

**THESE**

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

Mention : SPECTROCHIMIE

par

Christophe DEPECKER

**LA REFLEXION DIFFUSE ASSOCIEE A LA SPECTROMETRIE IRTF :  
UNE NOUVELLE ETAPE DANS L'ANALYSE "IN SITU" DES  
COMPOSES SOLIDES**



soutenu le 15 Juin 1988 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	M. DELHAYE	Président
		J.P. BONNELLE	Rapporteur
		J.P. HUVENNE	Rapporteur
		J.C. BOULOU	Examineur
		P. LEGRAND	Examineur
		J.C. ROUSSEL	Examineur
	Mme	G. WROBEL	Examineur

A mes parents.

A Françoise,  
A Pierre et à Louis.

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (LP 2641) dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherche.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M. DELHAYE, Directeur d'institut au C.N.R.S. pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son Laboratoire, et à l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury.

Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, Directeur du Laboratoire de Catalyse hétérogène et homogène (UA 402) a permis, à l'occasion d'une collaboration fructueuse, la valorisation de ce travail, et a accepté de juger ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur J.P. HUVENNE, Maître de Conférence à la Faculté de Pharmacie de Lille m'a fait profité de son expérience dans le domaine de la spectrométrie IRTF et a bien voulu être rapporteur de ce travail.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur le Professeur P. LEGRAND, Directeur du Département Instrumentation de l'école Universitaire d'Ingénieurs de Lille, qui m'a initié à la spectrométrie IRTF, et qui m'a laissé toutes initiatives pour le développement de cette technique. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Que Madame G. WROBEL, maître de Conférence à l'U.S.T.L Flandres Artois trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude pour son aide apportée à l'étude des systèmes catalytiques dans laquelle sa compétence a largement contribué au développement de ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser des remerciements à Monsieur J.C. ROUSSEL, Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole, et à Monsieur J.C. BOULOU, Ingénieur de la Société Bruker, qui se sont intéressés à ce travail, et qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir l'examiner.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur F. WALLART, Chargé de mission aux Relations Industrielles (C.N.R.S) qui m'a toujours témoigné une bienveillante attention.

Enfin la liste des remerciements serait incomplète si j'omettais de citer les chercheurs, ingénieurs, et techniciens qui m'ont apporté une aide précieuse et amicale particulièrement Madame M. VANDAELE dont le dévouement et la gentillesse ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire effectué au CITI à l'aide du logiciel de traitement de texte MINT et de l'imprimante P400, ainsi que Monsieur J.P. LABAEYE pour sa contribution à la réalisation des figures de ce mémoire et des diapositives de l'exposé.

## Table des Matières

<b>1. MISE AU POINT THEORIQUE DU PHENOMENE DE REFLEXION</b>	<b>5</b>
1.1 L'Aspect macroscopique	7
1.1.1 La loi de Lambert	7
1.1.2 Représentation graphique d'une surface	10
1.1.3 Deux types de réflexion macroscopique	11
1.2 Aspect microscopique	16
1.2.1 Théorie élémentaire et fonction de distribution	16
1.2.2 La diffusion de Rayleigh	21
1.2.3 La diffusion de Mie	27
1.3 Les théories Phénoménologiques	32
1.3.1 La théorie rigoureuse de transfert de radiation	32
1.3.2 Les théories phénoménologiques de Pitts-Giovanelli et de Rozenberg	35
1.3.3 La théorie phénoménologique de Kubelka-Munk	36
<b>2. TECHNIQUES INSTRUMENTALES EN REFLEXION INFRAROUGE</b>	<b>49</b>
2.1 L'instrumentation liée à la réflexion localisée	49
2.1.1 Le goniomètre	49
2.1.2 La réflexion spéculaire et les techniques dérivées	50
2.1.3 La réflexion totale atténuée (ATR)	55
2.2 L'instrumentation liée à la réflexion diffuse	60
2.2.1 Les cavités sphériques	60
2.2.2 Les cavités asphériques	64
2.2.3 La nouvelle génération d'accessoires	69
2.3 Le dispositif Harrick	72
2.3.1 Présentation du montage	72
2.3.2 Le réglage du montage	73
2.3.3 Les modifications de l'accessoire Harrick	76
<b>3. OBTENTION DES SPECTRES INFRAROUGES PAR REFLEXION DIFFUSE</b>	<b>83</b>
3.1 Etude comparative des spectres obtenus par transmission et par réflexion diffuse	83
3.1.1 Etudes des spectres de sources	83
3.1.2 Etude d'un produit pur	86
3.1.3 Etude d'un produit non coloré pur et dilué	88
3.1.4 Etude d'un produit coloré pur et dilué	90

3.2	L'échantillonnage en réflexion diffuse	92
3.2.1	La répétabilité spectrale	92
3.2.2	Les méthodes de préparation en réflexion diffuse	93
3.3	Influence de certains paramètres sur le spectre de réflexion diffuse	100
3.3.1	La taille des particules	101
3.3.2	La réflexion spéculaire	106
3.3.3	Approche de la mesure du volume réel répondant à l'excitation infrarouge	111
3.3.4	L'analyse quantitative en réflexion diffuse	115
<b>4.</b>	<b>LA REFLEXION DIFFUSE APPLIQUEE A L'ÉTUDE DE SYSTEMES CATALYTIQUES</b>	<b>123</b>
4.1	La réflexion diffuse IRTF : une méthode d'étude de surface	123
4.2	Présentation des solides catalytiques étudiés	126
4.2.1	Le cuivre déposé sur alumine	126
4.2.2	Le chromite de cuivre	130
4.3	Mise au point expérimentale	133
4.3.1	La chaîne de mesure	133
4.3.1.1	Le Spectromètre	134
4.3.1.2	L'accessoire de réflexion diffuse et la cellule	134
4.3.1.3	La régulation thermique et le système d'introduction et de purification des gaz	138
4.3.2	Protocole d'étude des solides	139
4.3.2.1	Conditions expérimentales	139
4.3.2.2	Description des séquences de traitements	140
4.3.2.3	Conditions d'enregistrement des spectres	146
4.4	Résultats et discussion	150
4.4.1	Etude infrarouge de l'isoprène	150
4.4.2	L'alumine	153
4.4.2.1	Activation du solide	153
4.4.2.2	Influence de l'hydrogène et importance de la purification des gaz	159
4.4.2.3	Adsorption d'isoprène sur alumine	160
4.4.2.4	Conclusion	167
4.4.3	Le cuivre déposé sur alumine $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	167
4.4.3.1	Activation du solide	167
4.4.3.2	Adsorption d'isoprène sur le cuivre déposé sur alumine	168
4.4.3.3	Hydrogénation de l'isoprène adsorbé sur le cuivre déposé sur alumine	171
4.4.4	Comparaison des résultats obtenus pour l'alumine et $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	174
4.4.5	Interprétation des spectres infrarouges obtenus pour le "chromite de cuivre"	176

4.4.5.1	Activation du solide	176
4.4.5.2	Oxydation du "chromite du cuivre"	180
4.4.5.3	Hydrogénation de l'isoprène	183

## INTRODUCTION

Pendant longtemps la spectroscopie infrarouge s'est intéressée exclusivement à l'étude de la composante transmise du faisceau incident au travers de l'échantillon. C'est plus particulièrement grâce à la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier que la réflexion diffuse a été développée dans ces dernières années. Lorsque nous avons débuté cette étude en 1983, peu de travaux concernant l'application de cette méthode à la région spectrale du moyen infrarouge avaient été publiés. En revanche une bibliographie importante sur l'aspect théorique en réflexion diffuse était disponible. D'origines très diverses et sur une période de temps très étendue, une mise au point sur ce sujet nous est apparu nécessaire à la compréhension du phénomène complexe de réflexion diffuse. Ce chapitre prend en compte à partir des grandes théories l'aspect macroscopique qui permet de présenter, au travers de l'observation de surfaces différentes, les principales caractéristiques de la réflexion. A partir de modèles microscopiques peuvent être dégager certaines considérations associées à l'état dans lequel se trouve l'échantillon. Enfin au travers des théories phénoménologiques apparaît le phénomène d'absorption qui relie le spectre aux caractéristiques vibrationnelles du composé étudié et qui fait de ce type de spectroscopie une méthode analytique de premier choix.

Bien connue dans le domaine U.V. Visible, et grâce aux sphères d'intégration cette technique a pu être ensuite adaptée à la spectrométrie infrarouge. Les progrès importants réalisés dans la fabrication d'éléments optiques asphériques ont permis le développement d'une nouvelle génération d'accessoires et ont placé l'analyse infrarouge par réflexion diffuse à un niveau d'utilisation beaucoup plus aisé. Dans sa version de base, cet outil constitue actuellement un moyen d'obtention de spectre, sinon plus rapide, en tout cas en imposant un minimum de perturbation à l'échantillon par rapport à l'étude conventionnelle en transmission. Issue de l'instrumentation en réflexion, cette génération s'est développée autour d'une notion de cavité, dont la réalisation a suivi des voies diverses. Le second chapitre montre la chronologie dans cette réalisation et sans constituer une étude comparative, discute des points prépondérants dans la construction des montages.

De par la multiplicité des images spectrales issues des différentes méthodes en spectrométrie infrarouge obtenues sur un échantillon, résulte un ensemble de considérations associées à la technique d'observation ainsi qu'à la préparation du composé. Pendant longtemps la seule prise en compte de la partie transmise du faisceau incident avait pu laisser croire à l'unicité du spectre infrarouge conforté par les résultats obtenus en photoacoustique et en énergie. Mis complètement à l'écart, la spectroscopie par réflexion a longtemps été considérée comme une technique à part, s'adressant à des composés particuliers.

Il a fallu attendre la réflexion totale atténuée et surtout la réflexion diffuse pour voir promulguer la réflexion au rang des méthodes d'analyse, et rassembler les différentes "instantanées" de l'échantillon prise avec chaque méthode. Ainsi est apparue en plus des informations spectrales, la notion de l'état du composé, dont l'influence des différents paramètres sur le spectre mis en évidence dans le chapitre théorie, sera développée à partir des considérations instrumentales du chapitre 3. Cette dépendance, pouvant apparaître comme un inconvénient, confère à la méthode une grande liberté dans l'analyse des composés solides en même temps qu'elle appelle à la prudence et implique une définition précise de l'état du solide lors de l'interprétation spectrale.

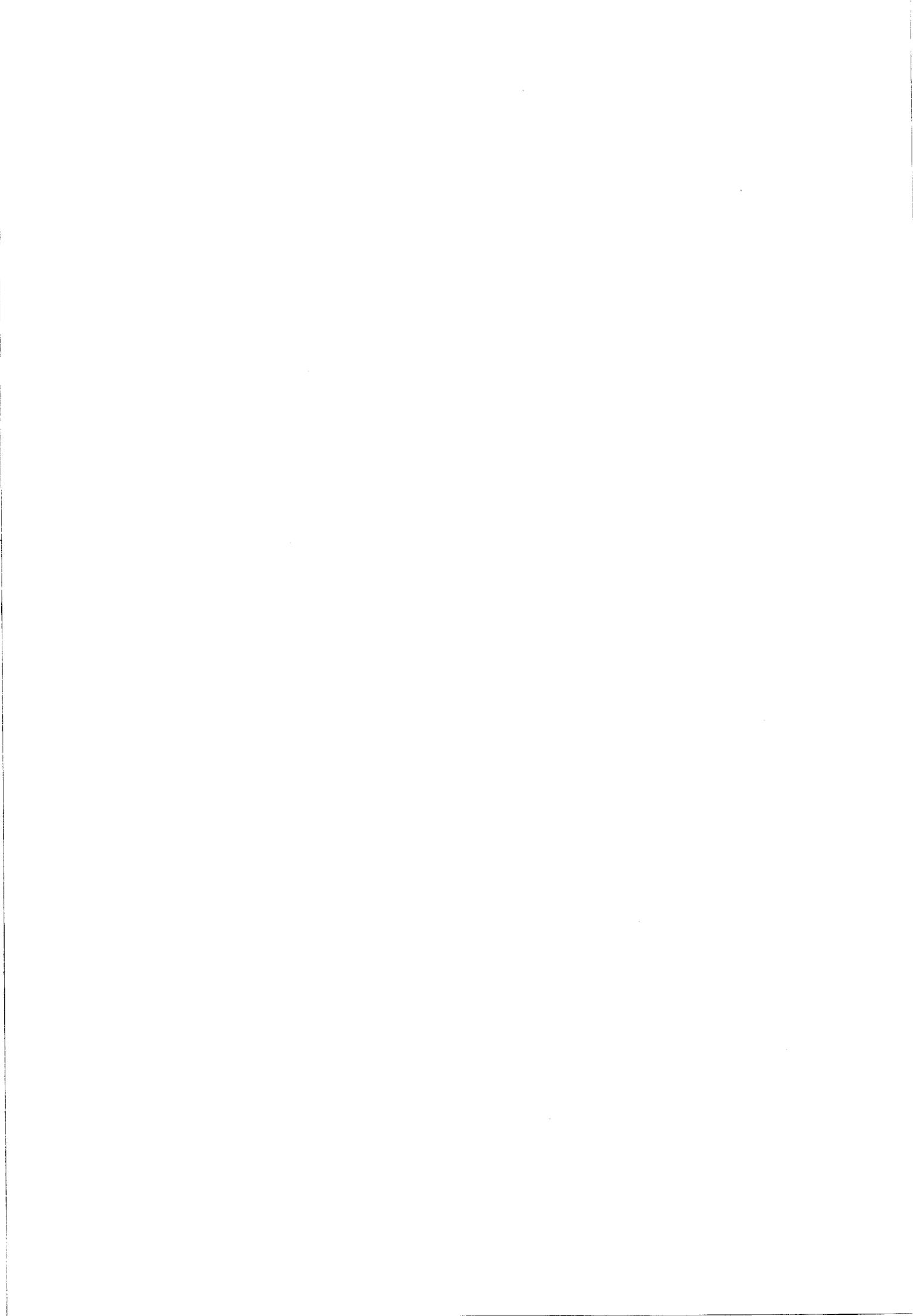
C'est cette liberté, dont nous avons voulu mettre en valeur la puissance en étudiant par réflexion diffuse associée à la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier des systèmes solides particulièrement sensibles aux contraintes imposées par la spectrométrie conventionnelle. Ces études qui ont nécessité une phase de mise au point délicate, ont pu être étendues aux systèmes catalytiques. Ce qui a permis de valoriser l'ensemble des principaux avantages de ce couplage et mettre en évidence l'apport de cette technique à l'étude "in situ" de composés solides.

Dans la dernière partie, deux systèmes catalytiques ont pu être suivis grâce à cet ensemble pendant l'activation du catalyseur puis durant le déroulement d'une réaction modèle.

## PREMIER CHAPITRE

### I – MISE AU POINT THÉORIQUE DU PHÉNOMÈNE DE RÉFLEXION

1. *L'aspect macroscopique*
2. *L'aspect microscopique*
3. *Les théories phénoménologiques*



# Chapitre 1

## MISE AU POINT THEORIQUE DU PHENOMENE DE REFLEXION

L'interaction d'une onde avec un milieu matériel se traduit, dans le cadre de la spectroscopie moléculaire, par un processus d'absorption de l'onde sur des domaines discrets de fréquence, correspondant aux modes de vibration des liaisons chimiques constituant les molécules de l'échantillon. L'intérêt spectroscopique réside dans l'acquisition de ce spectre de vibration par les moyens instrumentaux mis à disposition. Ainsi pendant longtemps, seule la partie transmise du faisceau a pu être utilisée. Cependant, l'information spectrale est aussi contenue dans la partie réfléchie. L'analyse de cette dernière ne s'est effectuée que plus récemment du point de vue instrumentale par rapport à la transmission, et s'est concrétisée par la mise au point de nouvelles techniques. En revanche, les premiers modèles théoriques sont très anciens. Astronomes et opticiens ont plus largement contribué, et contribuent encore, à leur élaboration. De ces multiples développements découle un grand nombre d'approches théoriques, d'origines et de conceptions variées.

Aussi un examen attentif des théories majeures, dans notre domaine, permettra une compréhension du phénomène dans son ensemble. En même temps, il contribuera à la détermination des avantages et inconvénients des équations qui sont associées à ces théories, ainsi que celle de leurs champs d'applications respectifs.

L'étude préliminaire du mode de réflexion en fonction de la surface dégage en premier lieu les concepts fondamentaux. L'analyse spatiale de la distribution des intensités réémises pour une surface permet d'établir une relation expérimentale entre les phénomènes observés et la nature de l'échantillon. Deux modes limites de réflexion peuvent être distingués. Ils correspondent à deux classes d'échantillons, et sont régis par des lois différentes. Ces considérations sont reprises ensuite séparément, en vue d'élaborer des modèles plus précis. Deux conceptions doivent être envisagées.

L'aspect microscopique résulte de l'interaction onde matière traitée au niveau du centre diffusant. Plusieurs théories modélisent par approche successive le processus itératif de l'onde lumineuse avec les particules. Outre la complication croissante du phénomène en fonction de l'augmentation de la densité de matière, apparaît la précision de paramètres influents dans la détermination et l'intensité du processus de réflexion.

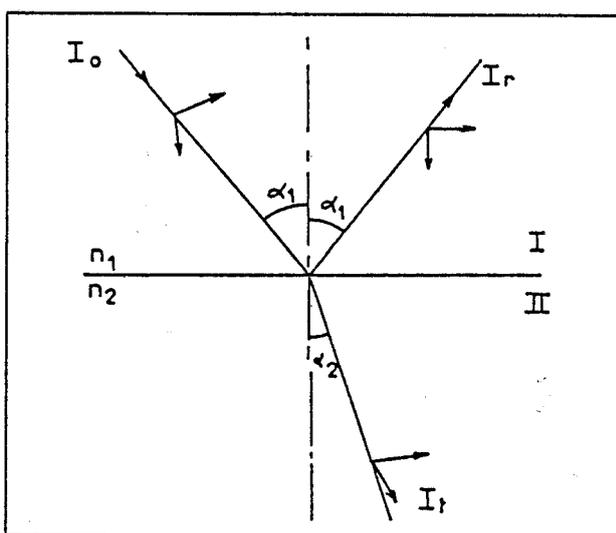
L'aspect macroscopique concerne le second point de vue. Il permet d'établir, contrairement aux considérations microscopiques, les équations rigoureuses relatives au transfert de l'onde dans un milieu quelconque. Néanmoins, l'accès à l'information spectrale n'est pas

encore possible. La formulation d'hypothèses restrictives rendent ces équations générales parfaitement applicables aux problèmes spectroscopiques, et introduisent les théories phénoménologiques. Cette simplification s'effectue au détriment de l'étendue du champ d'application, imposant la correspondance entre le type de milieu et les équations appropriées. Parmi les plus utilisées, la formule de Pitts Giovanelli; celle de Rozenberg; et la fonction de Kubelka-Munk offre une modélisation de la réflexion adaptée aux problèmes spectroscopiques. Cette dernière délivre rapidement une relation entre la concentration en espèces absorbantes et les éléments spectraux.

## 1.1 L'Aspect macroscopique

### 1.1.1 La loi de Lambert

L'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu quelconque est le siège de phénomènes multiples. L'onde électromagnétique se propage dans le milieu 1, puis se réfléchit, se réfracte à l'interface des milieux 1 et 2. Pour deux milieux diélectriques linéaires, homogènes, isotropes, séparés par une surface plane, les équations de Maxwell donnent accès aux coefficients de transmission et de réflexion, en accord avec la loi de Descartes.



$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$$

Figure 1.  
Interaction macroscopique d'une onde électromagnétique avec une interface

L'étude microscopique d'un milieu diélectrique conduit aux mécanismes de la polarisation. Elle résulte de l'action de l'onde électromagnétique sur un diélectrique, réduite à l'interaction du champ électrique sinusoïdal, sur un ensemble de dipôles induits ou préexistants dans la matière. Différents processus apparaissent suivant la nature du milieu (polarisation électronique, polarisation ionique, polarisation moléculaire).

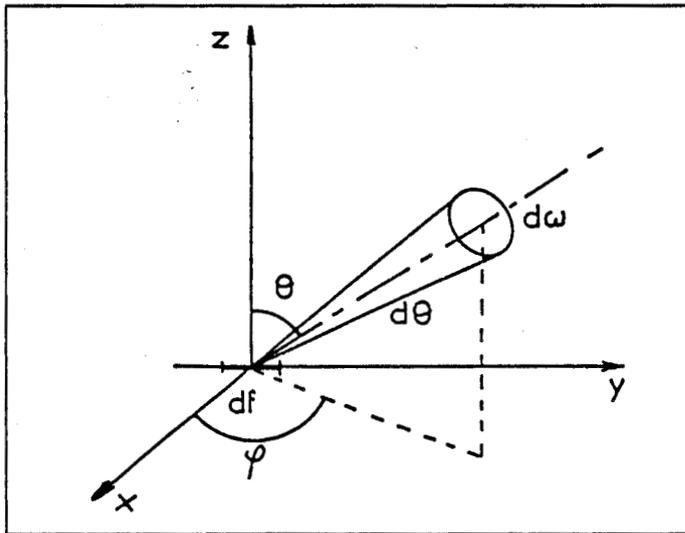
De cette étude, se déduisent les équations traduisant les phénomènes liés à l'absorption et à la dispersion de l'onde par le milieu. L'indice complexe  $\tilde{n} = n - ik$  du milieu prend en compte ces deux effets. Il traduit le comportement de la matière vis à vis du rayonnement auquel elle est soumise. Les phénomènes de réfraction, de réflexion, de dispersion, et d'absorption de l'onde par le milieu diélectrique sont décrits rigoureusement dans ce modèle théorique.

La première loi décrivant le phénomène de réflexion diffuse a été proposée par

Lambert [2] à partir de l'observation simple suivante : "Un mur blanc, éclairé par le soleil semble réémettre une intensité constante dans toutes les directions pour un observateur se déplaçant sur une trajectoire hémisphérique centrée sur un point du mur plan. Pour une surface plane, éclairée par un faisceau parallèle de section efficace suffisamment grande, d'intensité  $I_0$  en  $w/cm^2$ , et faisant un angle d'incidence  $\alpha$ , le flux de lumière par unité de surface s'écrit :

$$\frac{dI_i}{df} = I_0 \cos \alpha \quad (1-1)$$

Le flux de lumière réémise par unité de surface pour un angle  $\theta$  est proportionnel à l'angle solide suivant :



$$\frac{dI_r}{df} = B \cos \theta d\omega \quad (1-2)$$

Figure 2.  
Observation d'un élément de surface  $df$

$$B = \frac{dI_r / df}{\cos \theta d\omega} \quad (1-3)$$

B représente la densité de lumière en  $W/sr \cdot cm^2$

$$or \quad d\omega = \sin \theta d\varphi d\theta \quad (1-4)$$

par intégration, on en déduit que sur tout le demi espace :

$$\Pi B = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} B \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi \quad (1-5)$$

$\varphi$  est l'angle azimutal variant de 0 à  $2 \Pi$  pour la totalité de lumière réémise dans l'hémisphère. L'intensité incidente et celle émise devant être proportionnelles, il en résulte :

$$B\Pi = KI_0 \cos \alpha \quad (1-6)$$

$$\frac{dI_r / df}{d\omega} = B \cos \theta = \frac{KI_0}{\Pi} \cos \alpha \cos \theta \quad (1-7)$$

Le flux de lumière réémise par  $\text{cm}^2$  et par unité d'angle solide est proportionnel au cosinus de l'angle d'incidence et au cosinus de l'angle d'observation. Il est inférieur à l'unité à cause des phénomènes d'absorption. B est communément appelé "albédo" de la surface.

Un processus plus complexe a été envisagé par Seeliger [2]. Il suppose que la radiation pénètre dans le milieu où elle est partiellement absorbée, et partiellement réémise vers la surface, ayant subi dans la matière de nombreuses réflexions, réfractions et diffractions. La somme des contributions de tous les éléments  $dV$ , constituant le volume traversé, représente le flux de lumière réémise par  $\text{cm}^2$  et par unité de l'angle solide suivant :

$$\frac{dI_r / df}{d\omega} = K' \frac{\cos \alpha \cos \theta}{\cos \alpha + \cos \theta} \quad (1-8)$$

La densité de lumière augmente si  $\theta$  augmente.  $K'$  exprime l'intensité incidente  $I_0$  et le coefficient d'absorption  $K$ . La comparaison des densités de flux réémis suivant les deux lois montre que cette fois, contrairement à la loi de Lambert, B est dépendant de  $\theta$ . En effet, sous incidence normale à la surface  $\alpha = 0^\circ$  et pour  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$ , la densité de radiation selon Seeliger varie respectivement de  $K'/2$  à  $K'$ . Cette formulation constitue un pas supplémentaire dans l'approche du phénomène. En effet, tous les volumes élémentaires ne sont pas nécessairement atteints par l'onde incidente directe. Ils peuvent recevoir uniquement un éclairage réfléchi de manière diffuse par les volumes élémentaires voisins, ou les deux simultanément. La prise en compte de ces paramètres complique considérablement le problème, sans pour cela fournir un modèle plus convenable.

Les équations 1-7 et 1-8 peuvent être évaluées suivant deux méthodes :

- Pour une surface éclairée uniformément, observée suivant des valeurs différentes de l'angle  $\theta$ , et pour un angle solide unitaire, la mesure du flux doit être proportionnelle au cosinus de l'angle d'observation.
- Pour une surface variable  $df = df_0 / \cos \theta$ , éclairée par un rayonnement incident, la mesure du flux d'un faisceau de lumière de section efficace constante, observé dans l'angle solide unitaire, est proportionnelle à la densité de la lumière B, et ne dépend pas de  $\theta$  en accord avec l'équation 1-7 alors que, d'après l'équation 1-8, elle devrait diminuer lorsque  $\theta$  diminue.

Les résultats obtenus dépendent fortement de la nature des surfaces, et ne sont pas

toujours interprétables par l'une ou l'autre des théories. De l'étude d'un grand nombre de mesures, [3, 4, 5] découlent quelques conclusions expérimentales importantes.

1. La loi de Lambert n'est vérifiée que pour des valeurs faibles de  $\alpha$  et de  $\theta$ , et des surfaces de type "mat".
2. Les écarts avec cette loi sont d'autant plus importants que  $\alpha$  et  $\theta$  s'éloignent de la normale à la surface.
3. Le flux de lumière réfléchi en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  et de l'angle d'observation  $\theta$  n'est pas symétrique. Ceci est en désaccord avec le principe de réciprocité d'Helmetz [6].

### 1.1.2 Représentation graphique d'une surface

La représentation graphique de tels résultats peut se faire aussi suivant deux méthodes. On peut, dans le cas de la loi de Lambert, tracer l'albédo  $B$  en fonction de  $\theta$ , et ainsi obtenir des droites parallèles à l'axe des  $x$ . L'autre représentation relie l'albédo à l'angle  $\theta$  sous forme d'un vecteur radial dont l'origine est l'élément de surface. Son module est l'intensité lumineuse émise. Sa direction est donnée par celle de l'angle solide d'observation de l'onde réémise. L'ensemble des extrémités de chaque vecteur décrit une courbe polaire appelée "indicatrice de diffusion". Dans le cas de la loi de Lambert, cette indicatrice est une sphère tangente à la surface Fig. 3.

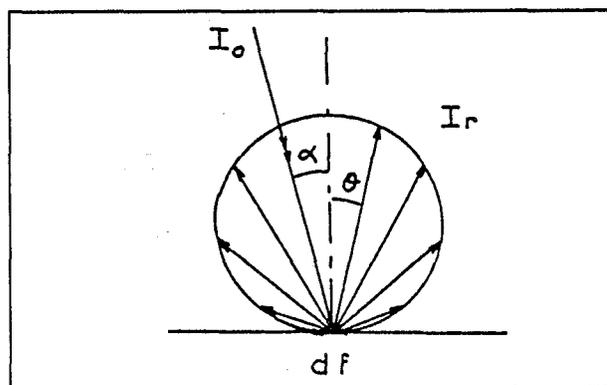


Figure 3.  
Diffusion isotrope selon Lambert

Le diamètre de la sphère dépend de la puissance irradiée par la surface. La lumière réfléchie par unité d'angle solide est isotrope pour toutes les valeurs de l'angle azimutal, et dépend de l'angle d'observation. C'est la réflexion diffuse circulaire, qui traduit parfaitement

l'indépendance de l'albédo  $B$  vis-à-vis de  $\alpha$  et de  $\theta$ . Dans le cas de Seeliger l'indicatrice de diffusion est une ellipse Fig. 4 qui s'aplatit d'autant plus que  $\alpha$  augmente.

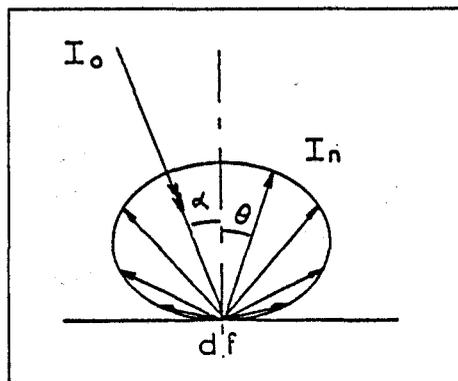


Figure 4.  
Diffusion isotrope selon Seeliger

Jusqu'ici il n'a été envisagé que la lumière réfléchie prise uniquement dans son ensemble, c'est à dire qu'il n'a été émise aucune hypothèse quant à la relation spatiale liant la surface du composé et l'onde réémise. L'étude a priori des surfaces réelles révèle en fait deux catégories de milieux réfléchissants. Il faut distinguer d'une part les surfaces dites mates, pour lesquelles la lumière incidente est renvoyée uniformément dans l'espace, et les surfaces polies associées à la réflexion métallique, dont la direction occupe une partie privilégiée de l'espace. Pour le premier cas, la distribution des intensités réémises suit la loi de Lambert. Pour le second, l'intégralité de l'énergie incidente est renvoyée sous la forme d'une onde contenue dans le plan d'incidence et faisant un angle avec la normale à la surface égale à l'angle d'incidence. Ces deux catégories représentent les cas limites idéals du phénomène de réflexion, et en pratique toutes les surfaces se comportent comme des cas intermédiaires de ces extrêmes. Ainsi les surfaces polies optiquement présentent un fort pourcentage de réflexion localisée, alors que les surfaces rugueuses sont associées à une distribution quasi isotrope des intensités.

### 1.1.3 Deux types de réflexion macroscopique

La représentation graphique de surfaces sous forme d'une indicatrice dégage très clairement les modes de réflexion suivant les types d'échantillons étudiés. Aux surfaces mates est associée une indicatrice proche de la loi de Lambert. Le processus de réflexion qui en découle correspond à la réflexion diffuse. Pour les surfaces polies, l'indicatrice tend à s'allonger dans la direction définie par la loi de Descartes. Le phénomène de réflexion est exclusivement spéculaire. Ces deux modes de réflexion, reliés aux deux types de surfaces, peuvent être abordés

séparément. D'autre part, l'étude de surfaces synthétiques a permis d'étendre la connaissance des paramètres du milieu liés à la surface macroscopique.

Ainsi, pour des interfaces constituées par l'air et des billes de verre aluminées de diamètre 6 micromètres, éclairées par une source annulaire, les déformations plus ou moins notables des indicatrices expriment de manière significative l'influence de l'angle d'incidence, ainsi que l'importance du rapport entre la taille des particules et la longueur d'onde [7]. En effet, l'observation des indicatrices de diffusion montre que l'augmentation de l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface, favorise le phénomène de réflexion spéculaire. De fortes intensités sont enregistrées dans une direction particulière de l'espace. Il semble que les effets d'ombre créés par un éclairage différent de l'incidence normale entraînent un nivellement des rugosités de la surface, qui tend à acquérir une orientation globale privilégiée caractéristique du mode spéculaire. De même, le rapport entre la taille moyenne des particules et la longueur d'onde joue un rôle vis-à-vis du mode de réflexion. La réflexion diffuse devient prédominante lorsque la taille des particules est supérieure ou égale à la longueur d'onde. Le processus est en fait plus complexe et nécessite une subdivision supplémentaire au niveau du mode délocalisé. La longueur d'onde sert d'instrument de mesure vis-à-vis de l'objet. En réalité pour des particules dont les dimensions sont grandes par rapport à la longueur d'onde, mais petites par rapport à la section efficace du faisceau, il est impossible de distinguer les parties du faisceau qui sont réfléchies et réfractées de celles qui suivant le principe de Huygens [8] sont diffractées. Le front d'ondes incomplet ainsi formé, donne lieu au phénomène de diffraction. Chaque point reçoit une vibration, et se comporte comme une source ponctuelle secondaire réémettant dans toutes les directions avec la même fréquence que l'onde incidente avec une amplitude proportionnelle à la surface  $df$  représentée par chaque source élémentaire. L'interférence de ces ondes entraîne des modifications de la distribution angulaire des intensités lumineuses réémises, en fonction de la forme et de la taille des particules, mais indépendamment de leur nature et de leur surface. Les différences de phases entre les sources secondaires sont équivalentes aux différences de phases de la vibration primaire sur la surface considérée.

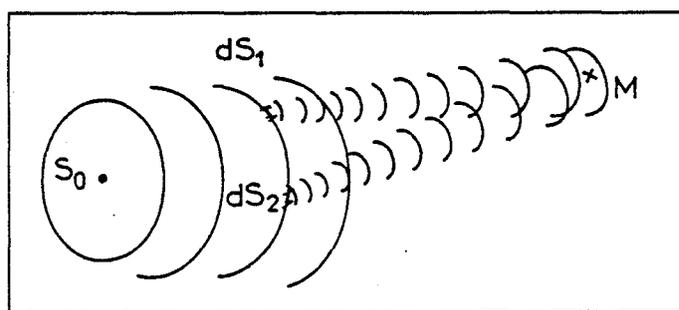


Figure 5.  
Interférence des sources secondaires

Au point M Fig. 5 parviennent différentes vibrations issues de la surface. Elles donnent lieu à des interférences multiples de la part des vibrations provenant de chaque source secondaire. En ce qui concerne le front d'onde incomplet réalisé par l'alternance vide / matière, l'ensemble de ces sources secondaires donne naissance au phénomène de diffraction. Il est possible de calculer pour chacune des parties, la distribution angulaire correspondante, uniquement à partir des lois de l'optique géométrique. Dans ce cas le phénomène est appelé réflectance diffuse. L'indicatrice de diffusion correspondante est déformée dans la direction de la réflexion spéculaire. Au contraire, si les dimensions des particules deviennent comparables, voire plus petites que la longueur d'onde, la partie diffractée tend à se confondre avec la partie qui est réfléchie et réfractée. Les deux composantes deviennent indiscernables, et l'optique géométrique ne permet plus de calculer la distribution angulaire des intensités réémises. Le processus est assimilé, dans ce cas, à de la diffusion. L'indicatrice de diffusion ne comporte plus de déformation notable, et se rapproche de celle prévue par la loi de Lambert. Lorsque la longueur d'onde s'approche de zéro, le phénomène de diffraction disparaît au profit d'une distribution angulaire des intensités réémises régies de nouveau par les lois de l'optique géométrique.

Dans les études que nous avons menées, les différentes possibilités ont été rencontrées. Bien que dépendantes de facteurs instrumentaux liés au système d'observation, elles se manifestent par des différences d'intensité. Pour la plupart des systèmes optiques, la réflectance diffuse est plus intense que la diffusion, de par la géométrie des cavités. En ce qui concerne les surfaces polies, le problème posé par l'interaction rayonnement matière est mieux défini. L'équation de l'onde réfléchie par une surface polie est donnée par :

$$\tilde{r}(\nu) = \sqrt{R}(\nu) \exp i\Phi(\nu) \quad (1-9)$$

où R représente la grandeur physique mesurée en spectrométrie.  $\Phi$  est le déphasage de l'onde réfléchie. Ce dernier est calculé à partir de la mesure spectrale suivant [9] :

$$\Phi(\nu_0) = \frac{\nu_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Log} R(\nu) - \text{Log} R(\nu_0)}{\nu_0^2 - \nu^2} d\nu \quad (1-10)$$

d'après la loi de Fresnel

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \quad (1-11)$$

où  $\tilde{n}$  est l'indice complexe relié à l'indice de réfraction n et à l'indice d'extinction k suivant:

$$\tilde{n} = n - ik \quad (1-12)$$

Les constantes optiques sont obtenues pour chaque nombre d'onde suivant :

$$n = \frac{1 - R}{1 - 2\sqrt{R \cos \theta} + R} \quad (a) \quad (1-13)$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R \sin \theta}}{1 - 2\sqrt{R \cos \theta} + R} \quad (b)$$

La représentation graphique du coefficient d'absorption  $\alpha$  donné par la relation :

$$K = \frac{4\pi\nu k}{c} \quad (1-14)$$

délivre le spectre sur le domaine de longueur d'onde considéré. Bien que formellement rigoureuse, cette méthode n'est pas exempte de difficultés. Les spectres de réflexion sont rarement connus sur tout le domaine spectral. Il est donc nécessaire d'extrapoler les valeurs vers les hautes et basses fréquences, afin de minimiser les artéfacts dans le calcul du déphasage. Actuellement, l'utilisation conjointe de la théorie classique de la dispersion [10] et de l'inversion de Kramers-Kronig [11] permettent d'accéder de façon précise aux fréquences des modes longitudinaux optiques  $\Omega_{lo}$  et transverses optiques  $\Omega_{to}$ , aux constantes de forces et d'amortissements de l'oscillateur dans les deux modes [12]. Il est particulièrement remarquable que la réflexion permette d'accéder à l'éclatement en modes polaires du vibreur considéré. En effet, la spectroscopie infrarouge par transmission ne permet pas d'obtenir le mode longitudinal optique. La relation de Lyddane-Sacke-Teller exprime cet éclatement, et donne la relation de couplage :

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\Omega_{lo}^2 - \Omega_{to}^2}{\Omega_{to}^2} \quad (1-15)$$

Cette méthode apporte une contribution importante [13, 14, 15, 16] dans l'étude de monocristaux polaires en infrarouge. Dans ce cas, la fonction diélectrique est comparable à celle obtenue par spectrométrie Raman. Ces deux spectrométries n'en demeurent pas moins complémentaires. En effet, pour les cristaux non centro-symétriques, on observe couramment que les modes peu intenses en Raman sont souvent forts en spectroscopie infrarouge, et réciproquement. Pour les cristaux centro-symétriques, le principe de mutuelle exclusion justifie à lui seul cette complémentarité.

Les considérations macroscopiques expriment convenablement la dualité des formes de réflexion produites par une surface. C'est en premier lieu la perception directe de l'observation vis-à-vis de l'observable. Deux sortes de réflexion sont discernables, et peuvent être reliées chacune à une surface idéale. Ainsi les surfaces polies renvoient l'énergie lumineuse uniquement dans le mode spéculaire. Tandis que les surfaces mates sont caractéristiques de la réflexion purement diffuse. Les lois macroscopiques régissant le phénomène associé à chaque type de surface sont elles-mêmes distinctes. La réflexion spéculaire ainsi que l'absorption de milieux polis sont rigoureusement décrites par la théorie classique de la dispersion aboutissant aux formules d'inversion de Kramers-Kronig. En revanche, la réflexion diffuse n'est approchée que par les lois empiriques.

Au travers des représentations graphiques, les lois macroscopiques quantifient la distribution angulaire des intensités réémises, sans s'attacher à l'élément précurseur de cette distribution. Néanmoins, l'examen des indicatrices de diffusion, obtenues pour des surfaces réelles, met en évidence la coexistence des deux types de réflexion, ainsi que l'influence de paramètres intrinsèques au milieu considéré. Ceux-ci peuvent être autant d'ordre macroscopique, comme le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient de diffusion ; que d'ordre microscopique, comme la taille des particules par rapport à la longueur d'onde, leur forme, la densité du milieu.

La notion de centre diffusant justifie la distinction entre réflectance diffuse et diffusion. Le premier mode résulte de la considération microscopique de l'ensemble des particules permettant d'accéder à la distribution angulaire des intensités. Le second concerne la particule émettant dans toutes les directions de l'espace. Aussi suivant les caractéristiques du milieu, l'observation de l'un ou l'autre de ces modes, ou les deux simultanément peut être effectuée.

Le point de vue microscopique semble donc apporter un complément d'analyse dans la compréhension de l'interaction d'une onde avec un milieu solide. Il est donc nécessaire d'en examiner les principaux aspects.

## 1.2 Aspect microscopique

### 1.2.1 Théorie élémentaire et fonction de distribution

La première interprétation du phénomène microscopique a été proposée par Bouguer [17]. Ce modèle très ancien a le mérite de présenter le phénomène très simplement. Chaque particule élémentaire se comporte comme un miroir capable de réfléchir le faisceau incident. L'orientation de ces miroirs étant aléatoire, la distribution angulaire des faisceaux réfléchis sera isotrope.

Une fonction de distribution constante peut être définie à cet effet.

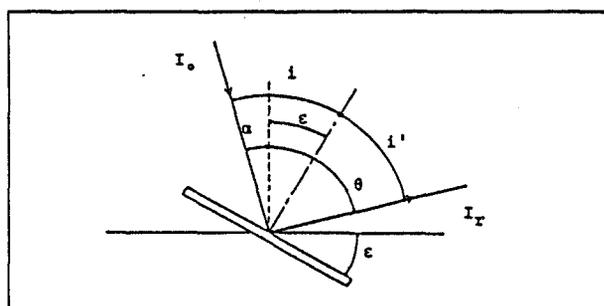


Figure 6.

Orientation élémentaire des miroirs contribuant à la surface macroscopique

L'angle d'incidence  $i$  pour le miroir élémentaire, et l'angle  $\epsilon$  entre la normale et le plan moyen, sont reliés aux angles macroscopiques  $\alpha$  et  $\theta$  respectivement pour l'angle d'incidence et pour l'angle d'observation suivant :

$$i + i' = 2i = \alpha + \theta$$

$$i = i' = \frac{\alpha + \theta}{2} \quad (1-16)$$

$$\epsilon = \theta - i = \theta - \frac{\alpha + \theta}{2} = \frac{\theta - \alpha}{2} \quad (1-17)$$

Pour une incidence  $\alpha$  donnée, tous les miroirs élémentaires dont la normale à la surface est située dans l'angle solide  $d\omega$  autour de l'angle  $\epsilon$  contribuent à la réflexion spéculaire dans l'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction d'observation. Entre les deux angles solides on définit la relation :

$$d\omega = \frac{d\Omega}{4 \cos i} \quad (1-18)$$

Le nombre de miroirs élémentaires réfléchissants dans l'élément de surface  $df$  est donné par :

$$Z(\varepsilon) = f(\varepsilon) d\omega df \quad (1-19)$$

Où  $f(\varepsilon)$  est la fonction de distribution sur toutes les valeurs de l'angle d'orientation des miroirs élémentaires. A partir des deux dernières équations, et dans le cas d'une distribution constante, la quantité de lumière reçue par le détecteur provient d'un nombre d'autant plus grand de miroirs élémentaires que l'angle macroscopique d'incidence est grand. Si  $\bar{q}$  est la surface moyenne des miroirs, on peut exprimer la surface résultante de réflexion dans l'angle solide élémentaire  $d\omega$  suivant :

$$dQ(i) = \bar{q} Z(i) = \bar{q} f(\varepsilon) \frac{d\omega}{4 \cos i} df \quad (1-20)$$

En supposant que pour le modèle de Bouguer la distribution associée soit constante,  $f(\varepsilon)$  devient :

$$f(\varepsilon) = f\left(\frac{\theta - \alpha}{2}\right) = cste \quad (1-21)$$

Dans ce cas, la projection des normales aux surfaces dans la direction du faisceau incident devrait être indépendante de tous les angles, c'est-à-dire :

$$dQ_n = dQ(i) \cos i = K\bar{q} \frac{d\omega}{4} df = cste \quad (1-22)$$

Cette projection plane  $dQ_n$  reste parallèle à la section efficace du faisceau incident. Pour une intensité de la lumière source constante, et du fait que la section efficace  $f$  est conservée, le flux de lumière incident sur le plan  $dQ_n$  est lui même constant et s'exprime par :

$$dI_e = dQ_n \frac{dI_e}{df} = K' \frac{dI_e}{df} \quad (1-23)$$

L'onde réfléchie obéit à la loi de Fresnel :

$$dI_r = R_{spec}(i) dI_e \quad (1-24)$$

où  $R_{\text{spec}}(i) = R_{\text{spec}} \frac{\alpha + \theta}{2}$  est la réflexion spéculaire d'un miroir élémentaire.

Des équations 1-23 et 1-24, on en déduit le flux de lumière réfléchi par unité de surface :

$$\frac{dI_r}{df}(\theta) = \text{cste} = \frac{dI_e}{df} R_{\text{spec}} \left( \frac{\alpha + \theta}{2} \right) \quad (1-25)$$

La prise en considération d'une distribution des orientations particulières des miroirs élémentaires constitue un affinement du modèle. Néanmoins, l'éventualité que le faisceau pénètre dans l'échantillon, et émerge s'il n'est pas absorbé, après de multiples réflexions, réfractions, diffractions, n'est pas envisagé. Or selon Seeliger, seul ce processus est responsable de la diffusion du faisceau émergent. Une tentative d'évaluation de ces différentes contributions a été proposée par Pokrowski [18]. La prise en compte de chacune de ces parties réfléchies s'écrit :

$$I(\theta) = I_{\text{spec}} + I_{\text{diff}} \quad (1-26)$$

Celle correspondant à  $I_{\text{diff}}$  est obtenue à partir de la loi de Lambert suivant :

$$I_{\text{diff}} = \frac{I(\theta)}{I_0} \cos \theta \quad (1-27)$$

Pour celle associée à la réflexion spéculaire, l'intensité est donnée par les lois de Fresnel, suivant :

$$I_{\text{spec}} = \frac{a}{2} \left[ \frac{\sin^2(i - \beta)}{\sin^2(i + \beta)} + \frac{\text{tg}^2(i - \beta)}{\text{tg}^2(i + \beta)} \right] = \frac{a}{2} f(i - \beta) \quad (1-28)$$

où  $i$  l'angle d'incidence vérifie  $\sin \beta = (\sin i)/n$

$a$  est une constante dépendante du nombre de particules élémentaires et de l'intensité irradiée.

Aucune hypothèse n'est émise quant à la distribution angulaire des miroirs. Néanmoins, si  $i$  augmente,  $I_{\text{spec}}$  augmente. Ce qui justifie l'écart avec la loi de Lambert et en précise l'origine. Pour des valeurs faibles de  $\alpha$  la loi de Lambert est supérieure à celle de Seeliger.

D'autres théories fondées sur ces équations ont tenté d'améliorer la concordance

avec l'expérience. En supposant que la réflexion spéculaire est issue uniquement de la surface, et que contrairement à Seeliger, la réflexion diffuse provient à la fois de la surface et de l'intérieur du milieu, la prise en compte de la distribution angulaire des orientations des miroirs par la fonction de distribution  $f(\epsilon)$  fournit un modèle applicable à toutes sortes d'échantillons. Pour chaque surface, la contribution respective de la réflexion spéculaire et de la réflexion diffuse peut être déterminée. Ces caractéristiques rendent compte des capacités du milieu à réémettre la lumière, sans tenir compte des phénomènes internes.

Pour des surface mates, la loi de Lambert n'est vérifiée que pour des valeurs de  $\alpha$  et  $\theta$  petites, ce qui n'est jamais réalisé expérimentalement [19]. L'accroissement de  $\alpha$  et de  $\theta$  accentue les écarts systématiques, et lorsque  $\alpha$  et  $\theta$  deviennent grands, la divergence avec la loi de Lambert se traduit par des déformations importantes de l'indicatrice de diffusion dans une direction particulière de l'espace, correspondantes à une orientation privilégiée des miroirs composant la surface.

L'hypothèse de Bouguer ne permet pas d'exprimer rigoureusement la réflexion diffuse d'une surface. Cependant, elle permet d'interpréter correctement l'influence de l'indice de réfraction, et les écarts observés expérimentalement entre la densité de lumière mesurée et celle prévue par la loi de Lambert.

Si on relie le flux de lumière réfléchi pour chaque valeur de l'angle d'incidence à l'angle d'observation, le rapport du flux de lumière réfléchi normalisée pour les valeurs respectives  $\theta = 45^\circ$  et  $\alpha = 0^\circ$  s'exprime par :

$$\frac{dI_r(\theta)}{dI_r(\alpha = 0, \theta = 45)} = \frac{R_{spec}\left(\frac{\alpha + \theta}{2}\right)}{R_{spec}(22,5)} = F_{n,a}(\theta) \quad (1-29)$$

L'angle d'incidence  $\alpha$  joue le rôle de paramètre dans cette expression. La fonction  $F_{n,a}(\theta)$  dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon. Les courbes exprimant l'augmentation de  $F_{n,a}$  lorsque  $\alpha$  et  $\theta$  sont grands et que  $n$  est petit, sont représentées Fig. 7. Ceci prouve l'importance de la loi de Fresnel lors du processus de réflexion.

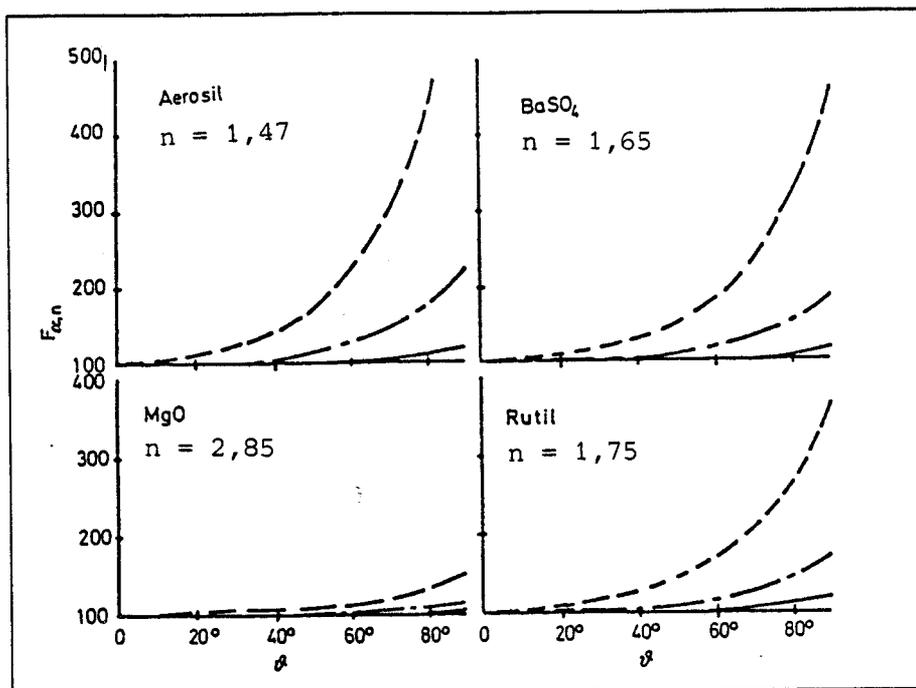


Figure 7.  
Variation de  $F_{n,\alpha}$  en fonction de  $\theta$  pour différentes valeurs de l'indice  $n$

En tenant compte de l'expression du flux de lumière par unité de surface défini en 1-2, le rapport des intensités pour des valeurs  $\alpha = 0^\circ$  et  $\theta = 45^\circ$  devient :

$$\frac{dI_r(\theta)}{dI_r(0;45)} = \frac{B(\theta) \cos \theta}{B(0;45) \cos 45^\circ} \quad (1-30)$$

Si on identifie les équations 1-29 et 1-30, en supposant la validité simultanée des lois de Bouguer et Fresnel avec celle de Lambert, le rapport des albédos s'écrit :

$$F_{n,\alpha}(\theta) = \frac{B(\theta)}{B(0;45)} \frac{\cos \theta}{\cos 45^\circ} \quad (1-31)$$

L'albédo peut être mesurée directement par la fonction  $G_{n,\alpha}(\theta)$ , qui résulte de l'hypothèse de Bouguer pour une distribution constante des miroirs élémentaires, et de la loi de Fresnel de laquelle dépend la fonction  $F_{n,\alpha}(\theta)$ .

$$G_{n,a}(\theta) = \frac{B(\theta)}{B(0;45)} = \frac{\cos 45^\circ}{\cos \theta} F_{n,a}(\theta) \quad (1-32)$$

Elle exprime les densités de lumière normalisées d'une surface. Le facteur géométrique  $\cos(45^\circ)/\cos(\theta)$  amplifie l'augmentation de  $F_{n,a}(\theta)$ . La fonction  $G_{n,a}(\theta)$  est donnée pour chaque référence blanche étudiée [19]. Elle augmente d'autant plus rapidement avec  $\theta$  que l'angle d'incidence est grand et que l'indice de réfraction est petit. Ceci montre que la densité de lumière  $G_{n,a}(\theta)$ , calculée en accord avec l'hypothèse des miroirs élémentaires de Bouguer, et utilisant la formule de Fresnel ne peut jamais être constante dans le cas d'une distribution isotrope des miroirs élémentaires. Le modèle de Bouguer et la loi de Lambert sont dans ce cas incompatibles.

En résumé, dans le cadre de la théorie de Bouguer, la notion de surface prend un sens différent suivant le mode d'éclairement, l'angle macroscopique d'incidence du faisceau atteignant la surface. Pour une surface rugueuse, les effets d'ombre créés par les différences d'éclairement influent sur la densité de lumière qui diminue lorsque  $\alpha$  et  $\theta$  augmentent.

Dans ce cas les lois de Fresnel appliquées au modèle de Bouguer ne traduisent plus correctement le phénomène. Le pourcentage d'ombre dépend de la rugosité de la surface. Les courbes goniométriques calculées à partir des relations de Fresnel dépendent de l'indice de réfraction du milieu. La réflexion spéculaire est matériellement spécifique, et l'hypothèse de Bouguer permet ainsi d'introduire l'influence du matériau. L'antagonisme des effets intervenant dans les cas pratiques rend très difficile la détermination de la contribution effective prise par chacun. Dans une grande proportion des cas les effets se moyennent, donnant bien souvent une distribution isotrope qui vérifie la loi de Lambert.

### 1.2.2 La diffusion de Rayleigh

Lorsque le milieu réfléchissant absorbe sélectivement, la composition spectrale du rayonnement réfléchi est modifiée. Deux effets antagonistes sont à la base de cette modification: l'onde incidente est absorbée sélectivement par l'intérieur de l'échantillon. D'autre part, en accord avec les formules de Fresnel, cette même onde est préférentiellement réfléchie par la surface. Ainsi, dans les zones où le composé n'absorbe pas, la dépendance de la densité de lumière vis-à-vis de  $\alpha$  et  $\theta$  reste inchangée. Les divergences avec les modèles déjà présentés ne sont détectables que dans les régions où le composé absorbe. Ils se manifestent par un écart avec la loi de Lambert pour des valeurs plus faibles de  $\alpha$  et  $\theta$  que pour les composés n'absorbant pas. Ici encore l'absorption du rayonnement par la surface peut être traitée indépendamment de

l'absorption interne du milieu, d'autant plus que la réponse spectrale suivant le cas est différente. En effet, pour les deux parties distinguées précédemment, l'absorption de l'onde par le milieu correspond à des lois différentes. Lorsque les deux phénomènes coexistent dans le même angle solide d'observation, le spectre résultant traduit une superposition des deux profils de bandes avec une pondération inconnue. Il s'en suit une difficulté supplémentaire quant à l'interprétation du phénomène d'absorption dont il sera discuté dans les chapitres suivants. Ce problème propre à l'analyse de la partie réfléchie avait jusqu'ici toujours été éliminé en transmission de part les valeurs de l'angle d'incidence et de l'angle d'observation. En effet, sous incidence nulle la surface de l'échantillon n'intervient jamais dans l'analyse spectrale de la partie transmise. Seule la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, mieux connu sous le nom d'effet Christiensen, représente une perturbation possible du spectre.

Les modèles décrits jusqu'ici considèrent la particule solide comme une surface élémentaire. Les phénomènes optiques traités sur un élément de surface isolé, sont extrapolés à la surface macroscopique, puis étendus à l'échantillon. Ce dernier est souvent considéré comme un milieu d'épaisseur finie délimité par deux plans parallèles. Dans une approche différente, l'interaction rayonnement matière, prise dans un volume et non plus sur une surface, est traitée de manière microscopique. Cette nouvelle conception du problème augmente la complexité du modèle quant à sa définition en tant que solide.

La première description de ce modèle est aussi très ancienne. La considération du phénomène d'interaction onde matière au niveau d'une particule, puis sa généralisation, impose dans un premier temps la formulation de quelques hypothèses. Les particules élémentaires sont supposées suffisamment éloignées, afin de limiter l'action de l'onde à la particule isolée, de sorte que les relations intervenant entre les phases puissent être négligées. Sous cette hypothèse, les phénomènes d'interférences ne peuvent avoir lieu, et les amplitudes des ondes diffusées par chaque particule sont sommables dans toutes les directions sans tenir compte de ces phases. On assiste à un mécanisme de simple diffusion incohérente.

Pour des particules dont les dimensions sont petites par rapport à la longueur d'onde, le champ électrique crée un dipôle induit dans la molécule. Le champ  $E$  de l'onde incidente polarise chaque particule, déplaçant ainsi les charges électriques. Le barycentre des charges se modifie, créant un dipôle électrique oscillant qui émet un rayonnement identique à celui de l'onde incidente.

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad (1-33)$$

Où  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité de la molécule. Si celle-ci est isotrope, les éléments de  $\alpha$  sont identiques dans toutes les directions.  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  sont colinéaires. Si la molécule est anisotrope,

$\alpha$  est représenté par une valeur moyenne du tenseur de polarisabilité dans les trois directions. Pour une molécule à l'origine des coordonnées spatiales, éclairée par une onde incidente dans la direction X, dont le vecteur champ électrique est dirigé suivant l'axe Z (polarisation verticale), le dipôle oscille parallèlement à l'axe Z, et diffuse uniformément une onde dans toutes les directions du plan XY indépendamment de Z Fig. 8.

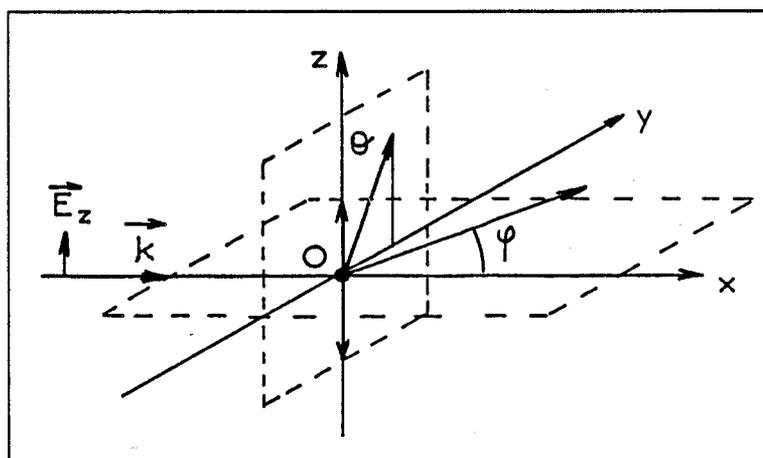


Figure 8.  
Action d'une onde sur un dipôle

L'amplitude de l'onde diffusée diminue de façon sinusoïdale en fonction de l'angle compris entre la direction d'observation et l'élongation du dipôle. Le rapport des intensités diffusées  $I_d$  et de l'intensité incidente  $I_0$  s'écrit :

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{1}{R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \alpha^2 \sin^2 \theta \quad (1-34)$$

où R est la distance du point M au dipôle,  $\theta$  l'angle d'observation.

La distribution angulaire des intensités dans le plan ZY est représenté par la courbe polaire Fig. 9. La distribution spatiale s'obtient par une rotation autour de l'axe Z.

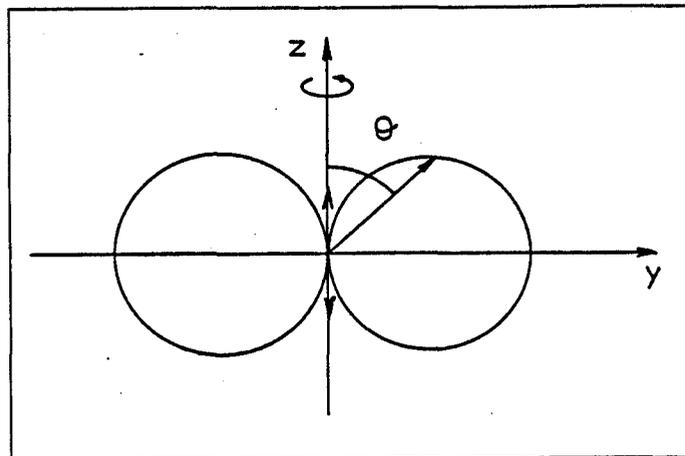


Figure 9.  
Polarisation verticale

Lorsque la polarisation devient horizontale, c'est-à-dire pour une composante du champ électrique suivant Y, le dipôle oscille dans la même direction. Pour le même système de coordonnées, la distribution des intensités diffusées dans le plan ZY est représenté par une autre courbe polaire Fig. 10,

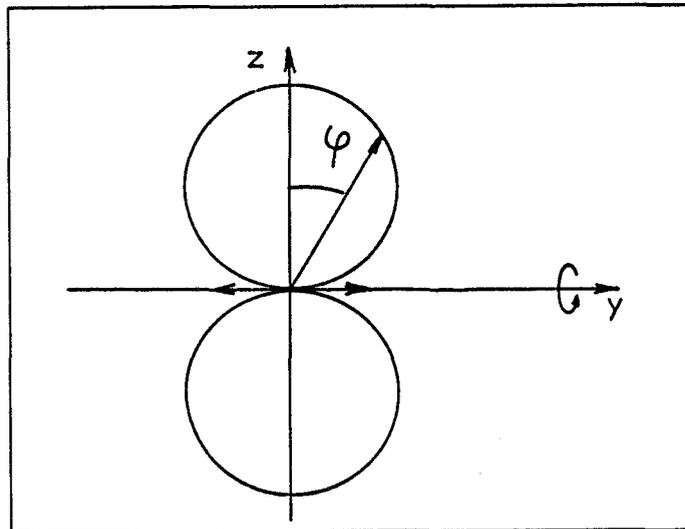


Figure 10.  
Polarisation horizontale

et la distribution spatiale s'obtient cette fois par une rotation autour de l'axe Y. Le rapport des intensités devient :

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{1}{R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \alpha^2 \cos^2 \varphi \quad (1-35)$$

Pour un éclairage en lumière naturelle, il est encore possible de distinguer ces deux orientations, l'intensité diffusée dans le plan XY devient proportionnelle à :

$$\frac{1 + \cos^2 \theta_s}{2}$$

et le rapport des intensités  $I_d / I_0$  s'écrit :

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{1}{R^2} \left[ \frac{2\pi}{\lambda_0} \right]^4 \alpha^2 \frac{1 + \cos^2 \theta_s}{2} \quad (1-36)$$

où  $\theta_s$  est l'angle entre la direction d'observation et la direction du faisceau incident. Si N est le nombre de particules par unité de volume, et si celles-ci sont suffisamment éloignées les unes des autres,  $\alpha$  s'exprime par :

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{4\pi N} \neq \frac{n - 1}{2\pi N} \quad \text{si } n \neq 1$$

Ce qui en remplaçant dans l'expression 1-36 donne la formule de Rayleigh [20] :

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{4\pi^2 [n - 1]^2}{N^2 \lambda_0^4 R^2} \left[ \frac{1 + \cos^2 \theta_s}{2} \right] \quad (1-37)$$

En intégrant sur une surface sphérique de rayon unitaire, on obtient le rapport de l'intensité de la lumière diffusée dans tout l'espace et de l'intensité de l'onde incidente, pour un nombre N de molécules par unité de volume.

