

# **Chapitre 5 :**

## **Photoluminescence et XPS**

# *La photoluminescence*

## *Introduction*

La luminescence est l'émission de photons à partir d'un matériau (objet) selon un mécanisme bien déterminé. L'exemple de base dans ce contexte est le corps noir. Dans le cas des semiconducteurs, la luminescence est l'émission de la lumière par un processus qui résulte du retour à l'état d'équilibre à partir d'un état hors équilibre ou excité. L'excitation correspond aux transitions des électrons vers la bande de conduction ou vers des niveaux vides dans la bande interdite. Ces électrons lors de leur recombinaison avec des trous donneront naissance à des photons. Selon le mécanisme d'excitation, on distingue plusieurs type de luminescence tels que : la photoluminescence, l'électroluminescence, la thermoluminescence, cathodoluminescence, ..etc.

# *La photoluminescence*

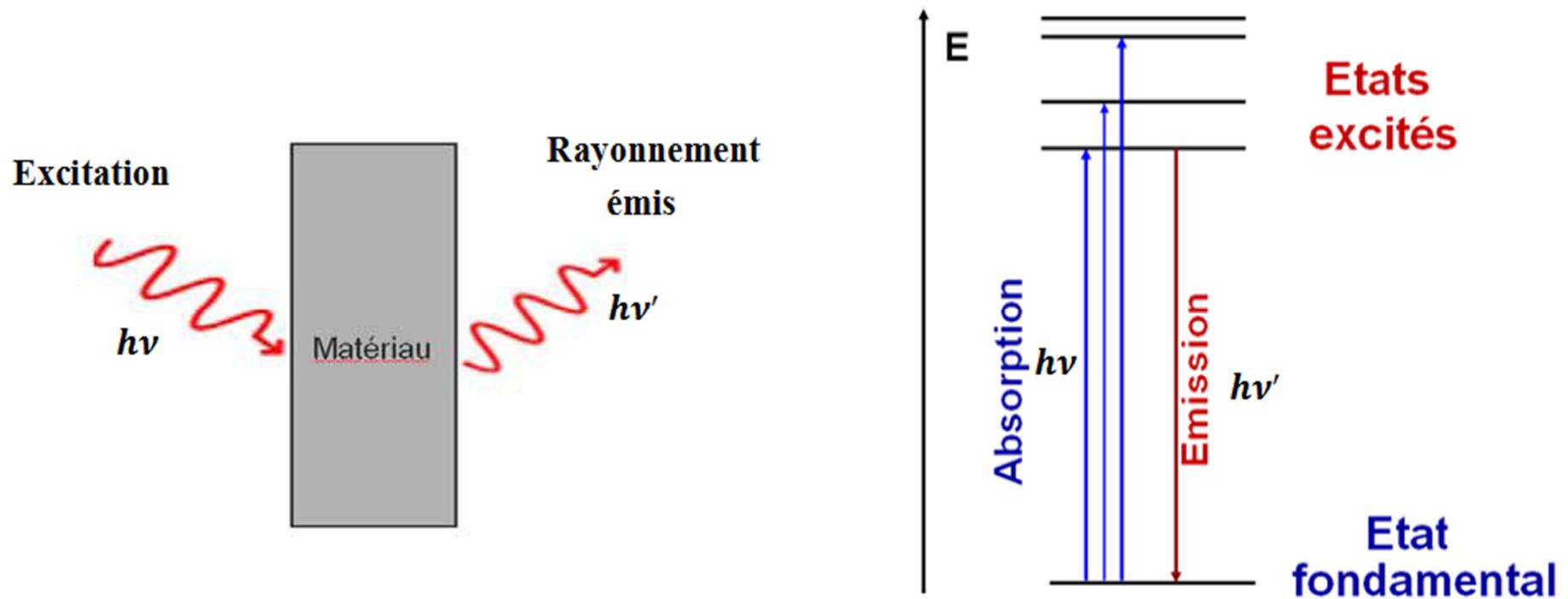
## *Définition de la photoluminescence (PL)*

La photoluminescence (PL) est une puissante technique optique non destructive permettant de caractériser les matériaux semiconducteurs et les isolants.

## *Principe de fonctionnement:*

Le principe de fonctionnement de PL est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. Comme l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Donc, il est nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

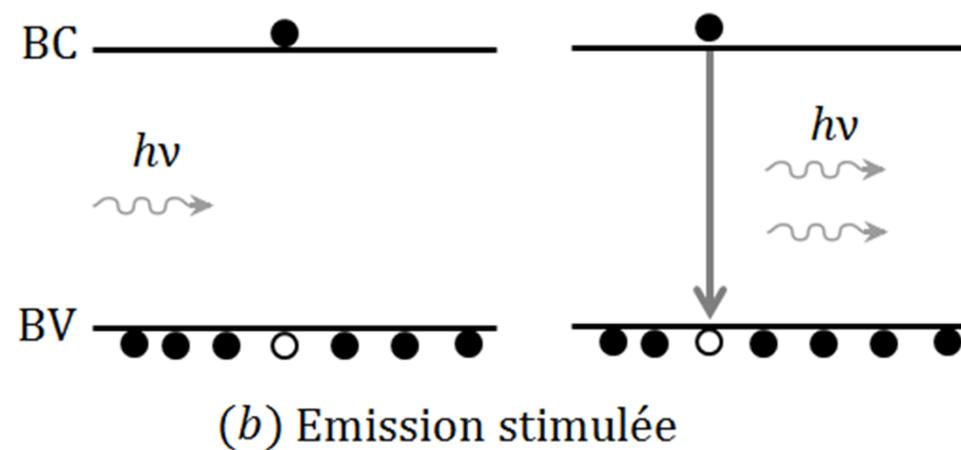
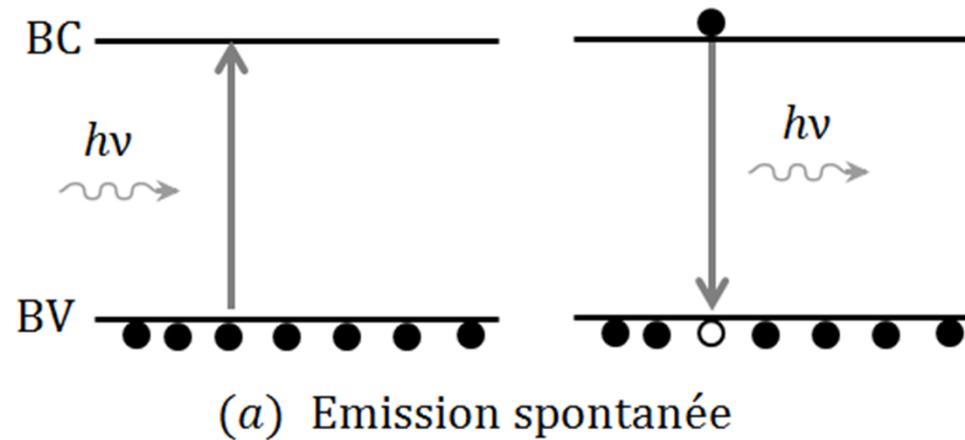
# La photoluminescence



Dans le cas des SC, l'excitation est généralement assurée par un laser d'énergie  $h\nu > E_g$ . Cette excitation va générer des paires électron-trou qui par la suite va recombiner selon l'un des mécanismes suivant : a) recombinaison radiative, b) recombinaison non radiative, et c) recombinaison SRH.

# *La photoluminescence*

## Emission spontanée et émission stimulée



# *La photoluminescence*

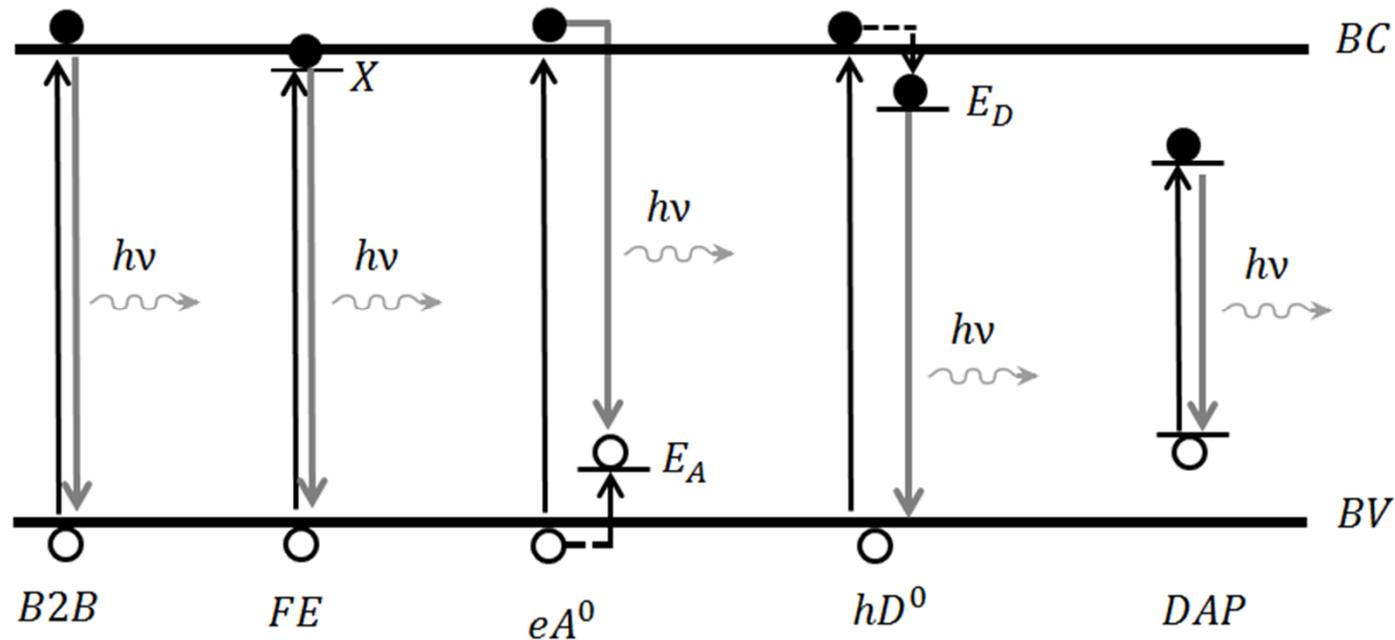
Dans un Sc, l'émission de photons peut se produire par deux mécanismes; émission spontanée ou émission stimulée.

**Emission spontanée:** cette émission est une transition radiative qui correspond à un processus de désexcitation dans les semiconducteurs à gap direct non dégénérés. Après absorption d'un photon d'énergie  $h\nu \geq E_g$ , un électron saut du BV vers BC ce qui donne naissance à un trou. Comme la durée de vie de ces porteurs dans BV et BC est de l'ordre de  $10^{-9}s$  à  $10^{-3}s$ , il en résulte qu'après thermalisation les électrons et les trous se recombinent tout en donnant naissance à des photons.

**Emission stimulée:** un photon incident stimule un électron déjà situé dans la bande de conduction pour sauter vers la bande de valence et recombine avec un trou. Cette recombinaison donne lieu à un photon en phase avec le photon incident.

# La photoluminescence

## Les transitions de base

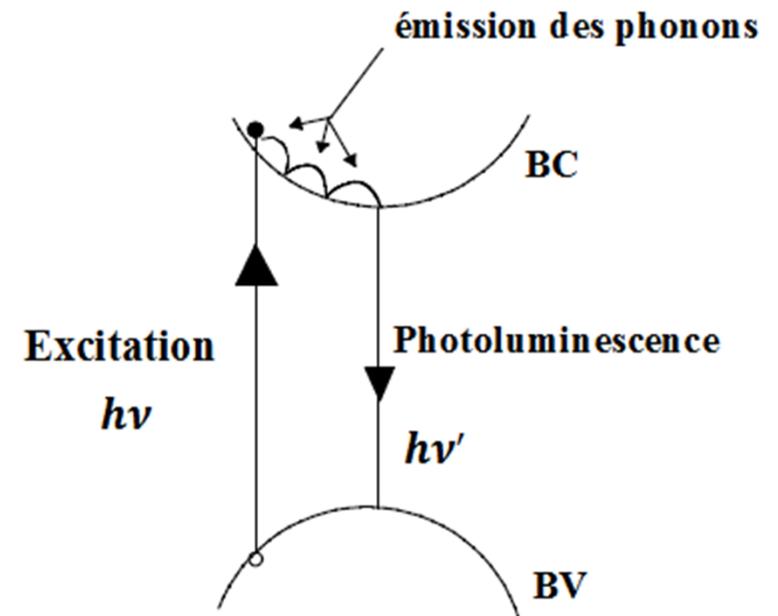


Généralement, un semiconducteur possède à la fois des défauts donneurs et accepteurs. Ces défauts introduisent des niveaux électroniques dans la bande interdite du matériau et par conséquent influent sur les propriétés de luminescence de ce matériau.

