle de l'épaisseur (50 à 300Å), l'absence d'ombrage, et pas d'échauffement de l'échantillon pendant le dépôt. Dans le cas d'échantillons isolants poreux ou de grande surface, il est bon de masquer les parties inutiles avec du papier aluminium et de faire de bonnes liaisons électriques entre cet alu, l'échantillon et le porte-échantillon.

7-Différents types d'imageries

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées :

- Imagerie en électrons secondaires
- Imagerie en électrons rétrodiffusés
- Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés
- Imagerie en courant d'échantillon
- Imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X

8-Conclusion :

Les MEB utilisés en métallographie sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing. Ce sont des outils très communément répandus pour la caractérisation microstructurale des matériaux qui permettent d'obtenir à la fois des renseignements relatifs à



la morphologie et à la répartition des constituants, et des informations cristallographiques et compositionnelles.

Au contraire des microscopes électroniques en transmission, le MEB se prête peu à l'étude des cellules. Par contre, la vision en relief du MEB se prête bien à l'observation des micro-organismes, pas forcément pour le pouvoir de résolution spatial, mais pour la profondeur de champ nettement plus élevée que celle des microscopes optiques.

ANALYSE THERMIQUE

Chapitre VII : Méthodes d'analyse thermique

Introduction

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique. L'analyse thermique peut être simple ou différentielle selon que la mesure de la grandeur physique considérée est effectuée directement ou par comparaison avec le comportement d'un échantillon de référence ne subissant pas de modification de la grandeur physique dans le domaine de température étudié. L'analyse thermique peut être aussi statique ou dynamique selon que la mesure est effectuée en régime isotherme ou bien pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon. Les mesures peuvent avoir lieu dans un gaz réactive comme l'air ou dans un gaz inerte comme le diazote ou l'hélium, avec ou sans débit de gaz.

I-La calorimétrie différentielle à balayage

1-Introduction :

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air). Elle permet de déterminer les transitions de phase : la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ; les températures de fusion et de cristallisation et les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Cette technique est souvent utilisée sur des matériaux organiques (plastiques, médicaments, adhésif, aliments) mais peut aussi être très utile pour les substances inorganiques (alliages, cristaux liquides, etc...). La DSC est très populaire en industrie pour le contrôle de qualité, car une mesure précise des transitions thermiques donne une bonne indication de la pureté du produit.

2-Principe :

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence.

Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

Méthode par compensation

Dans cette méthode (initialement inventée par PerkinElmer), l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de calories. La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire. Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

Méthode des flux de chaleur

Pour cette méthode (mise au point par Du Pont de Nemours-Mettler), l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique. Cette technique mesure les

différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

3-Spectre de la DSC

On présente habituellement le résultat d'une DSC sous la forme d'un graphique montrant le flux de chaleur en fonction de la température (ou du temps), comme à la *figure 30*. Comme l'échantillon subit des changements de phase à mesure qu'on le chauffe, la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon égale à celle de la référence variera en fonction de la température. On distingue deux types de changements de phase, soit les processus exothermiques (où l'échantillon libère de la chaleur) et les processus endothermiques (où l'échantillon absorbe de la chaleur). Par exemple, lors d'un processus exothermique comme la cristallisation, moins de chaleur est nécessaire pour accroître la température de l'échantillon car ce dernier libère de la chaleur. A l'opposé, un échantillon subissant une transition endothermique, comme le passage de la phase solide à la phase liquide, aura besoin de plus de chaleur pour maintenir la même température que la référence, car il absorbe de l'énergie dans ce cas.

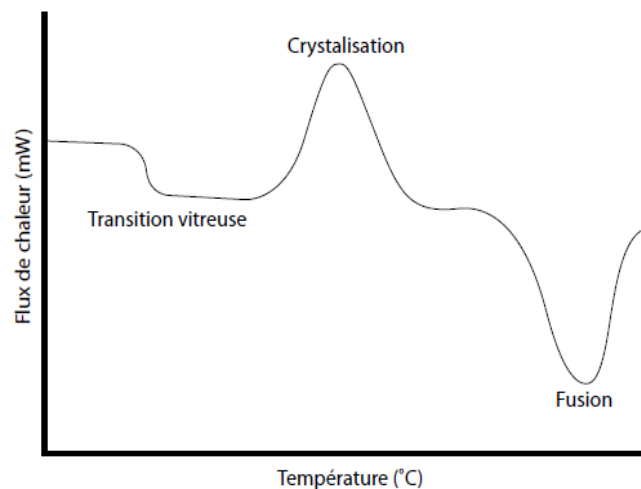


Figure 30 : Caractéristiques typiques d'une courbe DSC.