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{32\pi^3 [n - 1]^2}{3 \lambda_0^4 N} \equiv S' \quad (1-38)$$

$S'$  est l'opacité du milieu tel que par analogie avec la loi de Lambert on ait l'égalité:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = S'x \quad (1-39)$$

x est le trajet optique.

Pour un dipôle éclairé par une lumière non polarisée, la distribution angulaire des intensités à la forme schématisée (1+2) suivante Fig. 11 :

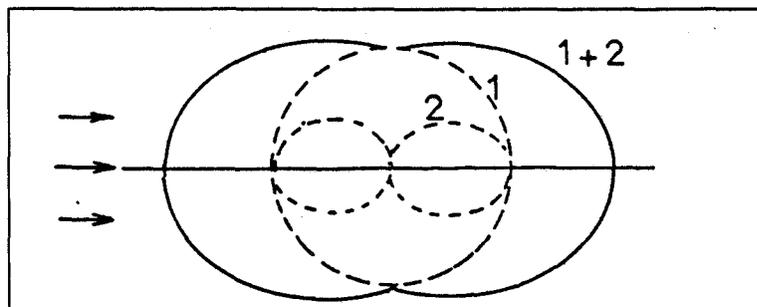


Figure 11.  
Distribution angulaire des intensités diffusées suivant la diffusion de Rayleigh

Sur cette représentation, on peut distinguer deux composantes de l'onde diffusée, l'une (1) correspondant au vecteur champ électrique de l'onde diffusée parallèle au plan comprenant la direction de propagation de l'onde incidente et celle de l'onde réfléchie, l'autre (2) correspond au vecteur champ électrique perpendiculaire à ce plan.

Lorsque la taille des particules ( $2 r_p$ ) devient comparable à la longueur d'onde  $\lambda$ , il existe une relation de phase donnant lieu à l'émission d'ondes secondaires cohérentes. Ces ondes peuvent alors interférer, c'est-à-dire pour une certaine direction d'observation l'intensité devient nulle, diminuant ainsi l'intensité globale diffusée. Pour des éléments diffusants, situés à la surface et à l'intérieur d'une sphère, le rapport des amplitudes s'écrit :

$$\frac{A}{A_{Rayleigh}} = \frac{4}{3} \pi r^3 P(\omega, r) \exp [2i\pi v t] \quad (1-40)$$

avec

$$P(\omega, r) = \frac{3}{(\omega r)^3} (\sin \omega r - \omega r \cos \omega r) \quad (1-41)$$

et

$$\omega = \frac{4\pi \sin \theta / 2}{\lambda} \quad (1-42)$$

Pour des particules dont  $\langle 2 r_p \rangle \ll \lambda$  alors l'hypothèse de Rayleigh est à nouveau vérifiée.

### 1.2.3 La diffusion de Mie

La diffusion Rayleigh considère uniquement l'interaction électrique entre chaque dipôle et l'onde incidente. La théorie rigoureuse de la simple diffusion pour une onde plane, quelque soit la taille des particules, a été développée par Mie [21]. Pour une série de multipôles électromagnétiques, localisés au centre d'une sphère, et soumis au rayonnement, les équations de Mie permettent d'accéder au coefficient d'extinction efficace  $Q_e$ , de diffusion  $Q_d$ , d'absorption efficace  $Q_a$  respectivement suivant les relations :

$$Q_a = Q_e - Q_d \quad (1-43)$$

$$Q_e = \frac{2}{x_p} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \left[ R_e(a_j) + R_e(b_j) \right] \quad (1-44)$$

$$Q_d = \frac{2}{x_p} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \left[ |a_j|^2 + |b_j|^2 \right] \quad (1-45)$$

Ces coefficients sont des fonctions du produit  $\tilde{n} \cdot x_p$  où  $x_p = 2\pi \frac{r_p}{\lambda_0}$ , et  $r_p$  est la distance entre les centres des sphères de diffusion.  $a_j$  et  $b_j$  sont respectivement les coefficients correspondant aux multipôles électriques et magnétiques de l'onde diffusée à l'extérieur de la sphère. Par analogie, une extension à la théorie de Mie suppose qu'il existe des champs à l'intérieur de la sphère, correspondant à une partie électrique  $c_j$  et magnétique  $d_j$ . Ces paramètres prennent en compte la résonance de l'amplitude des multipôles électriques et magnétiques à l'intérieur de la sphère diélectrique [22]. Le coefficient de diffusion efficace relie le rapport entre la section efficace optique et la section efficace géométrique de la particule. Ainsi, en accord avec le flux total de lumière diffusée, l'intensité lumineuse diffusée s'exprime suivant :

$$I_d = N \pi r_p^2 Q_d(x_p, \tilde{n}) I_0 \quad (1-46)$$

d'où l'opacité du milieu

$$\frac{I_d}{I_0} = S' = N \pi r_p^2 Q_d(x_p, \tilde{n}) \quad (1-47)$$

La distribution angulaire des intensités diffusées n'est plus la même que dans la

théorie de Rayleigh. L'intensité de la partie diffusée dans la direction de propagation de l'onde devient beaucoup plus forte que pour la partie rétro-diffusée Fig. 12.

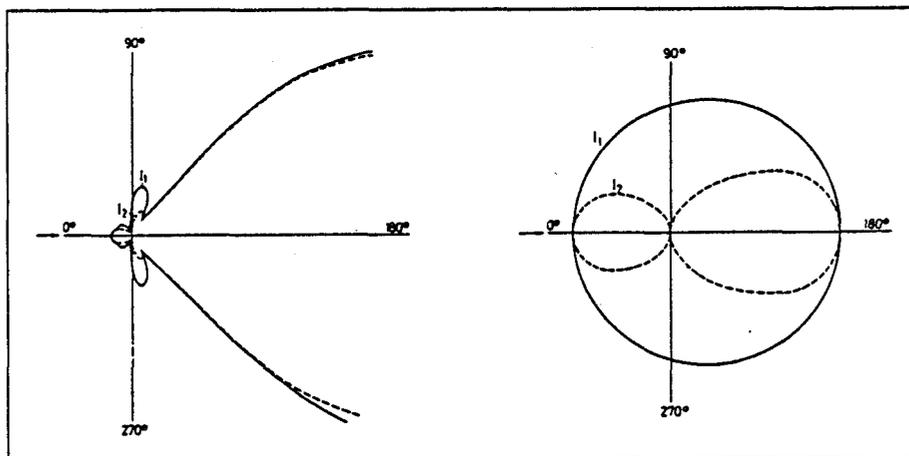


Figure 12.

Distribution des intensités diffusées suivant la théorie de Mie

L'équation 1-38 a été comparée avec les résultats obtenus par la théorie rigoureuse de Mie - équation 1-47. Pour des tailles de particules suffisamment petites (par exemple  $2\pi r/\lambda \neq 1$  et  $n = 1,3$ ) les écarts sont faibles [23]. Malgré la simplicité relative du formalisme de la diffusion de Mie, des études sont encore réalisées actuellement dans le cas des particules sphériques. Par exemple, la résonance entre la diffusion élastique et la diffusion inélastique, a pu être modélisée [24]. Ces hypothèses valables quelque soit la taille de particules par rapport à la longueur d'onde, lui confère un très large domaine d'applications. L'analogie d'une surface rugueuse avec un ensemble de sphères représentatives du milieu étudié permet d'appliquer aux surfaces continues la théorie de Mie. Ainsi, les profils de rugosité sont accessibles par cette méthode, qui a été appliquée à l'étude des capteurs solaires [25], et des composants optiques, tels que par exemple les filtres interférentiels [26] et les lentilles [27].

Cependant, la condition restrictive, imposant une distance au moins égale à une fois la taille des particules, pose un problème dans le cas de l'étude des solides divisés. La distance entre chaque particule ne respecte plus cette hypothèse, excepté pour des tailles de particule extrêmement faible.

Accompagnant la diminution de la distance entre deux particules, le phénomène de simple diffusion s'oriente vers un processus itératif. Pour des densités de matière importante (verre opaque, poudre cristalline, pigment ...) le processus de simple diffusion se poursuit au delà de la première particule, et conduit à la diffusion multiple. Il importe alors, de savoir quelle théorie peut être appliquée pour rendre compte de ce principe. Le problème a déjà été étudié par Theissing [28]. Les particules sont distribuées de manière aléatoire, et sont

éloignées pour pouvoir négliger les interférences entre les ondes diffusées par chaque particule en l'absence de relations de phases. Le fait que l'onde puisse être diffusée plusieurs fois, constitue la seule différence avec la théorie de Mie. Il est alors possible de calculer la fraction  $I_k(x)$  de l'onde parallèle connue ( $I_0(0) = 1$ ) qui est  $k$  fois diffusée par le milieu, et ce dans tout l'espace à une distance  $x$  de la surface éclairée par l'onde incidente. Ces solutions s'écrivent sous la forme :

$$I_k(x) = \frac{(S'x)^k}{k!} \exp(-S'x) \quad (1-48)$$

où  $S'$  est le coefficient de diffusion provenant de la théorie de Mie obtenu à partir de l'équation 1-47. Ainsi le flux de lumière à une distance  $x$  de l'intérieur du milieu est la somme de toutes les contributions, soit :

$$I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} I_k(x) \quad (1-49)$$

La distribution angulaire, pour chaque ordre, illustre la progression de la théorie. Le premier ordre traduit la distribution angulaire des intensités en accord avec Mie, et dans le cas de l'hypothèse simplificatrice de Hartel [29], où  $n/n_0 \approx 1$  constitue la restriction aux multipôles électriques, le rapport peut s'exprimer suivant :

$$\frac{Q(\theta_s)}{S'} = \frac{1}{4\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j^k}{(2j+1)^{k-1}} \Pi_j(\cos \theta_s) \quad (1-50)$$

Les termes  $\Pi_j$  sont les harmoniques sphériques définies par les équations 1-51 et les termes  $a_j$  constituent les fonctions complexes de  $x_p$  et  $\tilde{n}$  de l'équation 1-46 pour les multipôles électriques. Pour  $x_p = 0,6$  et  $n/n_0 = 1,25$  il a été montré que l'ordre deux suffisait Fig. 13.

$$\Pi_1 \cos \theta_s = 1; \quad \Pi_2 \cos \theta_s = 3 \cos \theta_s \quad (1-51)$$

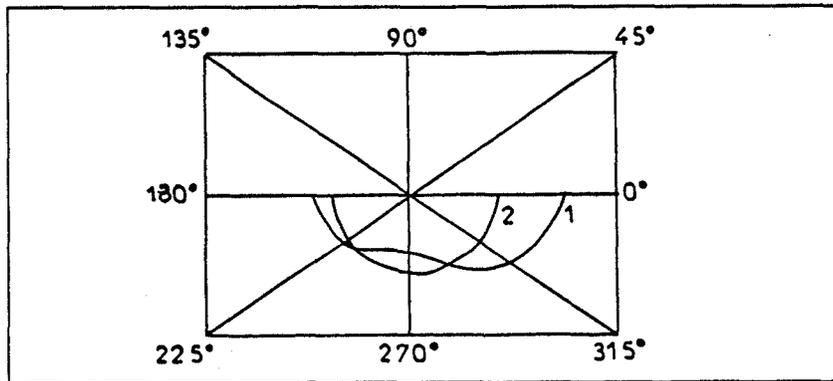


Figure 13.  
Comparaison des intensités diffusées

1. pour une simple diffusion.
2. pour une double diffusion sur des sphères diélectriques.  $x_p=0,6$  et  $m=1,25$

Le premier ordre correspond à la théorie de Mie, et le second est le terme correctif approchant la distribution isotrope. Pour  $x_p = 5$  et  $n/n_0 = 1,25$  il faut tenir compte de l'ordre 8. Pour une densité  $S'd$  ( $x=d$ ) de diffusion suffisamment importante et un grand nombre de particules, la diffusion tend à s'approcher de la diffusion isotrope quelle que soit la loi utilisée.

En résumé, au travers des théories les plus marquantes, l'étude du phénomène de diffusion appliquée à l'interaction d'une onde avec un solide permet de préciser les dépendances de la distribution angulaire des intensités réémises par la surface, vis-à-vis d'un certain nombre de paramètres tels que : la longueur d'onde de la lumière incidente, son angle d'incidence, la taille des particules, leur forme, leur distribution dans le milieu, l'indice de réfraction de ce milieu, la densité de matière.

Les théories présentées ont été choisies en fonction de critères adaptés à la spectroscopie. Cette présentation n'est nullement exhaustive. Beaucoup d'autres théories de la diffusion de la lumière dans les solides sont actuellement proposées. Elles traitent en général de l'interaction d'un champ électrique sur un ensemble de dipôles électromagnétiques, soit dans des volumes microscopiques sphériques (théories de Mie), ou cylindriques [30], soit dans des milieux macroscopiques considérés comme diélectriques [31].

Récemment, de nouveaux développements théoriques ont conduit à considérer la diffusion de surface comme une perturbation du premier ordre, en introduisant un courant électrique tangentiel [32], ou en introduisant simultanément un courant électrique tangentiel et un courant magnétique tangentiel [33]. Ce dernier modèle, peut être étendu à la diffusion volumique [34] pour un milieu semi-infini délimité par deux plans parallèles faiblement rugueux.

Le milieu diffusant est isotrope, et possède une permittivité diélectrique hétérogène. De telles théories ne sont pas, pour l'instant, applicables aux problèmes spectroscopiques. Cependant, certaines d'entre elles, comme celle de la diffusion volumique, ou celle de Lorenzt-Mie [35] devraient pouvoir être utilisées pour déterminer le volume interne de diffusion, par analogie avec la "poire de diffusion" calculée dans le cas de l'interaction électron/matière. La connaissance de ce volume fournirait un renseignement précieux quant à la quantité de matière répondant à l'excitation infrarouge. Ce résultat pourrait ensuite être employé en vue d'effectuer des corrections tenant compte, d'un maximum de paramètres responsables de l'intensité lumineuse réémise vers le détecteur, ainsi que des pertes d'énergie continues intervenant pendant le trajet de l'onde à l'intérieur du milieu.

## 1.3 Les théories Phénoménologiques

### 1.3.1 La théorie rigoureuse de transfert de radiation

L'intérêt manifesté par la connaissance précise du phénomène de diffusion à la surface d'un échantillon est souligné par les diverses applications développées ces dernières années. Récemment, l'utilisation de l'indicatrice de diffusion a permis de corréler la distribution des intensités réfléchies au profil de rugosité de la surface étudiée. Cette technique, non destructive, renseigne directement sur les caractéristiques de la surface, et permet de détecter des rugosités pouvant atteindre quelques angströms avec une instrumentation peu complexe, particulièrement bien adaptée au contrôle du poli des pièces optiques [36]. Deux domaines d'amplitudes de rugosités doivent être distingués : les fortes amplitudes correspondent à une distribution d'accident de surface important associé au phénomène de microréflexion. Les faibles amplitudes approchées par la théorie de la diffraction sont détectables par une longueur d'onde plus grande que le défaut. Cette distinction se retrouve parfaitement par analogie avec la relation entre taille des particules et longueur d'onde conduisant soit à de la réflectance diffuse soit à de la diffusion.

Dans notre champ d'application, aucune solution rigoureuse n'a été établie pour interpréter la réflexion d'une onde par un milieu constitué de particules indépendantes dans une solution solide. Les théories précédemment décrites, mettent en évidence les paramètres prépondérants, et posent les problèmes inhérents à la réflexion. De plus, la spectrométrie infrarouge implique la prise en considération de l'absorption de l'onde par le milieu. Dans le cas d'un spectre discret, ce phénomène ne modifie pas considérablement l'indicatrice de diffusion. Néanmoins, dans le cadre de la spectrométrie, la nécessité de relier l'absorption et la concentration de l'espèce absorbante, oriente de manière différente l'investigation du phénomène à partir des contraintes imposées par le milieu.

Si le produit  $S'd$  devient grand et que  $x_p = \frac{2\pi r}{\lambda} \gg 1$ , c'est-à-dire que les particules sont grandes par rapport à la longueur d'onde et d'une densité telle que les relations de phase et les phénomènes d'interférence peuvent avoir lieu entre deux faisceaux diffusés, il n'existe alors pas de solution quantitative générale au problème de diffusion multiple. Dans ce cas, seules les théories phénoménologiques apportent une solution satisfaisante. L'intérêt pratique de telles solutions réside dans le nombre de paramètres expérimentaux devant être nécessairement fixés pour décrire raisonnablement les propriétés caractéristiques du système. La complexité du processus de réflexion diffuse laisse supposer l'insuffisance d'un modèle à un paramètre. Par contre le modèle à deux paramètres a été plus couramment développé.

La base théorique repose sur les équations de transfert d'onde établies par Chandrasekhar [37]. Dans le cas d'un milieu délimité par deux plans parallèles, l'intensité d'un faisceau de longueur d'onde donnée, effectuant un parcours élémentaire dans la matière, est exprimé par :

$$-dI = K_Q IdS \quad (1-52)$$

K est le coefficient d'absorption, qui correspond à la perte d'énergie due à l'absorption et à la diffusion de l'onde dans un milieu de densité  $\rho$

Comme la partie diffusée n'est pas totalement perdue, mais peut être réémise dans tout l'espace,

$$-dI = K_Q IdS - J_Q dS \quad (1-53)$$

où J est la fonction de diffusion exprimée par :

$$J(\theta, \varphi) = \frac{K}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P(\theta, \varphi, \theta', \varphi') I(\theta', \varphi') \sin \theta' d\theta' d\varphi' \quad (1-54)$$

$P(\theta, \varphi, \theta', \varphi')$  est la fonction de phase

$I(\theta', \varphi')$  est l'intensité diffusée dans l'angle solide  $d\omega'$   
avec  $d\omega' = \sin \theta' d\theta' d\varphi'$

L'équation de transfert s'écrit :

$$-\frac{dI}{K_Q dS} = I - \frac{J}{K} \quad (1-55)$$

Dans le cas d'un milieu délimité par deux plans parallèles, le trajet optique  $dS$  et l'opacité optique  $d\tau$  s'écrivent Fig. 14 :

$$dS = (\cos \theta) dx \quad (1-56)$$

$$d\tau = K_Q dx$$

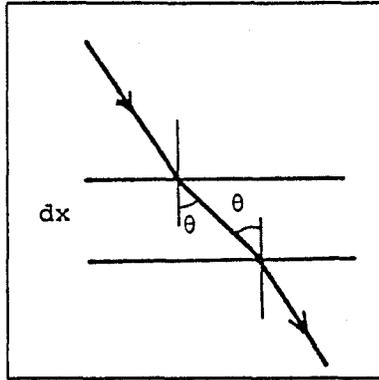


Figure 14.

Trajet optique dans un milieu délimité par deux plans parallèles

La forme générale de l'équation de transfert de lumière pour un milieu plan devient:

$$\mu \frac{dI(\tau, \mu, \varphi)}{d\tau} = I(\tau, \mu, \varphi) - \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} P(\mu, \varphi, \mu', \varphi') I(\tau, \mu', \varphi') d\mu' d\varphi' \quad (1-57)$$

Si  $\theta$  représente l'angle entre la direction du faisceau incident et la direction d'observation, la diffusion globale dans tout l'espace est donnée par :

$$\omega_0 = \int_0^{4\pi} P(\cos \theta) \frac{d\omega'}{4\pi} \quad (1-58)$$

où  $\omega_0$  est appelée "albédo". Si le composé n'absorbe pas,  $\omega_0 = 1$ . Sinon  $1 - \omega_0$  représente la quantité de lumière absorbée. La fonction de phase peut être plus ou moins complexe suivant le modèle. Dans le cas d'une diffusion isotrope des éléments,  $P(\cos \theta)$  est choisi égal à une constante. Dans le cas contraire, une représentation peut en être donné à partir d'une série de polynômes de Legendre sous la forme :

$$P(\cos \theta) = \sum_{j=0}^{\infty} \omega_j P_j(\cos \theta) \quad (1-59)$$

avec

$$P_j(\cos \theta) = \frac{1}{2^j j!} \frac{d^j (\cos^2 \theta - 1)^j}{d(\cos \theta)^j} \quad (1-60)$$

D'autres fonctions de phase peuvent-être définies telles que celles correspondant à la diffusion Rayleigh du type  $P(\cos \theta) = 3/4 (1 + \cos^2 \theta)$ , ou  $P(\cos \theta) = (1 + x_i \cos \theta)$  plus couramment utilisée.

### 1.3.2 Les théories phénoménologiques de Pitts-Giovanelli et de Rozenberg

De ces équations, prenant en compte d'une manière différente le phénomène de réflexion multiple, dérivent un grand nombre de théories. A partir de la fonction de phase déterminée dans l'approximation d'Edington Milne [38], Pitts a dans un premier temps utilisé ces solutions dans un cas particulier. Il a considéré l'interaction d'un faisceau de lumière parallèle avec un milieu plan constitué d'un grand nombre de particules. Les résultats ont été ensuite appliqués à l'étude d'émulsions photographiques non exposées [39]. Ceci a permis de montrer le désaccord avec la densité optique calculée à partir du coefficient d'absorption des agrégats d'halogénure d'argent, sans tenir compte de la diffusion. Ces équations ont ensuite été généralisées aux milieux anisotropes par Giovanelli [40]. L'extrapolation de la fonction de phase par une série de Legendre ne modifie pas l'intensité totale. Pitts a pu déduire une expression pour la réflectance utilisant l'approximation d'Edington-Milne, puis Giovanelli a généralisé ces équations pour calculer la réflectance globale issue d'une surface semi-infinie suivant :

$$R(\theta_s) = \frac{\omega_0}{2\sqrt{\chi} + 3 - \omega_0 x_i} \left( -x_i + \frac{3 + (1 - \omega_0) x_i}{1 + \theta_s \sqrt{\chi}} \right) \quad (1-61)$$

$$\chi = \begin{pmatrix} 3 - \omega_0 x_i \\ 1 - \omega_0 \end{pmatrix} \quad 0 \leq x_i \leq 1 \quad (1-62)$$

$$\omega_0 = \frac{S}{K + S} \quad (1-63)$$

où  $\omega_0$  est l'albédo du milieu, K le coefficient d'absorption, S le coefficient de diffusion,  $\theta_s$  l'angle entre le faisceau incident et la direction d'observation, et  $x_i$  un paramètre relié à l'anisotropie du milieu. Chandrasekar a calculé les solutions rigoureuses pour les valeurs  $x_i = 0$  et  $x_i = 1$ . Il a été montré que l'équation de Pitts-Giovanelli constitue une excellente approximation de la solution exacte de transfert de lumière.

La méthode de Rozenberg [41], fondée sur les travaux de Kuznetov [42], fournit une formule différente tenant compte de la diffusion multiple. La réflectance est traitée comme la somme de contributions où chaque terme successif représente la progression du processus de diffusion multiple. La réflectance observée est reliée au rapport des coefficients d'absorption et de diffusion par la formule de Rozenberg :

$$\frac{R_0}{R} = \frac{(1 + \beta)^2}{1 + \beta/Q} \text{ avec } \beta = K/S \quad (1-64)$$

$R_0$  représente la réflectance produite par la référence utilisée.

$Q$  est la variable tenant compte des différentes contributions de la diffusion multiple.  $Q$  et  $\beta$  peuvent-être exprimés d'après Chekalinskaia [43], à partir des constantes de réflexion  $r$ , de transmission  $t$  et d'absorption  $a$ , définies pour une monocouche, telles que  $a + r + t = 1$  :

$$Q = 1 + \frac{t}{r+t} \quad (1-65)$$

$$\beta = \frac{a}{r+t} \quad (1-66)$$

L'absorption du matériau diminue l'intensité de l'onde à mesure qu'elle se propage à l'intérieur du milieu. De ce fait, la multiplicité de la diffusion est nécessairement limitée. Ainsi, pour une valeur  $\beta \geq 1/3$  Hecht [44] a montré que les trois premiers termes de la série étaient suffisants. Si  $\beta$  est suffisamment grand, la somme infinie de termes peut être réduite, et mise sous une forme simple, qui se justifie d'autant plus que l'absorption du rayonnement par le composé est important. En effet, dans ce cas la transmission devient faible et  $Q$  tend vers l'unité. La formule simplifiée de Rozenberg s'écrit :

$$\frac{R_0}{R} = 1 + \beta \quad (1-67)$$

Elle est particulièrement bien adaptée pour les composés très absorbants puisque  $\beta$  augmente lorsque l'absorption augmente.

### 1.3.3 La théorie phénoménologique de Kubelka-Munk

La troisième méthode couramment rencontrée en spectrométrie est celle de Kubelka-Munk [45]. Analogue aux équations de Shuster [46], elle aboutit aux mêmes résultats. Elle a été établie à partir de l'équation de transfert de radiation pour un milieu isotrope

( $x_i = 0$ ). Contrairement aux modèles précédents, la théorie de Kubelka-Munk est dite continue. Le milieu matériel n'est plus considéré comme un ensemble de monocouches, d'épaisseur égale à la particule, et superposées les unes aux autres, mais comme un milieu homogène, délimité par deux plans parallèles, et caractérisé optiquement par son coefficient de diffusion  $S$  et son coefficient d'absorption  $K$ .

Le premier modèle continu, donnant un résultat équivalent aux solutions approximées à partir des équations exactes de transfert de lumière, fut proposé par Schuster qui l'appliqua au phénomène d'émission et d'absorption de l'atmosphère stellaire. A température ambiante les problèmes liés à l'émission induite par la température peuvent être négligés. L'étude de l'influence de noir de carbone dans la peinture blanche a permis à Kubelka d'établir la formule bien connue des spectroscopistes :

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (1-68)$$

Le modèle de Kubelka-Munk comporte deux paramètres :  $K$  représente le coefficient d'extinction,  $S$  le coefficient de diffusion.  $R_{\infty}$  est la réflectance de l'échantillon semi-infini. Cette condition est définie afin d'imposer un flux de lumière nul traversant le milieu. Dans la pratique, une épaisseur de quelques millimètres suffit pour satisfaire cette condition. De par le nombre limité des paramètres utiles, cette théorie est la plus simple d'utilisation. En outre, la grandeur mesurée par l'instrument correspond à la réflectance de l'échantillon. Pour ces raisons la fonction de Kubelka-Munk reste la plus communément employée par les spectroscopistes. Néanmoins, la spectroscopie infrarouge étant une méthode différentielle, un composé de référence doit être choisi. La réflectance mesurée devient relative à ce composé, et se définit comme le rapport des réflectances absolues suivant :

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty} \text{ échantillon}}{R_{\infty} \text{ référence}}$$

L'intérêt principal étant l'absorption sélective de la lumière par l'échantillon, la référence est choisie parmi les diffuseurs non absorbants dans la région spectrale désirée. La mise en équation des processus complexes impliqués dans la diffusion impose quelques hypothèses simplificatrices. Pour aboutir à la forme simple de la fonction de Kubelka-Munk, il faut supposer :

- une distribution isotrope du faisceau diffusé
- l'absence de réflexion spéculaire
- un ensemble de particules distribuées de manière aléatoire et de petite taille par rapport à l'épaisseur du milieu
- un coefficient de diffusion indépendant de la longueur d'onde.

La comparaison des résultats obtenus pour les théories de Pitts-Giovanelli, Rozenberg, Kubelka-Munk, effectuée sur un grand nombre d'échantillons précise les limites de leurs domaines d'application. Dans ce travail Hecht [44] a établi, à partir de l'étude de surfaces type, les domaines de validité de chaque formule. Ceci peut s'exprimer sous la forme du tableau suivant :

	K.M	$R_0$	PG
Suspension	mauvais	quelques cas	bon
Mélange	passable	bon(a)	quelques cas
Solution solide	bon	passable	quelques cas
Phases absorbées	bon	mauvais(a)	quelques cas
Chromatogramme	passable	mauvais(a)	quelques cas

(a) uniquement la forme simplifiée.

Quelques nuances sont à apporter à ce tableau. Aucune de ces théories n'est valide sur l'ensemble des composés. Bien que la formule de Pitts-Giovanelli donne des résultats très supérieurs, dans bien des cas cette méthode ne converge pas vers un résultat significatif. Pour cette raison, les approches de Kubelka-Munk et Rozenberg sont plus générales, particulièrement pour la valeur unitaire de l'indice de réfraction du milieu permettant d'utiliser la forme réduite de la formule de Rozenberg.

Pour les composés de type : solution solide et phases absorbées, la théorie de Kubelka-Munk apparaît mieux adaptée que les deux autres. En effet, la comparaison des résultats donnés par l'approximation de Kubelka-Munk avec ceux provenant de la théorie rigoureuse de Chandrasekhar, est révélatrice de l'accord entre la théorie et l'expérience. Dans l'hypothèse simplificatrice de Kubelka-Munk,  $R_{\infty}$  est une fonction du rapport K/S. La représentation du logarithme de la réflectance en fonction de ce rapport donne des courbes très similaires à celles obtenues par la théorie de Giovanelli. Ces courbes conduisent aux mêmes valeurs pour  $R_{\infty} = 0$  et  $R_{\infty} = 1$ . Pour tous les autres points, elles diffèrent d'une valeur inférieure ou égale à 8%. Blevin et Brown [47] ont montré que la concordance entre ces courbes pouvait être améliorée

en multipliant celle obtenue par la fonction de Kubelka-Munk par un facteur de normalisation calculé pour la valeur de la réflectance égale à 0,5. Cette normalisation revient à effectuer une translation de la courbe suivant l'axe des abscisses. Dans ce cas l'écart maximal entre les deux courbes devient inférieur à 1%, donc de l'ordre de l'erreur expérimentale. La représentation de Kubelka-Munk constitue donc une excellente approximation des équations rigoureuses pour une diffusion isotrope. Ce qui est généralement le cas des milieux denses induisant des phénomènes de diffusion multiple.

Pour des composés hétérogènes, dont le cas pratique a été traité par Kubelka-Munk et par Giovanelli, les équations du milieu homogène sont transférables si on tient compte d'une variation de l'épaisseur optique suivant l'équation 1-56. Lorsque les particules du milieu forment, malgré le diluant, des agglomérats dont les tailles sont réparties statistiquement, le problème devient plus complexe. Une approximation consiste à définir un modèle dans lequel les hétérogénéités sont traitées comme une perturbation faible dans l'expression du coefficient d'absorption. La comparaison des résultats obtenus avec un milieu de même type met en évidence une diminution importante de la réflectance. Une explication plausible consiste à supposer que la formation d'agrégats entraîne une diminution du nombre de centres diffusants, réduisant ainsi l'intensité réémise.

Afin de vérifier expérimentalement les conditions d'application de la théorie de Kubelka-Munk, il est d'abord nécessaire d'évaluer dans quelles limites les hypothèses de cette théorie sont respectées.

Le mode d'éclairement de l'échantillon constitue un premier point de discussion. Les équations de Kubelka-Munk ont été établies pour une onde incidente diffuse. Les instruments capables de produire un tel éclairage, puis d'intégrer la lumière diffusée, sont inadaptés aux mesures spectroscopiques. D'autres choix doivent donc être envisagés. L'échantillon étant éclairé suivant une direction, la lumière réfléchie est collectée dans tout l'espace, ou inversement, l'échantillon est éclairé de manière diffuse et la lumière réfléchie est collectée suivant une direction. L'étude des différents montages associés à un mode d'éclairement montre l'indépendance de la mesure vis-à-vis du système. Ceci est probablement dû au fait que la "transmission diffuse" admise dans le cadre de la théorie de Mie disparaît dans le cas d'une diffusion multiple. La partie du faisceau incident diffusé dans le sens de la transmission est peu à peu éliminée au fur et à mesure que le trajet de l'onde dans le milieu augmente. Il s'en suit que la plus grande partie du faisceau incident est rétro-diffusée, vérifiant la condition de réciprocité d'Helmholtz. Ainsi pour une irradiance directe, on peut s'attendre à une rétro-diffusion isotrope après quelques itérations du processus de simple diffusion dans le cas d'une épaisseur semi-infinie. Ceci est encore dû au fait que l'on suppose que le phénomène comporte au minimum 96% de réflexion diffuse et que les effets d'ombre n'affectent pratiquement pas le critère de réciprocité d'Helmholtz, bien qu'une proportion de réflexion spéculaire trop importante

nous éloigne de la loi de Kubelka-Munk indépendamment du principe de réciprocité.

Les divergences principales avec la théorie de Kubelka-Munk sont ramenées essentiellement à l'anisotropie de la diffusion à laquelle les hétérogénéités de densités et les pertes de lumière par réflexion interne doivent être ajoutées. Dans le cas de fortes absorptions, pour lesquelles le taux de réflexion spéculaire est important, les écarts à la linéarité peuvent être minimisés en utilisant la méthode de dilution. Le choix du diluant satisfait aux exigences suivantes : le milieu doit être non absorbant, posséder un taux de lumière spéculaire inférieur à 4%, donner une indicatrice de diffusion proche de celle produite par le diffuseur isotrope, et être inerte chimiquement. Dans la région spectrale du moyen infrarouge, les matériaux pouvant être utilisés comme dispersif sont les halogénures alcalins, la silice, le germanium ... Pour l'infrarouge lointain, seul le polyéthylène a été employé [48]. En outre, l'utilisation du même matériau comme diluant et comme référence présente des avantages supplémentaires. En effet, la dilution permet de se placer au minimum de l'erreur théorique de la fonction de Kubelka-Munk. L'erreur absolue de cette fonction est donnée par la différentielle suivante, calculée à partir de l'équation 1-68 :

$$\frac{dF(R_{\infty})}{F(R_{\infty})} = -\frac{1+R_{\infty}}{1-R_{\infty}} \frac{dR_{\infty}}{R_{\infty}} \quad (1-69)$$

Pour une erreur absolue de  $R_{\infty}$  de 0,003, au dessus de laquelle il n'est pas raisonnable de travailler, l'erreur relative sur le rapport K/S est de 6% pour  $R_{\infty} = 0,9$  et de 4% pour  $R_{\infty} = 0,1$ . Cette erreur relative atteint un minimum pour  $R_{\infty} = 0,414$ , et sa dépendance vis-à-vis de  $R_{\infty}$  est donnée par la courbe Fig. 15, dans laquelle l'erreur minimale absolue est choisie égale à l'unité. Il apparaît clairement que la gamme la plus favorable à la mesure précise de l'intensité correspond aux valeurs de  $R_{\infty}$  compris entre 0,2 et 0,6 [49]. En réalité, cette erreur est plus importante à cause de la mesure relative à la réflectance absolue du composé de référence, en fonction de laquelle toutes les intensités spectrales sont exprimées. De plus Sternius [50] a montré que l'erreur commise sur la mesure de  $R_{\infty}$  est 10 fois plus forte sur le coefficient d'absorption que sur le coefficient de diffusion. C'est un comportement typique de l'extrême sensibilité de la mesure de K vis-à-vis des mesures de réflectance.

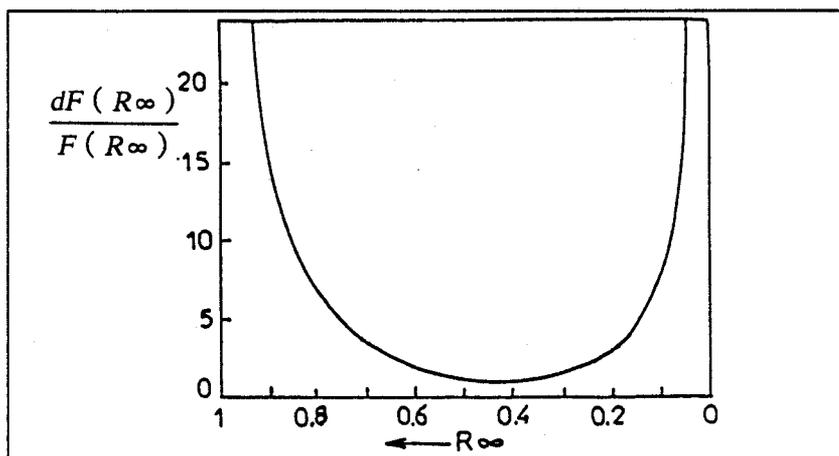


Figure 15.  
Erreur relative de la fonction de Kubelka-Munk

D'autre part pour des gammes de concentration moyenne, le coefficient de diffusion est identique à celui du diluant. Si la référence est effectuée avec ce composé, le rapport référence/échantillon élimine le problème de la dépendance du coefficient de diffusion avec la longueur d'onde. Pour des raisons identiques, l'anisotropie inhérente au composé, ainsi que la fonction d'appareillage n'interviennent plus.

En résumé, à partir de l'observation macroscopique du processus de réémission de la lumière par une surface, se dégage deux modes de réflexion. La notion de surface idéale prend tout son sens lorsqu'elle est associée à l'un des modes de réflexion. Dans ce cas pour la réflexion spéculaire, la théorie de la dispersion décrit rigoureusement le phénomène. Pour la réflexion diffuse seules des théories approchées permettent d'en rendre compte. L'influence des paramètres inhérents au milieu n'apparaît clairement qu'avec la considération microscopique de la matière diffusante. Les caractéristiques des centres diffusants rendent compte des phénomènes observés. Ainsi, l'examen des différentes théories offre une approche suffisante du processus, en l'absence de modèles rigoureux quantifiant l'absorption du rayonnement par la matière. De ce point de vue, seules les théories phénoménologiques, établies à partir des équations rigoureuses de Chandrasekhar, apportent des éléments de réponse. En particulier la théorie de Kubelka-Munk, conduit à une modélisation simple à mettre en oeuvre, et constitue depuis longtemps la seule référence utilisable en spectrométrie UV visible et infrarouge. Il faut de plus souligner son champ d'application étendu où n'entre en jeu qu'un nombre extrêmement restreint de paramètres : l'un représente l'absorption, l'autre la diffusion du milieu. En outre, étant donné les domaines d'intérêt très divers de ce phénomène : astrophysique, optique, physique nucléaire, physico-chimie, on peut espérer disposer dans un avenir assez proche d'un modèle théorique de diffusion volumique qui prendra en compte l'indice complexe du milieu, la taille moyenne des particules, et les caractéristiques de l'éclairement de l'échantillon.



### Symboles utilisés

$df$	élément de Surface
$\alpha$	angle d'incidence
$\theta$	angle d'observation
$\varphi$	angle azimutal
$I_0$	intensité de l'onde incidente par unité de surface
$I_r$	intensité réfléchie par unité de surface
$I_t$	intensité transmise par unité de surface
$\omega$	angle solide
$B$	albédo
$K$	coefficient d'absorption
$k$	coefficient d'extinction
$n$	indice de réfraction
$S$	coefficient de diffusion
$\nu$	nombre d'onde
$d$	épaisseur optique
$x_p$	rapport particule/longueur d'onde
$x_i$	anisotropie

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 1

1. C. DEPECKER ; P. LEGRAND, B. SOMBRET ; ANALYSIS, 13, 349, (1985).
2. G. KORTUM ; "Reflectance spectroscopy" ; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p 25, (1969).
3. G. P. WORONKOFF, G. J. POKROWSKI ; Z. Physik 20, 358, (1924).
4. H. SCHULZ ; Z. Physik 31, 496, (1925).
5. F. HENNING, W. HENSE ; Z. Physik 10, 111, (1922).
6. H.J. Mc NICHOLAS ; J. Res. Nat. Bur. Std. (US) 1, 29, (1928).
7. C. IMBERT ; Thèse Orsay, (1969).
8. G. BRUHAT "Cours de Physique Générale : Optique", 5<sup>ième</sup> Edition ; Masson et Cie éditeurs ; p 179, (1959).
9. H.F. BOWLDEN, J.K. WILMSHURST ; J. Opt. Soc. Am. 53, 1073, (1963).
10. T.S. MOSS "Optical properties or semi-conductors" ; Butterworths sc. publ. London, (1959).
11. G. TURREL "Infrared and Raman spectra of crystal" ; Academic Press London, New York, p 136, (1972).
12. B. PIRIOU, Seminaire chim. etat sol. t7, 10 ; J.P. Suchet Masson et Cie SA, Paris, (1974).
13. F. GERVAIS ; Thèse Orléans, (1973).
14. B. KHELIFA ; Thèse Reims, (1977).
15. J.L. SERVOIN ; Thèse Orléans, (1980).
16. B. MARCHON ; Thèse Paris VI, (1983).
17. P. BOUGUER "Traité sur la gradation de la lumière" Paris, (1760).  
W. WM. WENDLAND, H.G, HECHT ; "Reflectance spectroscopy" ; Wiley, p 46, (1966).
18. G.I. POKROWSKI ; Z. Physik 30, 66, (1924) ; 35, 35, (1926) ; 36, 472, (1926).
19. G. KORTUM, R. HAMM ; Ber. Bunsenges 72, 1182, (1968).
20. J.W. RAYLEIGH ; Phil. Mag. 12, 81, (1881) ; 47, 375, (1899).
21. G. MIE ; Annalen der Physik 25, 377, (1908).
22. G.J. ROSASCO, M.S. BENNETT ; J. Opt. Soc. Am. 68, 1242, (1978).

23. J.W. RAYLEIGH ; Proc. Roy. Soc. 90, 219, (1914).
24. P. CHYLEK, J.D. PENDLETON, R.G. PINNIEK ; Appl opt 24, 3940, (1985).
25. H. SHADE, Z.E. SMITH ; Appl. Opt. 24, 3221, (1985).
26. P. ROCHE, P. BOUSQUET, F. FLORY, J. GARCIN, E. PELLETIER, G. ALBRAND ; J. Opt. Soc. Am. A 1, 1028, (1984).
27. D. MAYSTRE ; J. Opt, 15, 43, (1984).
28. H.H. THEISSING ; J. Opt. Soc. Am. 40, 232, (1950).
29. W. HARTEL ; Licht 10, 141, (1940).
30. M.A.G. ABUSHAGEN, N. GEORGE , Appl. Opt. 24, 4141, (1985).
31. C.C. YANG, K.C. YEH ; J. Opt. Soc. Am, A 2, 2112, (1985).
32. P. BOUSQUET, F. FLORY, P. ROCHE ; J. Opt. Soc. Am. 71, 1115, (1981).
33. J.M. ELSON ; Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Eng. 240, 296, (1980).
34. P. CROCE, L. PROD'HOMME ; J. Opt. 17, 289, (1986).
35. G. GOUESBET, G. GREHAN ; J. Opt. 13, 97, (1982).
36. P. CROCE, L. PROD'HOMME ; J. Opt. 15, 95, (1984).
37. S. CHANDRASEKHAR ; "RADIATIVE TRANSFER" ; Oxford University Press London, (1950).
38. V. KOURGANOFF ; "BASIC METHODS IN TRANSFER PROBLEMS" ; Oxford university Press London, (1952).
39. E. PITTS ; Proc. Phys. Soc. B, 67, 105, (1954).
40. R.G. GIOVANELLI ; Opt. Acta 2, 4, (1955).
41. G.V. ROZENBERG ; Dolk. Akad. Nauk. SSSR 98, 201, (1954).
42. E.S. KUZNETOV ; Izv. Akad. Nauk. SSSR Sev. Georg. Geofiz. 5, 247, (1943).
43. I.I. CHEKALINSKAIA ; Izv. Akad. Nauk. SSSR Sev. Georg. Geofiz. 21, 1494, (1957).
44. A. SHUSTER ; Astrophys. J. 21,1, (1905).
45. P. KUBELKA, F. MUNK ; Z. Tech. Phys. 12, 593, (1931).
46. H.G. HECHT ; Appl. Spectros 37, 348, (1983).
47. W.R. BLEVIN, W.J. BROWN ; J. Opt. Soc. Am. 52, 1250, (1962).
48. J.R. FERRARO, L. BASILE ; "Fourier Transform infrared Spectroscopy" vol 4, Academic Press, (1985).

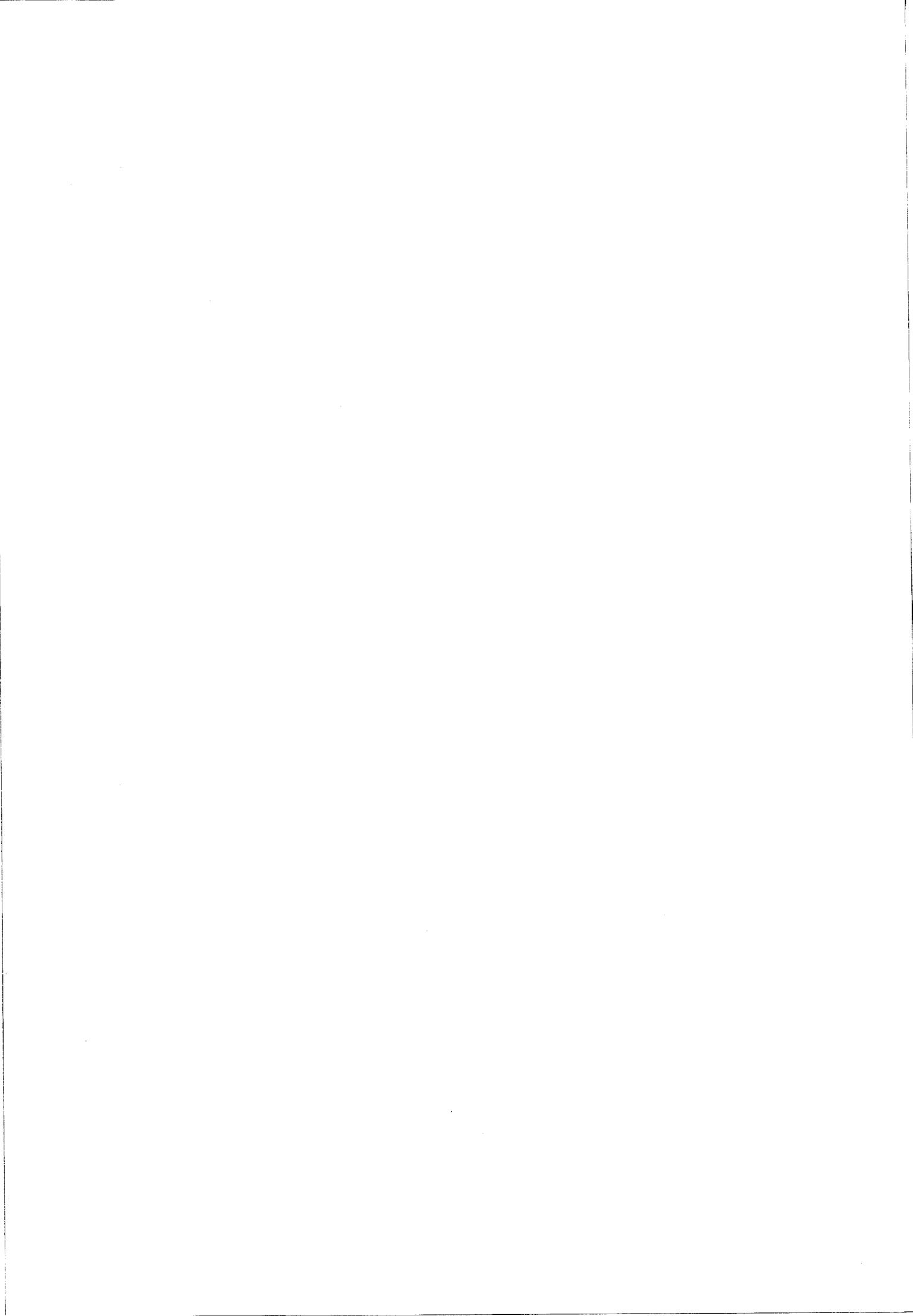
49. S.E. ORCHARD ; J. Opt. Soc. Am. 55, 162, (1965)

50. S : VON STERNIUS, Å.; Svenok Papperstiding 54, 663, (1951)

## DEUXIEME CHAPITRE

### II - TECHNIQUES INSTRUMENTALES EN REFLEXION INFRAROUGE

1. *L'instrumentation liée à la réflexion localisée*
2. *L'instrumentation liée à la réflexion diffuse*
3. *Le dispositif Harrick*



## Chapitre 2

# TECHNIQUES INSTRUMENTALES EN REFLEXION INFRAROUGE

Un objet ne sera observable que s'il est éclairé correctement. Cette perception dépendra du détecteur, c'est-à-dire, par exemple, de la qualité de l'oeil : sensibilité, champ visuel ..., mais aussi des caractéristiques de la lumière émise par la source : intensité, gamme spectrale, géométrie du faisceau. L'image issue de l'objet subira l'influence de ces paramètres, et de plus, pourra être modifiée en fonction de la capacité des différentes parties de l'échantillon à réémettre la lumière. Pour un observateur se déplaçant devant l'objet, les images collectées sous un angle solide donné, pour un éclairage donné, définiront un ensemble correspondant à la distribution spatiale des images de l'objet.

### 2.1 L'instrumentation liée à la réflexion localisée

#### 2.1.1 Le goniomètre

C'est par un principe analogue que les intensités réémises par un échantillon peuvent être étudiées dans l'espace. Le goniomètre mesure la réflectance absolue d'une surface dans toutes les directions à partir d'un repérage précis des coordonnées spatiales. Le détecteur mobile collecte la lumière réfléchie suivant un angle solide  $d\theta$  constant Fig. 16.

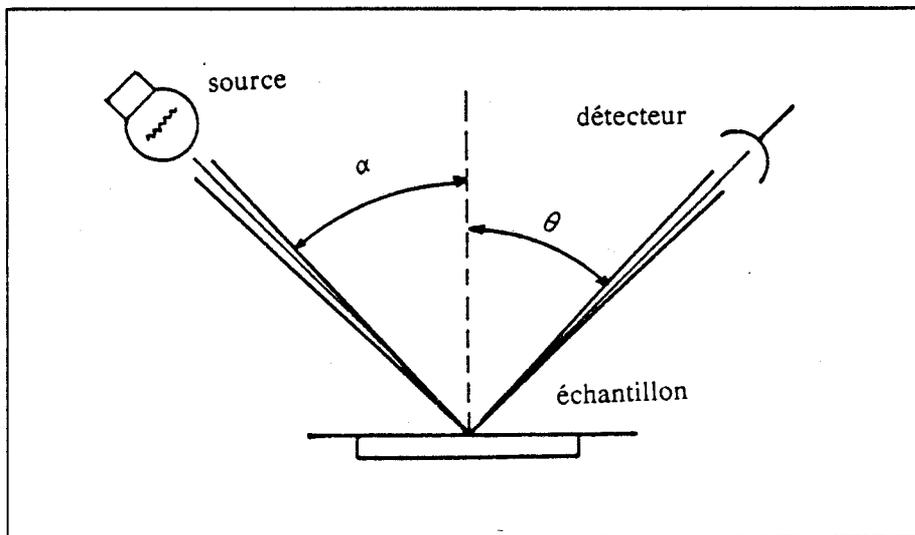


Figure 16. Schéma du goniomètre

Son déplacement est assuré dans l'espace complet, ou ce qui est mécaniquement plus commode, uniquement dans un plan perpendiculaire à l'échantillon. Dans ce cas, la rotation de ce dernier autour d'un axe, lui-même perpendiculaire à la surface, restitue la troisième coordonnée, et permet l'analyse spatiale des intensités réémises par le composé. Cette disposition offre en plus un repérage plus précis des coordonnées sphériques, tout en simplifiant le contrôle mécanique. Le détecteur doit être réglé à l'infini, ce qui est réalisé pour une distance d'environ 1 m.

Ce montage est utilisable pour chaque domaine spectral suivant le choix du couple source détecteur. Dans le domaine spectral infrarouge, les sources couramment utilisées correspondent à celles employées dans les spectromètres, auxquelles s'ajoutent actuellement les sources laser infrarouge qui délivrent beaucoup plus de puissance que les sources thermo émissives. De même, les détecteurs associés sont ceux qui équipent les spectromètres actuels (pyroélectrique, photopile, bolomètre, thermopile, thermocouple).

Dans la plupart des cas, le faisceau incident est normal à la surface. Cependant, l'éclairage direct de l'échantillon sous incidence faible donne une composante spéculaire dont la direction n'est plus confondue avec celle du faisceau incident. Il est alors possible de discriminer cette composante par un simple piégeage.

La plupart de ces systèmes sont des montages de laboratoire. Ils sont conçus pour mesurer la distribution angulaire des intensités réfléchies par une surface. En général, ils ne correspondent pas aux préoccupations du spectroscopiste, de par la faiblesse de l'angle solide de collection requis pour une analyse spatiale détaillée, et concernent plutôt l'analyse des surfaces.

### 2.1.2 La réflexion spéculaire et les techniques dérivées

Comme il a été mis en évidence deux modes de réflexion, il existe donc au moins deux types d'appareillage. La localisation précise de la réflexion spéculaire dans l'espace rend plus particulièrement possible cette discrimination, qui sera d'autant plus favorisée que la surface de l'échantillon sera polie. Dans sa version la plus simple, l'accessoire de réflexion spéculaire se compose d'un miroir déviant le faisceau incident sur l'échantillon, et d'un second miroir, symétrique au premier par rapport à la normale à la surface du composé, renvoyant le faisceau vers le détecteur Fig. 17.

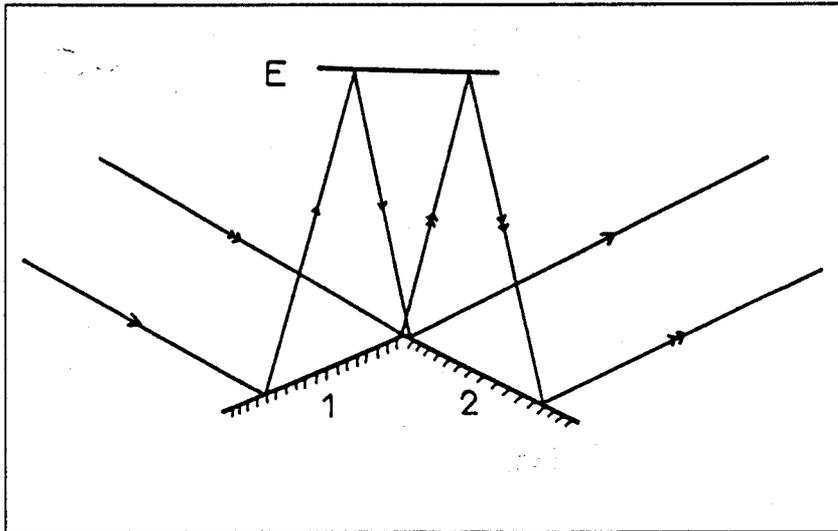


Figure 17.  
Montage élémentaire de réflexion spéculaire

Ce montage peu complexe présente cependant l'inconvénient d'allonger le trajet optique du faisceau, et donc de modifier la focalisation de ce dernier sur le détecteur. Il procure une image de mauvaise qualité, qui limite la récupération de l'énergie émise. Une solution couramment adoptée, pour remédier à ce défaut, consiste à introduire sur le trajet optique, un miroir sphérique concave corrigeant la focalisation. Il permet de restituer les caractéristiques optiques du faisceau, après son passage au travers de l'accessoire Fig. 18.

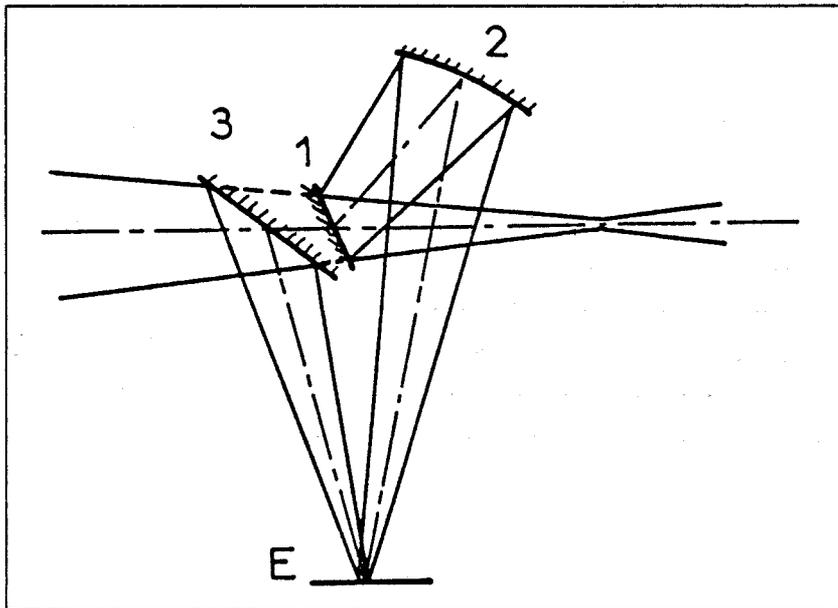


Figure 18.  
Montage de réflexion spéculaire

Dans ce cas le montage devient totalement transparent vis-à-vis du spectromètre si on ne tient pas compte de l'efficienne des miroirs. Elle est généralement inférieure à 10% pour ce type de montage.

Sur ce principe, d'autres accessoires ont été conçus, permettant de faire varier l'angle d'incidence afin d'étudier le spectre de réflexion d'une surface en fonction de cet angle. Les miroirs du précédent montage sont conservés, l'échantillon est remplacé par deux miroirs verticaux faisant un angle de  $105^\circ$ . Cet ensemble peut pivoter autour d'un axe matérialisé par l'intersection des plans des deux miroirs Fig. 19.

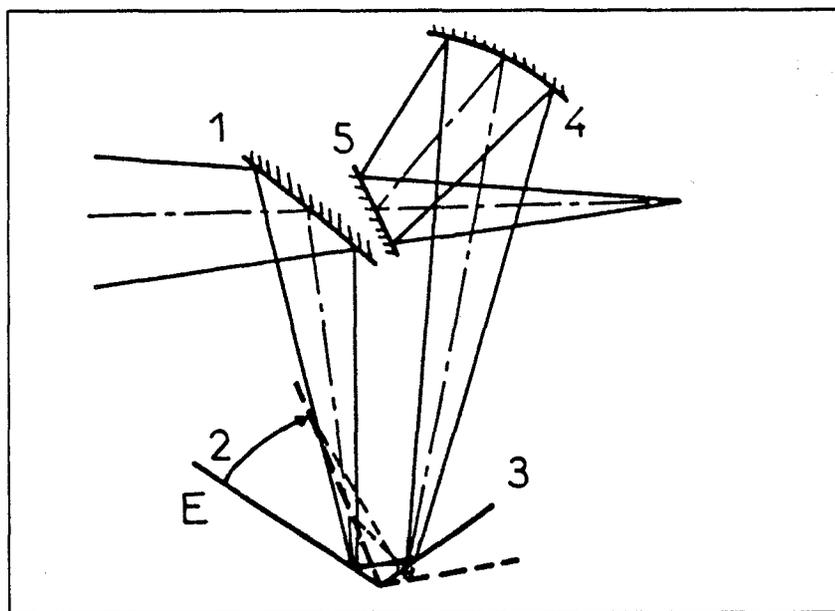


Figure 19.  
Montage de réflexion spéculaire à angle d'incidence variable

Le montage fonctionne ainsi en référence, et l'analyse d'une surface se fait en substituant à l'un des deux miroirs l'échantillon à étudier. Les variations angulaires obtenues sont continues. De plus cette géométrie particulière des deux miroirs "en toit" autorise cette rotation sans modification du réglage optique de l'ensemble.

Ce même montage permet en outre d'effectuer des mesures ellipsométriques de surface, en plaçant un premier polariseur en amont du miroir d'entrée, et un second polariseur en aval du miroir de sortie. Cette méthode s'avère complémentaire d'autres techniques traditionnelles d'études de surfaces, qui malgré leur extrême sensibilité sont plus lourdes à mettre en oeuvre. En effet, celles-ci requièrent toutes des vides très poussés plaçant l'échantillon dans des conditions particulières (ESCA. AUGER. SIMS. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE).

L'analyse infrarouge, beaucoup plus aisée, fournit grâce à son abondante bibliographie des renseignements facilitant l'interprétation des résultats. Ainsi l'étude d'une

monocouche fortement absorbante, déposée sur un substrat métallique par jet plasma, ne pose pas de problème particulier avec ce type d'accessoire [1]. Cette méthode donne également de bons résultats en ce qui concerne les films fins de polymère [2].

Dans d'autres montages commerciaux, la variation angulaire n'est plus continue, et s'effectue en déplaçant l'échantillon sur des positions pré-réglées. L'accessoire doit alors être réglé après chaque changement de position. Enfin, une gamme d'accessoires à angle fixe, conçue sur le même principe que celui de la figure 3, est disponible avec des angles généralement de  $10^\circ$  -  $30^\circ$ - $40^\circ$  et  $80^\circ$ .

Tous ces accessoires sont utilisés, en général, pour des échantillons de grande taille. Néanmoins, certains montages condensent le faisceau incident dans un rapport de 1/3 grâce à un miroir sphérique. Un second miroir, identique au premier, reprend symétriquement le faisceau réfléchi, et l'envoie par l'intermédiaire d'un miroir plan sur le détecteur. Des surfaces de l'ordre de quelques  $\text{mm}^2$  sont ainsi analysables [3].

Un autre développement instrumental important concerne les études en lumière polarisée. Comme cela a été décrit dans le chapitre théorique, le spectre restitue l'ensemble de l'information vibrationnelle issue de la surface (mode polaire TO LO). En effet, pour une onde polarisée rectiligne, la variation de l'angle d'incidence du faisceau modifie les projections du champ électrique parallèlement et perpendiculairement à la surface.

D'autre part, cette possibilité est actuellement utilisée en vue d'étudier des films minces sur un support réfléchissant. Contrairement à l'ellipsométrie qui vise à la détermination des propriétés optiques, la réflexion absorption fournit des renseignements sur la structure moléculaire vibrationnelle du film déposé.

