

N° d'ordre 1121

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention: SPECTROCHIMIE

par

Kamal MORADI

**SPECTROMETRIE DE REFLEXION DIFFUSE EN
INFRAROUGE MOYEN: APPORTS A L'ANALYSE DES
POUDRES ET DES INTERFACES**

Soutenu le 19 mai devant la Commission d'Examen :

Membres du Jury :



MM	M. BRIDOUX	Président
	T. THEOPHANIDES	Rapporteur
	P. PAPOULAR	Rapporteur
	A. BURNEAU	Rapporteur
	J. P. HUVENNE	Examineur
	C. DEPECKER	Examineur
	J. CORSET	Examineur

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes frères et sœurs

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (UPR A 2631 L), dirigé par Monsieur J. Corset., Directeur de Recherches . Je tiens à lui exprimer ma profonde et sincère gratitude pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail et qu'il reçoive mes profonds remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir fait bénéficier de sa bienveillance et de sa grande compétence scientifique en dirigeant ce travail. Je le remercie également d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Que Monsieur M. BRIDOUX, Professeur à l'Université d'Artois reçoive mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.

Monsieur T. THEOPHANIDES , Professeur à l'Ecole Polytechnique d'Athènes ,Monsieur R. PAPOULAR ,Directeur de Recherches (Centre d'Etude Nucléaire de Saclay -C.N.R.S.-) et Monsieur A.BURNEAU Professeur à l'Université de Nancy I , ont accepté volontiers d'être rapporteurs de ce mémoire . Je les remercie vivement.

Que Monsieur J.P. HUVENNE. , Professeur à l'Université de Lille II qui a bien voulu examiner ce travail , trouve ici l'expression de ma sincère gratitude .

Je remercie chaleureusement Monsieur C. DEPECKER. Chargé de Recherches au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide -C.N.R.S.- ,pour son aide précieuse et continue qui m'ont permis de mener à terme ce travail . Je le remercie également d'avoir bien voulu participer à ce jury .

Je tiens également à remercier Monsieur J. BARBILLAT , Chargé de Recherches au L.A.S.I.R. pour l'aide qu'il m'a apporté pour la simulation optique de l'accessoire de Réflexion Diffuse ; Monsieur J.M. GLOAGUEN , Maître de Conférence à Lille I -L.S.P.E.S. C.N.R.S.- pour l'analyse des poudres par Microscopie Electronique à Balayage et Messieurs J. LIMOUSI et J.P. FORGERIT . du L.A.S.I.R. (Section de Thiais) pour la programmation des équations mathématiques .

Je remercie également le personnel technique du L.A.S.I.R. et plus particulièrement messieurs B. PAPILLON .et R. DEMOL pour la réalisation mécanique du matériel indispensable à la partie expérimentale de ce travail .

Madame C. PERREAU (Section de Thiais) et Monsieur J. P. LABAEYE ont assuré aimablement la réalisation matérielle de cet ouvrage . Je les remercie sincèrement .

Enfin , je tiens à exprimer mon amitié à tous les membres du laboratoire ainsi qu'aux personnes extérieures dont le concours a facilité l'obtention de ces résultats .

S O M M A I R E

INTRODUCTION GENERALE	3
I - DIFFERENTS TYPES DE SPECTROSCOPIES POUR L'ETUDE DES INTERFACES	9
Introduction	11
I-1 - Surfaces lisses - Réflexion spéculaire	12
I-1-1 - Réflexion externe	12
I-1-2 - Réflexion interne	17
I-2 - Surfaces rugueuses - Réflexion diffuse	22
I-2-1 - Théories rigoureuses de la diffusion :	
Diffusion simple et multiple	27
I-2-1-1 - Diffusion simple	28
I-2-1-2 - Diffusion multiple	36
I-2-2 - Théories phénoménologiques de la réflexion diffuse	36
I-2-2-1 - Théories continues	37
I-2-2-2 - Théories statistiques	43
Conclusion	61
II - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ACCESSOIRES DE REFLEXION DIFFUSE	65
Introduction	67
II-1 - Différents types d'accessoires	67
II-2 - Figures de mérite	70
II-3 - Accessoire et spectromètre utilisé	75
II-3-1 - Spectromètre utilisé : Bruker IFS 113V	75
II-3-2 - Accessoire "Praying Mantis" de Harrick - DRA 2CI	76
II-3-3 - Alignement optique de l'accessoire	83
II-3-4 - Contrôle et performances de l'accessoire Harrick - DRA 2CI	86
Conclusion	96
III - REFLEXION DIFFUSE DES POUDRES NON ABSORBANTES	99
Introduction	101
III-1 - Caractérisation des poudres utilisées	101
III-1-1 - Choix et mode de préparation des poudres	101
III-1-2 - Densité et morphologie des poudres	104
III-2 - Influence de la granulométrie et du tassement sur la réflexion diffuse	112
III-3 - Influence de l'indice de réfraction sur la réflexion diffuse	117
Conclusion	120
IV - CARACTERISATION DU VOLUME D'INTERACTION EN REFLEXION DIFFUSE IRTF DES POUDRES NON ABSORBANTES	123
Introduction	125

IV-1 - Profondeur d'interaction	126
IV-1-1 - Paramètres de diffusion et épaisseur de la couche du dispersif	126
IV-1-2 - Principe de la mesure	127
IV-1-3 - Influence de l'indice de réfraction et de la granulométrie du milieu diffusant	135
IV-2 - Extension latérale du volume de diffusion	138
IV-2-1 - Principe de la mesure	139
IV-2-2 - Influence de l'indice de réfraction et de la granulométrie du milieu dispersif	145
IV-3 - Discussion	148
Conclusion	154
V - REFLEXION DIFFUSE D'UN MELANGE D'UNE POUDRE ABSORBANTE ET D'UN DISPERSIF	157
Introduction	159
V-1 - Paramètres influants sur le spectre de réflexion diffuse de poudres absorbantes diluées dans un dispersif	159
V-1-1 - Différentes composantes de la réflexion diffuse	159
V-1-2 - Linéarité de la fonction de Kubelka-Munk	161
V-1-3 - Différents paramètres affectant le spectre d'absorption IR en réflexion diffuse	164
V-2 - Mesure du volume de diffusion de mélanges CaCO₃-KBr	167
V-3 - Influence de la hauteur de l'échantillon sur l'intensité des bandes d'absorption du spectre de réflexion diffuse	173
V-4 - Influence de la taille des particules sur la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk	176
V-5 - Comparaison des spectres obtenus en transmission et en réflexion diffuse avec différents dispersifs	179
V-6 - Discussion	183
Conclusion	184
VI - APPLICATION DE LA REFLEXION DIFFUSE A L'ETUDE DES SURFACES ET INTERFACES : ETUDE DU GREFFAGE DES FIBRES DE NYLON 6-6 PAR LE METHACRYLATE DE METHYL	187
Introduction	189
VI-1 - Caractérisation d'un film mince de PMMA déposé sur du Nylon 6-6	189
VI-2 Application de la technique de réflexion diffuse à l'étude du greffage des fibres de Nylon 6-6, de diamètre 10 à 14μm, par le méthacrylate de méthyl, MMA	202
Conclusion	214
CONCLUSION GENERALE	217

I N T R O D U C T I O N

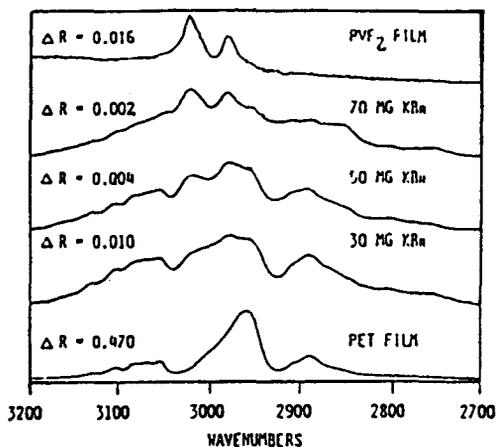
La technique de réflexion diffuse a d'abord été développée dans le proche UV et le visible grâce à l'efficacité des sphères d'intégration et à la sensibilité des photomultiplicateurs et elle est restée longtemps peu employée dans l'infrarouge moyen. Dans ce domaine, l'énergie de la source diffusée par l'échantillon était trop faible pour permettre d'obtenir des spectres avec une résolution (2 à 4cm^{-1}) et un rapport signal sur bruit convenable. L'apparition, vers 1978, des travaux du groupe de P.R. Griffiths à l'université de Californie est, avec le développement d'optiques plus adaptées et celui de la spectrométrie à transformée de Fourier, à l'origine d'un regain d'intérêt pour l'utilisation de cette technique dans le moyen infrarouge. Le remplacement des spectromètres dispersifs par les interféromètres mieux adaptés à l'étude de sources larges et celui des thermocouples par des détecteurs quantiques refroidis sont à la base du gain de sensibilité qui était nécessaire au développement de cette technique.

La réflexion diffuse, contrairement à la réflexion spéculaire, s'effectue dans toutes les directions (distribution angulaire isotrope de l'intensité de la radiation réfléchie). Pour les poudres peu absorbantes de dimensions supérieures à la longueur d'onde d'analyse, la lumière diffusée résulte de la pénétration du rayonnement au sein du milieu pour émerger à la surface après de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur un ensemble de particules dont les faces sont inclinées aléatoirement et qui agissent comme autant d'interfaces élémentaires. Quand la composante de la réflexion spéculaire est très faible devant celle de la réflexion diffuse, le spectre de réflexion diffuse prend l'apparence d'un spectre de transmission. Cette technique a été utilisée avec succès dans différents domaines, conjointement avec des techniques bien connues de spectrométrie infrarouge (transmission, ATR, ...) mais elle reste souvent reléguée au cas où les techniques conventionnelles ne peuvent être appliquées. Elle permet l'analyse de la surface mate d'échantillons massiques, de couches déposées à la surface de matériaux (papiers, peintures), de fibres et de poudres, ... En outre, le spectre de tous ces échantillons solides peut être obtenu avec peu ou pas de préparation. Le développement de matériaux nouveaux tels que les matériaux composites ou la caractérisation des interfaces entre composants (catalyseurs, ensimage de fibres de renfort, couchage du papier, ...) est un problème essentiel et a suscité un nouvel intérêt pour son emploi.

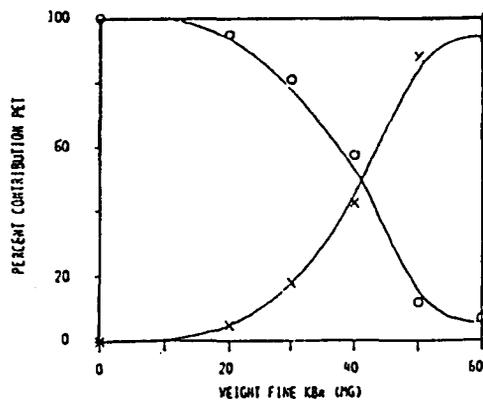
Le spectre de réflexion diffuse peut être facilement obtenu quand l'échantillon est très diffusant et peu absorbant. Ce spectre est en général extrêmement compliqué car il peut être la somme de composantes très

différentes obtenues par réflexion externe, réflexion interne, transmission et diffraction. Différents modèles théoriques ont été développés pour l'interprétation de ces spectres, mais seul le modèle unidimensionnel de Kubelka-Munk, reliant l'énergie diffusée à des paramètres phénoménologiques d'absorption K et de diffusion S , semble avoir été employé pour l'utilisation en analyse quantitative de cette technique.

Un premier travail entrepris au laboratoire par C. Depecker, en vue de mieux cerner les possibilités analytiques de cette technique, avait attiré notre attention sur l'extension latérale du volume de l'échantillon concerné par la diffusion. Une nouvelle application de cette technique à l'étude de la surface de polymères en 1984 a également suscité notre intérêt. H. Ishida *et al.* dans le laboratoire du Professeur J.L. Koenig montraient, en effet, que l'utilisation d'un dispersif en poudre déposé sur un échantillon massif permettait d'observer presque exclusivement le spectre de la couche superficielle du polymère. Ils avaient utilisé pour cela un film mince de fluorure de polyvinylidène, PVF_2 (indice de réfraction, $n=1,42$), d'épaisseur $1,5\mu m$ déposé sur un film épais de polyéthylène téréphtalate, PET (indice de réfraction, $n=1,58$), d'épaisseur $29\mu m$. Leur travail montrait clairement que, lors de l'addition de couches fines d'un dispersif en poudre tel que KBr , le spectre du polymère sous-jacent PET caractérisé par la bande $\nu(CH)$ à $2970cm^{-1}$ diminuait au profit de l'observation presque exclusive du spectre du film supérieur PVF_2 caractérisé par la bande $\nu(CH)$ à $3040cm^{-1}$.



(a)



(b)

(a) Evolution des spectres de PVF_2 sur PET en fonction de la masse de KBr additionné ; (b) Pourcentage de contribution du PET (O) et de PVF_2 (X) au spectre du composite en fonction de la masse de KBr additionné

S.R. Culler, M.T. Mc Kenzie, L.J. Fina, H. Ishida et J.L. Koenig
Applied Spectrosc. 38-6, 791 (1984)

L'intérêt considérable de cette technique pour analyser la surface de fibres, soit ensimées, soit modifiées, pour la réalisation de composites nouveaux, nous a incité à rechercher une meilleure compréhension du spectre de réflexion diffuse, en vue d'améliorer ses conditions d'obtention. Ainsi, l'étude des fibres de verre E (diamètre 9 à 14 μ m) est, par suite de leur forte absorption, très difficile en transmission. Celle-ci nécessite un broyage qui risque de modifier leur surface par arrachement. C'est pourquoi l'utilisation de sections de fibres de quelques millimètres ou de tissages de fibres grâce à cette technique est particulièrement intéressante. L'utilisation de dispersifs permet de plus, dans ce cas, d'éviter les phénomènes de polarisation liés à l'alignement des fibres. En spectrométrie par transmission de liquides, solutions ou pastilles homogènes de poudre comprimée, le mode d'éclairement et de collection de la lumière permet en général une bonne reproductibilité des mesures dans le cas de milieux faiblement absorbants. En revanche, pour la réflexion diffuse, les modes d'éclairement et de collection diffèrent. La possibilité d'analyser des échantillons pulvérulents sur un large domaine de concentration induit une forte dépendance de la mesure vis-à-vis de la concentration, des caractéristiques optiques, morphologiques et granulométriques de l'analyte et de la matrice non absorbante qui ont été peu prises en considération.

Après un rappel des différents types de réflexion et des phénomènes qui les caractérisent, nous préciserons dans un premier chapitre les différents modèles théoriques qui permettent de rendre compte de la réflexion diffuse et guideront notre analyse des résultats obtenus dans la suite du travail. Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la description des accessoires de réflexion diffuse décrits dans la littérature et les critères qui permettent de les comparer. Puis, nous examinerons au vu de ces critères le spectromètre et l'accessoire que nous avons utilisés. Le troisième chapitre présente les caractéristiques (taille, densité, morphologie des grains) des quatre dispersifs choisis pour leur différence d'indice de réfraction que nous utiliserons tout au long de ce travail et l'analyse de l'influence de la taille des particules et de leur indice de réfraction sur l'intensité de la réflexion diffuse. Le quatrième chapitre sera consacré à la détermination du volume de diffusion : profondeur d'interaction et extension latérale, en fonction des mêmes paramètres. Après avoir ainsi caractérisé la réflexion diffuse d'un dispersif non absorbant en fonction de ses caractéristiques optiques, nous aborderons, dans le cinquième chapitre, les mélanges de poudres

absorbantes à analyser (analyte) avec de tels dispersifs. Nous tenterons alors une première analyse de l'influence de la taille relative des particules de l'analyte et du dispersif sur l'utilisation de cette technique en analyse quantitative par réflexion diffuse. Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de la modification des fibres de nylon 6,6 par greffage de polyméthacrylate de méthyle, en vue d'illustrer l'intérêt de la technique d'Ishida et Koenig pour distinguer un simple dépôt d'un greffage et nous permettra de proposer une première interprétation des possibilités et des limites de cette technique pour l'étude des interfaces.

CHAPITRE I

DIFFERENTS TYPES DE SPECTROSCOPIES POUR L'ETUDE DES INTERFACES

La spectrométrie de réflexion diffuse est basée sur l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu pulvérulent. La lumière pénétrant dans l'échantillon constitué de particules subit des phénomènes de diffusion, réflexion, réfraction et diffraction. Ces phénomènes contribuent à renvoyer de manière diffuse une partie de la radiation incidente dans l'hémisphère entourant l'échantillon. L'intensité de la lumière renvoyée, appelée réflectance diffuse, dépend des propriétés optiques de l'échantillon (indice de réfraction n , indice d'absorption k , taille D , morphologie et état de surface des particules, ...). Souvent, pour mesurer un spectre de réflexion diffuse, on est amené à diluer l'analyte dans un dispersif non absorbant. Cette dilution est indispensable pour minimiser certaines distorsions spectrales et éviter la saturation de certaines bandes d'absorption. Les faces des particules d'analyte et de dispersif inclinées aléatoirement se comporteront comme autant d'interfaces élémentaires et puisque le diamètre des particules dans la poudre est généralement faible, la distance moyenne entre les particules voisines est plus faible que la longueur d'onde de la radiation. Ainsi, à la surface des particules de l'analyte, les photons rencontrent une interface qui est mieux décrite comme dispersif-analyte que comme air-analyte. En supposant que les particules sont sphériques et que dans un milieu pulvérulent la distribution des angles d'incidence est aléatoire, différents types de réflexions spéculaires peuvent coexister à l'interface dispersif-dispersif, dispersif-analyte ou analyte-analyte. Pour cela, il s'est avéré indispensable d'exposer dans la première partie de ce chapitre les différentes lois optiques gouvernant chaque type de réflexion spéculaire et les techniques spectrométriques qui en découlent pour mieux cerner les problèmes optiques qu'on peut rencontrer lors de la diffusion de la lumière par un milieu pulvérulent.

La réflexion diffuse, contrairement à la réflexion spéculaire, prend en compte une distribution angulaire isotrope de l'intensité de la radiation réfléchie. On distingue du point de vue théorique la diffusion simple pour des particules isolées supposées sphériques (Rayleigh, Mie, ...) et la diffusion multiple quand la distance entre les particules est tellement faible qu'elles s'auto-irradient (Lambert, Theissing, ...). Ces théories seront exposées dans la deuxième partie de ce chapitre.

La complexité du processus de réflexion diffuse d'un assemblage de particules rend difficile ou impossible la construction d'un modèle rigoureux de la diffusion multiple. Alors, de nombreux auteurs ont tenté de développer des théories phénoménologiques de l'absorption et de la diffusion par de tels

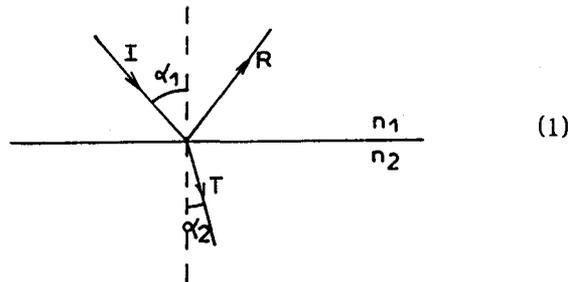
assemblages. Deux grandes familles de théories peuvent être distinguées. On rencontre d'une part des théories basées sur des modèles continus décrivant les propriétés de diffusion et d'absorption pour un milieu donné en deux constantes phénoménologiques (K et S). Parmi celles-ci, la théorie de Kubelka-Munk est la plus connue et la plus largement appliquée. Cette théorie sera présentée dans ce chapitre. Les théories basées sur des modèles statistiques, d'autre part, prennent en compte les propriétés macroscopiques de particules individuelles constituant le milieu. Ces théories tentent de faire des sommations de toutes les réflexions, réfractions et diffractions se produisant à la surface des particules. Parmi ces théories, celle de Melamed constitue un modèle de référence. Cette théorie sera développée dans ce chapitre, ainsi que les modèles de particules de Simmons. Nous consacrerons la dernière partie de ce chapitre à une étude comparative des différents modèles statistiques qui nous ont semblé les plus importants.

I-1 - SURFACES LISSES. REFLEXION SPECULAIRE

I-1-1 - Réflexion externe

La réflexion est dite "externe" quand l'onde lumineuse se propage d'un milieu moins réfringent vers un milieu plus réfringent, $n_1 < n_2$. La propagation d'une onde à travers l'interface lisse séparant deux phases homogènes est décrite par les lois de Descartes et Fresnel. L'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence. L'angle de réfraction est relié à l'angle d'incidence par la loi de Descartes :

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



Les relations de Fresnel vont permettre de calculer l'énergie du faisceau réfléchi (R) et transmis (T) en fonction de l'énergie du faisceau incident (I), de l'angle d'incidence α_1 et de l'indice de réfraction des deux milieux, n_1 et n_2 .

I-1-1-1 - Milieu non absorbant

Si le milieu est transparent, l'indice (n) est réel. Pour une simple interface, les équations de Fresnel donnant l'amplitude des ondes réfléchies

(r) en fonction de l'état de polarisation, perpendiculaire au plan d'incidence (\perp) ou parallèle au plan d'incidence (\parallel) sont :

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2} = \frac{-\sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (2)$$

et

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \alpha_1 - n_1 \cos \alpha_2}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2} = \frac{\text{tg}(\alpha_1 - \alpha_2)}{\text{tg}(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (3)$$

L'intensité de l'onde réfléchie sera alors :

$$R_{\perp} = r_{\perp}^2 = \frac{\sin^2(\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin^2(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (4)$$

et

$$R_{\parallel} = r_{\parallel}^2 = \frac{\text{tg}^2(\alpha_1 - \alpha_2)}{\text{tg}^2(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (5)$$

A l'incidence normale $\alpha=0^\circ$, on aura :

$$R_{\perp} = R_{\parallel} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (6)$$

Dans ce cas, l'intensité ne dépendra pas de l'état de polarisation. La figure I-1 compare (lignes pleines) la variation de l'intensité de la lumière réfléchie, pour les deux polarisations, en fonction de l'angle d'incidence [I]. L'angle d'incidence $\alpha_1=0^\circ$ correspond à l'incidence normale, tandis que l'incidence $\alpha_1=90^\circ$ correspond à l'incidence rasante. On constate, dans le cas de cette interface que la réflectance sous incidence normale est de 25%. L'intensité de la réflectance pour une polarisation perpendiculaire R_{\perp} est toujours supérieure à celle de la réflectance pour une polarisation parallèle R_{\parallel} . R_{\parallel} présente de plus un minimum nul pour l'angle de Brewster (α_B). Cet angle est égal à :

$$\alpha_B = \text{tg}^{-1}(n_2/n_1) \quad (7)$$

I-1-1-2 - Milieu absorbant

Pour les milieux absorbants, les formules de Fresnel et Descartes sont utilisées avec l'indice de réfraction complexe, $n - i\kappa \equiv n(1 - i\kappa/n)$, la partie

imaginaire de cet indice correspond à l'indice d'absorption κ ou d'extinction k . Les angles de réflexion et de réfraction deviennent aussi complexes.

$$\sin \alpha_1 = \frac{\sin \alpha_2}{n(1+ik)} \quad (8)$$

et

$$\cos \alpha_2 = \frac{(n^2(1-ik)^2 - \sin^2 \alpha_1)^{1/2}}{n(1-ik)} \quad (9)$$

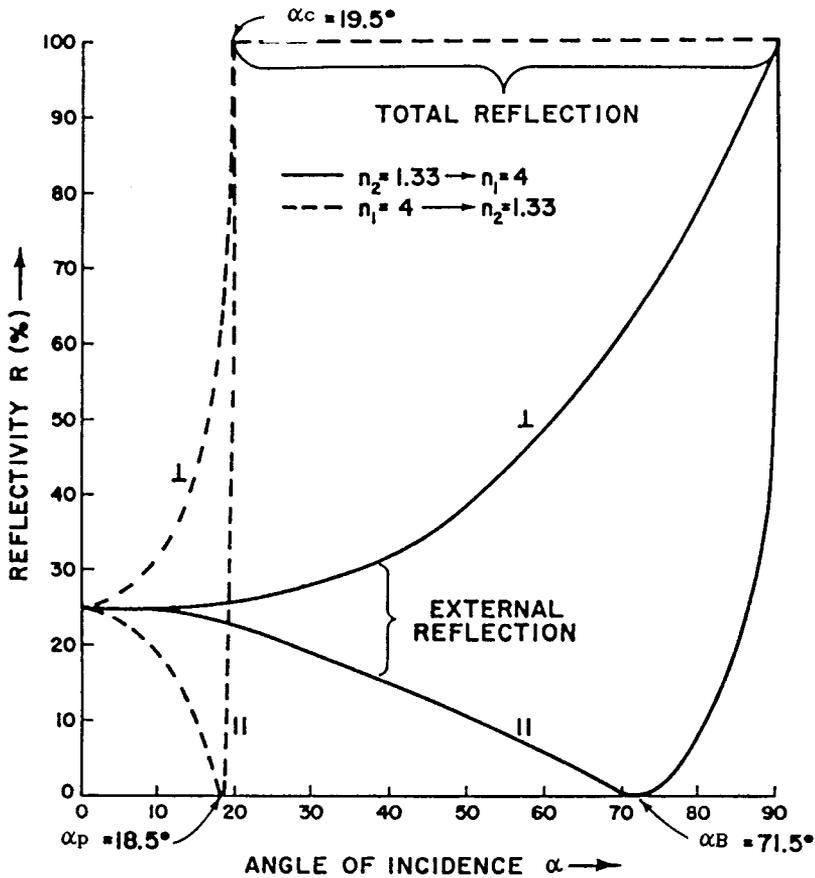


Fig. I-1 : Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour une interface milieux-indices $n_1=4$ et $n_2=1,33$ pour la lumière polarisée perpendiculairement R^\perp et parallèlement $R_{//}$ par rapport au plan d'incidence
 — réflexion externe ; --- réflexion interne
 α_c , α_B et α_p sont respectivement les angles critique, de Brewster et de polarisation principale[1].

Si on utilise ces valeurs dans les formules de Fresnel, le rapport $R_\perp/R_{//}$ sera complexe, ce qui implique qu'une onde incidente polarisée linéairement sera réfléchiée avec une polarisation elliptique (ainsi la mesure de l'ellipticité de la radiation réfléchiée, à divers angles d'incidences, permettra la détermination de l'indice de réfraction complexe). Pour l'incidence normale, on aura :

$$R_{\perp} = R_{//} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + n_2^2 k^2}{(n_1 + n_2)^2 + n_2^2 k^2} \quad (10)$$

Si $k=0$, on retrouve la formule (6).

Dans ces milieux absorbants, la figure I-1 sera modifiée. $R_{//}$ ne s'annule plus et passe seulement par un minimum "pseudo-angle de Brewster".