# *La photoluminescence*

## La transition bande à bande (B2B)

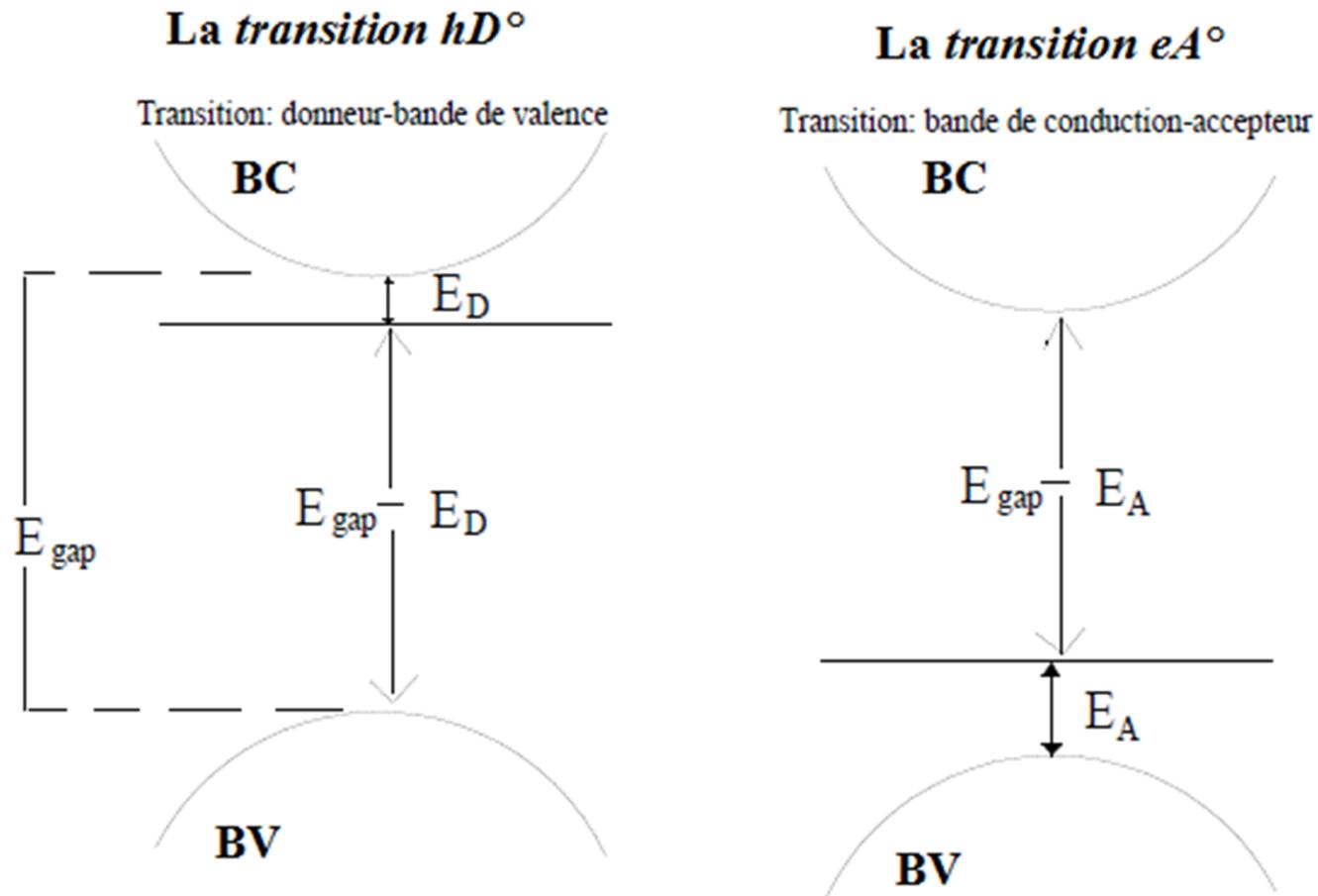
Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il redescend rapidement au bas de celle-ci en émettant des phonons (chaleur), puis il recombine avec un trou donnant naissance à un photon d'énergie  $E_g$ .



L'émission de phonons est un processus extrêmement rapide de l'ordre de **la picoseconde**. Par contre, l'émission d'un photon peut prendre de  **$10^{-9}$  s** à plusieurs secondes.

# *La photoluminescence*

## Les transitions donneur-bande de valence et bande de conduction-accepteur)



# *La photoluminescence*

*La transition  $eA^\circ$*  est une transition entre un électron libre dans la bande de conduction et un accepteur neutre qui possède un niveau  $E_A$  dans la bande interdite. Le photon émis dans ce cas est caractérisé par une énergie  $h\nu = E_g - E_A$ .

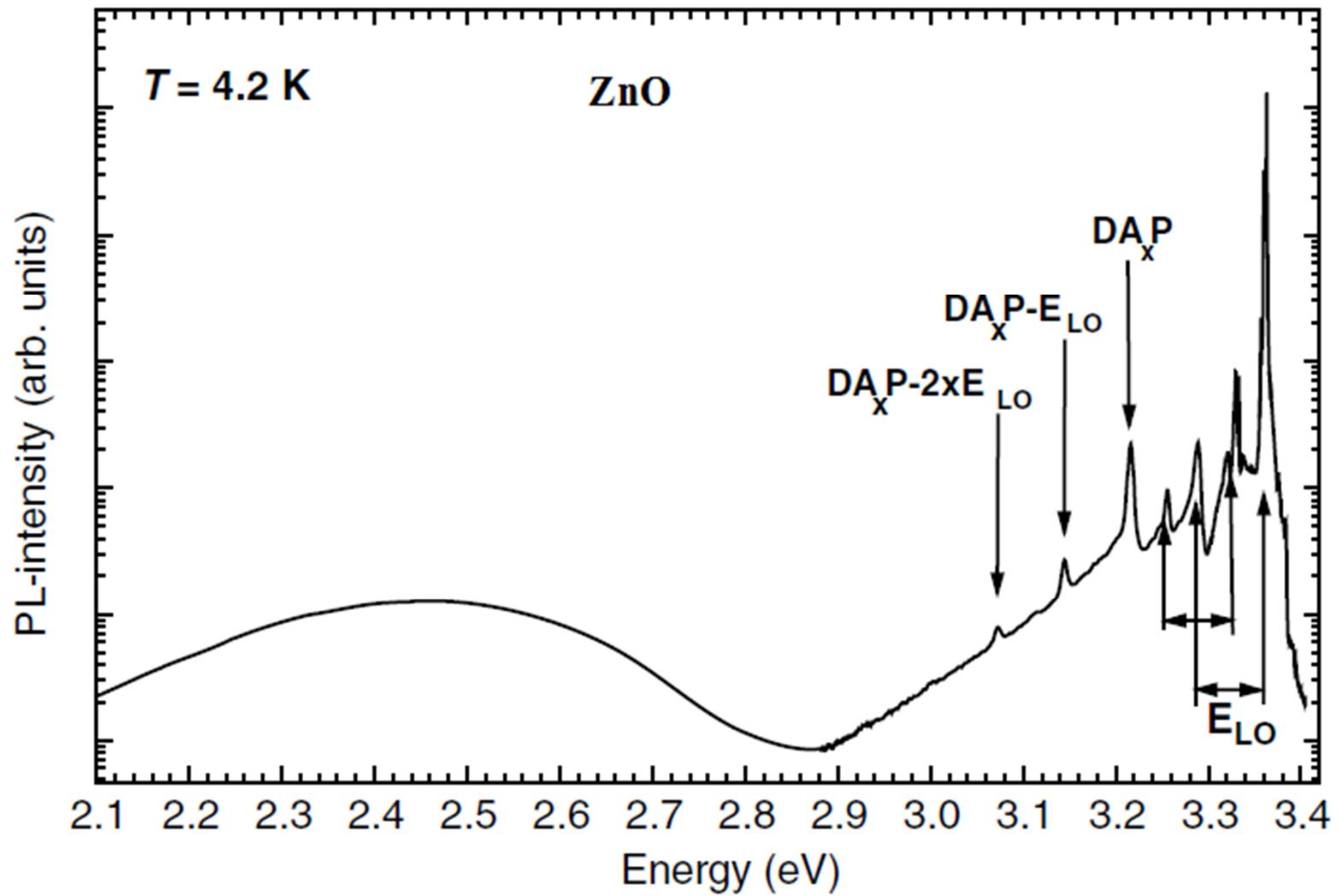
*La transition  $hD^\circ$*  est une transition entre un électron libre dans un niveau donneur d'énergie  $E_D$  et la bande de valence (recombinaison avec un trou libre dans BV). Le photon émis dans ce cas est caractérisé par une énergie  $h\nu = E_g - E_D$ .

Dans le cas des défauts avec des niveaux superficiels, les énergies d'activation  $E_A$  et  $E_D$  sont données par

$$E_A = \frac{m_t^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_s^2} Ry \quad \text{et} \quad E_D = \frac{m_e^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_s^2} Ry$$

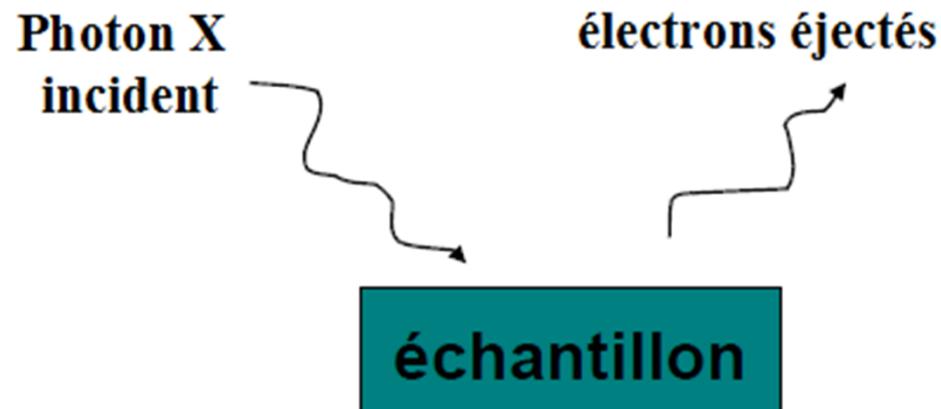
Généralement la masse effective des trous  $m_t^*$  est supérieure à celle des électrons  $m_e^*$  et cela explique pourquoi l'énergie de liaison des accepteurs est supérieure à celle des donneurs.

# *La photoluminescence*



# *La spectroscopie XPS*

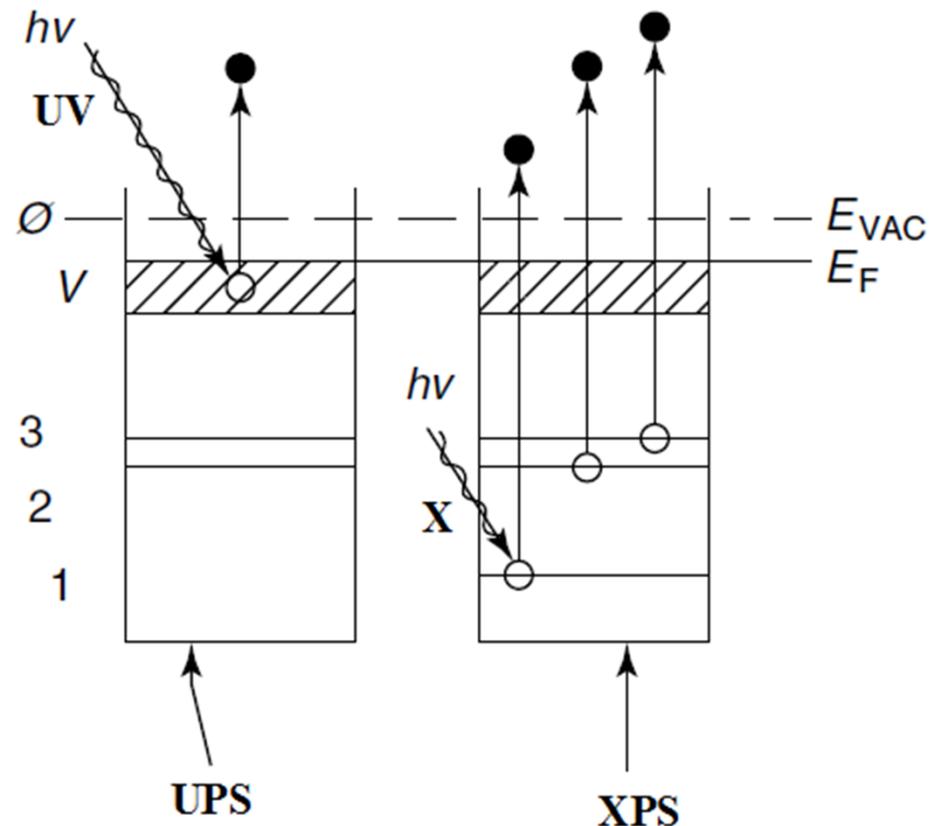
La spectroscopie de photoémission à rayons X (XPS) est une technique puissante de caractérisation des surfaces et interfaces. Elle repose sur l'utilisation du processus de photo-ionisation ou effet photoélectrique. Chaque photon (RX) absorbé éjecte un électron caractéristique de l'échantillon analysé.