4-Appariellage :

Le dispositif est schématisé sur la figure II. 10, il est constitué de deux coupelles en platine, l'une contient l'échantillon et l'autre contient la référence. Les capteurs de

températures sont fixés aux deux coupelles. Un système d'asservissement rétablit la différence de température entre les deux coupelles en mesurant la puissance nécessaire. Les recuits (isothermes ou isochrones) sont réalisés à l'aide de deux fours, l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence.

Les échantillons sont déposés dans des creusets d'aluminium et le tout est introduit dans la coupelle en Pt. Les mesures de DSC sont réalisées sous Ar dont le flux du gaz est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique. Un système de pompage est installé qui assure un vide primaire dans les cellules.

Avant chaque expérience une série de purge est réalisée afin d'éviter toute oxydation lors des traitements thermiques.

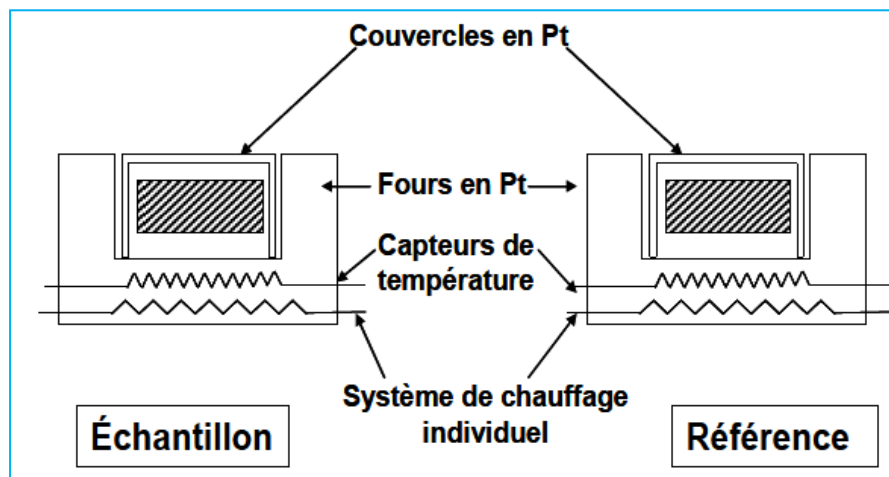


Figure 31 : schéma d'un calorimètre différentiel à balayage

5-Conclusion :

La calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermodifférentielle (ATD) sont très souvent confondues. Il existe pourtant une différence fondamentale entre ces deux méthodes. Avec un appareil de DSC, on mesure des différences d'énergie, tandis qu'avec l'ATD, on mesure des différences de température. L'ATD est très peu utilisée pour la caractérisation de polymères car les signaux issus des changements de phase ou d'état de la matière sont de très faible amplitude³.

II-Analyse Thermo différentielle (ATD)

1-Introduction

Si un matériau où alliage subit un changement de phase, en faisant varier sa température, ce changement se traduit généralement par une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement où absorption de chaleur, et la méthode la plus simple pour détecter ces températures de transition des matériaux est l'analyse thermique différentielle.

2-Principe de la méthode

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon à étudier et un matériau choisi comme référence, soumis à la même loi d'échauffement. L'étalon où le matériau de référence est choisi de telle manière qu'il ne représente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré. La variation de température peut entraîner des changements d'état physico-chimiques de l'échantillon. L'évolution de la différence de température ΔT entre un échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré. L'échantillon à étudier (e) et l'étalon (E) sont parallèlement dans la zone isotherme, c'est-à-dire sans gradient thermique, d'un four électrique (figure 32). Un trou ménage dans l'échantillon. Enfin, la soudure d'un thermocouple destinée à indiquer la température de l'essai est placée dans E.