I-1-1-3 - Différents types de spectroscopie de réflexion spéculaire

La réflexion spéculaire est très intéressante pour l'analyse de matériaux polis ou de revêtements très minces sur des surfaces lisses et réfléchissantes. Plusieurs types de spectroscopies sont utilisées, en particulier lorsque le second milieu est un matériau fortement réfléchissant sur lequel est déposé une couche ou un film mince que l'on veut caractériser. Lorsque le second milieu est un métal, les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe $n-i\kappa$ sont reliées à la constante diélectrique du métal ϵ et à sa conductivité σ par les relations :

$$\epsilon = n^2 - \kappa^2 \text{ et } n\kappa = 2\pi \frac{\sigma}{\omega} \text{ où } \omega \text{ est la pulsation du champ électromagnétique.}$$

a) Spectroscopie par réflexion spéculaire

Cette technique est particulièrement utile pour l'étude de matériaux polis fortement absorbants et qu'il est difficile d'étudier en lames minces par transmission. Comme nous l'avons vu précédemment, le pouvoir réflecteur d'un matériau absorbant donné par les relations de Fresnel dépend à la fois des paramètres n , k et α . Il est dans ce cas nécessaire de recalculer le spectre d'absorption à partir des spectres de réflexion, soit en utilisant les relations de Kramers-Krönig ou des mesures de spectre de réflexion à des angles ou à des polarisations différentes.

Lorsque l'on utilise des multi-réflexions, cette spectroscopie peut conduire à la "réflexion sélective" (Resthralen Ray", "Rayons restants"). En effet, par exemple au voisinage de l'incidence normale, dans les régions de transparence, κ sera négligeable devant n et dans ce cas $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, comme dans la réflexion vitreuse, et par conséquent sera faible. Dans les régions de forte absorption, au contraire, le pouvoir réflecteur sous l'incidence normale $R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$ deviendra proche de 1 et ainsi les bandes d'absorption fortes correspondront à une réflexion sélective.

La spectroscopie de réflexion externe à l'angle de Brewster [2] permet également d'obtenir directement la position correcte des bandes d'absorption sans recalculer le spectre. Le développement en série des équations de Fresnel proposé par Hansen [3] pour la réflexion externe à la surface d'un matériau absorbant en supposant que $n \gg k$ conduit à :

$$R_{\perp} = \left(\frac{\cos \alpha - (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}{\cos \alpha + (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}} \right)^2 \cdot (1 + 2f_s(n, \alpha) n^2 k^2 + \dots) \quad (11)$$

$$R_{//} = \left(\frac{n^2 \cos \alpha - (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}{n^2 \cos \alpha + (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{2f_p(n, \alpha) n^2 k^2}{(n^2 \cos \alpha - (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2})^2 \cdot (n^2 \omega s \alpha + (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2})^2} + \dots \right) \quad (12)$$

A partir de la définition de l'angle de Brewster, la relation suivante est obtenue :

$$n^2 \cos \alpha - (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2} = 0 \quad (13)$$

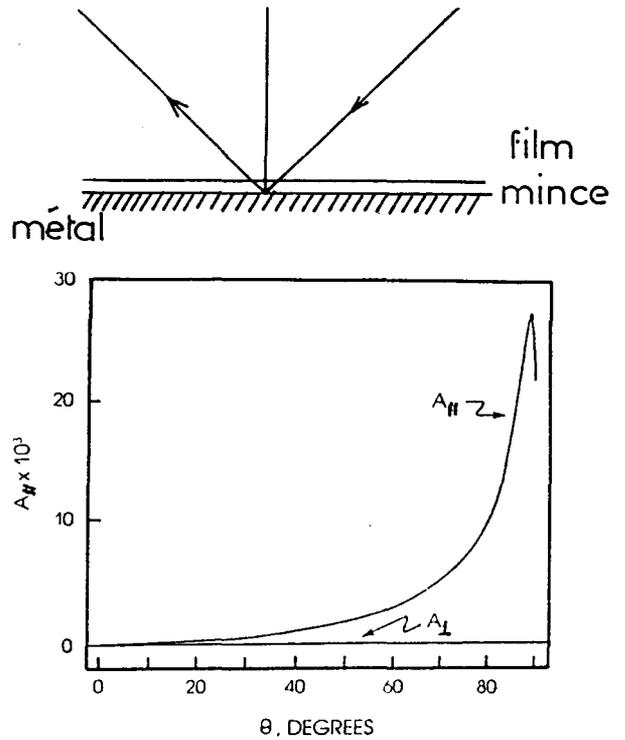
Pour la lumière polarisée parallèlement (11), le premier terme s'annule mais le second reste toujours positif et est proportionnel à k^2 . En conséquence, quand le matériau absorbe, la réflectivité est positive et le minimum de réflectivité est nul quand $k=0$. On constate ainsi que dans un spectre donnant $R_{//}$ à l'incidence de Brewster, la bande d'absorption est de nature symétrique. Ceci n'est pas le cas dans un spectre obtenu avec une lumière polarisée perpendiculairement.

b) Spectroscopie de réflexion-absorption [4,5]

Cette technique est bien adaptée à l'étude de films minces déposés sur une surface métallique. Quand la radiation électromagnétique est réfléchié spéculairement par un métal, la phase de l'onde réfléchié varie avec l'angle d'incidence. Ainsi, pour une incidence normale, le déphasage à la réflexion est de π et le champ électrique résultant de la combinaison du champ incident et du champ réfléchi présente un noeud. Il n'est donc pas possible d'observer dans ces conditions le spectre d'un film déposé sur la surface. Si l'on considère maintenant une lumière polarisée, le déphasage de la composante \perp au plan d'incidence reste toujours de π et il ne sera pas possible d'observer avec cette composante le spectre d'absorption (double transmission) d'un film

déposé sur la surface. Pour la composante polarisée // au plan d'incidence la composante normale à la surface du champ électrique croît avec l'angle d'incidence et il est possible d'obtenir des spectres de réflexion-absorption dans ces conditions. Cette composante du champ électromagnétique à la surface du métal passe par un maximum pour une incidence voisine de l'incidence rasante $\alpha=88^\circ$. C'est dans ces conditions que l'on obtient la meilleure sensibilité pour l'étude des films très minces. Les films plus épais pouvant être analysés à une incidence plus faible.

De la différence de comportement des composantes R_\perp et $R_{//}$ découle la spectroscopie de réflexion-absorption avec modulation de polarisation qui permet l'analyse des spectres de vibration de fraction de monocouches de molécules adsorbées sur une surface métallique propre.



I-1-2 - Réflexion interne

La réflexion interne se produit quand la lumière se propage d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent $n_1 > n_2$ et quand l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique. Les réflectivités sont calculées, dans ce cas aussi, à partir des relations (2) et (3). La figure I-1 compare (lignes brisées) la variation de l'intensité de la lumière réfléchie, pour les deux polarisations, en fonction de l'angle d'incidence pour $n_1=4$ et $n_2=1,33$. Pour les faibles angles d'incidence $\alpha < \alpha_c$, ces courbes sont similaires à celles de la réflexion externe. Quand l'angle d'incidence est égale à l'angle critique, $\alpha = \alpha_c$, R_\perp et $R_{//}$ deviennent 100%. L'angle critique est donné par la relation suivante, où $n_{21} = n_2/n_1$:

$$\alpha_c = \sin^{-1} n_{21} \tag{14}$$

Un angle de polarisation interne, ou angle principal α_p , peut être défini. Cet angle est complémentaire de l'angle de Brewster α_B . Il est donné par la relation suivante :

$$\alpha_p = \text{tg}^{-1} n_{21} \tag{15}$$

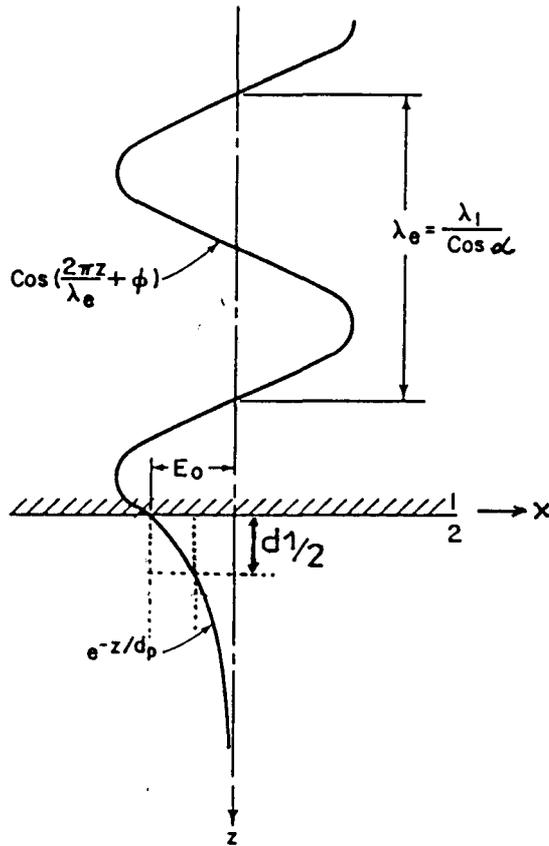


Fig. I-2 : Amplitude de la composante E_{\perp} de l'onde incidente et de l'onde évanescente transmise dans le second milieu en fonction de la profondeur Z où $\lambda_1 = \lambda/n_1$

Quand n_{21} est grand, $R_{//}$ augmente rapidement, pour la réflexion interne, entre les angles α_p et α_c . Quand l'angle d'incidence approche l'angle critique, R_{\perp} et $R_{//}$ augmentent et deviennent égaux à 100% lorsque $\alpha = \alpha_c$ et l'angle de réfraction devient $\pi/2$. Pour les angles d'incidence $\alpha > \alpha_c$, l'angle de réfraction devient imaginaire.

Lorsqu'une onde plane frappe une interface plane sous un angle supérieur à l'angle critique, on aura un champ électrique E dans le deuxième milieu d'indice plus faible, tel que :

$$E_z = \frac{2n_1 \cos \alpha}{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}} E_0 \exp(-KZ) \cdot \exp(j(\omega t - n_1 \frac{\omega}{c} x \sin(\alpha + \phi))) \quad (16)$$

$$\text{où } \phi = \text{Arctg} \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha - n_2^2}}{n_1 \cos \alpha} \text{ et } K = \frac{\omega}{c} (n_1^2 \sin^2 \alpha - n_2^2)^{1/2}$$

Cette expression ne correspond plus à une onde plane. Elle met en évidence une propagation dans la direction des x et surtout une diminution exponentielle du champ lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Ces ondes amorties exponentiellement sont appelées "ondes évanescentes" (Fig. I-2). Bien qu'il n'y ait pas à proprement parler de propagation dans le second milieu, on définit une profondeur de pénétration $d_{1/2}$ telle que l'amplitude du champ électrique incident ait diminué de moitié :

$$d_{1/2} = \frac{0,693\lambda}{2\pi(\sin^2\alpha - n^2)^{1/2}} \quad (17)$$

Bien qu'il y ait une perturbation finie au-delà de la surface de séparation, dans le second milieu, il n'y a pas d'énergie transportée au-delà de la surface. Le second milieu étant transparent, l'énergie incidente est dans ce cas totalement réfléchie, comme le montre la figure I-1.

L'existence de telles "ondes évanescentes" a pu être mise en évidence au moyen de la réflexion totale frustrée [6], quand un film mince d'indice de réfraction peu élevé est placé entre deux substances d'indice élevé. Au moyen du dispositif de la figure I-3, on a pu montrer [6,7] que la lumière se propage dans le troisième milieu d'indice égal à celui du premier milieu, même si l'onde incidente arrive sur la surface des milieux 1 et 2 avec un angle supérieur à l'angle critique α_c .

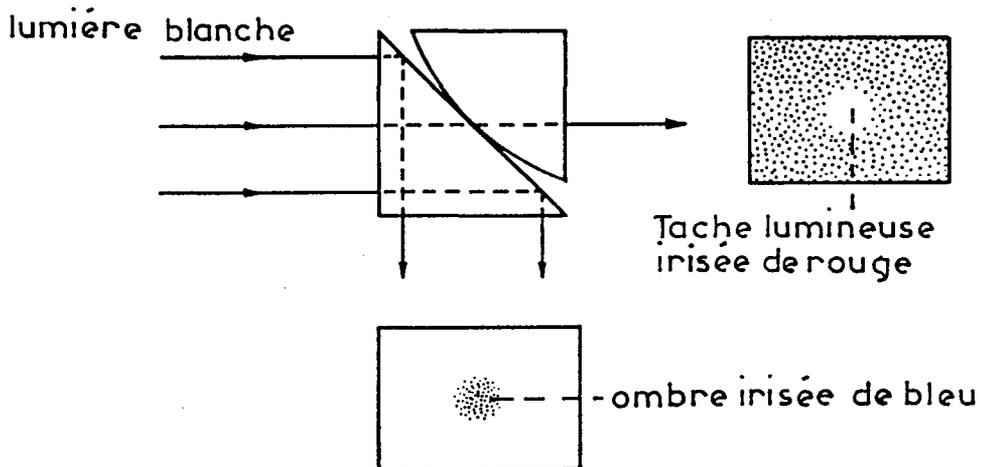


Fig. I-3 : Mise en évidence de la "réflexion totale"

Deux processus de réflexion totale associés à cette onde évanescente existent : la réflexion totale frustrée (FTR) et la réflexion totale atténuée (ATR). La FTR est liée à la variation de l'indice de réfraction, alors que l'ATR est liée à la variation du coefficient d'absorption.

I-1-2-1 - Réflexion totale frustrée (FTR)

La réflexion totale frustrée est due à un mécanisme de couplage de deux milieux non absorbants où la réflectivité de la réflexion totale interne peut être variable entre 0 et 100% en plaçant un autre milieu transparent près de la surface réfléchissante ou en choisissant un angle d'incidence approprié et en changeant l'indice de réfraction de l'un des milieux [8]. La lumière se propage alors à travers l'interface sans perte d'énergie à l'interface réfléchissante et $T+R=100\%$. Quand la réflexion est inférieure à la réflexion totale, dans ces conditions, la réflexion est dite frustrée [9]. Différentes méthodes existent pour frustrer la réflexion. Nous décrirons brièvement la méthode classique (Fig. I-4A). Initialement, la lumière est totalement réfléchie au niveau du premier prisme. Si un autre prisme du même indice de réfraction que le premier est placé à une distance du premier prisme inférieure à la longueur d'onde, une partie du faisceau sera transmise à travers le second prisme sans qu'il y ait de perte d'énergie ($T+R=100\%$). Les courbes de R et T (Fig. I-4B) montrent que l'intensité transmise ou réfléchie peut varier continuellement entre 0 et 100% en ajustant la distance de séparation entre les deux prismes.

I-1-2-2 - Réflexion totale atténuée (ATR)

La réflexion totale atténuée est due à un mécanisme d'absorption. La réflexion totale interne peut varier continuellement entre 0 et 100% en plaçant un milieu absorbant au contact de la surface réfléchissante [8]. La réflexion résultante est dite atténuée. L'énergie est absorbée et n'est pas transmise. Dans ce cas, l'indice du milieu absorbant devient complexe et contient un terme définissant l'absorption du milieu. Dans ce cas, l'onde évanescente va pouvoir interagir avec le milieu absorbant et les courbes de réflexion en fonction de l'angle d'incidence vont être modifiées (Fig. I-5). On constate que la réflexion dépend de l'angle d'incidence et de l'indice d'absorption noté κ .

Ces propriétés ont été mises à profit par Farhenfort [10] et Harrick [11] pour l'obtention de spectres d'absorption en infrarouge. Farhenfort [10] ayant surtout utilisé au début un montage pour déterminer les constantes optiques (Fig. I-6) tandis qu'Harrick [11], par réflexion multiple, étudiait le spectre de surface de l'élément au contact du prisme utilisé pour la réflexion interne (Fig. I-7).

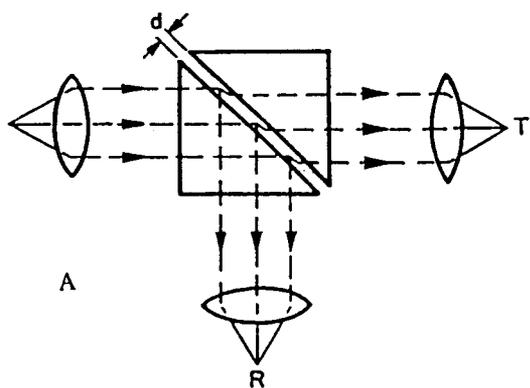


Fig. I-4 : A) Assemblage de deux prismes pour contrôler la pénétration de la radiation ; B) Courbes montrant que la transmission décroît et que la réflexion croît continuellement avec la distance de séparation des deux prismes

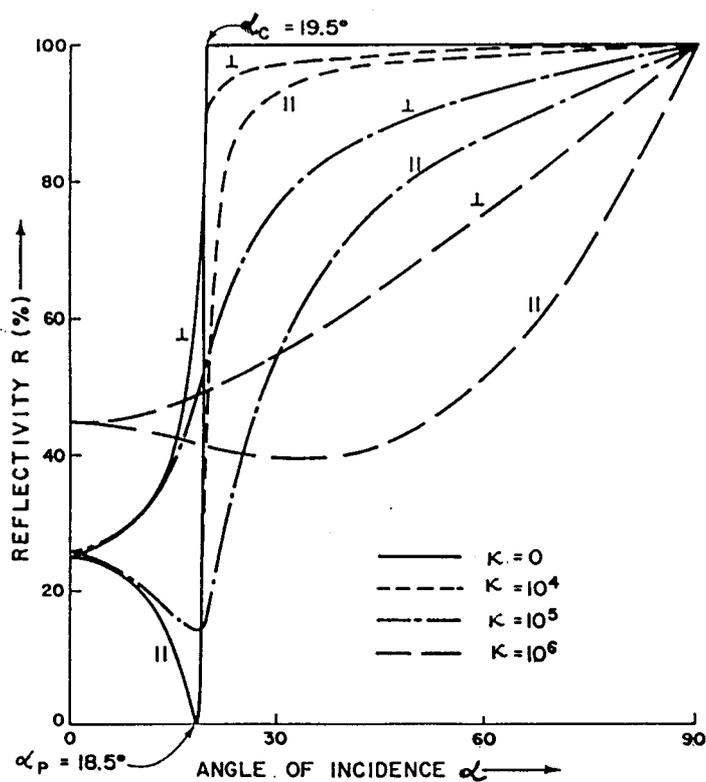
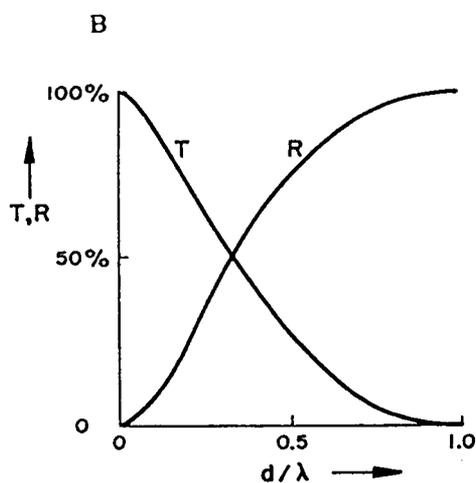


Fig. I-5 : Réflexion interne à une interface ($\eta_{21}=0,333$, $\lambda=0,4\mu\text{m}$) en fonction de l'angle d'incidence, α , pour différentes valeurs du coefficient d'absorption noté κ . Les courbes tendent à ressembler à la réflexion externe quand κ est grand

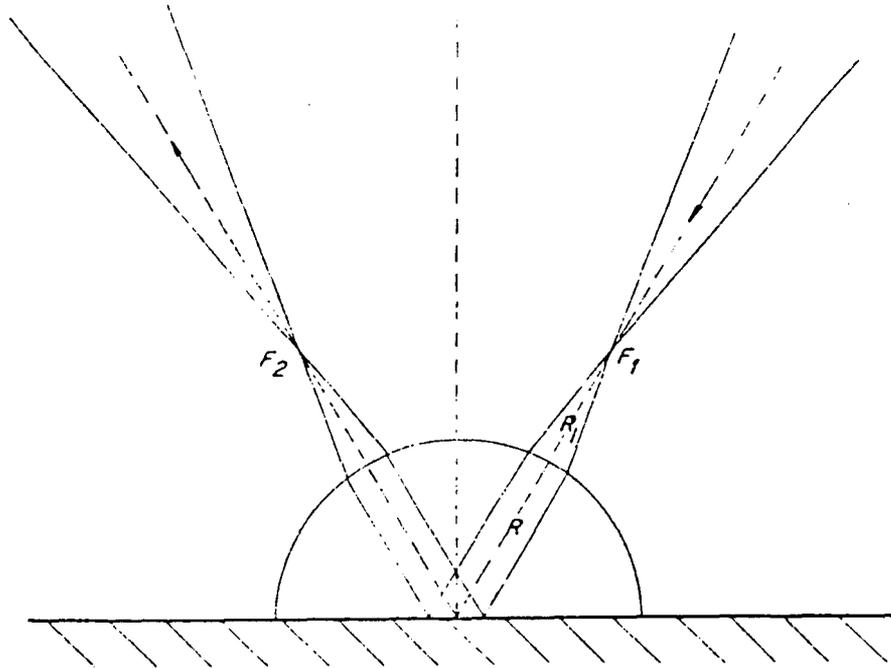


Fig. I-6 : Dispositif utilisé par Fahrenfort [10]
Le faisceau est focalisé à l'extérieur du prisme

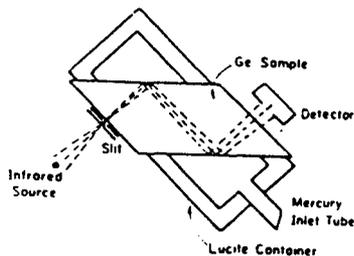


Fig. I-7 : Premier dispositif expérimental utilisé par Harrick (1958)

I-2 - SURFACES RUGUEUSES - REFLEXION DIFFUSE

Selon Kortüm [12], si on suppose un cristal de dimensions plus grandes que la longueur d'onde de la radiation incidente mais faibles en comparaison avec la section du faisceau, on peut distinguer les rayons arrivant sur la surface du cristal et ceux qui passent à sa proximité immédiate. Dans le premier cas, la lumière est partiellement réfléchiée et réfractée, donnant lieu à une distribution angulaire définie du flux de radiation. Dans le second cas, suivant le principe de Hyggens, une interférence des ondes élémentaires

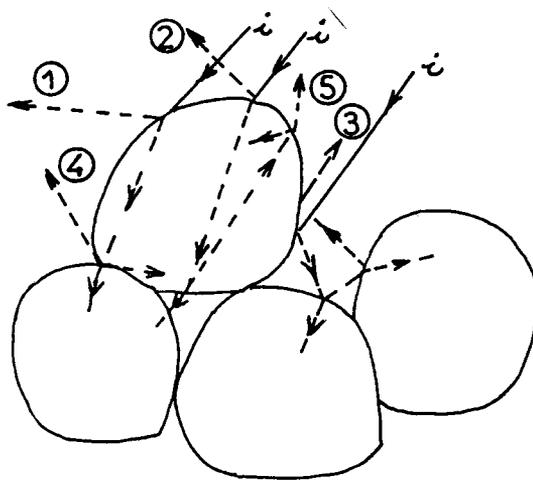
provoque un phénomène de diffraction dont il découle une distribution spatiale différente ne dépendant que des dimensions du cristal et non de sa nature ou de sa surface. Si les dimensions du cristal et la longueur d'onde restent constantes, et si la section du faisceau diminue, alors le phénomène de diffraction diminue également jusqu'à devenir négligeable et permettre ainsi l'application des lois de l'optique géométrique. Si, par contre, la longueur d'onde est augmentée de telle sorte qu'elle devienne égale ou supérieure à la taille du cristal, les contributions respectivement dues à la diffraction et aux réflexion et réfraction ne seront plus distinguables. Ces phénomènes se confondent alors dans un effet global appelé diffusion de la lumière.

Si on suppose maintenant une poudre de particules dont les dimensions sont assez grandes pour que la réflexion, la réfraction et la diffraction restent définies. L'orientation dans toutes les directions possibles des faces des cristallites provoquera la réflexion de la lumière incidente selon tous les angles appartenant à l'hémisphère entourant. Dans ces conditions, où la distribution angulaire de la radiation réfléchie ne dépend pas de l'angle d'incidence, on parle de réflexion diffuse.

Vincent *et al.* [13] ont distingué deux contributions différentes à la réflexion diffuse dont la somme est appelée réflexion diffuse totale par ces auteurs.

Considérons l'interaction entre la radiation électromagnétique incidente et les premières couches de particules à la surface de l'échantillon. Quand un faisceau de lumière rencontre une telle interface, une partie de ce rayonnement est réfléchi spéculairement et une autre partie est transmise à travers les particules.

- Les rayons 1, 2, 3 représentent les rayons réfléchis une ou plusieurs fois à la surface des particules et qui ne pénètrent dans aucune particule. Ces rayons sont réfléchis spéculairement et dans n'importe quelle direction par rapport à la direction des rayons incidents. Cette réflexion contribue à la réflexion spéculaire R_s des surfaces mates. Elle est appelée réflexion de Fresnel par Brimmer *et al.* [14-16].



- Les rayons 4 et 5 ont été transmis à travers une ou plusieurs particules. Ils sont appelés rayons volumiques. Ces rayons quittent la surface dans toutes

les directions de l'espace et ils contribuent à la réflexion volumique R_v appelée réflexion de Kubelka-Munk par Brimmer *et al.* [14-16].

La réflexion totale (diffuse) définie par Vincent *et al.* est donc la somme de ces deux types de réflexion R_s et R_v ($R_T = R_s + R_v$).

La première loi décrivant la réflexion diffuse a été proposée par Lambert [12] sur la base de l'observation qu'un mur blanc illuminé par le soleil possède le même éclat à tous les angles d'observation. Si on considère une surface mate macroscopiquement plane d'un milieu irradié par un faisceau parallèle de section efficace suffisamment grande, d'intensité I_0 en w/cm^2 , et arrivant sous un angle d'incidence α , le flux de radiation par unité de surface σ s'écrit :

$$\frac{dI_i}{d\sigma} = I_0 \cos \alpha \quad (18)$$

Le flux de radiation réémis par unité de surface irradiée dépend du cosinus de l'angle θ sous lequel la surface est observée et est proportionnel à l'angle solide $d\omega$:

$$\frac{dI_r}{d\sigma} = B \cos \theta d\omega \quad (19)$$

Le coefficient de proportionnalité B est appelé la densité de radiation, d'une surface exprimée en $w/Sr.cm^2$. Or $d\omega = \sin\theta.d\theta.d\varphi$, par intégration on en déduit que sur tout le demi espace :

$$\pi B = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} B \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi \quad (20)$$

où $0 \leq \theta \leq \pi/2$ et l'angle azimutal $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ pour la totalité de la lumière réémise dans l'hémisphère.