D'un point de vue expérimental, c'est en 1959 que Francis et Ellison mettent en évidence une exaltation des intensités spectrales des espèces supportées [4]. Quelques années plus tard, le phénomène est interprété par Greenler (1966) : sous incidence normale, l'onde stationnaire se réfléchit à la surface du métal avec un déphasage de  $\Pi$  pour le vecteur champ électrique. Au voisinage de la surface réfléchissante, le champ électrique local résultant est nul. Un noeud de vibration de l'onde stationnaire coïncide avec la surface du support. Dans le film mince, le champ électrique local quasi nul, entraîne un spectre infrarouge très faible. Au contraire, sous incidence oblique, deux polarisations rectilignes : transverse électrique (TE ou S) et transverse magnétique (TM ou P), sont à envisager. L'onde rectiligne polarisée S a son vecteur champ électrique orienté perpendiculairement au plan d'incidence. L'onde réfléchie par un plan métallique subit dans ce cas un déphasage d'environ  $\Pi$ , ramenant l'intensité du champ électrique local résultant, au cas de l'onde incidente normale à la surface, et ce pour tous les angles d'incidence non nuls. Le faisceau réfléchi interfère de manière destructive avec l'onde incidente, et produit un noeud de vibration au point de contact avec la surface Fig. 20.

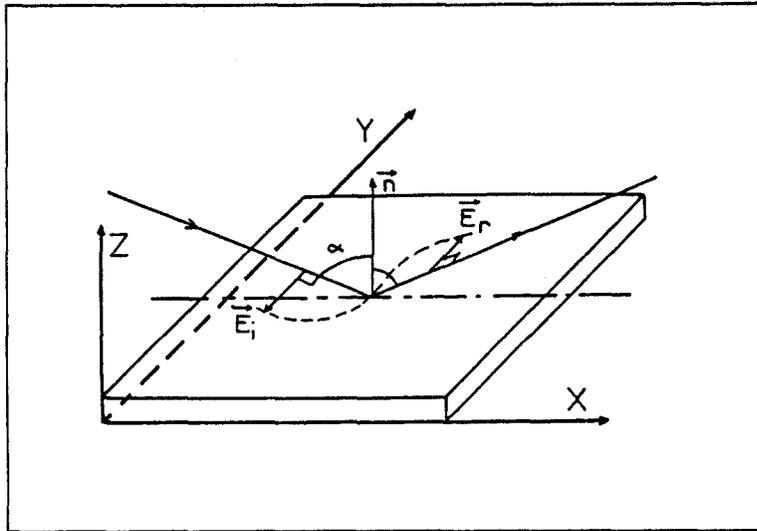


Figure 20.  
Onde incidente polarisée (S)

Pour une onde rectiligne polarisée P, le vecteur champ électrique est orienté parallèlement au plan d'incidence. Le champ peut subir un déphasage variant d'une valeur proche de zéro pour des angles d'incidence élevés à  $\Pi$  pour des angles d'incidence faibles. Au voisinage de la surface, la résultante du champ électrique de l'onde incidente et du champ électrique réfléchi diffère de zéro Fig. 21.

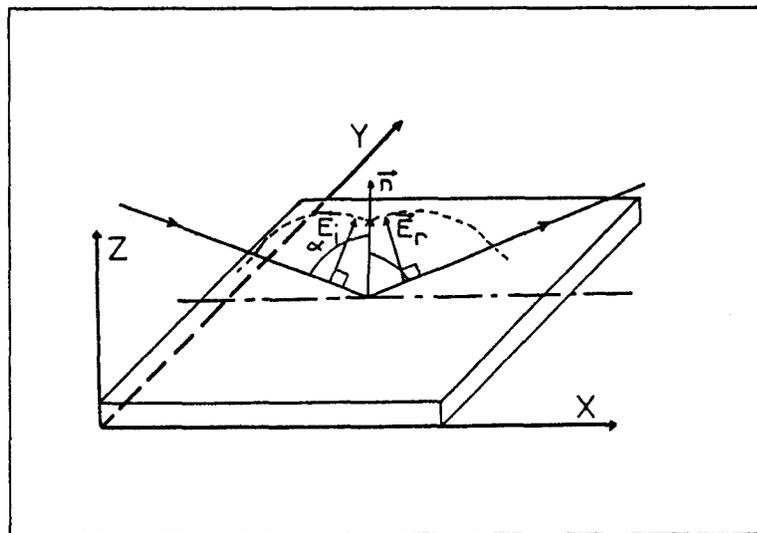


Figure 21.  
Réflexion d'une onde polarisée (P)

Ainsi sous incidence rasante, les molécules absorbées sur le support, dont la variation du moment dipolaire est orthogonale à la surface, vont absorber ce rayonnement. De

ces mesures fortement dépendantes de l'angle d'incidence, sont déduites les caractéristiques vibrationnelles des groupements fonctionnels absorbés à la surface, ainsi que leur orientation. A partir des équations de Maxwell, le coefficient d'absorption d'un film mince déposé sur un support métallique s'exprime suivant :

$$A_v = 1 - R_v^d / R_v^0$$

R représente le coefficient de réflexion du système film/support, avec une épaisseur prise respectivement égale à zéro et à d.

v désigne la polarisation choisie.

La représentation de  $A_v$ , en fonction de  $\alpha$ , exprime nettement l'influence de l'angle d'incidence. Pour  $A_s$ , quelque soit la valeur de l'angle  $\alpha$ , l'absorption reste faible. Au contraire, pour  $A_p$ , plus l'angle  $\alpha$  se rapproche de l'incidence rasante, plus l'absorption augmente. En réalité, la courbe  $A_p(\alpha)$  passe par un maximum pour une valeur de  $\alpha$  égale à  $88^\circ$ , puis décroît fortement.

Cette méthode s'applique particulièrement à l'étude des surfaces et interfaces de faibles épaisseurs, telles que les monocouches catalytiques [5], ou les films de polymères comme le polyméthyl métacrylate déposé sur un métal (argent, aluminium, cuivre et chrome) [6].

### 2.1.3 La réflexion totale atténuée (ATR)

Peu avant que ne soit mise au point la réflexion absorption et l'ellipsométrie, Farhenfort [7] eut l'idée de superposer à l'échantillon un cristal d'indice supérieur. Par opposition à la réflexion spéculaire, ce cristal est aussi appelé élément de réflexion interne (IRE dans la littérature anglo saxone). En effet, comme cela a déjà été discuté dans le chapitre théorique, tout se passe comme si l'onde était réfléchié totalement par un plan interne à l'échantillon, avec une atténuation liée au spectre d'absorption due à l'épaisseur traversée.

Les premiers montages ATR diffèrent peu de ceux réalisés pour la réflexion spéculaire. Un premier jeu de miroirs dévie le faisceau sur l'élément de réflexion interne. Le faisceau réfléchi est collecté, puis renvoyé symétriquement vers le détecteur, en modifiant au minimum les caractéristiques du faisceau Fig. 22.

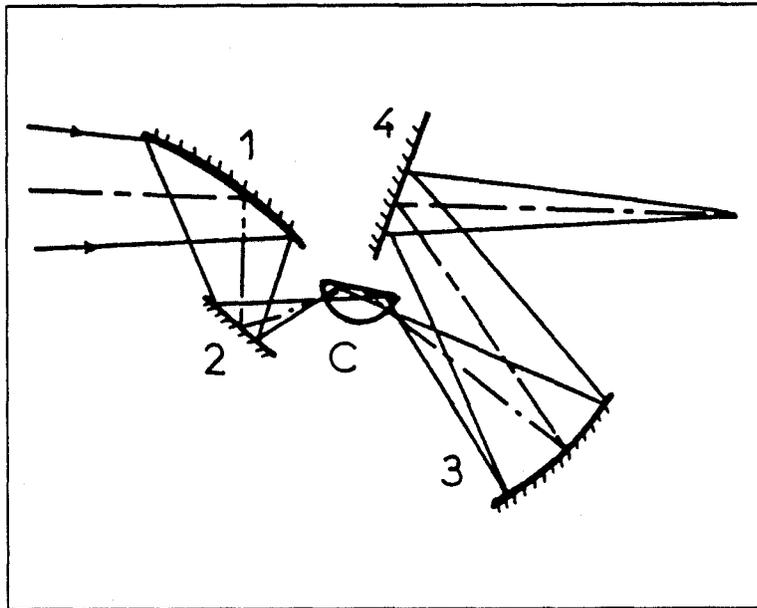


Figure 22.  
Montage ATR simple

Dans ce type de montage l'élément de réflexion interne choisi est un hémicylindre. Depuis cette mise en oeuvre, l'instrumentation en ATR a beaucoup progressé. Ces évolutions successives ont surtout concerné le développement d'élément de réflexion interne de taille et de forme variable. De plus l'angle d'incidence, ainsi que l'indice de réfraction sont à prendre en considération lors du choix de l'IRE suivant le type d'analyse. Harrick a dressé un tableau de correspondance entre le type d'IRE et son utilisation [8].

De manière générale, la technique ATR s'adresse à l'étude de composés fortement absorbants sous forme solide ou liquide. Les montages commerciaux permettent : d'étudier l'échantillon sous des angles d'incidence différents, d'effectuer des mesures de polarisation, de prendre le spectre de composés de petites dimensions. D'autre part, contrairement à la réflexion spéculaire, l'information quantitative est accessible directement. En effet, le spectre obtenu est l'analogue du spectre de transmission, et l'intensité des bandes spectrales est tout à fait corrélable à la quantité de matière analysée pour un angle d'incidence donné, suivant :

$$d_{1/2} = \frac{\lambda_1}{\pi (\sin^2 \alpha - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (2-1)$$

où  $d_{1/2}$  représente la profondeur de pénétration pour laquelle l'amplitude du vecteur champ électrique de l'onde évanescente est égale à  $1/e$ .

$$E_{d_{1/2}} = \frac{1}{e} = \left| E_0 \exp(-z/d_{1/2}) \right| \quad (2-2)$$

Lorsque l'onde incidente est polarisée, cette profondeur de pénétration est différente selon la direction de polarisation, elle s'écrit pour un matériau semi-infini :

Pour une onde de type S :

$$d_{1/2\perp} = \frac{n_{21} \lambda_1 \cos \alpha}{\Pi \left(1 - n_{21}^2\right) \left(\sin^2 \alpha - n_{21}^2\right)^{1/2}} \quad (2-3)$$

Pour une onde de type P :

$$d_{1/2\parallel} = \frac{n_{21} \lambda_1 \left(2 \sin^2 \alpha - n_{21}^2\right) \cos \alpha}{\Pi \left(1 - n_{21}^2\right) \left[\left(1 + n_{21}^2\right) \left(\sin^2 \alpha\right) - n_{21}^2\right] \left(\sin^2 \alpha - n_{21}^2\right)^{1/2}} \quad (2-4)$$

Si un film mince est déposé à la surface de l'échantillon, ces formules deviennent :

$$d_{1/2\perp} = \frac{4n_{21} d \cos \alpha}{\left(1 - n_{31}^2\right)} \quad (2-5)$$

$$d_{1/2\parallel} = \frac{4n_{21} d \cos \alpha \left[\left(1 + n_{32}^2\right) \sin^2 \alpha - n_{31}^2\right]}{\left(1 - n_{31}^2\right) \left[\left(1 + n_{31}^2\right) \sin^2 \alpha - n_{31}^2\right]} \quad (2-6)$$

Ces relations peuvent être elles-mêmes reliées aux valeurs du déplacement de Goos-Hanchen [9], permettant d'accéder à l'épaisseur effective en ATR [10]. Ainsi suivant la polarisation et l'angle d'incidence, la profondeur de pénétration de l'onde dans le milieu peut être contrôlée aussi bien pour un volume semi-infini de matière, que pour un film mince déposé sur un support. Ce type de renseignement, particulièrement précieux, n'est pas toujours très maîtrisé dans les autres techniques de réflexion infrarouge. Les paramètres importants pour l'obtention d'un spectre en ATR sont finalement résumés ainsi :

- la nature de l'IRE
- le nombre de réflexion
- l'angle d'incidence
- la surface du cristal
- la pression sur l'échantillon
- l'efficacité du contact
- la composition de la surface de l'échantillon.

Les quatre premiers points concernent uniquement l'IRE choisi, et sont donc parfaitement déterminés. En revanche, les trois suivants sont inhérents au composé étudié et à l'échantillonnage. Ils sont plus difficilement contrôlables, et rendent l'obtention du spectre plus aléatoire. Le champ d'investigation de cette technique est très vaste. Il concerne l'analyse des solides, des liquides, des poudres, des pâtes, des lubrifiants, des films sur une gamme d'épaisseur étendue, des fibres textiles ou optiques. Si l'identification de composés représente l'utilisation la plus courante, l'analyse en profondeur variable et en lumière polarisée lui confère son caractère original. Enfin l'analyse quantitative, ou le plus souvent semi-quantitative, complète une information sur le solide étudié dans certains cas difficiles.

Cette méthode fait encore l'objet de développement important. Récemment une cellule destinée à l'étude des liquides a été commercialisée [11]. Celle-ci entoure un barreau cylindrique terminé à ses extrémités par un cône permettant l'entrée et la sortie du faisceau dans l'IRE. Cet accessoire, de symétrie cylindrique, convient parfaitement à la géométrie des spectromètres IRTF. En outre la sensibilité et la rapidité de ces derniers, associées à la limitation de la profondeur d'analyse de l'ATR, rendent possible l'obtention de spectre de liquide fortement absorbant (solution aqueuse). Les thèmes susceptibles d'être abordés et qui s'avèrent les plus prometteurs, concernent les substances pharmacologiques en solution [12], les polymères solubles [13], les milieux biologiques pour lesquels l'eau constituait un obstacle insurmontable en infrarouge [14, 15].

Enfin dans le domaine de la catalyse, ce montage trouve naturellement un intérêt pour les études in situ de réactions en phase liquide [16] transposable dans le très vaste domaine instrumental que représente le contrôle automatisé de procédé [17]. D'autres développements sont effectués ou restent encore à envisager :

- l'accès aux constantes optiques et diélectriques d'un liquide organique fortement dilué dans l'eau [18]

- l'utilisation de cette cellule comme une solution partielle aux problèmes du couplage HPLC/IRTF

Cet essort instrumental souligne le progrès de ces dernières années. L'ATR déjà présente durant la génération des spectromètres dispersifs est un exemple indéniable des avantages qu'ont apportés les spectromètres IRTF.

Enfin, quelques remarques peuvent être émises vis-à-vis des méthodes de réflexion et de la transmission. La spectroscopie de réflexion interne et la réflexion absorption ont beaucoup de points communs avec l'analyse en transmission [19]. En premier lieu, la nature de l'information spectrale est identique. D'autre part, l'épaisseur atteinte dans les deux cas est définie :

- en réflexion interne, elle est limitée à 1nm et plus,
- en réflexion absorption, la limite est imposée par l'épaisseur du film, (10 à 500 Å).

Il n'en est pas de même pour la réflexion spéculaire où comme pour la transmission, l'interface air/échantillon est le premier rencontré. Au contraire, en spectrométrie par réflexion interne, il est atteint en dernier. De même, le phénomène de réflexion est intrinsèque au matériau analysé en réflexion spéculaire et en réflexion absorption, alors qu'en réflexion interne, il est introduit artificiellement. Cette réflexion peut, en outre, être observée pour des angles d'incidence différents et pour des ondes polarisées, ce qui restitue l'information vibrationnelle complète au niveau de l'interface d'analyse, puisqu'en transmission seul le mode transverse est observable.

## 2.2 L'instrumentation liée à la réflexion diffuse

Associée au second mode de réflexion : la réflexion diffuse, phénomène délocalisé, est liée à une instrumentation particulière. Bien connue dans le domaine spectral UV-visible, et transposable au proche infrarouge, cette technique a longtemps été ignorée dans l'infrarouge moyen et lointain. Parmi les multiples obstacles à cette extension, ceux d'origines instrumentales sont les plus importants. Devant la faiblesse de l'énergie réémise dans une direction, il est nécessaire de collecter la lumière sous un angle solide important. Cette condition peut être satisfaite dans l'ultra violet et le visible pour des cavités de géométrie sphérique, recouverte d'un matériau non absorbant, et bon diffuseur (exemple  $\text{Ba SO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Par contre, pour les plus grandes longueurs d'onde, ces matériaux possèdent des bandes d'absorption, et surtout voient leur pouvoir réflecteur diminuer considérablement. Il faut donc faire appel à d'autres matériaux (tels que  $\text{Al}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ) impliquant une autre conception instrumentale. Les différentes géométries ont été envisagées, et comme précédemment nous présenterons les dispositifs les plus représentatifs.

### 2.2.1 Les cavités sphériques

Dès 1913, Coblentz utilise une cavité hémisphérique [20]. L'échantillon est éclairé directement par une onde monochromatique passant par une ouverture pratiquée dans l'hémisphère. La lumière réémise est focalisée par la cavité sur le détecteur occupant une place conjuguée à l'échantillon par rapport au centre de l'hémisphère Fig. 23a. C'est à partir de cette configuration qu'ont été effectuées les premières tentatives de transférabilité de la réflexion diffuse au domaine infrarouge. Il faut attendre 1954 pour voir apparaître une modification. En accord avec le principe de réciprocité d'Helmutz, Gier et Dunkle éclairent l'échantillon suivant la presque totalité de la sphère et l'observent dans une seule direction [21]. La lumière polychromatique, produite par l'émission du revêtement de la sphère porté à une température de  $800^\circ \text{C}$ , irradie l'échantillon, maintenue à  $20^\circ \text{C}$ , suivant  $4 \pi$  stéradians. Fig. 23b. Le faisceau réfléchi peut être ensuite analysé par un monochromateur.

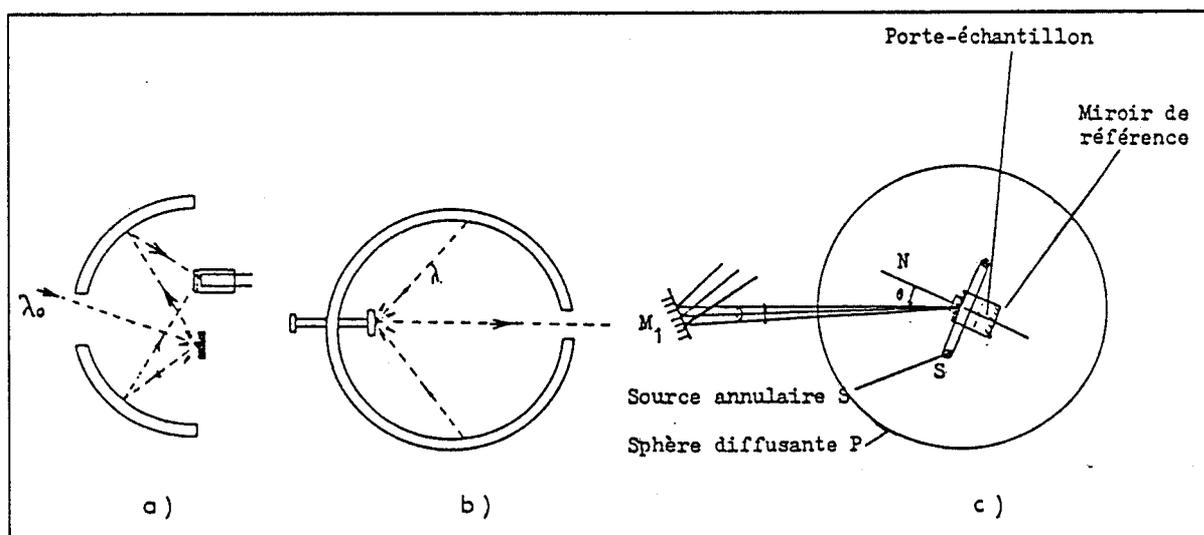


Figure 23.  
Les différentes géométries sphériques

Le principe de réciprocité d'Helmutz est également respecté pour un éclairage obtenu par une source annulaire, disposée autour de l'objet dont l'émission irradie l'échantillon par l'intermédiaire de la sphère [22]. L'analyse de la lumière réfléchie s'effectue pour différentes valeurs de l'angle d'observation suivant la rotation de l'ensemble source échantillon, par rapport à la fenêtre percée dans la sphère. Fig. 23c. Comme pour la cavité de Gier Dunkle, le spectre du composé peut être obtenu à l'aide d'un monochromateur.

Ces géométries correspondent à une première génération de cavité collectrice. Dans le domaine infrarouge, la transposition n'est pas exempte de problèmes, bien que la qualité de l'optique de réflexion est plus facilement réalisable que pour les plus courtes longueurs d'onde. En effet, l'image envoyée sur le détecteur comporte d'importantes aberrations.

Le rapport signal bruit d'un détecteur infrarouge, augmente lorsque la surface de l'élément sensible diminue. Dans ce cas, le rayonnement thermique parasite ainsi que les hétérogénéités possibles au niveau de l'élément sensible sont limités. Cette nécessité de collecter la lumière issue de l'échantillon sur un élément de surface de taille inférieure à celle de l'objet est incompatible avec les mesures en réflexion diffuse. En effet, pour obtenir à l'aide d'un système optique un plan image  $\Delta F'$  plus petit que le plan  $\Delta F$ , la relation de couplage suivante doit-être satisfaite :

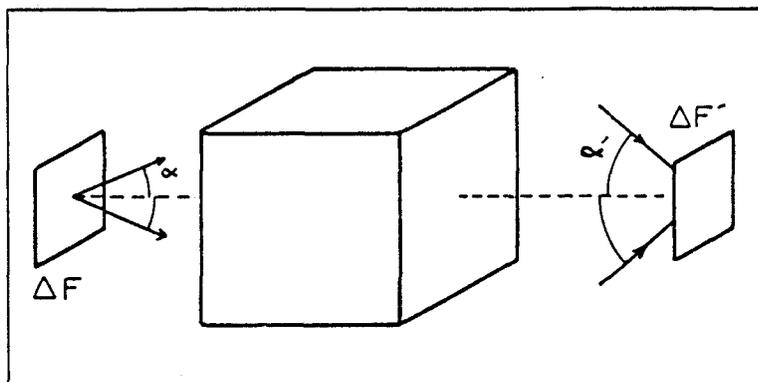


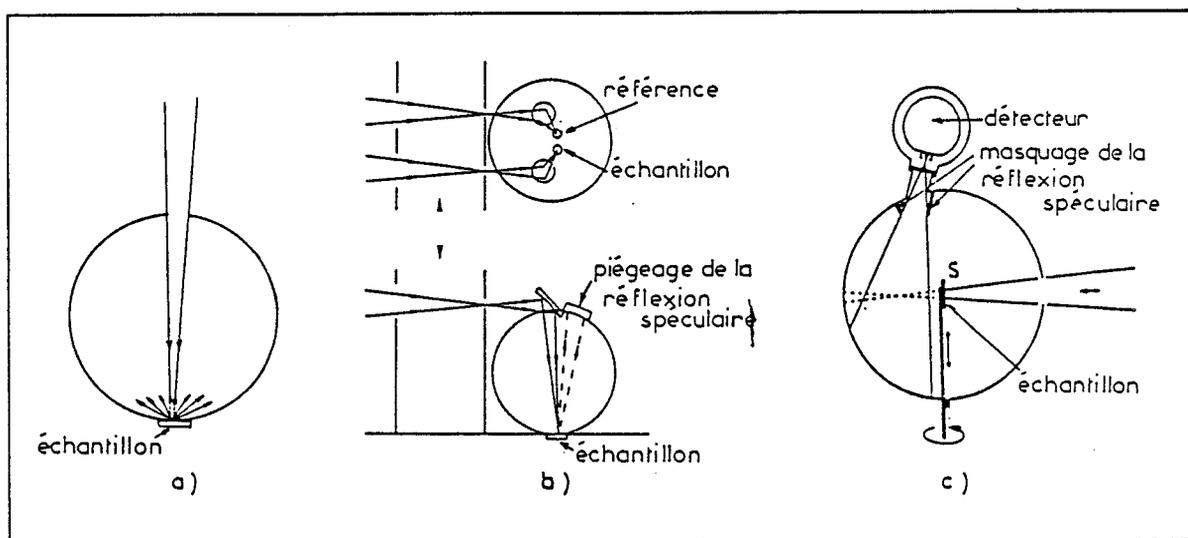
Figure 24.  
Couplage échantillon/détecteur

$$\sin^2 \alpha' \geq \frac{\Delta F}{\Delta F'} \sin^2 \alpha \quad (2-7)$$

Or, les mesures de réflexion diffuse s'effectuent le plus souvent pour des valeurs de  $\alpha$  proche de  $90^\circ$ . Pour que la relation de couplage soit vérifiée, il faut imposer  $\Delta F' > \Delta F$ , ce qui défavorise le rapport signal bruit.

De plus, ces aberrations augmentent avec la distance entre l'échantillon et le détecteur. Le compromis entre l'élimination des aberrations et le rapport signal bruit du détecteur passe donc par une perte sensible de l'énergie.

D'autre part, du point de vue théorique, la collection du rayonnement réfléchi sur l'hémisphère complet s'effectue sans discrimination des deux modes de réflexion entraînant une superposition des informations spectrales. Certaines configurations utilisant une cavité sphérique ont tenu compte de cette discrimination, et les solutions adoptées sont assez différentes. La méthode la plus simple consiste à éclairer l'échantillon sous incidence normale. Ainsi, par construction, le faisceau réémis suivant la loi de Fresnel n'est plus collecté par la cavité. Cette méthode peut être employée avec une géométrie hémisphérique Fig. 25a. Une autre solution utilise le fait que la réflexion spéculaire est un phénomène localisé dont on peut s'affranchir par un piégeage anti reflet Fig. 25b [23]. Enfin, un système plus contraignant de masque au voisinage du détecteur, élimine la réflexion spéculaire Fig. 25c [24]. Dans ce cas seule une partie de la sphère est utilisée entraînant une perte d'énergie. En outre, ce montage est prévu pour permettre une étude en fonction de l'angle d'incidence par rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident.



**Figure 25.**  
Méthode de sélection de la réflexion spéculaire

Dans le domaine infrarouge de 1 à 15  $\mu\text{m}$ , les cavités sphériques ont souvent été utilisées. Par contre pour des longueurs d'onde supérieures, le seul moyen de résoudre ces problèmes, est de les remplacer par des cavités ellipsoïdales, ou en utilisant des portions de miroirs asphériques. Cette seconde génération d'accessoires est actuellement la plus utilisée.

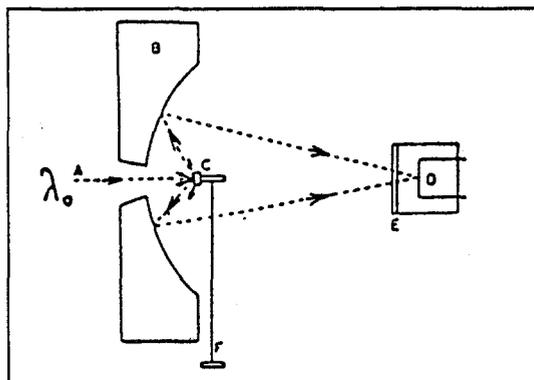
Paschen et ses collaborateurs [25] ont depuis fort longtemps montré l'avantage d'utiliser des géométries ellipsoïdales pour collecter une onde réfléchie de manière diffuse. Le coût, les difficultés de fabrication, ont constitué longtemps un obstacle à leur emploi dans ce domaine.

Ces problèmes résolus [26], le développement de tels accessoires s'est effectué conjointement avec l'apparition des spectromètres à transformée de Fourier. Les améliorations apportées par rapport aux cavités sphériques sont les suivantes :

- L'existence de deux foyers pour les miroirs ellipsoïdaux supprime les aberrations inhérentes aux géométries sphériques, et améliore le couplage optique.
- Le miroir métallique est utilisable sur toute la gamme spectrale du proche infrarouge à l'infrarouge lointain.
- A température ordinaire, les problèmes concernant l'émission thermique parasite sont éliminés.
- Sous une incidence normale, aucun effet de polarisation n'est attendu.
- Ces miroirs peuvent aussi être utilisés pour focaliser un faisceau sur un échantillon lors de mesures "in Situ", ou sur des échantillons refroidis.

## 2.2.2 Les cavités asphériques

Le premier montage utilisant des miroirs a été réalisé par Blevin et Brown [27]. La cavité Fig. 26 est constituée d'une portion d'ellipsoïde taillée perpendiculairement à l'axe principal et comporte une ouverture de faible dimension suivant l'axe optique afin de laisser passer le faisceau incident. Les deux focales sont occupées respectivement par l'échantillon et le détecteur.



**Figure 26.**  
La cavité ellipsoïdale de Blevin et Brown

Par la suite, Kortum et Delfs [28] adaptent une optique de spectromètre commercial aux mesures de réflectance. Dans ce dispositif Fig. 27 un miroir sphérique concave, intégré dans la cavité ellipsoïdale, focalise le faisceau incident sur l'échantillon placé au premier foyer de l'ellipsoïde. La fraction recueillie de la lumière diffusée, est envoyée vers le détecteur placé en foyer conjugué. Le miroir sphérique concave élimine, de par sa position, la réflexion spéculaire issue de la surface de l'échantillon.

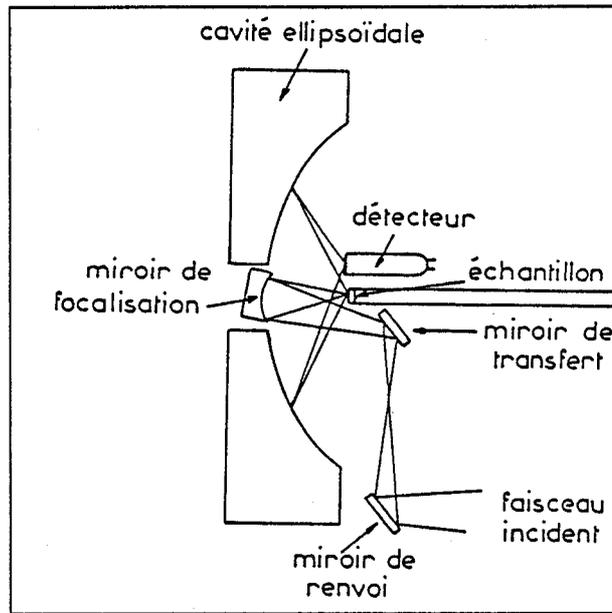


Figure 27.  
La cavité de Kortum et Delfs

L'ensemble de ces accessoires précédemment décrits utilise une cavité complète enserrant l'échantillon. Une conception différente consiste à n'employer que des portions de cavité, dont une partie sert à focaliser le faisceau sur l'échantillon, et l'autre à collecter la lumière diffusée suivant un angle solide exempt de réflexion spéculaire. De tels accessoires ont été conçus tout d'abord avec un ensemble composé de deux miroirs sphériques concaves Fig. 28.

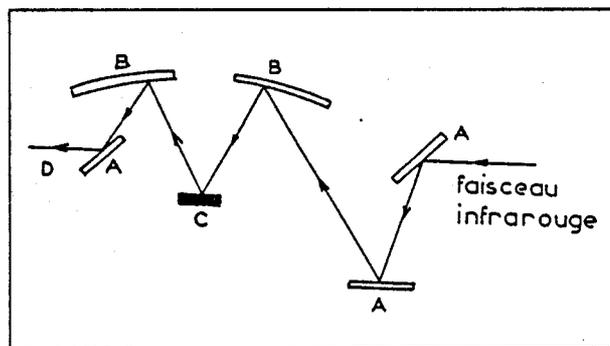


Figure 28.  
Le système Jasco

L'échantillon est beaucoup plus accessible que dans une cavité sphérique. Cependant les aberrations dues à l'emploi des miroirs en dehors de l'axe subsistent. Sur ce schéma, l'utilisation de miroirs ellipsoïdaux supprime cet inconvénient et comparativement aux miroirs sphériques de même focale, l'angle solide de collection d'un miroir ellipsoïdal est plus important.

Il s'en suit un accroissement d'énergie utile pour un même encombrement. Parmi les différents accessoires dont nous avons étudié le schéma optique, il faut distinguer ceux utilisant les ellipsoïdes suivant l'axe de ceux qui sont employés en dehors de leur axe le plus souvent à  $90^\circ$ . Dans la première catégorie, on trouve les montages de laboratoires de Fuller et Griffiths [29], ainsi que l'accessoire commercialisé par Barnes [30] et celui de Maulhardt [31]. Cette première cavité se compose de deux cavités hémi-ellipsoïdale couplées l'une à l'autre par l'un des foyers, où est placé le détecteur ( $F_m$ ). Cette disposition permet d'effectuer une acquisition en double faisceau sur la référence et sur l'échantillon Fig. 29.

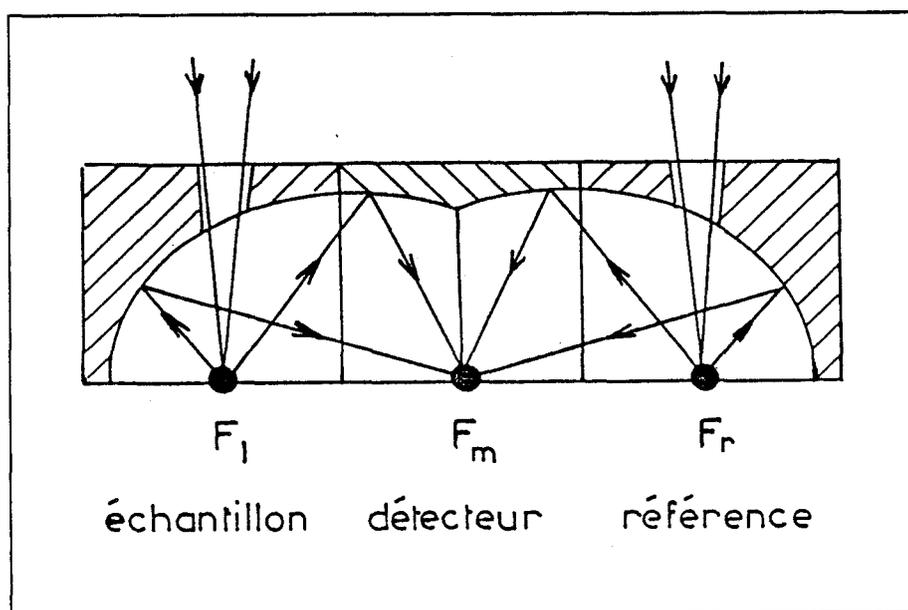
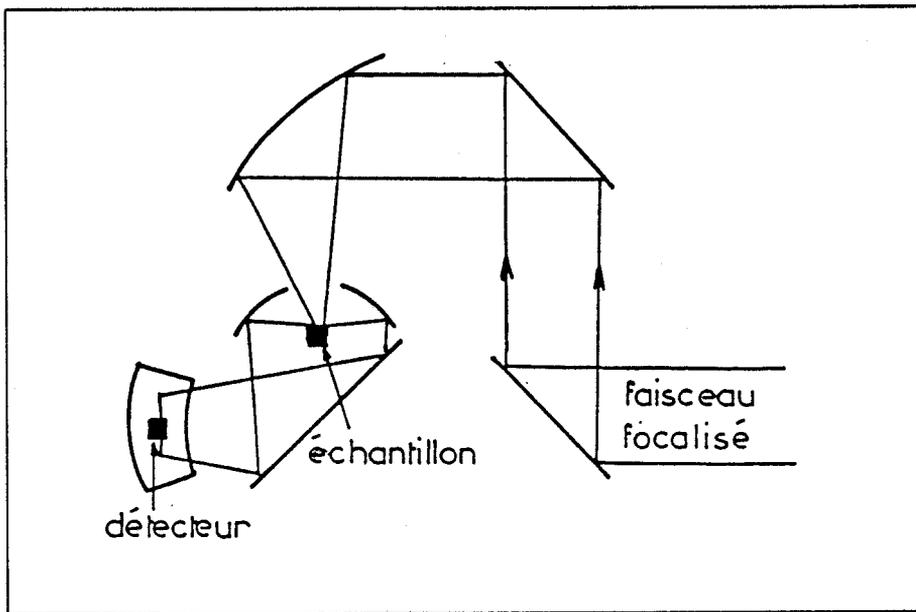


Figure 29.  
La double cavité de Kunath et Maulhardt

Les rayons incidents sont focalisés sur les composés au moyen de miroirs sphériques concaves placés à l'extérieur de la cavité. Celle-ci étant complète, la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse sont collectées simultanément.

Dans le montage de Fuller et Griffiths [32] Fig. 30, le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon par un miroir parabolique utilisé à  $90^\circ$  de son axe. La lumière diffusée est ensuite reprise par un miroir ellipsoïdal travaillant suivant l'axe géométrique, puis focalisée sur l'élément sensible du détecteur.



**Figure 30.**  
Le montage de Laboratoire de Fuller et Griffiths

Ce dispositif fonctionne en simple faisceau, et s'adapte parfaitement à un spectromètre IRTF. Le miroir parabolique améliore le couplage optique entre le spectromètre et la cavité. La réflexion spéculaire est éliminée par construction. En effet, l'éclairement de l'échantillon se fait autour d'une direction normale à la surface, la direction spéculaire théorique appartient au même angle solide, et n'est donc pas prise en compte par l'optique collectrice.

Le "collector" représente une catégorie intermédiaire des géométries précédentes. Ce montage comporte une cavité héli-ellipsoïdale presque complète, dont une partie sert à focaliser le faisceau sur l'échantillon, l'autre recueille symétriquement la lumière réfléchie Fig. 31a.

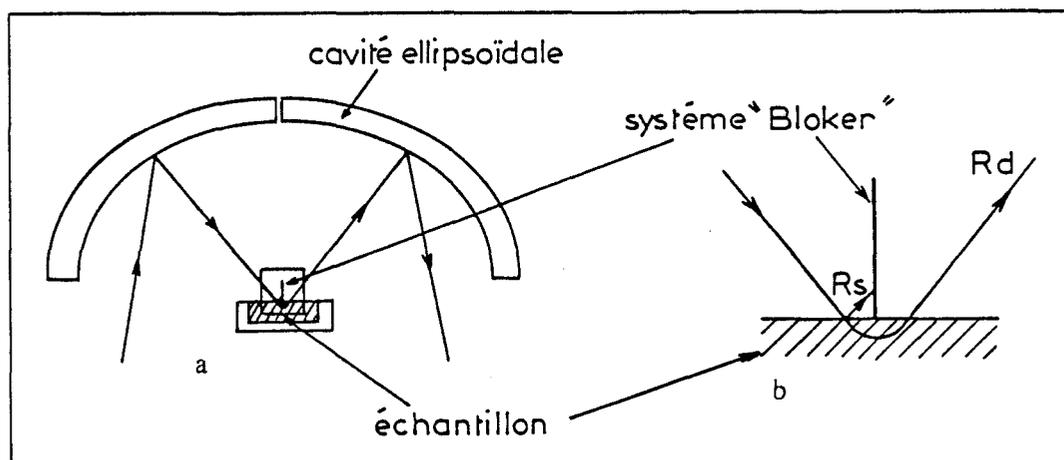


Figure 31.  
Le "Collector" de Barnes, et le "bloker"

Ces deux parties peuvent se séparer afin de permettre un accès à l'échantillon. De même, la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse sont observées conjointement. Récemment, l'accessoire a subi une modification en vue de discriminer la réflexion spéculaire lorsque cela est nécessaire [33]. Ce principe de sélection suppose que seule la réflexion diffuse est issue du volume. La réflexion spéculaire provenant de la surface peut être masquée en plaçant, en aval du point de rencontre du faisceau et de la matière, un écran amovible Fig. 31b. La partie d'espace contenant le mode spéculaire est exclue de l'angle solide de collection, et entraîne une diminution de l'énergie appréciable (15%).

Mise à part le montage de Blevin et Brown, marquant une rupture dans l'utilisation des cavités sphériques, les montages précédents présentent des caractéristiques assez similaires. L'intensité lumineuse en sortie des montages est de l'ordre de 10%. Les versions modifiées comportent toutes les possibilités de discriminer la réflexion spéculaire, ce qui en souligne d'autant plus la nécessité dans l'obtention d'un spectre corrélable au spectre obtenue par transmission. Il faut signaler, dans ce cas, la qualité du couplage optique produit avec le montage de laboratoire, qui élimine la réflexion spéculaire sans perte d'énergie utile, grâce à une optique optimisée en fonction d'un spectromètre. Les impératifs commerciaux ne pouvant pas satisfaire ce critère, il faut s'attendre à des performances variables suivant le spectromètre employé. De plus, des différences importantes interviennent dans la position de la focale du faisceau dans le compartiment échantillon. En général, les spectromètres dispersifs focalisent sur la fente du monochromateur à la sortie du compartiment échantillon, alors que les spectromètres à transformée de Fourier ont une focalisation centrale. Ceci contribue à multiplier les géométries : à savoir les DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), et les DRUIDS (Diffuse Reflectance Using an Infrared Dispersive Spectrometer) [34], pour lesquelles les performances restent les mêmes, mais dont les géométries spécifiques

sont ininterchangeables. Ces accessoires résolvent à eux seuls la majeure partie des problèmes posés par l'utilisation des cavités sphériques, dont ils sont pourtant encore très proches. Cependant, ces géométries entourant l'échantillon limite la taille aux dimensions de la cavité, et impose dans la plupart des cas d'y intégrer le détecteur.

### 2.2.3 La nouvelle génération d'accessoires

D'autres dispositifs, plus proches que celui de Blevin et Brown, comportent deux miroirs. Le premier focalise le faisceau sur le composé, le second recueille la lumière réémise dans un angle solide ne contenant pas, si possible, la composante spéculaire. De plus, comme il a déjà été signalé, l'optique asphérique augmente le rendement de la cavité. Chronologiquement, Harrick Scientific Corporation est la première société d'accessoires infrarouge qui a commercialisé ce type de montage Fig. 32.

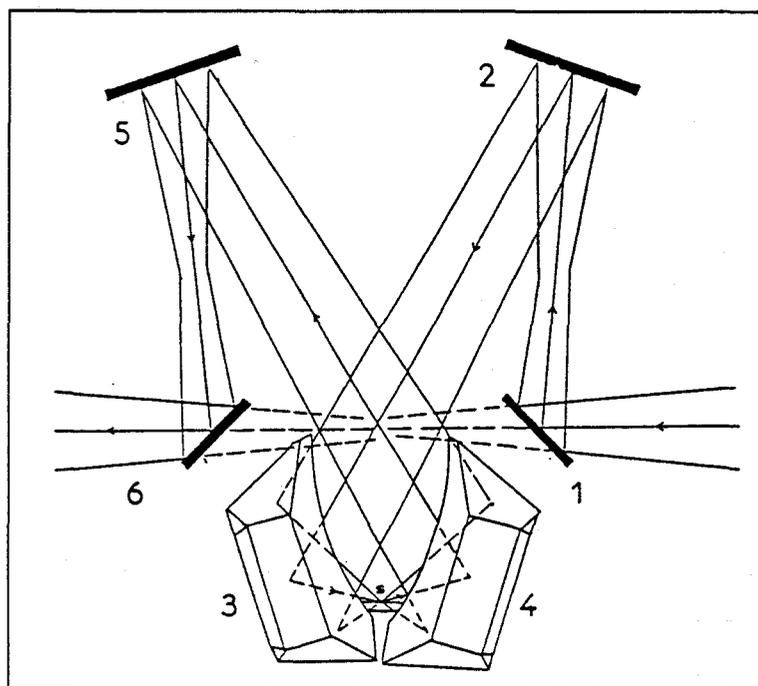


Figure 32.

Le dispositif Harrick DRA - 2 CI

La partie optique se compose de 6 miroirs disposés symétriquement 2 à 2 par rapport au plan de focalisation du faisceau. Le miroir 1 dévie le faisceau sur le miroir 2 réglable en rotation et en inclinaison afin de couvrir correctement le premier miroir ellipsoïdal 3. L'angle entre la direction du faisceau et la normale à la surface du composé est de  $60^\circ$ . Il a été montré par P. Kubelka [35] que pour une valeur proche de  $60^\circ$ , l'éclairement d'un échantillon est

proche d'un éclairage diffus, permettant ainsi de s'affranchir des effets d'ombre à la surface du composé. Le second miroir ellipsoïdal 4 collecte 20% de la lumière diffusée, et le trajet optique est recomposé par deux miroirs plans, de façon à rendre le montage transparent vis-à-vis du spectromètre. Deux schémas optiques sont disponibles : celui qui vient d'être décrit dans lequel tout le trajet optique est contenu dans un plan horizontal, et un autre dont le trajet optique se trouve dans un plan incliné, afin de réduire l'encombrement pour adapter l'accessoire au compartiment de faible dimension. Les directions d'incidence et de collection sont telles que la réflexion spéculaire est éliminée Fig. 33. En effet, pour un échantillon horizontal, la réflexion spéculaire théorique  $R_s$  est rejetée vers l'arrière du montage, et ne coïncide pas avec l'angle solide de collection. Lorsque le plan de l'échantillon fait un angle non nul avec l'horizontale, l'angle solide contenant la réflexion spéculaire tend à se rapprocher de l'angle solide de collection. Pour un angle de  $30, 75^\circ$  entre le plan de l'échantillon et l'horizontale, la réflexion spéculaire est maximale.

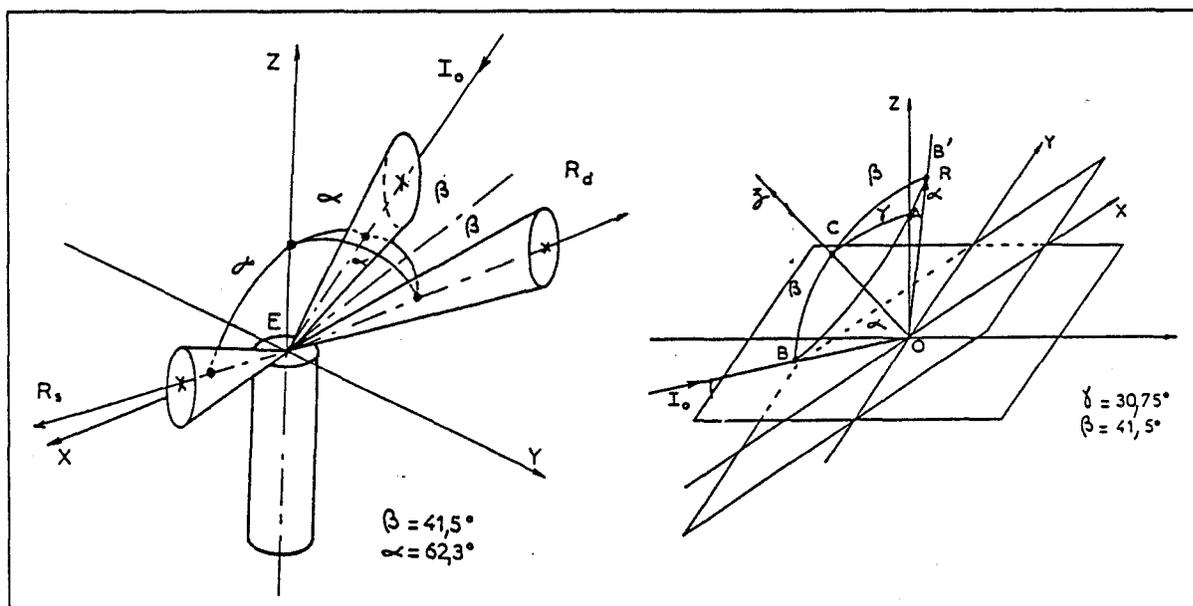


Figure 33.  
Répartition géométrique des faisceaux

L'accessoire dont le trajet optique est coplanaire au plan horizontal est utilisable en renversant la cavité ellipsoïdale dans le but d'étudier des échantillons de grande taille. Deux accessoires dérivent directement de cette géométrie : le SPECAC [36] et le BRUKER [37]. Ce dernier doté d'un passeur automatique d'échantillon souligne parfaitement le caractère analytique de la méthode. Les coupelles sont pré-réglées et peuvent être incrémentées de l'extérieur du spectromètre, de manière analogue aux études en transmission. Enfin récemment, un nouvel accessoire a été commercialisé par ANNALECT INSTRUMENTS. La cavité est conçue à partir de deux miroirs paraboliques placés tête bêche Fig. 34 [38].

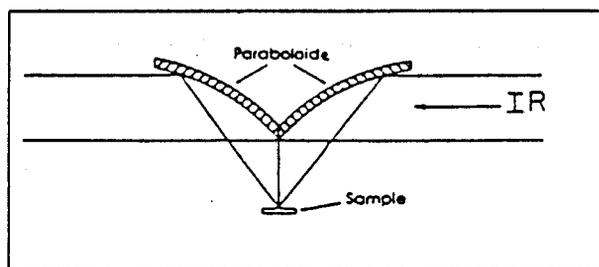


Figure 34.  
Le dispositif Annalect

Cet ensemble peut pivoter autour de l'axe optique du faisceau en vue de supprimer, ou non, la composante spéculaire de l'angle solide de collection Fig. 35a, b. Comme pour l'accessoire Harrick, la cavité peut être renversée afin d'étudier des échantillons de plus grande taille Fig. 35c. Ce montage comportant uniquement deux miroirs, les pertes d'énergie dues aux réflexions sur les pièces optiques sont limitées.

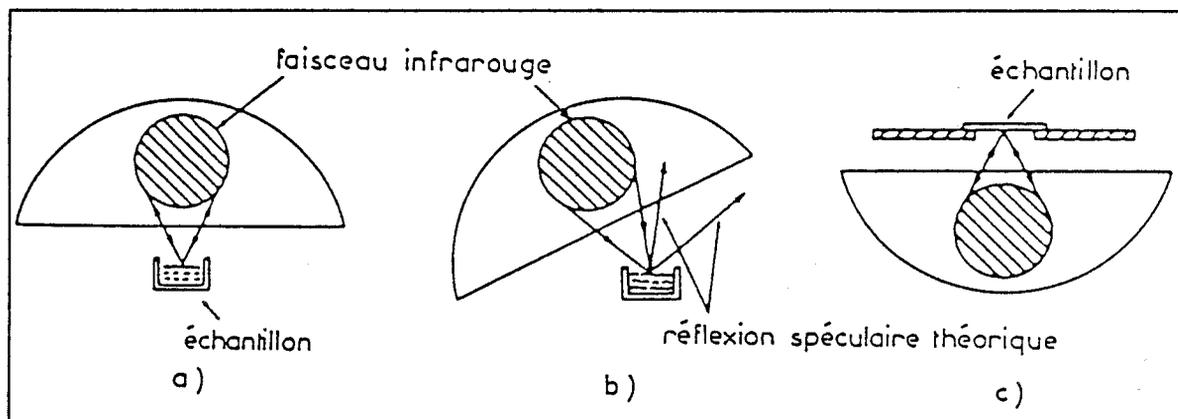


Figure 35.  
Les différents modes d'éclairage et de collection

L'ensemble des accessoires de cette troisième génération résume parfaitement le développement qu'a connu l'instrumentation infrarouge en réflexion diffuse depuis ces trois dernières années. Parallèlement, la microscopie infrarouge a suivi un chemin analogue sur la même période, pour aboutir aux appareils actuels très sophistiqués. Initialement prévue pour les études en transmission, ils se sont très rapidement adaptés à l'étude de la composante réfléchie, marquant ainsi l'importance de la prise en compte de ce phénomène dans les études spectroscopiques actuelles. Cependant, la microanalyse augmente la complexité du problème : la relation taille des particules par rapport à la longueur d'onde est toujours présente, mais ce pour une surface éclairée beaucoup plus petite. De par son aspect ponctuel, les processus de réflexion, réfraction, diffraction, perdent, en microscopie, une partie de leurs caractères aléatoires en raison du très faible volume de matière contribuant à la réponse spectrale. Il en résulte, bien

souvent, une élimination plus délicate, voire impossible, du mode de réflexion spéculaire par rapport aux études macroscopiques.

## 2.3 Le dispositif Harrick

### 2.3.1 Présentation du montage

Lorsque nous avons acquis l'accessoire de réflexion diffuse le choix se limitait à celui commercialisé par Harrick. Les performances de ce dispositif sont encore actuellement inégalées.

Des études comparatives récentes ont montré que la géométrie optique du montage conditionne fortement l'obtention du spectre et principalement l'angle d'incidence et la direction d'observation choisie. A partir d'un arrangement optique de principe analogue au goniomètre Fig. 36, les auteurs ont mis en évidence, pour un composé comportant un fort pourcentage de réflexion spéculaire ( $\text{SiO}_2$ ), la contribution importante du type de géométrie vis-à-vis de l'élimination du mode de réflexion spéculaire, et des variations d'intensité des bandes d'absorption [39].

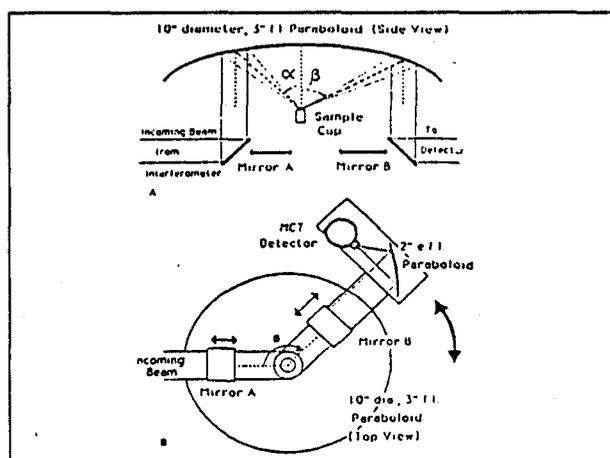


Figure 36.  
Mesure goniométrique en réflexion diffuse IR.

Ils concluent sur l'importance de la connaissance de cette géométrie optique dans l'interprétation des spectres enregistrés et les conditions d'obtention optimales des mesures de réflectance diffuse. Celles-ci sont vérifiées lorsque la direction du faisceau incident diffère de celle suivant laquelle il est collecté et pour un angle azimutal compris entre  $90^\circ$  et  $135^\circ$ . Il y a donc compétition entre l'élimination de la composante spéculaire et l'optimisation optique de

l'accessoire. Les meilleurs résultats sont enregistrés pour des valeurs faibles de l'angle d'incidence, quand la distribution de la réflectance totale est proche de la réflexion isotrope. Cependant, les effets inhérents aux caractéristiques du composé, tels que la taille des particules, l'indice de réfraction, la linéarité de l'échelle de Kubelka-Munk, ne sont pas pris en compte. La géométrie optimale diffère suivant que l'on désire privilégier le rapport signal sur bruit ou la précision de la mesure photométrique.

Une étude complémentaire, concernant trois types de montage [40], a montré que l'intensité du signal envoyé sur le détecteur est comparable pour les accessoires de type I et de type III : c'est-à-dire respectivement ceux dont la cavité est équivalente à celle de Harrick, ou de Griffiths et Fuller. Le type II est attribué au montage dont le plan optique d'incidence diffère du plan optique de collection. De même l'élimination de la réflexion spéculaire théorique s'effectue par une sélection de l'angle solide dont elle est exempte. Enfin l'accessoire commercialisé par Harrick est tout à fait compatible avec les spectromètres dont dispose le laboratoire : IFS 45 et IFS 113V BRUKER.

Deux types de cavités peuvent être distingués, suivant qu'elles sont utilisées dans l'axe, ou en dehors de l'axe (le plus souvent à  $90^\circ$ ). Par exemple le montage de Griffiths et Fuller et celui commercialisé par Barnes emploient une cavité dans l'axe. Au contraire, l'accessoire Harrick DRA-2CI utilise les miroirs ellipsoïdaux à  $90^\circ$  de l'axe. Dans une publication récente, la comparaison de ces deux types de géométrie révèle un très net avantage aux cavités hors axe [41]. Dans ce travail, il a été montré que outre la sélection du mode spéculaire, les cavités hors axe sont supérieures sur un plus grand intervalle de concentration. En particulier, l'exemple des bandes faibles de la caféine et du carbonate de calcium produisent une fonction linéaire de l'intensité pour des valeurs de la concentration comprises entre 0 et 100%.

### 2.3.2 Le réglage du montage

L'étape préliminaire dans l'utilisation du dispositif de réflexion diffuse concerne le réglage optique des miroirs. Deux miroirs plans, fournis avec l'accessoire peuvent être positionnés à la place de l'échantillon, afin d'effectuer l'alignement et la focalisation du faisceau incident Fig. 37.

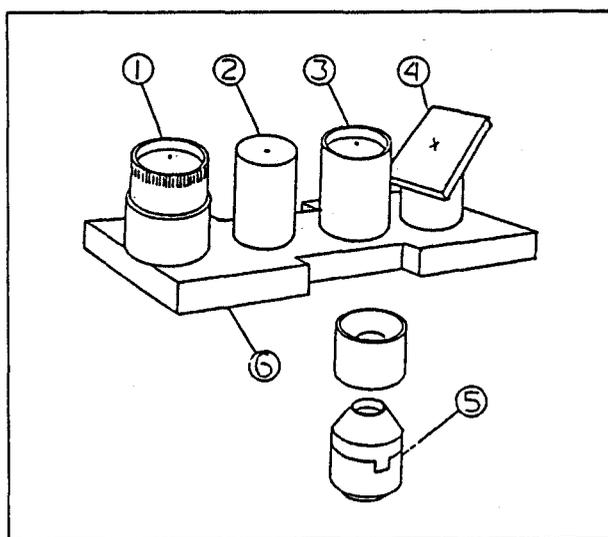


Figure 37.  
Dispositif d'alignement et porte coupelle.

Le miroir 4 incliné de  $30,75^\circ$  par rapport à l'horizontale produit uniquement une réflexion spéculaire, et peut être utilisé pour réaliser l'alignement des quatre autres miroirs. Un second miroir plan horizontal 2, équivaut à un échantillon délivrant uniquement une réflexion délocalisée, puisque l'angle solide dans lequel est comprise la réflexion spéculaire n'appartient pas au cône de collection de la lumière. De cette façon il permet le réglage de la focalisation de la lumière sur la surface du miroir.

L'alignement et la focalisation avec l'un ou l'autre de ces miroirs est d'autant plus délicat, que le faisceau incident, émergeant du compartiment interférométrique, est exempt de toute radiation visible. Trois méthodes peuvent être employées pour réaliser cette opération. Pour l'IFS 45, le laser He/Ne servant à l'échantillonnage de l'interférogramme suit exactement le trajet optique du faisceau infrarouge. Cette matérialisation visible du chemin optique du faisceau permet un alignement optique rapide des miroirs. La focalisation doit être effectuée séparément, étant donné la faiblesse de l'étendue du faisceau laser. Pour l'IFS 113V, l'opération est plus délicate. L'emploi d'un laser est possible, mais nécessite un démontage et un remontage de la source IR sans altération du réglage de l'ensemble du spectromètre. Une autre méthode consiste à employer la seconde source pré-réglée avec une séparatrice en mylar. La lampe à vapeur de mercure qui est destinée à travailler dans l'infrarouge lointain, émet aussi dans le visible. Cette composante est transmise au travers de la séparatrice, et peut être utilisée pour effectuer l'alignement et le réglage de la focale du montage. Il faut néanmoins supposer que le trajet optique de la seconde source est identique à celui du global, et que le changement de séparatrice ne modifie pas le réglage. A ces deux méthodes, qui délivrent une énergie importante en sortie de l'accessoire, une troisième est préférable lorsqu'une grande précision est nécessaire. Le global émet aussi en partie dans le visible, et la séparatrice en mylar de  $15 \mu\text{m}$  laisse passer

une fraction de ce rayonnement. Or les séparatrices sont pré-réglées sur une tourelle qui les positionne automatiquement, minimisant ainsi les écarts par rapport au trajet initial. Néanmoins la faiblesse de l'énergie en sortie de l'interféromètre, ainsi que les mauvaises capacités du composé à réémettre la lumière, font, dans certains cas, opter pour les autres méthodes qui produisent un réglage plus grossier, mais d'obtention plus aisée.

Dans la pratique, ce premier réglage est suffisant, car une partie de l'énergie atteint le détecteur, et produit un signal électronique sur lequel il est possible d'optimiser l'alignement et la focalisation. Ce signal représente l'interférogramme amplifié, converti en signal analogique, puis envoyé sur le périphérique de sortie par l'intermédiaire du calculateur. Si on suppose que le facteur d'atténuation du flux de lumière est constant sur toute la gamme spectrale, il affectera de la même manière l'interférogramme et le spectre tant qu'aucun phénomène d'absorption ne viendra perturber la lumière. Soit  $C$  la constante d'atténuation, l'intensité lumineuse reçue par le détecteur est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique réfléchi suivant :

$$I_r = k ( E_r \times E_r^* )$$

La transformée de Fourier permettant de passer de l'espace des déplacements à celui des nombres d'onde, un coefficient constant indépendant de ces deux grandeurs peut être sorti de l'intégrale :

$$A(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{2i\pi\nu x} dx$$
$$CA(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} CF(x) e^{2i\pi\nu x} dx$$

Ou réciproquement :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu) e^{2i\pi\nu x} d\nu$$
$$CF(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} CA(\nu) e^{2i\pi\nu x} d\nu$$

Ainsi, ce facteur d'atténuation affecte de la même façon le spectre d'émission de la source, et l'interférogramme, en particulier la valeur à la différence de marche zéro contenant l'ensemble

de l'information pour tous les éléments spectraux. En première approximation, la différence de marche zéro devient représentative du spectre continu de la source. Ainsi pour des composés non absorbants, il est possible d'apprécier leur qualité à renvoyer la lumière par une mesure immédiate de l'intensité de l'interférogramme à la différence de marche zéro. On constate expérimentalement que cette approximation est justifiée pour des diaphragmes optiques de valeur connue placés sur le faisceau infrarouge Fig. 38. On remarquera que l'intensité lumineuse renvoyée avec le miroir incliné est de 85%, alors que pour le miroir plan elle tombe à 50%. Ceci est parfaitement en accord avec la théorie qui prévoit dans le cas d'un mode de réflexion spéculaire une énergie localisée plus importante que pour un mode de réflexion diffuse.