# La spectroscopie XPS

## Les techniques de photoémission UPS et XPS

Les lignes horizontales intitulées «1», «2» et «3» correspondent aux énergies des électrons dans les niveaux centraux d'atomes spécifiques. Les régions hachurées appelées «V» font référence aux énergies des électrons dans la bande de valence supérieure.



Les spectroscopies XPS et UPS ont le même principe de fonctionnement seulement le rayonnement incident dans la première est un RX et dans la deuxième est UV.

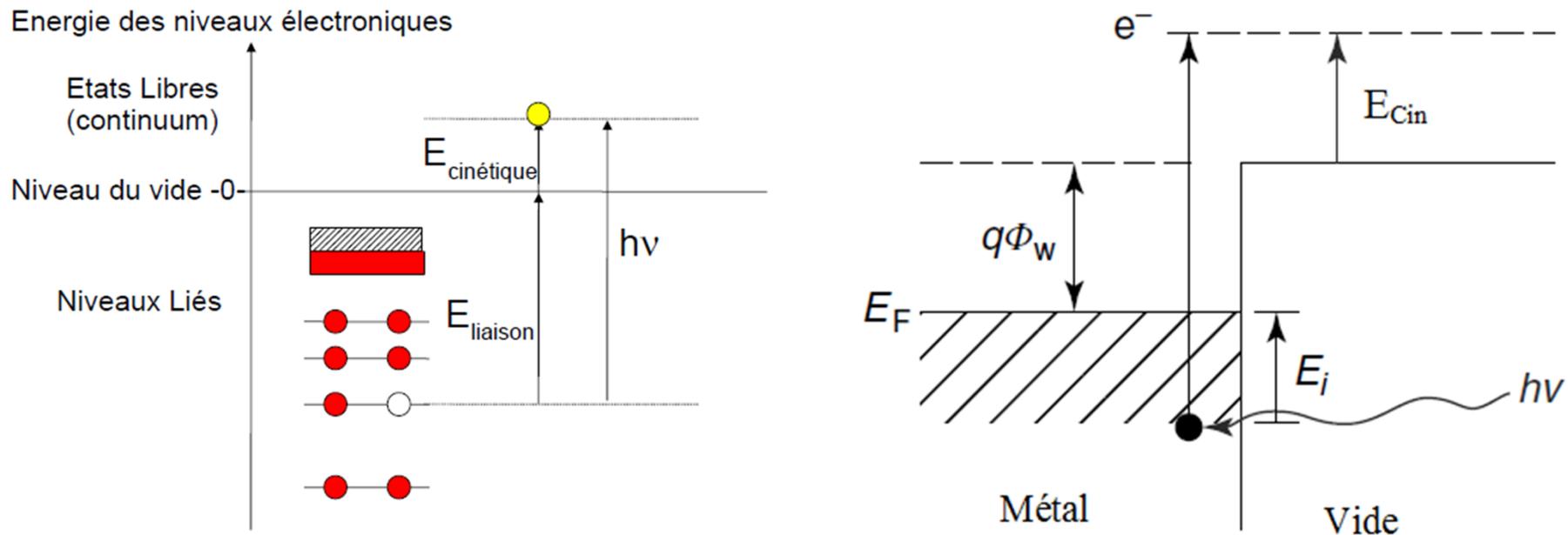
# *La spectroscopie XPS*

Pour la spectroscopie de photoémission ultraviolette (UPS), un photon incident sur la surface solide peut exciter un électron de valence (cercle plein) au-dessus de l' $E_{\text{vac}}$ , laissant derrière lui un trou (cercle ouvert) dans la bande de valence. Un analyseur collecte l'électron libre et mesure son énergie. Le photon UV a suffisamment d'énergie pour exciter les électrons uniquement de la bande de valence et des niveaux centraux les plus élevés.

La spectroscopie de photoémission à rayons X (XPS) utilise des photons dotés d'une énergie suffisante pour exciter les électrons de nombreux niveaux centraux plus profonds. Le photon X a suffisamment d'énergie pour exciter les électrons des niveaux centraux «1», «2» et «3», laissant derrière eux des trous centraux. Les énergies cinétiques des électrons excités qui quittent l'atome et le solide sont caractéristiques de cet atome particulier.

# La spectroscopie XPS

## Principe de la technique XPS



L'absorption d'un photon incident, d'énergie  $h\nu$ , provoque l'éjection d'un électron issu de l'un des niveaux électroniques. La mesure de l'énergie cinétique de cet électron (photoélectron) permet d'obtenir son énergie d'ionisation ou énergie de liaison par la relation de conservation de l'énergie :  $h\nu = E_{liaison} + E_{cin}$ .

# *La spectroscopie XPS*

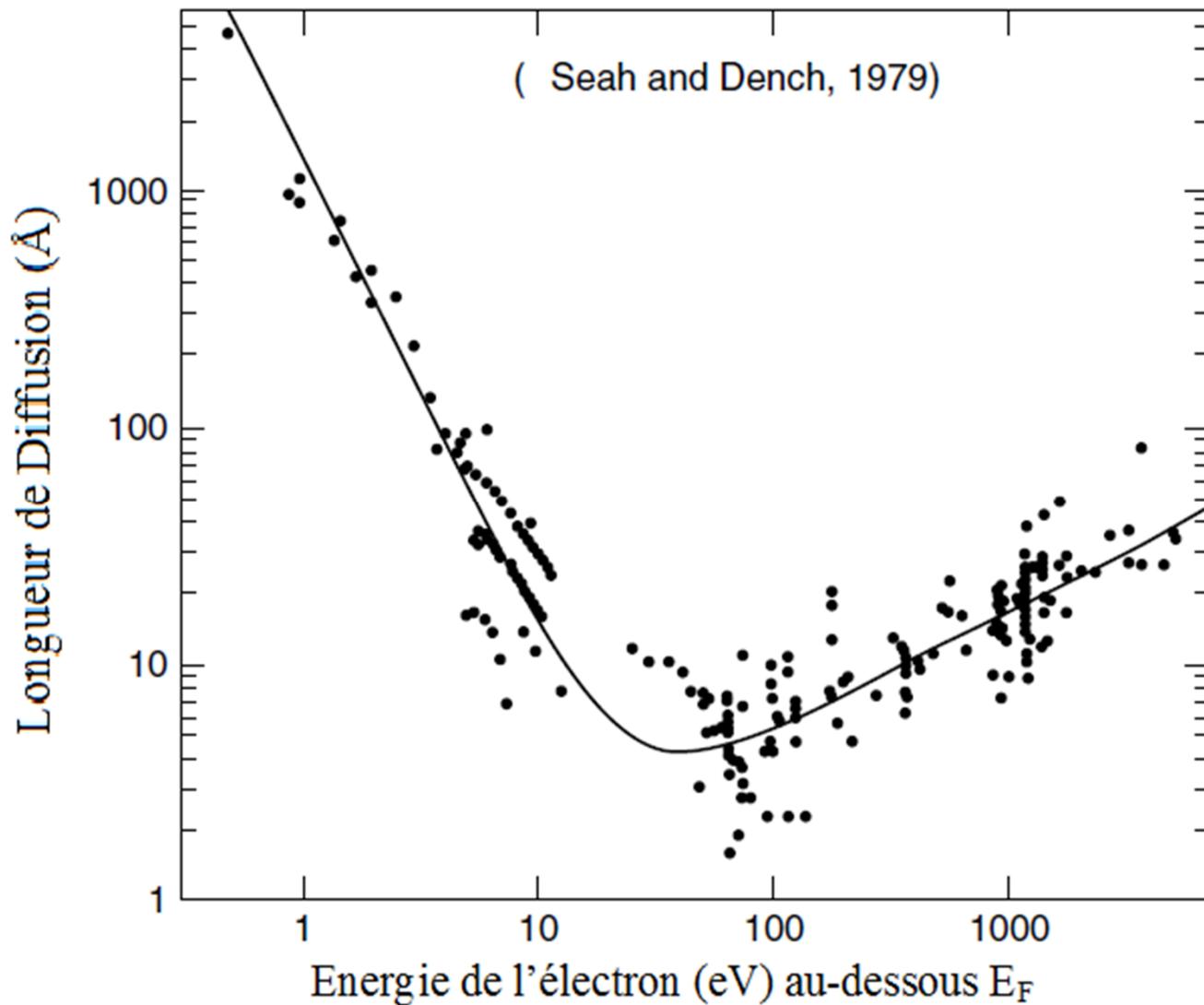
un électron occupant un niveau d'énergie  $E_i$  à l'intérieur d'un métal (matériau) est excité par un photon incident  $h\nu$  et passera dans le vide avec une énergie cinétique  $E_{cin}$ . Cette énergie cinétique correspond simplement à la quantité par laquelle  $h\nu$  dépasse le travail d'extraction ( $q\Phi_m$ ) nécessaire pour sortir du solide. Exciter un électron à partir de niveaux plus profonds dans le solide nécessite plus d'énergie que ceux proches du niveau de Fermi. De manière générale, pour tout niveau d'énergie  $E_i$  inférieur à  $E_F$ , l'énergie cinétique du photoélectron obéit à la relation suivante :

$$E_{cin} = h\nu - E_i - q\Phi_m$$

$E_i - E_F$  est appelé *énergie de liaison*, et  $E_i$  et  $E_F$  peuvent être mesurés expérimentalement par la spectroscopie de photoémission.

# *La spectroscopie XPS*

## La Sensibilité de surface



# *La spectroscopie XPS*

Les électrons excités dans un solide se dispersent sur des distances qui dépendent fortement de leurs énergies cinétiques. La figure précédente illustre la dépendance énergétique de la longueur de diffusion des électrons dans un solide. Cette figure montre que les longueurs de diffusion dans la plupart des solides ne sont que de quelques Angströms lorsque les énergies cinétiques sont comprises entre 50 et 100 eV. Cela signifie que seuls les électrons qui parcourent des distances inférieures à une longueur de diffusion s'échapperont du solide sans se diffuser. Par conséquent, seuls ces électrons situés dans une longueur de diffusion de la surface libre contribueront aux spectres avec leurs énergies cinétiques caractéristiques inchangées. En d'autres termes, les spectroscopies électroniques qui impliquent la mesure des électrons excités dans cette plage de basse énergie sont très sensibles à une ou deux monocouches supérieures du solide.

# *La spectroscopie XPS*

## La Densité des états

La densité d'états électroniques à une énergie  $E$  à l'intérieur du solide est appelée  $\rho(E)$  et peut être liée à la photoexcitation via la section efficace  $\sigma(E)$  selon la relation suivante :

$$\rho(E) = \left[ \frac{1}{|T|^2} \right] \frac{\sigma(E)}{\left( \frac{\alpha}{nN} \right)} = \frac{R(E)}{|T|^2}$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du solide,  $N$  est la densité des particules, par exemple la densité atomique, et  $R$  est le taux de photoexcitation. En d'autres termes, le taux de photoexcitation est directement proportionnel à la densité des états électroniques multipliée par la probabilité de transition, qui est elle-même proportionnelle à la section efficace.

# *La spectroscopie XPS*

## Le spectre expérimental

Le spectre réellement mesuré dans une expérience de photoémission implique non seulement l'excitation des électrons hors de l'atome, mais également la probabilité que cet électron puisse s'échapper du solide. Cette conversion de la distribution d'énergie  $N_f(E_{cin})$  des électrons à l'intérieur du solide produite par l'excitation optique vers la distribution expérimentale des électrons mesurée à l'extérieur du solide, appelée *courbe de distribution d'énergie (EDC)*, peut être exprimée comme:

$$N_v(E_{cin}) \propto N_f(E_{cin}) L_{tr}(E_{cin}) S_{em}(E_{cin})$$

où  $L_{tr}(E_{cin})$  est la distorsion due au transport des électrons vers la surface et  $S_{em}(E_{cin})$  est une fonction qui détermine si l'électron s'échappe ou non du solide.