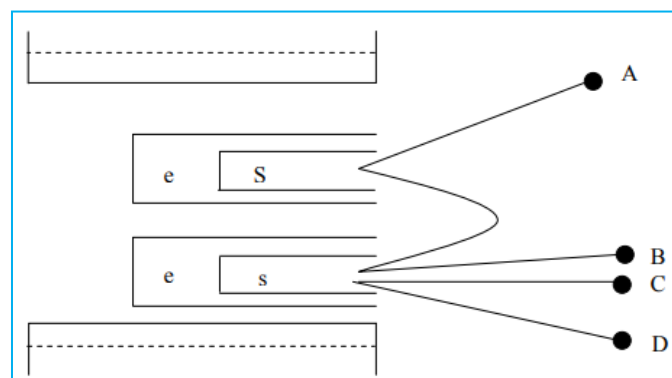


Figure 32 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle.

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre S et s est constituée par exemple, par un fil de platine et les autres branches du couple par un fil de platine Rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même

température aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple, par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du thermocouple A-B.

Les extrémités A et B du couple différentiel et C-D du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon en fonction de la température.

3-L'appareillage :

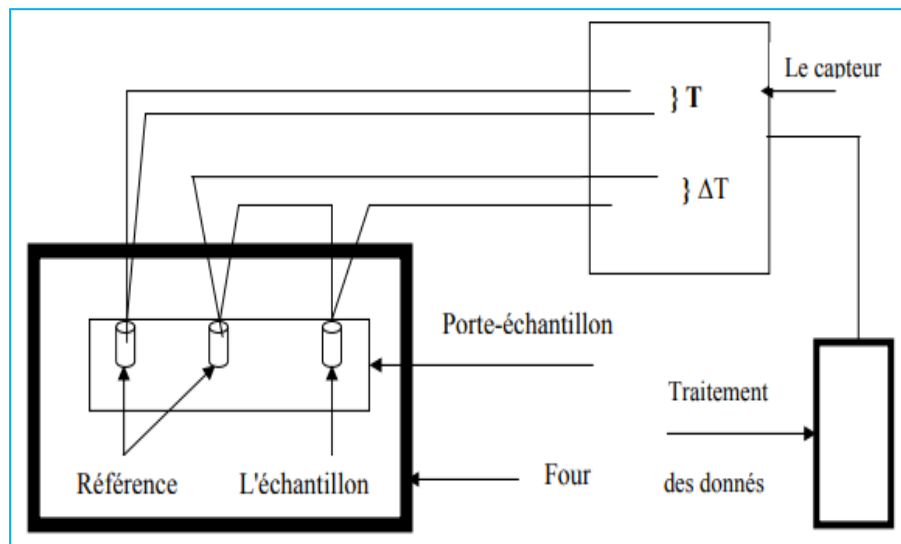


Figure 33 : Dispositif d'ATD.

Un analyseur ATD comprend (figure 33) : 1- Four électrique vertical : Qui utilise divers éléments chauffant selon les modèles (Nichel, Chrome,...). Il est de forme cylindrique et équipé d'un système de guidage vertical. Un système pneumatique permet de manœuvrer le four en position haute ou basse. Ce four a été réalisé spécialement par les établissements ERAY. Il permet d'atteindre une température maximale de 1100 °C. Il est régulé en température par un régulateur EUROTHERM 818 par l'intermédiaire d'un thermoélectrique de type K (Chromel-alumel). 2- Le porte échantillon :

Le porte d'échantillon est une pièce cylindrique (36 mm de diamètre 80 mm de longueur), et de nature variable selon les applications et selon les échantillons, il est percé longitudinalement de trois trous cylindriques de 12 mm de diamètre permettant de loger des tubes de silice à doigt de gant (les creusets sont aluminium, alumine où platine sont les plus utilisés), (figure 34). L'un contient la référence et les deux autres contiennent les échantillons à étudier.