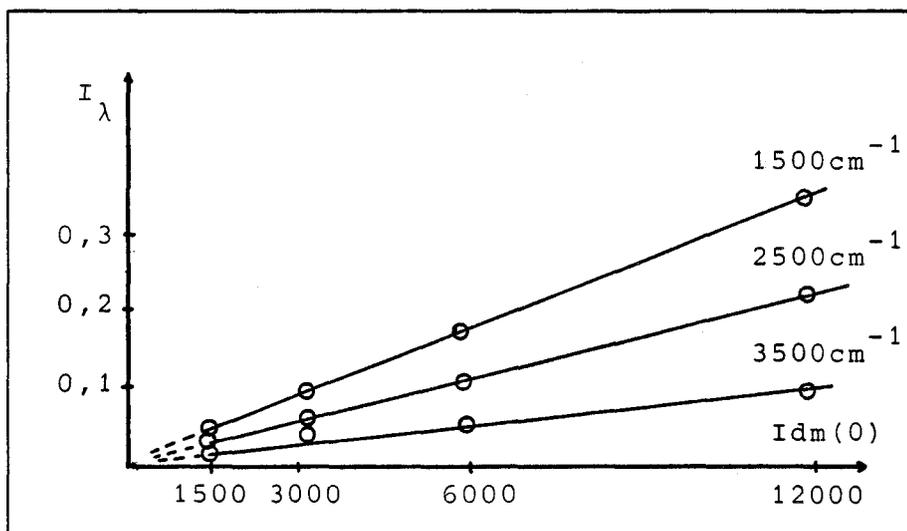


Figure 38.  
Représentation graphique de l'intensité de l'interférogramme à la différence de marche zéro en fonction du flux lumineux

### 2.3.3 Les modifications de l'accessoire Harrick

En vue de diminuer le temps de réglage de l'accessoire, quelques tests ont été effectués afin de déterminer l'importance de chaque miroir dans cette opération. Le faisceau incident atteint le miroir plan M1, réglable en rotation autour d'un axe vertical, qui l'envoie sur le second miroir M2. L'optimum est atteint lorsque le faisceau couvre entièrement la surface de M2. Le montage étant symétrique, les mêmes remarques peuvent être faites pour le miroir M6. Beaucoup plus importante, la contribution des miroirs plans M2 et M5, à l'intensité reçue par le détecteur, dépend de deux réglages : une rotation suivant l'axe de symétrie vertical du miroir et une rotation autour d'un axe horizontal appartenant au plan de réflexion. Le miroir M2 envoie la lumière incidente sur l'ellipsoïde qui focalise le faisceau sur la surface du composé. Le diamètre du faisceau ainsi focalisé, est inférieur au millimètre, et l'énergie reçue par le détecteur

dépend de la qualité de cette focalisation. Le miroir M4 contribue plus faiblement au réglage dans la mesure où il ne fait que collecter la lumière dans un angle solide donné dont le flux qu'il contient ne dépend que des conditions d'éclairage. De plus, sa position dans la cavité est fixée par le constructeur. Enfin, le montage correspondant à une focalisation centrale, les miroirs M5 et M6 ont un rôle analogue aux miroirs M1 et M2, mais leur optimisation reste tributaire de l'énergie totale reçue par l'échantillon.

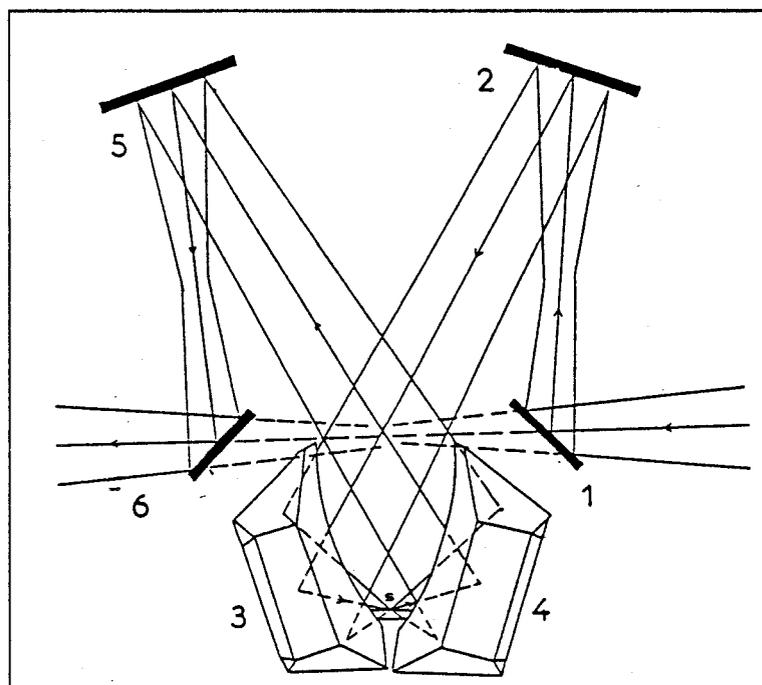
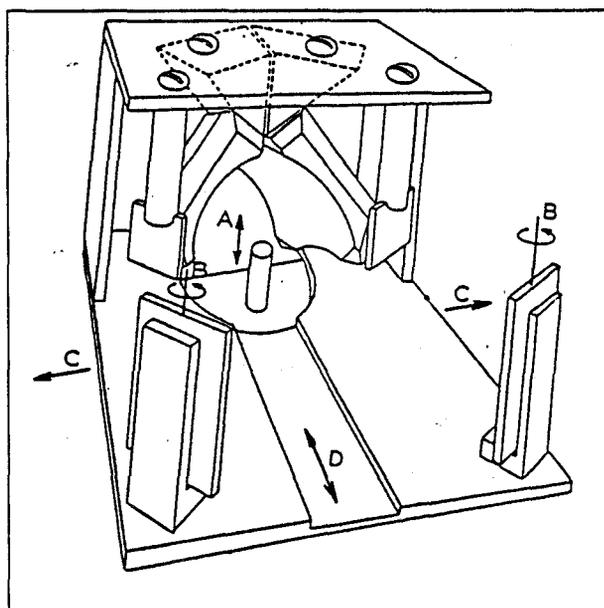


Figure 39.  
Le dispositif Harrick DRA - 2 CI

Indépendamment du réglage des miroirs, la position de la surface dans la cavité est primordiale. Le centrage est assuré par rapport au point de contact du faisceau sur l'échantillon, la hauteur peut être affinée autour d'une valeur préalablement repérée, étant donnée les écarts dus au remplissage et leur influence sur l'intensité du signal. Les premiers tests enregistrés avec l'accessoire d'origine livré par le constructeur ont montré que pour les spectromètres du laboratoire, le niveau de signal maximum n'est pas atteint, et les réglages successifs ne sont pas fiables. Ces considérations ont impliquées certaines modifications du dispositif Fig. 40. En premier lieu, les contraintes inhérentes aux spectromètres nous ont obligé à réaliser deux glissières perpendiculaires au trajet optique du faisceau, afin de couvrir parfaitement le miroir d'entrée du montage, sans modifier l'optique du spectromètre. La hauteur de l'échantillon, initialement ajustée par rotation de la coupelle autour d'une vis de pas important, est désormais optimisée par une platine micro-contrôle beaucoup plus précise, permettant un repérage en translation, et peut être accessible de l'extérieur du montage. Enfin, la rotation verticale des

miroirs M2 et M5 a été remplacée par un plateau rotatif procurant une plus grande reproductibilité du réglage.



**Figure 40.**  
Modification de l'accessoire Harrick

- A - focalisation sur l'échantillon
- B - reproductibilité du réglage
- C - centrage de la platine
- D - centrage du faisceau sur le miroir d'entrée

Ces modifications améliorent les résultats en procurant un gain en énergie de 10% à 20%, ce qui est particulièrement appréciable lorsque le signal est faible. De plus, la diminution du temps de réglage et sa reproductibilité sont des facteurs importants dans l'emploi d'accessoires amovibles en routine. D'autre part, ces qualités sont particulièrement valorisées dans les domaines d'applications, auxquels nous nous sommes intéressés et pour lesquels l'énergie réfléchie est souvent très faible. Premier, parmi les accessoires de ce type, introduit en France, le montage Harrick tel que nous l'avons modifié à partir des seules considérations instrumentales de la réflexion spéculaire et de la réflexion diffuse, possède des performances très proches du montage de laboratoire de Griffiths et Fuller, tout en conservant, à un moindre coût, le caractère modulaire des dispositifs commerciaux.

Au travers de ce chapitre décrivant l'instrumentation associée à l'étude de la composante réfléchie, nous avons voulu mettre en évidence la prolongation instrumentale de la dualité théorique des modes de réflexion. Par analogie au chapitre théorique, il était naturel d'aborder séparément chaque type d'instrument associé à un mode de réflexion. Ainsi pour la réflexion spéculaire, et les techniques qui en dérivent, l'instrumentation a subi récemment un

essor tout particulier, répondant à une demande d'analyse originale dans le domaine d'étude des surfaces. Cette évolution peut aussi se justifier par l'existence de théories rigoureuses, qui décrivent totalement les phénomènes liés à ces méthodes.

Par contre, l'instrumentation associée à la réflexion diffuse a peu évolué dans ce sens. Les différentes étapes n'ont contribué qu'à l'accroissement des performances de l'appareillage, et non à l'extrapolation de son champ d'application. La phase d'exploitation dans laquelle nous sommes actuellement, devrait permettre d'ouvrir de nouvelles voies dans cette direction. Certaines tentatives n'ont pas encore abouti tel que le couplage HPLC [32], d'autres commencent à se concrétiser d'un point de vue industriel comme le contrôle qualité des substances pharmacologiques.

Dans le contexte analytique les montages de réflexion infrarouge ont donné lieu à de multiples applications. A ce titre les montages ont été, soit développés par un laboratoire, soit adaptés à partir des dispositifs commerciaux. Quelques exemples seront donnés ultérieurement mais ils ne constituent pas des éléments représentatifs de l'instrumentation et n'apparaissent donc pas dans ce chapitre.

Enfin, il convient de rappeler l'évolution permanente que connaît la spectrométrie infrarouge depuis l'utilisation de l'interférométrie et de la transformation de Fourier. En effet, ces dernières années, des développements considérables ont pu être réalisés : couplage GC/IR, réflexion absorption, réflexion diffuse, microscopie infrarouge. Il n'est pas étonnant que la spectrométrie infrarouge soit considérée de plus en plus comme une méthode d'analyse physico-chimique de choix, le plus souvent non destructive, et dont l'échantillonnage devient de moins en moins contraignant.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 2

1. C. DEPECKER, B. SOMBRET, P. LEGRAND, G. TURREL, P. QUINTARD ; *Infrared Phys.*, 115, (1984).
2. R.T. GRAS, J.L. KOENIG, H. ISCHIDA ; *Anal. Chem.* 58, 64, (1986).
3. C. DEPECKER ; D.E.A. Juillet (1983).
4. S.A. FRANCIS, A.H. ELLISON ; *J. Opt. Sci. Am.* 49, 131, (1959).
5. W.G. GOLDEN, D.D. SAPERSTEIN, M.W. SEVERSON, J. OVEREND ; *J. of Am. Chem. Soc.* 88, 575, (1984).
6. J.F. RABOLT, M. JURICH, J.D. SWALEN ; *App. Spectrosc.* 39, 2, 269, (1985).
7. J. FARHENFORT ; *J. Spectrochim. acta* 17, 698, (1961).
8. N.J. HARRICK ; *Internal Reflectance Spectroscopy* ; HARRICK Scientific Corporation Ossining N.Y. 89, (1979).
9. A.W. SNYDER, J.D. LOVE ; *Appl. Opt.* 15, 236, (1976).
10. T. HIRSCHFELD ; *Appl. Spectrosc.* 31, 243, (1977).
11. E.G. BARTIK, R.G. MESSERSCHMIDT ; *International Laboratory* 58, (1985).
12. A.J. REIN, J.S. WANG ; *Scan Time* 2, (1982).
13. L.J. MATHIAS ; *Scan Time* 3, (1984).
14. D. KUEHL, R. CROSCOMBE ; *Appl. Spectrosc.*
15. M. SABO, J. CROSS, I.E. ROZENBERG ; *J. Soc. Cosmet. Chem.* 35, 207, (1984).
16. W.R. MOSER, J.E. CNOSSEN, S.A. KRAU ; *J. Cata* (1984).
17. WILKS P.A. ; *Ind. Res. et dev. Sept.* 132, (1982).
18. J.E.B. BITIE, H.H. EYSEL ; *Appl. Spectrosc.* 39, 392, (1985).
19. H.G. TOMPKINS ; *Appl. Spectrosc.* 30, 377, (1976).
20. W.W. COBLENTZ ; *Natl. Bur. Stand. Us. Tech. News Bull.* 9, 283, (1913).
21. J.T. GIER, R.V. DUNKLE, J.T. BEVANS ; *J. Opt. Soc. Am.* 44, 558, (1954).
22. C. IMBERT ; thèse Orsay (1969).
23. R.R. WILEY ; *Appl. Spectrosc.* 30, 6, 593, (1976).
24. W. RICHTER ; *Appl. Spectrosc.* 37, 33, (1983).
25. W.M. BRANDENBERG ; *J. Opt. Soc. of Am.* 54, 1235, (1964).

26. R.P. HEINISCH, F.J. BRADAC, D.B. PERLICK ; Appl. Opt. 9, 484, (1970).
27. W.R. BLEVIN, W.J. BROWN ; J. Sci. Instrument. 42, 19, (1956).
28. G. KORTUM, H. DERLS ; Spectrochim. Acta 20, 405, (1964).
29. M.P. FULLER, P.R. GRIFFITHS ; Am. Lab. 10, 69, (1978).
30. W.R. MOSER, C. CHIANG , R. MESSERSHMIDT ; Scan time 7, P1, (1985).
31. H. MAULHARDT, D. KUMATH, H. KRIEGSMAN ; Jenar Rdsch 23, 242, (1978).
32. P.R. GRIFFITHS, M. FULLER ; "Advanced in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol 9, P 64-129, R. Hester editor, Willey, (1983).
33. R.C. MESSERSCHMIDT ; Appl. Spectrosc. 39, 737, (1985).
34. R.W. HANNAH , R.E. ANACREON ; Appl. Spectrosc. 37, 75, (1983).
35. P. KUBELKA ; J. Opt. Soc. Am. 38, 448, (1948).
36. S P E C A C ; 35, rue de Meaux 75019 Paris.
37. BRUCKER Report 1, 31, (1985).
38. ANNALECT INSTRUMENTS 17819 Gillette avenue-Irvine C.H. 92714. U.S.A.
39. P.J. BRIMER, P.R. GRIFFITHS, N. J. HARRICK ; Appl. Spectrosc. 40, 258, (1986)
40. P.W. YANG, H.M. MANTSCH, F. BAUDAIS ; Appl. Spectrosc. 40, 974, (1986).
41. N.R. SMYRL, D.M. HEMBREE Jr ; Microchimica acta, à paraître.

## TROISIEME CHAPITRE

### III - OBTENTION DES SPECTRES INFRAROUGES PAR REFLEXION DIFFUSE

1. *Etude comparative des spectres obtenus par transmission et par réflexion diffuse*
2. *L'échantillonnage en réflexion diffuse*
3. *Influence de certains paramètres sur le spectre en réflexion diffuse*

## Chapitre 3

# OBTENTION DES SPECTRES INFRAROUGES PAR REFLEXION DIFFUSE

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, comporte actuellement de par l'héritage de la spectrométrie classique, une très grande variété de techniques d'observation associées à des méthodes de préparation différentes. Grâce aux avantages de l'interférométrie, certaines techniques d'analyse peu développées ont vu leur utilisation croître très fortement. Plus précisément dans le domaine du solide, la plupart de celles-ci ont bénéficié de ce progrès. Outre l'analyse par réflexion, dont l'aspect théorique et instrumental a été largement présenté dans les premier et second chapitres, d'autres méthodes permettent d'obtenir les spectres de vibration de composés solides. Deux se distinguent particulièrement par leur utilisation suffisamment générale pour sortir du rang des techniques de laboratoire : la spectroscopie photoacoustique, et l'émission thermique. Bien que leur principe soit totalement différent, la comparaison de ces techniques d'analyse avec les études infrarouges classiques menées en transmission permet de déterminer les paramètres intervenant entre la manière d'observer l'échantillon et sa présentation, par rapport à une référence obtenue par transmission. Comme pour ces méthodes, l'étude comparative des spectres enregistrés par transmission et par réflexion diffuse produit une première liste de paramètres, dont l'influence spectrale constitue une partie des propriétés caractéristiques de la réflexion diffuse. Une seconde partie liée à l'état du composé analysé est fournie par l'étude des modes de préparation en réflexion diffuse. Enfin, à partir de cette étude, certains paramètres ont été plus amplement étudiés à cause de leur influence sur le spectre infrarouge.

### 3.1 Etude comparative des spectres obtenus par transmission et par réflexion diffuse

#### 3.1.1 Etudes des spectres de sources

Bien qu'issue d'un phénomène complexe, et contrairement à la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse délivre une information spectrale très proche dans la plupart des cas de celle obtenue par transmission. Ceci provient de la part importante prise par l'aspect volumique de la technique, comparativement à la réflexion de type Fresnel plus orienté vers la notion de surface. Pour un milieu non absorbant, l'enregistrement d'un spectre de source, c'est-à-dire l'acquisition

du signal en provenance de la source au travers de l'échantillon ou du montage qui est reçu par l'élément sensible du détecteur est révélateur du niveau de signal utile pour chaque méthode.

En transmission, sur une pastille de 100 mg de KBr d'épaisseur optique 0,4 mm, la quantité d'énergie transmise au-delà de l'échantillon représente 80% de l'énergie délivrée par la source quelque soit la longueur d'onde. La même quantité de KBr broyé finement et déposé dans la coupelle échantillon de l'accessoire de réflexion diffuse ne produit sur le détecteur que 10% de l'intensité initiale. Il faut donc s'attendre en réflexion diffuse à travailler avec des énergies relativement faibles. Cet inconvénient est en partie résolu avec l'emploi de l'infrarouge à transformée de Fourier. La comparaison des spectres de sources obtenus respectivement pour la transmission et pour la réflexion diffuse Fig. 41 montre que la forme spectrale est conservée sur l'ensemble des éléments spectraux. Une perte d'énergie de l'ordre de 94% est constante sur l'ensemble des fréquences, et laisse inchangées les intensités relatives, contrairement à la réflexion totale atténuée.

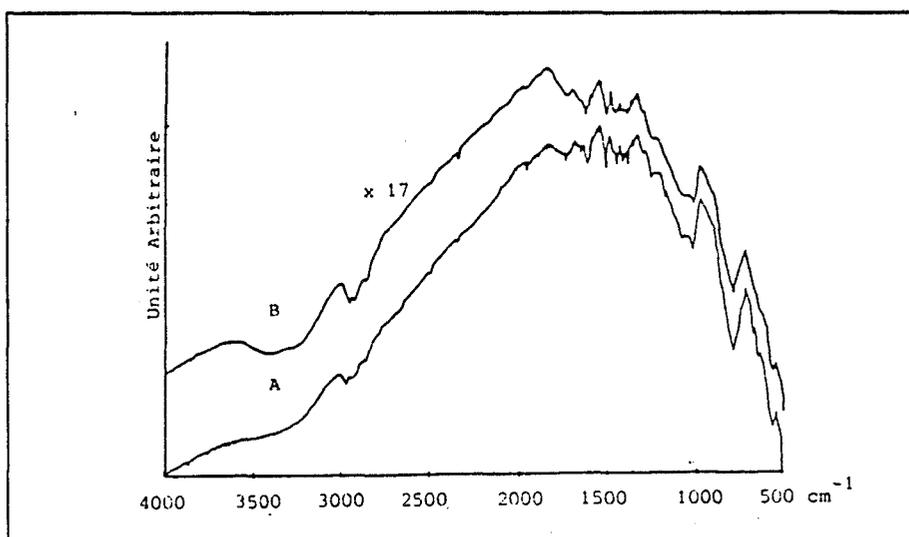


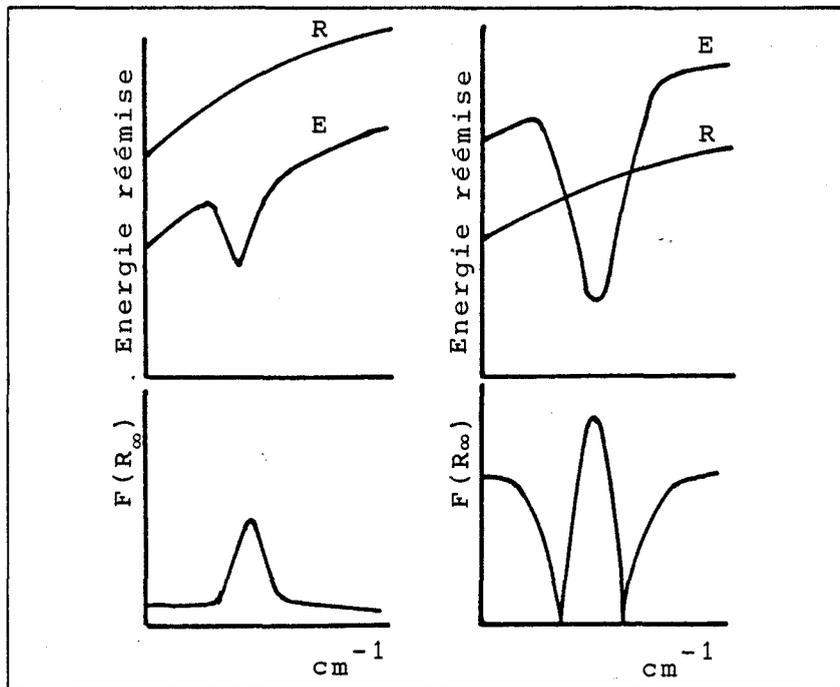
Figure 41.  
Comparaison des énergies entre la transmission A et la réflexion diffuse  
B

Ceci nous autorise donc à prendre comme référence pour la représentation de spectres infrarouges des composés absorbants, le spectre du KBr finement broyé. En effet, la plupart des spectromètres IRTF fonctionnent en simple faisceau, c'est-à-dire que l'enregistrement d'un spectre s'effectue en deux étapes : l'enregistrement du spectre simple du composé, et celui d'un "blanc" destiné à éliminer le spectre d'émission de la source tel que le voit le détecteur.

Parmi les composés susceptibles de convenir à l'enregistrement d'une référence, on trouve tous les halogénures alcalins, le germanium, le silicium, ainsi que d'autres matériaux

servant de fenêtre infrarouge. En général, les halogénures alcalins sont les plus utilisés, et plus particulièrement KCl et KBr. Le germanium et le silicium ont également été employés comme référence, mais leur indice de réfraction élevé diminue la profondeur d'analyse, et donne un spectre du composé dilué moins intense.

Bon diffuseur, KBr produit un spectre simple d'énergie souvent supérieure à celui d'un composé absorbant. Néanmoins, il peut arriver que le spectre de source diffusé par KBr se situe en-dessous du spectre de l'échantillon dans un domaine spectral donné. Ceci est en partie responsable des déformations spectrales observées dans les enregistrements, et explique l'inversion possible des bandes d'absorption dans ce domaine Fig. 42.



**Figure 42.**  
Influence de l'énergie de la référence  
(E = échantillon ; R = référence)

Dans toutes nos études, KBr sec pour spectroscopie a été utilisé comme référence. Une étude préliminaire a permis de déterminer des conditions de préparation optimales en vue d'obtenir des références intenses et fiables. Ceci a été effectué en mesurant les spectres simples pour des conditions données (temps de broyage, diamètre des billes, fréquence d'oscillations du vibreur). L'étude de ces spectres montre que les fluctuations au niveau du signal auquel est enregistré le spectre de référence induisent des translations de la ligne de base du spectre de réflectance. Ces paramètres ont été fixés une fois pour toutes, et l'enregistrement du signal est parfaitement reproductible.

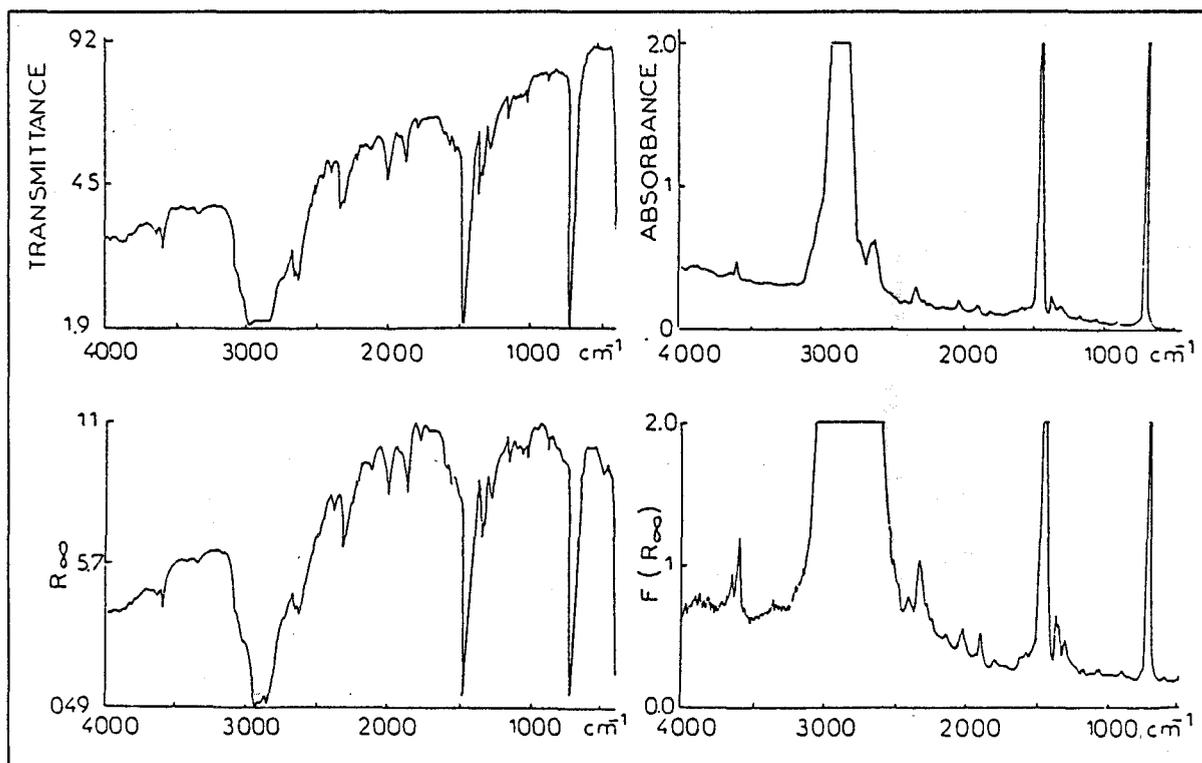
Ceci permet de comparer des spectres infrarouges enregistrés avec différentes références, puisque lors du calcul de la représentation spectrale, les fluctuations de l'appareil seront ainsi éliminées. De plus afin d'effectuer ce calcul dans des conditions normales, il importe que les signaux de la référence et de l'échantillon soient dans un rapport voisin de 1, d'où l'intérêt d'une référence KBr de préférence à la référence de la source. En effet le rapport du signal de la référence sur l'échantillon privilégierait trop les éléments de la référence, et risquerait d'introduire un mauvais rapport signal/bruit.

La grandeur spectrale mesurée en réflexion diffuse représente en accord avec le premier chapitre, la réflectance de l'échantillon  $R_{\infty}$  en fonction de la longueur d'onde, et par opposition avec la réflectivité enregistrée en réflexion spéculaire. Comme dans les études par transmission elle n'exprime pas directement la quantité de matière analysée par le faisceau. Par analogie à la loi de Lambert, la fonction de Kubelka-Munk établie une relation de linéarité entre ces deux variables dans la mesure où les approximations énoncées auparavant sont respectées.

Dans la pratique, les spectromètres ne sont pas prévus pour mesurer la réflectance absolue du composé dans un angle solide donné. Le spectre exprime la réflectance relative à la référence.

### 3.1.2 Etude d'un produit pur

Comme en transmission, les spectres de réflexion diffuse peuvent être représentés dans deux systèmes d'ordonnées. La comparaison des représentations spectrales obtenues pour des échantillons différents met en évidence les caractéristiques préliminaires de la réflexion diffuse, par rapport à la transmission.



**Figure 43.**  
Comparaison des spectres de transmission et de réflexion diffuse du polyéthylène

Dans le cas de composés homogènes, tel que le polyéthylène Fig. 43, la fréquence des modes de vibration est conservée. Le spectre de transmission est obtenu à partir de 50 mg de polyéthylène comprimé sous forme d'une pastille de 13 mm dont une surface constante est éclairée par le faisceau infrarouge. Le spectre de réflexion diffuse provient d'un volume cylindrique de 9,52 mm de diamètre sur 4,23 mm de hauteur, et dont le faisceau incident analyse un point au centre de l'ordre de 1 mm de diamètre. En revanche l'intensité de certains modes semble être modifiée en raison de la quantité de matière différente prise en compte entre l'étude par transmission et celle par réflexion diffuse. En effet pour la première, elle est bien connue, tandis que pour la seconde, elle est mal définie car le volume de matière concerné par le faisceau est inconnu. Si l'on suppose que la réponse spectrale d'une même quantité de matière est analogue en transmission et en réflexion diffuse, à la vue du spectre et en tenant compte de l'intensité des bandes, le spectre de réflexion diffuse sur le solide pur paraît concerner une masse plus importante de produit que pour la transmission.

### 3.1.3 Etude d'un produit non coloré pur et dilué

La comparaison des différentes représentations spectrales enregistrées en transmission sur une pastille de KBr contenant 2% de phénobarbital, et en réflexion diffuse sur la même dilution présente des caractéristiques différentes de celles effectuées sur le polyéthylène Fig. 44. Dans les échelles de transmittance et de réflectance, la conservation des fréquences des modes de vibration est encore valable. Mais pour ce composé, et dans les représentations exprimant linéairement la quantité de matière en fonction de l'intensité des bandes d'absorption, les spectres obtenus en absorbance et dans l'échelle de Kubelka-Munk sont rigoureusement identiques aux erreurs expérimentales près. Si on suppose que la réponse spectrale au faisceau infrarouge est la même pour ce solide quelque soit la technique employée. Dans ce cas, il est possible d'estimer à partir de la masse de phénobarbital contenu dans la pastille de KBr, le volume de mélange pris en compte par la réflexion diffuse. En transmission, 60% de l'échantillon sont pris en compte par le faisceau. La pastille contenait 2mg de phénobarbital. Pour la réflexion diffuse, la coupelle échantillon mesure 9,52 mm de diamètre sur 4,23 mm de hauteur et contient 400 mg de mélange ( $\pm 10$ ). L'analyse en réflexion diffuse prendrait dans ce cas 1/6 de l'échantillon, soit une épaisseur de l'ordre de 0,7 mm si on suppose que toute la surface est utilisée.

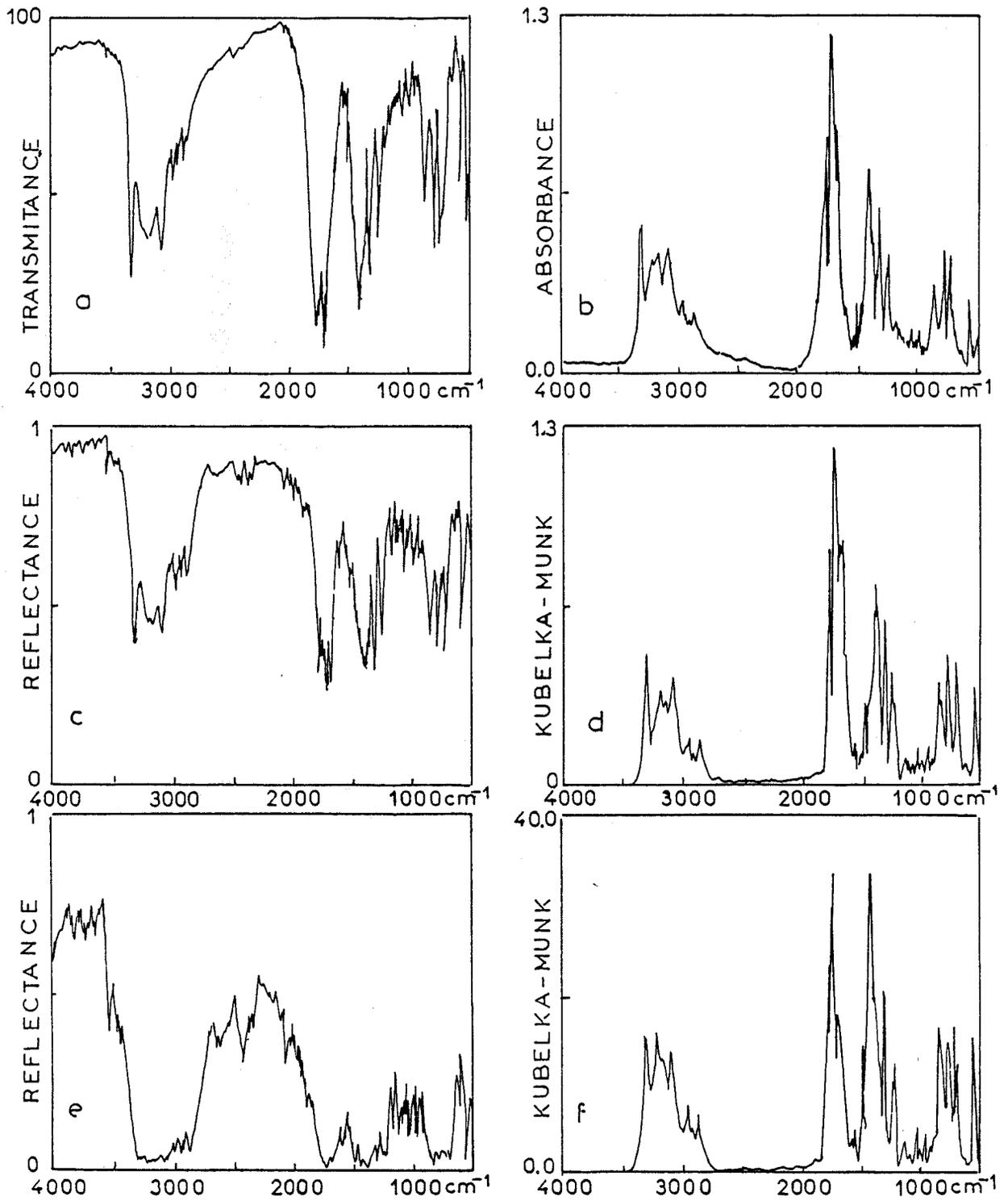


Figure 44.  
Différentes représentations spectrales du phénobarbital

Pour le phénobarbital pur en réflexion diffuse, une saturation importante des bandes les plus intenses est observée. Ceci est encore plus visible avec la superposition des spectres en absorbance et dans l'échelle de Kubelka-Munk. Dans cette dernière représentation, l'intensité maximale des bandes est de l'ordre de 40 unités. En transmission, les intensités maximales d'absorbance couramment employées sont de l'ordre de 2 unités, et en aucun cas ne dépasse 5 unités. En revanche pour l'analyse de produit pur en réflexion diffuse, ces intensités sont normales. En effet la quantité de matière répondant à l'excitation infrarouge peut être plus importante qu'en transmission. Si l'identification des réponses en transmission et en réflexion diffuse est toujours admise, la masse de phénobarbital analysée par le faisceau serait de 35 mg, ce qui représente une quantité importante de matière analysé comparativement aux études menées par transmission. Du point de vue purement vibrationnel, des intensités spectrales différentes sont visibles, et peuvent s'expliquer par la nature de l'échantillonnage employé dans les deux cas.

### 3.1.4 Etude d'un produit coloré pur et dilué

Enfin dans la dernière série de spectres enregistrés avec les deux techniques, les intensités obtenues pour la malvine en absorbance et dans l'échelle de Kubelka-Munk ne sont plus les mêmes Fig. 45. Elles confirment la particularité du mélange KBr phénobarbital quant à la réponse spectrale. Pour ce composé fortement coloré (puisqu'il servait à fabriquer l'encre rouge des écoliers) la comparaison met en évidence l'intérêt de la réflexion diffuse pour l'étude de composés absorbants. Entre les deux techniques, pour un mélange homogène contenant 0,5% de malvine le spectre de réflexion diffuse présente les mêmes bandes de vibration que le spectre de transmission d'intensité 3 fois plus élevée. Pour le produit pur ces intensités passent de 2 unités à 100 unités. De plus dans ce cas, les modifications des bandes d'absorption sont dues au mode de préparation différent pour les deux échantillons, ainsi qu'aux erreurs de mesure commises par le détecteur au minimum d'énergie.

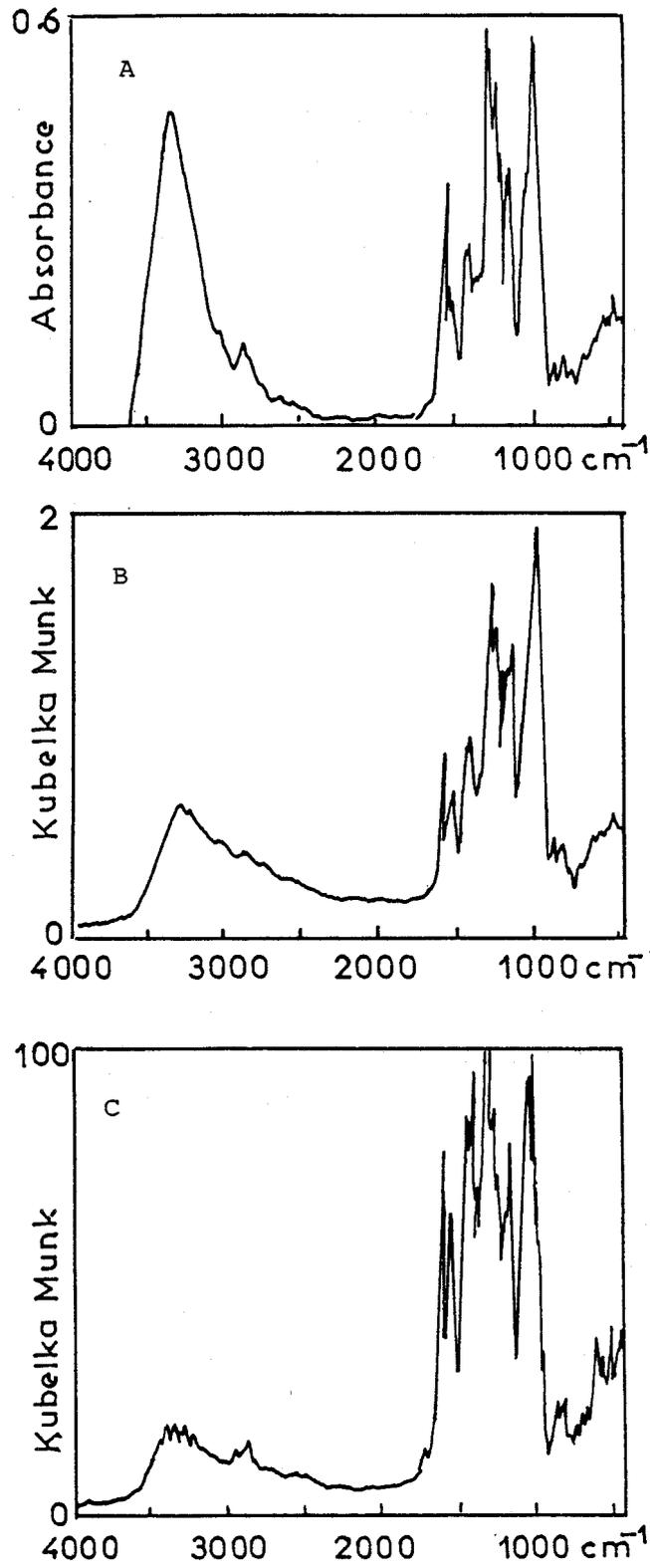


Figure 45.  
Différentes représentations spectrales de la malvine

Ces comparaisons effectuées sur différents composés soulèvent une partie des problèmes posés par l'étude infrarouge de solides en réflexion diffuse, ainsi que certains avantages de cette méthode. Bien que les signaux soient faibles, les spectres restent comparables en rapport signal bruit avec ceux obtenus par transmission. De plus les fréquences sont conservées, seules les intensités absolues et relatives peuvent dans la plupart des cas être modifiées. Ceci provient d'origines diverses suivant :

- les propriétés optiques du composé, qui influent sur la quantité de lumière absorbée et réfléchie, sur le volume d'analyse, et donc sur la profondeur de pénétration du faisceau incident,
- l'échantillonnage, qui modifie les paramètres optiques, mais perturbe aussi l'état du solide.

Ces contraintes conditionnent l'aspect figé sous lequel est vu le composé. L'échantillonnage en réflexion diffuse représente un avantage considérable par rapport à l'analyse en transmission. Cependant il constitue en même temps un inconvénient à cause de l'extrême sensibilité de la méthode aux modifications intervenant dans la préparation de l'échantillon.

## 3.2 L'échantillonnage en réflexion diffuse

Comme pour les autres techniques spectroscopiques, l'échantillonnage est particulièrement important. Au travers des comparaisons spectrales qui ont été présentées, apparaît clairement la pluralité des formes sous lesquelles le composé peut être analysé. De cette grande liberté découlent des variations spectrales pour un même composé suivant l'état dans lequel il se trouve. L'ampleur de ces variations est conditionnée par un ensemble de paramètres expérimentaux inhérents au mode de préparation de l'échantillon. La description de méthodes d'échantillonnage utilisées permet de mettre en évidence les avantages offerts par la réflexion diffuse, ainsi que l'influence directe de ces paramètres sur le spectre. Nous en discuterons sur des exemples que nous avons étudiés particulièrement. Auparavant, nous avons voulu déterminer l'influence de la mise en place de l'échantillon dans la coupelle et du réglage de l'accessoire sur le spectre obtenu.

### 3.2.1 La répétabilité spectrale

Deux paramètres sont à prendre en compte : la manière de présenter la poudre dans la coupelle échantillon, et les variations du réglage de la platine de réflexion diffuse. Dans les deux cas, l'étude s'est effectuée sur un mélange homogène contenant 2% de phénobarbital dilué

dans KBr. L'échantillon est obtenu par broyage de la poudre dans un broyeur à billes pendant un temps de 15 minutes. Différentes prises d'essai ont été placées dans la coupelle de l'accessoire de réflexion diffuse, en prenant soin d'obtenir une surface la plus aléatoire possible. Comme cela a été noté dans le second chapitre, le réglage s'effectue en deux temps : l'alignement optique des miroirs, et la focalisation du faisceau sur la surface du solide. Seule la hauteur du faisceau peut être considérée comme un paramètre, car dans ce montage lorsque l'alignement optique n'est pas effectué, le faisceau n'atteint pas l'échantillon. Sans optimisation de ce paramètre, les écarts observés en intensité pour le spectre sont de l'ordre de 30 à 40%. En revanche, si avant d'enregistrer le spectre, le réglage est à chaque fois effectué, ils deviennent inférieurs à 0.5% pour les bandes les plus intenses, et à 1% pour les bandes les plus faibles. Ces valeurs sont données dans le cas d'un mélange avec au moins 90% de KBr. Elles sont plus importantes dans le cas de produits purs ou de mélanges plus concentrés particulièrement sur les fortes absorptions à cause de l'erreur commise sur la transformation en Kubelka-Munk.

Le deuxième paramètre concerne l'étude de l'analyse locale du solide. En effet les miroirs ellipsoïdaux focalisent le faisceau sur la surface dans un rapport 1/6. L'impact du faisceau sur la surface est inférieure au millimètre. Nous avons donc jugé nécessaire de vérifier la fiabilité de l'acquisition des spectres lorsque le point de focalisation est déplacé sur l'échantillon tel que nous l'avons mis en place. Pour ce faire, la coupelle échantillon a été déplacée en translation et en rotation. Dans tous les cas après optimisation du réglage en hauteur lorsque les variations de la mesure de l'interférogramme à la différence de marche zéro était trop importante, les écarts enregistrés sont du même ordre de grandeur que pour la première expérience. On peut donc s'affranchir d'une partie des contraintes décrites par Griffiths lors du positionnement de l'échantillon [1], par une optimisation précise du réglage de l'optique, et particulièrement de la hauteur du composé dans la cavité.

### 3.2.2 Les méthodes de préparation en réflexion diffuse

A ce jour le nombre de méthodes destinées à favoriser la réflexion diffuse du composé étudié, qui ont été publiées dans la littérature ne cesse d'augmenter. Deux parmi celles-ci constituent l'échantillonnage traditionnel en réflexion diffuse.

A cause de l'étendue du domaine d'application qualitatif de cette technique, l'analyse directe représente un des principaux avantages par rapport aux autres méthodes. Les premiers spectres ont été obtenus par Wiley sur des fibres de laines, des feuilles de papier, ou de végétaux [2]. Par principe, tous les composés solides réémettent une partie suffisante de la lumière incidente dans la direction de l'ellipsoïde de collection, et donc possèdent un spectre

lumière incidente dans la direction de l'ellipsoïde de collection, et donc possèdent un spectre infrarouge caractéristique. Dans ce sens la réflexion diffuse contribue énormément à l'analyse qualitative vibrationnelle. De plus la simplicité dans le conditionnement du solide lui confère des propriétés particulièrement importantes. Outre le gain de temps offert par l'analyse spectroscopique directe, cette méthode est totalement non destructive. Enfin comme en produit pur l'intensité globale des bandes de vibration est beaucoup plus forte, la possibilité de travailler sur des faibles quantités de matière nous rapproche fortement de la microanalyse.

Nous avons plus particulièrement valorisé ces propriétés dans une analyse de dépôts sur des plaques inox pour lesquels l'identification de certains produits a pu être faite grâce à ces avantages. Cette reconnaissance s'est effectuée à partir d'un catalogue de spectres constitués des produits ultrapurs très coûteux. Dans ce type d'étude la possibilité d'analyser de faibles quantités, de manière non destructive, était appréciable [3].

Un autre aspect de l'analyse directe consiste en l'élimination de perturbation intervenant lors de la préparation de l'échantillon. Ainsi l'exemple de deux enzymes protéolytiques dont l'unique différence se situe au niveau de l'enchaînement de séquences d'acides aminés qui les composent, sont identifiables spectralement grâce à la réflexion diffuse Fig. 46.

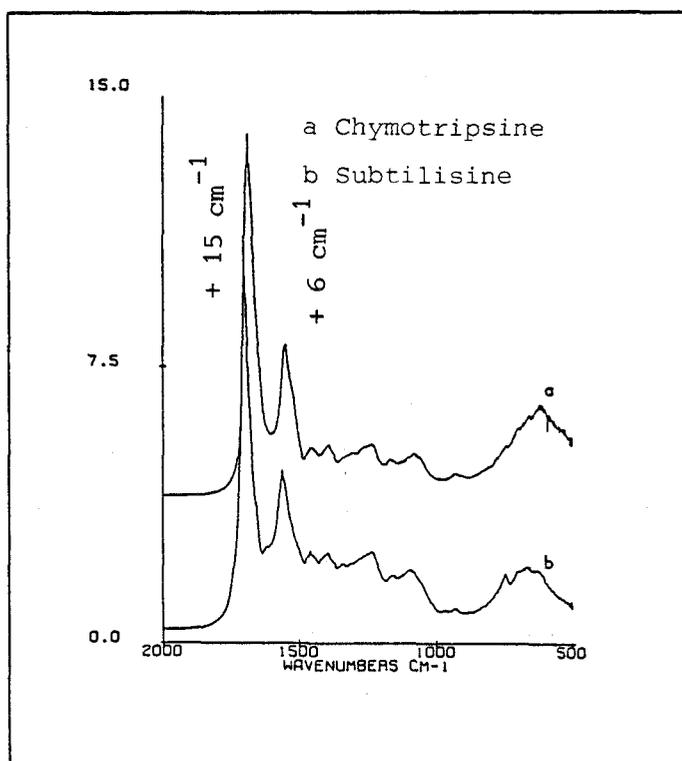
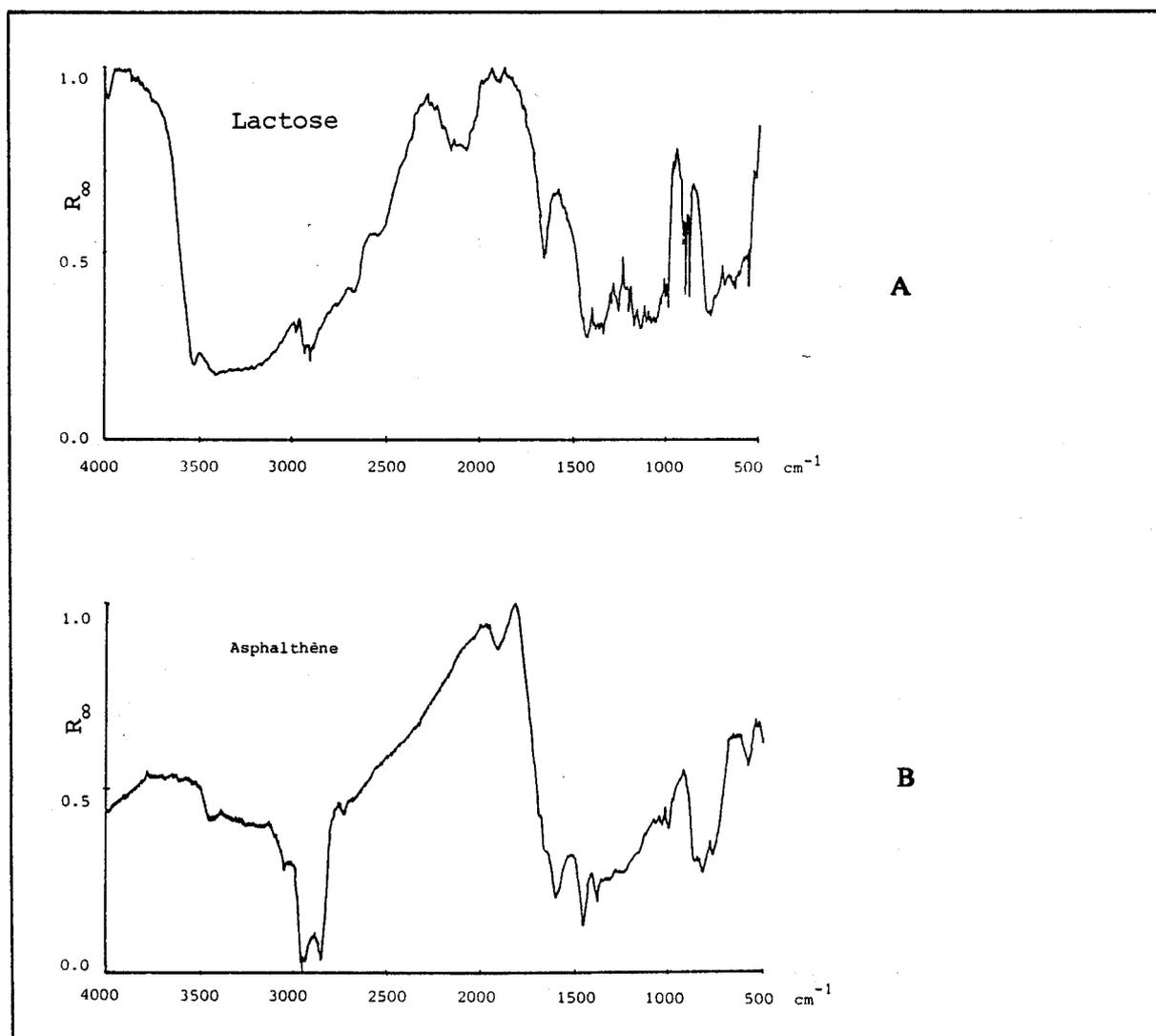


Figure 46.  
Spectres infrarouges de deux enzymes protéolytiques

En effet, de tels composés sont fortement sensibles aux diluants ainsi qu'aux contraintes mécaniques. Il est donc impossible d'obtenir leurs spectres infrarouges par d'autres méthodes.

La figure 47 montre parmi quelques exemples d'applications que nous avons traités concernant : les solides pulvérulants (sucres Fig. 47 A), les poudres très absorbantes (asphaltènes Fig. 47 B), les solides massiques rugueux (papier Fig. 47 C), les solides déposés sur support (caséines sur inox Fig. 47 D), les fibres (végétales Fig. 47 E) d'autres utilisations importantes de la réflexion diffuse ont été publiées.



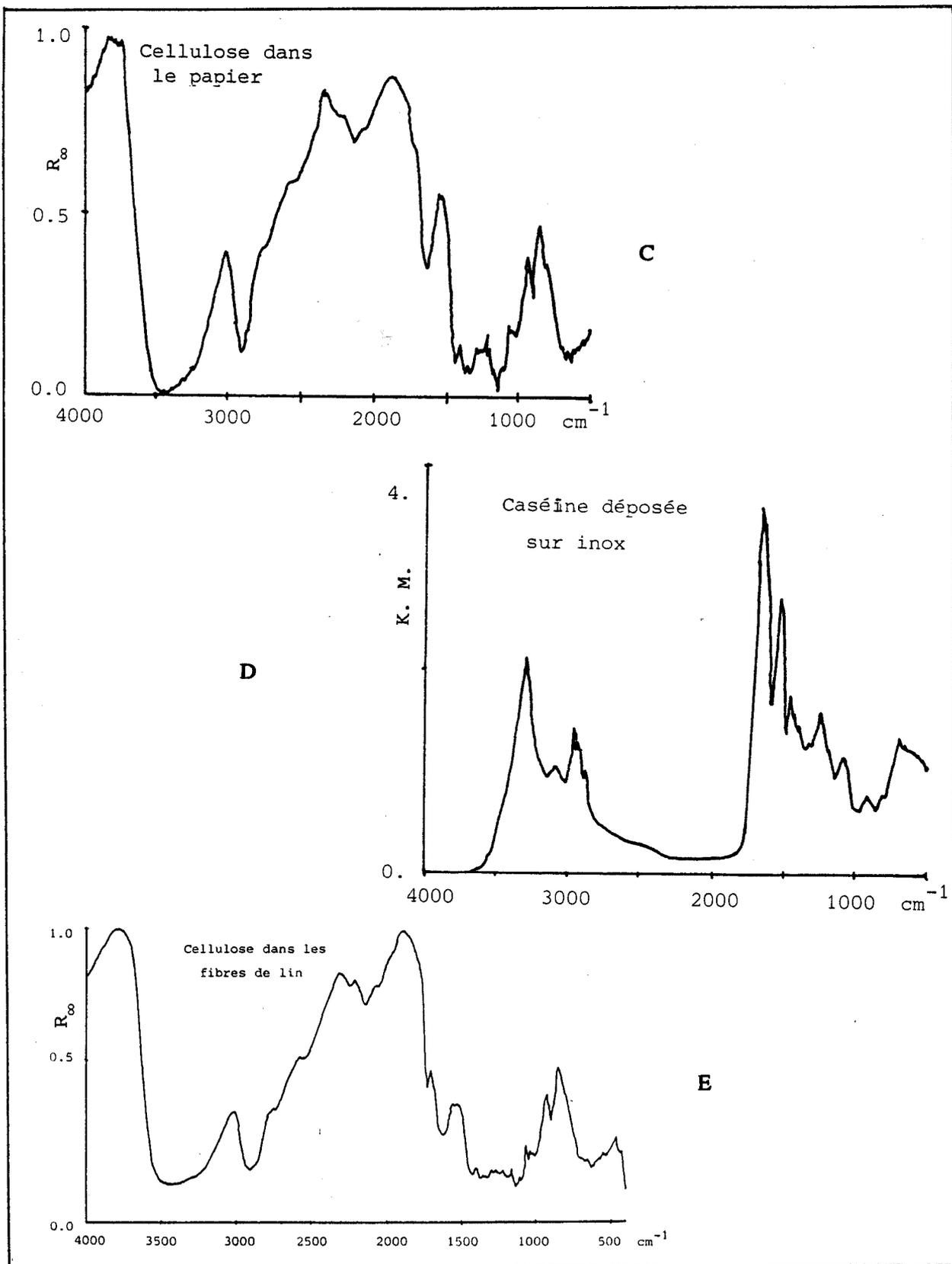
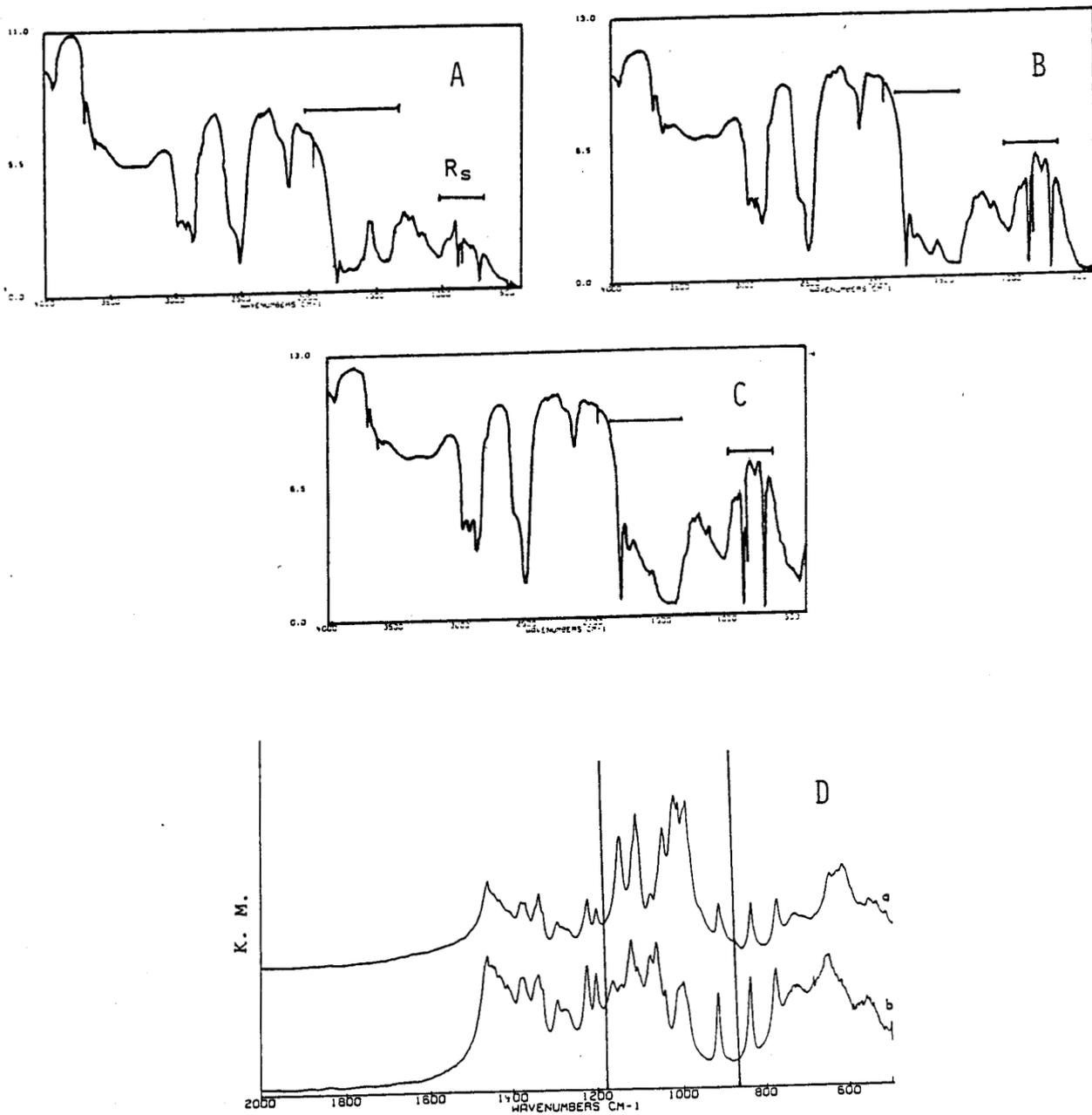


Figure 47.  
Spectre de composés divers

Parmi celle-ci l'étude in situ d'espèces formées à l'interfaces d'électrodes [4], le suivi de l'action thermique sur une réaction de polymérisation [5], mais aussi la possibilité d'analyser des liquides par réflexion diffuse. Cette analyse ne peut pas se faire directement, mais utilise encore un solide finement divisé et si possible non absorbant comme support. Ceci permet d'obtenir le spectre de liquide même très volatil comme celui du méthyl 2 butane sur KBr [6]. De même, des tentatives ont été effectuées avec la réflexion diffuse, pour réaliser un couplage entre la spectrométrie infrarouge et la chromatographie HPLC [7]. Cet échantillonnage est particulièrement intéressant dans la recherche d'une "empreinte digitale" du composé. Il requiert néanmoins de la part du solide des caractéristiques physiques et optiques particulières. C'est plus spécialement pour l'échantillonnage direct sur des composés minéraux que sont rencontrés les problèmes d'inversion des bandes de vibration que nous avons évoqués lors du choix des références spectrales.

Lorsqu'il s'agit d'effectuer des études spectroscopiques plus poussées, les spectres obtenus par échantillonnage direct ne sont pas toujours suffisamment résolus, ou présentent un mauvais rapport signal bruit à cause de la faible capacité du produit à réémettre la lumière. Dans ce cas, il peut être intéressant, lorsque cela est possible, d'améliorer ces facteurs par une préparation de l'échantillon plus contraignante pour l'échantillon, mais qui favorise l'obtention d'un spectre. Elle consiste à diluer le solide à étudier dans une matrice non absorbante. L'exemple du carbonate de calcium illustre parfaitement l'évolution de la qualité du spectre entre l'échantillonnage direct et une préparation de l'échantillon Fig. 48.



**Figure 48.**  
Influence de la préparation de l'échantillon sur le spectre

Le passage de l'échantillon massique Fig. 48 A, à l'échantillon finement broyé Fig. 48 B, augmente d'un facteur 1/3 le signal réfléchi. Plus spécialement dans le domaine des basses fréquences, où le spectre semble mieux résolu et laisse apparaître des bandes qui n'étaient pas visibles. Comme cela avait été discuté de manière théorique, l'abaissement de la granulométrie contribue à l'amélioration du phénomène de réflexion diffuse. Lorsque la poudre obtenue par broyage est diluée dans un rapport 1/2 avec un milieu non absorbant Fig 48 C, le spectre se modifie à cause de la disparition des effets de saturation provoqués par une quantité de matière moins importante prise en compte par le faisceau incident. Le signal global réfléchi est peu modifié car les propriétés diffusantes des deux composés sont assez voisines. Comme pour la transmission, il existe un compromis à respecter entre la quantité de matière analysée par le faisceau et le phénomène d'absorption. Le problème se complique en réflexion diffuse en accord avec la théorie pour laquelle interviennent simultanément dans l'expression de la fonction de Kubelka-Munk le coefficient de diffusion et le coefficient d'absorption. En effet, l'étude d'un solide mauvais diffuseur et faiblement absorbant, est largement défavorisée étant donné que la dilution dans un milieu plus diffusant entraîne en même temps que l'augmentation du signal de la référence la diminution de ses bandes d'absorption. En revanche quand la réponse infrarouge du produit est suffisante, l'étude par réflexion diffuse du composé dilué peut encore contribuer à l'amélioration du spectre par rapport à l'échantillonnage classique associé à la transmission.