# *La spectroscopie XPS*

$$S_{em}(E_{cin}) = \begin{cases} 1 & \text{Si } E_{cin} \geq E_{vide} \\ 0 & \text{Si } E_{cin} < E_{vide} \end{cases}$$

le spectre mesuré en laboratoire,  $N_{\nu,exp}(E_{cin})$  pour une fréquence de photons donnée  $\nu$ , dépend de la transmission et de la résolution du système expérimental qui collecte et analyse les électrons excités.

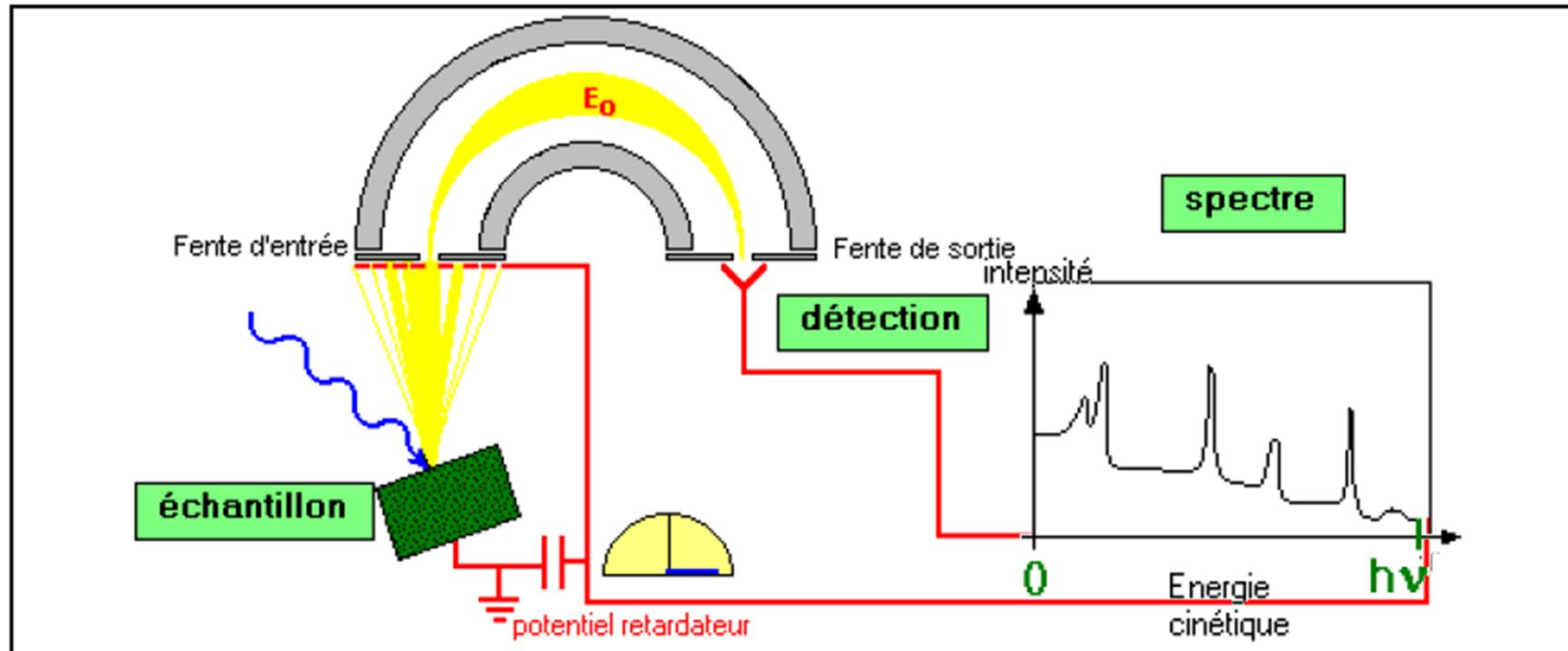
$$N_{\nu,exp}(E_{cin}) \propto N_{\nu}(E_{cin}) T_B(E_{cin})$$

où  $T_B(E_{cin})$  est la fonction de réponse d'élargissement totale du système expérimental. Cette fonction de réponse inclut la largeur de la raie d'excitation ainsi que l'élargissement de l'énergie dû à la résolution de l'analyseur.

Les résolutions expérimentales typiques sont de 0.1 eV pour les sources ultraviolettes (UV), de  $\sim 1$  eV pour les sources de rayons X et de  $< 0.1$  eV pour les sources de rayons X mous.

# *La spectroscopie XPS*

## Enregistrement d'un spectre de photoémission



Afin d'enregistrer le spectre avec une résolution  $\Delta E$  constante quelle que soit l'énergie cinétique : i) On fixe l'énergie d'analyse  $E_0$  (le potentiel  $V_0$  entre les hémisphères). ii) On balaie la gamme souhaitée d'énergie cinétique en appliquant un potentiel retardateur variable entre l'échantillon et l'entrée du spectromètre.

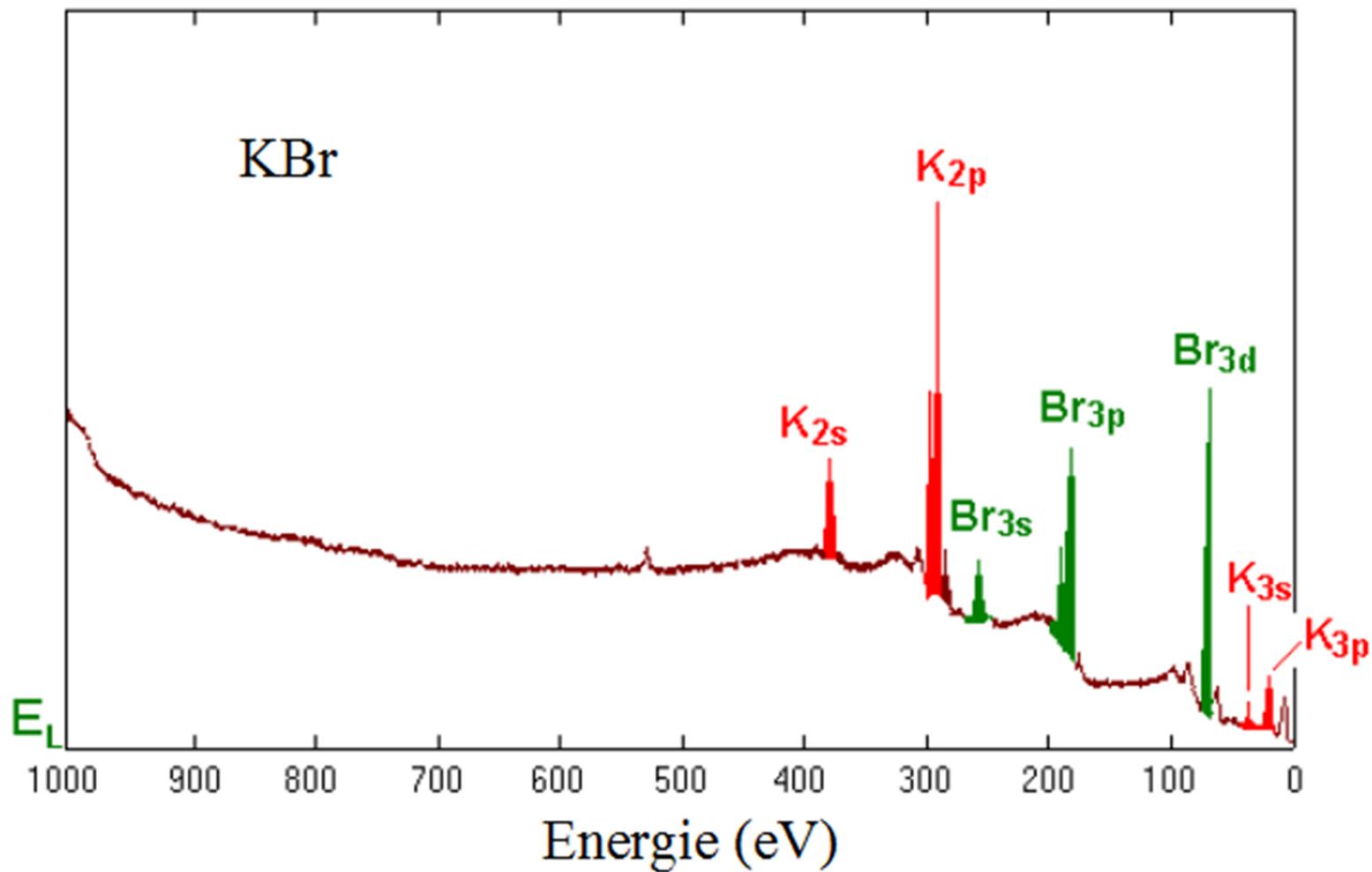
# *La spectroscopie XPS*

Les deux sources de photons X, usuellement utilisées, sont :

- La raie  $K_{\alpha 12}$  de l'aluminium :  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$
- La raie  $K_{\alpha 12}$  du magnésium :  $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$

Ces énergies incidentes permettent de photo-ioniser un nombre suffisant de niveaux de cœur pour accéder à l'identification de tout élément de la classification périodique.