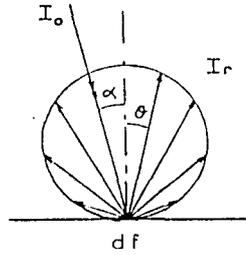
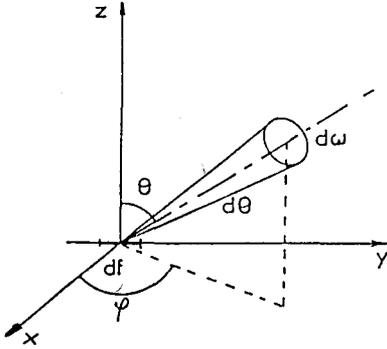
Comme l'intensité réfléchie doit être proportionnelle à celle de la radiation incidente, il résulte des équations précédentes :

$$\pi B = A I_0 \cos\alpha \quad (21)$$

où A est le coefficient de proportionnalité.

ou encore en introduisant l'expression de B :

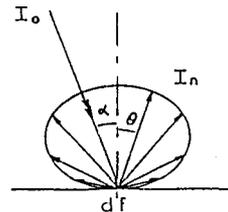
$$\frac{dI_r/d\sigma}{d\omega} = \frac{A I_0}{\pi} \cos\alpha \cos\theta = B \cos\theta \quad (22)$$



Diffusion isotrope selon Lambert

Le flux de radiation réémis par unité de surface et par unité d'angle solide est donc proportionnel au cosinus des angles d'incidence α et d'observation θ . B est souvent appelée "albédo" de la surface, elle donne la fraction de l'énergie réfléchiée et est en conséquence toujours inférieure à l'unité. Cette loi dite du cosinus de Lambert est valable pour un diffuseur idéal et elle ne constitue qu'une approximation. Dans le cas de diffuseurs non idéaux, des déviations plus ou moins importantes sont observées [17-19]. Un processus plus complexe a été décrit par Von Seelinger [20] sur l'hypothèse que la radiation pénètre à l'intérieur du milieu où elle est en partie absorbée et en partie renvoyée vers la surface après de nombreuses réflexions, réfractions et diffractions. Le flux de radiation réémis dans ces conditions représente la somme des contributions de tous les éléments dV du volume pénétré par la lumière :

$$\frac{dI_r}{d\omega} = c \frac{\cos\alpha \cos\theta}{\cos\alpha + \cos\theta} \quad (23)$$



Diffusion isotrope selon Seelinger

où la constante c inclut à la fois l'intensité I_0 et un coefficient d'absorption K .

La comparaison des densités de flux réémis suivant les deux lois montre que dans la loi de Seelinger, contrairement à la loi de Lambert, B est dépendant de θ . Cette approche ne représente qu'une première approximation d'un processus plus complexe où il faudrait tenir compte du fait qu'un élément de volume n'est pas irradié directement de l'extérieur, mais qu'il reçoit en fait la lumière diffusée par tous les autres éléments du milieu [21]. La prise en compte de ces paramètres complique considérablement le problème, sans pour

cela fournir un modèle plus convenable. Les premières tentatives d'explication théorique de la réflexion diffuse par des surfaces macroscopiques sont dues à Bouguer [22]. Il présente un modèle simple suivant lequel chaque particule élémentaire se comporte comme un miroir capable de réfléchir le faisceau incident. L'orientation de ces miroirs est aléatoire, la distribution angulaire des faisceaux réfléchis sera isotrope. Contrairement au modèle de Seelinger, la pénétration de la lumière à l'intérieur des particules ainsi que la réfraction et la diffraction sont négligées dans ce cas.

En 1924, un modèle dans lequel la radiation réfléchie est divisée en deux composantes (spéculaire et diffuse) a été proposé par Pokrowski [23;25] après avoir constaté expérimentalement les déviations de la loi du cosinus de Lambert :

$$I(\theta) = I_{\text{spec}} + I_{\text{diff}} \quad (24)$$

La composante diffuse I_{diff} est exprimée par la loi du cosinus de Lambert :

$$I_{\text{diff}} = \frac{I(\theta)}{I_0} \cos\theta \quad (25)$$

La composante spéculaire I_{spec} est exprimée par les relations de Fresnel :

$$I_{\text{spec}} = \frac{a}{2} \left(\frac{\sin^2(\alpha-\theta)}{\sin^2(\alpha+\theta)} + \frac{\tan^2(\alpha-\theta)}{\tan^2(\alpha+\theta)} \right) \equiv \frac{a}{2} f(\alpha, \theta) \quad (26)$$

où α et θ représentent respectivement les angles d'incidence et de réflexion d'un faisceau tombant sur une face individuelle et a une constante ne dépendant que du nombre de miroirs élémentaires et de l'intensité de l'irradiation.

La fonction $f(\alpha, \theta)$ de la composante spéculaire augmente avec la valeur de α , ce qui explique les déviations de la loi du cosinus de Lambert aux angles d'incidence élevés.

Schultz [13,27] a démontré sur la base de ses mesures que le modèle de Pokrowski n'est pas satisfaisant et que la grandeur a ne peut pas être constante. Il a également suggéré qu'il faut supposer l'existence d'une fonction de distribution de l'angle d'inclinaison des miroirs élémentaires, telle que, par rapport à la surface macroscopique de l'échantillon, les angles les moins prononcés soient les plus fréquents.

A travers ces rappels bibliographiques, on peut conclure que lors de

l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu pulvérulent, deux processus différents peuvent avoir lieu suivant les deux cas limites ci-après :

- Si le milieu est constitué de particules de dimensions plus grandes que la longueur d'onde, le processus est décrit par les concepts de réflexion, réfraction et diffraction, à la condition qu'aucune absorption de la lumière n'intervienne. La distribution angulaire de la densité de radiation ne peut être isotrope que si on suppose un effet coopératif de nombreuses particules serrées et orientées aléatoirement dans différentes directions de l'hémisphère.

- Si le milieu est constitué de particules de dimensions inférieures ou égales à la longueur d'onde, les phénomènes de l'optique géométrique ne peuvent pas être discernés et se confondent en un effet global de diffusion de la lumière. La distribution angulaire de l'intensité diffusée par une particule isolée n'est cependant pas isotrope ; elle dépend à la fois de la taille et de la forme de la particule.

I-2-1 - Théories rigoureuses de la diffusion : diffusions simple et multiple

Considérant un ensemble de plusieurs particules, lorsque les distances séparant les centres de diffusion diminuent, le phénomène de diffusion multiple devient prépondérant. Si les particules sont dispersées aléatoirement et sont suffisamment séparées les unes des autres, les amplitudes des ondes diffusées par les centres individuels peuvent être additionnées dans chaque direction. Kortum [12] a proposé un autre critère donné par l'atténuation d'un faisceau traversant un milieu non-absorbant par analogie à la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-sd} \text{ ou } \ln(I_0/I) = sd \quad (27)$$

où I_0 est le flux incident, I l'intensité transmise non diffusée et s le coefficient de diffusion.

Si $S < 0,1 \text{ cm}^{-1}$, la diffusion est simple

Si $S > 0,3 \text{ cm}^{-1}$, la diffusion multiple est prédominante.

Pour les échantillons massiques pour lesquels la lumière incidente est pratiquement complètement réfléchie, la diffusion multiple est toujours prédominante.

Une théorie rigoureuse n'existe que pour la diffusion simple. Le cas de molécules ou corpuscules isolés plus petits que la longueur d'onde en

l'absence de toute absorption a été abordé par Rayleigh [28,29] et Van de Hulst [30] et celui des particules sphériques de taille uniforme quelconque par Mie [31]. Le problème de la distribution angulaire de l'intensité réémise dans le cas d'une diffusion multiple a cependant été étudié de façon semi-quantitative [32,33]. Ces études ont permis de conclure que si la densité de diffusion est suffisante (nombre de particules et épaisseur de l'échantillon suffisamment importante), l'intensité de la lumière est diffusée isotropiquement quelque soit la loi de diffusion appliquée.

I-2-1-1 - Diffusion simple [34]

I-2-1-1-1 - Caractérisation du rayonnement diffusé :

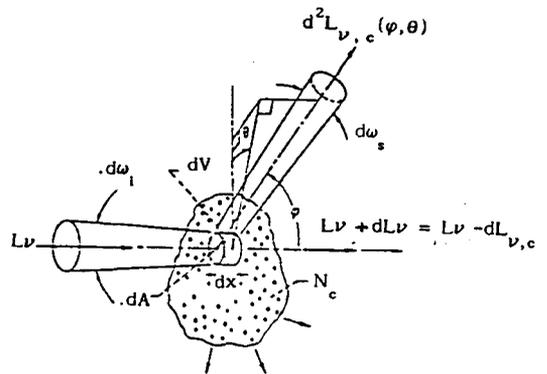
Section efficace, coefficient de diffusion et fonction de phase

Le flux élémentaire transporté par un faisceau lumineux a pour expression :

$$d^3\Phi_i = L\nu \cdot d\nu \cdot dA \cdot d\omega_i \quad (28)$$

$d\omega_i$ étant l'angle solide élémentaire du faisceau, dA l'élément d'aire de sa section et $d\nu$ la largeur spectrale. Le flux élémentaire pour un faisceau monochromatique devient :

$$d^2\Phi = L\nu \cdot dA \cdot d\omega_i \quad (29)$$



Lorsque ce faisceau lumineux traverse un milieu diffusant, contenant N_c particules par unité de volume, une partie de ce flux est déviée et sur une longueur dx la luminance monochromatique diminue :

$$dL\nu = -dL_{\nu,c} \quad (30)$$

Le rapport entre le rayonnement diffusé et le rayonnement incident, $dL_{\nu,c}/L\nu$ est égal à celui de la section droite apparente $d^2A_{c,\nu}$ des particules diffusantes et de la section droite du faisceau lumineux incident :

$$\frac{dL_{\nu,c}}{L\nu} = \frac{d^2A_{c,\nu}}{dA} \quad (31)$$

La section droite apparente des particules diffusantes est déterminée par le nombre des particules diffusantes dans le volume considéré dV et par leur

faculté de diffuser le rayonnement caractérisé par une section efficace monochromatique de diffusion $C\nu$:

$$dV = dA \cdot dx \quad (32)$$

$$d^2A_{c,\nu} = C\nu \cdot N_c \cdot dV \quad (33)$$

En portant (32) et (33) dans (31), on obtient :

$$- \frac{dL_{\nu,c}}{L\nu} = C\nu \cdot N_c \cdot dx \quad (34)$$

La diminution relative du flux sur la distance dx est proportionnelle à un coefficient de diffusion $S\nu$, comme pour l'absorption de rayonnement

$$- \frac{dL_{\nu,c}}{L\nu} = S\nu \cdot dx \quad (35)$$

$$S\nu = C\nu \cdot N_c \quad (36)$$

Le coefficient de diffusion $S\nu$ est homogène à l'inverse d'une longueur comme le coefficient d'extinction.

La distribution angulaire du rayonnement diffusé varie suivant la nature des particules diffusantes. On définit une fonction phase $p(\varphi, \theta)$ comme étant le rapport du rayonnement réellement diffusé dans la direction φ, θ au rayonnement que l'on aurait dans la même direction si la diffusion était isotrope.

Le flux $d^4\Phi_{\nu,c}$ diffusé par l'élément de volume $dV=dA \cdot dx$ (Fig. I-8) est :

$$d^4\Phi_{\nu,c} = dL_{\nu,c} \cdot d\nu \cdot dA \cdot d\omega_i \quad (37)$$

Ce flux peut être réparti dans l'angle solide 4π et si l'on considère la portion de ce flux, $d^5\Phi_{\nu,c}(\varphi, \theta)$, diffusée dans l'angle solide $d\omega_s$ autour de la direction φ, θ :

$$d^5\Phi_{\nu,c}(\varphi, \theta) = d^2L_{\nu,c}(\varphi, \theta) \cdot d\nu \cdot dA \cdot d\omega_i \cdot d\omega_s \quad (38)$$

où $d^2L_{\nu,c}(\varphi, \theta)$ détermine le rayonnement diffusé dans la direction φ, θ alors que $dL_{\nu,c}$ détermine le rayonnement diffusé dans l'angle solide 4π .

On introduit alors la fonction phase $p(\varphi, \theta)$ en posant :

$$\frac{d^2L_{\nu, c}(\varphi, \theta)}{dL_{\nu, c}} = \frac{p(\varphi, \theta)}{4\pi} \quad (39)$$

$$dL_{\nu, c} = \int_{\omega_s = 4\pi} d^2L_{\nu, c}(\varphi, \theta).d\omega_s \quad (40)$$

de sorte que :

$$p(\varphi, \theta) = \frac{d^2L_{\nu, c}(\varphi, \theta)}{\frac{1}{4\pi} \int_{\omega_s = 4\pi} d^2L_{\nu, c}(\varphi, \theta).d\omega_s} \quad (41)$$

La fonction phase n'est souvent fonction que de φ car on considère des particules sphériques ou bien on admet que les particules sont orientées au hasard et que la diffusion est constante suivant l'angle θ .

I-2-1-1-2 - Diffusion du rayonnement par une particule [35]

La diffusion du rayonnement par un nuage de particules pourra être calculée dans les conditions où le nombre de particules, supposées sphériques, est assez petit pour qu'il n'y ait pas de diffusion multiple. C'est-à-dire qu'un rayon lumineux traversant le nuage ne soit dévié que par une seule particule et où la réfraction et la réflexion partielle du rayonnement à la surface de la particule sont bien connues et assez simples. Les deux cas extrêmes sont celui de la surface donnant une réflexion diffuse isotrope et celui de la surface réfléchissant spéculairement et réfractant le rayonnement conformément aux lois de Descartes et Fresnel.

Dans ces conditions, la section efficace de diffusion C_ν et le coefficient de diffusion S_ν peuvent être calculés par la relation (36). Dans le calcul de C_ν , trois cas peuvent être considérés suivant le diamètre D de la particule :

a) Diffusion de Rayleigh $D \ll \lambda$

Par une analyse dimensionnelle, Rayleigh obtient le résultat suivant :

$$\frac{L_{\nu, c}}{L_\nu} \propto G^2(\tilde{n})V^2.\nu^4 \quad (42)$$

où V est le volume d'une particule et $G(\tilde{n})$ une fonction inconnue de l'indice complexe de la particule.

Le résultat important qui découle de l'équation (42) est que l'énergie diffusée est proportionnelle à ν^4 . Ceci caractérise ce qu'on appelle la

diffusion Rayleigh et montre que celle-ci sera très forte pour les faibles longueurs d'onde.

La théorie électromagnétique conduit à la valeur de la section efficace C_v :

$$C_v = \frac{4}{3} (2\pi)^5 \alpha_p^2 \nu^4 \quad (43)$$

$$\text{où } \alpha_p = \frac{3}{4\pi} V \left| \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right| \quad (44)$$

α_p est appelé polarisabilité.

La distribution angulaire du rayonnement Rayleigh diffusé ne dépend que de l'angle φ pour un rayonnement incident non polarisé. La fonction phase (éq. 45) est représentée sur la figure I-9. La diffusion est la même vers l'avant et vers l'arrière.

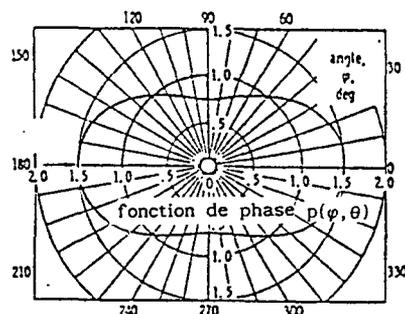


figure I-9

$$p(\varphi) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \varphi) \quad (45)$$

b) Diffusion par une grosse particule $D \gg \lambda$

- Particules absorbantes dont la surface réfléchit spéculairement :

La particule est supposée sphérique et sa surface présente un facteur de réflectivité $R_\nu(\alpha)$, fonction de l'angle d'incidence. On considère sur la figure I-10-A une bande de largeur r à la surface de la particule de rayon r_1 . L'aire de cette section droite est :

$$dA_\nu = 2\pi r \sin\alpha \cdot r d\alpha \cdot \cos\alpha \quad (46)$$

et le flux qui la traverse est :

$$L_\nu \cdot d\nu \cdot d\omega_1 \cdot 2\pi r^2 \sin\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha \quad (47)$$

Le flux réfléchi par cette bande est :

$$R''_\nu(\alpha) \cdot L_\nu \cdot d\nu \cdot d\omega_1 \cdot 2\pi r^2 \sin\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha \quad (48)$$

Le flux diffusé par la particule s'obtient en intégrant sur α :

$$L\nu.d\nu.d\omega_1 \pi r^2 \int_{\alpha=0}^{\pi/2} 2R''\nu(\alpha). \sin\alpha. \cos\alpha. d\alpha \quad (49)$$

$$= L\nu.d\nu.d\omega_1 . \pi r^2 . R'\Delta\nu \quad (50)$$

où $R'\Delta\nu$ représente le facteur de réflexion directionnel hémisphérique.

A partir des équations (34), (37) et (50), on tire :

$$C\nu = \pi r^2 R'\nu \quad (51)$$

et on déduit :

$$S\nu = R'\Delta\nu \int_0^{\infty} \pi r^2 . Nc(r). dr \quad (52)$$

On suppose la particule suffisamment absorbante pour négliger le rayonnement réfracté à l'intérieur. La fonction de phase dans ce cas est :

$$p(\varphi) = \frac{R''\nu \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2} \right)}{R'\Delta\nu} \quad (53)$$

La réflectivité bidirectionnelle $R''\nu(\alpha)$ peut être calculée à partir de l'indice complexe pour une particule diélectrique. $R''\nu$ est généralement petit sous incidence faible, α petit, mais devient voisin de un sous incidence rasante, α voisine de $\pi/2$. Il en résulte que la diffusion vers l'avant est très grande comme le montre la figure I-10.

- Particule à surface diffusante

On suppose que la surface réfléchit de façon parfaitement diffuse et que chacun de ses points diffuse dans un angle solide 2π . Le rayonnement diffusé dans une direction φ, θ aura donc une luminance proportionnelle à la surface de la particule irradiée par le rayonnement incident et visible depuis la direction considérée, comme le montre la figure I-11.

Un élément de surface d'aire dA est localisé par les angles ψ et θ . La direction de la diffusion est donnée par l'angle φ à partir de la direction du rayonnement incident. La normale à l'élément dA fait les angles α et δ avec les rayonnements incident et diffusé.

$$\text{Le flux incident est : } L\nu.d\nu.d\omega_1 . dA. \cos\alpha \quad (54)$$

$$\text{Le flux réfléchi est : } R'\Delta\nu . L\nu.d\nu.d\omega_1 . dA. \cos\alpha \quad (55)$$

Si on admet que la réflexion obéit à la loi de Lambert, le flux diffusé dans la direction φ et dans l'angle solide $d\omega_s$ est :

$$R\nu^s \cdot L\nu \cdot d\nu \cdot d\omega_1 \cdot dA \cdot \cos\alpha \cdot \frac{\cos\delta}{\pi} \cdot d\omega_s \quad (56)$$

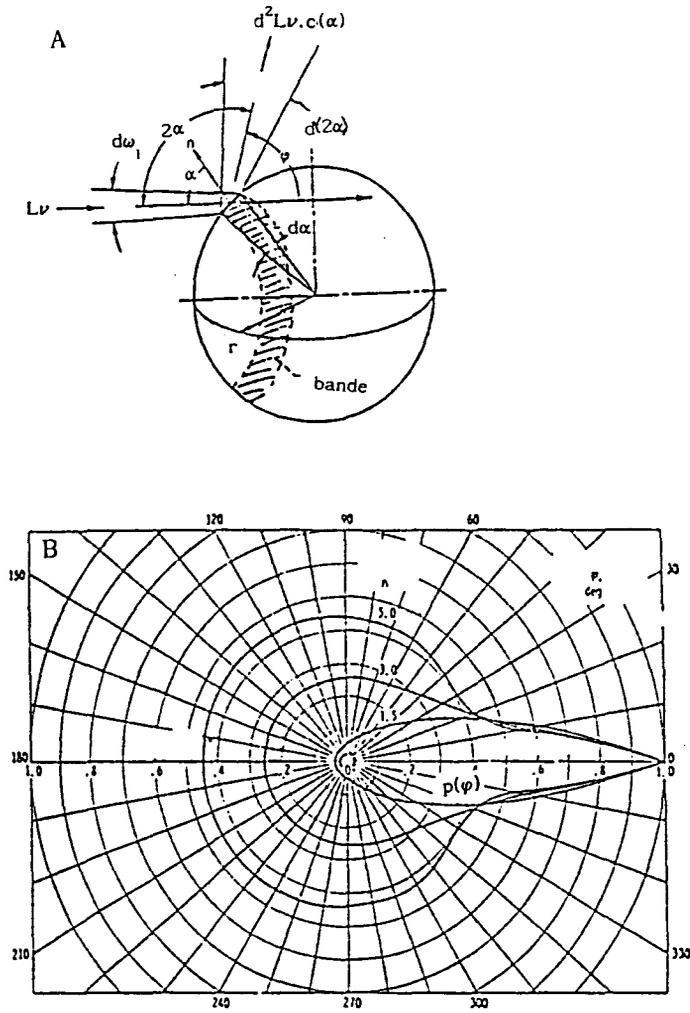


Fig. I-10 : A : Particules absorbantes dont la surface réfléchit spéculairement ($D \gg \lambda$) - B : Fonction phase

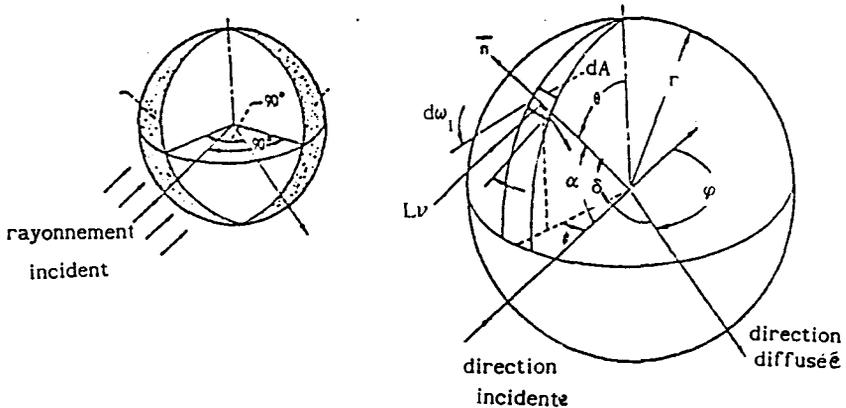


Fig. I-11 : Particule à surface diffusante ($D \gg \lambda$)

Pour intégrer sur la surface de la sphère, il faut exprimer dA , $\cos\alpha$ et $\cos\delta$ en fonction de r , φ et θ et supposer que $R\nu^{is}$ est constant, c'est à dire égal à la réflectivité hémisphérique $R\nu$:

$$dA = r^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\psi ; \cos\alpha = \sin\theta \cdot \cos\psi ; \cos\delta = \sin\theta \cdot \cos(\psi + \pi - \varphi)$$

de sorte que le flux diffusé est :

$$\frac{R\nu \cdot L\nu \cdot d\nu \cdot d\omega_i \cdot d\omega_s \cdot r^2}{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\varphi-\pi/2} \sin^3\theta \cdot \cos\psi \cdot \cos(\psi + \pi - \varphi) \cdot d\psi \cdot d\theta \quad (57)$$

et après intégration

$$\frac{1}{\pi} R\nu \cdot L\nu \cdot d\nu \cdot d\omega_i \cdot d\omega_s \cdot r^2 \cdot \frac{2}{3} (\sin\varphi - \varphi \cos\varphi) \quad (58)$$

en identifiant (38) et (58)

$$d^2L\nu \cdot c(\varphi) \cdot dA = \frac{r^2}{\pi} R\nu \cdot L\nu \cdot \frac{2}{3} (\sin\varphi - \varphi \cos\varphi) \quad (59)$$

Le flux total diffusé par la particule dont la section est πr^2 a pour expression :

$$dL\nu \cdot c \cdot d\nu \cdot d\omega_i \cdot dA = R\nu \cdot L\nu \cdot d\nu \cdot d\omega_i \cdot \pi r^2 \quad (60)$$

de (39), (59) et (60), on tire la fonction de phase

$$p(\varphi) = \frac{8}{3\pi} (\sin\varphi - \varphi \cos\varphi) \quad (61)$$

Cette fonction phase ne dépend pas des propriétés de la particule, puisqu'on a fait l'hypothèse que le rayonnement réfléchi est parfaitement diffusé quelque soit l'angle d'incidence et la valeur de $R\nu$. Cette fonction est représentée sur la figure I-12. La diffusion vers l'arrière est beaucoup plus importante que la diffusion vers l'avant.

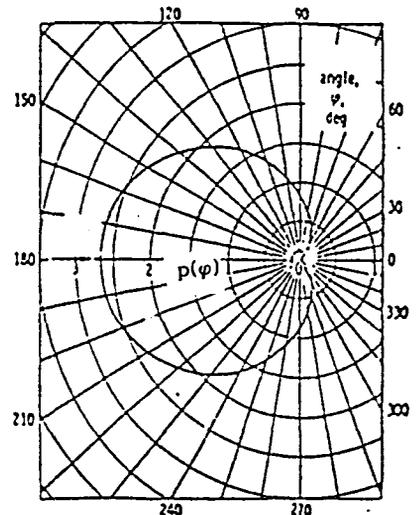


Fig. I-12 : Fonction de phase d'une particule ($D \gg \lambda$) à surface diffusante

Dans les deux derniers cas, la particule a été supposée absorbante et le rayonnement réfracté, transmis à travers la particule, est négligé.

- Particules transparentes

Si on suppose que la particule est transparente et que son indice est voisin de un, de sorte que la réflexion à sa surface est négligeable, la résolution du problème est très différente. Les rayons réfractés dans la particule, puis émergeant, subissent un retard et interfèrent suivant le retard subit, c'est à dire suivant l'épaisseur traversée. Le calcul conduit à l'expression suivante de la section efficace de diffusion :

$$C\nu = \frac{\pi d^2}{4} \left(2 - \frac{4}{w} \sin w + \frac{4}{w^2} (1 - \cos w) \right) \quad (62)$$

$$\text{avec } w = 2\pi D\nu(n-1) \quad (63)$$

La diffusion dépend du facteur w dont on ne peut pas utiliser de valeur asymptotique, car si la particule est grande, $D\nu$ est grand, mais $n-1$ est petit.

c) Cas intermédiaire $0,6 < n < \pi D\nu < 5$: théorie de Mie [30]

Dans de nombreux cas, il n'est pas possible d'utiliser les résultats précédents parce que le diamètre des particules est de même ordre de grandeur que la longueur d'onde : c'est à dire lorsque $0,6 < \pi D\nu < 5$. Mie a étudié la propagation d'une onde électromagnétique frappant une sphère dont les indices optiques sont différents de ceux du milieu environnant. Les résultats montrent que des effets de polarisation peuvent être très importants et que la fonction phase peut être très compliquée. Dans le cas de sphères de petit diamètre, l'expression de la section efficace de diffusion est sous forme d'un développement en série :

$$C\nu = \frac{8}{3} \frac{\pi D^2}{4} (\pi D\nu)^4 \left(\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{\tilde{n}^2 - 2}{\tilde{n}^2 + 2} (2\pi D\nu)^2 + \dots \right) \right)^2 \quad (64)$$

dont le premier terme donne la section efficace de diffusion de Rayleigh. Pour les particules métalliques, à l'approximation $n \rightarrow \infty$, on obtient :

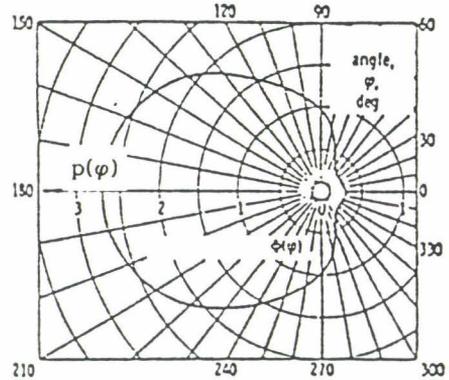
$$C\nu = \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{10}{3} (\pi D\nu)^4 + \frac{4}{5} (\pi D\nu)^6 + \dots \right) \quad (65)$$

et si on ne garde que le premier terme de ce développement, la fonction phase pour un rayonnement non polarisé est :

$$p(\varphi) = \frac{3}{5} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \cos \varphi \right)^2 + \left(\cos \varphi - \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad (66)$$

Cette fonction phase est représentée sur la figure I-13. On voit que la diffusion vers l'avant est très faible contrairement à la diffusion Rayleigh. La différence entre les deux cas provient du fait que $R^2 \nu$ est très élevé quelque soit l'angle d'incidence si l'indice n est élevé, comme dans le cas présent.