Lors de la préparation des pastilles de KBr dans lesquelles le composé est dispersé, la pression nécessaire à la vitrification de l'halogénure alcalin ainsi que la création d'une lame à face parallèle, provoque l'apparition d'artéfacts dans le spectre de transmission. Ces déformations ne sont pas toujours aussi facilement détectables que l'effet Christiensen, qui résulte d'une variation continue de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, et se traduit par une opacité caractéristique du spectre dans cette région. D'autres perturbations interviennent et modifient les bandes de vibration du spectre. Parmi les exemples bien connus se trouvent les interactions de composés organiques avec les dispersifs minéraux, mais aussi les perturbations inhérentes à la pression.

L'étude comparative de l' $\alpha$  D glucose en réflexion diffuse et en transmission Fig. 48 D, montre des différences spectrales entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  et  $850\text{ cm}^{-1}$ . Ces différences avaient pu être attribuées à une interaction entre des traces de polluants présents dans le KBr et le solide [8], grâce à l'étude comparative en transmission du composé dilué respectivement dans KBr et dans le nujol. Nos résultats montrent que seule la pression entraîne cette modification puisque dans les deux cas il s'agit de composé dilué à 1% dans KBr. De plus la confrontation avec l'attribution des modes de vibrations basée sur un calcul a priori de fréquences [9] met en évidence que seuls les modes de vibration du cycle sont affectés.

Outre les modifications spectrales qui apparaissent entre des techniques différentes,

la réflexion diffuse est capable à elle seule de produire des spectres légèrement différents. Le spectre du carbazol dilué à 50% dans un mélange contenant 95% de noir de carbone et 5% de KCl, diffère du spectre obtenu à partir des mêmes quantités de matière non plus diluées, mais broyées intimement [10]. Dans ce cas seul le protocole de préparation est à mettre en cause pour expliquer ces écarts importants. La différence de dureté entre le carbazol et KCl est aussi responsable de ces variations qui entrent parfaitement dans le cadre des perturbations inhérentes au mélange d'un composé organique et d'un composé minéral. Dans le cas du simple mélange les particules organiques ont tendance à s'agglomérer, alors que pendant le broyage simultané des deux composés, la taille des particules tend à diminuer à cause de l'effet d'abrasion mécanique. Cette variation de la nature du mélange se répercute sur le niveau du signal. Il convient donc d'être extrêmement prudent sur l'interprétation des spectres obtenus, et de relier systématiquement ceux-ci à la forme sous laquelle le solide se présentait lors de l'enregistrement. Heureusement pour les solides dilués dans une matrice non absorbante ces variations n'affectent généralement pas les fréquences des modes de vibration lorsqu'ils sont visibles. En revanche, à cause de l'existence permanente pour un composé des composantes réflexion diffuse et réflexion spéculaire en proportion variable suivant la nature et l'état sous lequel l'échantillon est analysé, l'analyse directe peut en fonction de l'aspect physique du solide être responsable comme nous le montrerons par la suite d'un déplacement des fréquences caractéristiques des modes infrarouges. A titre d'exemple, pour montrer l'ouverture des possibilités analytiques, nous présenterons deux méthodes d'échantillonnage originales :

- L'une consiste à employer un dispersif comme KBr afin de produire des rugosités aléatoires sur une surface polie. Cette méthode permet en plus grâce à l'atténuation due à KBr de faire varier la profondeur d'analyse [11].
- L'autre, bien adaptée à l'étude des résines, des polymères, ou des matières plastiques consiste à arracher au solide de la matière à l'aide d'une feuille de papier abrasif (composée des grains de silice). Dans ce cas, le rapport effectué entre une référence silice pure et le papier avec l'échantillon, conduit au spectre de vibration du solide [12].

### 3.3 Influence de certains paramètres sur le spectre de réflexion diffuse

Nous avons vu que l'obtention du spectre de réflexion diffuse est fortement conditionnée par l'échantillonnage, et donc par une série de paramètres physiques qui définissent parfaitement l'état dans lequel le solide est observé. Parmi ceux-ci se trouvent des grandeurs inhérentes au solide, sur lesquelles aucune modification ne peut avoir lieu sans perturber le

comportement vibrationnel du composé, et d'autres sur lesquelles il est possible d'agir directement sans le modifier.

### 3.3.1 La taille des particules

Comme cela a été montré dans le chapitre théorique, pour un angle d'incidence donné, une taille de particule inférieure à la longueur d'onde favorise le phénomène de diffusion. Au contraire lorsqu'elle devient supérieure à cette longueur d'onde, c'est la réflexion spéculaire qui est privilégiée. Il en résulte que si l'on peut agir sur la taille des particules il est possible de discriminer les deux phénomènes. Cependant lorsque leur taille diminue fortement, la quantité de lumière réémise vers le détecteur varie dans le même sens, il semble que la lumière soit piégée dans la matière finement divisée. Un compromis doit être une fois de plus observé afin de limiter au maximum la réflexion spéculaire sans trop affaiblir le signal.

Une étude mentionne l'influence de la taille des particules et montre pour KCl la variation du profil des courbes obtenues pour des distributions granulométriques allant de  $10\mu\text{m}$  à  $90\mu\text{m}$  [7]. Ces courbes mettent en évidence un accroissement d'intensité pour des tailles de particules supérieures à la longueur d'onde d'autant plus fort que cette dernière diminue et une inversion de comportement lorsque la longueur d'onde passe au-dessus de la taille des particules Fig. 49.

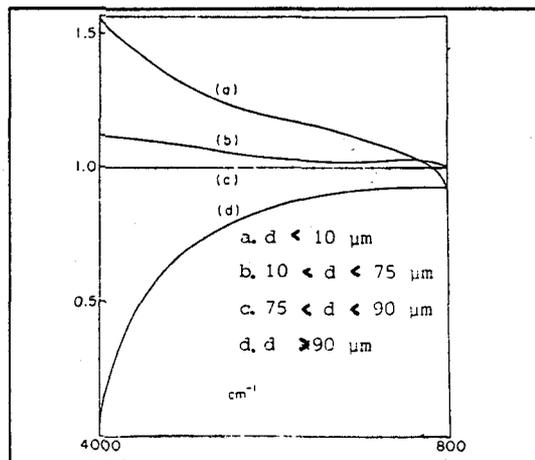
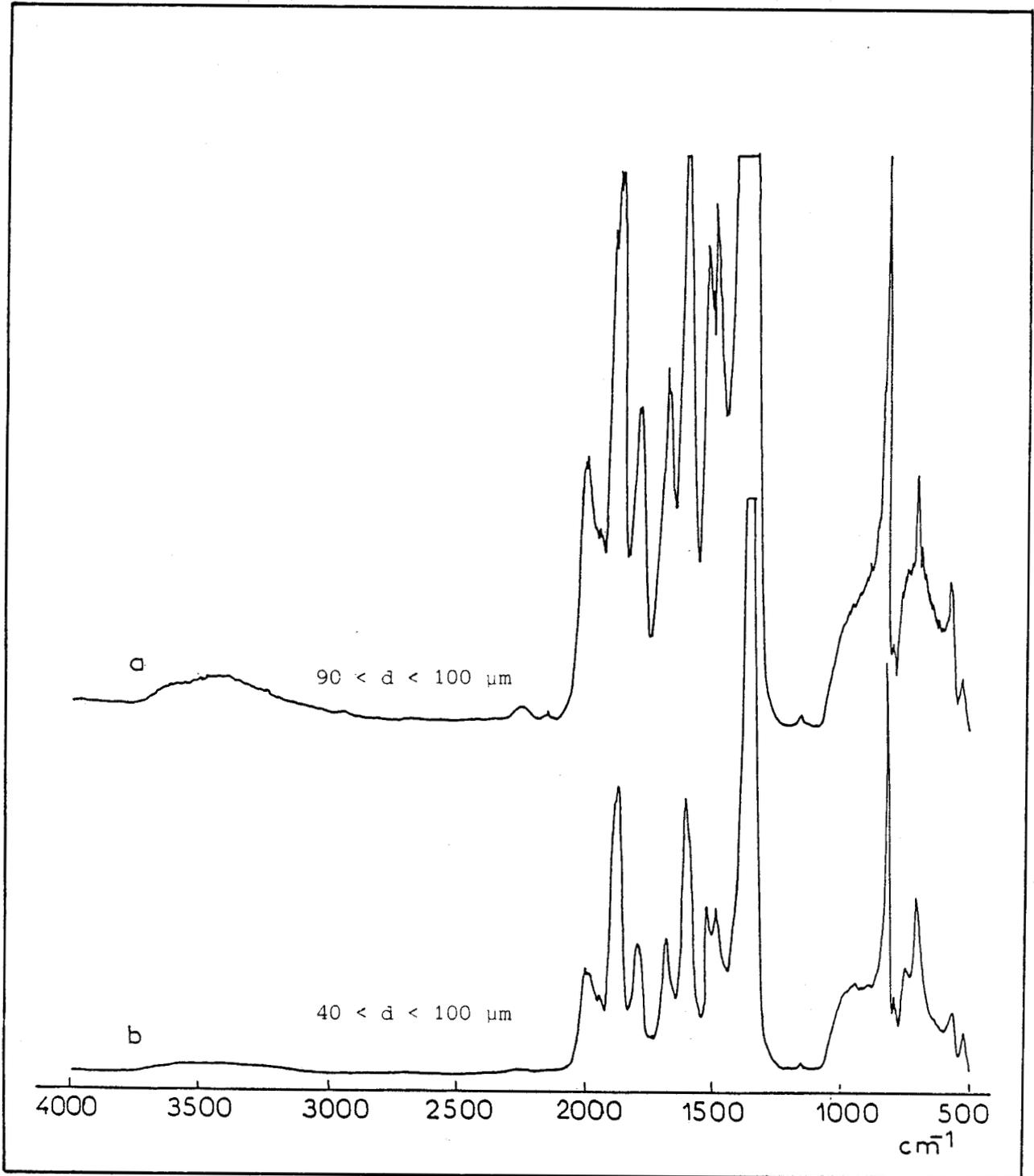


Figure 49.

Etude spectrale de la réflectance du KCl pour différentes granulométries

Dans la phase préliminaire de tests du montage, nous avons effectué une étude sur une distribution granulométrique pour un composé absorbant. Pour cette étude, nous disposons de 5 distributions granulométriques de grains de silice autour de  $10\mu\text{m}$  de 2 correspondant à des

tailles de particules plus importantes autour de  $100\mu\text{m}$  ( $90 < d < 100\mu\text{m}$ ) et dans une gamme plus large ( $40 < d < 100\mu\text{m}$ ). La comparaison des spectres pour chaque granulométrie confirme le rôle de la taille des particules dans l'apparition du phénomène de réflexion spéculaire Fig. 50, Fig. 51.



**Figure 50.**  
Spectres obtenus pour différentes distributions granulométriques larges

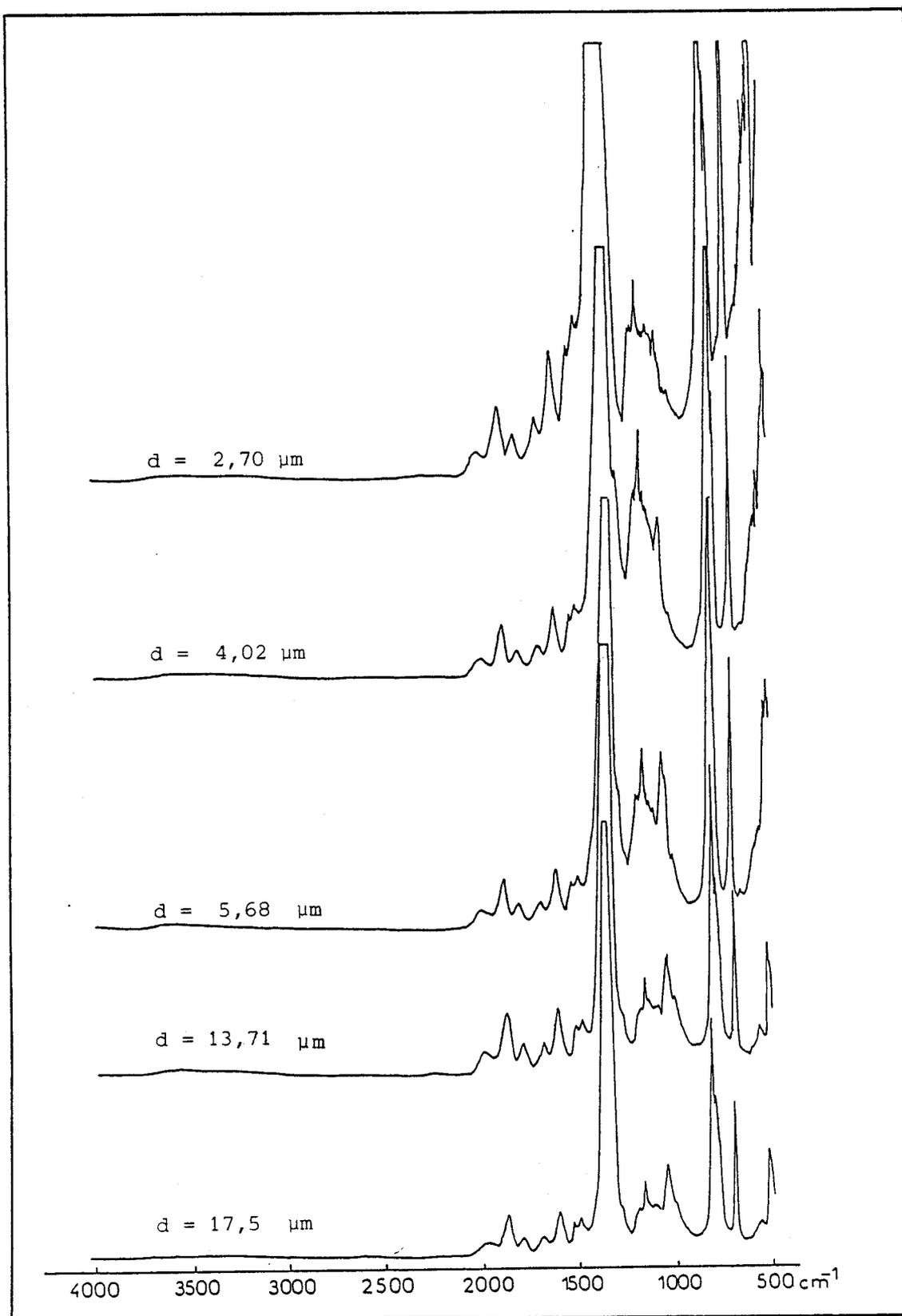


Figure 51.  
Spectres obtenus pour différentes distributions granulométriques étroites

En effet, le profil normal des bandes d'absorption pour n'importe quel spectre correspondant à un diamètre voisin de  $10\mu\text{m}$ , est complètement perturbé pour les distributions proches de  $100\mu\text{m}$ . En dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , pour des tailles de particules de l'ordre de  $100\mu\text{m}$ , l'absorption liée aux formules de Kramers Kroning traduit l'existence, dans cette zone, du phénomène de réflexion spéculaire. De plus l'intensité des bandes semble varier avec la largeur de la distribution granulométrique Tab. 1.

Données physiques concernant les distributions granulométriques de silice

	1	2	3	4	5	6	7
$\bar{d}$ en $\mu\text{m}$	17,5	13,71	5,68	4,02	2,70	-	-
en $\text{cm}^{-1}$	571	729	1760	2500	3703		
Signal IR	450	390	350	354	340	390	450
[<70%d<]	10<<30	5<<20	3<<8	2<<6	0,75<<3	40<<100	90<<100
en $\mu\text{m}$							
[<70%d<]	13333<	5000<	1667<	2000<	1000<	250<	111<
en $\text{cm}^{-1}$	<3333	<1667	<1250	<500	<333	<100	<100
A 1865 $\text{cm}^{-1}$	1,9	2,8	2,5	2,4	3,3	10	19,5
B 1610 $\text{cm}^{-1}$	2,0	3,0	2,8	3,4	5,8	9,5	23,9
C 1165 $\text{cm}^{-1}$	3,3	4,6	8,4	11,6	9,1	#0	#0
D 1045 $\text{cm}^{-1}$	4,7	5,5	8,2	7,4	6,9	#0	#0
E 810 $\text{cm}^{-1}$	10,9	14,4	20,1	23,2	28,4	$R_s$	$R_s$
700 $\text{cm}^{-1}$	7,2	8,7	12,5	15,1	22,8	$R_s$	$R_s$
Aire $\text{cm}^2/\text{g}$	2581	2976	6701	9441	13124		

Pour les spectres dont la taille des particules est proche de  $10\mu\text{m}$ , le profil de réflexion spéculaire a complètement disparu, pour laisser la place aux bandes d'absorption correspondantes Fig. 51. Comme précédemment, les intensités des bandes ont encore diminué, mais leur évolution ne suit pas toujours le même sens. En effet, seuls les modes de vibration caractéristiques du solide ( $1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $1045\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $565\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$ ) [13], sont affectées lorsque la taille des particules devient supérieure à la longueur d'onde. Les autres bandes proviennent d'espèces fixées sur la silice : l'eau à  $1610\text{ cm}^{-1}$ , les carbonates et formiates vers  $1450\text{ cm}^{-1}$  liés au solide sous différentes formes [14]. L'épaisseur optique de ces composés est très faible. Le spectre infrarouge résulte donc pour ces espèces d'un simple processus de transmission par analogie à la réflexion absorption décrite dans le second chapitre. De ce fait, les intensités de ces bandes varient indépendamment de celles du solide. En effet, l'augmentation de ces intensités résulte de deux effets :

- La diminution des tailles de particules augmente l'aire spécifique de la silice et ainsi fait varier la concentration des espèces fixées à la surface des grains.
- La quantité de matière vue par le faisceau semble augmenter lorsque la taille des particules diminuent, et s'accompagne d'une perte d'énergie réémise vers le détecteur.

Ce qui ne contredit nullement les observations effectuées pour le milieu non absorbant, mais qui en précise la nature. Notre étude montre en effet, à cause de l'augmentation des intensités des bandes d'absorption du solide avec la diminution de la taille des particules, que la perte d'énergie réémise vers le détecteur peut être attribuée à l'augmentation de la quantité de matière analysée. Pour un milieu non absorbant comme KCl (c'est-à-dire qui ne présente pas de modes de vibration dans la région spectrale concernée), cette explication ne pouvait pas être déduite. Cependant la perte d'énergie causée par l'augmentation de la quantité de matière analysée peut être attribuée à l'absorption continue de ce matériau. Ceci est à rapprocher du phénomène de réflexion spéculaire qui de par sa nature ne peut exister qu'en surface, donc pour des tailles de particules très grandes.

### 3.3.2 La réflexion spéculaire

La réflexion spéculaire n'est pas un paramètre physique, influençant l'enregistrement des spectres, mais résulte plutôt d'un processus régi par un ensemble de propriétés caractéristiques, dont l'apparition simultanée avec la réflexion diffuse justifie une présentation générale de son incidence spectrale. Comme l'avait supposé Seelinger (cf premier chapitre), la réflexion spéculaire provient essentiellement de la surface. Les paramètres mis en cause seront principalement ceux qui favorisent la création d'une surface macroscopique la plus proche possible du miroir idéal. Bien que les dispositifs de collection de la lumière diffuse soient tous

étudiés de manière à éliminer la réflexion spéculaire théorique, leur géométrie ne permet pas de s'affranchir totalement du phénomène de réflexion spéculaire. Nous définissons par réflexion spéculaire théorique, la réflexion produite par une surface macroscopique dont l'orientation moyenne de la totalité des miroirs élémentaires se trouve dans le plan horizontal, et dont la direction de réflexion obéit à la loi de Fresnel. L'obtention d'une composante spéculaire plus ou moins forte avec ces différents montages, met en évidence l'influence pour un échantillon quelconque, d'autres paramètres.

Les réponses spectrales respectives en réflexion spéculaire et en réflexion diffuse sont très différentes (cf premier chapitre) Fig. 52. Leur manifestation est facilement identifiable.

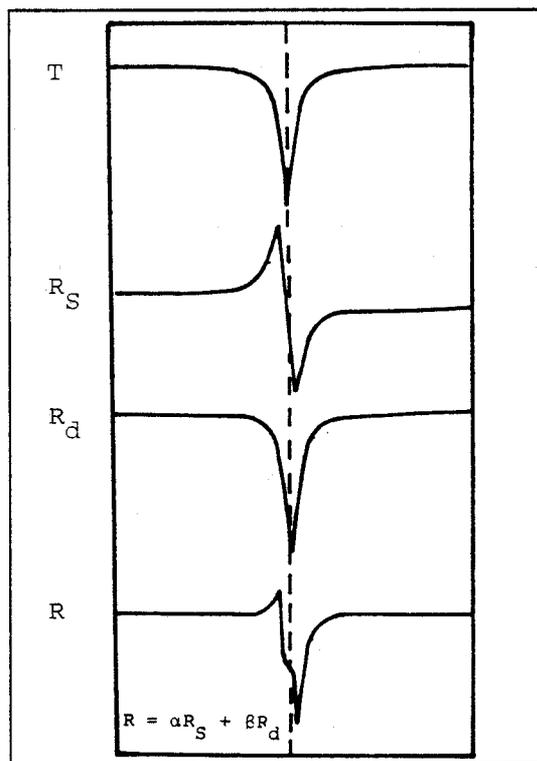


Figure 52.

Réponse spectrale infrarouge suivant le mode d'analyse :  
t en transmission,  
R<sub>s</sub> en réflexion spéculaire pur,  
R<sub>d</sub> en réflexion diffuse pur

Les bandes d'absorption en réflexion spéculaire R<sub>s</sub> proviennent d'une variation de la fonction diélectrique, et donnent une allure de dérivée au profil de la bande. Pour un mode simple de vibration, le point d'inflexion de la courbe correspond à la fréquence du mode, et la distance entre le maximum et le minimum de la courbe donne la largeur de la bande.

En réflexion diffuse  $R_d$ , la forme de la bande est la même que celle obtenue en transmission  $Tr$ . La juxtaposition des deux formes peut affecter l'intensité et la fréquence des modes de vibration suivant la pondération entre la composante spéculaire et la composante diffuse.

Comme le montre l'étude de l'influence de la taille des particules sur le spectre de réflexion diffuse, une diminution de cette taille entraîne une augmentation de la profondeur d'analyse qui diminue considérablement la composante spéculaire. Cependant, il faut signaler le cas de matériaux à fort indice de réfraction, pour lesquels des distributions granulométriques très étroites, laissent subsister le phénomène de réflexion spéculaire au-delà d'une taille de particules plus fine comparativement à des distributions plus larges [15].

Ceci pose le problème de l'aspect microscopique aléatoire de la surface macroscopique. Une preuve de cette incidence sur le spectre infrarouge est donnée par l'influence de la pression exercée sur un échantillon en poudre qui provoque l'apparition de bandes de réflexion spéculaire, même sur des composés dont le spectre est exempt de cette composante à pression ordinaire. Le cas de la pastille de polyéthylène servant à l'obtention du spectre de transmission illustre parfaitement cette apparition d'un profil d'absorption lié aux lois de Kramers Kronig dans le domaine  $3200-2800 \text{ cm}^{-1}$  Fig. 53.

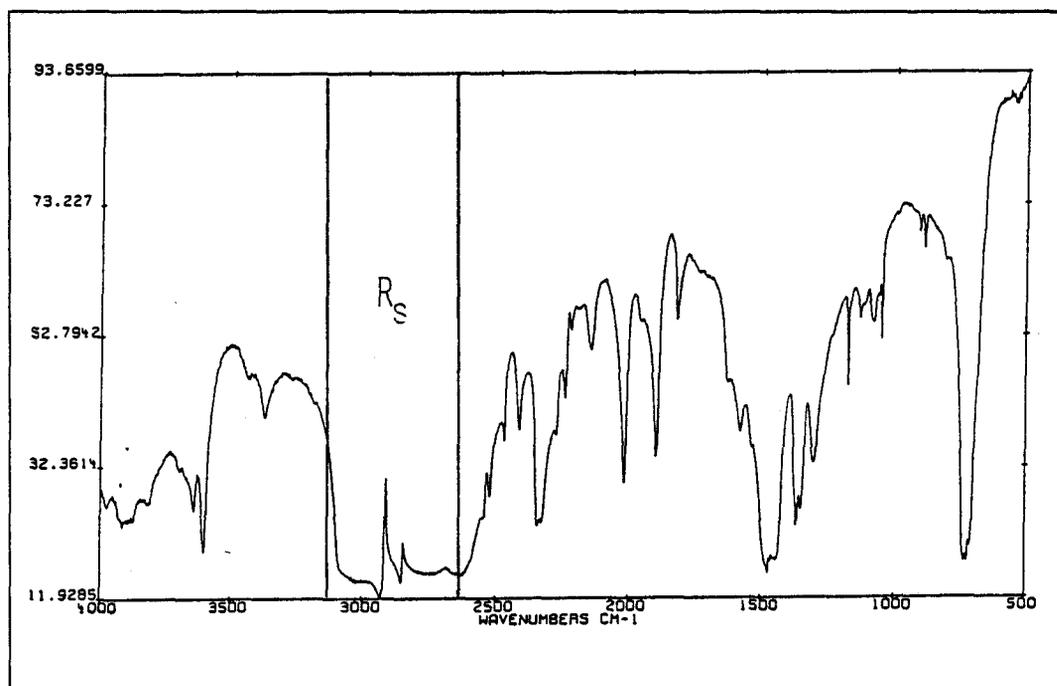


Figure 53.  
Spectre infrarouge d'une pastille de polyéthylène par réflexion diffuse

Cet exemple est d'autant plus remarquable que le polyéthylène de par son indice de réfraction n'est pas particulièrement prédisposé à réfléchir la lumière dans une direction. Mais la pression exercée sur l'échantillon est suffisante pour créer une orientation privilégiée des miroirs élémentaires qui constituent la surface macroscopique.

Enfin, à cause de la dépendance du phénomène de réflexion spéculaire vis-à-vis de l'indice de réfraction, ce paramètre joue un rôle prédominant dans la superposition des deux types de réflexion. Ceci est en relation directe avec les problèmes rencontrés dans l'utilisation comme dispersif du germanium et de la silice. Leur indice de réfraction respectif limite la profondeur d'analyse, et favorise simultanément le phénomène de réflexion spéculaire. Pour un composé absorbant, ceci se traduit non seulement par une diminution des bandes d'absorption, mais aussi par l'apparition d'un profil dérivé des bandes qui se superposent au profil d'absorption classique Fig. 54. La résultante provient de la coexistence, dans le même angle solide, des phénomènes de réflexion spéculaire et diffuse associées respectivement à la réflexion de surface et à la réflexion volumique, dont les réponses s'additionnent.

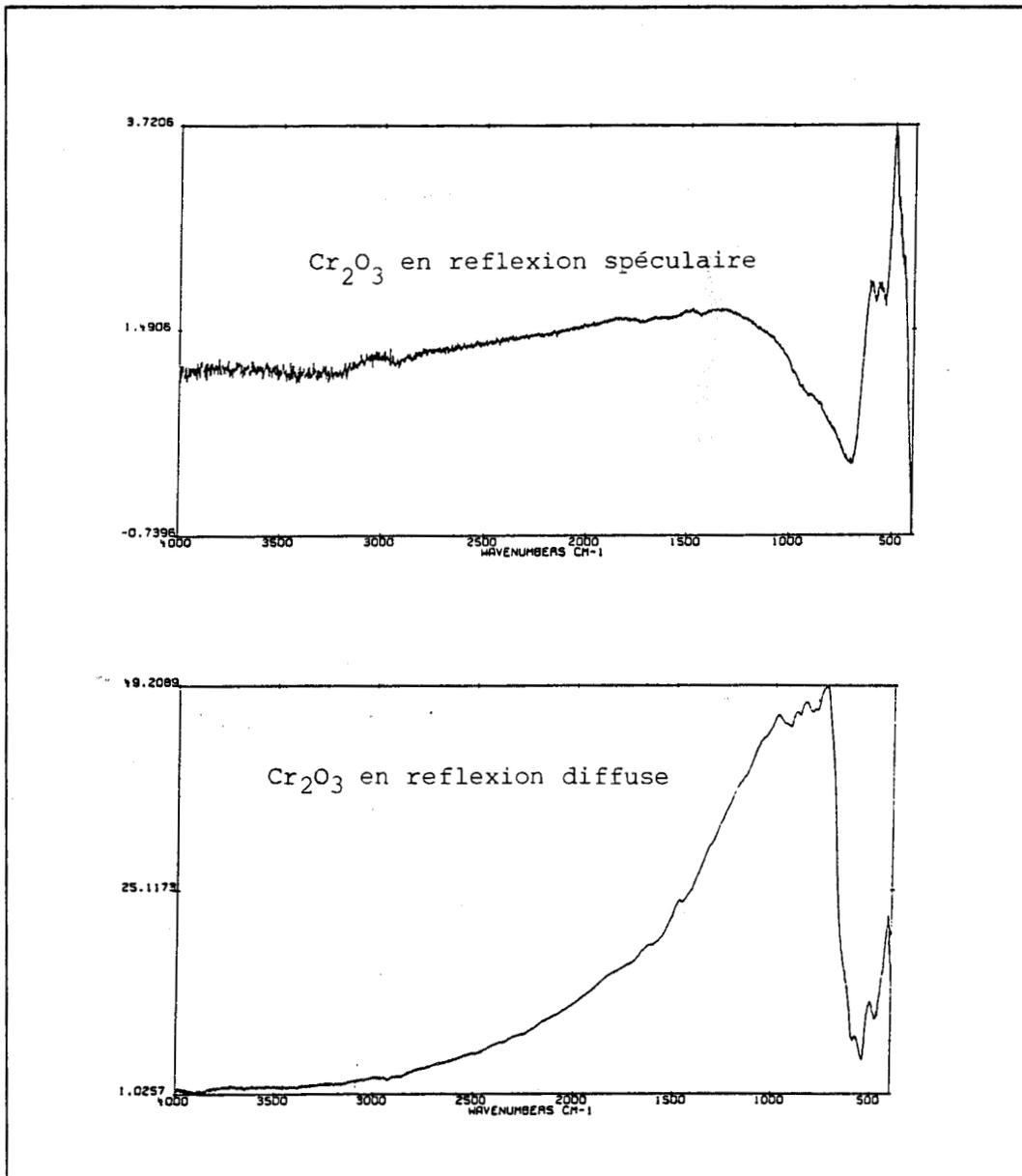


Figure 54.

Comparaison du spectre de réflexion spéculaire et diffuse sur une poudre

Aucune méthode ne permet d'accéder directement à la fraction de lumière réfléchie pour chaque phénomène dans les mêmes conditions d'analyse. Seule une discrimination optique est envisageable. Mais la réflexion diffuse étant un phénomène partiellement polarisé, l'élimination de la composante spéculaire, totalement polarisée, modifie simultanément les intensités liées aux deux types de réflexion. La mesure réelle de chaque composante est impossible. En revanche, la sélection des deux composantes permet d'accéder au spectre de diffusion, et d'identifier le profil exact, et les fréquences de vibration [16].

D'autres techniques, moins délicates à mettre en oeuvre, peuvent contribuer à l'élimination de la réflexion spéculaire. En fonction du type d'analyse et du solide, l'une ou l'autre de ces méthodes de préparations de l'échantillon sont utilisables. A cause de l'influence de la taille des particules sur le spectre, le broyage du composé est le moyen le plus simple de limiter la réflexion spéculaire lorsque l'échantillon supporte les contraintes mécaniques. Une seconde méthode, consiste à employer les propriétés diffusantes du dispersif :

- soit par dilution du solide dans une matrice KBr,
- soit par la création d'une rugosité de surface artificielle, obtenue par superposition d'une fine couche de KBr sur la surface polie.

Dans les deux cas, le but recherché consiste à diminuer le plus possible la différence d'indice au niveau de l'interface d'analyse du solide. Cette diminution entraîne le plus souvent une atténuation du phénomène de réflexion spéculaire.

De manière schématique, la contribution du phénomène de réflexion spéculaire est d'autant plus importante que la réflexion de surface est favorisée vis-à-vis de la réflexion volumique, et ce quelque soit le composé. Comme cela a été présenté dans le chapitre théorique, l'angle d'incidence influe également sur l'apparition de la réflexion spéculaire. En général, les accessoires de réflexion diffuse sont à angle fixe (sauf Annalect), et ne permettent pas d'apprécier l'influence de ce paramètre. Son étude a nécessité la construction d'un accessoire de laboratoire permettant de faire varier l'angle d'incidence, l'angle de collection, et l'angle azimuthal entre le plan d'incidence et le plan de collection [17]. Ces valeurs montrent l'avantage des cavités dites "hors d'axe" sur les cavités travaillant dans l'axe du faisceau.

### **3.3.3 Approche de la mesure du volume réel répondant à l'excitation infrarouge**

En réflexion diffuse la connaissance du volume pris en compte par le faisceau incident est très mal défini. En effet, non seulement il dépend des propriétés d'absorption, mais aussi de la diffusion de l'onde dans la matière, donc des caractéristiques optiques du milieu. Si on admet que le volume de matière est de géométrie cylindrique, sa connaissance passe par la détermination de 2 dimensions : sa hauteur et son diamètre.

Ces deux paramètres peuvent être mesurés expérimentalement par deux modèles extrêmement simples. Sur un échantillon possédant des bandes d'absorption caractéristiques, est déposé un second composé dont on fait varier l'épaisseur. Lorsque le spectre du premier solide a totalement disparu, l'épaisseur atteinte correspond à la profondeur maximale du faisceau dans

le second milieu. Cette dimension donne la hauteur du cylindre. En accord avec les théories phénoménologiques de Kubelka-Munk et ce type d'expérience, l'ensemble des solides analysables par réflexion diffuse se répartissant en trois catégories suivant leurs propriétés d'absorption et de diffusion.

1	<	$R_{\infty} < 0,65$	0	<	$K/S < 0,1$	fortement diffusant
0,65	<	$R_{\infty} < 0,05$	0,1	<	$K/S < 10$	diffusant et absorbant
0,05	<	$R_{\infty}$	10	<	$K/S$	fortement absorbant

A partir de ces cas, les différentes mesures de profondeur d'analyse ont montré que pour un solide fortement diffusant, elle se situait autour du millimètre, alors que pour un solide fortement absorbant, elle devient inférieure à quelques dizaines de micromètres. Dans la plupart des cas, les composés purs se comportent comme ceux de la dernière catégorie. Comme mesure de cette grandeur [18], pour des valeurs du rapport  $K/S$  supérieures à 10, la formule suivante fournit une bonne approximation :

$$d = \frac{1}{2K} \ln \frac{2K}{S}$$

Ainsi, la profondeur est faible pour des valeurs faibles du rapport  $K/S$  (ce qui se justifie pour un échantillon fortement absorbant).

La seconde dimension peut être appréhendée par une autre expérience. Comme il a été montré dans le chapitre instrumental, la section efficace du faisceau infrarouge incident focalisé par l'ellipsoïde sur l'échantillon, est de l'ordre du millimètre. Cependant, la comparaison des spectres obtenus en transmission et par réflexion diffuse montre, en admettant que la réponse du produit soit la même en transmission et en réflexion, que le volume concerné en réflexion diffuse implique une section beaucoup plus importante. Il faut supposer, dans ce cas, que l'onde se propage en profondeur et en surface dans le milieu. Afin de vérifier cette supposition, nous avons réalisé un modèle pratique à partir d'un élément solide rigide possédant un spectre infrarouge suffisamment intense (un cylindre de  $\text{CaCO}_3$ ), dont le centre est percé d'un trou de diamètre variable. Ce cylindre creux est ensuite rempli par du  $\text{KBr}$  sec, finement broyé Fig. 55.

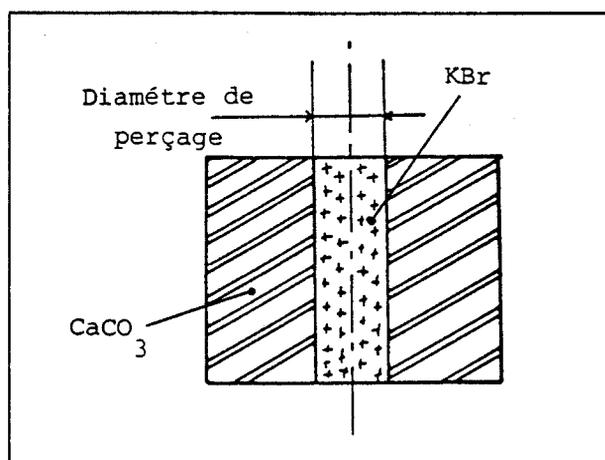


Figure 55.  
Modèle servant à la détermination de la section  
du volume de matière

Pour s'affranchir d'éventuelles erreurs de réglage, après optimisation du signal sur le solide non percé, nous avons placé les différents cylindres, et observé pour tous l'absence de lumière réémise vers le détecteur signifiant que pour chaque diamètre le faisceau n'est pas en contact direct avec l'échantillon. Pour les cylindres remplis de KBr, la diminution des bandes de vibration du solide est enregistrée pour des diamètres de perçage compris entre 2 mm et 4 mm, Fig. 56. La disparition de ces bandes pour un diamètre de 4 mm signifie que le libre parcours de l'onde dans le milieu est supérieur à 3,5 mm et inférieur à 4 mm, et ce suivant une direction perpendiculaire à la normale à la surface. Il s'agit d'une diffusion du rayonnement dans la matière. Ce processus est à rapprocher de celui concernant l'interaction électrons/matière, pour lequel la "poire de diffusion" est déterminée statistiquement. Cette expérience met en garde le spectroscopiste en ce qui concerne la notion de volume dans la loi de Kubelka Munk. En effet, il est très probable que cette notion soit liée aux paramètres physiques du milieu : taille des particules, indice de réfraction, coefficient de diffusion, mais aussi à l'intensité des bandes d'absorption, et donc de la longueur d'onde. De telles études devraient pouvoir constituer une vérification pratique de la simulation, à partir d'un modèle de base analogue à celui établi pour l'interaction électrons/matière.

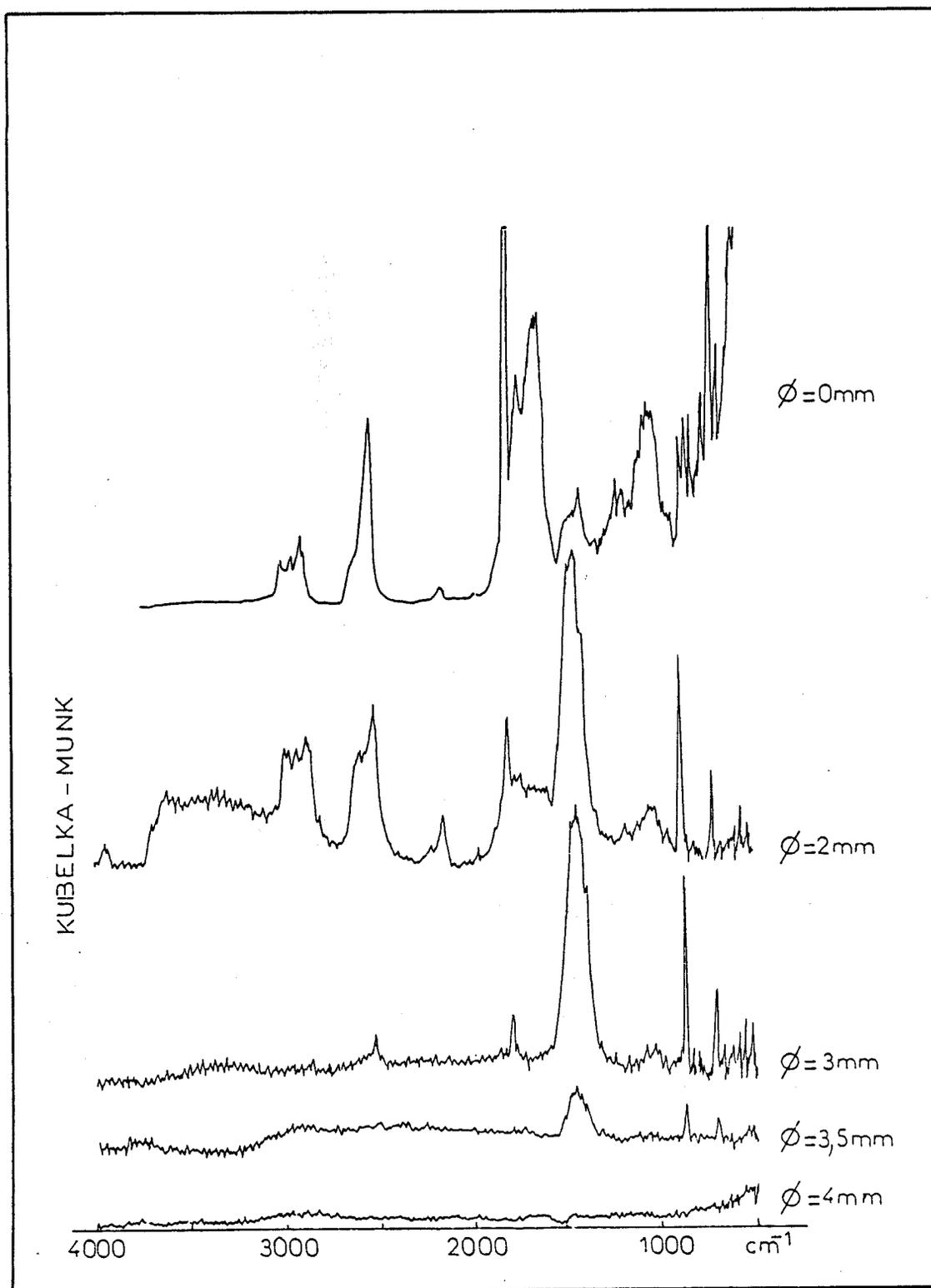


Figure 56.  
Spectre infrarouge du modèle pour différents diamètres

### 3.3.4 L'analyse quantitative en réflexion diffuse

Avant de présenter l'analyse quantitative en réflexion diffuse, il convient de rappeler les difficultés qui peuvent être rencontrées dans ce type de mesures pour des composés solides. En effet, la loi de Lambert qui quantifie la concentration d'une espèce au sein d'un milieu n'est utilisée de manière satisfaisante que sous certaines conditions. Les échantillons doivent être préparés de manière identique (milieu homogène, épaisseur optique constante, vitrification correcte du dispersif). De plus pour minimiser les erreurs de mesure, il convient de ne pas dépasser l'unité d'absorbance. L'échantillonnage de mélange en phase solide beaucoup plus difficile qu'en phase liquide, ne se prête pas beaucoup à ces contraintes. Particulièrement pour la dernière, qui limite l'étude de mélange faiblement concentrés. Il en résulte des difficultés, qui loin d'être insurmontables, n'en constitue pas moins de sérieux problèmes.

En réflexion diffuse, le nombre de paramètres influents sur le spectre complique encore l'obtention de l'information quantitative. De nombreux auteurs traitent le problème avec des composés particuliers, et suivant les cas observent une information semi-quantitative. Les paramètres qui contrarient le plus cette analyse sont la variation du coefficient de diffusion et celle du volume pris en compte par le faisceau incident. Ces deux paramètres sont responsables du niveau de signal reçu par le détecteur, et varient avec la composition du mélange et la longueur d'onde.

Afin d'étudier l'influence de ces deux paramètres, nous avons enregistré les spectres infrarouges pour quelques mélanges binaires synthétiques. Ces mélanges synthétiques sont préparés dans des conditions identiques, et couvrent la totalité du domaine de la fraction pondérale. Le problème s'apparente à celui rencontré en transmission, pour lequel les mêmes précautions doivent être prises. Lors de l'échantillonnage, si les constituants du mélange ont des propriétés diffusantes voisines en produit pur, par exemple un mélange de stérate de magnésium et de phénitoïne Fig. 57, on observe une série quasi linéaire lorsqu'on représente l'intensité des bandes dans l'échelle de Kubelka-Munk. Dans ce cas, sur toute la gamme de concentration on peut établir une loi quantitative.

- a - 95,4% stérate de magnésium
- b - 37,6% stérate de magnésium
- c - 26,8% stérate de magnésium
- d - 15,0% stérate de magnésium
- e - 3,0% stérate de magnésium

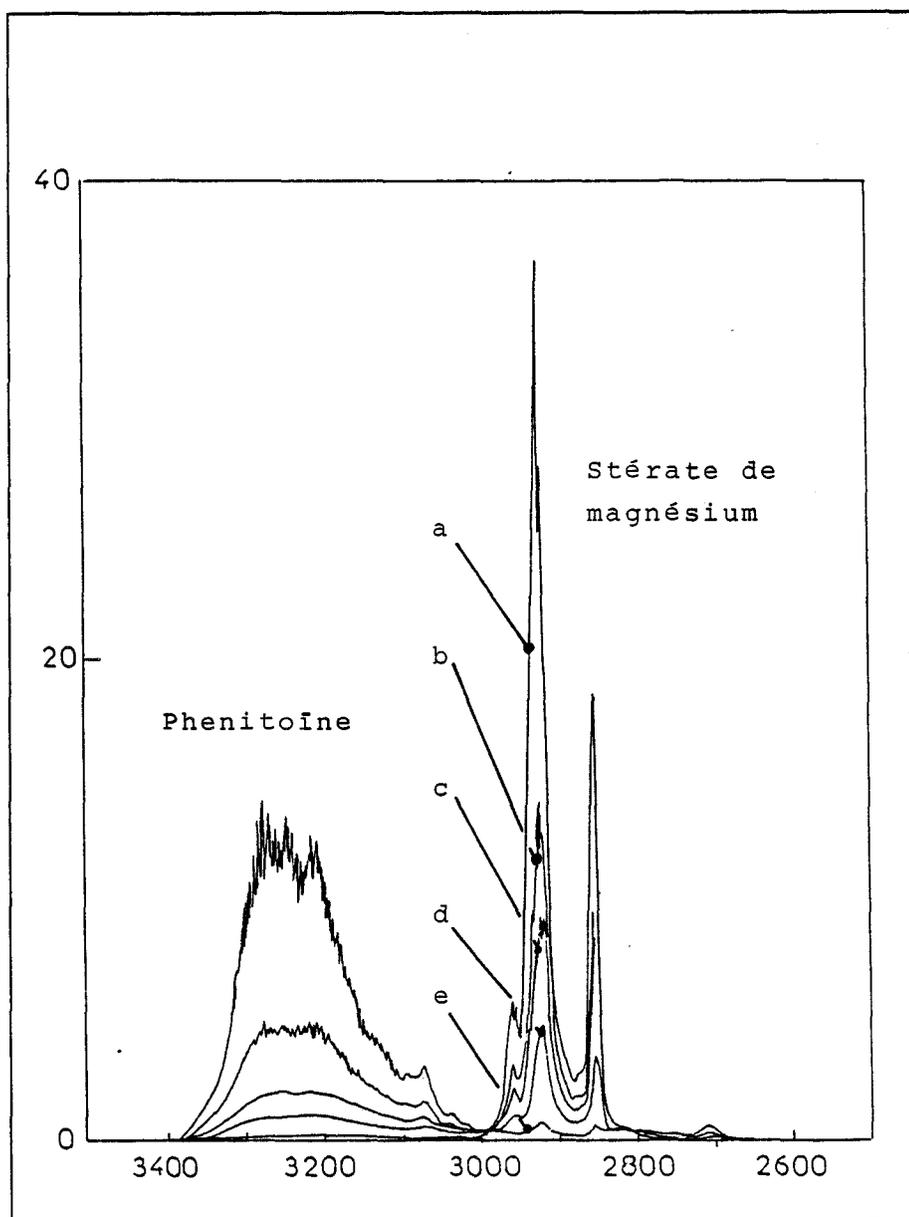


Figure 57.  
Etude semi-quantitative d'un mélange de phénitoïne et de stéarate de magnésium

En revanche, lorsque les propriétés diffusantes diffèrent fortement pour chaque composé Fig. 58, cette linéarité n'est plus observée. La différence dans la quantité de lumière renvoyée par chaque produit à l'état pur entraîne outre la variation de l'intensité des bandes d'absorption, une variation simultanée du volume global qui perturbe la linéarité de la loi de concentration. Néanmoins, en tenant compte de la différence d'énergie diffusée pour chaque composé, il est possible, en supposant cette variation linéaire en fonction de la composition

centésimale du mélange, de pondérer cet effet par un coefficient. On obtient dans ce cas une droite sur l'ensemble de la concentration Fig. 58.

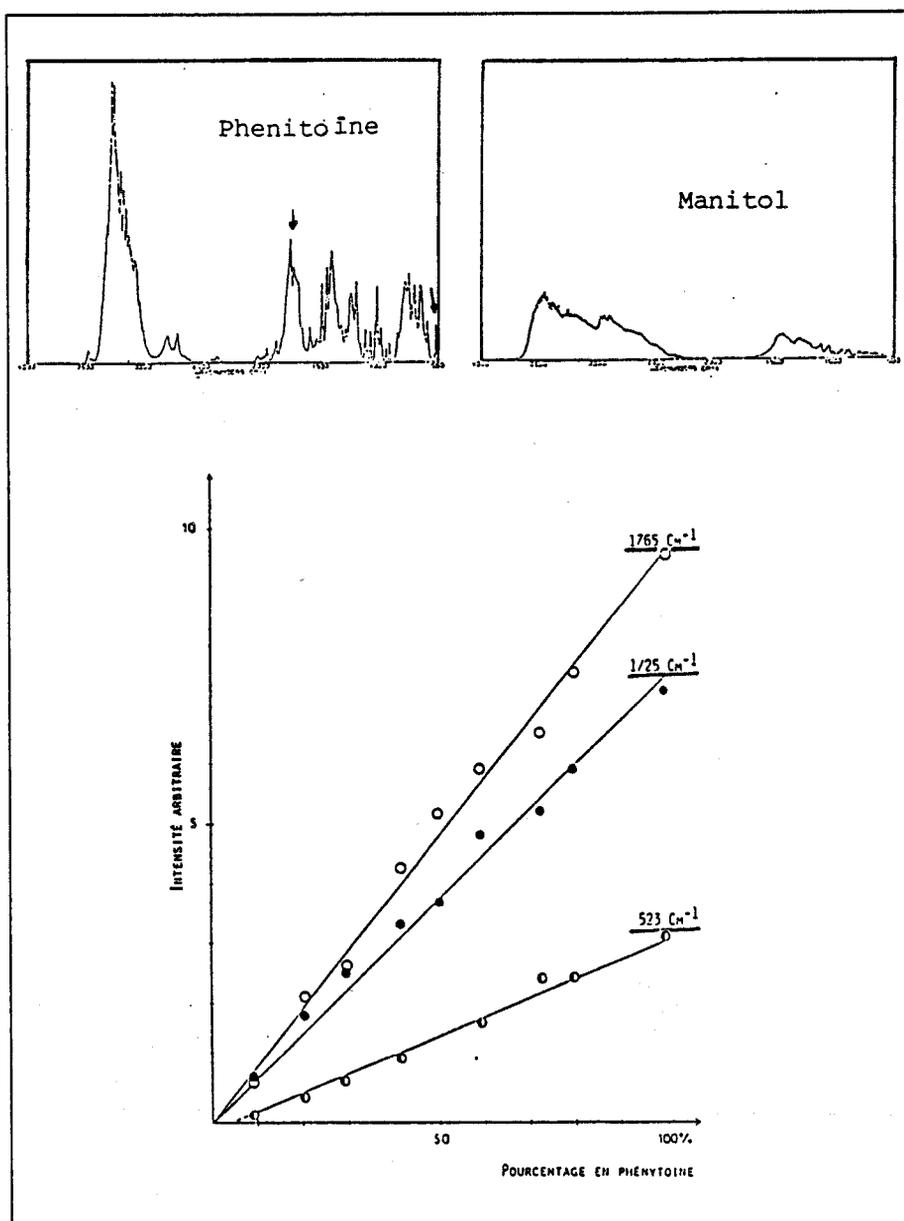


Figure 58.

Etude semi-quantitative d'un mélange de phénytoïne et de manitol

De façon générale, une autre solution consiste à utiliser un élément trace pour tenir compte de la variation du volume d'analyse, en supposant encore qu'elle ne fluctue pas avec la longueur d'onde [19]. Dans ce cas, il est nécessaire de rester dans des domaines de concentration relativement étroits et de prendre soin de comparer l'intensité relative de bandes situées dans une région spectrale pas trop étendue.

D'autres exemples de la modification de la loi de Kubelka-Munk ont été cités dans la littérature. Concernant les mélanges de composés organiques, et par analogie avec l'élimination de la lumière parasite en transmission, il est possible de corriger la fonction de Kubelka-Munk en supposant que les perturbations de la réflexion diffuse soient uniformes. Cette méthode produit une nouvelle réflectance  $R'_{\infty}$  obtenue par l'expression dans laquelle  $k$  représente un paramètre d'affinement.

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty} - k}{1 - k}$$

Pour une certaine valeur de  $k$  la loi de Kubelka-Munk devient linéaire. Cette linéarisation arbitraire implique l'élimination quasi totale de la réflexion spéculaire. Ce qui est le cas pour les composés organiques, dont l'indice de réfraction relativement faible prédispose la réflexion diffuse. Pour les composés minéraux, la taille de particules doit être la plus petite possible afin de limiter au maximum la réflexion de type Fresnel.

Reposant sur les propriétés optiques des constituants du mélange, une autre méthode de pondération de la loi de Kubelka-Munk sur la totalité du domaine de concentration consiste à affecter à chaque composé un paramètre d'absorption  $\epsilon$  et un paramètre de diffusion  $\sigma$  [19]. La loi de Kubelka-Munk devient pour un mélange binaire :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{X\epsilon_1 + (1 - X)\epsilon_2}{X\sigma_1 + (1 - X)\sigma_2}$$

Pour un composé dilué dans un milieu non absorbant, le coefficient d'absorption  $\epsilon_2$  de ce dernier peut être négligé. Ceci permet d'accéder aux constantes relatives des composés absorbants par rapport aux différents dispersifs, et ensuite de linéariser la loi exprimant la concentration du composé en fonction de la réflectance.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\gamma X}{1 + (\delta - 1)X}$$

avec

$$\delta = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \gamma = \frac{\epsilon_1}{\sigma_2}$$

Enfin la majeure partie des programmes disponibles pour le calcul de la composition d'un mélange par spectrométrie infrarouge en transmission sont transposables en réflexion diffuse à condition de s'affranchir de la réflexion spéculaire [20].

Au travers de ce chapitre d'application et de prospection de la réflexion diffuse à l'étude infrarouge de composé solide, nous avons voulu montrer les avantages et inconvénients de la technique. Malgré une énergie réémise assez faible, cette méthode couvre un domaine étendu de composés analysables. De plus, la grande liberté dans l'étape de préparation de l'échantillon, lui confère une grande souplesse d'emploi. Cet avantage représente le critère d'utilisation essentiel de cette technique. De ces multiples formes d'échantillonnage résulte la majeure partie des possibilités offertes par la réflexion diffuse : élimination des perturbations de l'échantillon, rapidité d'analyse, analyse non destructive de faible quantité de matière, grande sensibilité de détection.

Au contraire de ces avantages existe, sinon des inconvénients, tout au moins un certain nombre de paramètres dont l'influence se traduit sur le spectre par des modifications plus ou moins importantes des intensités des bandes d'absorption. Ces paramètres définissent l'état du composé auquel la réflexion diffuse est particulièrement sensible. Le soin apporté à la détermination de ces paramètres assure une reproductibilité dans l'enregistrement du spectre infrarouge. En ce sens, la réflexion diffuse représente outre une méthode d'obtention des spectres de vibration, un moyen de contrôle de l'état du solide.

En revanche, certains de ces paramètres (taille des particules, indice de réfraction, nature de la surface externe du composé) sont responsables de l'apparition d'une composante spéculaire dans le spectre. La réponse spectrale différente de ce phénomène constitue un réel inconvénient, qui affecte non seulement les intensités mais aussi les fréquences des bandes d'absorption du produit. Dans une grande majorité des cas, elle peut être éliminée par différentes techniques d'échantillonnage. Cependant dans les cas restant, le spectre de réflexion diffuse n'offre plus qu'une "empreinte digitale" dans la mesure où la part de la composante spéculaire ne peut être extraite et éliminée.

L'analyse quantitative, sans être plus complexe que dans les études par transmission, nécessite néanmoins plus de précautions étant donné le plus grand nombre de paramètres auquel le spectre est sensible. Pour aboutir à la détermination des quantités de matière, l'analyse spectrale impose la connaissance du volume de matière répondant à l'excitation infrarouge. Ce paramètre difficile à atteindre, peut être évité pour accéder à l'information semi-quantitative.

Sans constituer une liste exhaustive de toutes les particularités de cette technique, ce chapitre tente de présenter une approche logique dans l'obtention des spectres en réflexion diffuse infrarouge. Etant donné qu'il n'existe pas de théorie rigoureuse de la réflexion diffuse, cette approche ne peut se faire, pour l'instant, que de manière expérimentale. C'est dans ce sens où ce chapitre tente de présenter des explications aux différentes questions que se pose le spectroscopiste.

### BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 3

1. S.A. YEBOAH, S. WANG, P.R. GRIFFITHS ; Appl. Spectrosc. 38, 259, (1984). -  
cf 2 chapitre
2. R. R. WILEY ; Appl. Spectrosc. 30, 593, (1976).
3. J.P. TISSIER, M.A. GALEOTTI, M. LALANDE ; Communication at the second  
international conference of fouling and cleaning food processing ICFCP. Wisconsin  
USA, Juillet (1985).
4. J.K. DOHRMANN, U. SANDER ; J. Phys. 44, 282, (1983).
5. R.R. CHANCE, J.M. SOWA ; J. Am. Chem. Soc. 99, 6703, (1977).
6. E.M. SUZUKI, W.R. GRESHAM ; J. of Forensic Sciences 31, 931, (1986).
7. P.R. GRIFFITHS, M.P. FULLER ; "Advanced in infrared and Raman Spectroscopy"  
(R.J.H. CLARK, R.E. HESTER Eds, Heyden Londres) 9, 64, (1982).
8. F.S. PARKER ; "Applications of infrared Raman and resonance Raman spectroscopy  
in biochemistry" ; Plenum Press New York p. 45, (1983).
9. J.P. HUVENNE, G. VERGOTEN, P. LEGRAND ; J. Mol. Struct. 74, 169, (1981).
10. P.W. WANG, H.H. MANTSCH ; Appl. Opt. 26, 326, (1987).
11. M.T. Mc KENZIE, J.L. KOENING ; Appl. Spectrosc. 39, 408, (1985).
12. R.A. SPRAGG ; Appl. Spectrosc. 38, 604, (1984).
13. L.F. WIESERMAN, D.M. HERCULES ; Appl. Spectrosc. 36, 361, (1982).
14. D.G. RETHWISCH, J.A. DUMESIC ; LANGMUIR 2, 73, (1986).
15. P.J. BRIMMER, P.R. GRIFFITHS ; Appl. Spectrosc. 40, 258, (1986).
16. P.J. BRIMMER, P.R. GRIFFITHS ; Appl. Spectrosc. 42, 242, (1988).
17. P.J. BRIMMER, P.R. GRIFFITHS ; Appl. Spectrosc. 41, 791, (1987).
18. A. OTTO, E. H. KORTE ; Appl. Spectrosc. 42, (1988) "in press".
19. T. HATTORI, K. SHIRAI, M. NIWA, Y. MURAKAMI ; Bull. Chem. Soc. Jpn. 54,  
1964,(1981).
20. I.M. HAMADEH, S.A. YEBOAH, K.A. TRUMBULL, P.R. GRIFFITHS ; Appl.  
Spectrosc. 38, 486, (1984).

## QUATRIEME CHAPITRE

### IV – LA REFLEXION DIFFUSE APPLIQUEE A L'ETUDE DE SYSTEMES CATALYTIQUES

1. *La réflexion diffuse IRTF : une méthode d'étude de surface*
2. *Présentation des solides catalytiques étudiés*
3. *Mise au point expérimentale*
4. *Résultats et discussions*



## Chapitre 4

# LA REFLEXION DIFFUSE APPLIQUEE A L'ÉTUDE DE SYSTEMES CATALYTIQUES

### 4.1 La réflexion diffuse IRTF : une méthode d'étude de surface

L'analyse chimique d'une surface passe par la connaissance de l'interface. En catalyse hétérogène, il est souvent de type solide/liquide, ou solide/gaz. Plus précisément l'interface peut être définie comme une discontinuité du potentiel atomique. Cette grandeur physique, difficilement reliable aux mesures expérimentales, doit être appréciée d'une autre façon. A la surface, représentation externe du volume du solide, peut être associée la notion d'épaisseur. Suivant le domaine de recherche et les méthodes d'investigation, l'appréciation de cette dernière est extrêmement variable. Pour une monocouche déposée sur un catalyseur, l'épaisseur est de l'ordre de quelques angströms. Au contraire, dans le domaine des revêtements protecteurs, des colles ou des vernis, l'épaisseur à considérer sera de l'ordre du micromètre. Enfin, les surfaces ne sont pas toujours uniformes, et peuvent être décrites par des empilements discrets de couches successives.

Du point de vue spectroscopique, la notion de surface n'est pas mieux définie, et varie suivant la méthode employée. Depuis une dizaine d'années, les progrès enregistrés en instrumentation ont permis la mise au point de nouvelles techniques d'analyse de surface. Comparativement aux méthodes classiques d'investigation, jusque là plutôt descriptives, (microscopie, réflectivité, ellipsométrie, mesures photométriques, isotherme d'adsorption), les méthodes modernes prennent en considération l'information chimique de la surface tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif [1]. Ainsi pour une surface, l'ensemble de ces méthodes permettra d'identifier les éléments qui la constitue, de déterminer leur concentration respective, et de préciser l'état chimique dans lequel ils s'y retrouvent fixés. Ce sont plus particulièrement les performances quantitatives et la richesse de l'information spectrale qui placent les méthodes spectroscopiques au premier rang de l'analyse chimique des surfaces.

De manière très schématique, elles reposent toutes sur un principe identique. Un faisceau irradie la surface de l'échantillon, et interagit avec la matière pour donner un faisceau résultant, qui sera analysé par le spectromètre. Les différentes possibilités dépendent des caractéristiques des faisceaux incident et résultant. Le tableau 1 classe les techniques actuelles suivant la nature de l'éclairement, et de l'analyse de l'information [2].