# *La spectroscopie XPS*

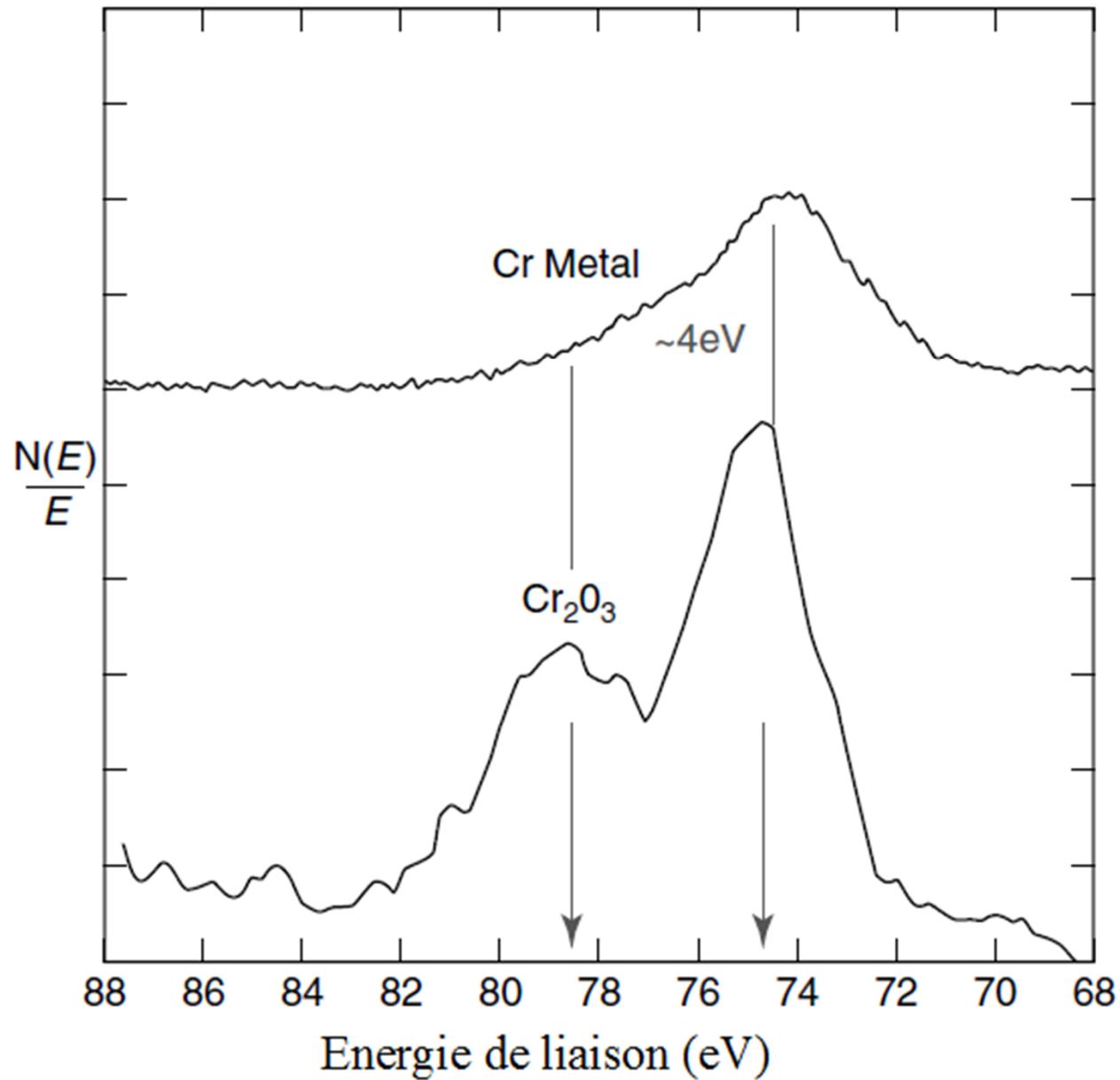


# *La spectroscopie XPS*

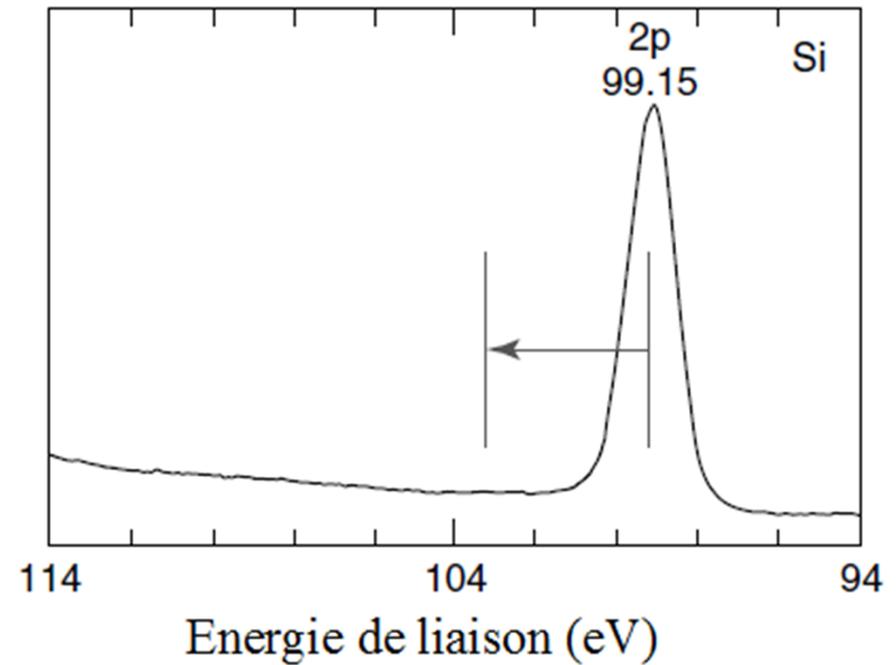
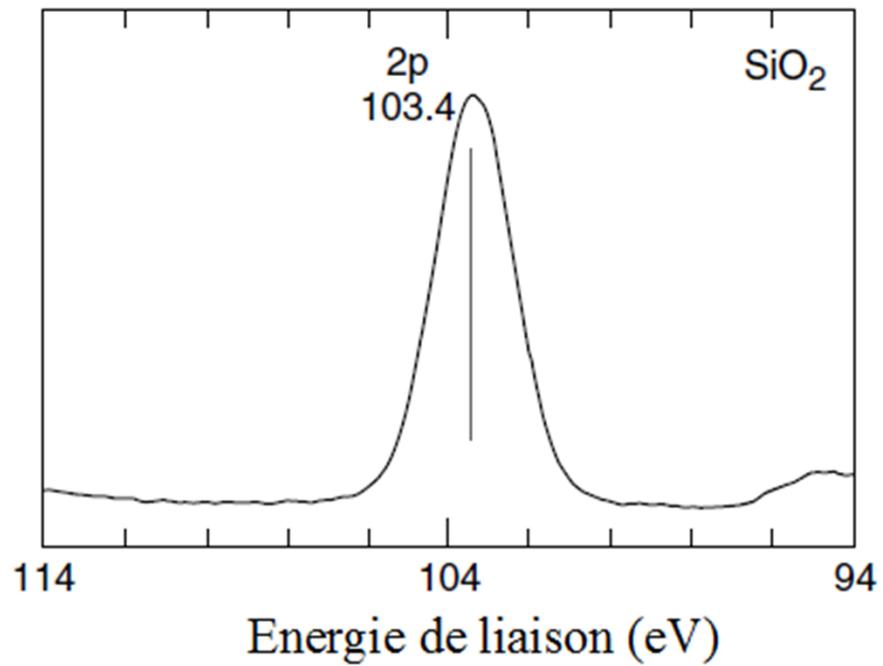
## Effet de l'environnement chimique

Les énergies des électrons de cœur peuvent changer en fonction de l'environnement de liaison de leurs atomes. Pour les atomes dont les électrons sont retirés pour former une liaison, par exemple lors d'une oxydation, l'énergie de liaison des électrons de cœur augmente. Dans de nombreux cas, ces changements de niveau des électrons de cœur peuvent être relativement importants, par exemple plusieurs volts, permettant une identification simple d'états chimiques particuliers. Ainsi, sur la figure suivante, la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  décale l'énergie de liaison du Cr(3s) de plus de 4 eV. De même, l'oxydation du Si dans un  $\text{SiO}_2$  (état de charge  $\text{Si}^{4+}$ ) décale également EB de plus de 4 eV. De tels déplacements chimiques fournissent un outil permettant de déterminer si les atomes sont dans leur état élémentaire avant d'induire des changements chimiques ou si des changements se sont déjà produits.

# *La spectroscopie XPS*



# *La spectroscopie XPS*



**Chapitre 6 :**  
**Spectroscopie de Masse (SM)**

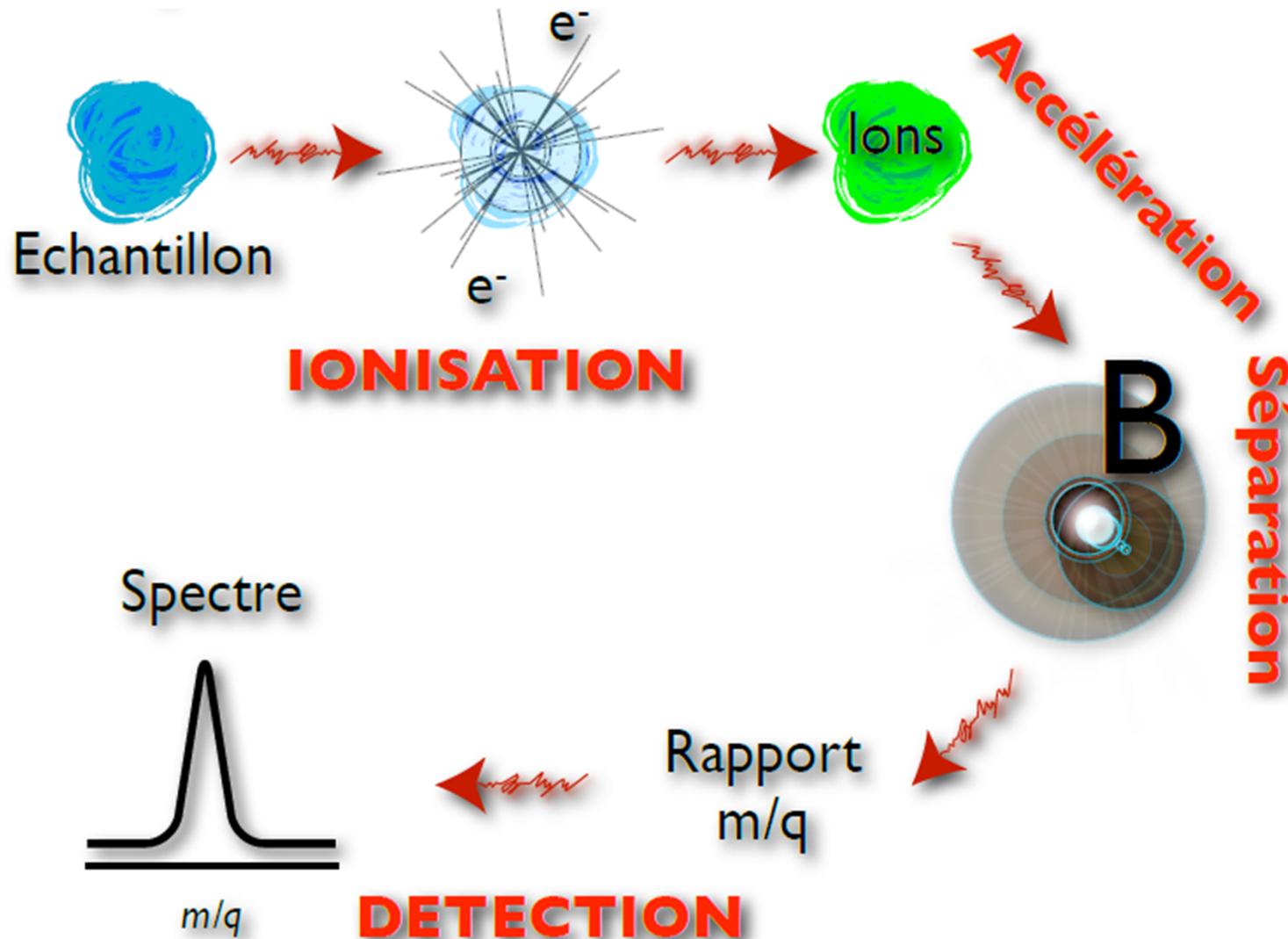
# *La spectrométrie de masse (SM)*

## Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse. Elle permet aussi de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives. Les limites de détection de cette technique sont généralement de l'ordre de nanogramme ( $10^{-9}$ g) et ils peuvent atteindre même le picogramme ( $10^{-12}$ g). Cette technique est souvent utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : chimie organique, dosages, astrophysique, biologie, médecine, géophysique, ...

# La spectroscopie de masse (SM)

## Principe de la spectroscopie de masse



# *La spectroscopie de masse (SM)*

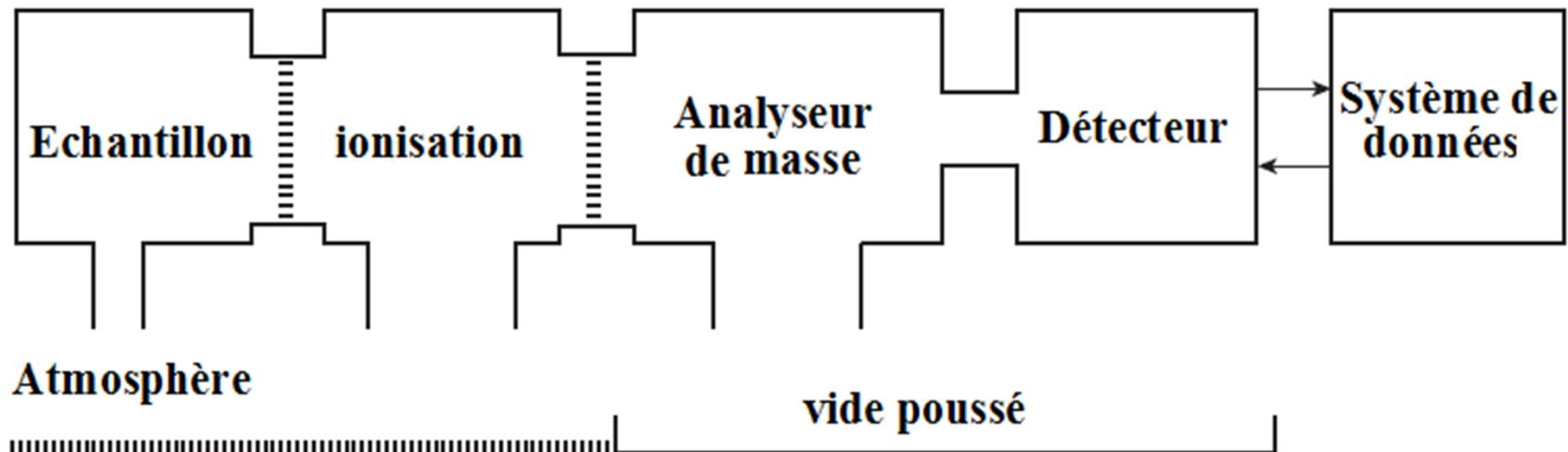
Les principes fondamentaux de cette technique datent de la fin des années 1890, lorsque J. J. Thomson détermina le rapport masse/charge de l'électron et que Wien étudia la déviation magnétique des rayons anodiques et détermina que les rayons étaient chargés positivement. Chacun des deux a reçu le prix Nobel (Thomson en 1906 et Wien en 1911) pour ses efforts. En 1912-1913, J. J. Thomson a étudié les spectres de masse des gaz atmosphériques et a utilisé un spectre de masse pour démontrer l'existence du néon-22 dans un échantillon de néon-20, établissant ainsi que les éléments pourraient avoir des **isotopes**. Le premier spectromètre de masse, tel que nous le connaissons aujourd'hui, a été construit par A. J. Dempster en 1918. Cependant, la spectrométrie de masse n'est devenue d'usage courant qu'à partir de 1960, lorsque des instruments peu coûteux et fiables sont devenus disponibles.