Fig. I-13 : Fonction phase d'après la théorie de Mie pour une particule métallique ($n \rightarrow \infty$)



I-2-1-2 - Diffusion multiple

Quand on diminue la distance entre les particules, le phénomène de simple diffusion s'oriente vers un processus itératif. Pour des densités de matière importante, le processus de simple diffusion se poursuit au-delà de la première particule et conduit à la diffusion multiple. Ce problème a été étudié par Theissing [32]. Ce dernier a montré que pour résoudre ce problème, il suffit de considérer une radiation transmise et une radiation réémise possédant des distributions en intensités isotropes : réflexion diffuse. Les propriétés d'anisotropie dans l'espace de l'intensité en diffusion simple semblent perdues.

I-2-2 - Théories phénoménologiques de la réflexion diffuse [36,37]

La théorie de transfert de radiation et les modèles qui en découlent constituent les modèles continus. Ils ont en commun la caractérisation des propriétés de diffusion et d'absorption du milieu par deux constantes phénoménologiques : constante de diffusion S et constante d'absorption K . Les théories discontinues ou statistiques relient ces propriétés de diffusion directement aux caractéristiques géométriques des particules et à leurs propriétés optiques caractérisées par leur indice de réfraction et leur indice d'absorption.

I-2-2-1 - Théories continues

a) Théorie du transfert de radiation

Le concept que chaque élément de volume est irradié par la diffusion de chacun des autres éléments de volume du milieu (pincipe d'auto-illumination) est le concept de base de la théorie de transfert de radiation [38-41]. L'équation de transfert de radiation peut de ce fait être considérée comme une simple loi de conservation de l'énergie. La variation dI de l'intensité du faisceau suivant sa direction de propagation est égale à la radiation qui est perdue par absorption et diffusion, $-K\rho I dx$, plus celle qui est diffusée dans la direction de propagation $j\rho dx$.

$$dI = -K\rho I dx + j\rho dx \quad (67)$$

où ρ est la densité du milieu, K le coefficient d'atténuation, j est une fonction de diffusion et dx est l'élément de longueur du chemin lumineux.

La fonction de diffusion peut être écrite comme :

$$j(\theta, \varphi) = \frac{s}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\theta, \varphi, \theta', \varphi') I(\theta', \varphi') \sin\theta' \cdot d\theta' \cdot d\varphi' \quad (68)$$

où s est le coefficient de diffusion et $p(\theta, \varphi, \theta', \varphi')$ la fonction de phase qui définit la probabilité pour qu'une radiation se propageant initialement dans la direction (θ, φ) soit diffusée dans la direction (θ', φ') .

L'équation (67) est souvent résolue en fonction de l'épaisseur optique :

$$\tau = \int_{x_1}^{x_2} K\rho dx \quad (69)$$

En définissant θ comme l'angle par rapport à la normale à la surface, ceci donne :

$$u \frac{dI(\tau, u, \varphi)}{d\tau} = I(\tau, u, \varphi) - J(\tau, u, \varphi) \quad (70)$$

où $u = \cos\theta$ et $J = j/\sigma$ est la fonction source.

L'équation de transfert peut être généralisée pour inclure les effets de dispersion et de diffusion

$$\frac{dI_i(\theta, \varphi)}{dx} = \sum_{j=1}^u \left(-K_{ij} I_j(\theta, \varphi) + \frac{s}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\theta, \varphi, \theta', \varphi') I_j(\theta', \varphi') \sin\theta' \cdot d\theta' \cdot d\varphi' \right) + I'_i(\theta, \varphi) \quad (71)$$

Le terme $I'_i(\theta, \varphi)$ tient compte d'une possible auto-irradiation de l'élément de volume.

b) Modèle de couche

Un milieu diffusant considéré comme formé de deux couches planes et parallèles a été utilisé par de nombreux chercheurs comme la base de la théorie de réflectance [2,3].

Supposons une paire de couches adjacentes, avec R_i, R_j et T_i, T_j comme réflectances et transmittances de la radiations incidente dans une direction, et R_j, R_i et T_j, T_i comme réflectances et transmittances de la radiation incidente dans l'autre direction.

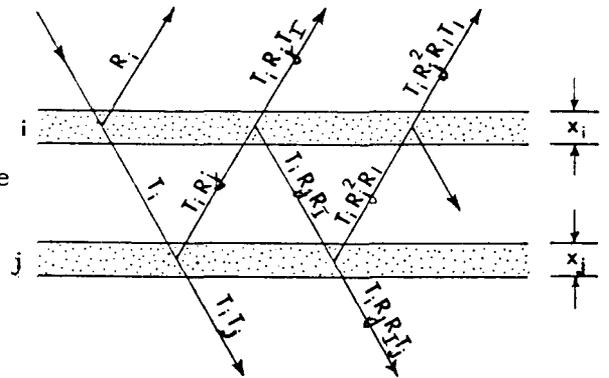


Fig. I-14 : Réflectance et transmittance d'une paire de couches homogènes

Si le faisceau incident est d'une intensité égale à l'unité, alors la fraction R_i est réfléchi et la fraction T_i est transmise par la première couche. La seconde couche va réfléchir la fraction $T_i R_j$ et transmettre la fraction $T_i T_j$. La fraction $T_i R_j$ arrive sur la face inférieure de la couche i où $T_i R_j T_i$ est transmise et $R_i R_j R_i$ est réfléchi. En continuant ce processus indéfiniment (Fig. I-14), on trouve que la transmittance totale T_{i+j} et la réflectance totale R_{i+j} des deux couches i et j sont données par :

$$T_{i+j} = T_i T_j (1 + R_i R_j + R_i^2 R_j^2 + \dots) \quad (72)$$

$$R_{i+j} = R_i + T_i T_j R_j (1 + R_i R_j + R_i^2 R_j^2 + \dots) \quad (73)$$

En sommant les deux séries géométriques on trouve :

$$T_{i+j} = \frac{T_i T_j}{1 - R_i R_j} \quad (74)$$

$$R_{i+j} = R_i + \frac{T_i T_j R_j}{1 - T_i R_j} \quad (75)$$

En général, on pose $T_i = T_j$ et $R_i = R_j$, c'est à dire que la réflectance et la transmittance de la couche ne dépendent pas de la direction d'incidence. On aboutit ainsi à :

$$T_{i+j} = \frac{T_i T_j}{1 - R_i R_j} \quad (76)$$

$$R_{i+j} = R_i + \frac{T_i^2 R_j}{1 - R_i R_j} \quad (77)$$

Si on suppose que les couches sont homogènes et d'épaisseur comparable à la dimension des particules, on peut alors postuler que la réflectance d'une couche donnée est proportionnelle à son épaisseur :

$$R(dx) = K_1 dx \quad (78)$$

$$T(dx) = 1 - K_2 dx \quad (79)$$

où K_1 et K_2 sont des constantes phénoménologiques qui caractérisent le milieu. On suppose que $K_2 \geq K_1$, où l'inégalité est appliquée au milieu absorbant et l'égalité est appliquée au milieu non absorbant.

En faisant l'identification suivante :

$$\begin{aligned} R_i &= R(x) & T_i &= T(x) \\ R_j &= R(dx) & T_j &= T(dx) \\ R_{i+j} &= R(x+dx) & T_{i+j} &= T(x+dx) \end{aligned}$$

à partir des équations (76) et (77), on trouve :

$$dR = K_1 T^2 dx \quad (80)$$

$$dT = -T(K_2 - K_1 R) dx \quad (81)$$

En intégrant ces deux équations différentielles avec les conditions limites $x = 0$, $R(0) = 0$, $T(0) = 1$, on trouve :

$$R = R_\infty \frac{1 - e^{-2Lx}}{1 - R_\infty^2 e^{-2Lx}} \quad (82)$$

$$T = (1 - R_\infty)^2 \frac{e^{-Lx}}{1 - R_\infty^2 e^{-2Lx}} \quad (83)$$

où R_∞ est la réflectance pour une épaisseur infinie de la couche. Elle est reliée à K et K par :

$$R_{\infty} = \frac{K_2 - L}{K_1} = \frac{K_2 - \sqrt{K_2^2 - K_1^2}}{K_1} \quad (84)$$

$$L = \sqrt{K_2^2 - K_1^2}$$

Les équations (82) et (83) ont été obtenues par Stokes [44] pour des plans parallèles. Des déviations similaires ont été utilisées par Schuster et Gurevic [45] pour des couches diffusantes et constituent un cas particulier de la théorie plus générale de Kubelka-Munk.

c) Théorie de Kubelka-Munk [42]

Cette théorie est basée sur un modèle dans lequel la radiation résultante est supposée être la somme de deux flux, l'un I_+ se déplaçant à partir de la surface illuminée de l'échantillon, l'autre I_- se déplaçant vers la surface illuminée (Fig. I-15).

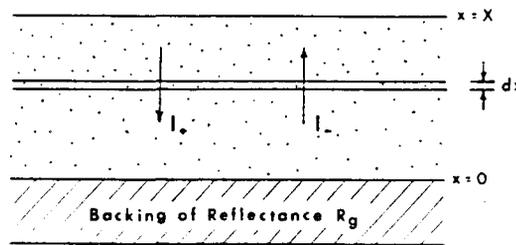


Fig. I-15 : Modèle de Kubelka-Munk [42] de la réflectance et transmittance d'un milieu diffusant

Cette théorie a été établie à partir d'hypothèses simplificatrices, étant donnée la relative complexité des processus impliqués dans les phénomènes de réflexion et de transmission diffuse :

- On suppose une distribution isotrope de la lumière diffusée suivant la loi du cosinus de Lambert et l'absence de toute réflexion spéculaire.
- Les particules constituant le milieu réfléchissant sont considérées comme étant distribuées aléatoirement et de taille inférieure à l'épaisseur de l'échantillon.
- L'irradiation est supposée parfaitement diffuse.
- L'intensité de la radiation décroît par les processus de diffusion et d'absorption qui sont proportionnels à l'épaisseur du milieu traversé.

En conséquence, dans la couche dx sous irradiation, une fraction de l'intensité $+KI+dx$ sera absorbée, alors que la fraction $SI+dx$ sera perdue par diffusion en retour. Le flux de radiation $I-$ va par contre contribuer par une fraction diffusée $SI-dx$ à l'intensité dans la direction $-x$. La variation de $I+$ dans l'élément de couche dx est ainsi donnée par trois termes :

$$dI+ = -(S+K)I+dx + SI-dx \quad (85)$$

Similairement, la variation de l'intensité $I-$ est :

$$dI- = (S+K)I-dx - SI+dx \quad (86)$$

Les constantes introduites ici sont des constantes phénoménologiques qui décrivent la diffusion (S) et l'absorption (K) du milieu. Si on pose

$$a \equiv \frac{K+S}{S} \quad (87)$$

on peut écrire :

$$\frac{-dI+}{Sdx} = -aI+ + I- \quad (88)$$

et

$$+\frac{dI-}{Sdx} = -aI- + I+ \quad (89)$$

En divisant la première par $I+$ et la seconde par $I-$ et en additionnant les deux et en posant $R = \frac{I-}{I+}$, on trouve :

$$\frac{dR}{Sdx} = R^2 - 2aR + 1 \quad (90)$$

ou encore

$$\int \frac{1}{R^2 - 2aR + 1} dR = S \int dx \quad (91)$$

Si l'intégration est faite sur toute l'épaisseur X de l'échantillon avec pour conditions limites :

$$x=0 : \left(\frac{I-}{I+} \right)_{x=0} = Rg = \text{Réflectance du support de l'échantillon}$$

$$x=X : \left(\frac{I-}{I+} \right)_{x=X} = R = \text{Réflectance de l'échantillon}$$

on obtient :

$$R = \frac{\frac{(Rg - R_\infty)}{R_\infty} - R_\infty \left(Rg - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp \left(Sx \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right)}{Rg - R_\infty - \left(Rg - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp \left(Sx \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right)} \quad (92)$$

avec R_∞ la réflectance d'une couche infinie (c'est à dire une couche assez épaisse pour que l'augmentation de l'épaisseur n'influe pas sur la réflectance).

Si l'équation (91) est intégrée entre les deux limites $x=0$ à $x=\infty$, la formule résultante est :

$$R_{\infty} = \lim_{x \rightarrow \infty} R = a - (a^2 - 1)^{1/2} \equiv a - b \quad (93)$$

En remplaçant a par $\frac{S+K}{S}$, on trouve la fameuse fonction de Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (94)$$

Ce résultat suit directement l'équation (82) quand $x \rightarrow \infty$. On obtient en effet à partir de l'équation (84) :

$$\frac{1 + R_{\infty}^2}{2R_{\infty}} = \frac{K_2}{K_1} \text{ ou } F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K_2 - K_1}{K_1}$$

d) Comparaison de la constante phénoménologique K et l'indice d'absorption k [5,36]

La transmittance diffuse d'une couche i de poudre a été donnée par Kubelka [43]

$$T_i = \frac{b}{a \operatorname{sh}(bSx) + b \operatorname{ch}(bSx)} \quad (95)$$

où a et b ont été définies auparavant (ég. 87 et 93) et où x est l'épaisseur de la couche.

Si on suppose que S est petit devant K , on a :

$$a \sim b \sim \frac{K}{S} \text{ et } T_i \sim \exp(-Kx) \quad (96)$$

Dans ces conditions, la transmittance suit une loi de type de celle de Lambert et K peut être considérée comme une caractéristique de l'absorptivité de l'échantillon. Cependant, la constante de Kubelka-Munk pour un milieu diffusant n'est pas équivalente à celle déterminée par des mesures de transmission sur un même matériau sans diffusion. Pour le faisceau traversant la couche infinitésimale dx , sous un angle θ , la longueur du trajet optique dans la couche est $dx/\cos\theta$ et ainsi le trajet optique moyen du faisceau à travers la couche est :

$$\bar{x} = x \int_0^{\pi/2} \frac{\partial I_+}{\partial \theta} \frac{d\theta}{\cos \theta} \quad (97)$$

où $\partial I_+ / \partial \theta$ est la distribution angulaire de l'intensité dans la direction positive (vers le bas de x).

Une même expression peut être écrite pour la composante I-. Si on suppose que la diffusion est isotrope, l'intensité est la même dans toutes les directions et la distribution angulaire de l'intensité à travers une couche donnée sera :

$$\frac{\partial I_+}{\partial \theta} = I_+ \sin 2\theta \quad (98)$$

En portant l'équation (98) dans l'équation (97), on aboutit à :

$$\bar{x} = 2x \text{ et } I_1 \sim \exp(-k\bar{x}) \equiv \exp(-Kx) \quad (99)$$

d'où $K=2k$

Ainsi, la distance réelle du trajet optique dans la couche diffusante est le double de l'épaisseur de la couche à cause de la distribution angulaire aléatoire et K sera égale à 2k, k étant l'indice d'absorption du milieu.

1-2-2-2 - Théories statistiques

Les modèles continus de la réflexion diffuse sont limités. Ils comportent des constantes phénoménologiques K et S définies par unité d'épaisseur d'une couche de poudre considérée comme étant homogène. Ces modèles ne prennent pas en compte les relations existant entre les propriétés optiques familières aux spectroscopistes (absorption molaire, indice de réfraction, taille et formes des particules, compacité de la poudre, etc.) avec les constantes phénoménologiques mesurées. Lorsque le diamètre des particules est nettement supérieur à la longueur d'onde, les interactions de celles-ci avec la lumière peuvent être conçues en termes de réflexion, réfraction et diffraction. Les modèles statistiques tentent alors de corrélérer les constantes K et S mesurables avec les caractéristiques physiques des particules de la poudre.

Si on revient au modèle de couches en considérant des couches minces dont l'épaisseur est celle des particules individuelles, si on considère que la couche i est la première et la couche j celle de la combinaison de toutes les autres couches d'un échantillon à N couches, on a :

$$t_{(1,2,\dots,N)} = \frac{t_1 t_2 t_3 \dots t_N}{1-r} \quad (100)$$

$$\text{et } r_{(1,2,\dots,N)} = r_1 + \frac{t_1^2 r_{2,3,\dots,N}}{1-r_1 r_{2,2,\dots,N}} \quad (101)$$

Si on passe à la limite $N \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} t_{(1,2,\dots,N)} &= t_{2\dots N} = T_\infty = 0 \\ r_{(1,2,\dots,N)} &= r_{2\dots N} = R_\infty \rightarrow R_\infty = r + \frac{t^2 + R_\infty}{1-rR_\infty} \end{aligned} \quad (102)$$

et en supposant toutes les couches identiques de sorte que $r_1=r_2=r_3=\dots=r_N=r$ et $t_1=t_2=t_3=\dots=t_N=t$, on en déduit alors :

$$R_\infty = \frac{r-r^2R_\infty + t^2R_\infty}{1-rR_\infty} \quad (103)$$

$$= \frac{1+r^2-t^2}{2r} - \left(\left(\frac{1+r^2-t^2}{2r} \right)^2 - 1 \right)^{1/2} \quad (104)$$

La théorie de Kubelka-Munk conduit à :

$$\left(\frac{1-R_\infty}{2R_\infty} \right)^2 = \frac{K}{S} \text{ ce qui donne } R_\infty = \frac{K+S}{S} - \left(\left(\frac{K+S}{S} \right)^2 - 1 \right)^{1/2} \quad (105)$$

$$\text{Ces équations de } R_\infty \text{ conduisent à : } \frac{K+S}{S} = \frac{1-r^2-t^2}{2r} \quad (106)$$

Si cependant on suppose avec Simmons [46] que les couches planes parallèles de la théorie de Kubelka-Munk ne peuvent être infiniment fines mais sont limitées à des couches d'épaisseur finies, $x_i=D$, où D peut être interprété comme le diamètre moyen de la particule. Les équations fondamentales de la théorie de Kubelka-Munk deviennent :

$$\frac{dI^+}{dx} \approx \frac{(I^+)_{i+1} - (I^+)_i}{D} = -(K+S)(I^+)_i + S(I^-)_{i+1} \quad (107)$$

$$\frac{dI^-}{dx} \approx \frac{(I^-)_{i+1} - (I^-)_i}{D} = (K+S)(I^-)_{i+1} - S(I^+)_i \quad (108)$$

Si on considère maintenant un échantillon infiniment épais :

$$R_{\infty} = \frac{(I-)_{i+1}}{(I+)_{i+1}} = \frac{(I-)_{i+1}}{(I+)_{i+1}} \quad (109)$$

et les équations (107) et (108) peuvent être résolues pour donner :

$$R_{\infty} = \frac{2 \left(K+S-KSD-K^2 \frac{D}{2} \right) - \left(4 \left(S+K-KDS-K^2 \frac{D}{2} \right)^2 - 4S^2 \right)^{1/2}}{2S} \quad (110)$$

Cette équation devient identique à celles des couches minces en posant :

$$S = \frac{r}{D} \text{ et } K = \frac{(1-r-t)}{D} = \frac{a}{D}$$

où a est la fraction de la radiation incidente absorbée par la couche. On voit que dans la théorie de Kubelka-Munk $F(R_{\infty}) = (1-R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$ devient à partir de l'équation précédente :

$$(1-R_{\infty})^2 = 1 + R_{\infty}^2 - 2R_{\infty} = \frac{-R_{\infty}}{S1} (K^2 D^2 + 2KSD - 2D(K+S)) - 2R_{\infty} \quad (111)$$

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} - K - \frac{K^2 D}{2S} \quad (112)$$

$$\text{d'où } F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} - K - \frac{K^2 D}{2S} = \frac{a}{r} - \frac{a}{1} - \frac{a^2}{2r} \quad (113)$$

On voit que la différence avec la théorie classique de Kubelka-Munk provient de l'addition des deux derniers termes qui expliquent la déviation de la linéarité de $F(R_{\infty})$ en fonction de K pour les fortes valeurs de K. Cette relation permet d'améliorer la déviation à la linéarité de la loi de Kubelka-Munk.

a) Modèle de Bodo [47]

C'est un modèle similaire à celui des couches minces de diamètre égal à la taille des particules. La réflectance de la couche de surface est désignée par r_0 , l'absorptivité par k (avec $I=I_0 e^{-kD}$). L'épaisseur moyenne de la couche sera équivalente au diamètre moyen de la particule D (Fig. I-16). La réflectance et la transmittance d'une couche élémentaire seront données par :

$$r = r_0 + (1-r_0)^2 e^{-2kD} + (1-r_0)^2 r_0^3 e^{-4kD} + \dots \quad (114)$$

$$t = (1-r_0)^2 e^{-kD} + (1-r_0)^2 r_0^2 e^{-3kD} + (1-r_0)^2 r_0^4 e^{-5kD} + \dots \quad (115)$$

Ce qui donne en sommant :

$$r = \frac{r_0 (1 + (1 - 2r_0) e^{-2kD})}{1 - r_0^2 e^{-4kD}} \quad (116)$$

$$t = \frac{(1 - r_0)^2 e^{-kD}}{1 - r_0^2 e^{-2kD}} \quad (117)$$

avec $r_0 = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2}$ pour une incidence normale [46].

Bauer [48] a montré que dans certains cas les couches doivent être considérées comme ayant une surface rugueuse où la réflexion interne peut avoir lieu et a dérivé des équations analogues à (116) et (117) pour ces cas.

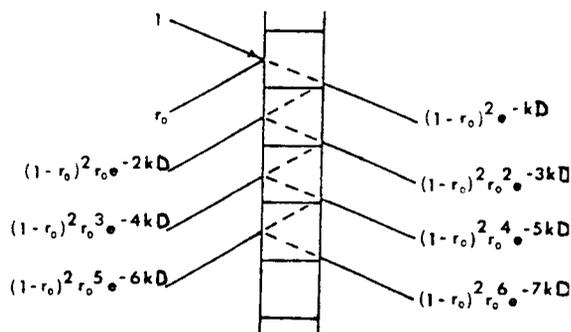


Fig. I-16 : Réflectance et transmittance d'une couche unique d'épaisseur D suivant Bodo [47]

b) Modèle de Melamed [49]

Le modèle de Melamed est basé sur des sommations statistiques des diverses fractions de la lumière dispersée par des particules discrètes au lieu des couches planes. Ces particules réfléchissent la lumière selon les lois de l'optique géométrique. La procédure d'évaluation de R_{∞} employée repose sur l'hypothèse que les particules sont des sphères toutes identiques de diamètre $D \gg \lambda$ et que la loi du cosinus de Lambert pour la lumière réfléchi à la surface de l'échantillon s'applique. Dans ce modèle, aucune constante phénoménologique n'a été utilisée et les grandeurs introduites sont évaluées à partir de la constante d'absorption k , de l'indice de réfraction n et des lois de la réflexion et de la réfraction de Fresnel.

Les particules sont considérées comme rugueuses. Les coefficients \bar{m}_e et \bar{m}_i sont définis comme les réflexions spéculaires moyennes de la surface des

sphères individuelles vis-à-vis d'un rayonnement provenant respectivement de l'extérieur et de l'intérieur des particules. Ils sont décrits par la combinaison des lois de diffusion de Lambert et de réflexion de Fresnel (Fig. I-17) :

$$\bar{m}_e = 2 \int_0^{\pi/2} m(\theta) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \quad (118)$$

$$\begin{aligned} \bar{m}_i &= 2 \int_0^{\theta_c} m(\theta) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta + 2 \int_{\theta_c}^{\pi/2} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \\ &= (1 - \sin^2\theta_c) + 2 \int_0^{\theta_c} m(\theta) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \end{aligned} \quad (119)$$

avec θ_c angle critique : $\sin^{-1}(\frac{1}{n})$

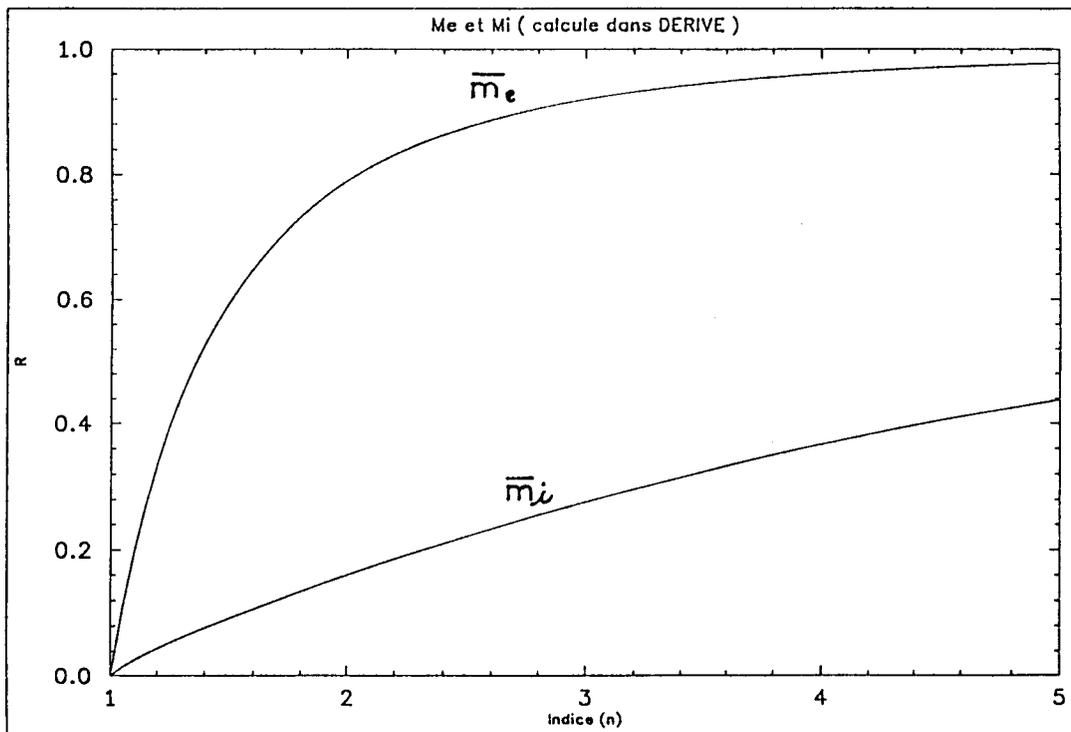


Fig. I-17 : Variation des coefficients de réflexion externe \bar{m}_e et de réflexion interne \bar{m}_i en fonction de l'indice de réfraction

La diffusion par les particules est caractérisée par les paramètres x_u , x_s et x_d définissant respectivement la fraction de la lumière émergeant de la particule diffusée respectivement vers le haut, vers les côtés et vers le bas. Pour une diffusion isotrope, ces paramètres expriment une fraction de l'angle

solide 4π stéradians. Le paramètre x définit alors la probabilité pour que la lumière émergeant de la particule soit diffusée vers le haut. Elle est évaluée par la relation :

$$x = \frac{x_u}{1 - (1-2x_u)T} \quad (120)$$

en considérant $x_u + x_s + x_d = 1$ et $x_d \sim x_u$. T représente la transmittance moyenne d'une particule.