		FAISCEAU RESULTANT		
FAISCEAU INCIDENT		Photon	Electron	Ion
	Photon	<ul style="list-style-type: none"> <li>- FTIR (1 à quelques <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>- U-V-Visible</li> <li>- Raman (1 à quelques <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Fluo X</li> <li>- EXAFS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ESCA (5 à 10 Å )</li> <li>- UPS</li> <li>- Electrons Auger induit par des photons</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LAMMA</li> </ul>
	Electron	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Microsonde-électronique</li> <li>- Spectroscopie de Potentiel apparent (monocouche)</li> <li>- Cathodoluminescence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spectroscopie Auger (5 à 10 Å )</li> <li>- LEED (300 Å )</li> <li>- Microscopie électronique (SEM, STEM)</li> <li>- Spectroscopie d'impact d'électrons</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Description d'ion induit par faisceau d'électrons</li> </ul>
	Ion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Microsonde ionique</li> <li>- Ions induits par rayon X</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spectroscopie de neutralisation d'ions INS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SIMS (monocouche)</li> <li>- ISS (1 à 2 monocouches)</li> </ul>

Tableau 1

Les méthodes apparaissant dans ce tableau couvrent le domaine de l'analyse conventionnelle de surface : FTIR, ESCA, microscopie électronique, ainsi que celui des études plus particulières, qui mettent en jeu les développements plus récents de l'instrumentation scientifique : SEXAFS, EELS, SIMS ... Chaque couple faisceau incident, faisceau résultant comporte une ou plusieurs méthodes d'analyse. Cette diversité spectrale implique une vision particulière de la surface à étudier. La conception analytique de l'échantillon est extrêmement variable en fonction des caractéristiques du faisceau incident. Ainsi, pour une énergie de l'ordre du Kev, la profondeur de pénétration moyenne d'un faisceau ionique et électronique est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms, au contraire pour un faisceau photonique, elle sera 500 à 1000 fois plus importante. De ce même facteur dépend la réponse du volume concerné par le faisceau d'analyse. Il existe de ce fait une incompatibilité évidente entre la définition d'une surface et les spectroscopies photoniques.

Malgré cela, l'infrarouge tient une place importante dans l'étude de surfaces. Cette technique d'analyse a vu son domaine d'application s'étendre largement grâce aux avantages désormais incontestés de l'interférométrie et de la transformation de Fourier. De par sa diffusion comme technique analytique, et ses antécédents lointains, la spectrométrie infrarouge, aujourd'hui renforcée par la transformée de Fourier, produit une information spectrale très puissante grâce à une documentation bibliographique inégalée. De plus, la longueur d'onde

utilisée, lui confère un caractère totalement non destructif, par opposition aux spectroscopies électronique et ionique. Enfin, la spectrométrie infrarouge n'étant pas perturbée par une atmosphère inerte, l'ultra-vidé n'est pas nécessaire, et évite de placer le composé dans des conditions très éloignées de celles dans lesquelles il est utilisé. En outre, de ce dernier point résulte des facilités d'accès à l'échantillon, qui contribuent à assouplir le système d'analyse. De ce fait, la FTIR se trouve actuellement dotée d'un puissant matériel expérimental, qui devrait encore s'accroître dans les années à venir, avec entre autres l'emploi de la microscopie infrarouge. Récemment, des comparaisons entre les techniques d'études de surfaces et l'infrarouge ont été publiées. Dans un travail concernant un absorbat de concentration inférieure à la monocouche sur un cristal métallique, Bradshaw a montré que les résultats obtenus par la spectroscopie de perte d'énergie d'électron, pouvaient être comparés en sensibilité, à ceux provenant de la réflexion absorption [3]. Néanmoins, la spectroscopie de perte d'énergie d'électron est avantagée par une gamme spectrale plus importante, et des règles de sélection plus spécifiques. En revanche, la réflexion absorption possède une meilleure résolution, et laisse une plus grande liberté dans la manipulation du composé. La même année, Ishitani et ses collaborateurs ont testé la réflexion absorption et l'ESCA sur une couche d'oxyde de 100 Å déposée sur plaque de cuivre [4]. La sensibilité de ces méthodes est encore comparable, mais elles diffèrent quant à la nature de l'information spectrale. L'infrarouge décrit l'aspect moléculaire par l'intermédiaire de l'étude vibrationnelle, tandis que l'ESCA renseigne sur l'information atomique, et les énergies de liaison. Enfin, Hercules a utilisé l'infrarouge conventionnel et l'ESCA pour caractériser trois supports catalytiques : l'alumine, la silice et l'oxyde de titane [5]. Là encore, l'utilisation conjointe d'une méthode typique de l'analyse de surface et de l'infrarouge ont permis d'évaluer les propriétés intrinsèques de chaque support vis-à-vis de l'absorption de CO.

Au regard de ces observations, la spectrométrie infrarouge apparaît parmi les méthodes d'analyse de surface comme une technique "générale d'investigation". Les renseignements obtenus sur la surface, pourront être confirmés et approfondis par une spectroscopie plus spécialisée. Dans tous les cas, la nature de l'information produite, lui confère un caractère complémentaire, tout en conservant son originalité grâce à un support expérimental très développé. En effet, parallèlement aux progrès de l'I.R.T.F., un grand nombre de techniques nouvelles ou anciennes, associées à l'infrarouge, ont été appliquées à ce domaine. Il s'agit là principalement des méthodes de réflexion et de la microscopie précédemment citées dans le chapitre 2.

Parmi les techniques de réflexion, la réflexion diffuse nous est apparue contribuer de manière importante à l'étude des phénomènes de surface pour des catalyseurs solides. En effet, par comparaison aux études effectuées sur la composante transmise du faisceau, qui impliquent la formation d'une pastille transparente, l'échantillon est étudié, en réflexion diffuse,

dans des conditions plus proches de l'expérience et moins perturbatrices vis-à-vis de l'échantillon. L'avantage de l'échantillonnage en réflexion diffuse permet de s'affranchir des contraintes de pression qui risquent d'affecter la structure du solide et de modifier ses propriétés réactionnelles vis-à-vis des gaz mis en contact. Sous la forme pulvérulente, l'interaction solide/gaz est largement favorisée. Enfin, comme dans les études en transmission, pour lesquelles on dispose d'une cellule constituée d'un compartiment traitement et d'un compartiment spectroscopique séparés, à l'accessoire de réflexion diffuse vient s'adjoindre une cellule qui permettra de suivre l'évolution du solide pendant la séquence étudiée. Il sera ainsi possible de réaliser simultanément le traitement thermique et l'acquisition du spectre, ce qui accroît encore les performances de la technique par un contrôle "in situ" du composé durant les différents traitements.

## 4.2 Présentation des solides catalytiques étudiés

Nous avons appliqué la réflexion diffuse associée à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier à deux systèmes catalytiques : le cuivre déposé sur alumine, et le "chromite de cuivre". Tous deux sont obtenus à partir de la réduction d'un précurseur, et sont actifs vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective des diènes. A partir des études catalytiques (ESCA, RMN, XRD, DE, UV-VISIBLE), et différents tests catalytiques qui ont été effectués sur ces solides, nous avons voulu montrer la contribution de l'analyse vibrationnelle "in situ" à la détermination des propriétés de ces composés. Les connaissances préalablement acquises sur les différents catalyseurs ont permis de fixer les conditions opératoires, ainsi que les différentes séquences à enregistrer. Contrairement à la chronologie de l'étude catalytique, les contraintes expérimentales dans la mise au point de la chaîne de mesure, nous ont imposé un ordre dans le choix des solides. Bien que la caractérisation du cuivre sur alumine soit moins avancée, ses propriétés diffusantes étaient plus favorables à l'élaboration de la technique. De plus, l'étude de l'alumine seule a été nécessaire en vue de préciser le rôle du support vis-à-vis du cuivre.

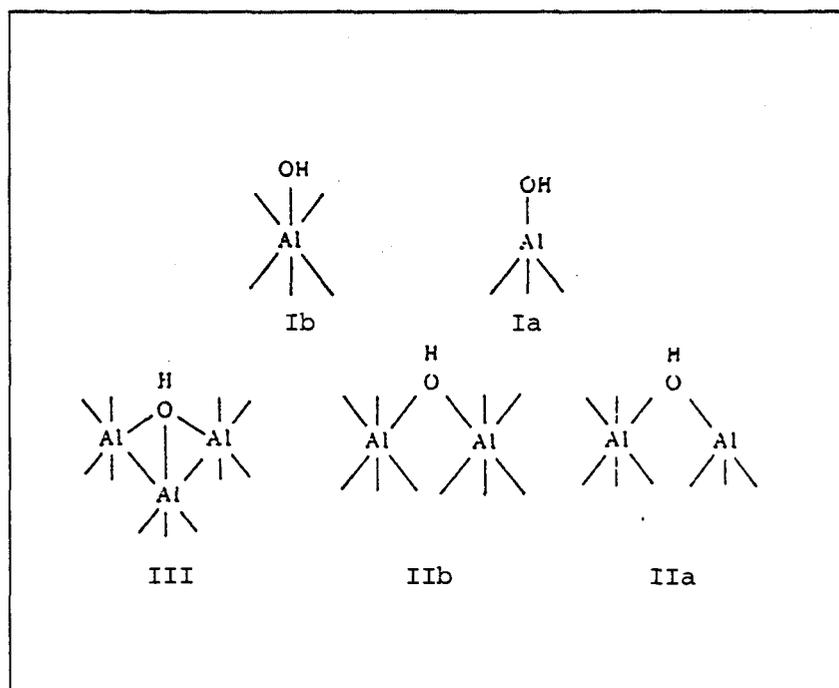
### 4.2.1 Le cuivre déposé sur alumine

Depuis la découverte des propriétés actives de l'alumine au 18<sup>ième</sup> siècle, puis plus proche de nous, son utilisation dans la catalyse de la réaction de déshydratation de l'éthanol [6], les applications de l'alumine n'ont fait qu'augmenter, et particulièrement dans l'industrie en temps que support, par exemple la conversion des paraffines en oléfines, l'hydroalkylation des aromatiques, le reforming catalytique, l'hydrodésulfuration, l'hydrocracking, la dénitrification.

Malgré le très grand intérêt suscité par la structure de la surface, aucun modèle parmi ceux proposés n'exprime la réalité. Seul le modèle idéal de Perri, supposant que la surface des microcristallites est terminée par un plan cristallographique bien défini, est disponible. Cette approximation éloigne assez le modèle de la réalité cristallographique, mais contribue néanmoins de manière très utile à l'interprétation de certains phénomènes [7]. Parmi les différentes variétés cristallines de l'alumine, l'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  sont les plus couramment employées en catalyse.

La structure cristallographique des alumines a été largement décrite par Lippens [8]. L'alumine  $\gamma$  qui a été choisie comme support, possède un réseau de type spinelle tétragonal légèrement déformé, et comportant des défauts. La maille élémentaire est construite à partir de 32 atomes d'oxygène et des  $21 + 1/3$  atomes d'aluminium, qui laissent ainsi  $2 + 2/3$  lacunes cationiques. Le réseau des oxygènes est cubique face centrée. La longueur de la liaison Al-O est comprise entre 1,818 et 1,820 Å.

Conformément au modèle de Perri, Knozinger a étendu ces résultats à la caractérisation des sites catalytiques de surface [9]. A partir des considérations de pseudomorphisme de l'alumine, il a été montré que dans le cas de l'alumine  $\gamma$ , le type de surface principalement exposée devait correspondre aux plans cristallographiques (110) [10] ou (100) [11]. En accord avec la règle de valence électrostatique de Pauling, la charge globale dans une structure cristalline stable doit être proche de zéro. Ce critère sera d'autant plus favorablement rempli que seules les couches anioniques constituent la surface externe du cristal [12]. Ceci justifie l'apparition de groupements hydroxyles terminaux. Knozinger a dénombré 5 configurations possibles pour ces groupements suivant la nature du ou des cations auxquels ils sont reliés, ainsi que leur position dans la couche terminale Fig. 59.



**Figure 59.**  
Polyèdres de coordination des groupements hydroxyles de l'alumine

en fonction de la présence des différents cations dans les sites à l'interface, ces configurations ne sont pas toutes observables pour un même plan cristallographique. Leur apparition pour chaque couche associée aux différents plans cristallographiques, et la fréquence correspondante de la vibration d'élongation O-H sont résumés dans le tableau suivant.

Plan Cristallographique	Couche	Configuration <sup>a</sup>	Coordination de l'anion Al(VI)	Coordination de l'anion Al(IV)	$\tilde{\nu}(\text{O-H})$ $\text{cm}^{-1}$
(111)	B	 III	3	-	3700-3710
	B	 IIb	2	-	3740-3745
	A	 IIa	1	1	3730-3735
	A	 Ia	-	1	3760-3780
(110)	A,B	 Ib	1	-	3785-3800
	C	 IIb	2	-	3740-3745
	C	 Ia	-	1	3760-3780
	D	 Ib	1	-	3795-3800
	(100)	 Ib	1	-	3785-3800

Tableau 2

L'activité catalytique de l'alumine provient essentiellement de l'eau mobile, et/ou des groupements hydroxyles de la surface, créant ainsi des anions oxygène possédant des sites de coordination vacants et des cations ( $\text{Al}^{3+}$  accessibles), en plus des lacunes cationiques préexistantes.

Le catalyseur au cuivre supporté a été préparé à partir d'une alumine  $\gamma$  Merk de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , par imprégnation de l'alumine avec une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Le précurseur catalytique qui a été étudié est obtenu par calcination du mélange à  $1083 \text{ K}$  sous air, et contient 3% en masse de cuivre. Pendant longtemps l'absence d'information sur la phase cuivrique pour des faibles teneurs, a empêché de caractériser les différentes géométries de coordination de chaque espèce. Grâce à de nombreuses techniques analytiques (ESCA, EXAFS, RMN, RPE, XRD, UV-VISIBLE, Thermogravimétrie) [13], il a été montré que la teneur en cuivre, l'aire spécifique de l'alumine, et la température de calcination jouaient un rôle dans les propriétés du précurseur, et donc dans l'apparition préférentielle de différentes espèces au sein de ces solides. Pour une faible quantité de cuivre (entre 3 et 4% pour une alumine de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ), les cations  $\text{Cu}^{2+}$  se situent dans un environnement proche de celui de la phase spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Environ 40% des cations sont présents dans les environnements tétraédriques. Pour des pourcentages en cuivre plus importants, les sites de l'alumine sont complètement remplis, et on assiste à l'apparition de microcristallites de  $\text{CuO}$ . Enfin l'étude RPE a permis de montrer l'accessibilité des ions cuivrriques par la phase gaz, et par conséquent leur présence dans les sites exposés à la surface [14].

#### 4.2.2 Le chromite de cuivre

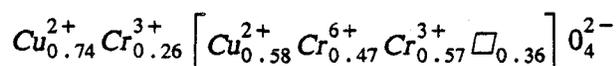
Mis au point par Adkins [15], le chromite de cuivre a été utilisé comme catalyseur d'hydrogénation, et plus principalement pour l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones en alcool, ou de dérivés nitrés en amines. A partir de l'étude des différents modes de préparations connus de ce composé, la coprécipitation des hydroxydes de chrome et de cuivre par l'ammoniaque à partir des nitrates de ces deux métaux. Des conditions opératoires dépend la structure du précurseur [15]. Après précipitation, la solution est filtrée, lavée abondamment, puis séchée à l'étuve à  $353 \text{ K}$  pendant 12 h. Enfin une décomposition thermique à  $743 \text{ K}$  sous azote pendant 4 h termine le cycle d'obtention des précurseurs oxydes. Les paramètres prépondérants sont le pH de précipitation, la température de séchage, la température de fin de calcination, le temps mis pour atteindre cette température, et aussi le rapport atomique  $\text{Cu}/\text{Cr}$ . Les composés obtenus sont homogènes, et se présentent sous la forme d'une phase spinelle lacunaire soit quadratique pour  $\text{Cu}/\text{Cr} = 0.5$ , soit cubique pour des valeurs de  $\text{Cu}/\text{Cr}$  comprises entre 0,5 et 1,7. Ces résultats proviennent d'études physiques réalisées par XRD, DE, ESCA, qui ont permis de montrer que :

- La distribution granulométrique des particules est large, elle se situe entre quelques centaines d'angströms et quelques micromètres.
- Les plus grosses paraissent être constituées de plus petites particules de même nature et dont la taille est comprise entre 70 et 200 Å.
- L'habitus est conservé lors de l'étape de décomposition à 643° KC avec apparition de petites particules qui s'orientent de manière aléatoire, et conférant une texture poreuse à la phase spinelle.

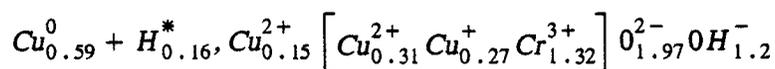
Comme pour le cuivre sur alumine, le catalyseur est obtenu par réduction du précurseur. Après réduction sous hydrogène à 423 K de celui-ci, le catalyseur biphasique est constitué de cuivre métal supporté par un oxyde de même structure (spinelle cubique) que le précurseur.

Les simulations de la réaction d'hydrogénation de diènes effectuées sur les solides obtenus montrent que l'activité catalytique maximale est obtenue pour le "chromite de cuivre" dont la valeur du rapport Cu/Cr est égale à 1. C'est sur le précurseur de ce catalyseur que l'étude infrarouge a été entreprise. Bien que les chromites du type  $X^{II} Cr_2O_4$  donnent des spinelles normaux, c'est à dire que l'ion  $X^{II}$  occupe un site tétraédrique et que l'ion  $Cr^{3+}$  se trouve dans les sites octaédriques, le solide étudié présente une distribution nettement différente. L'étude des états oxydés et réduits correspondant à ce solide a permis de mettre en évidence les réarrangements qui s'opèrent lors de la phase d'activation du catalyseur à partir de la détermination des distributions ioniques par un ensemble de techniques (RMN, Susceptibilité magnétique, et spectrométrie UV-Visible) [17].

Etat oxydé



Etat réduit



La comparaison des distributions ioniques pour l'état oxydé et de l'état réduit précise la nature des transformations mises en cause :

- Les espèces  $\text{Cu}^{2+}$  en sites tétraédriques passent à l'état de  $\text{Cu}_0$ .
- Les ions  $\text{Cr}^{3+}$  en sites tétraédriques migrent totalement dans les sites octaédriques.
- Une partie du  $\text{Cu}^{2+}$  en sites octaédriques passe à l'état de  $\text{Cu}^+$ .
- Le  $\text{Cr}^{+6}$  passe à l'état de  $\text{Cr}^{+3}$  en sites octaédriques.
- Le solide réduit contient de l'hydrogène  $\text{H}^*$ .

Vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation des diènes, il importe de noter la création de  $\text{Cu}^+$  en sites octaédriques, liée à la présence d'une espèce hydrogène réagissant de manière analogue à un hydrure [18]. Un modèle a été proposé pour le mécanisme d'hydrogénation de l'isoprène Fig. 60. Il rend compte de la possibilité d'hydrogéner le diène en l'absence d'hydrogène gazeux [19].

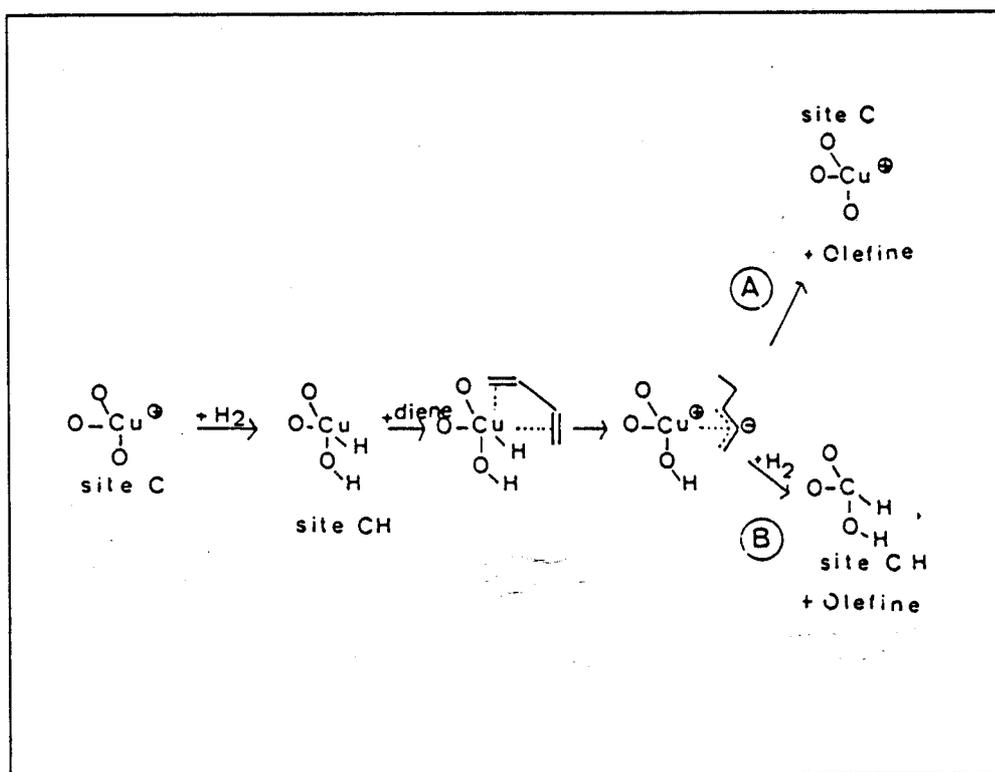


Figure 60.  
Mécanisme d'hydrogénation de l'isoprène

## 4.3 Mise au point expérimentale

### 4.3.1 La chaîne de mesure

La chaîne de mesure infrarouge permettant le contrôle "in situ" d'interaction solide/gaz, résulte de l'assemblage d'éléments commercialisés par différents constructeurs. L'étude de chaque partie permet de préciser leur contribution à l'ensemble du montage, les modifications nécessaires à leur adaptation, ainsi que celles qui permettraient d'améliorer les performances générales. Quatre parties peuvent être distinguées Fig. 61. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier I dans le compartiment duquel est placé l'accessoire de réflexion diffuse comportant la cellule II. A l'extérieur du spectromètre se trouve la régulation thermique III et le système d'introduction et de purification des gaz IV. Le spectromètre travaillant sous vide primaire, une interface d'adaptation étanche entre l'extérieur et la cellule a été construite afin de permettre le passage des gaz et de l'eau du circuit de refroidissement.

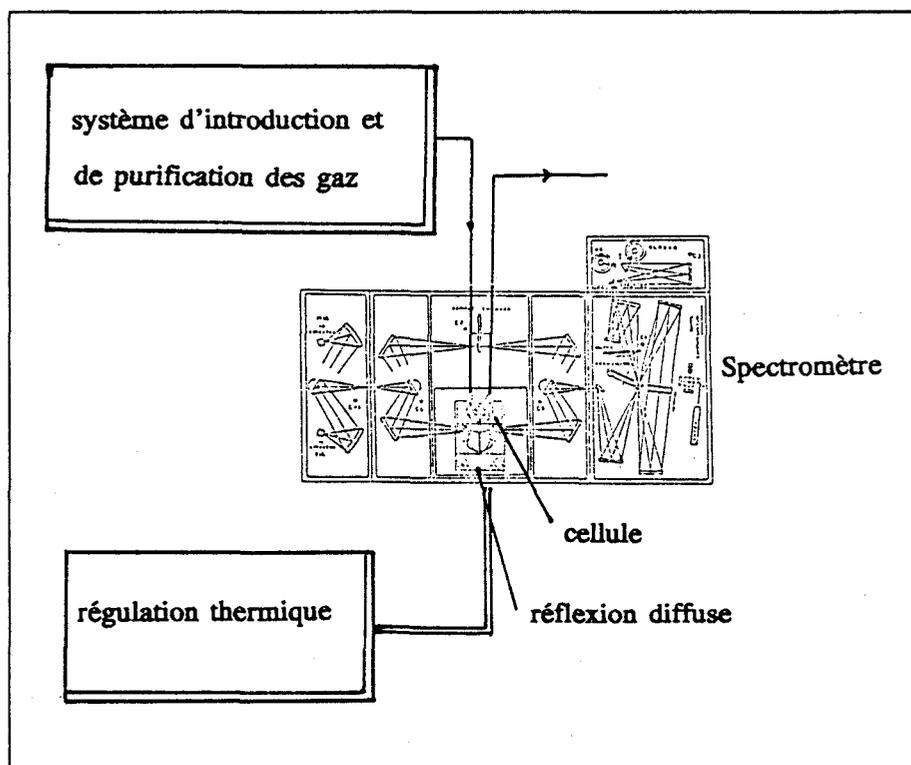


Figure 61.  
Schéma de principe

#### 4.3.1.1 Le Spectromètre

Le spectromètre Bruker IFS 113V que nous avons utilisé est un infrarouge à transformée de Fourier de haut de gamme. Son domaine spectral couvre l'infrarouge moyen  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ , et l'infrarouge lointain jusqu'à  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Sa résolution maximale est de  $3.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Deux sources sont disponibles en permanence : un global pour l'infrarouge moyen, une lampe à vapeur de mercure pour l'infrarouge lointain. Pour la détection, l'emploi d'un détecteur MCT (mercure cadmium tellure) au lieu d'un DTGS (triglycine sulfate deutéré) augmente la détectivité d'un facteur 5. De plus, il présente l'avantage dans notre cas d'être plus performant à des vitesses élevées de déplacement du miroir mobile.

Les avantages de la spectrométrie IRTF sont extrêmement bien mis en valeur dans ce couplage. En particulier, l'avantage de Jacquinot qui concerne l'étendue de faisceau plus favorable pour l'IRTF qu'avec les systèmes dispersifs utilisant des fentes. La géométrie circulaire du faisceau incident couvrant totalement l'ellipsoïde de focalisation s'accorde parfaitement avec le type d'éclairement nécessaire en réflexion diffuse. D'autre part, l'avantage multiplex, c'est-à-dire la réception simultanée de  $M$  éléments spectraux émis par l'échantillon, procure un gain égal à  $\sqrt{M}$ , particulièrement appréciable en réflexion diffuse dans la mesure où les signaux enregistrés sont souvent très faibles, et que l'aspect réactionnel requiert une acquisition rapide du spectre. Enfin, l'avantage de Connes confère une calibration parfaite et fiable de la longueur d'onde sur toute la gamme spectrale.

#### 4.3.1.2 L'accessoire de réflexion diffuse et la cellule

Les modifications effectuées sur l'accessoire de réflexion diffuse ont été en partie décrites dans le second chapitre. Seule l'adaptation du support de la cellule a dû être effectuée pour bénéficier du réglage en hauteur particulièrement important lorsque le signal est faible.

La cellule commercialisée par Harrick (Harrick Scientific Coporation) que nous avons utilisée, est la deuxième version proposée par le constructeur. Elle comporte deux parties distinctes en acier inoxydable : une base qui supporte la coupelle échantillon en dessous de laquelle se trouve la cartouche de chauffage et le thermo-couple (fer/constantan). L'élément chauffant est une thermo-résistance noyée dans une poudre de magnésie entourée d'un cylindre métallique de diamètre 6,35 mm. Ce cylindre est fermé à l'une de ses extrémités par une céramique, et à l'autre par sertissage Fig. 62.

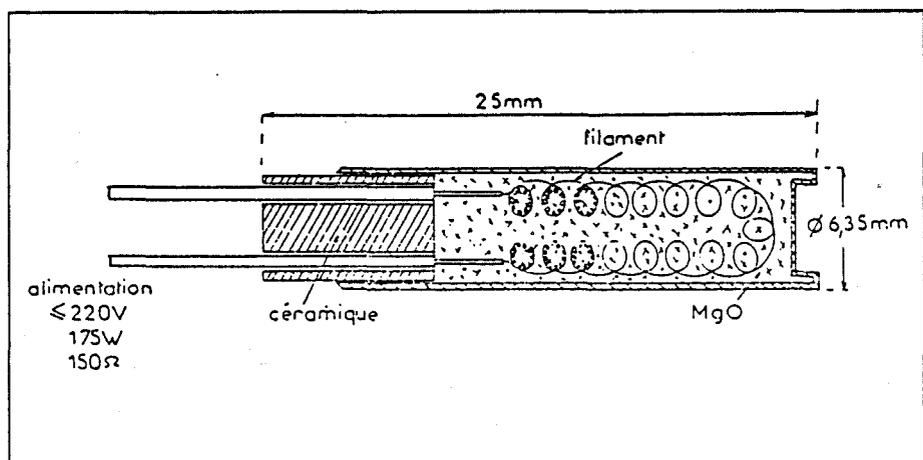
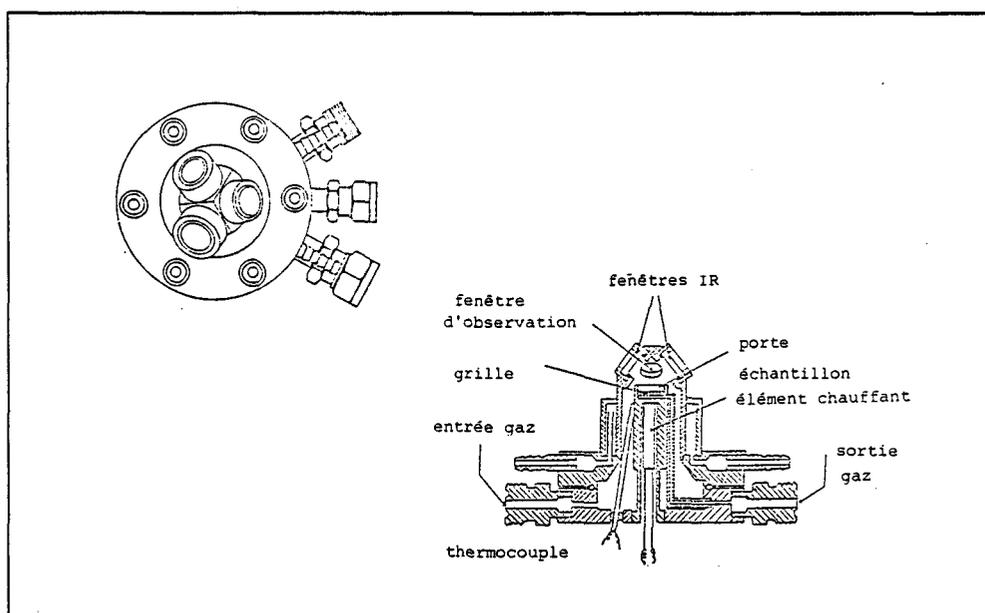


Figure 62.  
Coupe de l'élément chauffant

Il délivre une puissance de 175 W avec une charge importante de  $10 \text{ W/cm}^2$  proportionnellement aux dimensions. Le thermocouple en fer constantan donne une mesure de la température de l'échantillon avec une précision de 5 degrés à 537 K. Cette mesure a été vérifiée en mesurant la température de décomposition du nitrate de cuivre dans la cellule.

Dans une première version, l'introduction et l'évacuation des gaz étaient prévues dans le bas de la cellule par deux arrivées connectables à l'interface du spectromètre à l'aide d'un système de raccords souples. Afin d'améliorer la nature du contact solide gaz, l'échantillon Fig. 63 est déposé sur une grille en acier inoxydable légèrement surélevée pour permettre au gaz d'être évacué sous l'échantillon par une troisième canalisation partant du socle de la cellule.

Ce système permet de placer sous vide la cellule à condition d'extraire le gaz sous l'échantillon et de l'injecter par la base pour éviter le déplacement du produit.



**Figure 63.**  
Modèle Harrick HVC DRP 2

La partie supérieure de la cellule comporte trois ouvertures cylindriques. Deux ouvertures de 15 mm sont dirigées vers l'avant et accueillent les fenêtres infrarouges. Dans le cadre de nos études, les contraintes thermiques et chimiques, nous ont fait opter pour des fenêtres en ZnSe de 1 ou 2 mm d'épaisseur. Ces fenêtres sont fixées sur la cellule par un système de joints et d'une bague de serrage qui évite de les coller. Les épaisseurs de 2 mm sont prévues pour travailler sous une pression pouvant atteindre 12 atmosphères. La normale à ces faces fait un angle précis correspondant à la géométrie optique de la cavité ellipsoïdale pour une hauteur imposée par construction. C'est pour cette raison que cette dernière doit être ajustée par un déplacement microcontrôle. La troisième ouverture, de plus petite dimension (13 mm), est équipée d'une fenêtre en quartz. Son orientation vers l'arrière du montage permet d'observer l'échantillon lorsque la cellule est fermée. Il est également possible d'envoyer un faisceau laser sur la surface du composé et d'étudier la réaction de photolyse. Entourant cette pièce, une jaquette réfrigérante évite la surchauffe au niveau des ellipsoïdes qui sont très proches de la partie supérieure de la cellule, et élimine les problèmes dus à l'émission thermique.

La troisième version qui vient d'être mise au point révèle encore des modifications particulièrement importantes dans les conditions où nous utilisons l'accessoire Fig. 64. La partie haute de la cellule est scindée en deux, ce qui permet d'atteindre l'échantillon sans modifier le réglage. De plus, différentes têtes de cellules sont disponibles, équipées de fenêtres de tailles variables en fonction des impératifs de l'expérience.

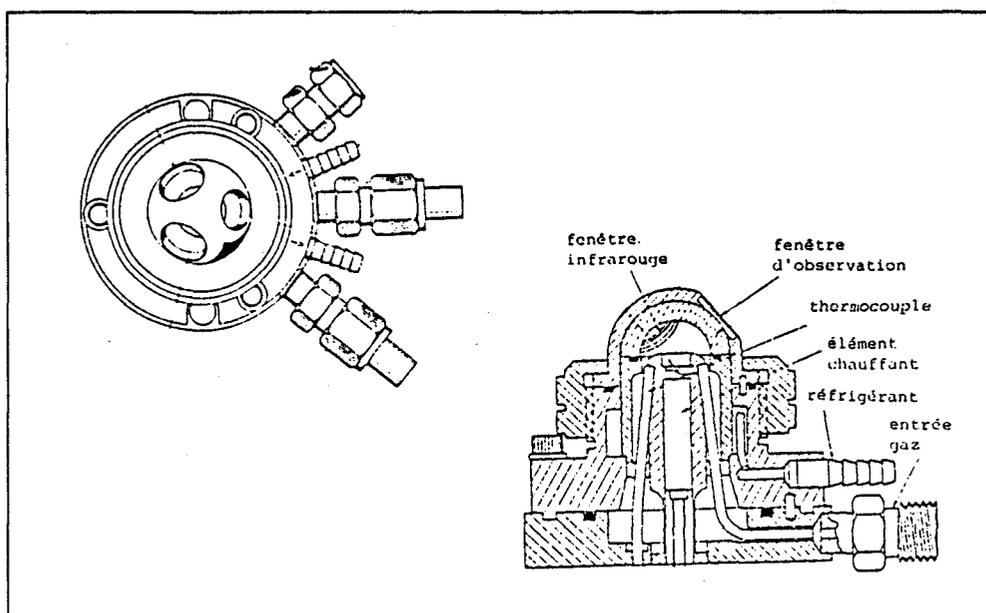


Figure 64.  
Modèle Harrick HVC DRP 3

En effet, les premiers tests que nous avons effectués sur cet appareil, nous ont appris que les bagues de serrage constituaient un diaphragme important au niveau des faisceaux incident et réfléchi. Avec du KBr sec et finement broyé, placé dans la coupelle échantillon de la cellule sans fenêtre, le niveau d'énergie du signal reçu par le détecteur est de l'ordre de 6 à 9%, ce qui est comparable à celui obtenu sans la cellule. Lorsque cette dernière est à l'optimum du réglage chaque face entraîne une diminution de 10% du signal précédent, ce qui correspond à l'atténuation optique associée à l'épaisseur de ZnSe traversée. Des traitements multicouches diminuent les pertes par réflexion en amenant progressivement l'indice de la surface à une valeur plus faible. Cependant, de tels traitements restreignent en même temps le domaine spectral. Un compromis entre ces deux aspects favorise, dans notre cas, l'étendue spectrale au détriment du signal. D'autant plus que la perte majeure d'énergie (40% du signal de départ) se situe principalement au niveau de la bague de serrage de la face d'entrée, et correspond à 3,5% d'énergie sur le détecteur. Ceci se produit uniquement sur la face d'entrée car la perte d'énergie se reporte sur l'énergie totale incidente, alors que sur la fenêtre de sortie, elle affecte uniquement les 20% de la lumière diffusée collectée par l'ellipsoïde, soit globalement une diminution d'énergie moindre. Deux remarques s'imposent :

- La perte d'énergie est globalement 5 fois plus importante sur le faisceau incident que sur le faisceau réfléchi. Une augmentation de l'énergie incidente focalisée en un point du composé se traduit par un accroissement de 20% de l'énergie reçue par le détecteur.

- L'élimination des bagues de serrage et l'utilisation d'ouverture de plus grande taille, collées à la cellule produisent un gain appréciable d'énergie.

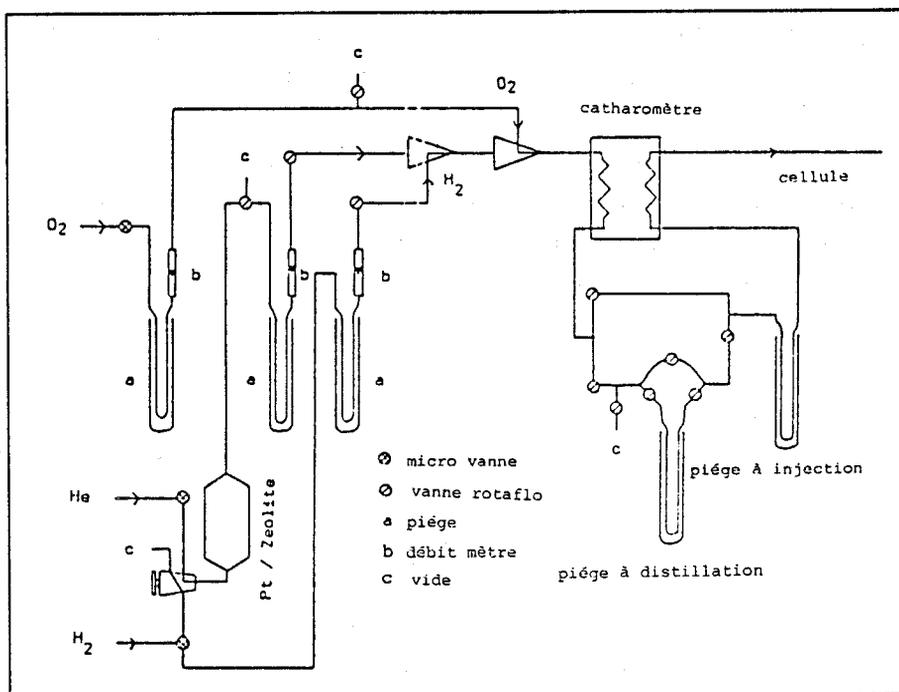
Cet ensemble représente une chaîne de mesure capable d'acquérir sous atmosphère contrôlée ou sous vide des informations vibrationnelles en dynamique. Le spectre résultant d'une moyenne, est représentatif de l'évolution du composé sur une période relativement courte suivant le rapport signal/bruit désiré.

Les performances de la cellule couvrent la gamme de pression de  $10^{-3}$  à 12 bars avec une température allant de l'ambiante à 823 K, en outre elle peut être parcourue par un flux de gaz. Cette configuration a été plus particulièrement utilisée en vue d'étudier des systèmes catalytiques.

#### 4.3.1.3 La régulation thermique et le système d'introduction et de purification des gaz

La régulation de température est assurée par un boîtier électronique relié à l'élément chauffant et au thermocouple. Ce boîtier délivre une tension comprise entre 0 et 220 V suivant la consigne programmée, et un seuil fixé sur la mesure de la ddp du thermocouple ouvre et ferme l'alimentation de la cartouche chauffante.

Le système d'introduction et de purification des gaz Fig. 65, est relié à la cellule par l'interface de connection du spectromètre. Ce système est conçu pour envoyer, à l'aide de l'hélium utilisé comme gaz vecteur, une pression partielle d'hydrogène ou d'oxygène vers la cellule. Les gaz se mélangent au niveau d'injecteurs placés sur la ligne principale. Chaque flux est fixé par une vanne micrométrique, et contrôlé par un débitmètre. La purification des gaz s'effectue par une série de pièges refroidis destinés à retenir l'eau et le  $CO_2$ . Les traces d'oxygène contenues dans l'hélium sont éliminées par passage sur une colonne contenant du platine sur zéolithe. La seconde partie du montage permet de distiller l'isoprène et de fixer par le contrôle de la température du piège la pression partielle dans le mélange avant de l'entraîner vers la cellule. Un catharomètre à la sortie du montage détecte, en fonction du temps, les variations intervenant dans la composition du mélange.



**Figure 65.**  
Système d'introduction et de purification des gaz

### 4.3.2 Protocole d'étude des solides

Le caractère particulier de ces études, et l'absence de référence bibliographique, nous a conduit dans la phase de mise au point à reproduire plusieurs fois le même séquence de traitement sur différentes prises d'essais des solides. A partir des conditions expérimentales définies lors des études précédentes sur ces solides, des multiples enregistrements ont permis de montrer la fiabilité de la mesure spectrale, ainsi que d'optimiser l'ensemble des éléments de la chaîne de mesure pour ce type d'analyse. Chaque série se décompose en deux phases, qui comportent elles-mêmes plusieurs séquences de traitements dont le protocole varie d'une série à l'autre. L'acquisition des spectres infrarouges a elle aussi fait l'objet d'une mise au point en cours d'expérience en fonction des énergies réémises et de différents paramètres d'enregistrements.

#### 4.3.2.1 Conditions expérimentales

La pureté des gaz utilisés a varié au cours des différentes expériences effectuées en fonction des résultats obtenus. Initialement avec des gaz de qualité U, les premiers spectres ont mis en évidence la nécessité d'utiliser de l'hélium N55 ultra pur : 99,9995% de pureté ; N<sub>2</sub> < 1 ppm ; O<sub>2</sub> < 0,5 ppm ; H<sub>2</sub>O < ainsi que de l'hydrogène ultra pur N55 : 99,9995% de

pureté ;  $N_2 < 3$  ppm ;  $O_2 < 2$  ppm ;  $H_2O < 1$  ppm ;  $C_nH_m$  et  $CO/CO_2 < 0,5$  ppm. L'oxygène est de qualité U. Le diène utilisé dans la phase catalytique est de l'isoprène Fluka supergrade. Au cours des premiers essais, l'hélium U traversait un piège maintenu à 193 K à l'aide d'un mélange acétone-carboglace destiné à l'élimination de l'eau. L'analyse spectrale a montré la nécessité de remplacer ce mélange par de l'azote liquide en vue d'accroître la rétention d'eau et d'éliminer le plus possible les traces de  $CO/CO_2$ . La présence de ces composés est d'autant plus critique que leur section de capture en spectrométrie infrarouge est très élevée. En ce sens, cette méthode s'avère extrêmement sensible à ces espèces même à l'état de traces, et constitue une technique très précise dans la détection d'agents de contamination de ce type.

Il faut enfin signaler qu'étant donnée la nature des gaz utilisés dans ces expériences, la température maximale prévue par le constructeur n'a pas pu être atteinte. Dans le cas le plus favorable nous n'avons pas dépassé 623 K.

De manière générale, le débit total des gaz (D) est de l'ordre de 2 l/h. Les réductions sont effectuées avec un mélange à 50% d'hydrogène dans l'hélium et l'oxydation avec 10% d'oxygène dilué dans l'hélium. La pression partielle d'isoprène (PHC) fonction de la température du piège de distillation varie autour de 10 torrs. Les quantités d'isoprène injectées dans le circuit varient entre 10 et 60  $\mu$ l. Dans ces conditions de débit, de pression partielle, et de volume introduit, le temps de passage du diène depuis le début de sa mise en circulation et sa visualisation spectrale est de l'ordre de 6 minutes dans tous les cas.

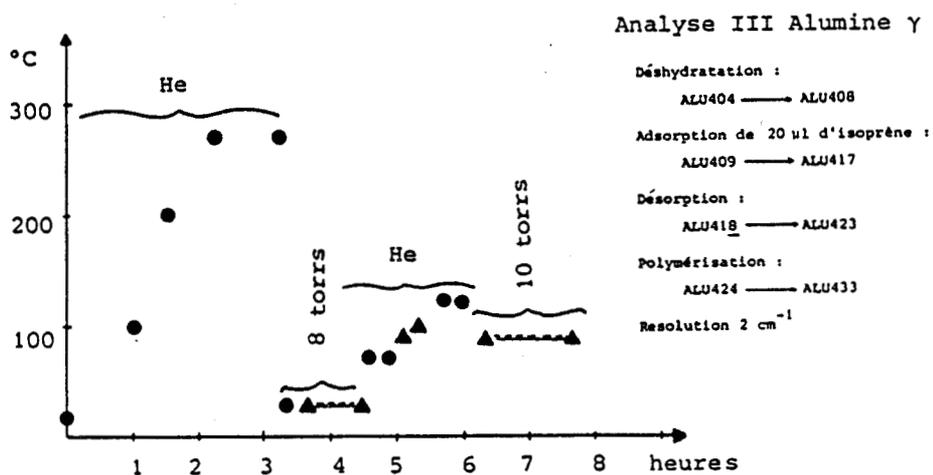
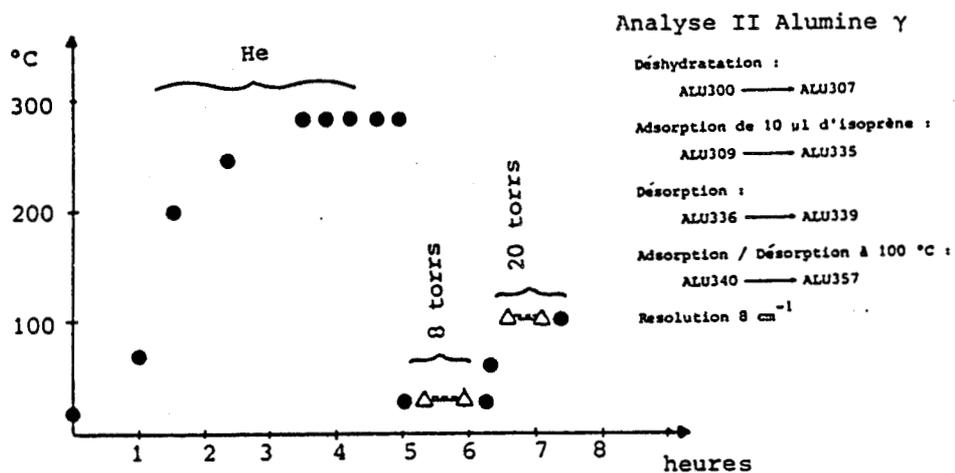
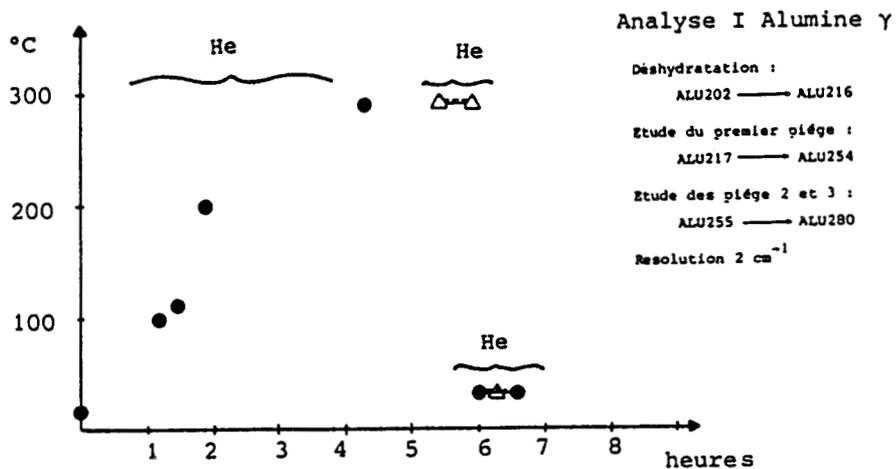
Pour chaque expérience, environ 300 mg de produit sont déposés dans la coupelle échantillon de la cellule sur une grille d'innox. Dès que le réglage optique est terminé, la cellule est parcourue par un courant d'hélium. L'étanchéité de celle-ci est contrôlée préalablement sous courant d'hydrogène.

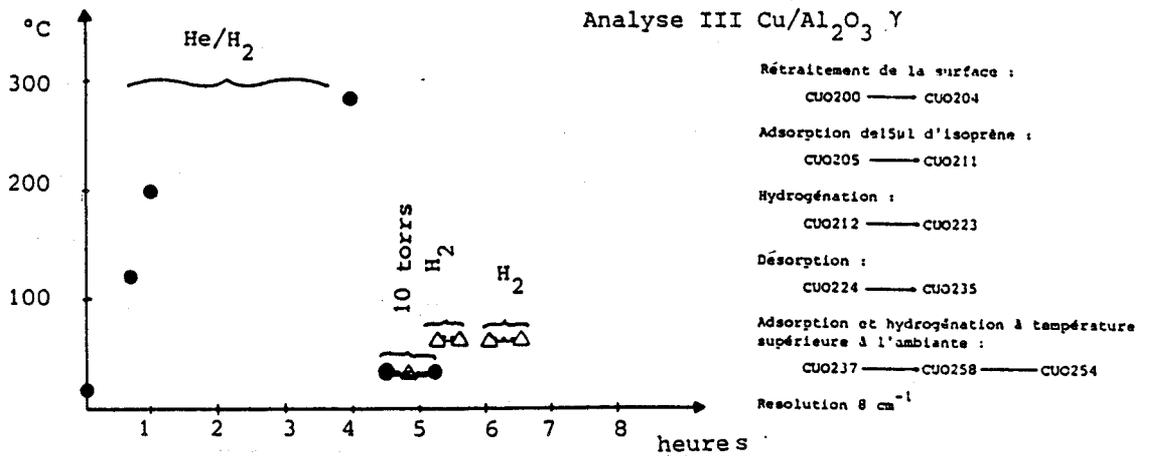
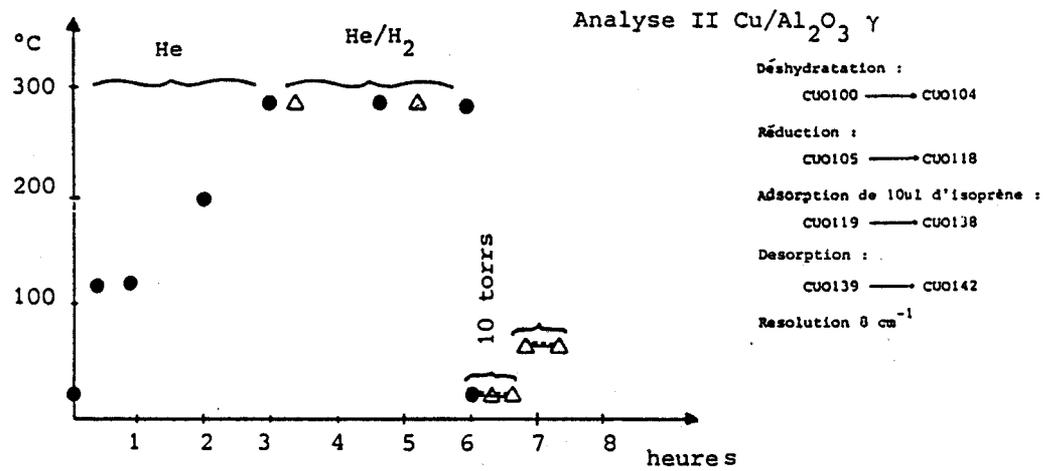
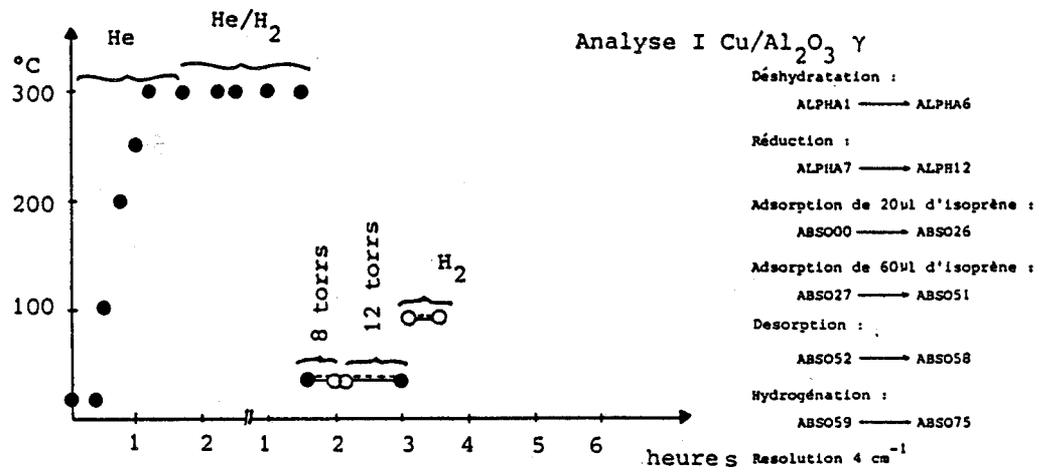
#### 4.3.2.2 Description des séquences de traitements

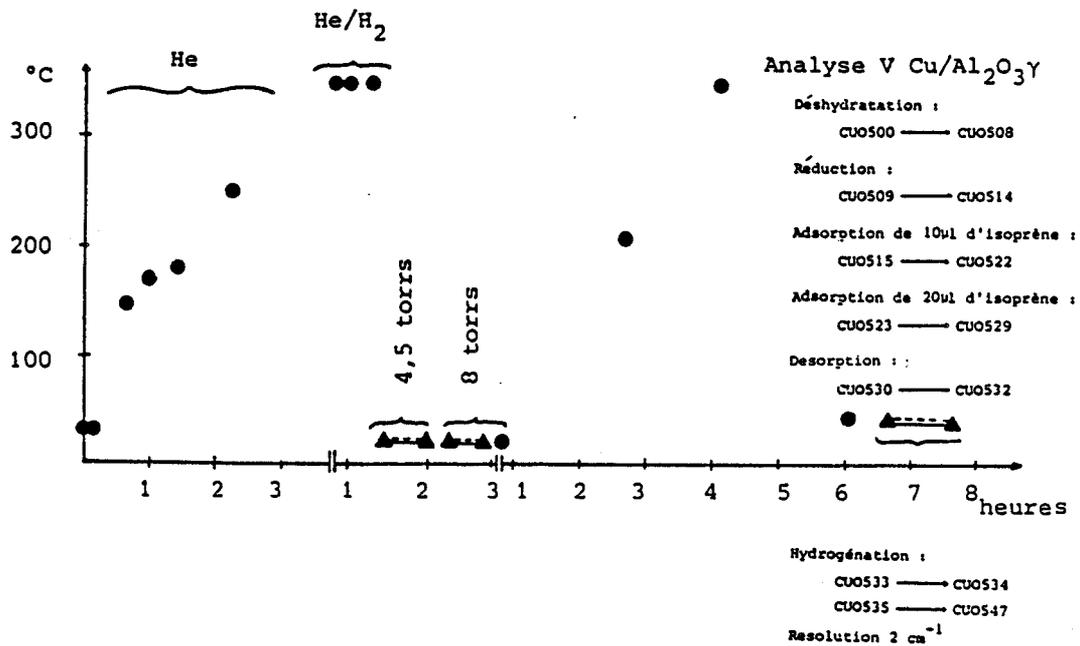
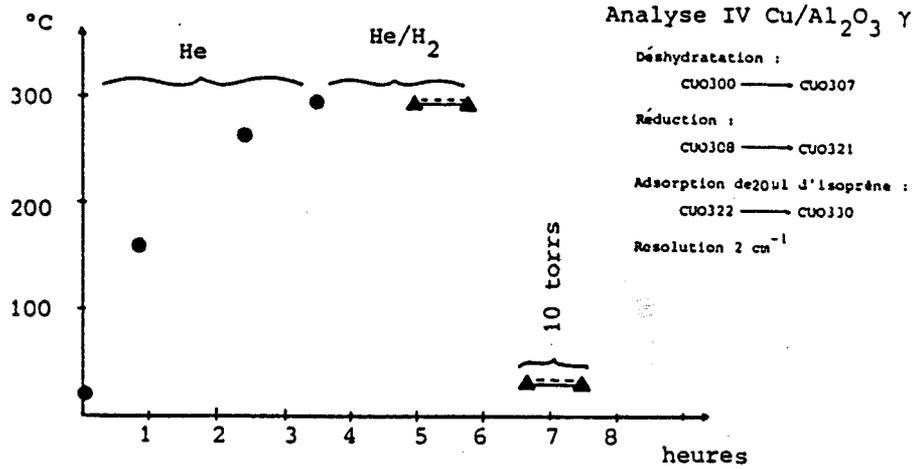
Dans l'ensemble, les séries d'études effectuées sur les différents solides sont relativement identiques. Chaque série se compose d'une phase d'activation du précurseur oxyde, suivie d'une phase d'étude catalytique. Pour l'alumine et le cuivre déposé sur alumine, ce sont les conditions expérimentales de l'étude RMN, menée en parallèle, qui nous ont imposé les conditions d'activation. Le détail des séquences de traitement est rassemblé dans les schémas 1 pour l'alumine, 2 et 3 pour le cuivre sur alumine, 4 pour "le chromite de cuivre". Ils peuvent être résumés de la façon suivante :

- Déshydratation sous hélium à 673 K pendant 3 h pour les solides à base d'alumine, et à 423 K pour le solide Cu-Cr-O.

- Réduction à la température de déshydratation pour les solides  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu-Cr-O}$  respectivement pendant 2 et 11 heures. Cette séquence n'a pas été systématique pour l'alumine.
- Adsorption et désorption d'isoprène à température ambiante (305 K), et supérieure à l'ambiante (de 323 K à 373 K) pour les composés à base d'alumine.
- Hydrogénation de l'isoprène à température ambiante ou à 323 K pour les solides au cuivre.
- Enfin l'extrême sensibilité du chromite de cuivre réduit, vis-à-vis de l'oxygène a été étudiée par spectrométrie infrarouge dans la séquence de réoxydation de l'échantillon à température ambiante.



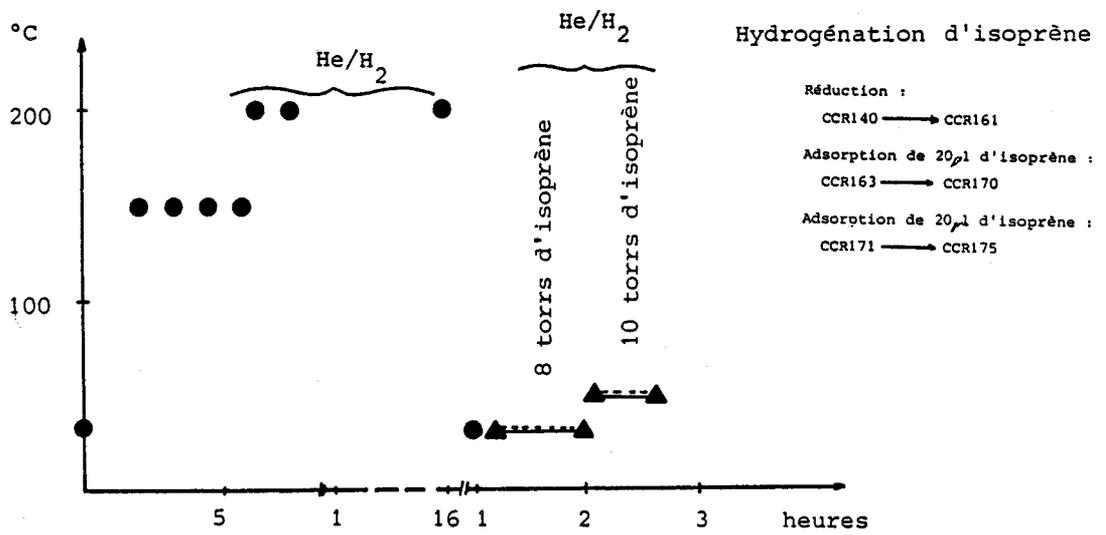
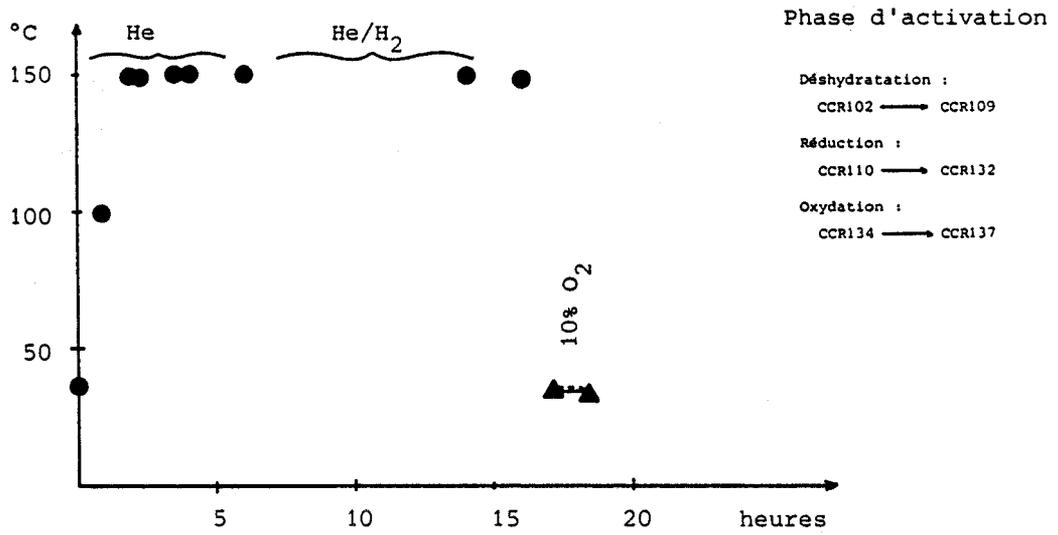




- I Déshydratation.
- II Réduction sous hydrogène
- III Adsorption d'isoprène à température ambiante
- IV Adsorption d'isoprène à température supérieure à l'ambiante

- Spectre avec 512 accumulations
- ▲ Spectre avec 128 accumulations
- △ Spectre avec 96 accumulations
- Spectre avec 48 accumulations

--- acquisition automatique des spectres



● Spectre avec 512 accumulations

▲ Spectre avec 200 accumulations

-----acquisition automatique des spectres

#### 4.3.2.3 Conditions d'enregistrement des spectres

L'enregistrement des spectres infrarouges par réflexion diffuse dépend du signal réémis par la surface du solide, donc de sa nature, et aussi du type de traitement effectué durant la séquence d'acquisition. Pendant la phase de mise au point, concernant l'alumine et le cuivre sur alumine, ces conditions d'enregistrement ont été étudiées puis optimisées.