# *La spectroscopie de masse (SM)*

Dans sa forme la plus simple, le spectromètre de masse comporte **cinq composants**. Le premier composant du spectromètre de masse est l'entrée d'échantillon, qui amène l'échantillon de l'environnement du laboratoire (1 atm) à une pression plus basse du spectromètre de masse. Les pressions à l'intérieur du spectromètre de masse vont de quelques millimètres de mercure dans une source d'ionisation chimique à quelques micromètres de mercure dans les régions de l'analyseur de masse et du détecteur de l'instrument. L'entrée de l'échantillon mène à la source d'ions, où les molécules de l'échantillon sont transformées en ions en phase gazeuse. Certains instruments ont été développés récemment et combinent l'entrée d'échantillon et la source d'ions dans des conditions ambiantes, simplifiant ainsi considérablement la préparation des échantillons.

# *La spectroscopie de masse (SM)*

Les ions sont ensuite accélérés par un champ électromagnétique. Ensuite, l'analyseur de masse sépare les ions de l'échantillon en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Les ions sont ensuite comptés par le détecteur et le signal est enregistré et traité par le système de données, généralement un ordinateur personnel (PC). Le résultat du système de données est le spectre de masse, un graphique du nombre d'ions détectés en fonction de leur rapport  $m/z$ .



# *La spectroscopie de masse (SM)*

## 1. Introduction de l'échantillon

Avant que les ions puissent se former, un flux de molécules doit être introduit dans la source d'ions (chambre d'ionisation) où l'ionisation a lieu. Un système d'entrée d'échantillon fournit ce flux de molécules.

Un échantillon étudié par spectrométrie de masse peut être un gaz, un liquide ou un solide. Une quantité suffisante de l'échantillon doit être convertie à l'état de vapeur pour obtenir le flux de molécules qui doit s'écouler dans la chambre d'ionisation. Bien entendu, avec les gaz, la substance est déjà vaporisée, un simple système d'admission peut donc être utilisé. Ce système d'entrée n'est que partiellement mis sous vide, de sorte que la chambre d'ionisation elle-même est à une pression inférieure à celle du système d'entrée d'échantillon.

## *La spectroscopie de masse (SM)*

L'échantillon est introduit dans un réservoir plus grand, à partir duquel les molécules de vapeur peuvent être aspirées vers la chambre d'ionisation, qui est à basse pression. Pour garantir qu'un flux constant de molécules passe dans la chambre d'ionisation, la vapeur traverse un petit trou d'épingle, appelé fuite moléculaire, avant d'entrer dans la chambre. Le même système peut être utilisé pour les liquides ou solides volatils. Pour les matériaux moins volatils, le système peut être conçu pour s'adapter à un four, qui peut chauffer l'échantillon pour augmenter la pression de vapeur de l'échantillon. Il faut veiller à ne chauffer aucun échantillon à une température à laquelle il pourrait se décomposer.

Avec les échantillons non volatils, d'autres systèmes d'entrée d'échantillon doivent être utilisés. Une méthode courante est la méthode de sonde directe. L'échantillon est placé sur une fine boucle métallique ou une broche sur la pointe de la sonde, qui est ensuite insérée dans la chambre d'ionisation.

# *La spectroscopie de masse (SM)*

## **2. Système d'ionisation**

Il existe plusieurs méthodes d'ionisation. La plus répandue est l'impact électronique.

### ***Ionisation électronique (EI)***

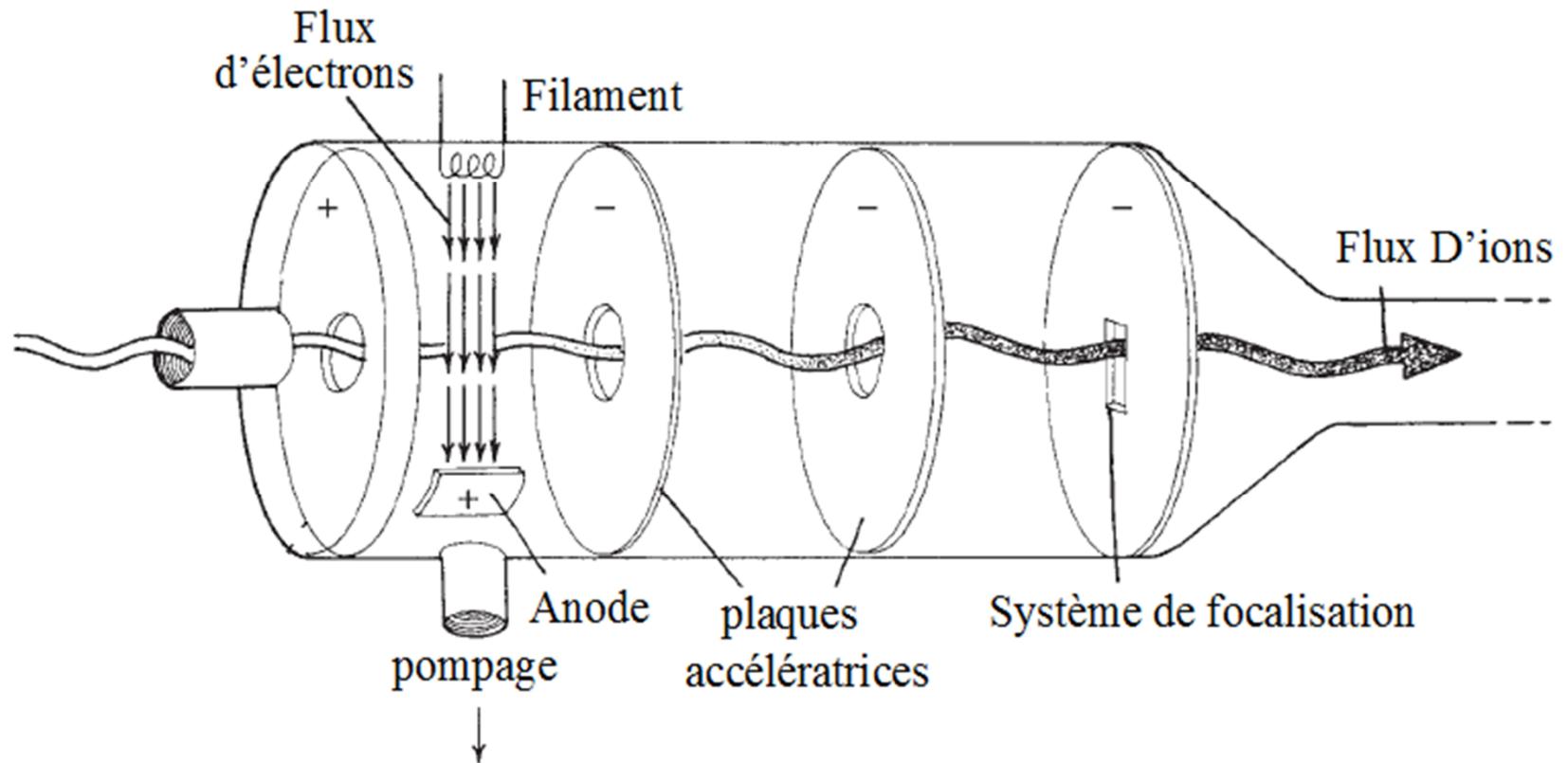
La méthode la plus simple et la plus courante pour convertir l'échantillon en ions est l'ionisation électronique (EI). Dans l'EI-MS, un faisceau d'électrons de haute énergie est émis par un filament chauffé à plusieurs milliers de degrés Celsius. Ces électrons de haute énergie frappent le flux de molécules admis depuis le système d'entrée de l'échantillon. La collision électron-molécule enlève un électron de la molécule, créant ainsi un cation. Une plaque répulsive, qui transporte un potentiel électrique positif, dirige les ions nouvellement créés vers une série de plaques accélératrices.

## *La spectroscopie de masse (SM)*

Une grande différence de potentiel, allant de 1 à 10 kilovolts (kV), appliquée sur ces plaques accélératrices, produit un faisceau rapide d'ions positifs. Un système de focalisation dirige les ions vers un faisceau uniforme. La plupart des molécules de l'échantillon ne sont pas du tout ionisées mais sont continuellement aspirées par des pompes à vide connectées à la chambre d'ionisation. Certaines molécules sont converties en ions négatifs par absorption d'électrons. La plaque répulsive absorbe ces ions négatifs. Il est possible d'inverser la polarité des plaques répulsives et accélératrices dans certains instruments, permettant ainsi une analyse massive des ions négatifs (anions) créés par capture d'électrons lorsque les molécules de l'échantillon sont frappées par le faisceau d'électrons. Une petite proportion des ions positifs formés peuvent avoir une charge supérieure à un. Ceux-ci sont accélérés de la même manière que les ions positifs monochargés.

# *La spectroscopie de masse (SM)*

## Chambre d'ionisation électronique



# *La spectroscopie de masse (SM)*

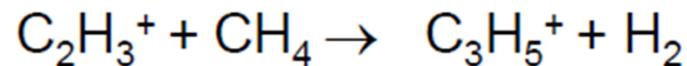
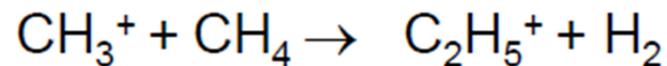
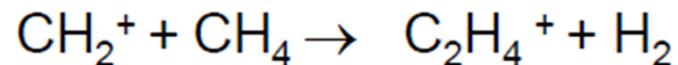
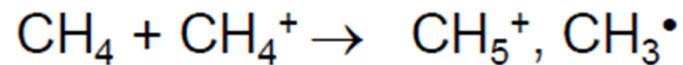
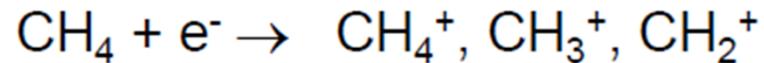
## *Ionisation Chimique (CI)*

Dans le cas d'ionisation chimique (CI), les molécules de l'échantillon sont combinées avec un flux de gaz réactif ionisé présent en grand excès par rapport à l'échantillon. Lorsque les molécules de l'échantillon entrent en collision avec le gaz réactif pré ionisé, certaines molécules de l'échantillon sont ionisées par divers mécanismes, notamment le transfert de protons, le transfert d'électrons et la formation d'adduits. Presque n'importe quel gaz ou un liquide hautement volatil peut être utilisé comme gaz réactif pour le CI. Les réactifs ionisants courants pour le CI-MS comprennent le méthane, l'ammoniac, l'isobutane et le méthanol. Lorsque le méthane est utilisé comme gaz réactif CI, l'événement d'ionisation prédominant est le transfert de protons depuis un ion  $CH_5^+$  à l'échantillon.