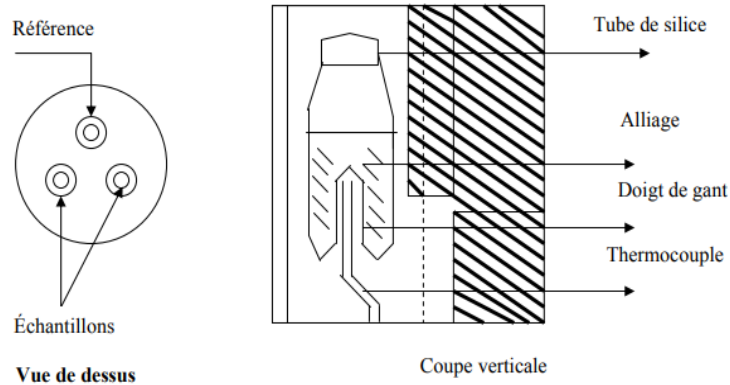


Figure 34 : Porte- échantillon

3- Le capteur à base de thermocouples : Selon la gamme de température de l'analyseur, la nature de thermocouple (ChromelConstantan, Chromel-Alumel,...), une des deux soudures du thermocouple est placé dans le creuset qui contient l'échantillon et l'autre dans l'un des creusets qui contiennent l'étalon, et dans l'autre creuset est placé la soudure d'un thermocouple pour s'assurer que l'étalon ne présente aucune transformation et donne la température du four, le capteur délivre le signal différentiel correspondant à la différence de température entre l'échantillon et la référence et trace directement la courbe résultante.

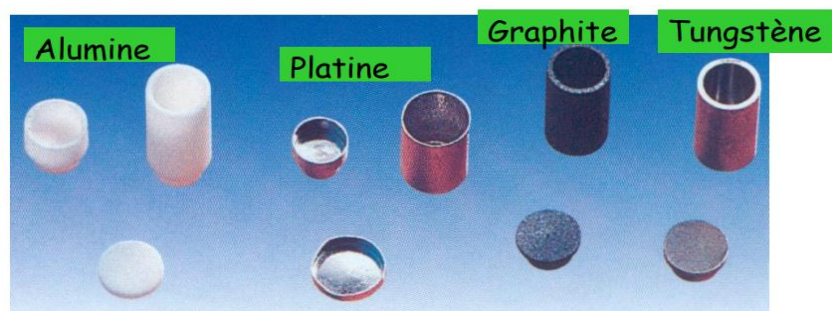


Figure 34 : creusets

4- Le dispositif d'acquisition et traitement des données : Dans l'analyse thermique différentielle (ATD), on fait varier lentement la température de l'échantillon pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamiquement stable et qui serait étalée sur un temps très long et la différence de température (ΔT) serait très petite, et les circuits de mesure de la température devront permettre d'évaluer deux grandeurs : - d'une part, la température du bloc ou du témoin, ou mieux celle de l'échantillon en fonction du temps, ce qui constitue en soi une analyse thermique directe (AT). - d'autre part, la différence de température existante entre l'échantillon et le corps de référence en fonction du temps, ce qui conduit à une analyse thermique différentielle (ATD). Les courbes $\Delta T=f(t)$ sont enregistrées graphiquement où à l'aide d'un micro-ordinateur permettant la numérisation des données ΔT expérimentales et l'exploitation des thermogrammes.

4-Allure générale des enregistrements :

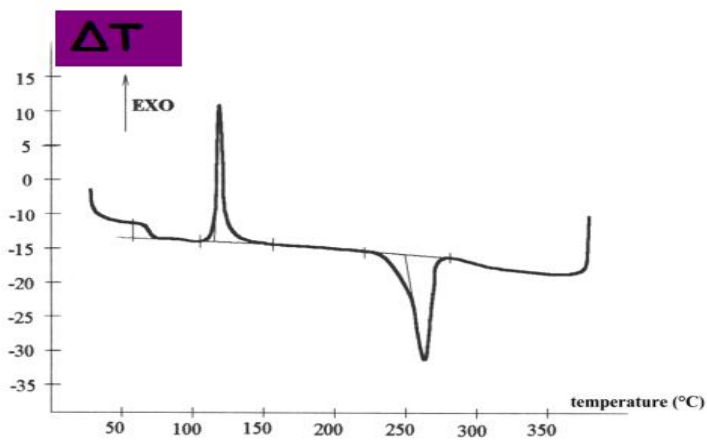


Figure 35 : Le thermogramme ATD

endothermique pour la fusion, dénaturation, gélification, déshydratation, transition vitreuse, pyrolyse,...

exothermique pour la cristallisation, gélification, oxydation, polymérisation, fermentation, décomposition,...

III-Analyse Thermogravimétrique

1- Principe :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

2- Appareillage

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes. Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes).

Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement une des solutions suivantes :

- on l'entoure d'un fil de platine ;
- on le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'« hameçon ») ;
- on le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspen-

À la place de la suspente, on peut utiliser une « canne ATD » : il s'agit d'un module d'analyse thermodifférentielle de petite taille qui remplace la suspente. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD (ou TG-DTA en anglais). Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

Module de pesée

Une des manières d'enregistrer la variation de masse consiste à maintenir le fléau de la balance en position horizontale, et à mesurer la force nécessaire (donc la différence de poids entre l'ensemble suspente-échantillon et le contrepoids) pour maintenir cette position. Pour cela, on utilise des électroaimants : on enregistre le courant nécessaire pour maintenir l'équilibre. Pour détecter une rupture d'équilibre, on peut utiliser un système optique : on fixe une plaque percée sur le fléau, on place une lampe d'un côté et deux capteurs photoélectriques de l'autre. Si le fléau penche d'un côté, la lumière qui passe dans le trou excite le détecteur, et le régulateur augmente donc l'intensité du courant afin que le détecteur ne soit plus éclairé. Les anciens appareils utilisaient un fléau avec un ressort de rappel, la variation de masse étant proportionnelle à la rotation du fléau (en raison de la loi des ressorts). Le fléau pouvait être relié à un stylet, le stylet effectuant un tracé sur un papier déroulant ; l'amplification était définie par la raideur du ressort et le bras de levier du stylet.

Dans certains systèmes, le fléau était couplé à un miroir qui tournait avec lui ; ce miroir déviait un faisceau lumineux qui venait impressionner une pellicule photographique qui défilait, le tout dans une chambre noire. En révélant la pellicule, on avait ainsi le tracé. L'amplification était alors définie par la raideur du ressort et par la longueur du trajet lumineux.

Déroulement de la mesure

On distingue typiquement deux types de mesures :

- les mesures à température constante ;

- les cyclages en température.

L'intérêt d'une mesure à température constante, c'est que l'on maîtrise le paramètre température. Dans ce cas, la première partie est une montée jusqu'à la température de travail ; elle s'effectue habituellement sous vide ou sous atmosphère inerte (typiquement diazote, argon) et n'est pas enregistrée. Puis, on introduit le gaz réactif, si l'on chauffe sous atmosphère inerte, il faut faire le vide avant d'introduire le gaz; la mesure démarre. Elle est arrêtée au bout d'un temps déterminé. Les cycles en température permettent de simuler les démarrages et arrêts des dispositifs (réacteurs, fours, moteurs). On peut également faire varier de manière cyclique la composition de l'atmosphère; par exemple, pour un moteur de voiture ou la ligne d'échappement, simuler les accélérations et relâchements de l'accélérateur. Après la mesure, on peut effectuer une analyse chimique de l'échantillon, par exemple par diffractométrie de rayons X, afin de déterminer les phases formées, et observer l'échantillon au microscope optique ou microscope électronique à balayage pour déterminer son état de surface. On peut aussi effectuer une coupe (ou simplement polir la tranche) pour observer la couche d'oxyde dans son épaisseur; en raison de sa fragilité, il peut être nécessaire d'enrober l'échantillon.

Traitement des données

En général, la cinétique de réaction obéit à une loi et l'on cherche à déterminer les paramètres de cette loi. La première opération consiste à extraire les premiers instants de la mesure de l'ordre de la minute puisque le changement de gaz a induit une fluctuation du poids mesuré. La réaction solide-gaz est proportionnelle à la surface de contact (voir l'article Surface spécifique). On travaille donc en général en variation de masse par unité de surface, noté $\Delta m/S$. Il faut donc diviser les masses mesurées par la surface estimée de l'échantillon. Puis, on effectue

3-Conclusion:

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique

d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

RÉFÉRENCES

- 1.** Silverstein R. M., Bassler G. C. et Morrill T. C., "Identification spectrométrique de composés organiques", Traduction française de la 5^{ème} Édition par E. Larue, DeBoeck Université, Paris, 1998.
- 2.** Rouessac F. et Rouessac A., Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes. 5^{ème} édition Dunod, Paris 2000.
- 3.** Cours de Chimie analytique instrumentale, Notions de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire, Etienne QUIVET, UMR 6264, Université de Marseille
- 4.** Cours de Spectroscopie IR, Richard Giasson, département de chimie, Université de Montréal, 2006.
- 5.** Cours de Techniques Spectroscopiques, Absorption Atomique, Philippe Galez. MPh2 SE3 ME3, Annecy 2008.
- 6.** Cours Absorption atomique, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.