La nature des solides conditionne l'énergie réfléchie vers le détecteur. Au contraire de l'analyse par transmission pour laquelle il est possible de prédire la réponse à l'excitation infrarouge du composé à partir de son aspect, la capacité de réflexion des solides en fonction des mêmes critères ne correspond pas souvent. Ceci s'explique en partie à cause de l'influence non quantifiable du phénomène complexe de diffusion. Ainsi, bien que l'alumine soit un solide blanc et que ses propriétés diffusantes dans le domaine du visible soient utilisées dans la construction de certains réflecteurs, le signal initial est faible. La taille moyenne des particules inférieures à la longueur d'onde, dans cette expérience, privilégie la réflexion diffuse au détriment de la réflexion spéculaire. Il en résulte la réémission d'une faible partie de l'énergie incidente vers le détecteur (0,5% du signal de la source). En dehors du critère catalytique, le choix de la taille des particules constitue un compromis entre l'intensité du signal et l'élimination de la réflexion spéculaire. L'enregistrement simultané des spectres infrarouges permet de suivre l'évolution en continu de la déshydratation. On observe tout d'abord un accroissement du signal dès que la température atteint 100 K (environ 15%). A mesure que la déshydratation avance, l'absorption inhérente à l'eau physisorbée sur le solide diminue, et explique ainsi l'augmentation du signal reçu par le détecteur. Cette observation avait déjà pu être mise en évidence lors de l'utilisation en routine de la réflexion diffuse avec le spectromètre lorsque la mise sous vide primaire du composé suffisait à extraire une partie de l'eau contenue par le solide. L'émission thermique du solide peut être écartée car n'étant pas modulée par l'interféromètre, elle reste invisible pour le détecteur qui travaille à des fréquences élevées contrairement aux travaux de Murakami [20] en spectrométrie conventionnelle.

Pour le cuivre déposé sur alumine, malgré sa couleur verte initiale, le signal est plus élevé que dans le cas de l'alumine seul. Comme pour l'alumine, l'énergie sur le détecteur augmente au fur et à mesure que la déshydratation se poursuit. Contrairement à la transmission, les produits colorés ne sont pas nécessairement défavorisés du point de vue énergie réémise. Il y a compétition entre le phénomène d'absorption locale en réflexion diffuse et le processus de diffusion des particules. Dans notre cas, le composé coloré renvoie plus de lumière que n'en réémet le composé blanc. En transmission, cette compétition n'est pas visible parce que la transmission diffuse est faible de par la dispersion dans une matière vitrifiée, et surtout parce que l'observation s'effectuera principalement dans la direction "spéculaire" du faisceau où la

prépondérance de la partie spéculaire domine la partie diffuse. On peut sans aucun doute attribuer cette modification du niveau de signal à la présence de cuivre à la surface de l'alumine.

Dans la séquence de réduction du cuivre sur alumine, le passage de la couleur du solide du vert au noir entraîne une diminution de 10% du signal. Ces variations peuvent être attribuées à des origines diverses. Elles proviennent soit de la modification des propriétés réfléchissantes du solide, soit d'un changement de l'état de surface dû à la réaction, qui perturbe la focalisation du faisceau incident. De par le caractère non reproductible du phénomène, la seconde interprétation semble plus probable.

Lors de la phase d'étude catalytique, aucune modification du signal n'a été observée. Les quantités d'isoprène physisorbées ne sont pas suffisantes pour modifier notablement l'état de surface, et donc les propriétés réfléchissantes du solide.

Le cas du "chromite de cuivre" diffère des autres solides en ce sens qu'il est mauvais diffuseur à cause de la taille des particules ( $< 2\mu\text{m}$ ), et qu'il est très absorbant vis-à-vis du rayonnement infrarouge. Ces propriétés rendent son étude particulièrement délicate dans la mesure où le signal réémis vers le détecteur est extrêmement faible. Les réglages optiques sont longs et l'enregistrement des spectres se fait à la limite de détectivité de la chaîne de mesure ( $< 2\%$  du signal produit par la source). Contrairement aux composés à base d'alumine, le signal ne s'améliore pas en cours de traitement, du fait de la plus faible quantité d'eau visible spectralement. De ces mauvaises conditions résultent des spectres plus difficiles à interpréter, et surtout un volume de matière concerné, plus faible que pour les solides précédents. En accord avec les résultats dans la détermination du volume de matière qui répond à l'excitation infrarouge, on peut estimer la profondeur de pénétration de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Cette étude sur "le chromite de cuivre" effectuée dans des conditions limites se justifie principalement par l'impossibilité d'obtenir les mêmes informations infrarouges par la spectrométrie conventionnelle.

De plus, contrairement à ce que la faiblesse du signal pouvait laisser prévoir, la qualité des spectres obtenus ont été de bonne qualité. Ce qui à l'origine paraissait un inconvénient, est devenu un avantage. La très forte absorption du solide produit un spectre infrarouge présentant un système de bandes très intense. De plus, du point de vue de l'acquisition du signal, la faiblesse de l'interférogramme à la différence de marche zéro, favorise son échantillonnage complet. En effet, la différence plus faible entre les points les plus extrêmes en ordonnée améliore la conversion du signal contenu dans les bras de l'interférogramme au-delà de la différence de marche zéro au niveau du convertisseur digital/analogique. Cet accroissement de la gamme de conversion sur la partie de l'interférogramme qui contient les informations spectrales contribue à l'amélioration de la qualité du spectre obtenu après

transformée de Fourier. La faiblesse des signaux en réflexion diffuse représente un avantage dans ce cas vis-à-vis du traitement du signal en spectrométrie IRTF.

Les paramètres d'enregistrements des spectres dont la mise au point a évolué au cours des expériences sont la résolution, le nombre d'accumulations et le temps d'acquisition des spectres. Ces paramètres sont liés, et dépendent de la nature des solides, ainsi que de la durée de la séquence de traitement. La réflexion diffuse étant plus particulièrement employée pour l'étude de solide, les résolutions spectrales trouvées dans la littérature sont souvent de l'ordre 8 à 16  $\text{cm}^{-1}$ . Les différences entre des spectres enregistrés avec des résolutions élevées présentent des artéfacts au niveau du profil obtenu. Aussi pour éviter ce problème, nous avons fixé la résolution à 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Comme cela a déjà été mentionné, parmi les avantages de la spectrométrie à transformée de Fourier, l'acquisition rapide des interférogrammes autorise un nombre d'accumulations élevé qui accroît le rapport signal sur bruit des spectres. Néanmoins, un nombre limite est fixé par le temps d'acquisition des spectres. Deux types de séquences peuvent être distinguées :

- Les séquences longues pour lesquelles l'évolution du solide pendant le traitement est suffisamment lente pour permettre un grand nombre d'accumulations.
- Les séquences courtes pour lesquelles la cinétique impose une limite à la durée d'enregistrement pour conserver une signification temporelle et chronologique aux spectres obtenus.

Dans le premier cas, un compromis entre le temps d'acquisition d'un spectre et le rapport signal bruit se situe autour de 512 accumulations. Il faut noter qu'une amélioration d'un facteur 2 au niveau du rapport signal bruit serait lié à un nombre d'accumulations de l'ordre de 2000. Ce qui multiplierait par 4 le temps d'acquisition. La collection de 512 interférogrammes avec 2  $\text{cm}^{-1}$  de résolution correspondant à un temps de l'ordre de 5 minutes, auquel il faut ajouter le temps nécessaire à la transformée de Fourier. Les spectres sont donc représentatifs d'une moyenne effectuée sur l'évolution du solide pendant cette période. Étant donné la durée de la phase d'activation du précurseur oxyde, ce temps est acceptable. L'acquisition d'un spectre est effectué tous les 30 minutes. Ceci ne convient pas pour la phase d'étude catalytique.

Pour cette dernière, le temps moyen de la durée des séquences se situe autour d'une heure. Les spectres doivent donc être pris les uns à la suite des autres avec une durée maximale d'acquisition d'environ 2 minutes. Pour satisfaire ce critère, nous avons réalisé grâce à un programme informatique dont l'organigramme est présenté Fig. 66, un automate d'acquisition des spectres infrarouges. Cet automate gère les différentes phases d'enregistrement avec leurs paramètres, et les réitère autant de fois que dure la séquence. Il est possible de lui faire indiquer

"chromite de cuivre", effectuée en différé par rapport à l'acquisition. En effet pour ce composé, la faiblesse du signal nous a contraint de porter à 200 le nombre d'acumulations, ce qui ne permettait plus de calculer le spectre pour conserver la représentativité cinétique de la séquence.

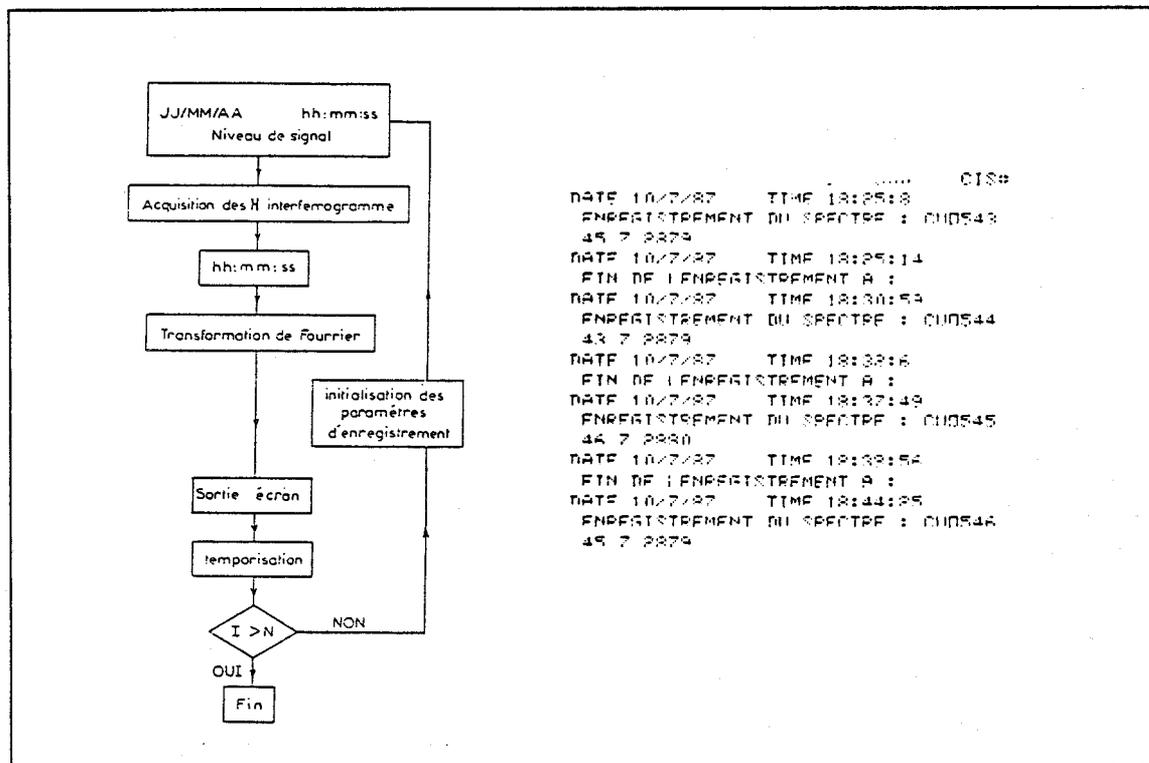


Figure 66.  
Organigramme d'acquisition automatique des spectres

Au cours des différentes séries de l'étude qui vient d'être présentée, le protocole d'analyse a évolué en fonction des améliorations apportées à chaque séquence. Néanmoins, malgré ces variations intervenant pour les paramètres d'enregistrement, ou dans l'enchaînement des séquences, une homogénéité des résultats apparaît dans l'ensemble, aussi bien à l'intérieur des phases d'études d'un même composé, que celle par exemple de l'alumine et du cuivre déposé sur alumine. Ceci a permis d'utiliser lors de l'étude spectroscopique proprement dite la totalité des résultats. Dans la discussion qui suit ce paragraphe de présentation de la mise en place de l'analyse, les références aux diverses séries et séquences se rapporteront aux figures et aux protocoles décrits précédemment. A partir de la description de l'appareillage et des protocoles expérimentaux des différentes phases de traitement des solides, se dégage l'ensemble des propriétés et des performances caractéristiques de ce type d'analyse. D'une part, dans le cadre d'études temporelles, la résolution reste au regard du signal encore très élevée (de l'ordre de 30 secondes dans le meilleur des cas). Avec la génération actuelle de spectromètres adaptés au couplage chromatographique, elle devrait atteindre quelques secondes dans les mêmes

des propriétés et des performances caractéristiques de ce type d'analyse. D'une part, dans le cadre d'études temporelles, la résolution reste au regard du signal encore très élevée (de l'ordre de 30 secondes dans le meilleur des cas). Avec la génération actuelle de spectromètres adaptés au couplage chromatographique, elle devrait atteindre quelques secondes dans les mêmes conditions d'acquisition. En ce qui concerne la modularité, d'autres montages peuvent être positionnés en aval de la cellule, comme par exemple celui qui a été développé dans le cadre de l'étude des métaux carbonyles dans les cages d'une zéolithe HY. Enfin, plus particulièrement l'étude sur le chromite de cuivre précise les limites atteintes par le couplage Infrarouge à transformée de Fourier/réflexion diffuse, et qui représente la principale limitation. En effet, comme dans le cadre des analyses sur la composante transmise du faisceau, l'énergie réémise par le composé fixe la qualité des spectres. De ce point de vue, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, bien que meilleur par rapport à la spectrométrie classique, est défavorisée vis-à-vis de la spectrométrie Raman : tant d'un point de vue énergétique, que du point de vue résolution temporelle. Une étude en spectrométrie Raman pourrait être envisagée dans ce cas pour compléter ce résultat.

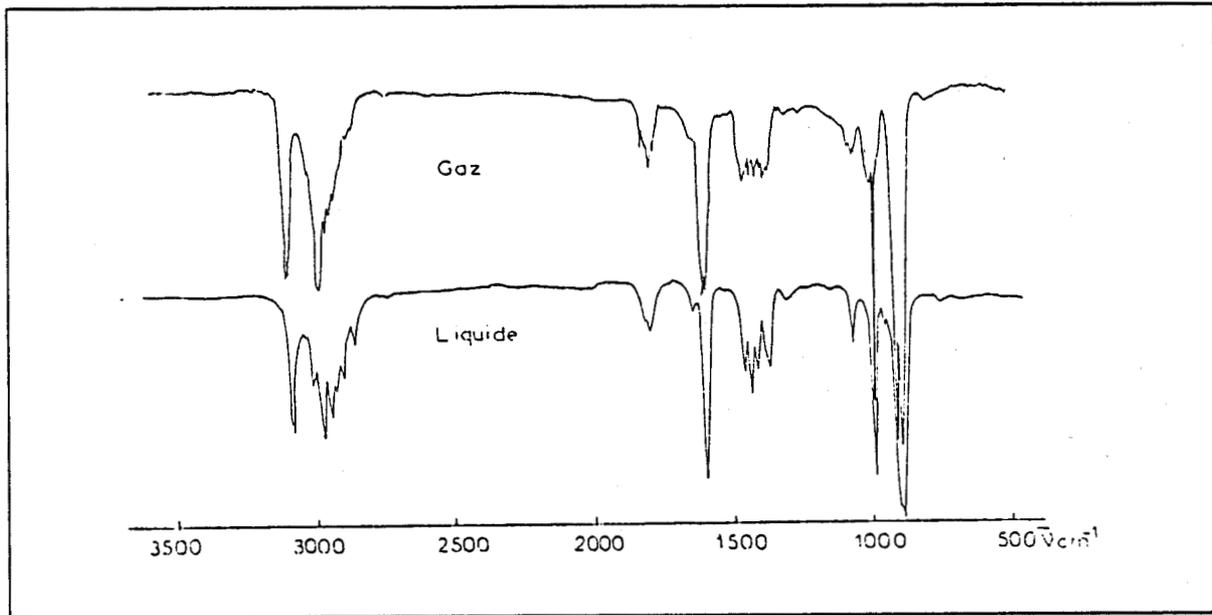
## 4.4 Résultats et discussion

### 4.4.1 Etude infrarouge de l'isoprène

Afin de déterminer le type de réactions sur ces catalyseurs lors de la réaction d'hydrogénation, l'isoprène a été choisi comme modèle. A la température de 298 K, l'isoprène est liquide, mais sa température d'ébullition de 304,5 K lui permet d'être distillé facilement. La chaîne carbonée se trouve dans un plan et appartient donc au groupe  $C_s$ , à cause de la présence du groupement méthyl, la molécule isolée ne possède aucune symétrie. Les vibrations sont donc actives en infrarouge et en Raman, soit 33 modes théoriques. Cette molécule a fait l'objet d'un calcul a priori de fréquences dans la molécule isolée, donnant une attribution des modes de vibrations [21]. Cette attribution effectuée en parallèle sur les spectres du composé en phase liquide et en phase gaz a été comparée aux spectres que nous avons enregistrés. Ils permettent en plus de disposer de références spectrales récentes prises dans des conditions voisines de l'expérience.

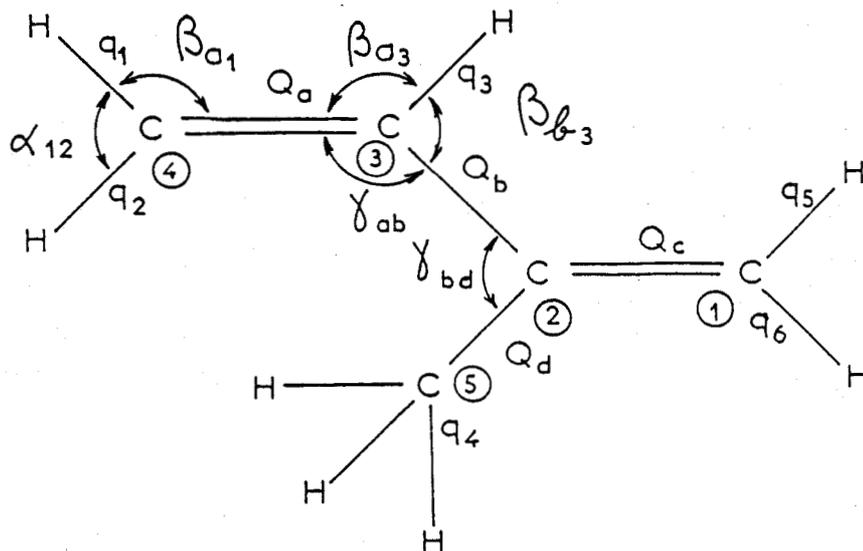
Le spectre du liquide Fig. 67A, a été enregistré par transmission, à l'aide d'une cellule à liquide de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur optique. Le spectre en phase gaz Fig. 67B, a été obtenu en introduisant  $10 \pm 1$  torrs d'isoprène dans une cellule à gaz préalablement mise sous vide primaire, et dont le trajet optique mesure 12 cm. Les spectres ont été enregistrés avec un

spectromètre à transformée de Fourier avec  $1 \text{ cm}^{-1}$  de résolution, et un nombre d'accumulations de 512 pour le liquide et 1024 pour le gaz.



**Figure 67.**  
Spectre infrarouge de l'isoprène en phase gaz et liquide

Codification de la molécule



Les fréquences et leurs attributions sont résumées dans le tableau suivant :

Attribution des modes de vibration de l'isoprène

mode N°	Symétrie	Attribution	IR Liquide	IR gaz
1	A'	$q_{CH_2}^- (=C-H)$	3083	3106 3091 F 3086
3	A'	$q_{CH_2}^+ (C-H), q_{CH} (CH)$		3026 m
6	A'	$q_{CH_3}^- (C-H)$	2975	2987 F
23	A"	$q_{CH_3}^+ (C-H)$		2957 F
7	A'	$q_{CH_3}^- (C-H)$		2947 ep m 2886 ep m 1824
		harmonique de $Q_{CH_2}^a$	1793	1800 m 1783
8	A'	$Q_a (C=C), Q_c (C=C), Q_b (C-C)$ , antisymétrique	1646	1650 f 1611
9	A'	$Q_a (C=C), Q_c (C=C)$ symétrique	1598	1604 F 1595 1475
10	A'	$\alpha_{CH_3}^- (HCH), \beta_{CH_3}^-, \alpha_{CH_2}$	1460	1467 m 1458
24	A"	$\alpha_{CH_3} (HCH), \beta_{CH_3}$	1436	1443 m 1427
11	A'	$\alpha_{CH_2} (HCH), \alpha_{CH_3}^-, \beta_{b_3}$		1421 m 1417
12	A'	$\alpha_{CH_2} (HCH), \alpha_{CH_3}^+ (HCH)$		1407 1391 m
13	A'	$\alpha_{CH_3}^+ (HCH), \alpha_{CH_2} (HCH)$		1377 m
14	A'	$\beta_{a_3} (C=CH), \beta_{CH_2}^- (C=C-H)$		1300 f
15	A'	$\beta_{CH_2}^- (C=C-H), \alpha_{CH_2}$		1260 f 1078
16	A'	$\beta_{CH_2}^- (C=C-H), \beta_{b_3}, \beta_{CH_3}^-$	1066	1070 m 1061
26	A"	$\chi_{CH_2}^{CCH}, Q_{CCH}^a$	990	991 F
28	A"	$Q_{CH_2}^a$	890	905 TF 893 TF

Notation

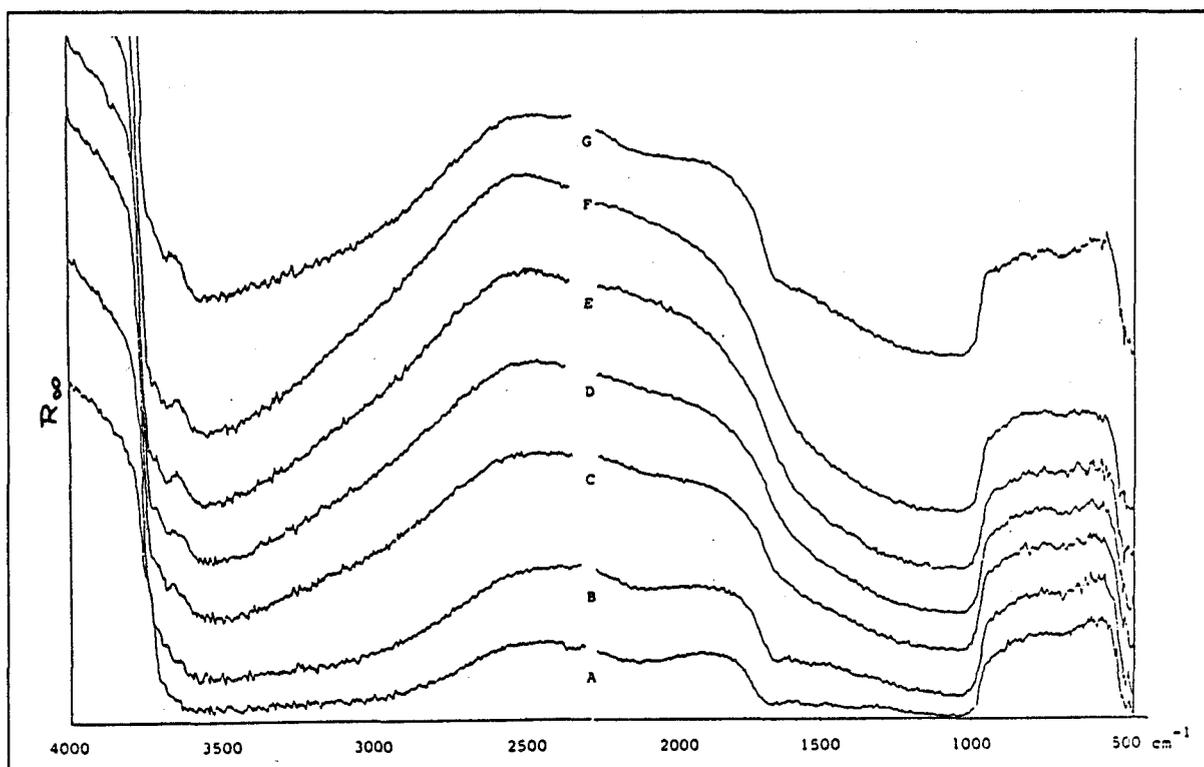
$q_G$ (X-H)	correspond à une élongation de la liaison X-H dans le groupement G.
$Q$ (X-Y)	correspond à une élongation de la liaison X-Y.
$\alpha_G$ (H X H)	correspond à une déformation angulaire de l'angle H $\hat{X}$ H dans le groupement G.
$\beta_G$ (X Y H)	correspond à une déformation angulaire de l'angle X $\hat{Y}$ H dans le groupement G.
$\gamma_G$ (X Y Z)	correspond à une déformation angulaire de l'angle X $\hat{Y}$ Z dans le groupement G.
$\rho_G^a$	correspond à une déformation angulaire de la liaison a hors du plan du groupement G.
$\chi_G^a$	correspond à une torsion de la liaison a dans le groupement G.
+, -, =	modes symétriques, antisymétriques, antisymétriques dégénérés.

La comparaison des spectres obtenus montre un léger déplacement des fréquences entre les modes de vibration de la phase gaz et de la phase liquide. Ce déplacement est dû principalement aux interactions intermoléculaires plus fortes dans l'état liquide. Pour les spectres en phase gaz, les bandes apparaissent, le plus souvent, mieux résolues et laissant entrevoir pour certaines d'entre elles, une enveloppe de vibration rotation caractéristique de cet état.

## 4.4.2 L'alumine

### 4.4.2.1 Activation du solide

Lors du traitement thermique, les modifications spectrales liées à la déshydratation se traduisent par la variation de l'intensité des bandes de vibration de l'eau physisorbée sur l'alumine Fig. 68.



**Figure 68.**  
Séquence de déshydratation de l'alumine

Le spectre de l'alumine à la température ambiante Fig. 68A, présente de fortes bandes absorptions : l'une vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation des groupements hydroxyles et à l'eau liés par pont d'hydrogène, l'autre vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes de vibration des liaisons Al-O et Al-OH. Etant donné la quantité de matière prise en compte par l'analyse infrarouge, ces bandes sont très intenses et produisent, particulièrement pour les nombres d'ondes inférieures à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , un signal trop faible sur le détecteur pour reconnaître les bandes du solide. Une bande plus faible présente à  $1650\text{ cm}^{-1}$  appartient au mode de déformation de l'eau. A mesure que la température augmente et dès  $100^\circ\text{C}$ , l'intensité de la bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  diminue Fig. 68B, signifiant le départ de l'eau. Lorsque la température de  $200^\circ\text{C}$  est atteinte, l'élimination d'une partie de l'eau faiblement liée au support laisse apparaître une nouvelle structure de bandes Fig. 68C. Ces 2 bandes, dont le maximum est repéré à  $3730\text{ cm}^{-1}$  et  $3680\text{ cm}^{-1}$ , sont respectivement attribuées en accord avec Knozinger et Stubner [22] aux groupements hydroxyles doublement et triplement liés à des cations  $\text{Al}^{3+}$  occupant des sites tétraédriques ou octaédriques.

Néanmoins, l'étude des fréquences des modes de vibration infrarouge de l'eau, tableau 4, en fonction du type d'interaction avec des solvants plus ou moins polaires [23], révèle une autre attribution probable pour certains modes de vibration.

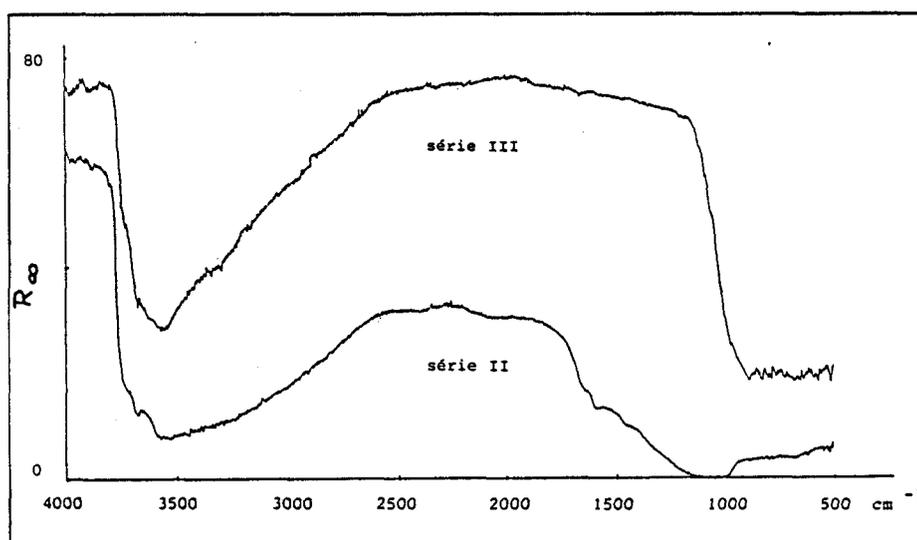
	$\delta$ H <sub>2</sub> O	2 $\delta$ H <sub>2</sub> O	vs OH	va OH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	1650	#3200		3680
H <sub>2</sub> O/DMSO	1627	3211	3443	3686
H <sub>2</sub> O/CCl <sub>4</sub>		3160	3619	3710
H <sub>2</sub> O gaz	1595	3151	3657	3756

Tableau 4

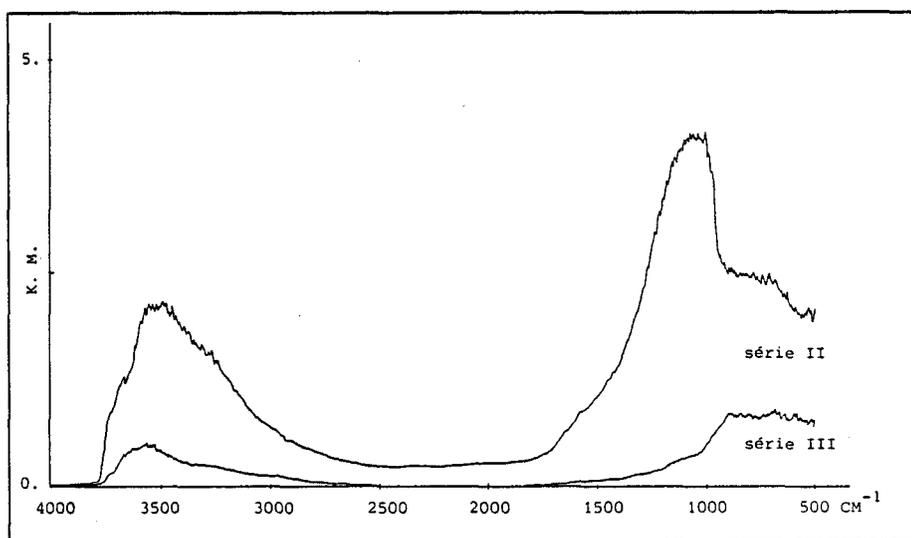
- Le mode de vibration attribué aux groupements hydroxyles liés à des cations Al<sup>3+</sup> triplement coordonnés pourrait provenir aussi de l'élongation antisymétrique de la molécule d'eau en interaction forte.
- La création d'une fenêtre dans le domaine 3200 cm<sup>-1</sup> est associée au départ de l'eau faiblement liée qui disparaît simultanément avec son mode de vibration fondamental correspondant à 1650 cm<sup>-1</sup>. Ceci permettrait d'expliquer aussi le glissement de la bande large de 3500 cm<sup>-1</sup> à 3560 cm<sup>-1</sup>, déjà décrit par Hercules, et provoqué par une diminution de l'intensité du mode d'élongation symétrique de l'eau à 573 K.

Ces résultats ont été confirmés par l'obtention de spectres infrarouge analogues aux nôtres, par Hercules [5] qui propose une attribution identique, montrant ainsi l'équivalence en réflexion diffuse et en transmission. A 300°C, seule une diminution de la bande vers 3500 cm<sup>-1</sup> accompagnée d'un déplacement vers 3560 cm<sup>-1</sup> sont enregistrés. Ces transformations sont stables dans le temps (2 heures plus tard) et à la température de 573 K. La déshydratation du solide à pression atmosphérique est terminée.

Dans la série III concernant l'alumine, on note la disparition en fin de traitement thermique de la bande large vers 1100 cm<sup>-1</sup>, qui ne réapparaîtra plus tout au long de cette expérience Fig. 69.



**Figure 69.**  
Comparaison des spectres en réflectance entre la série II et la série III

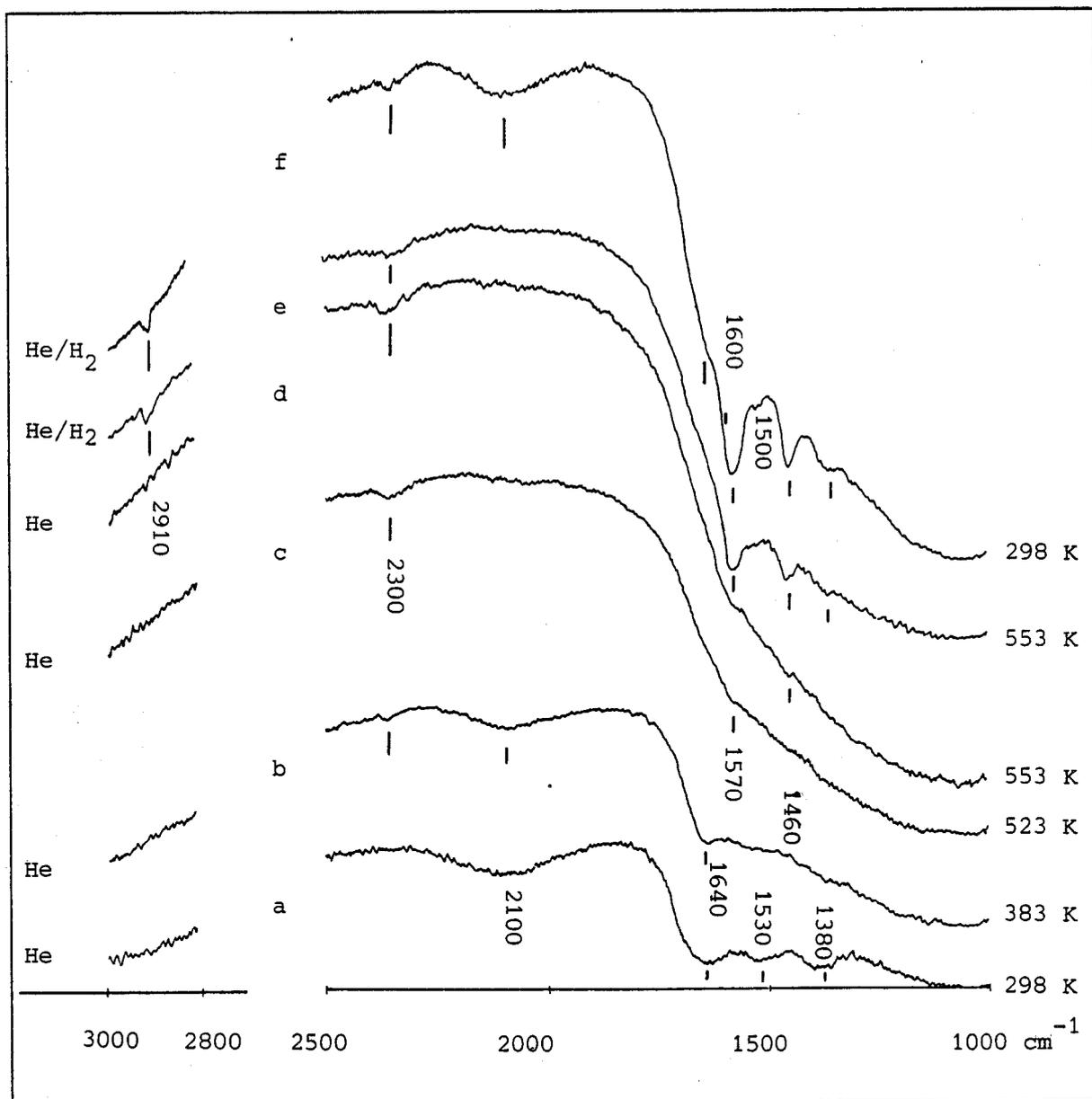


**Figure 70.**  
Comparaison entre la série II et la série III en Kubelka-Munk

La création d'une fenêtre infrarouge à cette fréquence pour cette série est attribuée à la faiblesse de la quantité de produit concernée par le faisceau incident. L'absorption intrinsèque du produit ayant diminuée, la qualité du signal s'en trouve améliorée d'une quantité d'énergie supplémentaire, qui évite la saturation du détecteur. Le spectre observé est comparable à celui de l'alumine déshydratée. Cette déshydratation plus poussée que dans les séries précédentes est attribuée à une mise sous vide accidentelle de la cellule intervenant en fin du traitement thermique. Le retour à température ambiante sous courant d'hélium s'accompagne

d'une reprise partielle d'eau, moins importante que dans les autres séries, et sans réapparition de la bande intense vers  $1100\text{ cm}^{-1}$ . La superposition des spectres de réflectance obtenue dans les différentes séries met en évidence la création d'une fenêtre supplémentaire associée à une diminution de l'eau contenue par le solide. Ceci est quantitativement mieux représenté dans l'échelle de Kubelka-Munk, Fig. 70, qui relie linéairement les intensités des bandes d'absorption à la quantité de matière prise en compte par le faisceau incident. Suivant cette représentation, les bandes attribuées à l'eau sont, relativement par rapport à celles du solide, plus faibles pour la série III que dans les autres.

La description de cette série dont le protocole ne correspond pas à celui fixé par l'étude RMN, permet néanmoins de mettre en évidence, grâce à la fenêtre créée à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , des résultats supplémentaires.



**Figure 71.**  
Présence d'impuretés à la surface du solide

Plus ou moins apparentes suivant les séries, d'autres bandes d'absorption infrarouge sont visibles dans le domaine de  $3000\text{ cm}^{-1}$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$  Fig. 71. Ces bandes peuvent être attribuées d'après la littérature à des espèces fixées sur le support. A température ambiante et sous flux d'hélium Fig. 71a, les bandes situées à  $2300\text{ cm}^{-1}$  sont attribuables au  $\text{CO}_2$  de l'air fixé sur le support. Vers  $2100\text{ cm}^{-1}$  se trouve une bande très large caractéristique de groupements carbonyles liés à la surface. Enfin dans le domaine de fréquences compris entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  sont observables des modes de vibration correspondant à des espèces carbonate Fig. 72a, bicarbonate Fig. 72b, et formate Fig. 72c présentes à la surface du solide.

Sous ces conditions de température et de pression, en présence d'hélium, les bandes à  $1530\text{ cm}^{-1}$  et à  $1380\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées respectivement à une espèce carbonate, et à une espèce formiate associées au solide en accord avec les interprétations de Retwisch et Dumesic [24] concernant l'alumine, et d'Amenomiya pour le  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [25].

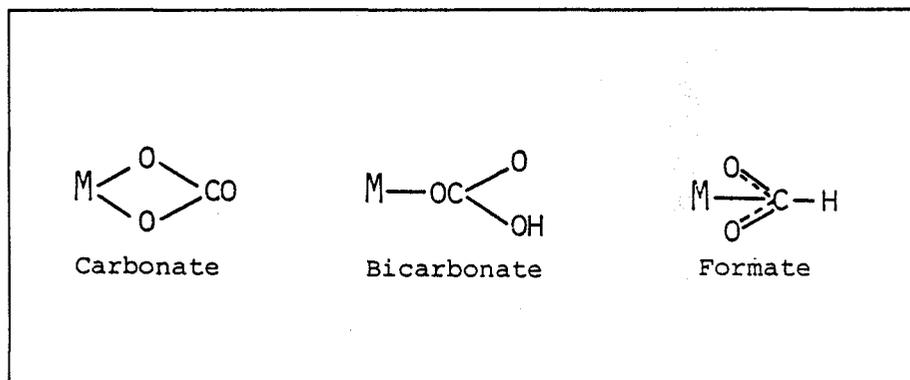


Figure 72.

Types de liaisons contractées entre le solide et les espèces carbonates, bicarbonates et formiates

Une autre bande caractéristique de l'espèce formiate est visible vers  $2910\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'une partie suffisante de l'eau faiblement liée au solide a quitté celui-ci Fig. 71d. Dans ce cas, le traitement thermique a dépassé les  $473\text{ K}$ . Comme pour les bandes de l'eau, lorsque la température s'élève les bandes associées aux espèces fixées sur le support sont modifiées. Après trois heures de traitement thermique à  $573\text{ K}$ , il reste une partie du  $\text{CO}_2$  et trois bandes visibles en épaulement à  $1570$ ,  $1460$  et  $1380\text{ cm}^{-1}$  sur la bande du solide.

Il faut néanmoins souligner que les quantités respectives de ces espèces présentes à la surface du solide sont faibles, étant donné les sections de captures importantes de ces composés en infrarouge. Lorsque par effet thermique ces produits se diluent dans la phase gaz, leurs spectres de gaz sont trop faibles pour être détectés, et sont évacués rapidement par le gaz vecteur.

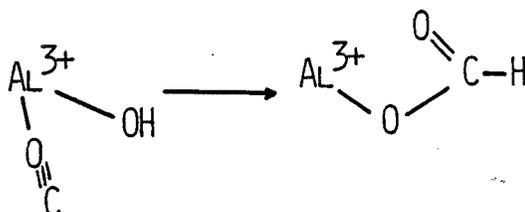
#### 4.4.2.2 Influence de l'hydrogène et importance de la purification des gaz

Bien que sans action sur l'alumine seule, l'hydrogénation de ce composé a permis de mettre en évidence l'importance de la pureté des gaz vis-à-vis de l'état de surface du support. Sous hydrogène, et à température voisine de  $573\text{ K}$ , le système de bandes auquel avait abouti la phase de traitement thermique semble ne plus être modifié. En revanche l'intensité relative des bandes augmente fortement dès que le flux d'hydrogène parcourt la cellule Fig. 71e. La présence de l'hydrogène contribue à la formation des espèces bicarbonate ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) et

des espèces formiates ( $2910\text{ cm}^{-1}$ ,  $1597\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ ). Le retour à la température ambiante s'accompagne du déplacement de l'équilibre :



dans le sens de la formation de CO et d'eau dont on retrouve les modes de vibration dans le spectre final Fig. 71f. La présence du système de bandes attribué aux espèces bicarbonates et aux espèces formiates en faible quantité sur le solide en l'absence d'hydrogène s'explique par la réaction directe possible entre les groupements hydroxyles et carbonyles présents simultanément sur les cations  $\text{Al}^{3+}$  suivant le mécanisme :

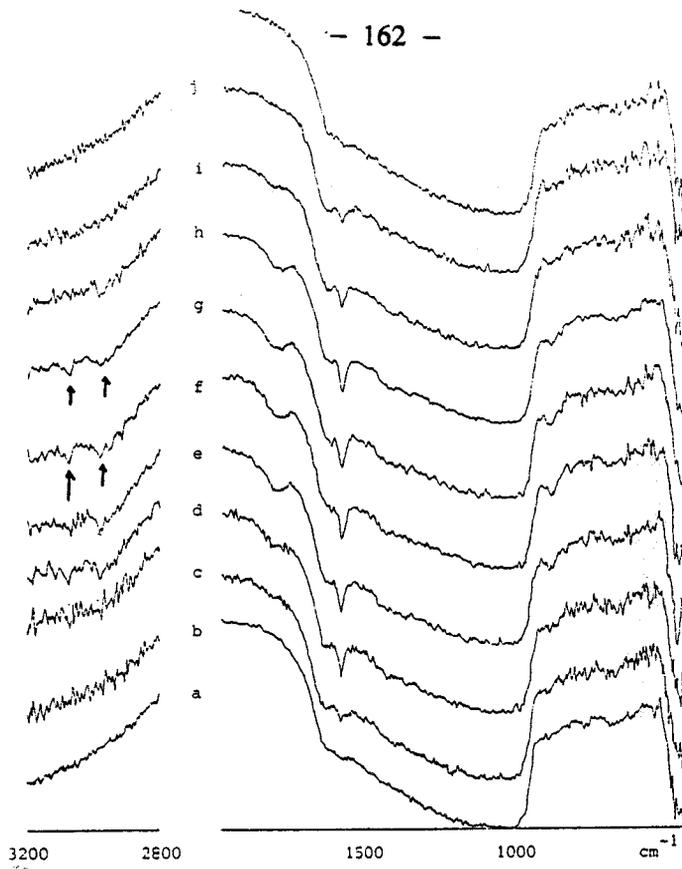


Dans un premier temps cette séquence nous a permis d'étudier le piégeage, et de remplacer la carboglace par de l'azote liquide. Ensuite le suivi des espèces nous a contraint à ne travailler qu'avec des gaz ultrapurs. Entre les premières et les dernières séries, les intensités de ces bandes ont fortement diminué grâce aux multiples précautions apportées au cours des séries de mise au point. Néanmoins, le système des bandes associées aux espèces provenant du mélange  $\text{CO}/\text{CO}_2$  sont encore visibles. En présence d'hydrogène, et à température voisine de  $573\text{ K}$ , le système décrit précédemment évolue en accord avec la littérature et ce que nous venons de décrire .

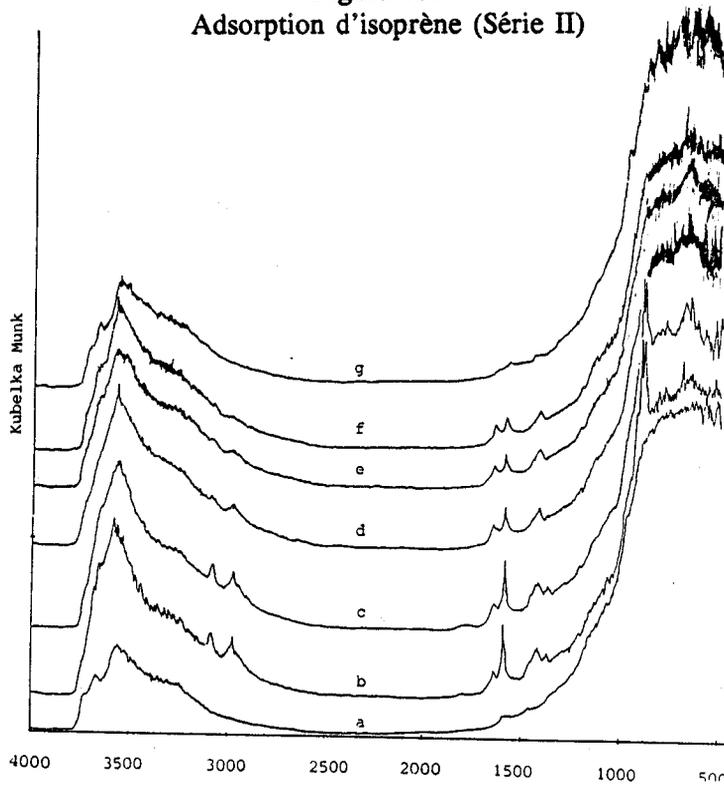
#### 4.4.2.3 Adsorption d'isoprène sur alumine

Lors de l'enregistrement de la séquence d'adsorption d'isoprène, la manifestation spectrale se traduit par une augmentation rapide des bandes les plus intenses de l'isoprène à mesure qu'il passe au travers de la cellule Fig. 73 b, c, d. L'intensité de ces bandes augmentent jusqu'à un palier. Puis dès que la phase gaz ne contient plus que de l'hélium, ces bandes diminuent pour ne laisser apparentes que les bandes attribuées à l'isoprène absorbé entre  $3200$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ , de  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$ , et de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $800\text{ cm}^{-1}$  Fig. 73 e,f. tableau 4. Elles persistent au moins 20 minutes après le passage de l'isoprène dans la phase gaz Fig. 73

g sans évolution du spectre. Une élévation lente de la température jusqu'à 373 K provoque la disparition rapide de ces bandes Fig. 73 h, i, j.



**Figure 73.**  
Adsorption d'isoprène (Série II)



**Figure 74.**  
Adsorption d'isoprène (Série III)

Tableau récapitulatif des fréquences de vibration de l'isoprène dans les états

Isoprène liquide	Isoprène gaz	$M_2 B_1^*$	$M_2 B_2^*$	Isoprène / $Al_2O_3$	Isoprène / $Cu/Al_2O_3$	Isoprène + $H_2$ / $Cu/Al_2O_3$	Isoprène / $Al_2O_3$ T > 363 K
3083	3106 3101 3091 F 3086	3092 m	‡	3089	3087	3092	3090
2975 2947	3026 2987 F 2957	2965 2935 TF	2925 TF	2985 2957	2980 2960	2982	2985
1793	1824 1815 1801 m 1790 1783	1770 f		# 1800	# 1800	# 1800	
1646	1650 f 1611	1642 F	1650 tf	1640	1640	1648	
1598	1604 F 1595			1597	1598 1510	1598 1515	1600
1460	1475 1467 m 1458			1465	1460		
1436	1443 F 1427	1447 F	1430 m	1441	1440	1445	1450
1413	1422 m 1417			1426			
1364	1407 1391 m 1377	1365	1380 m	1396 1378	1370	1380 1245	
1066	1078 1070 m 1061	1065 f	1100 m				
990	1001 991 F			ou ‡			975
890	905 893 TF	880 TF	790 m	900	900 l	895	900

D'après les spectres que nous avons enregistrés par transmission avec la cellule de 12 cm de trajet optique, l'isoprène en phase gaz peut être détecté dans la cellule. En effet, le trajet optique du faisceau à l'intérieur de la cellule mesure environ 2 cm, l'intensité des bandes principales correspondant à 10 torrs d'isoprène varie entre 60 et 30% de transmission. Il est donc possible d'observer les bandes de l'isoprène gaz, mais leur intensité sera au moins 6 fois plus faible.

Ceci pose le problème de la visualisation spectrale de la phase adsorbée pendant l'enregistrement. En effet la possibilité de détecter l'isoprène dans le mélange gazeux rend difficile l'attribution des modes de vibration superposés au spectre du solide. Néanmoins un ensemble de preuves met en évidence la discrimination possible entre la phase gaz et la phase adsorbée (une discrimination entre la phase adsorbée réversible et la phase gaz est plus délicate) :

- La position des bandes de vibration est légèrement modifiée par rapport aux spectres de références en phase liquide et en phase gaz tableau 4. Ceci confirme que le composé est dans un état différent du liquide et du gaz. Le faible déplacement significatif de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$  est en faveur d'une physisorption de l'isoprène sur le solide.
- Certains profils de bandes sont aussi affectés. Un élargissement sensible des modes de vibration d'élongation de la liaison C-H dans les  $\text{CH}_2$  confirme la présence de l'isoprène sur le solide.
- Certaines bandes d'absorption intenses dans le spectre de référence sont absentes dans celui de l'espèce physisorbée. On note plus particulièrement pour la série III la disparition du mode à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , qui concerne la déformation hors du plan de la liaison C-H du carbone  $\text{C}^{(3)}$  Fig. 74. Ce qui confirme l'état lié de l'isoprène. Plus faible la disparition du mode harmonique à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  est aussi en faveur de cet état lié.
- Les bandes correspondant aux modes de vibrations d'élongation de la liaison O-H semble elles aussi être modifiées, la bande attribuée aux O-H triplement liés aux cations  $\text{Al}^{3+}$  apparaît moins clairement que dans les spectres de références. Après désorption, ces bandes réapparaissent de manière plus marquée Fig. 73-74.
- Enfin le temps de persistance du spectre de l'isoprène, au-delà de la fin de passage de celui-ci dans la phase gaz, est largement supérieur au temps d'évacuation du gaz de la cellule. Cet argument constitue une preuve supplémentaire de l'adsorption de l'isoprène sur le solide.

Ces résultats confirment ceux obtenus par RMN, Fig. 75 et permettent de discriminer entre les deux modèles d'adsorption mis en évidence par cette technique. En effet, à partir des spectres obtenus en RMN du  $^{13}\text{C}$ , les liaisons hydrogène entre le solide et l'isoprène peuvent être soit entre les deux hydrogènes des  $\text{CH}_2$  terminaux, soit entre un hydrogène en  $\text{C}_{(4)}$

et l'hydrogène fixé en  $C_{(3)}$ . La participation de l'hydrogène en  $C_{(3)}$  prouve que seul le modèle II est probable.

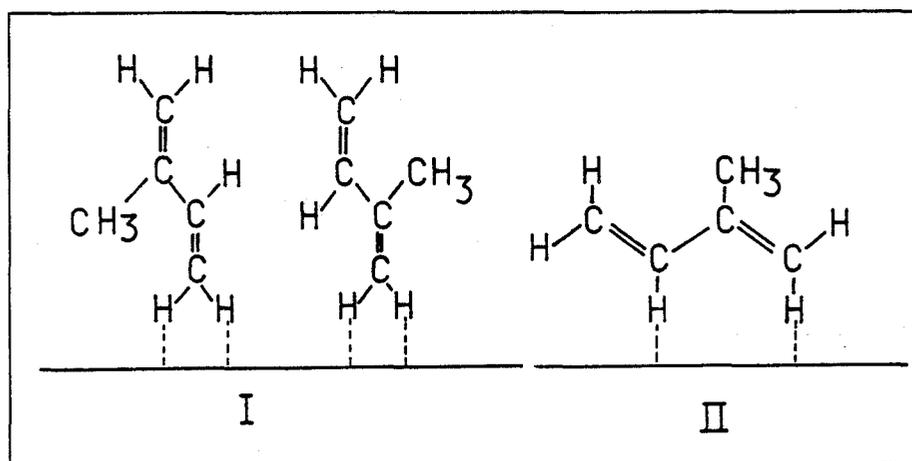


Figure 75.  
Modèle d'adsorption de l'isoprène sur alumine

Si après adsorption l'élévation de la température produit une désorption totale de l'isoprène, lorsque l'augmentation de la température intervient simultanément avec l'adsorption, les observations qui viennent d'être faites ne sont plus vérifiées. Au contraire, après le passage du mélange sous flux de gaz vecteur, des bandes caractéristiques d'espèces adsorbées à la surface persistent encore malgré une température supérieure à l'ambiante. La différence principale entre cette expérience et la précédente réside dans la quantité d'isoprène concernée dans les deux cas. En effet pour une élévation lente de la température, la quantité d'isoprène mis en jeu correspond à celle qui avait été préalablement adsorbée sur le catalyseur. Dans ce cas, elle équivaut à une quantité proche de la monocouche pour la masse de solide déposé dans la coupelle (0.300 mg). L'influence modérée de la température provoque d'abord une désorption de l'isoprène, dont la faible quantité provenant du solide se trouve progressivement dispersée dans la phase gaz et entraînée par le gaz vecteur. Cette quantité est trop faible pour être détectée sous la forme gaz, et disparaît rapidement avec le flux d'hélium.

Au contraire, lorsqu'à température supérieure à l'ambiante, la quantité d'isoprène en contact avec le solide est plus importante, ou qu'un apport continu de matière s'effectue, il semble que la manière dont se fixe l'isoprène diffère du cas précédent. A 363 K 20  $\mu$ l d'isoprène à la pression partielle de 10 torrs sur alumine présentent des bandes d'absorption dans trois régions spectrales distinctes Fig. 76.

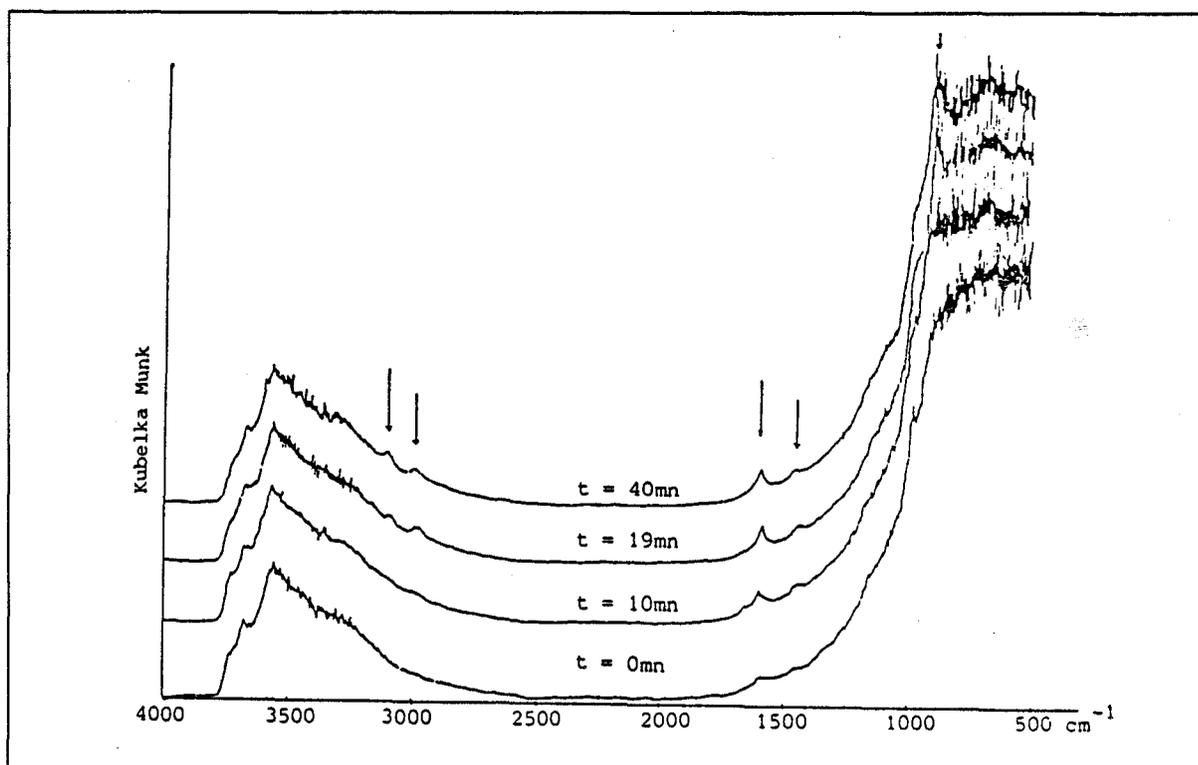


Figure 76.  
Adsorption d'isoprène à température supérieure à l'ambiante

- La première de 3200 à 2800  $\text{cm}^{-1}$  contient deux bandes assez larges et peu exploitables car trop faibles.
- La seconde, de 2000 à 1200 $\text{cm}^{-1}$ , ne comporte plus que deux bandes à 1600 et 1460  $\text{cm}^{-1}$  comparativement à la série précédente de spectres dans laquelle cette zone présentait la quasi totalité des bandes de l'isoprène gaz. De plus, ces bandes sont d'intensité plus faible que pour l'expérience à température ambiante, malgré une pression partielle légèrement plus élevée dans ce cas.
- Enfin, le domaine entre 1100 et 700  $\text{cm}^{-1}$  où dans un premier temps le doublet visible dès l'apparition du spectre de l'isoprène est absent, pour vers la fin de l'adsorption laisser apparaître une bande large autour de 950  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes persistent 30 minutes après la fin du passage de l'isoprène dans la cellule, et sont plus larges qu'à température ambiante : particulièrement celles à 1600 $\text{cm}^{-1}$  qui est de l'ordre du double de la largeur à mi-hauteur.

Dans ce cas, la nature des vibrations associées aux espèces absorbées semble être différente. Il semble que les molécules soient d'un poids moléculaire plus élevé, et restent fixées à la surface malgré la température supérieure à l'ambiante. Il y a vraisemblablement oligomérisation de l'isoprène.

#### 4.4.2.4 Conclusion

Ces séries d'analyse infrarouge menées sur l'alumine, permettent d'effectuer quelques remarques sur les séquences étudiées. Lors de la déshydratation, les spectres montrent qu'il reste sur le solide une quantité importante de groupement O-H répartis en trois types. Les différences entre la série III et les autres, mettent en évidence une bande vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  associée au degré de déshydratation. L'absence de cette bande, dans le seul cas de la série III, permet de repérer une bande importante de l'isoprène à  $900\text{ cm}^{-1}$ , et d'observer l'absence du mode de déformation angulaire de la liaison C-H pour le  $C_{(3)}$ . Enfin cette étude montre pour l'adsorption à température élevée l'existence d'oligomères. D'un point de vue spectral, l'observation des espèces adsorbées, sans être facile, est néanmoins de bonne qualité en tenant compte des conditions imposées par l'étude : solide pur peu réfléchissant, faible quantité d'isoprène, temps d'acquisition des spectres limité.

#### 4.4.3 Le cuivre déposé sur alumine $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

##### 4.4.3.1 Activation du solide

Contrairement à l'alumine, l'activation se déroule systématiquement en deux étapes :

- une déshydratation à la température de 573 K sous un flux d'hélium de 2 l/h,
- une réduction à la même température sous un mélange de 50% d'hydrogène dilué dans l'hélium.

Le spectre de référence du cuivre déposé sur alumine ne présente pas de différence avec celui de l'alumine. Aucun mode particulier de la liaison cuivre oxygène n'est visible, aussi bien du type Cu-O ( $610\ 500$ ) [26], que Cu-OH ( $< 1100\text{ cm}^{-1}$ ) ni les bandes de déformation de  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $887\ 885\ 535$ ) [23]. Toutes ces bandes sont vraisemblablement masquées par l'absorption forte de l'alumine dans cette région. En ce qui concerne les modes d'élongation des groupements hydroxyles et ceux de déformation de l'eau faiblement liée, les bandes respectives de ces deux modes sont observables dans la zone  $3700\ 3500\text{ cm}^{-1}$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Cette étape pour le cuivre sur alumine ressemble donc, vis-à-vis des bandes de l'eau, à celle de l'alumine.

De même que pour la déshydratation, la réduction ne produit pas de différence spectrale visible. En revanche cette étape systématique entraîne, vis-à-vis des impuretés présentes sur le solide, un déplacement de l'équilibre analogue à celui décrit dans le paragraphe concernant

l'alumine. Ce déplacement est responsable de la réapparition d'une bande de déformation de l'eau visible à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , qui gêne l'étude de l'adsorption d'isoprène. Comme cela a déjà été mentionné dans les dernières séries, la pureté des gaz et les précautions prises au niveau des éventuelles fuites du système ont contribué à diminuer en grande partie la concentration de ces espèces sans les éliminer totalement.