# *La spectrométrie de masse (SM)*

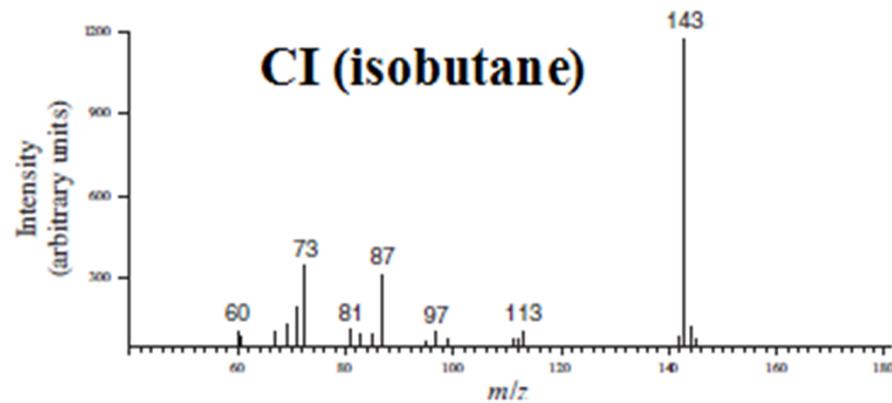
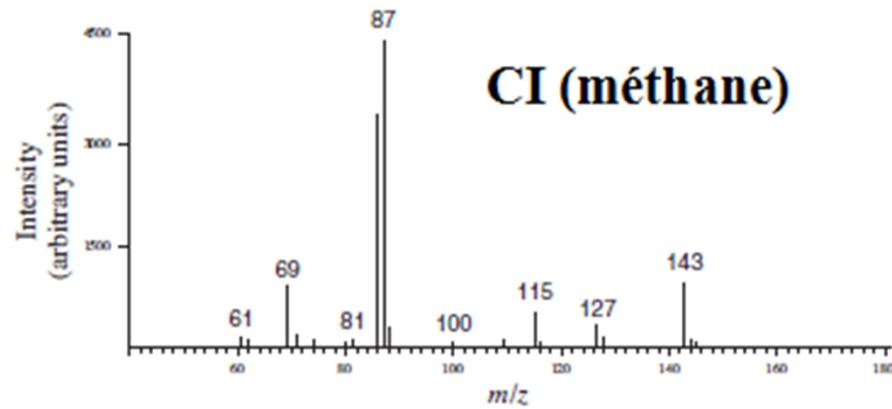
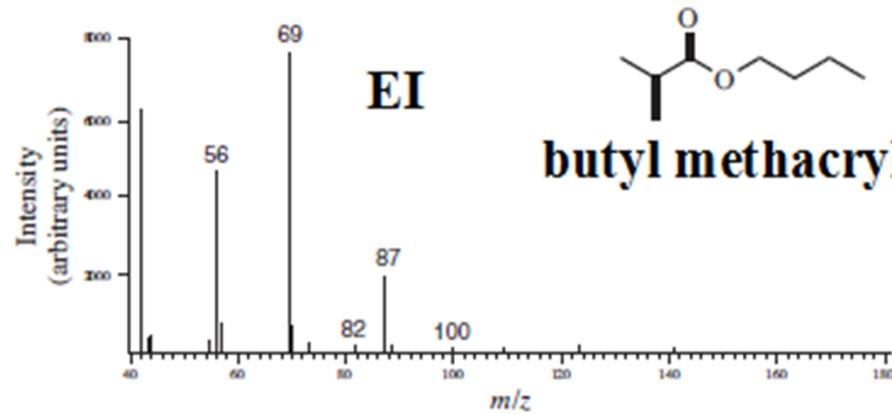
Le gaz réactif utilisé détermine le comportement d'ionisation et de fragmentation de l'analyte.

Les principales réactions du méthane sont:



Faire varier le gaz réactif dans CI permet de faire varier la sélectivité de l'ionisation et le degré de fragmentation des ions. Le choix du gaz réactif doit être fait avec soin pour faire correspondre au mieux l'affinité protonique du gaz réactif avec celle de l'échantillon afin de garantir une ionisation efficace de l'échantillon sans fragmentation excessive.

# La spectrométrie de masse (SM)



# *La spectroscopie de masse (SM)*

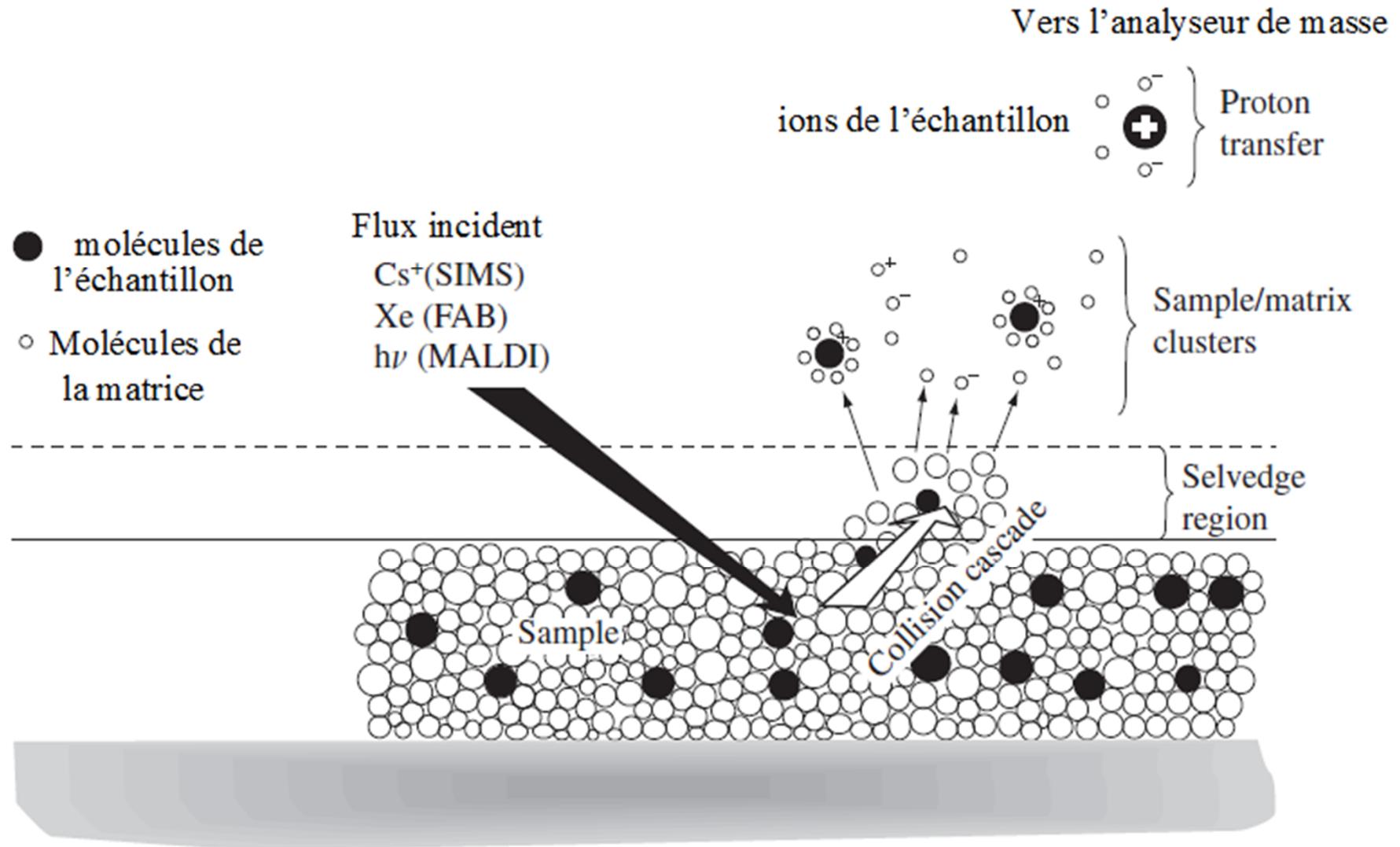
## *Ionisation par désorption (SIMS, FAB et MALDI)*

Les méthodes EI et CI nécessitent un échantillon relativement volatil (faible poids moléculaire). Des techniques d'ionisation développées plus récemment permettent l'analyse de grosses molécules non volatiles par spectrométrie de masse.

Trois de ces méthodes, la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), le bombardement d'atomes rapides (FAB) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI), sont toutes des techniques d'ionisation par désorption (DI).

Lors de l'ionisation par désorption, l'échantillon à analyser est dissous ou dispersé dans une matrice et placé sur le trajet d'un faisceau d'ions à haute énergie (1 à 10 keV) (SIMS), d'atomes neutres (FAB) ou photons de haute énergie (LASER) (MALDI).

# La spectroscopie de masse (SM)



## *La spectroscopie de masse (SM)*

Les faisceaux d'Ar<sup>+</sup> ou de Cs<sup>+</sup> sont souvent utilisés dans le SIMS, et les faisceaux d'atomes neutres d'Ar ou de Xe sont courants dans le FAB. La plupart des spectromètres MALDI utilisent un laser à azote qui émet à 337 nm, mais certaines applications utilisent un laser infrarouge (IR) pour l'analyse directe d'échantillons contenus dans des gels ou des plaques de chromatographie sur couche mince (CMC).

La collision de ces ions/atomes/photons avec l'échantillon ionise certaines molécules de l'échantillon et les éjecte de la surface. Les ions éjectés sont ensuite accélérés vers l'analyseur de masse comme avec d'autres méthodes d'ionisation. Puisque le FAB utilise des atomes neutres pour ioniser l'échantillon, la détection des ions positifs et négatifs est possible.

# *La spectroscopie de masse (SM)*

## 3. Analyseur de masse

Une fois l'échantillon est ionisé, le faisceau d'ions est accéléré par un champ électrique puis passe dans l'analyseur de masse, la région du spectromètre de masse où les ions sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Comme il existe de nombreuses méthodes d'ionisation, il existe également plusieurs types d'analyseurs de masse. Bien que certains analyseurs de masse soient plus polyvalents que d'autres, aucune des options n'est universelle. Le spectromètre de masse mesure les signaux d'ions pour donner un spectre de masse qui peut fournir des informations utiles sur le poids moléculaire, la structure, l'identité et la quantité d'un composé.

Il existe différents types d'analyseurs de masse:

- Simple quadripôle (SQ)
- Triple quadripôle (QQQ)
- Temps de vol (TOF)
- Piège à ions (IT)

# *La spectroscopie de masse (SM)*

L'énergie cinétique d'un ion accéléré est égale à:  $\frac{1}{2}mv^2 = zV$

où  $m$ ,  $v$  sont la masse et la vitesse de l'ion, respectivement.  $z$  est son charge et  $V$  est la différence de potentiel des plaques accélératrices. Dans l'analyseur de masse à secteur magnétique, les ions passent entre les pôles d'un aimant. En présence d'un champ magnétique, une particule chargée décrit une trajectoire de vol courbe. L'équation qui donne le rayon de courbure ( $r$ ) de cette trajectoire est:

$$r = \frac{mv}{zB}$$

où  $B$  est l'intensité du champ magnétique. Si ces deux équations sont combinées pour éliminer le terme de vitesse, le résultat est:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

## *La spectroscopie de masse (SM)*

Plus la valeur de  $m/z$  est grande, plus le rayon de la trajectoire courbe est grand. Le tube analyseur de l'instrument est construit pour avoir un rayon de courbure fixe. Une particule avec le rapport  $m/z$  correct peut franchir le tube incurvé de l'analyseur et atteindre le détecteur. Les particules avec des rapports  $m/z$  trop grands ou trop petits heurtent les parois du tube analyseur et n'atteignent pas le détecteur. La méthode ne serait pas très intéressante si des ions d'une seule masse pouvaient être détectés. Par conséquent, l'intensité du champ magnétique varie en continu (appelé balayage du champ magnétique) afin que tous les ions produits dans la chambre d'ionisation puissent être détectés. L'enregistrement produit à partir du système de détection se présente sous la forme d'un tracé du nombre d'ions par rapport à leurs valeurs  $m/z$ .