Dans le cas de particules sphériques dans un empilement compact, Melamed considère que $x_u = 0,284$. Cette dernière valeur correspond à la fraction de l'espace $((2-\sqrt{3}/2)\pi)/4\pi$, fixée par l'angle solide des rayons diffusés sur un centre vers la surface et qui ne sont pas interceptés par les particules adjacentes de la même couche.

La transmission moyenne d'une particule T supposée sphérique et ayant une surface se comportant comme un diffuseur lambertien s'obtient à partir de la sommation sur tous les rayons intérieurs se réfléchissant avec le coefficient \bar{m}_i et transmis avec le coefficient $1-\bar{m}_i$:

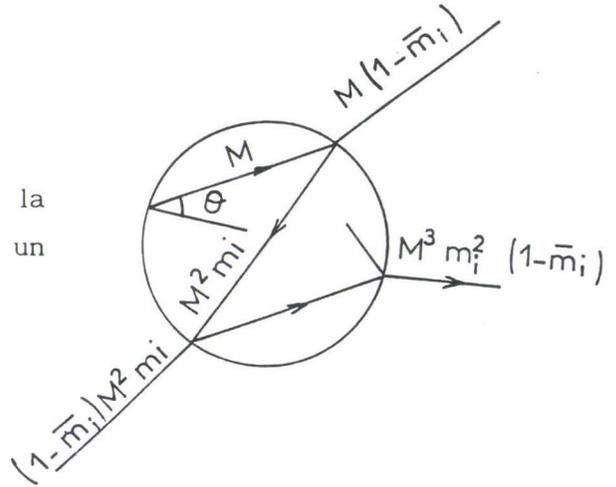
$$T = M(1-\bar{m}_i) + \bar{m}_i M^2(1-\bar{m}_i) + \bar{m}_i^2 M^3(1-\bar{m}_i) + \dots$$

$$\text{d'où } T = \frac{(1-\bar{m}_i)M}{1-\bar{m}_i M}$$

où M est la fraction totale de la radiation atteignant la paroi après un passage :

$$M = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\pi} e^{-kD \cos \theta} \cos \theta \cdot 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta$$

$$M = \frac{2}{(kD)^2} (1 - (1+kD)e^{-kD})$$



On voit ainsi que pour les faibles valeurs de kD un développement de l'exponentielle au terme d'ordre cubique conduit à :

$$M = 1 - \frac{2}{3} kD$$

On voit ainsi que pour les faibles valeurs de kD on peut écrire selon l'approximation de Felder [52] :

$$M = e^{-(2/3)kD}$$

Ce qui par analogie avec la loi de Beer-Lambert revient à définir un parcours moyen de la lumière dans la particule égal à $L = (2/3)D$.

Dans le modèle de Melamed tel que présenté par Karvaly [37], le flux qui entre dans la particule est $(1-2x\bar{m}_e)$, tandis que la fraction $2x\bar{m}_e$ est réfléchiée vers le haut. Le flux lumineux atteignant la paroi est $(1-2x\bar{m}_e)T$ dont la fraction $x(1-2x\bar{m}_e)T$ est diffusée vers le haut, tandis que la fraction $A_0 = (1-x)(1-2x\bar{m}_e)T$ est diffusée vers le bas et frappe les couches sous-jacentes qui sont supposées former une couche épaisse de réflexion R_∞ .

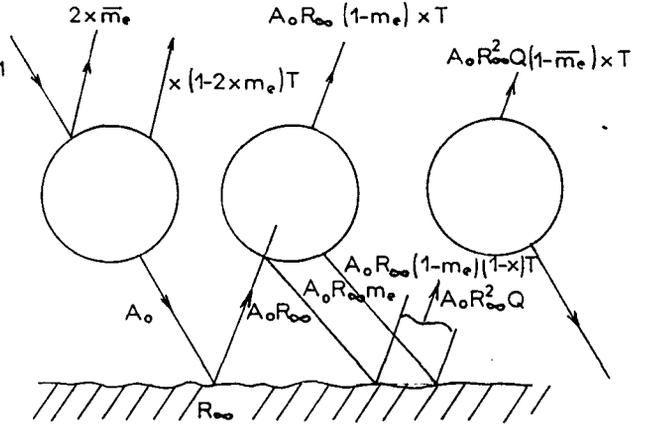


Fig. I-18 : Modèle de Melamed

La fraction de rayonnement $A_0 R_\infty$ est réfléchiée vers la couche et $A_0 R_\infty (1-\bar{m}_e)$ pénètre dans la particule alors que la partie $A_0 R_\infty \bar{m}_e$ est réfléchiée vers les couches sous-jacentes. Le rayonnement qui atteint à nouveau la paroi contribue au rayonnement diffusé vers le haut $A_0 R_\infty (1-\bar{m}_e)xT$ et la fraction $A_0 R_\infty (1-\bar{m}_e)(1-x)T$ est diffusée vers le bas.

La fraction retournant vers le bas peut ainsi s'écrire :

$$A_0 R_\infty Q_1 = A_0 R_\infty \bar{m}_e + A_0 R_\infty (1-\bar{m}_e)(1-x)T \quad (121)$$

et de cette fraction la partie $A_0 R_\infty Q_1^2$ sera à nouveau réfléchiée vers le haut.

En procédant de cette façon, on peut définir la réflectance externe R_i et T_i et la réflectance et la transmittance interne R_I et T_I de la couche i :

$$R_i = 2x\bar{m}_e + (1-2x\bar{m}_e)xT \quad (122)$$

$$T_i = (1-2x\bar{m}_e)(1-x)T \quad (123)$$

$$R_I = \bar{m}_e + (1-\bar{m}_e)(1-x)T \quad (124)$$

$$T_I = (1-\bar{m}_e)xT \quad (125)$$

En utilisant alors le modèle de couche on obtient à partir de l'équation (75) où $R_{i+j} = R_j = R_\infty$, ce qui conduit à :

$$R_\infty = R_i + \frac{T_i T_I R_\infty}{1 - R_I R_\infty} = 2x\bar{m}_e + \frac{(1-2x\bar{m}_e)(1-R_\infty \bar{m}_e)xT}{(1-R_\infty \bar{m}_e) - (1-x)(1-\bar{m}_e)R_\infty T} \quad *$$

*Cette équation est celle de l'équation (6) de la réf. [49] où le premier terme a été intégré par erreur typographique au numérateur du deuxième terme.

Cette équation peut encore s'écrire :

$$R_{\infty} = \frac{(1+R_i R_i - T_i T_i) - ((1+R_i R_i - T_i T_i)^2 - 4R_i R_i)^{1/2}}{2R_i} \quad (127)$$

La théorie de Melamed a dans un article récent de Mandelis *et al.* [50] été critiquée. Ces auteurs considèrent en effet que la fraction $(1-2x\bar{m}_e)$ de la lumière qui pénètre dans la particule (Fig. I-19) subit une réflexion à la surface externe de la particule, la fraction $x(1-2x\bar{m}_e)$ étant réfléchiée vers le haut, et que, à la surface supérieure de cette particule, une partie $(1-x)((x)(1-2x\bar{m}_e))$ est à nouveau réfléchiée à l'intérieur vers le bas et, par conséquent, la fraction qui émerge est la différence de ces deux quantités : $x(1-2x\bar{m}_e) - (1-x)(x(1-2x\bar{m}_e)) = x^2(1-2x\bar{m}_e)$ au lieu de $x(1-2x\bar{m}_e)T$.

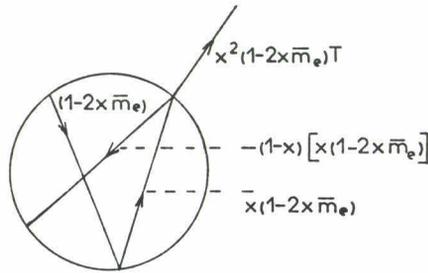


Fig. I-19 : Modèle de Mandelis [50]

Nous pensons que cette critique résulte d'une mauvaise compréhension du facteur de transmission T de Melamed qui considère déjà la sommation sur toutes les réflexions internes de la particule. Cette erreur d'interprétation a pu être induite par la présence d'une flèche vers le bas mise sans doute par erreur sur la figure 1 de la réf. [49].

Le bilan assurant la conservation de l'énergie dans chacune des particules de la figure 1 réf. [49] conduit en effet à :

- 1ère particule : $2x\bar{m}_e + x(1-2x\bar{m}_e)T + (1-x)(1-2x\bar{m}_e)T = 2x\bar{m}_e + (1-2x\bar{m}_e)T$
d'où si $k=0$, $M=1$ et $T=1$ et donc $2x\bar{m}_e + (1-2x\bar{m}_e)T=1$

- 2ème particule : $(1-x)(1-2x\bar{m}_e)TR$
 $= (1-x)(1-2x\bar{m}_e)TR\bar{m}_e + x(1-x)(1-2x\bar{m}_e)(1-\bar{m}_e)T^2R$
 $+ (1-x)^2(1-2x\bar{m}_e)(1-\bar{m}_e)T^2R$
ou $1 \equiv (1-\bar{m}_e)T + \bar{m}_e$ si $T = 1$

On voit ainsi que le modèle de Melamed considérant que l'énergie après avoir traversé la particule est diffusée à la fois vers le haut, $x(1-2x\bar{m}_e)T$, et vers le bas, $(1-x)(1-2x\bar{m}_e)T$, assure bien la conservation de l'énergie.

Dans le modèle de Melamed, une légère incohérence persiste cependant. Lorsque la portion $A_0 R_\infty$ est réfléchiée en direction de la couche de particules (Fig. I-18), Melamed ne tient plus compte du caractère fractionnaire de la diffusion de la particule, il considère que toute l'énergie $A_0 R_\infty \bar{m}_e$ est réfléchiée vers le milieu de réflectance R_∞ au lieu d'une fraction $A_0 R_\infty \bar{m}_e x$ et que l'énergie $A_0 R_\infty (1-\bar{m}_e)$ pénètre dans la couche de particules au lieu de la fraction $A_0 R_\infty (1-x\bar{m}_e)$. En tenant compte de ces corrections, la fraction $A_0 R_\infty (1-x\bar{m}_e)xT$ contribuera à la réflectance de l'échantillon et $A_0 R_\infty (1-x\bar{m}_e)(1-x)T$ sera réfléchiée vers le bas.

La réflectance et la transmittance externes (R_i, T_i) et internes (R_I, T_I) seront dans ce cas :

$$R_i = 2x\bar{m}_e + (1-2x\bar{m}_e)xT \quad (132)$$

$$T_i = (1-2x\bar{m}_e)(1-x)T \quad (133)$$

$$R_I = x\bar{m}_e + (1-x\bar{m}_e)(1-x)T \quad (134)$$

$$T_I = (1-x\bar{m}_e)xT \quad (135)$$

En introduisant ces expressions dans l'équation donnée par le modèle de couche et en identifiant $R_{i+j} = R_\infty = R_j$, on aboutit à l'équation :

$$R_\infty = R_i + \frac{T_i T_I R_\infty}{1 - R_I R_\infty} = 2x\bar{m}_e + \frac{(1-2x\bar{m}_e)(1-x\bar{m}_e R_\infty)xT}{(1-x\bar{m}_e R_\infty) + (1-x\bar{m}_e)(1-x)TR_\infty} \quad (136)$$

Si on trace la réflectance en fonction de l'indice de réfraction suivant le modèle de Melamed en posant $x=0,25$ (Fig. I-20), on voit que R passe par un maximum pour un indice de réfraction proche de 1,4 quand $kD=0,08$ et pour un indice de réfraction proche de 1,2 quand $kD=0,24$. Cependant, R ne tend pas vers 0 quand n tend vers 1. On voit aussi que R diminue quand T diminue. Si on fait varier le facteur de probabilité x pour une valeur donnée de $kD=0,08$ (Fig. I-21), la réflectance diminue quand x diminue et R ne tend pas vers 0 quelque soit la valeur de x . L'utilisation de l'équation (136) au lieu de (127) ne modifie pas ces conclusions et influe peu sur la valeur de R .

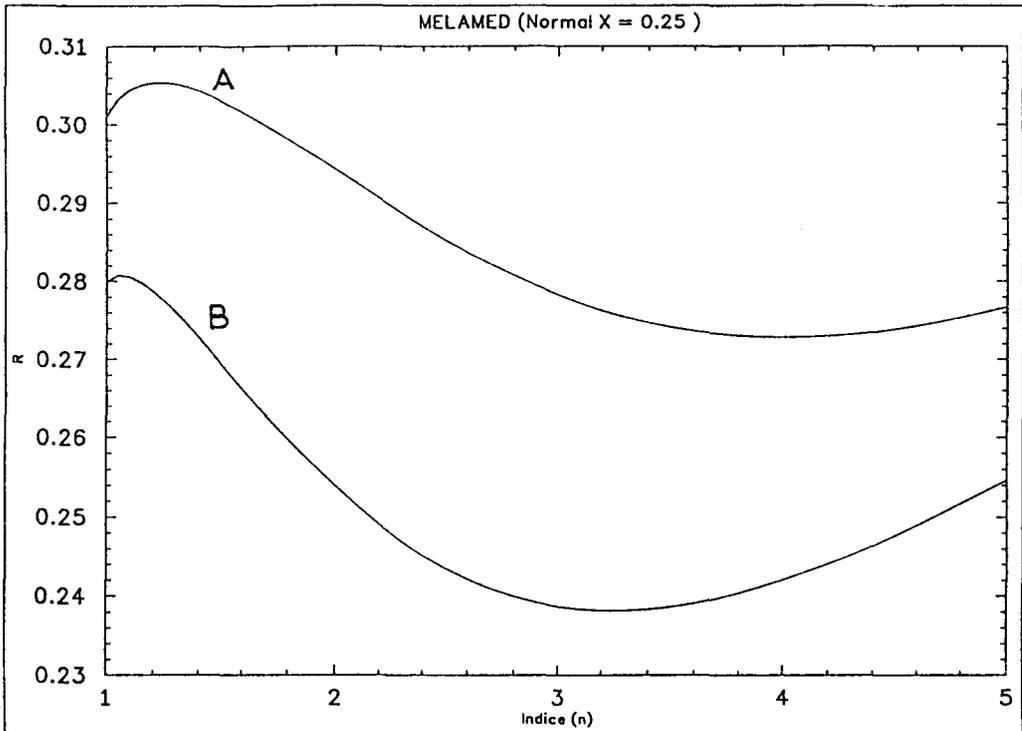


Fig. I-20 : Variation de la réflectance R en fonction de l'indice de réfraction n, suivant le modèle de Melamed pour $x=0,25$
A : $kD=0,08$; B : $kD=0,14$

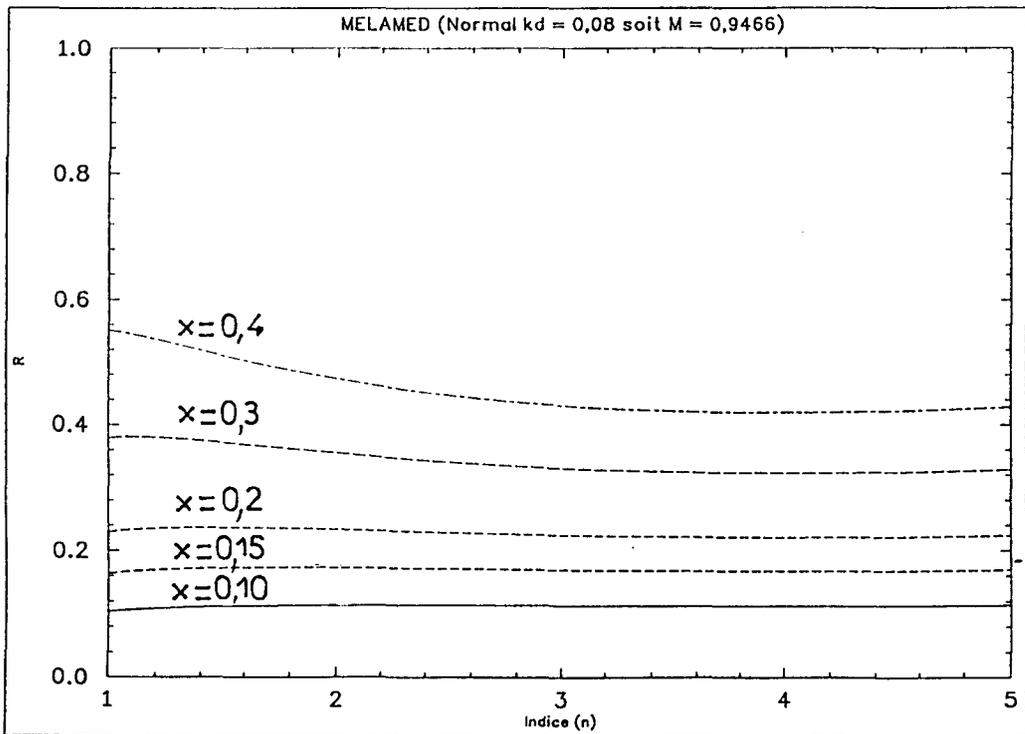


Fig. I-21 : Variation de la réflectance R en fonction de l'indice de réfraction n suivant le modèle de Melamed pour $kD=0,08$ et pour différentes valeurs de x

c) Modèles de Simmons

- Modèle de particules simplifié [26]

Ce modèle a été établi dans le but de relier la réflectance diffuse aux constantes optiques fondamentales sans l'utilisation des équations de Melamed [47]. Suivant la loi de conservation de l'énergie, le flux total de la radiation incidente ϕ_e à la surface de l'échantillon est égale à la somme du flux diffusé en retour ϕ'_e et du flux absorbé par cet échantillon.

$$\phi_e = \phi'_e + \phi_e A \quad (137)$$

où A est la fraction du rayonnement absorbée par l'échantillon.

Si les particules sont supposées sphériques et la diffusion est isotrope, alors :

$\phi'_e = \pi D^2 M'_e$ où M'_e est la densité du flux, et est indépendante de θ et φ

$$\text{et } \phi_e = \frac{\pi D^2 M'_e}{1-A} = \pi D^2 M_e \quad (138)$$

Puisque la réflectance d'un échantillon d'épaisseur infinie est indépendante de la profondeur et que M'_e est indépendant de θ et φ , il apparait que la moitié de ϕ'_e est diffusée par la surface vers le haut et l'autre moitié vers le bas. Deux expressions de la réflectance peuvent alors être écrites :

$$R = \frac{\pi D^2 \frac{M'_e}{2}}{\pi \frac{D^2}{2} \int_0^{\pi/2} M_e(\theta) \cdot \sin\theta \cdot d\theta} \quad (139)$$

où $\pi \frac{D^2}{2} \int_0^{\pi/2} M_e(\theta) \cdot \sin\theta \cdot d\theta$ représente le flux de radiation arrivant d'en haut sur la particule.

$$R = \frac{\pi \frac{D^2}{2} \int_{\pi/2}^{\pi} M_e(\theta) \cdot \sin\theta \cdot d\theta}{\pi D^2 \frac{M'_e}{2}} \quad (140)$$

où $\pi \frac{D^2}{2} \int_{\pi/2}^{\pi} M_e(\theta) \cdot \sin\theta \cdot d\theta$ représente le flux de radiation arrivant d'en bas sur la particule.

ϕ_e étant le flux intégré sur toute la sphère, donc la combinaison des équations (139) et (140) donne :

$$\phi_e = \frac{\pi D^2}{2} \int_0^\pi M_e(\theta) \cdot \sin\theta \cdot d\theta = \pi D^2 M'_e \frac{(R+R^{-1})}{2} \quad (141)$$

En égalant l'équation (141) à l'équation (137), on trouve :

$$R = \frac{(1-(2A-A^2)^{1/2})}{1-A} \quad (142)$$

Utilisant les mêmes définitions que Melamed pour \bar{m}_e , \bar{m}_i et M après un seul passage de trajet L à travers une particule, seule la part $(1-\bar{m}_e)M$ de la fraction $(1-\bar{m}_e)$ de la radiation incidente pénétrant dans la particule atteint la paroi opposée. La part \bar{m}_i de la fraction $(1-\bar{m}_e)M$ est alors réfléchiée à l'intérieur de la particule. Au cours de ce passage, la fraction $(1-\bar{m}_e)(1-M)$ a été absorbée et la fraction totale du rayonnement incident absorbée à l'intérieur de la particule après un nombre infini d'inter-réflexions est :

$$A = (1-\bar{m}_e)((1-M) + \bar{m}_i M(1-M) + \bar{m}_i^2 M^2(1-M) + \dots) = \frac{(1-\bar{m}_e)(1-M)}{1-\bar{m}_i M} \quad (143)$$

On voit ainsi que pour Simmons $A_s = (1-\bar{m}_e)(1-T_M)$ où T_M est la transmission définie par Melamed.

En utilisant l'approximation de Felder [52] pour les particules sphériques :

$$M = \exp(-KL) \approx \exp\left(-\frac{2}{3} kD\right) \quad (144)$$

on trouve :

$$A = \frac{(1-\bar{m}_e) \left(1 - \exp\left(-\frac{2kD}{3}\right)\right)}{1 - \bar{m}_i \exp\left(-\frac{2kD}{3}\right)} \quad (145)$$

Pour les faibles valeurs de A , une expression plus simple peut être obtenue, sachant que l'équation (142) représente les termes d'un développement limité d'une série de la forme :

$$R = 1 - (2A)^{1/2} + A - \dots = \exp((-2A)^{1/2}) \quad (146)$$

Si le terme exponentiel de l'équation (145) est développé, on trouve :

$$A \sim \frac{(1 - \bar{m}_e) \frac{2kD}{3}}{1 - \bar{m}_i + 2kD \frac{\bar{m}_i}{3}} \sim \frac{1 - \bar{m}_e}{1 - \bar{m}_i} \frac{2kD}{3} \quad (147)$$

Il est montré par Simmons [26] que :

$$\frac{1 - \bar{m}_e}{1 - \bar{m}_i} = n^2 \quad (148)$$

En remplaçant A par son expression (équ. 147) dans l'équation (146), on aboutit à :

$$R = \exp\left(-2n\left(\frac{kD}{3}\right)^{1/2}\right) \quad (149)$$

Cette relation simple entre la réflectance et les paramètres optiques a été montrée valable pour les échantillons faiblement absorbants [24] et diverge de la relation donnée par la théorie de Melamed pour les hauts indices de réfraction. Cette divergence est attribuée à la supposition que la radiation incidente à la surface de la particule est diffusée d'une manière égale dans les directions vers le haut et vers le bas. Cette supposition est fautive, surtout pour les hauts indices de réfraction. Une correction a été apportée à ce modèle par Simmons [53].

- Raffinement du modèle de particules simplifié [53]

Pour cette correction, Simmons considère que la particule est localisée à une distance x au dessous de la surface de l'échantillon constitué de particules sphériques de taille uniforme et dont les surfaces sont rugueuses.

Si on désigne par I le flux de la radiation totale incidente d'en haut et par I' le flux de la radiation totale incidente d'en bas, par J le flux de la radiation totale retournant de la particule vers le haut et par J' le flux de la radiation totale retournant de la particule vers le bas (Fig. I-22)

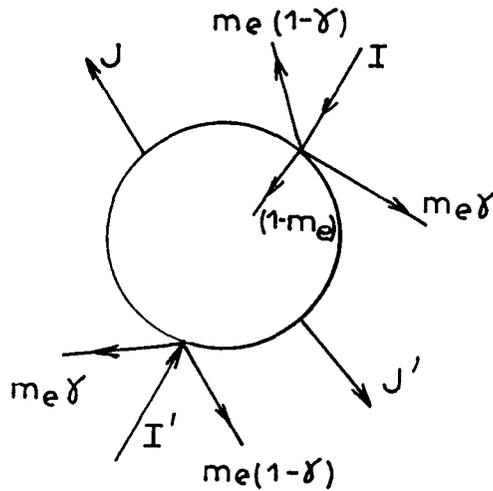


Fig. I-22 : Modèle de particules simplifié de Simmons [53]

La fraction \bar{m}_e de I et I' est réfléchie à la surface de la particule et la fraction $(1-\bar{m}_e)$ entre dans la particule. Cette fraction se divise en $\bar{m}_e(1-\gamma)$, fraction de I qui est réfléchie vers le haut, et en $\bar{m}_e\gamma$, fraction de I qui est réfléchie vers le bas. De la même manière, $\bar{m}_e(1-\gamma)$ de I' est réfléchie vers le bas et $\bar{m}_e\gamma$ de I' est réfléchie vers le haut. Donc, si E est le flux de la radiation totale, retournant de l'intérieur de la particule, et en supposant que la radiation retourne de la particule avec une probabilité égale dans toutes les directions, on a alors :

$$J = \frac{E}{2} + \bar{m}_e(1-\gamma)I + \bar{m}_e\gamma I' \text{ vers le haut} \quad (150)$$

$$J' = \frac{E}{2} + \bar{m}_e\gamma I + \bar{m}_e(1-\gamma)I' \text{ vers le bas} \quad (151)$$

La radiation totale retournant de la particule ($J+J'$) doit être égale à celle incidente ($I+I'$) moins la fraction absorbée par la particule $A(I+I')$:

$$J+J' = (I+I')(1-A) \quad (152)$$

La réflectance de la particule est par définition :

$$R = \frac{J}{I} = \frac{I'}{J} \quad (153)$$

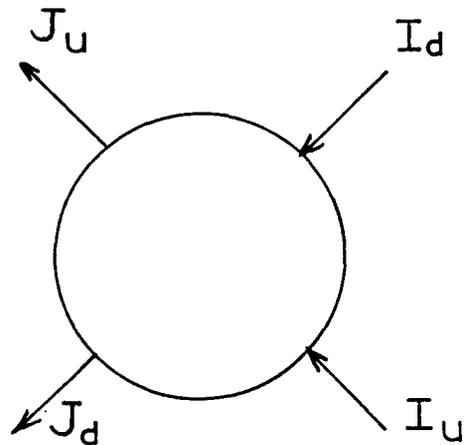
L'équation de la réflectance R , résultant de la combinaison des équations (150) à (153), est :

$$R = \frac{1 + \bar{m}_e(1-2\gamma)(1-A) - \left(\left(\frac{2A-A^2}{1 - \frac{\bar{m}_e^2}{4}} \right)^{1/2} \right)}{\bar{m}_e(1-2\gamma) + (1-A)} \quad (154)$$

Simmons [53] a démontré que $\gamma=1/4$, γ étant la fraction de la lumière incidente qui frappe la particule sphérique en un point B situé sur un plan horizontal, est réfléchi en dessous de ce plan. Cette équation donne des réflectances qui sont en accord avec celles de la théorie de Melamed pour les hauts indices de réfractations [53]. Pour les valeurs de l'indice de réfraction proche de l'unité, la théorie de particule simplifiée comme la théorie de Melamed présentent un défaut (R ne tend pas vers 0 quand n tend vers 1). Selon Simmons [54], ce défaut est dû à la non validité de la supposition que la radiation est retournée par une particule donnée dans toutes les directions avec une égale probabilité. Il a été trouvé que pour une particule de surface rugueuse (obéissant à la loi cosinus de Lambert), trois-quart de la radiation incidence inversent leurs directions et un quart ne le fait pas [53].

- Modèle de particules modifié [54]

Simmons [54] considère cette fois que la direction vers le haut I_u ou J_u caractérise la lumière qui fait un angle entre 0 et $\pi/2$ avec la normale à l'échantillon et que la direction vers le bas I_d ou J_d caractérise la lumière faisant un angle compris entre $\pi/2$ et π avec la normale à l'échantillon. I et J désignent respectivement le flux total de la lumière frappant la particule et diffusé par la particule située à une distance x en dessous de la surface.