#### 4.4.3.2 Adsorption d'isoprène sur le cuivre déposé sur alumine

La séquence se déroule de manière analogue à celle concernant l'alumine. Lors de l'introduction d'isoprène de  $20\ \mu\text{l}$  à 8 torrs dans le circuit à température ambiante, les premières bandes de vibration attribuables à une espèce adsorbée sont visibles dans la région spectrale  $1800, 1200\text{ cm}^{-1}$  6 minutes après le début de l'adsorption Fig. 77b. Puis à mesure que l'apport de matière s'effectue, la concentration d'isoprène augmente, et se traduit par l'apparition d'un second domaine de vibration correspondant aux modes d'élongation des C-H dans la zone  $3200-2800\text{ cm}^{-1}$  Fig. 77c. L'intensité des bandes de l'espèce adsorbée atteint un maximum 10 minutes après la détection du produit Fig. 77d, et peu de temps avant que le passage de l'isoprène dans la cellule soit interrompu (1 minute). On observe alors, sous flux d'hélium pur une faible décroissance des modes de vibration de l'isoprène Fig. 77e, qui se stabilise 25 minutes après l'introduction Fig. 77f.

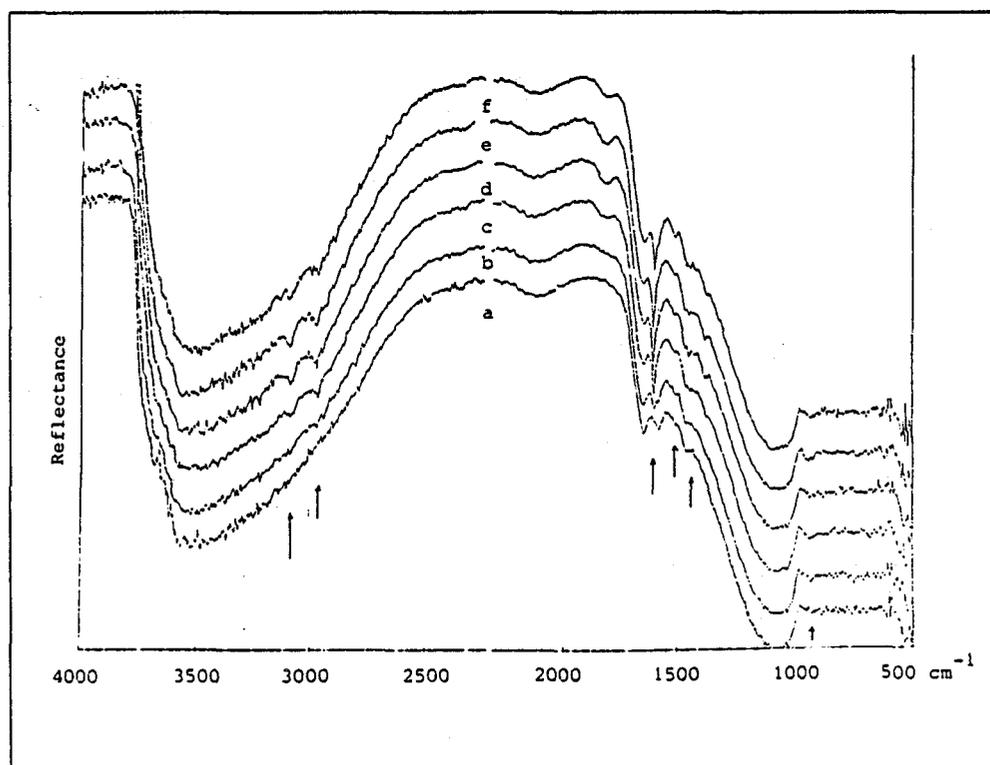
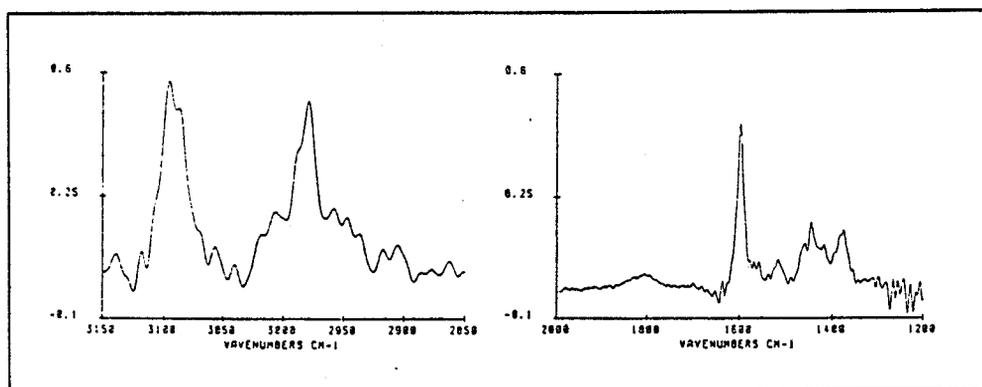


Figure 77.  
Adsorption d'isoprène sur  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à température ambiante

Le spectre du solide sur lequel est adsorbé l'isoprène présente la majeure partie des bandes principales visibles sur le spectre de référence. Afin de mettre mieux en évidence les bandes appartenant à l'espèce physisorbée, grâce au support informatique de l'ordinateur qui gère le spectromètre et effectue la transformation de Fourier, nous avons mis au point une technique de différence de spectres adaptée à la réflexion diffuse. En effet, les spectres de réflexion diffuse sont enregistrés par rapport à une référence, aussi voisine que possible des conditions d'enregistrement de chaque séquence, afin de s'affranchir des fluctuations à courts termes du spectromètre (plus particulièrement de la source) qui interviennent pendant l'enregistrement relativement long d'une série, ou entre différentes séries. Cependant, en fonction du positionnement de l'échantillon dans la cellule, et à cause de la faiblesse du signal, les spectres obtenus pour le même échantillon dans différentes séries peuvent présenter de légères modifications quant à leur position dans l'échelle de réflectance. Ceci entraîne des variations d'intensités dans la représentation de Kubelka-Munk. En effet, suivant la position du spectre dans l'échelle de réflectance, la fonction de Kubelka-Munk introduit une erreur sur l'intensité des bandes d'absorption due au fait que cette fonction n'est pas linéaire et dépend donc de la ligne de base du spectre initial. Cet effet, d'autant plus dramatique que le spectre se trouve au-delà des limites d'erreurs précisées dans le premier paragraphe, peut être évité par une normalisation des spectres utilisés dans la différence. Une linéarisation sur l'ensemble du domaine spectral est alors effectuée avant la transformée dans l'échelle de Kubelka-Munk. Il faut encore souligner l'importance dans la reproductibilité du signal, des précautions prises pour préparer les références KBr utilisées comme "blanc" afin d'obtenir les spectres infrarouge. En effet, dans une étude en transmission, la différence entre deux spectres intervient au niveau des densités optiques, c'est-à-dire pour le logarithme du rapport de l'intensité initiale sur l'intensité finale. Donc globalement la référence s'élimine dans la différence. Au contraire, de par la nature de sa fonction, l'expression de Kubelka-Munk ne permet pas d'éliminer la référence. Il importe qu'elles soient comparables entre elles. Ainsi au niveau de chaque séquence le choix du spectre de référence du solide, à soustraire au second spectre, est fait en fonction de leur proximité temporelle, et d'un nombre d'accumulations suffisant pour ne pas introduire un niveau de bruit trop élevé. Suivant cette méthode le spectre de l'isoprène adsorbé sur le cuivre déposé sur alumine, obtenu par différence entre le spectre du solide et celui du solide avec l'espèce adsorbée, est représenté par la Fig. 78.



**Figure 78.**  
Différence spectrale entre le spectre de l'isoprène adsorbé  
sur le  
 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et le spectre du  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Deux domaines sur trois sont représentés car le troisième correspond à la région  $1200-800\text{ cm}^{-1}$  dans laquelle le rapport signal sur bruit n'est pas suffisant pour effectuer une différence mettant en évidence la bande située vers  $900\text{ cm}^{-1}$ . Comme pour l'adsorption d'isoprène sur l'alumine seule, la comparaison entre les fréquences relevées sur le spectre de l'espèce adsorbée et sur le composé pur tableau 4, présentent certaines différences caractéristiques d'une adsorption :

- La position des raies varie par rapport à celle de l'isoprène gaz ou liquide. Ces écarts sont de l'ordre de  $5\text{ cm}^{-1}$ , et sont en faveur d'une physisorption de l'isoprène sur le solide.
- Une modification des largeurs de bandes apparaît pour les modes d'élongation de la liaison C-H dans le groupement méthyl et le groupement éthylénique.
- La bande à  $1800\text{ cm}^{-1}$  apparaît plus nettement sur tous les spectres.
- Enfin, une nouvelle bande d'absorption est visible à  $1510\text{ cm}^{-1}$ , et appartient ni au spectre de l'isoprène en phase gaz, ni en phase liquide. En accord avec les phénomènes décrits dans la littérature, cette bande pourrait correspondre à une partie de l'isoprène chimisorbé sur le solide.

De plus, le temps de persistance du spectre de l'espèce adsorbée, largement supérieur à celui nécessaire à son évacuation, confirme l'existence de liaisons entre le solide et l'isoprène. Cette condition est ici encore vérifiée, puisqu'après la phase d'adsorption succède une montée lente de la température jusqu'à  $373\text{ K}$ , provoquant la disparition rapide ( $<5$  minutes) du spectre.

Lorsque la cellule est isolée, l'influence de la température en statique montre une diminution progressive des bandes de l'isoprène non réversibles à température ambiante. D'autre part, l'expérience en statique confirme l'appartenance des bandes de vibrations à la phase adsorbée. En effet, si le spectre superposé à celui du solide provenait de l'isoprène en phase gaz, la décroissance de ces bandes avec l'augmentation de température continuerait à produire une réponse spectrale. Or, lorsque la température passe de l'ambiante à 373 K, on observe la disparition des bandes de vibration, accompagnée d'une désorption à cette température d'une partie de l'eau ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) présente à la surface.

Si l'adsorption d'isoprène s'effectue à température supérieure à l'ambiante, la séquence se déroule de manière analogue à la précédente, mais les observations sont différentes. L'apparition des premières bandes de vibrations après 6 minutes, ainsi que l'augmentation de leurs intensités, sont assez semblables à celles qui ont été obtenues préalablement. Cependant, à partir de 35 minutes, soit plus de 10 minutes après la fin de passage de l'isoprène gaz dans la cellule, l'observation des modes de vibration est encore possible. Puis, l'intensité de ces bandes semble diminuer progressivement jusqu'à disparition totale.

#### 4.4.3.3 Hydrogénation de l'isoprène adsorbé sur le cuivre déposé sur alumine

L'enregistrement séquentiel de l'adsorption d'isoprène sous courant d'hydrogène dilué dans 90% d'hélium produit une série de spectres infrarouges où les bandes caractéristiques de la phase adsorbée, sont parfaitement visibles Fig. 79. Comme pour la séquence d'adsorption simple, 6 minutes après le début, les bandes de vibration de l'espèce adsorbée apparaissent superposées aux bandes du solide. A partir de cet instant, 10% d'hydrogène dilués dans un courant d'hélium sont envoyés dans la cellule. Simultanément, durant 20 minutes, un accroissement des intensités est observé. Puis à 32 minutes du temps initial, les intensités diminuent alors que l'isoprène circule toujours dans la cellule. Après 45 minutes, la température passe de 307 K à 323 K, provoquant une accélération de la décroissance de bandes, puisque 2 minutes plus tard, elles ont complètement disparues. L'observation d'une diminution importante des intensités des bandes de l'espèce adsorbée avant que la phase gaz s'appauvrisse en isoprène, semblerait mettre en évidence une réaction de l'espèce adsorbée avec l'hydrogène à température ambiante. A température supérieure à l'ambiante, la réaction de désorption en présence d'hydrogène et d'isoprène simultanément, est favorisée.

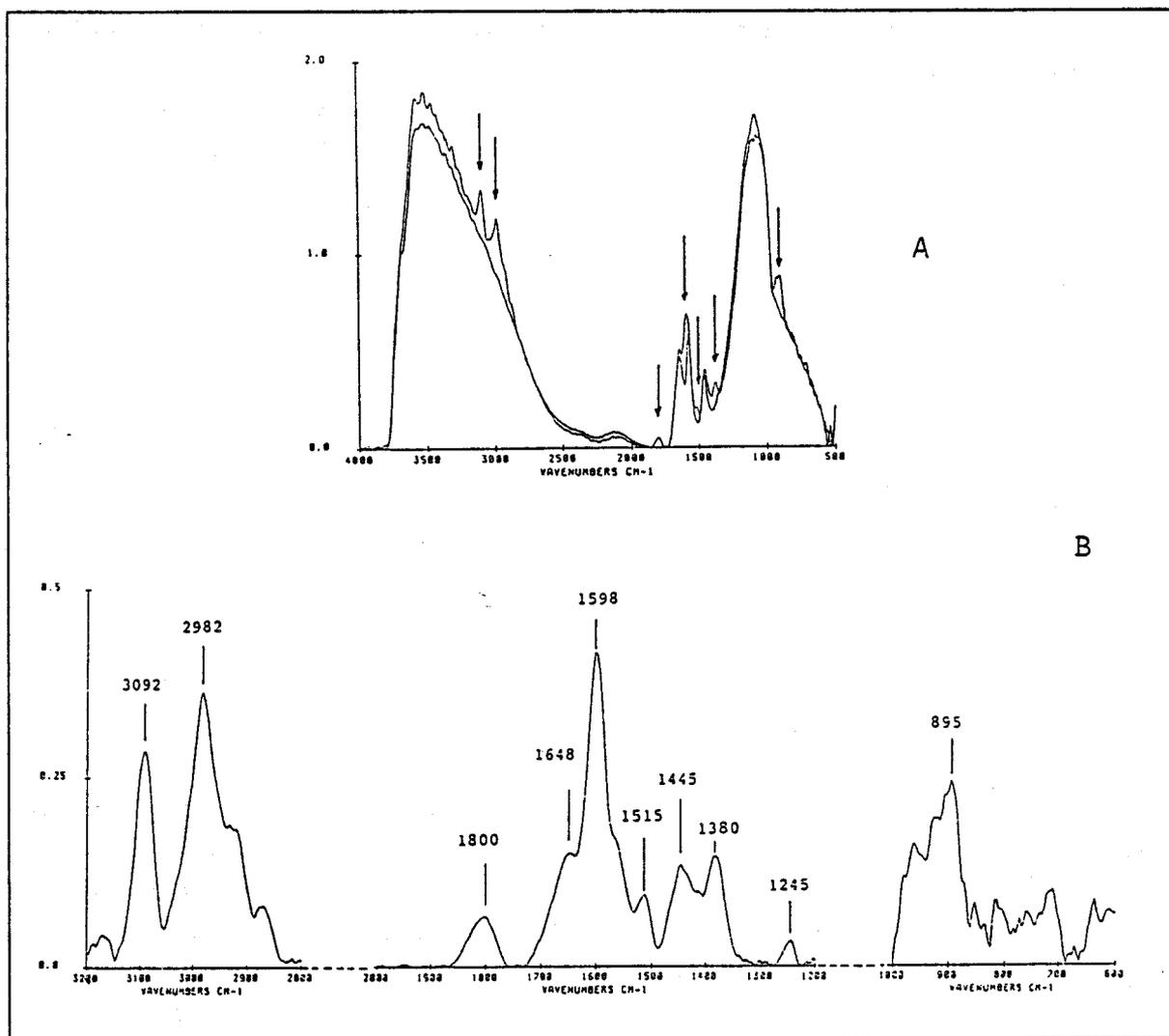


Figure 79.

Hydrogénation de l'isoprène adsorbé sur Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; A spectres de la phase adsorbée sur le solide et du solide seul ; B différence spectrale

A cause des espèces carbonates présentes sur le solide, il faut recourir aux différences spectrales, afin de mettre correctement en évidence les bandes du composé adsorbé. Grâce à la stabilité des carbonates, les différences spectre à spectre sont effectuées sur les trois domaines 3200–2800 cm<sup>-1</sup>, 2000–1200 cm<sup>-1</sup>, 1200–500 cm<sup>-1</sup>. La comparaison des fréquences des modes de vibration obtenues par différence pour l'adsorption simple et pour l'hydrogénation ne présente pas de différences significatives.

Ainsi que cela a déjà été évoqué lors de la présentation des différents solides, le cuivre sur alumine joue un rôle catalytique dans la réaction d'hydrogénation des oléfines. Plus particulièrement pour l'hydrogénation de l'isoprène avec le cuivre déposé sur alumine, les études

précédentes ont permis de montrer la sélectivité de ce catalyseur dans ce type de réaction. Parmi les produits de la réaction, le méthyl 2 butène 1 apparaît majoritaire avec 80%. Ceci permet de proposer un mécanisme d'adsorption Fig. 80 de l'isoprène dans les sites créés par activation thermique en présence d'hydrogène.

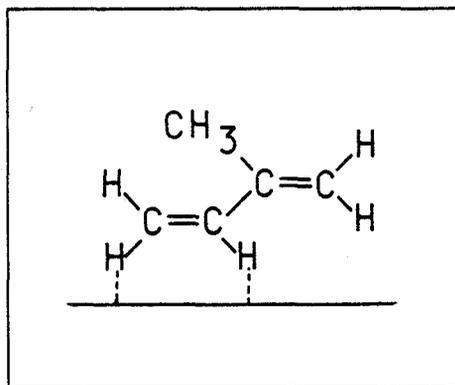
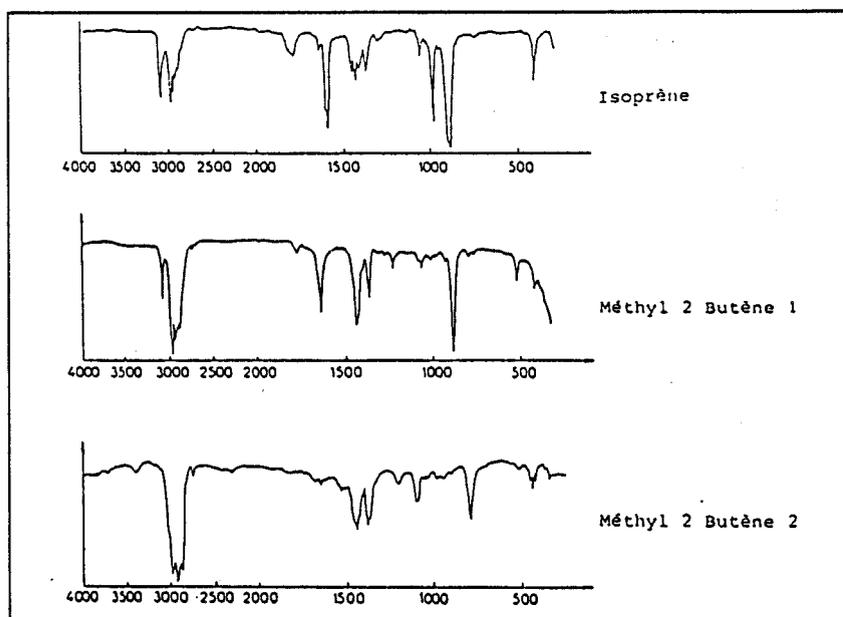


Figure 80.  
Modèle d'adsorption de l'isoprène  
sur Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A partir des spectres de références du méthyl 2 butène 1 Fig. 81 b, et du méthyl 2 butène 2 Fig. 81 c, il est possible de conclure en accord avec le mécanisme proposé, que le méthyl 2 butène 2 n'est pas majoritaire, puisque les bandes les plus intenses à  $2810\text{ cm}^{-1}$  et à  $800\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas détectables. Pour le méthyl 2 butène 1, sa formation n'est pas clairement démontrée. Les arguments en faveur de ce composé peuvent être masqués par les bandes associées aux impuretés, à l'isoprène et au solide. L'observation de modes de vibrations obtenus par différence à  $1640$ ,  $1245$ ,  $1260$ , et  $900\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'une inversion d'intensité concernant les modes d'élongation de la liaison C-H, irait dans le sens de l'apparition de méthyl 2 butène 1. En revanche, la région spectrale pour laquelle les différences entre l'isoprène et le méthyl 2 butène 1 sont les plus fortes, est complètement masquée par l'absorption du solide. L'absence de la bande à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du méthyl 2 butène 1, n'a pu être correctement mise en évidence à cause de l'impossibilité d'obtenir dans ce domaine une soustraction des bandes du solide. Malgré sa grande sensibilité, la spectrométrie infrarouge ne permet pas de conclure définitivement, dans le sens de la formation de méthyl 2 butène 1, étant donné le peu d'écart entre le spectre du produit et celui du réactif. Le choix d'un autre diène ou de dérivés carbonylés comportant des liaisons conjuguées, devrait permettre de préciser le mécanisme d'adsorption.



**Figure 81.**  
Spectres de référence des produits majoritaires susceptibles d'être formés au cours de la réaction d'hydrogénation

Cette séquence a été renouvelée dans des conditions légèrement différentes. L'adsorption d'isoprène est enregistrée en même temps qu'un mélange de 10% d'hydrogène dilué dans l'hélium parcourt la cellule. Dès que les intensités des bandes spectrales ont atteint un maximum, la température est élevée de l'ambiante à 348 K. Une minute avant la fin du passage de l'isoprène, l'intensité des bandes a déjà diminuée. Deux minutes plus tard, les bandes ont presque toutes disparues. Leur élimination complète intervient après 8 minutes seulement. On note la disparition en parallèle d'une partie de l'eau, qui a été évacuée simultanément. En effet pour cette expérience, le volume d'isoprène initial était de l'ordre du double de celui de la séquence précédente. Or le temps mis pour la disparition du spectre à 348 K est proche de la moitié. A cette température et sous hydrogène, il semble que la réaction soit encore plus rapide.

#### 4.4.4 Comparaison des résultats obtenus pour l'alumine et Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En guise de conclusion à cette étude menée en parallèle sur le cuivre déposé sur alumine et sur le support seul, la comparaison des résultats obtenus pour chaque séquence résume l'ensemble des informations fournies par la technique.

La séquence de déshydratation montre essentiellement la diminution des intensités des bandes attribuées à l'eau liée par liaison hydrogène. La décroissance de ces bandes révèle

dans tous les cas une bande attribuable à un groupement hydroxyle lié à deux cations  $\text{Al}^{3+}$  respectivement en site octaédrique et en site tétraédrique. Aucune différence spectrale significative n'est visible pour les deux solides pendant cette expérience, à l'exception de la possibilité de déshydrater sous vide primaire l'alumine seule sans voir réapparaître la bande d'absorption forte à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , et qui de ce fait peut être attribuée à une liaison particulière mettant en cause le degré d'hydratation du solide. De même l'hydrogène étant inactif vis-à-vis de l'alumine, à cette température les spectres ne présentent aucune différence.

Au contraire la comparaison de la séquence d'adsorption d'isoprène sur le cuivre déposé sur alumine et sur l'alumine met en évidence certaines différences reproductibles sur l'ensemble des séries étudiées.

Après avoir effectué les différences spectrales suivant la méthode définie, la comparaison des aires sous pics mesurées pour les modes d'élongation de la liaison C-H dans le groupement méthyl et dans les groupements éthyléniques confirme l'adsorption d'isoprène sur les solides. A partir des résultats produits par l'étude en RMN du  $^{13}\text{C}$ , qui montrent parfaitement que le groupement méthyl n'est pas concerné dans le mécanisme d'adsorption de l'isoprène, nous pouvons supposer que le mode de vibration de ce groupement reste inchangé dans les spectres infrarouges. Si on compare les rapports correspondants à la mesure de l'aire associée aux vibrations C-H dans les groupements éthyléniques sur celle associée au groupement méthyl, l'observation de l'augmentation de la valeur de ce rapport pour les phases adsorbées ( 0,43 en moyenne pour  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  , 0,36 pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) par rapport à la phase liquide ( 0,18 ) peut être totalement attribuée aux liaisons éthyléniques, et met en évidence un type d'interaction différent pour chaque espèce adsorbée sur les deux solides.

Pour l'alumine l'absence de la bande à  $1100\text{cm}^{-1}$  permet de préciser parmi les mécanismes d'adsorption proposés celui qui correspond à l'interaction du carbone 3. A plus haute température, la manière dont l'isoprène s'adsorbe semble indiquer en accord avec les résultats déjà obtenus que celui se polymérise à la surface du solide. Les bandes de vibrations trop peu nombreuses sur le spectre de différence ne permettent pas une identification.

Enfin sur tous les spectres obtenus pour ces deux composés, il semble qu'il y ait participation des groupements hydroxyles dans le mécanisme d'adsorption. En effet la bande visible après déshydratation de ces solides, semble diminuer pendant l'adsorption, et réapparaître lorsque l'isoprène est désorbé.

D'un point de vue quantitatif sur l'ensemble des spectres enregistrés, en accord avec les résultats obtenus, la quantité d'isoprène fixé, est sensiblement supérieure pour le cuivre déposé sur alumine. En effet, dans ce cas, il semble que la partie irréversible soit plus

importante. Ce résultat reste cependant semi quantitatif à cause de la différence de signal entre les deux composés.

Lorsqu'après l'adsorption, la température de l'échantillon augmente, la désorption complète est toujours observée quelque soit le composé. En revanche, si l'adsorption commence à une température supérieure, des bandes de vibration superposées au spectre du solide apparaissent, et persistent au-delà du temps nécessaire à l'évacuation du volume de la cellule par le courant d'hélium. Dans le cas de l'alumine, peu de modes de vibration sont visibles, alors que pour  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  la plupart des bandes de l'espèce adsorbée sont visibles, accompagnées d'une bande supplémentaire qui n'appartient pas au spectre de l'isoprène, et qui pourrait provenir d'une fraction d'isoprène chimisorbé.

Enfin, uniquement pour le cuivre déposé sur alumine, puisque cette séquence ne présentait pas d'intérêt avec l'alumine, l'hydrogénation de l'isoprène est mise en évidence par la disparition rapide du spectre au regard des expériences menées en l'absence d'hydrogène. Sans aboutir à la proposition d'un mécanisme, la spectrométrie infrarouge permet cependant d'écarter la formation de méthyl 2 butène 2 des produits majoritaires de la réaction. Mais il n'est pas possible d'effectuer une discrimination entre les bandes appartenant à l'isoprène et celle du méthyl 2 butène 1. Ce dernier constitue en effet 80% des produits de la réaction.

#### **4.4.5 Interprétation des spectres infrarouges obtenus pour le "chromite de cuivre"**

Avant d'étudier les spectres obtenus pour ce solide, il convient de rappeler l'extrême difficulté rencontrée au cours de cette étude, à cause de l'absorption importante du composé par rapport à ces capacités à diffuser l'onde infrarouge. Ainsi l'enregistrement de tous les spectres s'est effectué au limite de fonctionnement de l'appareil. Comme pour la présentation des séquences d'analyse, l'interprétation portera sur les deux parties distinguées dans le paragraphe précédent.

##### **4.4.5.1 Activation du solide**

Les spectres du "chromite de cuivre" enregistré par transmission et par réflexion diffuse sont analogues et présentent trois régions distinctes : Fig. 82.

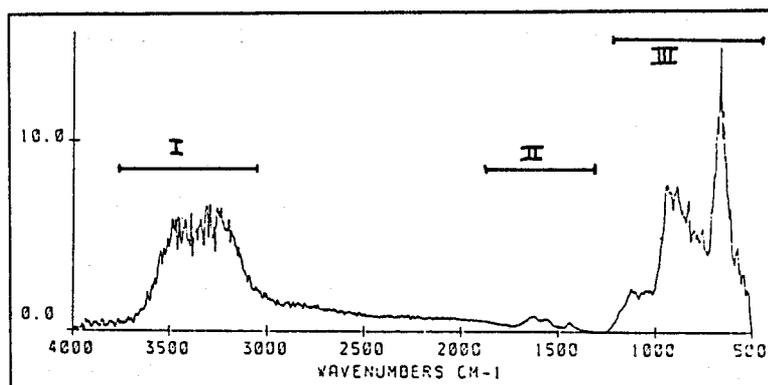


Figure 82.  
Spectre du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  étudié

La première région comporte deux bandes distinctes associées à des modes de vibration de l'eau. En accord avec les fréquences de vibration de l'eau trouvées dans la littérature pour des interactions de plus en plus fortes, il est possible d'attribuer parfaitement ces modes de vibrations.

La comparaison des modes d'élongation de l'eau obtenus pour la phase gaz, diluée dans  $\text{CCl}_4$ , diluée dans le diméthyl sulfonate tableau 4, avec ceux observés pour le chromite de cuivre met en évidence la concordance des fréquences pour le solvant qui présente les interactions les plus fortes :

- A  $1630 \text{ cm}^{-1}$  se situe le mode fondamental de déformation angulaire de l'eau.
- $3245 \text{ cm}^{-1}$  est l'harmonique du mode de déformation de l'eau.
- $3440 \text{ cm}^{-1}$  est le mode de vibration de la liaison O-H correspondant à l'élongation symétrique de l'eau. Ce mode est bien caractéristique de groupements hydroxyles et non de molécules d'eau dans la symétrie  $\text{C}_{2v}$ , car les liaisons par pont hydrogène donneraient un éclatement du mode en deux bandes caractéristiques, une correspondant à l'élongation de la liaison O-H libre, l'autre pour l'élongation de la liaison O-H associée.

La seconde région correspond aux bandes d'espèces carbonatées présentes dans le solide. Ces modes de vibrations sont analogues à ceux observés lors du traitement thermique sur l'alumine et sur le cuivre déposé sur alumine.

La troisième région contient les modes de vibration de la structure spinelle. Le spectre enregistré par transmission sur une pastille de KBr contenant 0,5% de matière permet de préciser la position des bandes de vibration sur le spectre du composé pur obtenu par

réflexion diffuse dans la cellule. Il est particulièrement remarquable d'obtenir des renseignements d'une aussi bonne qualité proportionnellement au niveau du signal avec lequel ils sont acquis.

De telles structures ont été amplement étudiées par Tarte [27], Preudhomme [28]. Ces auteurs ont montré que l'attribution des modes de vibration par spectrométrie infrarouge était impossible à l'aide de la théorie des groupes, celle-ci ne permettant pas d'établir une corrélation entre les fréquences et les modes de vibration. De plus en dehors du cas des structures spinelles normales, pour lesquelles le dénombrement donne quatre modes de vibration, ces structures entraînent l'apparition d'un plus grand nombre de bandes en fonction de la distribution cationique dans les différents sites de coordination. Il faut donc, pour attribuer ces modes, avoir recours à des "méthodes expérimentales". Selon Preudhomme, ces méthodes ne sont applicables que si l'on suppose que les vibrations des groupements concernés peuvent être considérées indépendamment du reste de la maille, et nécessitent la préparation d'une série continue de distribution ionique. Ceci est une approximation qui exclue les structures spinelles lacunaires qui ne peuvent pas être étudiées par cette méthode. La complexité du problème est encore augmentée par la présence supposée de liaisons métal/H<sub>2</sub>O, dont les modes de vibration actifs en infrarouge se situent sur deux domaines : autour de 800 cm<sup>-1</sup> et 550 cm<sup>-1</sup> pour Cr<sup>3+</sup>(H<sub>2</sub>O), et vers 880 cm<sup>-1</sup> et 540 cm<sup>-1</sup> pour Cu<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O).

Pendant le traitement thermique Fig. 83 a, b, c, la première région est affectée, au niveau des bandes de l'eau qui disparaissent à 423 K. Ce traitement n'est pas suffisant pour toucher les groupements hydroxyles. Avec la température les bandes de la deuxième région augmentent, comme cela a déjà été signalé. En ce qui concerne les modes de vibration du solide, l'allure générale semble peu modifiée. Seules des variations d'intensité au niveau de la bande à 950 cm<sup>-1</sup>, et celle du massif complexe autour de 666 cm<sup>-1</sup> paraissent fluctuer. Néanmoins, étant donné les conditions d'enregistrement de cette série unique, avec un signal extrêmement faible, et malgré l'observation de ces fréquences dans les spectres de transmission et de réflexion diffuse sans la cellule, il est impossible de conclure sans ambiguïté sur ces variations.

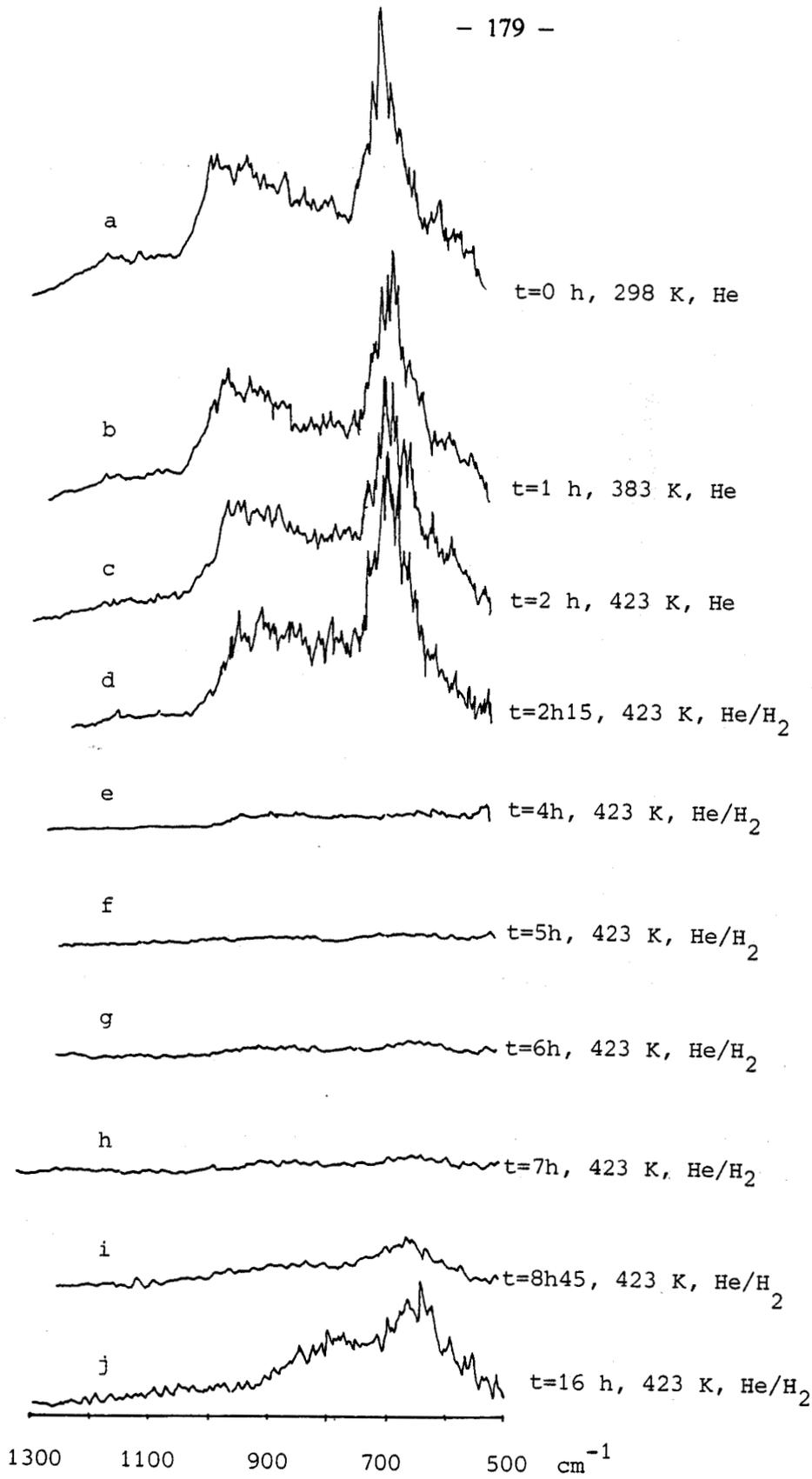
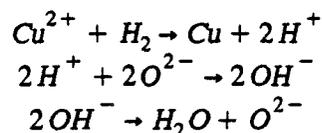


Figure 83.  
Activation du "chromite de cuivre"

En revanche, dès l'introduction d'hydrogène dans la phase gaz, des modifications notables sont visibles. Les bandes associées à l'élongation symétrique et la déformation angulaire de l'eau réapparaissent, en accord avec le mécanisme de réduction :

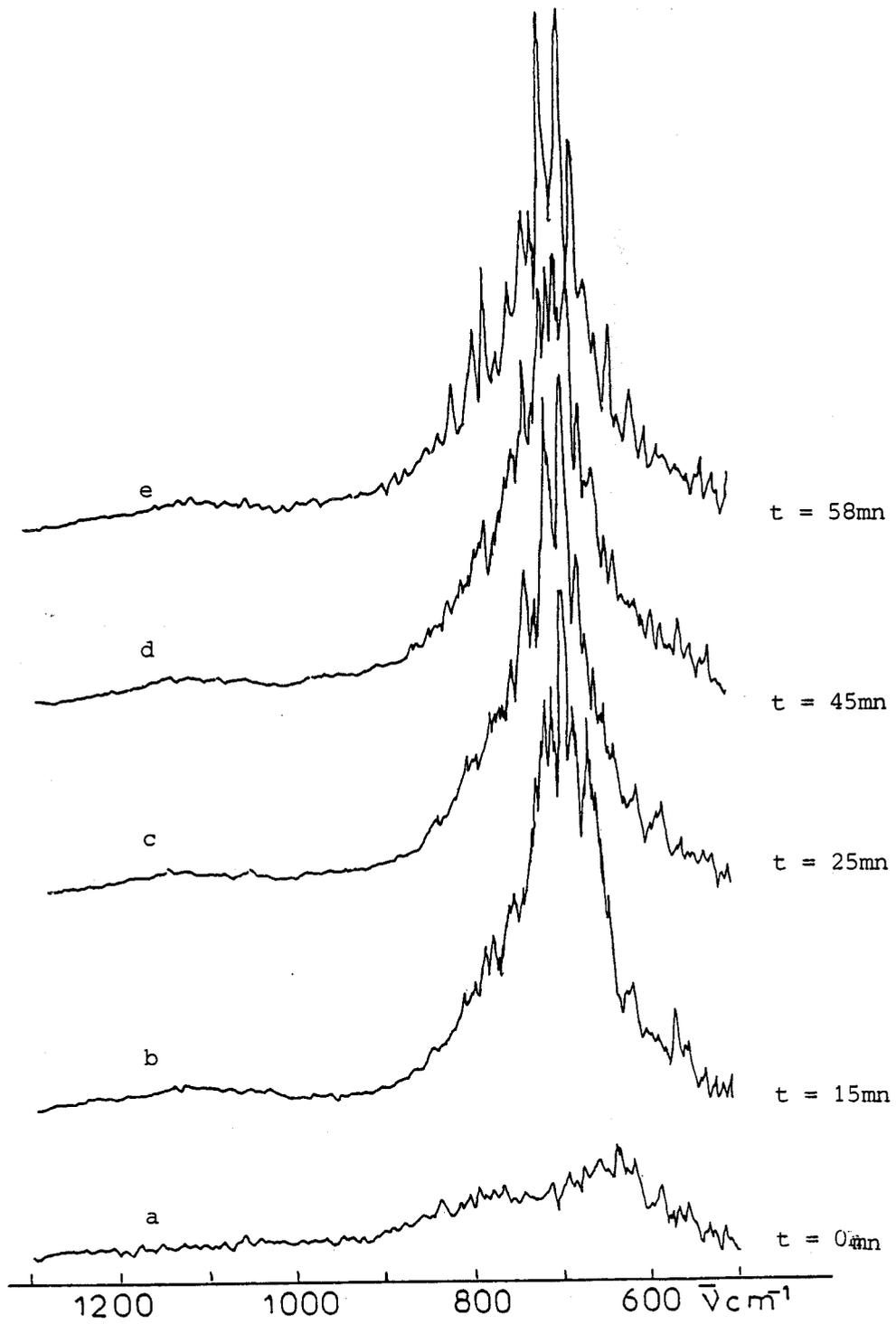


L'eau ainsi créée est éliminée par effet thermique, et entraîne la disparition quasi totale des O-H de surface. Pour les bandes de vibration du solide, une heure après le début de la réduction, le spectre infrarouge disparaît, Fig. 83 e. Cette disparition est attribuée à un couplage phonon-plasmon, déjà décrit au cours de l'étude de l'influence de la température sur le spectre infrarouge de l'oxyde de zinc [29]. Ce couplage résulte d'une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction provenant de la création lors de la réduction rapide d'une partie des espèces  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$  en phase dispersée, qui migrent à la surface des grains. Il faut attendre 16 heures avant d'enregistrer à nouveau un spectre de vibration du solide, due à la formation d'agrégats de cuivre qui libère une partie de la surface, Fig. 83 i. D'intensité plus faible, le spectre Fig. 83 j, présente deux bandes larges vers  $800 \text{ cm}^{-1}$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$ . Au vu des distributions ioniques obtenues respectivement pour l'état oxydé et l'état réduit, il paraît logique d'attribuer la bande autour de  $660 \text{ cm}^{-1}$  à l'état oxydé aux modes de valence de  $\text{Cr}^{3+}$  dans les sites octaédriques. Cette bande se déplace à  $635 \text{ cm}^{-1}$  à l'état réduit. Ceci serait en accord avec les fréquences trouvées dans la littérature pour les chromites normaux de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Enfin, la disparition des bandes entre  $1100$  et  $850 \text{ cm}^{-1}$  implique la détection infrarouge possible de l'ion  $\text{Cr}^{6+}$  qui disparaît simultanément comme cela a déjà été observé. Les autres transformations cationiques ainsi que la création d'ion hydrure ne peuvent pas être mises en évidence par cette unique expérience.

#### 4.4.5.2 Oxydation du "chromite du cuivre"

Dès l'étape de réduction terminée, l'influence de l'oxygène a été suivie par spectrométrie infrarouge. Contrairement à la phase de réduction du solide, la réaction du solide en contact avec le solide est beaucoup plus rapide. L'étude séquentielle des enregistrements met en évidence une modification radicale du spectre. L'intensité des bandes du solide passe en échelle de Kubelka-Munk de 6 unités à 30 unités, traduisant une augmentation importante des vibrateurs à la surface du solide. Une explication plausible consisterait à admettre la détection des vibrations de la liaison Cu-O dans ce domaine, dans lequel la réaction du cuivre métal avec l'oxygène produirait un accroissement du nombre de vibrateurs libérant simultanément la surface du cuivre métal. Ceci n'est pas en contradiction avec l'appartenance à l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  de la bande à  $635 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état réduit, puisque les spectres de références de l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$

et de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présentent respectivement une bande à  $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $615\text{ cm}^{-1}$  et à  $650\text{ cm}^{-1}$  [25], et associés aux espèces  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$  en site octaédrique. Mais dans ce cas il y aurait une dépendance des modes de vibration des deux espèces. L'oxydation n'est cependant pas totalement réversible du point de vue spectral, puisqu'en fin de traitement l'allure du spectre initial du composé n'est pas retrouvée. En effet, sans tenir compte des bandes qui apparaissent en épaulement, et qui pourraient provenir du bruit global du spectromètre dans cette région, le maximum de cette enveloppe se situe à  $700\text{ cm}^{-1}$ , soit un déplacement de  $30\text{ cm}^{-1}$ . Aucune autre bande, présente dans le spectre initial, n'est visible ( $950$ ,  $880$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui en accord avec l'attribution aux espèces  $\text{Cr}^{6+}$  [30] de certaines de ces bandes, signifierait que ce cation ne réapparaît pas en présence d'oxygène.



**Figure 84.**  
Réoxydation du "chromite de cuivre"

#### 4.4.5.3 Hydrogénation de l'isoprène

Cette séquence est menée rigoureusement comme dans le cas du cuivre déposé sur alumine. Cependant la quantité de signal renvoyée par le composé vers le détecteur, ainsi que la faible quantité présumée de matière, qui est analysée par le faisceau ne constituent pas des facteurs d'amélioration en vue de l'obtention du spectre de l'isoprène adsorbée. De plus, à cause de la faible réponse de l'isoprène très proche du niveau général de bruit, empêche dans ce cas d'effectuer les différences spectrales qui nous avaient permis de mettre en évidence les bandes de l'espèce adsorbée sur le cuivre déposé sur alumine. Néanmoins, dans les spectres enregistrés pendant l'adsorption, les bandes à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , et  $900\text{ cm}^{-1}$  sont détectables. La région des  $3000\text{ cm}^{-1}$  est inexploitable, le signal est trop faible, et les bandes ne sortent pas du bruit. En revanche, à partir des spectres infrarouges de références pour les produits susceptibles de se former Fig. 85, il semblerait au vu de cette seule expérience que le méthyl 2 butène 2 n'apparaît pas majoritaire. En effet, étant donnée l'intensité des bandes principales de l'espèce adsorbée, la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$ , absente dans le spectre de l'isoprène et du méthyl 2 butène 1 n'est pas détectée. A cause de l'impossibilité de mesurer les fréquences avec suffisamment de précision, ou de pouvoir effectuer une différence de spectre correcte, la discrimination entre les bandes de l'isoprène et du méthyl 2 butène 1 n'est pas évidente [30]. Outre les modes d'élongation C-H, la bande à  $1000\text{ cm}^{-1}$  aussi intense que celle à  $1600\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de l'isoprène constitue l'élément prépondérant dans la discussion. Cette dernière ne semble pas être présente dans les spectres enregistrés, mettant en évidence pour la réaction d'hydrogénation de l'isoprène avec le "chromite de cuivre" un mécanisme analogue à celui proposé pour le cuivre sur alumine.

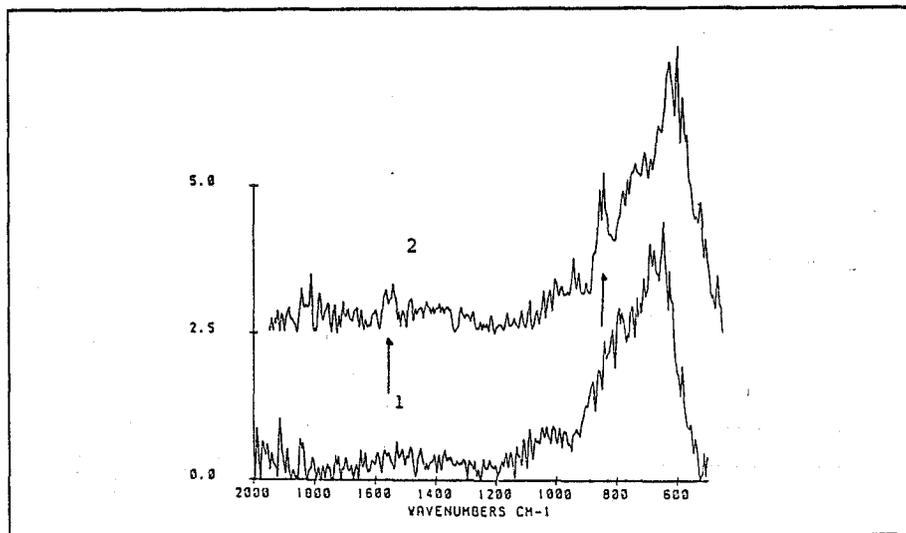


Figure 85.  
Hydrogénation de l'isoprène sur le "chromite de cuivre"

Pour conclure cette expérience concernant le contrôle "in situ" de l'activation du

"chromite de cuivre" ainsi que l'hydrogénation de l'isoprène sur ce solide, il faut encore signaler la volonté d'utiliser le montage aux limites de ces performances et de mettre à profit la majeure partie des avantages du couplage de la réflexion diffuse avec la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Ainsi d'autres études devraient être envisagées suivant le même protocole, mais en profitant des progrès effectués par l'infrarouge à transformée de Fourier et par la réflexion diffuse. Dans un premier temps, l'utilisation de la troisième génération de cellule, adaptée à la réflexion diffuse, augmenterait considérablement la qualité des spectres obtenus. Il deviendrait alors intéressant d'étudier d'autres distributions ioniques étant donné la sensibilité de l'infrarouge par réflexion aux modifications de la surface du solide. La transposition de ces études au domaine des basses fréquences par détection bolométrique permettrait de compléter ces résultats. La mise au point de ces techniques élaborées pourrait permettre une tentative d'attribution des modes de vibration du solide, et contribuer à la connaissance de la cinétique de réorganisation du solide. Enfin, la réduction sous deutérium pourrait constituer une preuve, si elles sont visibles de l'existence des liaisons métal-hydrogène dues à la mise en évidence d'hydrogène activé dans ces structures. Ces liaisons ont déjà été signalées pour le cobalt [22], et se situent vers  $1750\text{ cm}^{-1}$  et vers  $900\text{ cm}^{-1}$ . Dans cette série, l'apport de l'infrarouge à transformée de Fourier associé à la réflexion diffuse révèle sans ambiguïté, la durée de 10 heures nécessaire dans les conditions de l'expérience pour obtenir la phase activée du catalyseur. Ce résultat, dont l'obtention est impossible en spectrométrie infrarouge conventionnelle, découle directement de la méthode que nous avons mise au point, et confirme les observations précédentes.

Comme pour le traitement thermique et la réduction, la répétition de cette expérience avec la nouvelle génération de cellule, ainsi que l'étude complémentaire dans les basses fréquences permettrait d'obtenir de meilleurs résultats tant d'un point de vue spectroscopique que dans l'interprétation catalytique.

Enfin concernant l'hydrogénation catalytique de l'isoprène, cette étude, extrêmement limitée par le mauvais signal sur bruit avec lequel les spectres ont été enregistrés, laisse néanmoins entrevoir des possibilités de relier les expériences précédentes avec les informations spectrales obtenues. Dans le cas du "chromite de cuivre", la détection des bandes du solide ainsi que la fenêtre spectrale plus importante devrait permettre avec la troisième génération de cellule de préciser un plus grand nombre de résultats qui ne peuvent être donnés qu'à l'état de supposition dans la séquence d'adsorption. En revanche, cette étude montre clairement l'action de l'hydrogène et de la température sur le solide, et laisse espérer des résultats plus précis avec l'étude en parallèle de séries possédant des teneurs variables en cuivre, ainsi que des séries homologues contenant d'autres cations. Ceci permettrait par comparaison de relier l'état d'oxydation des cations du solide au spectre de réflexion diffuse pour des distributions différentes. Ceci pourrait aboutir à une meilleure connaissance de l'interaction entre l'espèce

adsorbée et la liaison oxygène du réseau. A cette fin d'autres diènes ou dérivés carbonylés pourraient être étudiés.

A partir de l'ensemble des résultats présentés dans ce dernier chapitre découle un certain nombre de conclusions qui intéressent à la fois le domaine de la catalyse et celui de la spectrométrie infrarouge. En premier lieu, l'objectif préliminaire que nous nous étions fixé a été atteint : à savoir l'efficacité de la réflexion diffuse associée à l'infrarouge à transformée de Fourier dans le cadre de l'étude de l'interaction solide gaz appliquée aux systèmes catalytiques. En effet, après une période de mise au point de l'appareillage, nous avons pu grâce à cette technique, mettre en évidence ou confirmer des résultats dans ce domaine. Au travers de la description du protocole d'étude, nous avons recherché particulièrement à valoriser les avantages considérables dans ce domaine du couplage réflexion diffuse avec la spectrométrie à transformée de Fourier. A ce titre, bien que n'étant pas une méthode reconnue dans l'étude des surfaces, la réflexion diffuse infrarouge utilisée conjointement à d'autres techniques, permet de préciser la nature des liaisons entre les espèces adsorbées et le support.

Dans le cadre de la spectrométrie et à partir de la chaîne de mesure que nous avons développée, les premiers résultats obtenus indiquent les modifications nécessaires à l'amélioration des performances de notre matériel :

- A court terme, l'augmentation du signal envoyé vers le détecteur permettrait d'approfondir les résultats que nous avons enregistrés sur la phase adsorbée concernant chaque solide, ainsi que d'obtenir de meilleures informations sur la phase de réduction du "chromite de cuivre". La troisième génération de cellule devrait permettre de solutionner ce problème d'énergie, ainsi que l'asservissement sous vide des principaux réglages de la cellule.
- Un autre aspect non négligeable dans les études qui nous concernent, est le facteur rentabilité de l'étude. La mise au point de la chaîne de mesure s'est donc effectuée en prenant en compte les éléments sensibles du système. Ces éléments sont d'autant plus importants que les temps de traitements sont longs, et une interruption durant cette phase met en jeu la fiabilité de l'expérience, et implique sa répétition. La résolution de ces problèmes, dont une partie est déjà effectuée, donnerait une plus grande souplesse à l'appareillage.
- Enfin la disposition à la sortie de la cellule d'un couplage chromatographie en phase gaz et infrarouge à transformée de Fourier produirait des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition des gaz après passage dans au travers du solide.

Concernant l'aspect catalytique de l'étude infrarouge des différents solides, résultent également quelques remarques prospectives :

- De manière générale pour tous les composés, l'étude de la réduction sous deutérium ainsi que la réaction isoprène deutérium sur le catalyseur permettrait peut être de mettre en évidence les modes de vibration attribués à l'hydrogène en interaction avec le solide et avec l'espèce adsorbée.
- Dans la séquence d'adsorption et d'hydrogénation, l'étude d'autres diènes pourrait, de manière analogue à l'étude au deutérium, servir à préciser les résultats associés à la phase adsorbée. Egalement, le suivi de l'interaction du système CO/CO<sub>2</sub> serait intéressant au vue de la réaction des impuretés présentes à la surface.
- Liée plus ou moins à l'aspect instrumental, la transposition de ces études au domaine des basses fréquences (500 ; 10 cm<sup>-1</sup>) permis par une détection bolométrique, ouvrirait l'accès aux informations propres aux solides. Associées à ce projet, des études à basse température pourraient fournir un moyen de ralentir l'aspect réactionnel et surtout de réduire la largeur des modes de vibration. Ces deux aspects seraient particulièrement intéressant dans le cas du "chromite de cuivre".
- Enfin une étude spécifique de la phase d'activation sur des distributions différentes du "chromite de cuivre" devrait accroître les informations sur les modes de vibration, et peut être fournir une attribution plus précise des bandes d'absorption.

De manière plus générale, la méthode de contrôle "in situ" que nous avons développée pourrait être étendue à d'autres systèmes réactionnels dont l'évolution significative est de l'ordre de quelques secondes et peuvent être initiés par la température, la pression, ou un rayonnement électromagnétique.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 4

1. J.C. VEDRINE : Physical methods for characterization of non metal Catalysts ; "Surface properties and Catalysts by non metals" ; J.P. BONNELLE, B. DELMON, E. DEROUANE ed. NATO ASI série C 105, 123, (1983).
2. D.M. HERCULES, S.H. HERCULES ; J. Chem. Education 61, 402, (1984).
3. A. BRADSHAW ; Appl. surf. Sci. 11-12, 712, (1982).
4. A. ISHITANI, H. ISHIDA, F. SOLEDA, Y. NAGASAWA ; Anal. Chem. 54, 682, (1982).
5. L.F. WIESERMAN, D.M. HERCULES, Appl. Spectrosc. 36, 361, (1982).
6. P. SABATIER, E.E. REID ; "Catalysis in organic chemistry" ; Van Nostrand ; Princeton New Jersey, (1922).
7. J.B. PERRI ; J. Phys. Chem. 69, 220, (1965).
8. B.C. LIPPENS, J.J. STEGGERDA ; "In Physical and chemical aspect of adsorbants and catalysts" ; B.G. Linsen ed. ; Academic New York p. 171, (1970).
9. H. KNOZINGER, P. RATNASAMY ; Catal. rev. sci. eng. 17, 31, (1978).
10. B.C. LIPPENS ; Thèse Delft (1961).
11. B. C. LIPPENS, J.E. DABROWSKI, J.B. BATT, H. BLISS ; J. Catal. 18, 297, (1970).
12. R.F. FRIEDMAN, J.J. FREEMAN, F.W. LYTTLE ; J. of cata 55, 10, (1978).
13. L. LOJASOCONO, M. SCHIAVILLE ; "Preparation of catalysts" ; B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET Eds. Elsevier Amsterdam 473, (1976).
14. K.T. JACOBS, C.B. ALCOCK ; J. Amer. Ceramic. Soc. 58, 192, (1975).
15. G. WROBEL, P. WALTER, J.P. BEAUFILS, C.R. Acad. Sci. C 283, 335, (1976).
16. H. ADKINS, R. CONNOR ; J. Am. Chem. Soc. 53, 1091, (1931).
17. G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER, J.B. BONNELLE, Mat. Chem. 6, 19, (1981).
18. L. JALOWIECKY, M. DAAGE, J.P. BONNELLE ; Appl. Catal. 16, 15, (1985).
19. M. DAAGE, J.P. BONNELLE ; Appl. Catal. 16, 355, (1985).
20. M. NIWA, J. HATTORI, M. TAKAHASHI, K. SHIRAI, M. WATANABE, Y. MURAKAMI ; Anal. Chem. 51, 46, (1979).
21. N.V. TARASOVA, L.M. SVERDLOV ; Opt. Spektr. III Molecular spectroscopy 140, (1967).

22. H. KNOZINGER, B. STUBNER ; J. Phys. Chem. 82, 1526, (1978).
23. K. NAKAMOTO "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds" ; Willey Interscience 3<sup>rd</sup> ed. (1978).
24. D.G. RETHWICH, J.A. DUMESIC ; Langmuir 2, 73, (1986).
25. T. TAGAWA, Y. AMENOMIYA ; Appl. Spectrosc. 39, 358, (1985).
26. J.R. FERRARO ; "Low Frequency Vibrations of inorganic and coordination compounds" ; Plenum Press New York (1981).
27. P. TARTE ; Spectrochim. Acta. 21,313,(1965).
28. J. PREUDHOMME ; Thèse Liège, (1970).
29. F. BOCCUZZI, G. GHIOTTI, A. CHIORINO ; J. Chem. Soc. Faraday trans 2, 79, 1779, (1983).
30. J. ARSENE, M. LENGLET, A. ERB, P. GRANGER, Rev. Chim. Min. 15, 320, (1978).
31. C. DEPECKER, G. WROBEL, P. LEGRAND ; Mikrochim. Acta (à paraître).

## Conclusion générale

Dans ce travail prospectif, nous avons tenu à aborder la réflexion diffuse suivant de multiples directions, afin de mettre en évidence les principales caractéristiques de cette technique associée à la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier.

La mise au point théorique, que nous avons effectuée à partir d'une synthèse bibliographique sur une période étendue et touchant à des thèmes très divers, a permis de mettre en place en l'absence de théories rigoureuses, les concepts fondamentaux de cette technique.

L'examen des différents aspects dégage la dualité du phénomène de réflexion et l'associe au type de surface. Des paramètres définissant l'état de surface, influent sur le phénomène de réflexion dont seules les théories phénoménologiques (en particulier celle de Kubelka-Munk) délivrent une information spectroscopique suivant certaines approximations.

Parallèlement le développement instrumental a progressé en fonction des théories et naturellement de l'apport considérable de l'IRTF. La transposition récente des cavités sphériques de l'U-V-Visible aux cavités asphériques utilisées dans tout le domaine révèle le dynamisme de cette méthode dont l'extrapolation à la microspectrométrie n'est pas sans analogie avec le développement du Raman.

Toutes ces considérations ont été ensuite reprises de manière plus appliquées pour interpréter les spectres enregistrés avec cet appareillage.

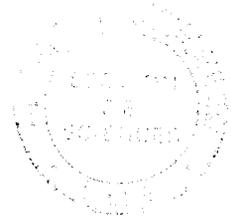
Répondant aux besoins actuels dans le domaine du contrôle qualité, la réflexion diffuse offre par l'extraordinaire souplesse de son échantillonnage des solutions à de nombreux problèmes posés dans l'analyse infrarouge des composés solides. Néanmoins, la connaissance des paramètres régissant l'état de surface, ainsi que les caractéristiques instrumentales du montage, sont nécessaires pour l'interprétation correcte des résultats.

Dans ces conditions, la maîtrise de cette technique apporte aux spectroscopistes un outil puissant qui accroît le potentiel analytique de la spectrométrie infrarouge.

A titre d'exemple, l'étude de l'interface solide/gaz illustre parfaitement notre démarche. La maîtrise de la spectrométrie infrarouge par réflexion diffuse (SIRRD) a permis de caractériser l'interaction de faible quantité d'un diène adsorbé sur un solide catalytique. Dans

cette étude, les principaux avantages de la méthode, que nous avons développée, ont été valorisés.

Loin d'être exhaustive, cette étude prospective soulève un certain nombre de problèmes. Tant qu'il n'existera pas de modèle prenant en compte les paramètres définissant l'état du solide, et qu'ainsi seule l'expérience déterminera la relation paramètres/spectre, cette méthode ne progressera que par bonds. De manière beaucoup plus générale, l'apport d'une nouvelle image de l'objet solide étudié, suggère de la part du spectroscopiste une réflexion sur la représentabilité de cette image spectrale qui est pratiquement absente des études par transmission, concernant la dynamique moléculaire.



## RESUME

Parmi les différentes techniques d'analyse des composés solides, la réflexion diffuse a longtemps été limitée au domaine UV-Visible. Les progrès des systèmes de détection, l'accroissement de la sensibilité des spectromètres infrarouges à transformée de Fourier ont favorisé le développement de cette technique dans l'infrarouge.

Le dispositif expérimental comporte une cavité collectrice composée de deux miroirs ellipsoïdaux permettant d'ajuster les focales respectivement sur le détecteur et l'échantillon, ce qui n'est pas réalisable dans le cas de cavité sphérique utilisée en UV. D'autre part, cette disposition élimine presque totalement la réflexion spéculaire. Les spectres obtenus traduisent la réflectance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Ils sont comparables à ceux obtenus par transmission. Le principal avantage de cette méthode est la souplesse d'échantillonnage. Il est en effet possible d'analyser, de manière non destructive de faibles quantités de matière sans préparation préalable en éliminant les éventuelles perturbations (broyage, pastillage, emploi de dispersifs) inhérentes à la spectrométrie I.R. conventionnelle.

A partir d'une mise au point théorique et instrumentale sur ce sujet se sont dégagés un ensemble de paramètres conditionnant l'obtention des spectres. La faisabilité de la technique a été entreprise et illustrée par des exemples pratiques.

De cette étude résulte un certain nombre d'avantages qui ont été valorisés simultanément avec ceux inhérents à la spectrométrie IRTF, en vue de suivre l'évolution de systèmes catalytiques sous des conditions moins perturbatrices que lors des études en transmission. Plus particulièrement, au cours du contrôle "in situ" des interactions solide/gaz, cette technique bien maîtrisée, s'est avérée très complémentaire des méthodes spécifiques d'analyse de surface.

Mots-clés :

Infrarouge - Réflexion diffuse - IRTF - Adsorption - Surfaces  
Catalyse