# *La spectroscopie de masse (SM)*

## 4. Spectre de masse

Le spectre de masse est un diagramme qui représente :

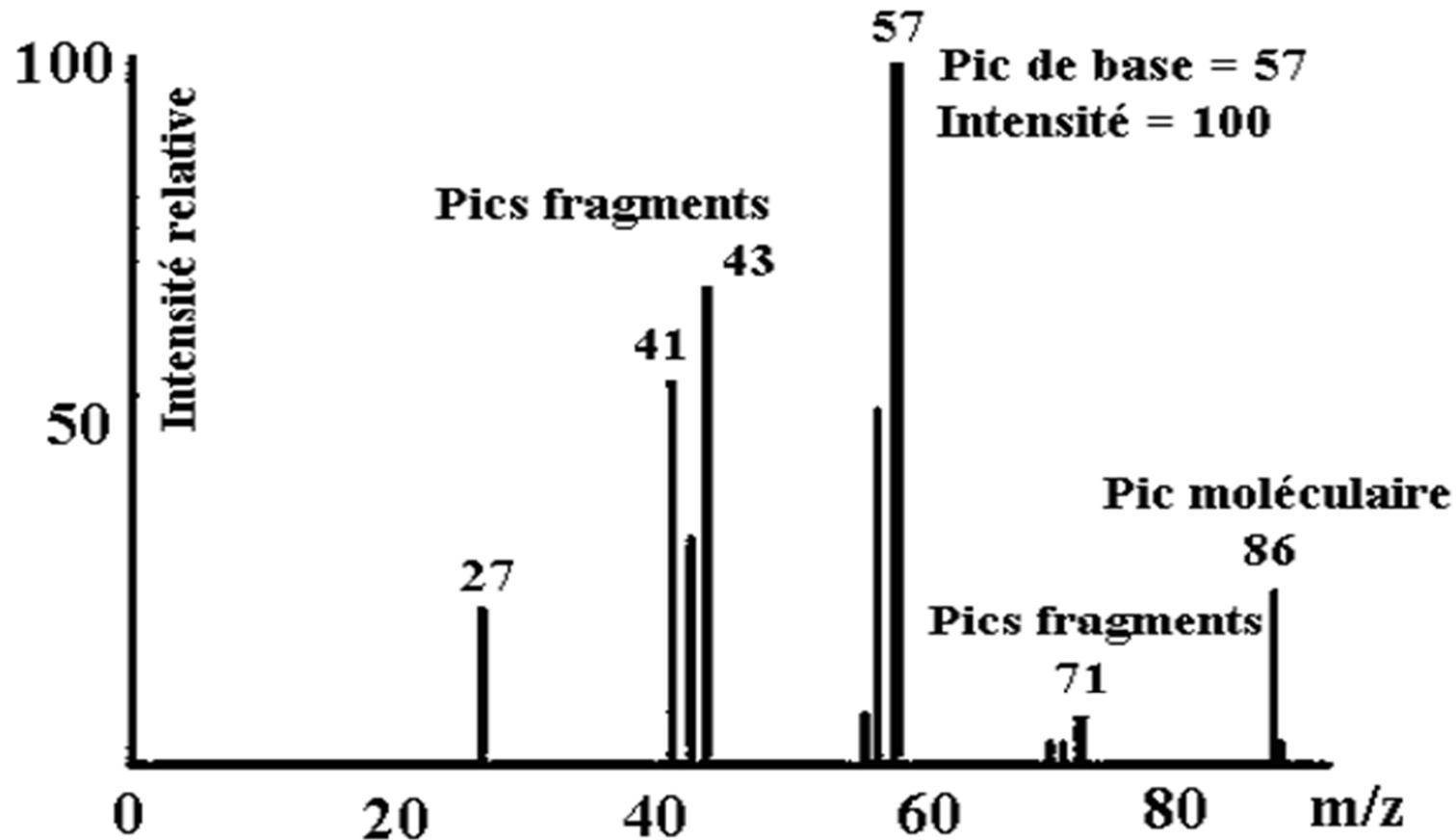
- selon l'axe des abscisses : les rapports  $m/z$  des ions détectés (en impact électronique,  $z = 1$ ;  $m/z$  s'exprime alors en Dalton).
- selon l'axe de ordonnées : l'abondance relative de ces ions.

Celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.

Les différents types de pics observés dans un spectre de masse sont :

- Le pic de base : c'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable.
- Le pic moléculaire ou pic parent : il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.
- Les pics fragments : ils correspondent aux différents ions fragments.

# *La spectroscopie de masse (SM)*



Spectre de masse de l'hexane  $C_6H_{14}$  ( $M=86$ )

# **Chapitre 7 :**

# **Spectroscopie RMN**

# *La spectroscopie RMN*

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique plus importante pour les chimistes que la spectroscopie infrarouge. De nombreux noyaux peuvent être étudiés par les techniques de RMN, mais l'hydrogène et le carbone sont les plus couramment disponibles. Alors que la spectroscopie infrarouge (IR) révèle les types de groupes fonctionnels présents dans une molécule, la RMN donne des informations sur le nombre d'atomes magnétiquement distincts étudiés. Lorsque les noyaux d'hydrogène (protons) sont étudiés, par exemple, on peut déterminer le nombre de chacun des types distincts de noyaux d'hydrogène ainsi qu'obtenir des informations sur la nature de l'environnement immédiat de chaque type. Des informations similaires peuvent être déterminées pour les noyaux de carbone. La combinaison des données IR et RMN est souvent suffisante pour déterminer la structure d'une molécule inconnue.

# *La spectroscopie RMN*

## Spin nucléaire

De nombreux noyaux atomiques possèdent une propriété appelée spin : les noyaux se comportent comme s'ils tournaient. En fait, tout noyau atomique possédant soit une masse impaire, soit un numéro atomique impair, ou les deux, possède un spin quantifié et un moment magnétique. Les noyaux les plus courants possédant un spin sont:  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_7\text{N}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ , et  ${}^{19}_9\text{F}$ . Notez que les noyaux des isotopes ordinaires (les plus abondants) du carbone et de l'oxygène ( ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ), ne sont pas inclus parmi ceux possédant la propriété de spin. Cependant, le noyau de l'atome d'hydrogène ordinaire, le proton, possède un spin. Pour chaque noyau avec spin, le nombre d'états de spin autorisés qu'il peut adopter est quantifié et déterminé par son nombre quantique de spin nucléaire  $I$ . Pour chaque noyau, le nombre  $I$  est une constante physique, et il y a  $2I+1$  dans la séquence :  $-I, (-I+1), \dots, (I-1), +I$ .

# La spectroscopie RMN

## Nombre de spin pour certain noyaux

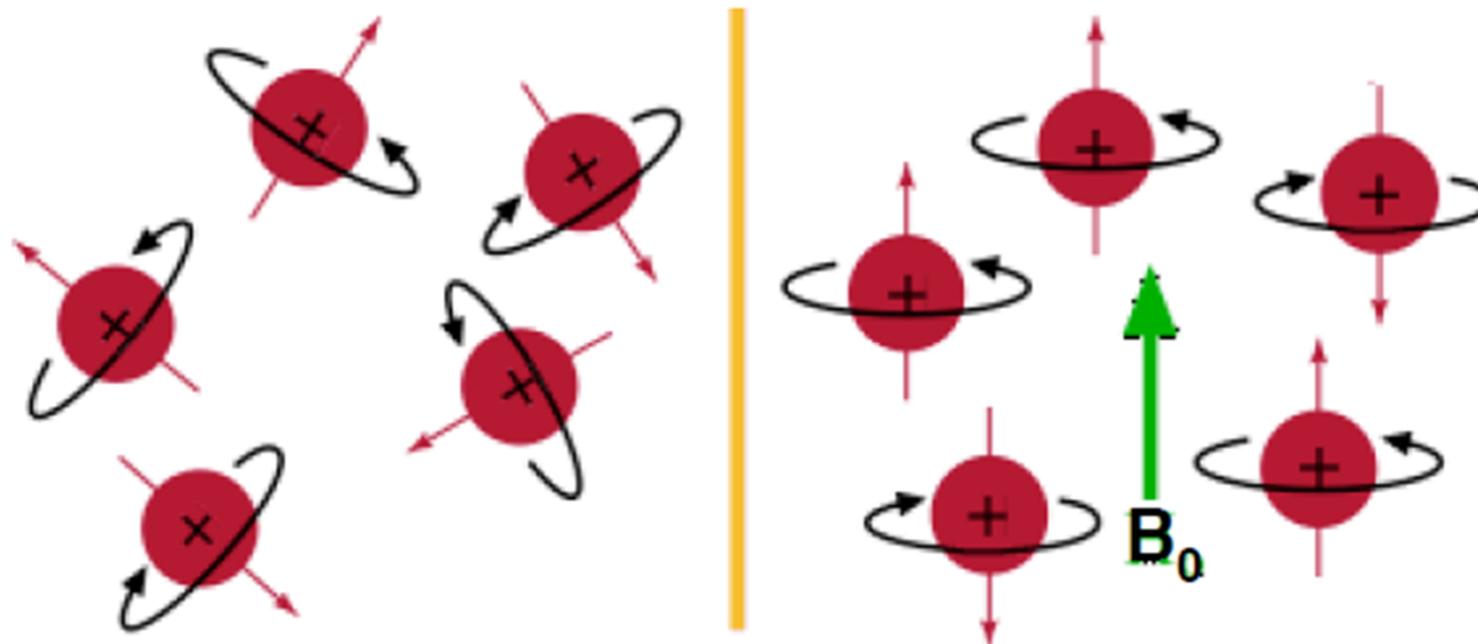
Element	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{17}_8\text{O}$	${}^{19}_9\text{F}$	${}^{31}_{15}\text{P}$	${}^{35}_{17}\text{Cl}$
Nombre de spin nucléaire	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
Nombre d'états de spin	2	3	0	2	3	0	6	2	2	4

## Moment magnétique nucléaire

Les états de spin ne sont pas d'énergie équivalente dans un champ magnétique appliqué car le noyau est une particule chargée et toute charge en mouvement génère son propre champ magnétique. Ainsi, le noyau possède un moment magnétique  $m$  généré par sa charge et son spin.

# *La spectroscopie RMN*

Un noyau d'hydrogène peut avoir une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre (+1/2) ou dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (-1/2), et les moments magnétiques nucléaires ( $m$ ) dans les deux cas sont pointés dans des directions opposées.



# *La spectroscopie RMN*

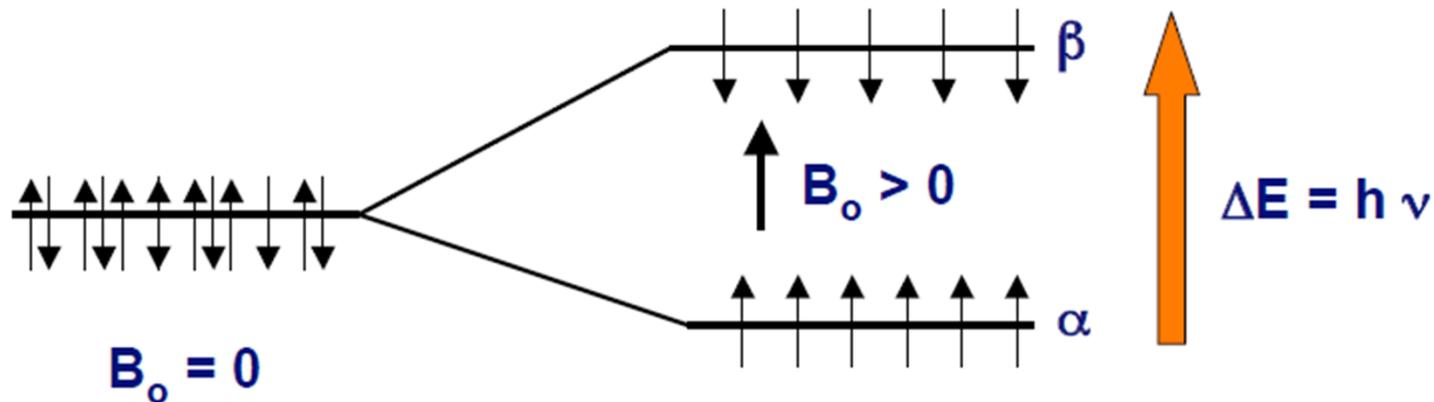
En absence de champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux sont orientés de manière aléatoire. Dans un champ magnétique appliqué, tous les protons ont leurs moments magnétiques soit alignés avec le champ, soit opposés à celui-ci.

Les noyaux d'hydrogène ne peuvent adopter que l'une ou l'autre de ces orientations par rapport au domaine appliqué. L'état de spin (+1/2) est d'énergie plus faible puisqu'il est aligné avec le champ, tandis que l'état de spin (-1/2) est d'énergie plus élevée puisqu'il est opposé au champ appliqué.

Lorsqu'on applique un champ magnétique  $B_0$ , les moments s'alignent avec  $B_0 //$  ou anti  $//$  ce qui donne 2 niveaux énergétiques  $\alpha$  et  $\beta$  (levée de dégénérescence).

# *La spectroscopie RMN*

## Absorption d'énergie



Le phénomène de résonance magnétique nucléaire se produit lorsque des noyaux alignés avec un champ appliqué sont amenés à absorber de l'énergie et à modifier leur orientation de spin par rapport au champ appliqué. L'absorption d'énergie est un processus quantifié et l'énergie absorbée doit être égale à la différence d'énergie entre les deux états impliqués.

# *La spectroscopie RMN*

En pratique, cette différence d'énergie est fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué  $B_0$ . Plus le champ magnétique appliqué est fort, plus la différence d'énergie entre les états de spin possibles est grande.

$$E_{\text{absorbé}} = \Delta E = \left( E\left(-\frac{1}{2}\right) - \left( E\left(+\frac{1}{2}\right) \right) \right) = h\nu = f(B_0)$$

La séparation des niveaux d'énergie dépend également du noyau particulier impliqué. Chaque noyau (hydrogène, chlore, etc.) a un rapport différent entre le moment magnétique et le moment cinétique puisque chacun a une charge et une masse différentes. Ce rapport, appelé **rapport magnétogyrique**  $\gamma$ , est une constante pour chaque noyau et détermine la dépendance énergétique du champ magnétique :

$$\Delta E = h\nu = f(\gamma B_0)$$