On a alors par suite de la symétrie des paramètres r et t

$$J_u = rI_d + tI_u$$

$$J_d = tI_d + rI_u$$

et comme précédemment

$$R = J_u/I_d = I_u/J_d$$

Ces quatre équations linéaires homogènes conduisent par élimination des paramètres I_u , I_d , J_u , J_d à l'équation générale de la réflectance caractéristique des modèles statistiques (éq. 104)

$$R = \frac{1 + r^2 - t^2 - ((1+r^2-t^2)-4r^2)^{1/2}}{2r}$$

Comme précédemment (éq. 137), on peut écrire :

$$J_u + J_d = (1-A)(I_d + I_u)$$

$$\text{avec } r+t = 1-A = \frac{(1-\bar{m}_e)(1-M)}{1-\bar{m}_i M}$$

Afin d'évaluer r et t , Simmons considère non seulement que le flux incident se réfléchit anisotropiquement à l'extérieur de la particule, à savoir pour I_d $(1-\gamma)m_e = 3/4m_e$ vers le haut et $\gamma m_e = m_e/4$ vers le bas, et pour I_u $\gamma m_e = m_e/4$ vers le haut et $(1-\gamma)m_e = 3/4m_e$ vers le bas. Il considère de plus que la fraction pénétrant dans la particule est caractérisée pour I_d par une fraction S se déplaçant vers le haut et par une fraction V se déplaçant vers le bas et pour I_u par une fraction V se déplaçant vers le haut et une fraction S se déplaçant vers le bas (Fig. I-23). Toutes ces fractions subissent de multiples réflexions internes à l'intérieur de la particule.

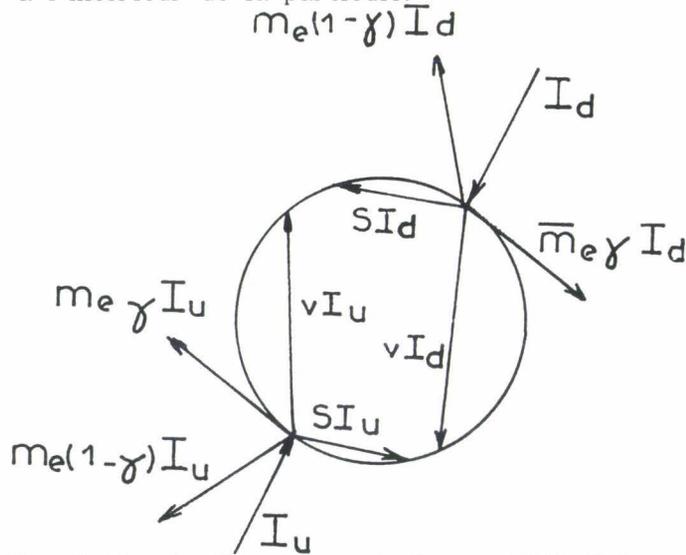


Fig. I-23 : Modèle de particules modifié [54]

Il aboutit alors aux équations suivantes donnant r et t :

$$r = 3 \frac{\bar{m}_e}{4} + \left(\frac{T}{2}\right) (1-\bar{m}_i)(1-\bar{m}_e) \times \left(\frac{1}{1-\bar{m}_i T} - \frac{\left(1 - \frac{\bar{m}_i}{2}\right) \left(1 - \frac{\bar{m}_e}{2}\right)}{1 + \bar{m}_i \frac{T}{2}} \right) \quad (155)$$

$$t = \frac{\bar{m}_e}{4} + \left(\frac{T}{2}\right) (1-\bar{m}_i)(1-\bar{m}_e) \times \left(\frac{1}{1-\bar{m}_i T} + \frac{\left(1 - \frac{\bar{m}_i}{2}\right) \left(1 - \frac{\bar{m}_e}{2}\right)}{1 + \bar{m}_i \frac{T}{2}} \right) \quad (156)$$

Ces équations de r et t peuvent être portées dans l'équation (104) pour calculer la réflectance R .

Ce calcul est basé sur l'hypothèse que la même fraction de la lumière ayant pénétré dans la particule lors de la réflexion est diffusée à l'intérieur de la particule vers le haut et vers le bas :

$$S = \frac{1}{4} m_e (1 - m_e) M$$

$$V = \frac{3}{4} m_e (1 - m_e) M$$

La même hypothèse est effectuée pour la réflexion interne suivante. La lumière transmise est par contre supposée garder sa direction inchangée.

Si on trace la réflectance r et la transmittance t d'une particule et la réflectance totale R en fonction de l'indice de réfraction suivant le modèle de particules modifié de Simmons (Fig. I-24), on constate que R passe par un maximum pour un indice de réfraction proche de 1,4 et il tend vers 0 quand n tend vers 1. Le maximum est dû vraisemblablement à la décroissance rapide de t et à la faible croissance de r quand n est proche de 1,4. Quand n est supérieur à 1,4, la réflectance R diminue en fonction de n . Ceci est dû à l'augmentation de la fraction de la lumière piégée dans les particules, supposées sphériques et diffusantes, quand l'indice de réfraction est fort.

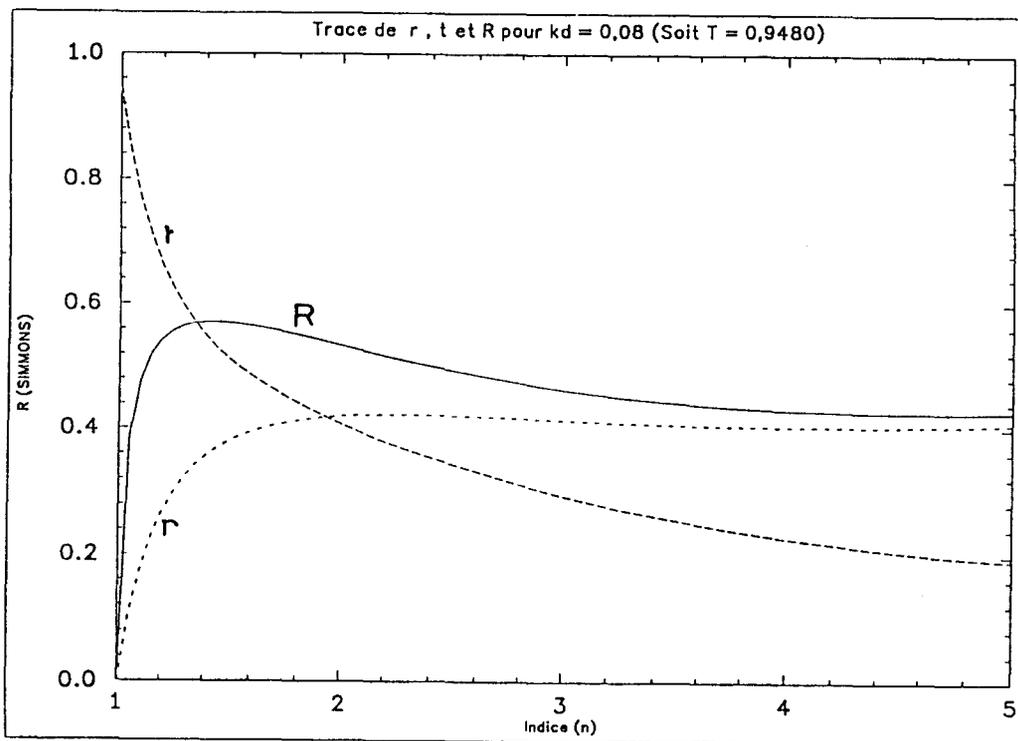


Fig. I-24 : Variation de la réflectance r et de la transmittance t d'une particule, et la réflectance globale R en fonction de l'indice de réfraction n , suivant le modèle de particules modifié de Simmons

- Comparaison des modèles [46]

A l'exception de la théorie de Melamed, les théories de réflectances basées sur les modèles statistiques pour les échantillons pulvérulents donnent l'expression suivante de la réflectance diffuse pour une épaisseur semi-infinie :

$$R = \frac{1 + r^2 - t^2 - ((1+r^2-t^2)^2 - 4r^2)^{1/2}}{2r} \quad (\text{éq. 104})$$

où r et t sont la réflectance et la transmittance d'une couche ou d'une particule.

La théorie de Melamed ne conduit à une telle expression que si $x=0,5$, où x est la fraction de la lumière émergeant d'une particule qui est diffusée vers le haut de l'échantillon.

En portant les différentes expressions de r et de t données par les différents modèles statistiques décrits précédemment dans l'équation ci-dessus, on peut comparer les réflectances R en fonction de l'indice de réfraction pour les différents modèles.

La figure I-25 compare la réflectance R en fonction de l'indice du milieu n pour les différents modèles statistiques pour $kD=0,08$ ($M=0,948$).

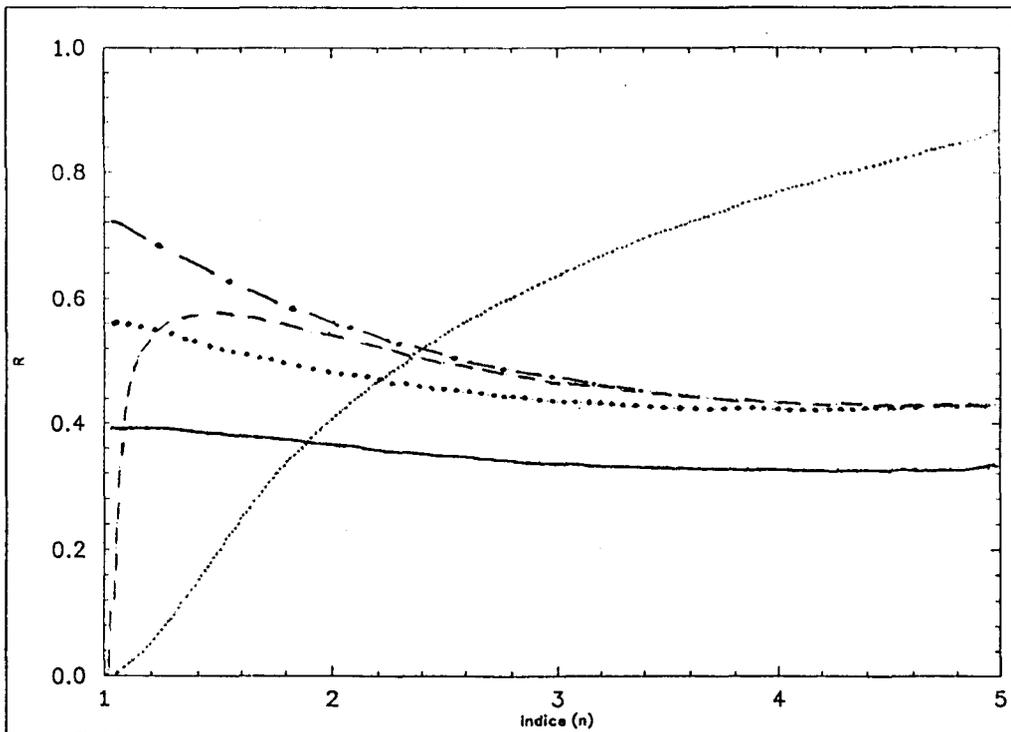


Fig. I-25 : Réflectance R en fonction de l'indice de réfraction pour $kD=0,08$ suivant le modèle de Bodo ——— ; le modèle de Melamed — $x=0,3$ et ... $x=0,4$ les modèles de Simmons -.- modèle de particules simplifié et --- modèle de particules modifié

Le modèle de Bodo, ou modèle des couches planes parallèles, diffère beaucoup des autres. Il indique que R augmente continuellement avec n , alors que cette augmentation n'est valable que pour n proche de 1. Ceci ne peut pas être vrai pour les plus grandes valeurs de n pour lesquelles la lumière a une plus grande tendance à être piégée dans les particules. Le défaut de ce modèle provient de l'hypothèse, non raisonnable, suivant laquelle une couche de particules réfléchit la lumière suivant les équations de Fresnel pour une surface lisse.

Seul le modèle de couches planes parallèles de Bodo et le modèle de particules modifié de Simmons reproduisent le fait que R tend vers 0 quand n tend vers 1, en opposition avec le modèle de Melamed et le modèle de particules simplifié. Les données de Johnson [55] sur le verre 9830 montrent que qualitativement le modèle de particules modifié est le seul qui semble en accord avec l'observation. Simmons [46] indique que les défauts du modèle de Melamed et du modèle de particules simplifié sont dus à la supposition que la lumière diffusée revenant de l'intérieur de la particule est supposée diffusée de façon isotrope. Ceci, à notre avis, n'est que partiellement vrai pour le modèle de Melamed. En effet, il considère que la lumière ayant pénétrée dans la particule en venant du haut $(1-2x\bar{m}_e)$ n'est pas rediffusée uniformément puisque la fraction $x(1-2x\bar{m}_e)T$ est diffusée vers le haut et la fraction $(1-x)(1-2x\bar{m}_e)T$ est diffusée vers le bas. De même pour la fraction du flux réfléchi, celle-ci est $2x\bar{m}_e$ pour le flux incident vers le bas et \bar{m}_e pour le flux incident vers le haut.

CONCLUSION

Bien qu'aucune théorie rigoureuse de réflexion diffuse n'existe pour un assemblage compact de particules, les théories phénoménologiques développées dans ce présent travail permettent de rendre compte du processus de la diffusion de la lumière par un échantillon pulvérulent. La théorie de Kubelka-Munk conduit à une formulation simple utilisable par les spectroscopistes. Les constantes phénoménologiques K et S définies par les théories continues sont respectivement le double de l'indice d'absorption k et de diffusion s . L'influence des paramètres propres à la particule (indice de réfraction, taille des particules) n'apparaît que dans les modèles statistiques avec la considération microscopique des centres de diffusion. Parmi ces modèles statistiques, le modèle de particules modifié de Simmons est, à notre avis, le

plus intéressant à examiner en détail puisqu'il est le seul avec le modèle de couches planes parallèles de Bodo à prévoir que la réflectance R tend vers 0 quand l'indice de réfraction tend vers 1, d'une part, et le seul avec le modèle de Melamed à prévoir que la réflectance passe par un maximum en fonction de l'indice de réfraction, d'autre part.

Lors de la diffusion d'un mélange dispersif-analyte, quand la taille des particules est supérieure à la longueur d'onde, il s'avère nécessaire de tenir compte de tous les processus optiques qui peuvent se produire à une interface : réflexion spéculaire externe, réfraction, réflexion interne (réflexion totale frustrée et réflexion totale atténuée) et diffraction. Nous allons tenter au fil des chapitres suivants de mettre en évidence chacun de ces processus et ainsi d'apporter certains éclaircissements aux différents problèmes posés par la réflexion diffuse.

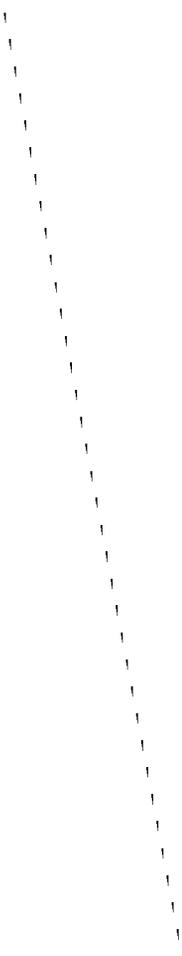
BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Harrick Scientific Corp. (1979)
- [2] Y. Ishino et H. Ishida, *Appl. Spectrosc.* **46(3)**, 504 (1992)
- [3] W.N. Hansen, *Spectrochim. Acta* **21**, 815 (1965)
- [4] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966)
- [5] W.W. Wendlandt et H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, New York (1969)
- [6] E.E. Hall, *Phys. Rev.* **15**, 73 (1902)
- [7] I. Newton, Dover Publications, New York (1952)
- [8] ASTM Nomenclature for Internal Reflection Spectroscopy, ASTM Book of Standards E131-66T, Part 31, copyrighted ASTM Publications (1967)
- [9] P.J. Leurgans et A.F. Turner, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 983 (1) (1947)
- [10] J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta* **17**, 698 (1961)
- [11] N.J. Harrick, *Anal. Chem.* **36**, 188 (1964)
- [12] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, Springer Verlag, New York (1969)
- [13] R.K. Vincent et G.R. Hunt, *Appl. Optics* **7(1)**, 53 (1968)
- [14] P.J. Brimmer, P.R. Griffiths et N.J. Harrick, *Appl. Spectrosc.* **40(2)**, 258 (1986)
- [15] P.J. Brimmer et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **41(5)**, 791 (1987)
- [16] P.J. Brimmer et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **42(2)**, 242 (1988)
- [17] G.P. Woronkoff et G.I. Pokrowski, *Z. Physik* **20**, 358 (1924)
- [18] F. Henning et W. Hense, *Z. Physik* **10**, 111 (1922)
- [19] H. Schultz, *Z. Techn. Physik* **31**, 496 (1925)
- [20] R. Von Seelinger, *Munch. Akad. II, K.L. Sitzungber* **18**, 201 (1887)
- [21] E. Lommel, *Munch. II, K.L. Sitzungber* **17**, 95 (1887)

- [22] P. Bouguer, *Traité d'Optique sur la Gradation de la Lumière*, Paris (1760)
- [23] G.J. Pokrowski, *Z. Physik* 30, 66 (1924)
- [24] G.J. Pokrowski, *Z. Physik* 35, 35 (1926)
- [25] G.J. Pokrowski, *Z. Physik* 36, 372 (1926)
- [26] E.L. Simmons, *Opt. Acta* 18, 59 (1971)
- [27] H. Schultz, *Z. Techn. Physik* 5, 135 (1924)
- [28] J.W. Rayleigh, *Phil. Mag.* 12, 81 (1881)
- [29] J.W. Rayleigh, *Phil. Mag.* 47, 375 (1899)
- [30] H.C. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Willey, New York (1957)
- [31] G. Mie, *Ann. Physik* 25, 377 (1908)
- [32] H.H. Theissing, *J. Opt. Soc. Am.* 40, 232 (1950)
- [33] W. Hartel, *Licht* 10, 141 (1940)
- [34] F. Cabannes, *cours présentés à l'Ecole d'Eté du Groupement Universitaire de Thermique*, Perpignan, 6 ou 15 septembre (1976)
- [35] R. Siegel et J.R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, Mc Graw Hill, New York (1972)
- [36] H.G. Hecht, *J. of Research of the National Bureau of Standards, A. Physics and Chemistry*, 80A(4) (1976)
- [37] B. Karvaly, *Acta Phys. Acad. Scient. Hungaricae* 28,4, 381 (1970)
- [38] A. Schuster, *Astrophys. J.* 21, 1 (1905)
- [39] A. Schuster, *Phil. Mag.* 5, 243 (1903)
- [40] L.V. King, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A212, 375 (1913)
- [41] K. Schwarzschild, *Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss.* 1183 (1914)
- [42] P. Kubelka et F. Munk, *Z. Tech. Physik* 12, 593 (1931)
- [43] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38, 448 (1948)
- [44] G.G. Stokes, *Proc. Roy. Soc.* 11, 545 (1860-62)
- [45] M. Gurevic, *Phys. Zeits.* 31, 753 (1930)
- [46] E.L. Simmons, *Appl. Optics* 14, 1380 (1975)
- [47] Z. Bodo, *Acta Phys. Hung.* 1, 135 (1951)
- [48] G.T. Bauer, *Acta Phys. Hung.* 14, 311 (1962)
- [49] N.T. Melamed, *J. Appl. Phys.* 34, 560 (1963)
- [50] A. Mandelis, F. Boroumand et H. Van den Bergh, *Appl. Opt.* 29, 2853 (1990)
- [51] A. Mandelis, F. Boroumand et H. Van den Bergh, *Spectrochim. Acta* 47A(7), 943 (1991)
- [52] B. Felder, *Helv. Chim. Acta* 47, 488 (1964)
- [53] E.L. Simmons, *Opt. Acta* 22, 71 (1975)
- [54] E.L. Simmons, *J. Appl. Phys.* 46, 344 (1975)
- [55] P.D. Johnson, *J. Appl. Phys.* 35, 334 (1969)

C H A P I T R E I I

**PRINCIPALES CARACTERISTIQUES
DES ACCESSOIRES DE REFLEXION DIFFUSE**



Pour effectuer la mesure d'un spectre de réflexion diffuse dans le moyen infrarouge, divers montages ont été utilisés. Ils sont constitués :

- soit de cavités sphériques, où la position de l'échantillon au centre de la sphère permet une collection de la lumière diffusée sur 2π stéradians [1-4],
- soit de cavités asphériques formées de miroirs sphériques ou ellipsoïdaux [5-19].

Cependant, seule une sphère d'intégration peut collecter toute la lumière diffusée. Ce dispositif est très utilisé dans le domaine UV-visible-proche infrarouge. Dans le moyen infrarouge, les matériaux de couverture de la surface interne de la sphère sont moins réfléchissants que MgO ou $BaSO_4$ (utilisés dans l'UV-visible) [10] et les détecteurs sont moins sensibles que les photomultiplicateurs, ce qui limite l'emploi des sphères d'intégration dans cette région. L'utilisation des géométries ellipsoïdales [20,21] et l'apparition des spectromètres à transformée de Fourier ont permis un regain d'intérêt de cette technique dans le moyen infrarouge. L'existence de deux foyers pour les miroirs ellipsoïdaux peut supprimer certaines aberrations inhérentes aux géométries sphériques et améliore le couplage optique. Les spectromètres à transformée de Fourier permettent une sensibilité accrue grâce aux avantages de Felgett et de Jacquinot. La possibilité d'examiner une source large est en effet particulièrement importante pour la réflexion diffuse comme nous le verrons par la suite. l'un des montages les plus simples utilisés dans le domaine infrarouge moyen est le "collector" de Barnes [11]. Des dispositifs plus complexes ont été également décrits dans la littérature. Il s'agit des montages de Fuller et Griffiths [7,10] et de Otto et Korte [18]. Enfin, deux dispositifs commerciaux à miroirs ellipsoïdaux sont actuellement couramment utilisés, il s'agit de l'accessoire PEDRL 1016 de Perkin Elmer [16] et de l'accessoire "Praying Mantis" de Harrick [17]. Nous aborderons d'abord la description des accessoires décrits dans la littérature et les critères qui permettent de les comparer. Puis nous examinerons, au vu de ces critères, le spectromètre et l'accessoire que nous avons utilisés.

II-1 - DIFFERENTS TYPES D'ACCESSOIRES

Accessoire de Barnes [11] (Fig. II-1)

Le "collector" de Barnes comporte une cavité hémisphérique presque complète dont une partie sert à focaliser le faisceau sur l'échantillon,

l'autre recueille symétriquement la lumière réfléchi (Fig. II-1a). Ces deux parties peuvent se séparer afin de permettre un accès à l'échantillon.

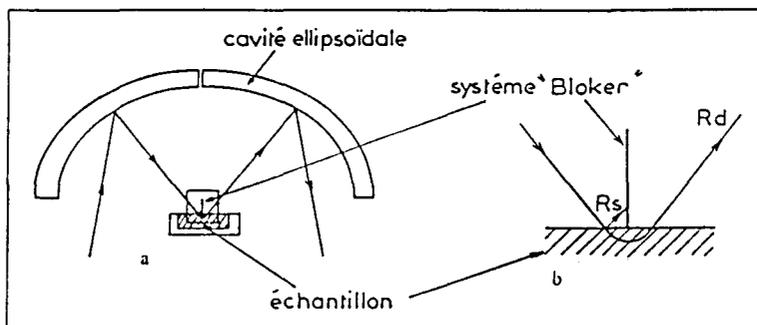


Fig. II-1 : Schéma du dispositif optique de Barnes

De même, la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse sont observées conjointement. En 1985, l'accessoire a subi une modification en vue de discriminer la réflexion spéculaire [11]. 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. II-1b). La partie d'espace contenant le mode spéculaire est exclue de l'angle solide de collection et entraîne une diminution de l'énergie collectée.

Accessoire de Fuller et Griffiths [7,10] (Fig. II-2)

Le faisceau lumineux arrivant de l'interféromètre est réfléchi par deux miroirs plans sur un miroir parabolique à 90° hors axe, P. Ce dernier focalise sur l'échantillon, S, le faisceau orienté suivant la normale à ce dernier. Cette focalisation s'effectue à travers une ouverture de faible diamètre située dans l'axe principal du miroir ellipsoïdal, E. La géométrie de ce montage permet l'élimination de la réflexion spéculaire. En effet, celle-ci, issue de la surface de l'échantillon, est orientée suivant le même cône que la lumière incidente et retourne vers l'arrière à travers l'ouverture dans l'ellipsoïde. Ainsi, seule la lumière diffusée par l'échantillon S, placé au foyer de l'ellipsoïde E, est collectée et focalisée au niveau du second foyer. En principe, un détecteur D peut être placé directement au niveau de ce foyer, mais pour diminuer le diamètre du faisceau on utilise généralement un miroir parabolique, P, ou une lentille pour focaliser le faisceau suivant une tache d'environ 2mm sur le détecteur. Ce dispositif recueille environ 15% de la radiation diffusée par l'échantillon.

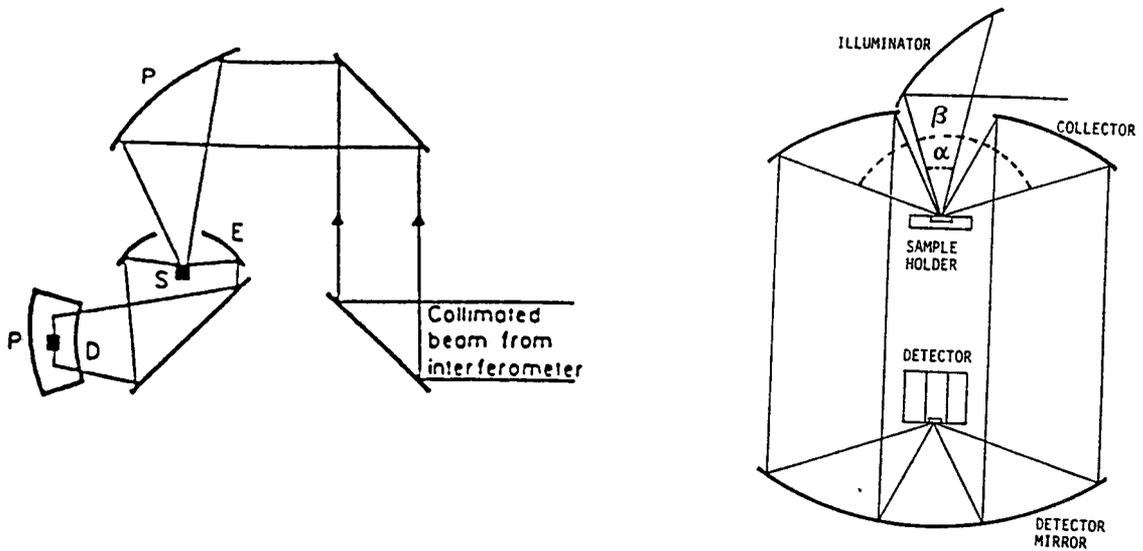


Fig. II-2 : Schémas du dispositif optique de Fuller et Griffiths
 α et β sont les angles maximum d'ouverture
du faisceau incident et du faisceau diffusé

Accessoire développé par Korte et Otto [18] (Fig. II-3)

Cet accessoire a été conçu dans le but de collecter une grande partie de la lumière diffusée. Il est constitué d'un miroir ellipsoïdal. L'échantillon est localisé à un foyer de l'ellipsoïde, perpendiculairement au grand axe du miroir ellipsoïdal. Un miroir plan, incliné à 45° par rapport à l'axe optique situé au dessus de l'ellipsoïde, réfléchit la lumière collectée sur le détecteur. A cause de la troncature des ellipsoïdes collecteurs dans le plan focal inférieur, l'espace autour de l'axe du miroir elliptique n'est pas utilisé par la détection, il est facilement accessible à travers une ouverture dans le miroir plan. L'utilisation d'un "light-pipe" (tube de verre doré sur sa surface interne), pour transférer la radiation à travers le canal central étroit, permet une réduction de la divergence d'irradiation. Cependant, à cause des nombreuses réflexions internes, la transmittance totale d'un "light-pipe" est très faible (les radiations ayant de forts angles d'incidence à l'intérieur du tube sont transmis de manière prédominante puisque le nombre de réflexions décroît fortement pour ces angles).

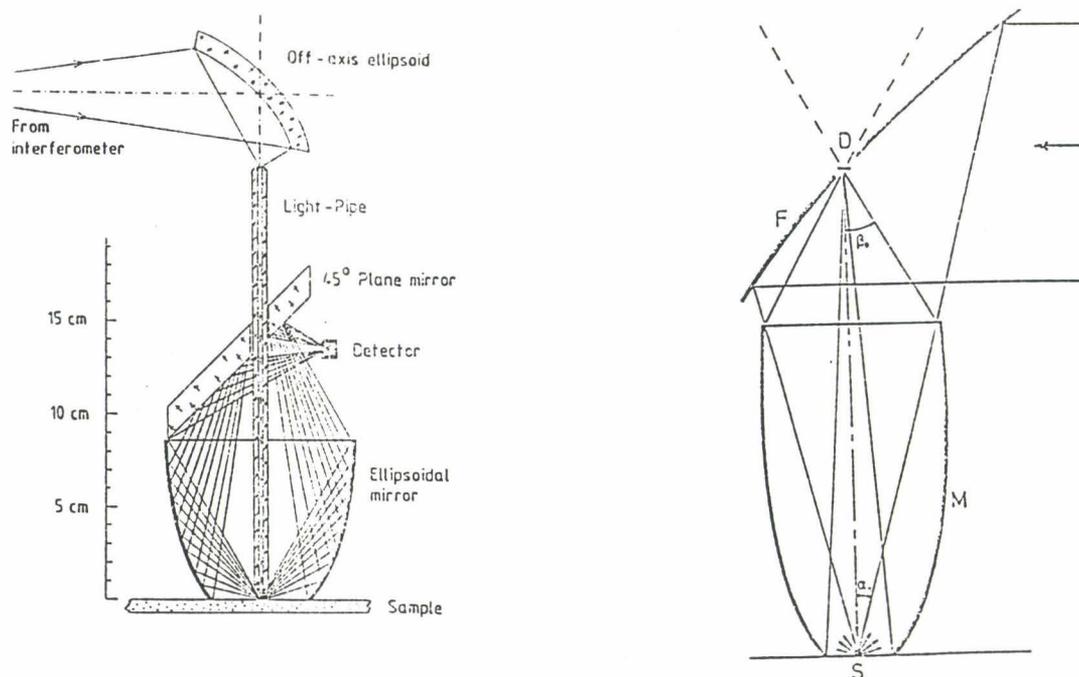


Fig. II-3 : Schémas du dispositif optique de Korte et Otto
 α et β sont les demi-angles d'ouverture
 du faisceau incident et du faisceau arrivant sur le détecteur

II-2 - FIGURES DE MERITE

Parmi les critères d'évaluation des accessoires de réflexion diffuse, l'efficacité de collection de la lumière diffusée par un échantillon et sa transmission ont été principalement prises en considération dans le domaine UV-visible. Ces critères ont été développés au maximum dans les accessoires de type sphères d'intégration utilisés dans ce domaine. L'évaluation d'un accessoire de réflexion diffuse dans ce domaine est ainsi directement liée à l'efficacité de la sphère d'intégration. Cette efficacité [10] est donnée par :

$$\eta = \frac{A_E + A_S + A_D}{A_I}$$

où A_E = surface de la fente d'entrée ; A_S = surface de l'échantillon ; A_D = surface du détecteur ; A_I = surface de la face interne de la sphère.

La valeur de η est toujours inférieure à 10%, mais l'utilisation des photomultiplicateurs (grande sensibilité) rend la faible valeur de η sans importance. Ce critère d'évaluation ne tient pas compte des modifications de

la géométrie du faisceau collecté relativement à celle du faisceau incident [22]. En effet, juste avant que le faisceau ne touche l'échantillon, l'angle solide de ce faisceau est donné par l'optique d'illumination. Après réflexion, l'angle solide devient 2π stéradians pour un diffuseur isotrope, ou π stéradians pour un diffuseur lambertien pour lequel la loi cosinus est appliquée [23]. Cette augmentation considérable de l'angle solide signifie que, pour une ouverture donnée de l'instrument, une grande ouverture est indispensable au niveau du détecteur qui doit donc être de grande surface. Or, le bruit du détecteur en spectrométrie infrarouge augmente avec la surface de ce dernier.

Un compromis doit donc être réalisé entre l'angle de collection optimal et la surface maximale permettant d'avoir le meilleur rapport signal/bruit. Lorsque l'accessoire de réflexion diffuse n'est pas équipé de son propre système de détection, il est nécessaire de limiter l'angle solide de collection pour couvrir la surface du détecteur, normalement utilisé dans le spectromètre. L'optimisation globale des accessoires de réflexion diffuse doit donc être faite, non seulement sur l'efficacité de collection et de transmission, mais aussi sur l'adaptation du détecteur.

T. Hirshfeld [22] a défini le facteur de mérite pour un accessoire de type Griffiths [7,10], schématisé sur la figure II-2, comme étant le produit de ces deux efficacités : la première due à la collection et la seconde due à la détection.

Pour la collection, l'efficacité est :

$$C = \frac{\int_{\alpha}^{\beta} R(x) 2\pi \sin x \delta x}{\int_0^{\pi} R(x) 2\pi \sin x \delta x}$$

où $R(x)$ est la dépendance angulaire de la réflexion, deux cas limites ont été considérés : C_I diffusion isotrope ($R(x)=1$) et C_L diffusion lambertienne ($R(x)=\cos x$). Les efficacités sont ainsi données par les relations suivantes :

$$C_I = \cos \alpha - \cos \beta$$
$$C_L = \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta$$

où α et β sont définis sur la figure II-2.

Pour la détection, deux cas ont été considérés :

- Le spectromètre utilise en réflexion diffuse le même détecteur qu'en mode de transmission E_c :

$$E_c = \frac{1 - \cos \alpha}{1 - \cos \beta}$$

- La détection est optimisée pour le mode de réflexion diffusion, E_θ :

$$E_\theta = \left(\frac{1 - \cos \alpha}{1 - \cos \beta} \right)^{1/2}$$

Quatre possibilités en découlent pour le facteur de mérite M :

$M_1 = C_i \cdot E_c$	diffusion isotrope ;	même détecteur qu'en transmission
$M_2 = C_i \cdot E_\theta$	" "	détecteur optimisé
$M_3 = C_L \cdot E_L$	diffusion lambertienne ;	même détecteur qu'en transmission
$M_4 = C_L \cdot E_\theta$	" "	détecteur optimisé

L'analyse de l'extrémum de la fonction $\delta M / \delta(\cos \alpha)$ permet d'optimiser ces facteurs de mérite M.

La figure II-4 présente l'angle d'illumination optimum en fonction de l'angle de collection, et la figure II-5 l'efficacité globale en fonction du demi-angle d'illumination pour un demi-angle d'observation de 90° correspondant à une collection hémisphérique. La figure II-5 montre que les maxima sont grands et que les efficacités de 30 à 40% par rapport à la transmission sont possibles. Mais, puisque tous les échantillons sont lambertiens, les conditions optimales correspondent à $M_4=28,6\%$ si on utilise un détecteur optimisé. Dans la pratique, les détecteurs sont optimisés sur le mode de transmission, donc le cas réel correspond à la configuration $M_3=14,8\%$.

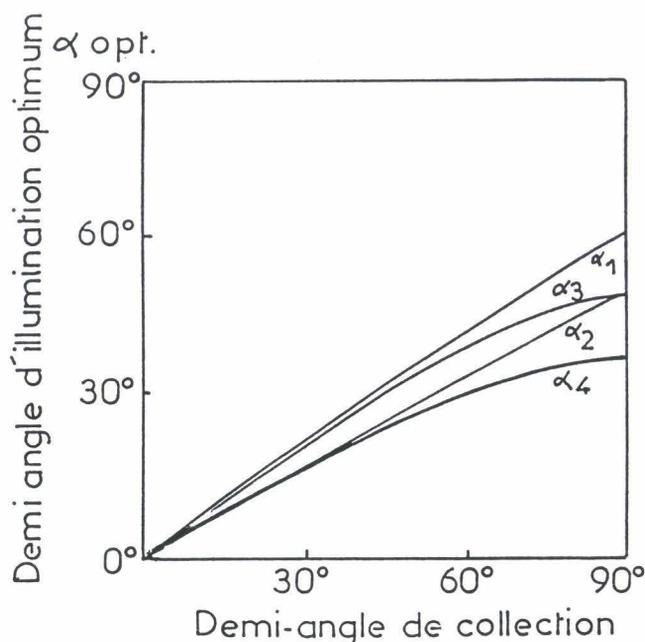


Fig. II-4 : Angle d'illumination optimum en fonction de l'angle de collection

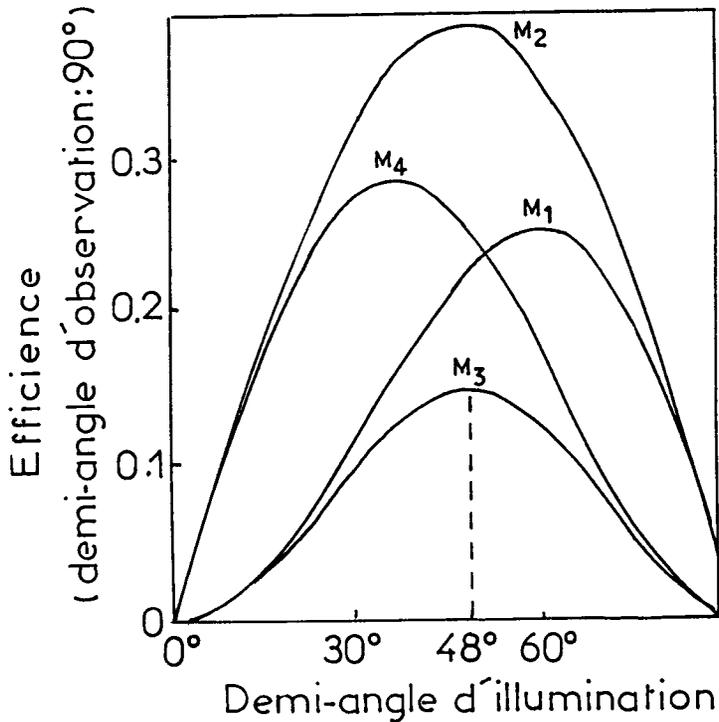
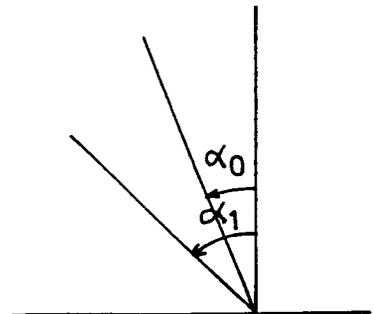


Fig. II-5 : Efficiences globales des accessoires de réflexion diffuse

L'efficacité d'un accessoire de réflexion diffuse tel que celui de Korte [25] est déterminée par l'angle solide sous lequel est collectée la radiation. Pour un diffuseur lambertien et une collection suivant le secteur sphérique limité par les cônes d'angles au sommet α_0 et α_1 , on peut calculer l'énergie diffusée η .

Le flux élémentaire diffusé dans la direction α par rapport à la normale à la surface et dans l'angle solide $d\omega_s$ est proportionnel à : $\frac{\cos \alpha}{\pi} d\omega_s$ (loi de Lambert) avec $d\omega_s = -2\pi \sin \alpha d\alpha$, d'où l'énergie diffusée entre α_0 et α_1 est :

$$\eta = -2 \int_{\alpha_0}^{\alpha_1} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha = \sin^2 \alpha_1 - \sin^2 \alpha_0$$



Le flux recueilli sera d'autant plus grand que α_0 sera petit et α_1 grand (voisin de 90°).

La conductance du spectromètre G étant constante, plus α_0 sera petit, plus la surface irradiée sera grande, puisque $G_A = \pi A_s^2 \sin^2 \alpha_0$ où A_s est la surface irradiée de l'échantillon. D'autre part, plus α_1 sera grand, plus le grandissement U sera grand, et donc plus la surface sur le détecteur

augmentera. Ces deux conditions demandent donc un accroissement sensible de la surface du détecteur qui induit une diminution du rapport signal/bruit. Hirshfeld [22] avait relié quantitativement ces deux influences par une figure de mérite R.

$$R = \eta/N$$

où N est le rapport du diamètre du détecteur optimum sur celui du détecteur adapté au spectromètre : $N = U_m \sin \beta_0 / \sin \alpha_0$.

On a en effet $G_A = \pi A_s \sin^2 \alpha_0 = \pi A_D \sin^2 \beta_0$ où A_D est la surface irradiée du détecteur et β_0 le demi-angle de champ de vision du détecteur.

D'où le diamètre du détecteur adapté au spectromètre est :

$$\frac{\rho_D}{\rho_S} = \frac{\sin \alpha_0}{\sin \beta_0}$$

Si U_m est le grandissement maximum considéré, le diamètre du détecteur utilisé sera $\rho'_D = U_m \rho_S$, où ρ_S est le rayon de l'image éclairée sur l'échantillon, d'où :

$$N = \frac{\rho'_D}{\rho_D} = U_m \frac{\sin \beta_0}{\sin \alpha_0}$$

Généralement, on essaye de détecter toute la radiation collectée et la figure de mérite est :

$$R_1 = \frac{(\sin^2 \alpha_1 - \sin^2 \alpha_0) \sin \alpha_0}{U(\alpha_1) \sin \beta_0}$$

R_1 augmente pour toute valeur de α_0 quand α_1 décroît à partir de 90° et passe par un maximum (Fig. II-6).

L'équation de α_1 correspondant à ce maximum (c'est à dire celle donnant la valeur optimum de troncature du miroir) est donnée par [23] :

$$\frac{dR_1}{d\alpha_1} = 0, \text{ ce qui conduit à } \cos \alpha_1 = (1 - (1 - C^2 \cos^2 \alpha_0)^{1/2})/C$$

où $C = 2ac/a^2 + c^2$, a et c correspondent au demi-grand axe et à la demi distance focale de l'ellipse génératrice.

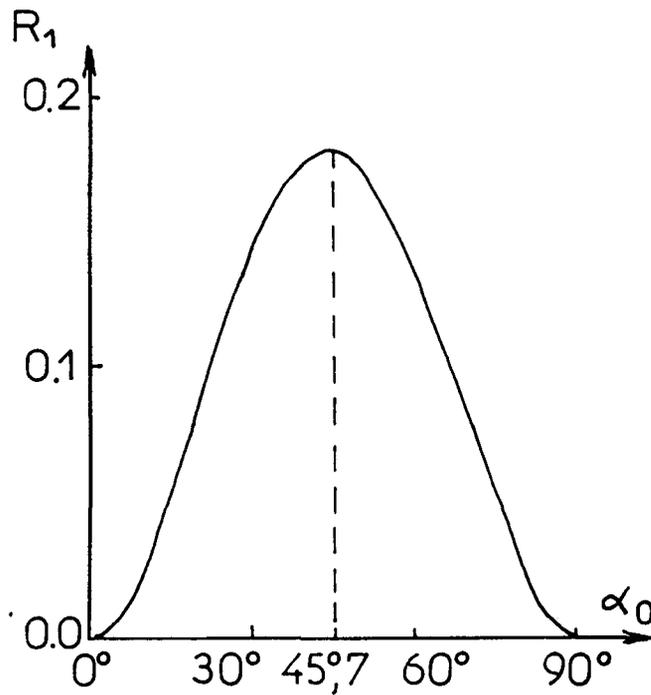


Fig. II-6 : Figure de mérite R_1 en fonction de α_0

II-3 - ACCESSOIRE ET SPECTROMETRE UTILISE

II-3-1 - Spectromètre utilisé, Bruker IFS 113V

L'appareil utilisé est un spectromètre IFS 113V Bruker dont la gamme spectrale s'étend de 10 à 4000cm^{-1} . Il est constitué de quatre parties (Fig. II-7) :

- Le compartiment source (I) contient un global, utilisé pour l'infrarouge moyen ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$), et une lampe à vapeur de mercure haute pression, pour la région de l'infrarouge lointain ($700\text{-}10\text{cm}^{-1}$). Ceux-ci peuvent être diaphragmés grâce à un Iris variable au niveau de l'image qui est formée à l'entrée de l'interféromètre. L'image du global forme un rectangle d'environ 6mm de largeur sur 10mm de hauteur à pleine ouverture de l'Iris. Le cône du faisceau s'appuyant sur cette image a un demi-angle d'ouverture de $7,5^\circ$.

- Le compartiment interféromètre (II) est constitué d'une tourelle portant les séparatrices et d'un miroir mobile entre deux miroirs fixes. Cet interféromètre de Genzel est amélioré par rapport à celui de Michelson classique : à différence de marche égale, il permet un déplacement du miroir deux fois plus faible. De plus, travaillant en lumière convergente, il permet

l'utilisation de séparatrices plus petites, ce qui est indispensable pour leur changement automatique.

- Le compartiment échantillon (III) comprenant deux sous-compartiments : l'un peut recevoir un passeur automatique d'échantillons pastillés et l'autre différents accessoires optiques.

- Le compartiment détecteur (IV) : le premier, pour l'infrarouge moyen, est un MCT refroidi à l'azote liquide (détecteur Mercure-Cadmium-Tellure), le second, pour l'infrarouge lointain, est un détecteur pyroélectrique DTGS (Deutérium Try Glycine Sulfate) à fenêtre de polyéthylène fonctionnant à température ambiante.

Le *calculateur* est un Aspect 2000, d'une capacité de 48K mots de 24 bits. Il permet de piloter le spectromètre, le traitement des données et la gestion des fichiers.

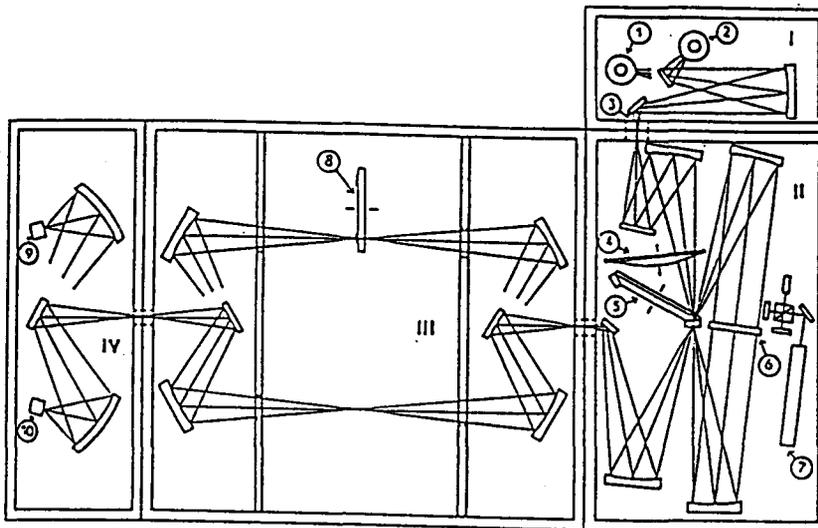


Fig. II-7 : Spectromètre IRTF IFS 113V Bruker

- 1 - Source à vapeur de mercure ; 2 - Source GLOBAR ; 3 - Diaphragme ;
- 4 - Filtre ; 5 - Séparatrice ; 6 - Miroir mobile ; 7 - Laser hélium-néon ;
- 8 - Passeur automatique d'échantillons ; 9 - Détecteur infrarouge moyen ;
- 10 - Détecteur infrarouge lointain

II-3-2 - Accessoire "Praying Mantis" de Harrick, DRA 2CI

II-3-2-1 - Description de l'accessoire "Praying Mantis" (Fig. II-8)

Le montage Harrick, dans sa version originale, est composé de six miroirs disposés symétriquement deux à deux par rapport au plan de focalisation sur l'échantillon (plan vertical passant par le point focal commun aux deux miroirs ellipsoïdaux). Le faisceau infrarouge arrivant de l'interféromètre sur

un miroir plan (1), réglable en rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de base du spectromètre, est dévié sur un deuxième miroir plan (2) réglable en rotation autour d'un axe parallèle au premier axe et en inclinaison autour d'un axe parallèle au plan de base du spectromètre et perpendiculaire à la normale de ce miroir afin de couvrir le premier miroir ellipsoïdal (3). Ce dernier focalise le faisceau sur l'échantillon situé au niveau du foyer commun des deux calottes ellipsoïdales. Le second miroir ellipsoïdal (4) identique au premier collecte 20% de la lumière diffusée et le trajet optique est recomposé par deux miroirs plans (5) et (6) de façon à aligner l'accessoire pour le trajet optique du spectromètre. Deux types d'accessoire sont commercialisés par Harrick. Le premier identique à celui que nous utilisons au laboratoire est dit accessoire à deux dimensions. Tous les faisceaux ont leur rayon moyen dans un même plan, qui est celui de l'axe optique du spectromètre (Fig. II-9). Le second est dit à trois dimensions, le trajet optique se situe alors dans différents plans inclinés par rapport à l'horizontale (Fig. II-10). Le repliement du faisceau pour un même trajet optique diminue l'encombrement du montage afin de l'adapter à des compartiments échantillon de plus faibles dimensions.

Le dispositif Harrick a été conçu de façon à ce que les directions d'incidence et de collection permettent d'éliminer la réflexion spéculaire.

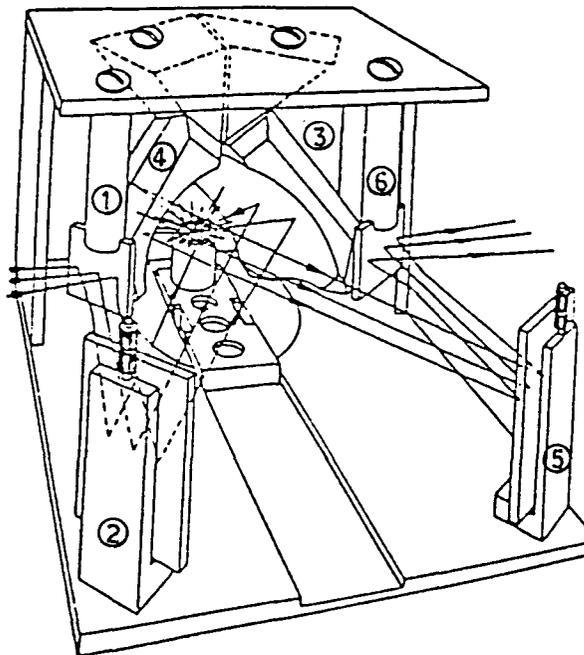


Fig. II-8 : Accessoire "Praying Mantis" (Harrick Scientific Corp.)
à deux dimensions, M₁, M₂, M₅, M₆ miroirs plans,
M₃ et M₄ miroirs ellipsoïdaux

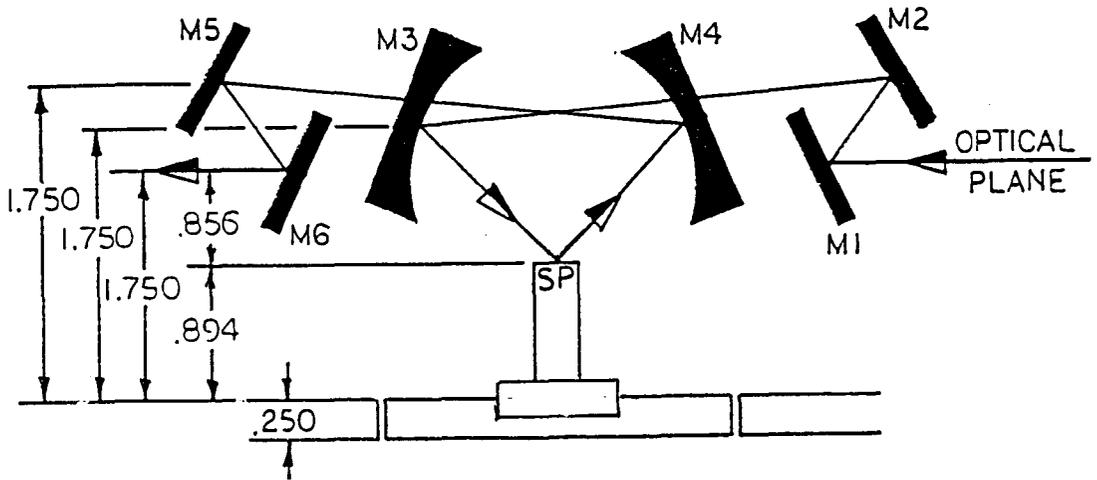


Fig. II-9 : Schéma optique de l'accessoire Harrick à deux dimensions
Tous les faisceaux ont leur rayon moyen dans un même plan
qui est celui de l'axe optique du spectromètre
Les cotes données par rapport au plan de base de l'accessoire
sont exprimées en pouces : 1 pouce = 2,54cm

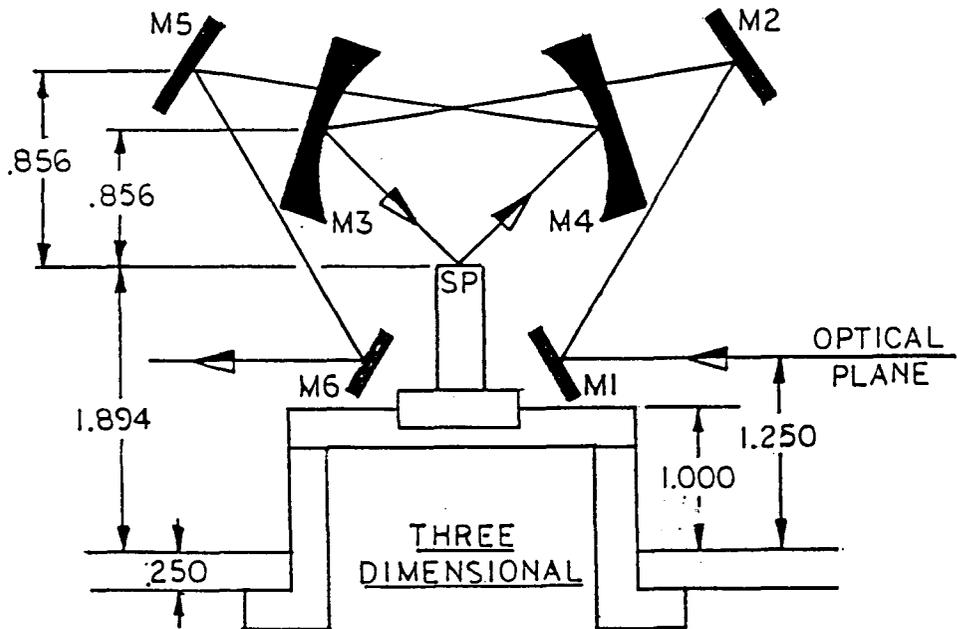


Fig. II-10 : Schéma optique de l'accessoire Harrick à trois dimensions
Le trajet optique se situe dans différents plans inclinés
par rapport à l'horizontale
Les cotes données par rapport au plan de base de l'accessoire
sont exprimées en pouces : 1 pouce = 2,54cm

Pour un échantillon horizontal présentant à la fois une réflexion spéculaire et une réflexion diffuse, la première est rejetée vers l'arrière du montage, hors de l'angle solide de collection. Lorsque le plan de l'échantillon est par contre incliné autour d'un axe parallèle à l'axe optique du spectromètre, le cône contenant la lumière réfléchie spéculairement tend à rapprocher du cône de collection de la lumière diffusée. Les deux cônes de réflexions se recouvrent parfaitement quand l'angle d'inclinaison des deux plans est $30,75^\circ$. L'accessoire fonctionne alors en mode spéculaire et permet alors l'enregistrement de tels spectres avec un angle d'incidence $\beta=41,5^\circ$. Pour les échantillons de grande taille, la disposition des cavités peut être renversée en tournant les miroirs ellipsoïdaux (Fig. II-11) de 180° .

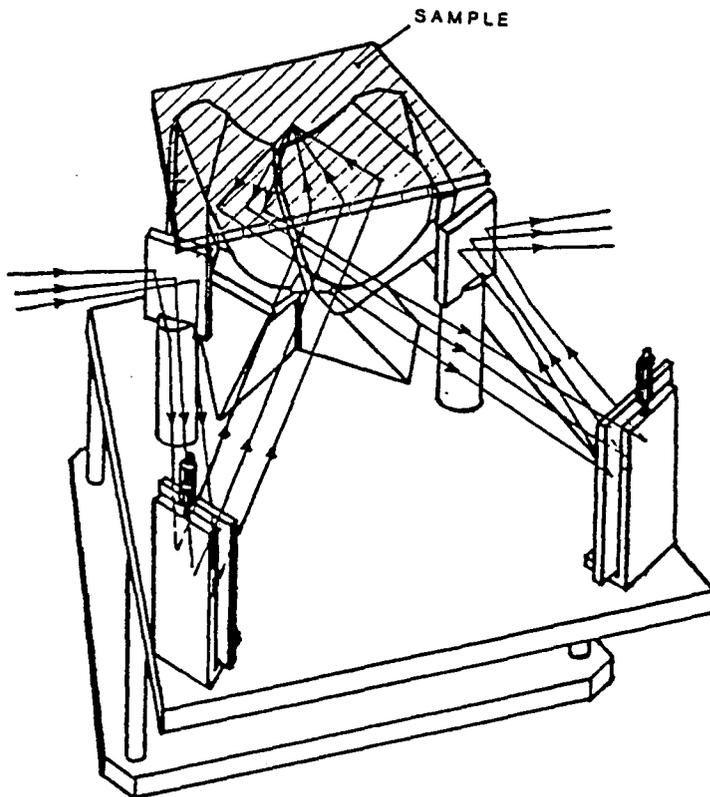


Fig. II-11 : Accessoire Harrick avec des cavités renversées pour l'étude des échantillons de grande taille

Modification du dispositif Harrick :

En vue de diminuer le temps de réglage et d'améliorer la fiabilité des mesures, certaines modifications ont été apportées à l'accessoire Harrick dont nous disposons au laboratoire [26] (Fig. II-12) :

- L'apport de deux glissières (C) et (D) parallèle et perpendiculaire au trajet optique du faisceau du spectromètre permet de bien centrer l'accessoire sur le faisceau issu de l'interféromètre sans modifier l'optique du spectromètre.
- Le porte échantillon a également été modifié afin de pouvoir ajuster avec une grande précision sa hauteur grâce à un mouvement micrométrique (A).

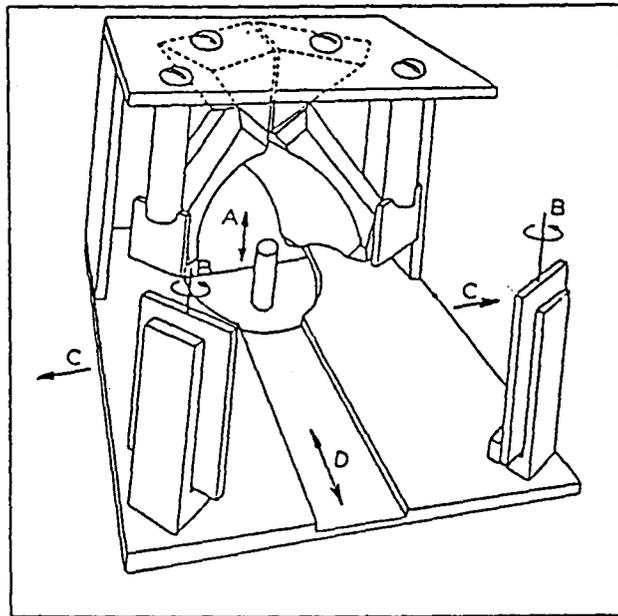


Fig. II-12 : Modification de l'accessoire "Praying Mantis"
(A) Focalisation sur l'échantillon ; (B) Reproductibilité du réglage
(C) Centrage de la platine ; (D) Centrage du faisceau sur le miroir d'entrée

II-3-2-2 - Géométrie de l'accessoire (Fig. II-13)

Les paramètres a et b (demi grand axe et demi petit axe) de l'équation décrivant l'ellipse génératrice des miroirs ellipsoïdaux de l'accessoire Harrick ont été déterminés à partir des données du constructeur.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \text{ (Equation d'une ellipse)}$$

Le tableau (II-I) regroupe les différentes grandeurs caractéristiques de l'accessoire Harrick.

Tableau II-I : Grandeurs caractéristiques de l'accessoire Harrick

données du constructeur				données déterminées						
grandissement M_3O/F_1M_3	β	γ	h	α	θ	$\overline{OM_3}$	$\overline{F_1M_3}$	paramètres de l'ellipse génératrice		
								2a	2b	2c
1/6	41°5	30°75	21,74 mm	49°93	80°5	33,77 mm	202,65 mm	236,38 mm	116,92 mm	205,44 mm

- où β = angle d'incidence quand l'accessoire fonctionne en mode spéculaire
 γ = angle d'inclinaison du plan d'incidence et de l'échantillon sur le plan de l'axe optique du spectromètre lorsque l'accessoire fonctionne en mode spéculaire
h = distance entre le centre de la calotte ellipsoïdale et la base de la platine
 α = angle d'incidence quand l'accessoire fonctionne en mode de réflexion diffuse
 θ = angle $M_3\hat{O}F_1$
 $\overline{OM_3}$ = distance entre le centre du miroir ellipsoïdal et le centre de l'échantillon
 $\overline{F_1M_3}$ = distance entre le premier foyer de l'ellipse et le centre du miroir
2a = grand axe de l'ellipse
2b = petit axe de l'ellipse
2c = F_1O : distance entre les deux foyers de l'ellipse

Les autres caractéristiques de l'accessoire sont comme nous l'avons vu précédemment les grandissements méridional $V(\theta)$ et équatorial $U(\theta)$, l'angle de troncature et la figure de mérite que nous allons examiner successivement.

Grandissement du miroir ellipsoïdal [25]

Le grandissement d'un miroir elliptique, comme l'a montré Korte [25], est différent dans le plan méridional contenant le grand axe de l'ellipse $V(\theta)$ et dans le plan équatorial perpendiculaire à ce dernier et passant par le foyer image $U(\theta)$:

$$V(\theta) = \frac{(1 - C \cos \theta)^2 \cos \theta}{(1 - C^2)^{1/2} (C - \cos \theta)} \quad \text{et} \quad U(\theta) = \frac{1 - C \cos \theta}{(1 - C^2)^{1/2}}$$

avec $C = 2ac/(a^2+c^2)$ et $\theta = M_3\hat{O}F_1$

Dans le cas de l'accessoire Harrick avec $\theta=80,5^\circ$, nous avons $V(\theta)=1$ et $U(\theta)=6$.

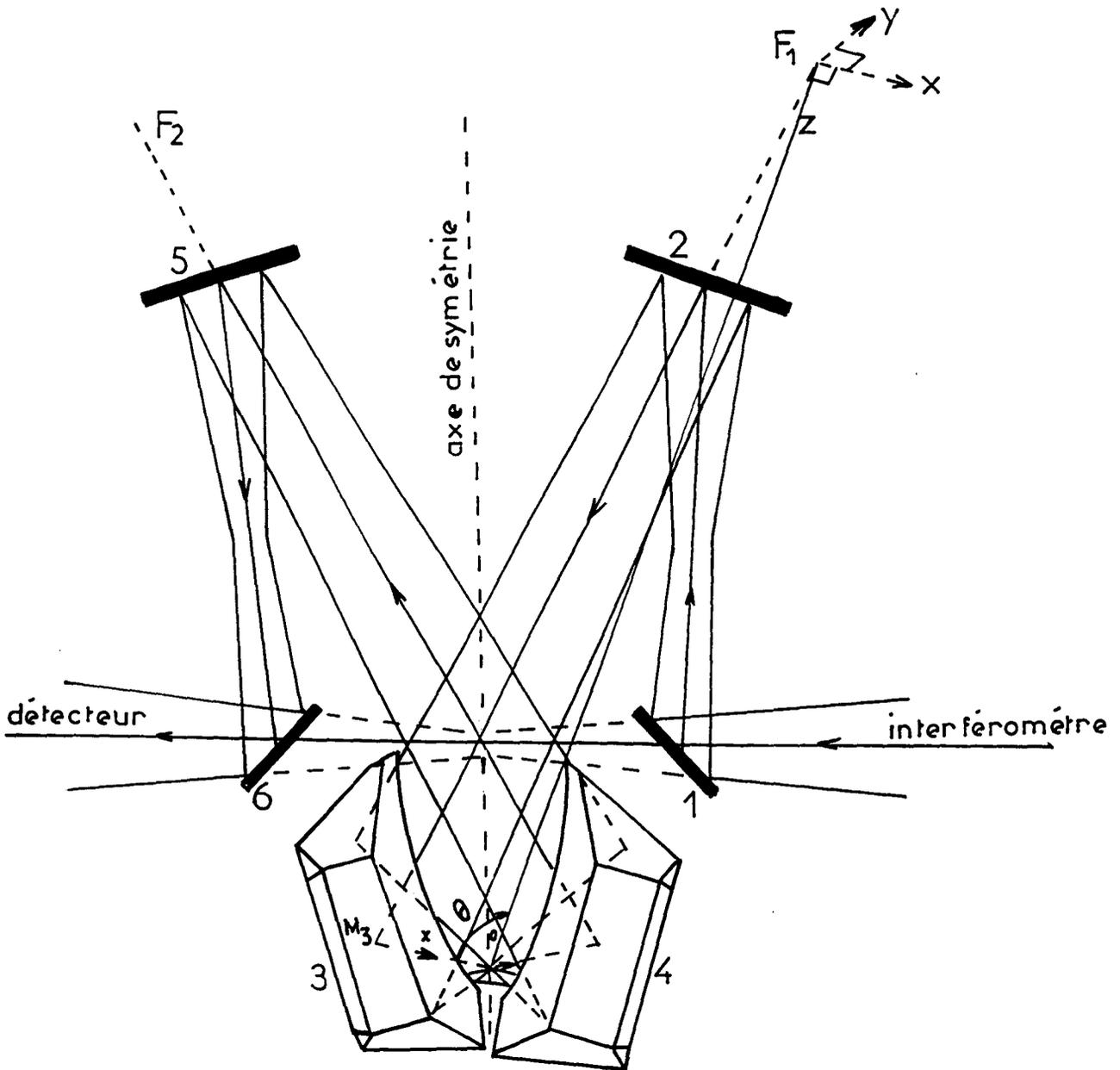


Fig. II-13 : Diagramme optique de l'accessoire Harrick 2D
(vue de dessus)

Le spectromètre que nous utilisons au laboratoire (IFS 113V Bruker) n'est pas optimisé pour l'accessoire de réflexion diffuse, la figure de mérite de l'accessoire à considérer dans ces conditions suivant Hirschfeld [22] est donc M_3 . L'efficacité maximale de cette configuration correspond à un demi-angle d'ouverture du cône d'illumination d'environ 48° pour un demi-angle de collection de la lumière diffusée de 90° , correspondant à une collection hémisphérique dans un accessoire de type Griffiths [7,10] et en tenant compte d'une diffusion lambertienne de l'échantillon.

Dans le cas de l'accessoire Harrick, les miroirs elliptiques 90° hors d'axe M_3 et M_4 ne permettent plus une collection de la lumière diffusée suivant une symétrie cylindrique comme dans les accessoires de Griffiths [7,10] et Korte [18,25]. Ces miroirs assurent une irradiation de l'échantillon avec un angle d'incidence α de $49,9^\circ$ et un cône de demi-angle d'ouverture compris entre 45 et 50° , ce qui est proche des conditions optimales d'illumination de l'échantillon pour une collection hémisphérique de la lumière diffusée. Cet accessoire ne collecte cependant qu'environ 20% de la lumière diffusée dans l'angle solide 4π stéradians. Il faut toutefois noter que l'ouverture du spectromètre Bruker déterminée par le demi-angle d'ouverture $7,5^\circ$ avec un grandissement 6 de l'accessoire limite l'angle de collection à un demi-angle d'ouverture de 45° . On peut donc dire que l'accessoire est parfaitement adapté à l'optique du spectromètre.

II-3-3 - Alignement optique de l'accessoire

Lors des mesures de réflexion diffuse, l'intensité de la lumière diffusée est faible. L'accessoire Harrick, de par la géométrie du miroir elliptique, ne collecte que 20% de l'énergie totale diffusée, ce qui diminue fortement l'énergie arrivant sur le détecteur. De ce fait, pour avoir des bonnes mesures de réflexion diffuse avec un rapport S/B appréciable, il est nécessaire de travailler dans les conditions de rendement optimum de l'accessoire.

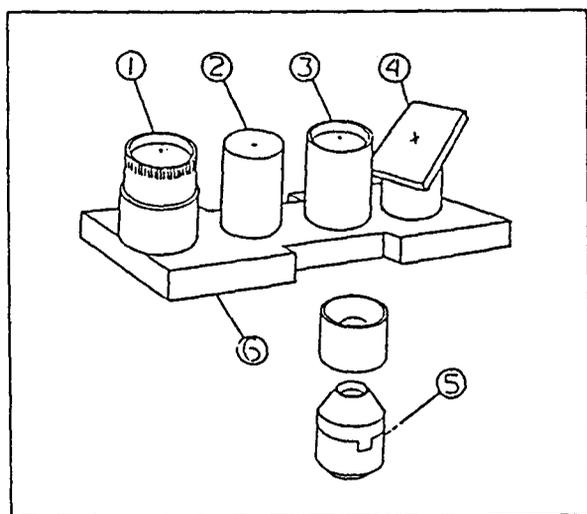


Fig. II-14 : Dispositif d'alignement et porte coupelle.

- 1, 3, 5 : Porte-coupelle et coupelle miroir plan horizontal
- 2 : Pièce qui permet une focalisation du faisceau au foyer commun des deux ellipsoïdes
- 4 : Miroir plan incliné de $30,75^\circ$ par rapport au plan horizontal

Le miroir plan horizontal 2 est utilisé pour l'alignement de la première moitié de l'accessoire. Il doit être placé au point de focalisation O des ellipsoïdes (Fig. II-8).

Après avoir ajusté la position de l'accessoire dans le spectromètre pour centrer le faisceau de ce dernier sur le miroir d'entrée M_1 , on tourne alors le miroir suivant son axe jusqu'à ce que le faisceau soit centré sur le miroir M_2 . Ce miroir M_2 a deux degrés de liberté : la rotation autour de son axe et l'inclinaison par rapport à cet axe. On joue sur les deux degrés de liberté de ce miroir pour amener le faisceau au centre du premier miroir ellipsoïdal M_3 qui est fixe et réglé "par construction". Il focalise le faisceau sur le centre du miroir horizontal 2.

Le miroir plan incliné à $30,75^\circ$ par rapport à l'horizontale est utilisé pour aligner la seconde moitié de l'accessoire. La lumière réfléchie par le miroir incliné est collectée par le deuxième miroir ellipsoïde, qui est également fixe "par construction", et la renvoie sur le miroir plan M_5 équivalent au miroir M_2 (réglable en rotation et en inclinaison). On ajuste ce miroir de manière à ce que le faisceau arrive au milieu du dernier miroir plan M_6 (équivalent au premier miroir M_1) qui renvoie le faisceau vers le détecteur.

L'optimisation du réglage s'effectue en reprenant plusieurs fois le même processus décrit précédemment en respectant l'ordre d'ajustement des différents miroirs. Cette optimisation est effectuée en suivant l'énergie détectée. Si on fait tourner légèrement le miroir d'alignement, on peut augmenter l'intensité du signal. Quand l'accessoire est bien réglé, l'énergie atteignant le détecteur est de l'ordre de 60% dans notre cas.

On vérifie alors la bonne élimination de la réflexion spéculaire pour les échantillons à surface horizontale. On remplace le miroir incliné 4 par le miroir horizontal 2. L'intensité détectée doit être nulle. Si une lumière spéculaire est détectée, elle doit être éliminée par abaissement ou augmentation de la hauteur du plan de l'échantillon qui doit être optimisée grâce au mouvement microcontrôle que nous avons introduit.

La figure II-15a représente le schéma de l'accessoire à la hauteur optimale donnée par le constructeur. La figure II-15b représente l'accessoire Harrick modifié au laboratoire dans une position où la lumière spéculaire est collectée. La figure II-15c représente l'accessoire après optimisation de la hauteur du miroir plan 2.

La comparaison entre la hauteur donnée par le constructeur (2,2707cm) et celle que nous avons trouvée après alignement (2,351cm) montre une très bonne concordance ($\pm 3,5\%$).

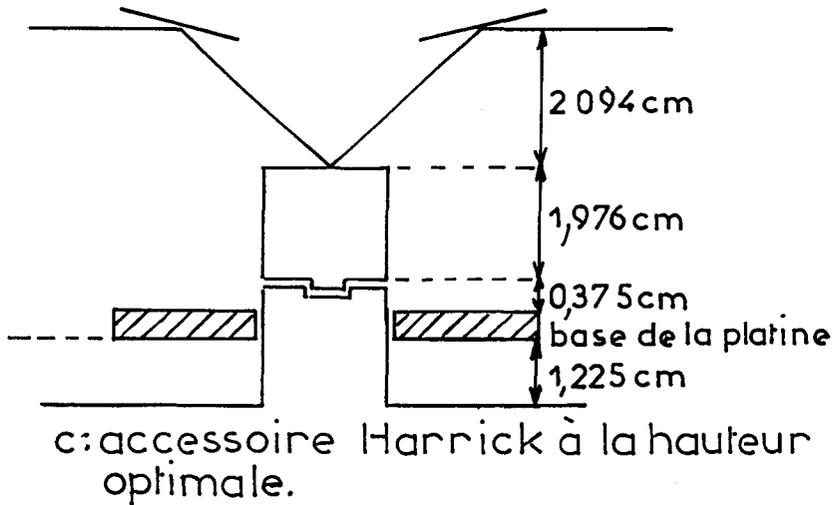
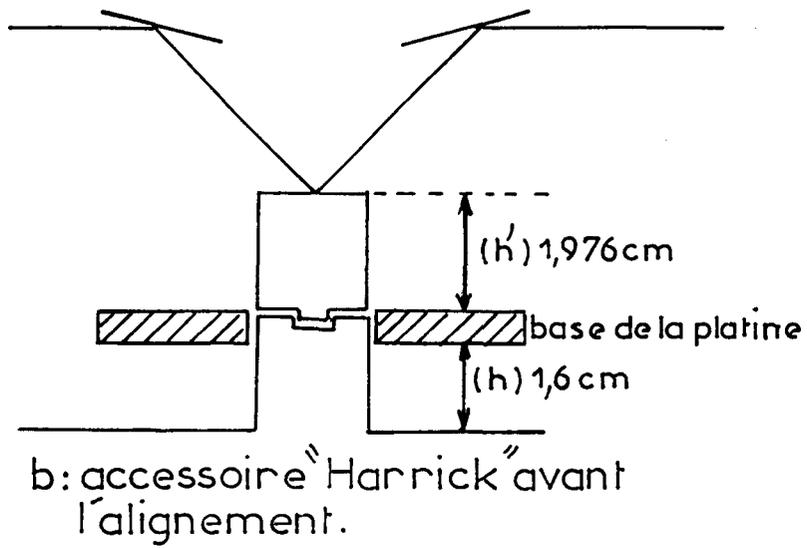
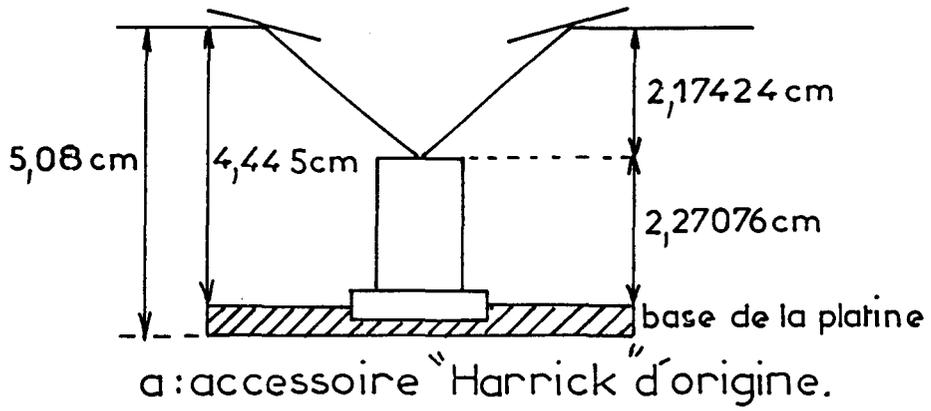


Fig. II-15 : Comparaison de la hauteur optimale avec celle donnée par le constructeur

II-3-4 - Contrôle et performances de l'accessoire Harrick DRA-2CI

La figure II-16 présente les spectres d'émission de la source vues par le détecteur à travers le spectromètre.

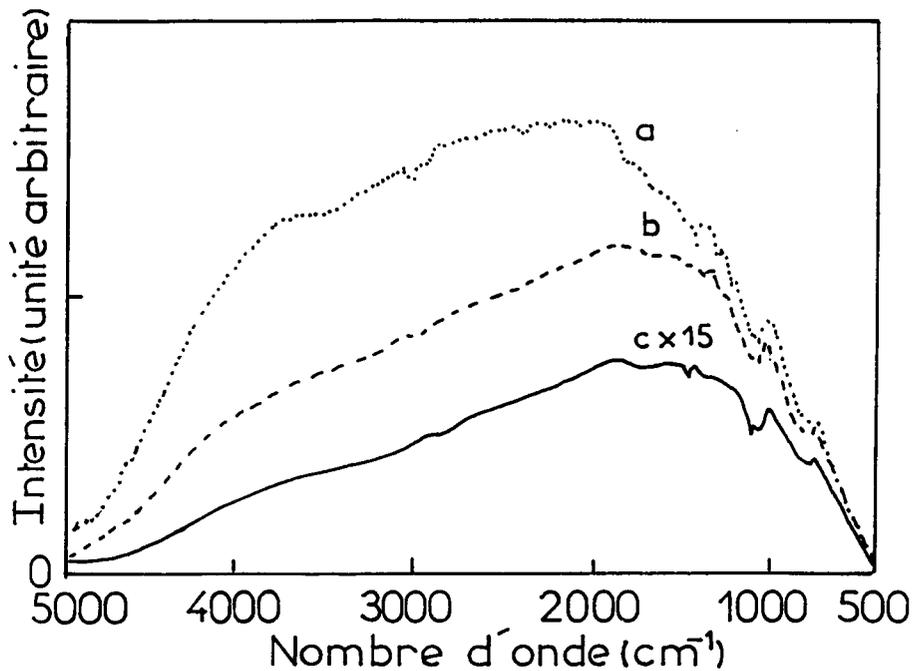


Fig. II-16 : Spectres d'émission de la source vue par le détecteur à travers
(a) le spectromètre seul
(b) le spectromètre avec l'accessoire de réflexion diffuse Harrick en mode de réflexion spéculaire (miroir incliné)
(c) le spectromètre avec l'accessoire de réflexion diffuse en mode de réflexion diffuse avec un échantillon de ZnSe ($50 < d < 71 \mu\text{m}$) (le spectre est multiplié par 15)

La comparaison de ces spectres montre que :

- environ 50% de l'énergie totale est collectée avec le miroir incliné (avec des miroirs retirés, une efficacité supérieure serait obtenue),
- environ 6% de l'énergie transmise par l'accessoire est collectée sous forme diffuse avec ZnSe ($50 < d < 71 \mu\text{m}$).

Pour illustrer les différents modes possibles de fonctionnement de l'accessoire et les différents types de spectres qu'il est possible d'obtenir, nous avons enregistré les spectres de trois échantillons différents d'un même matériau, le polyméthacrylate de méthyl :

- un premier échantillon massif dont la surface polie est inclinée de 30° par rapport à l'horizontale,
- un deuxième échantillon massif dont la surface horizontale a été abrasée
- un troisième échantillon est constitué de la poudre diluée dans une matrice de KBr.

Nous avons fait des mesures de réflexion spéculaire et diffuse de ces trois échantillons sur un spectromètre Bruker IFS 113V. Les trois spectres sont présentés en reflectance par rapport à une référence de KBr (Fig. II-17). Il est important de noter la différence de l'intensité globale de la lumière réfléchiée par les trois types d'échantillons (Tableau II-II). Celle-ci peut être appréciée directement par l'intensité de l'interférogramme à la différence de marche zéro, I_{DMZ} , qui est proportionnelle à l'air sous la courbe d'énergie d'émission de la source.

Tableau II-II : Comparaison des intensités réfléchies par les différents échantillons

Emission de la source vue par le détecteur	I_{DMZ}	$\frac{I_{DMZ}}{I_{DMZ}}$ (source)	$\frac{I_{DMZ}}{I_{DMZ}}$ (miroir incliné)
spectromètre seul	21700	1	-
spectromètre avec accessoire de RD en mode spéculaire (miroir incliné)	11000	50,69%	1
réflexion spéculaire de PMMA massif	300	1,38%	2,72%
réflexion diffuse de PMMA massif	60	0,28%	0,54%
réflexion diffuse de PMMA (poudre) dans KBr poudre à 2% en poids	500	2,3%	4,54%

Pour le premier échantillon, le spectre enregistré est caractéristique d'un spectre de réflexion spéculaire où l'allure des composantes liées à l'absorption de l'échantillon est dominée par la dispersion. Il est intéressant de noter (Tab. II-II) que le pouvoir réflecteur moyen de cet échantillon n'est que de 2,7% alors que pour un matériau poli d'indice moyen 1,5, comme le PMMA, on attendrait avec un faisceau d'incidence moyenne $\theta=49,93^\circ$ un pouvoir réflecteur sensiblement double ($R=5,7\%$) calculé suivant les relations de Fresnel sans tenir compte de l'absorption.

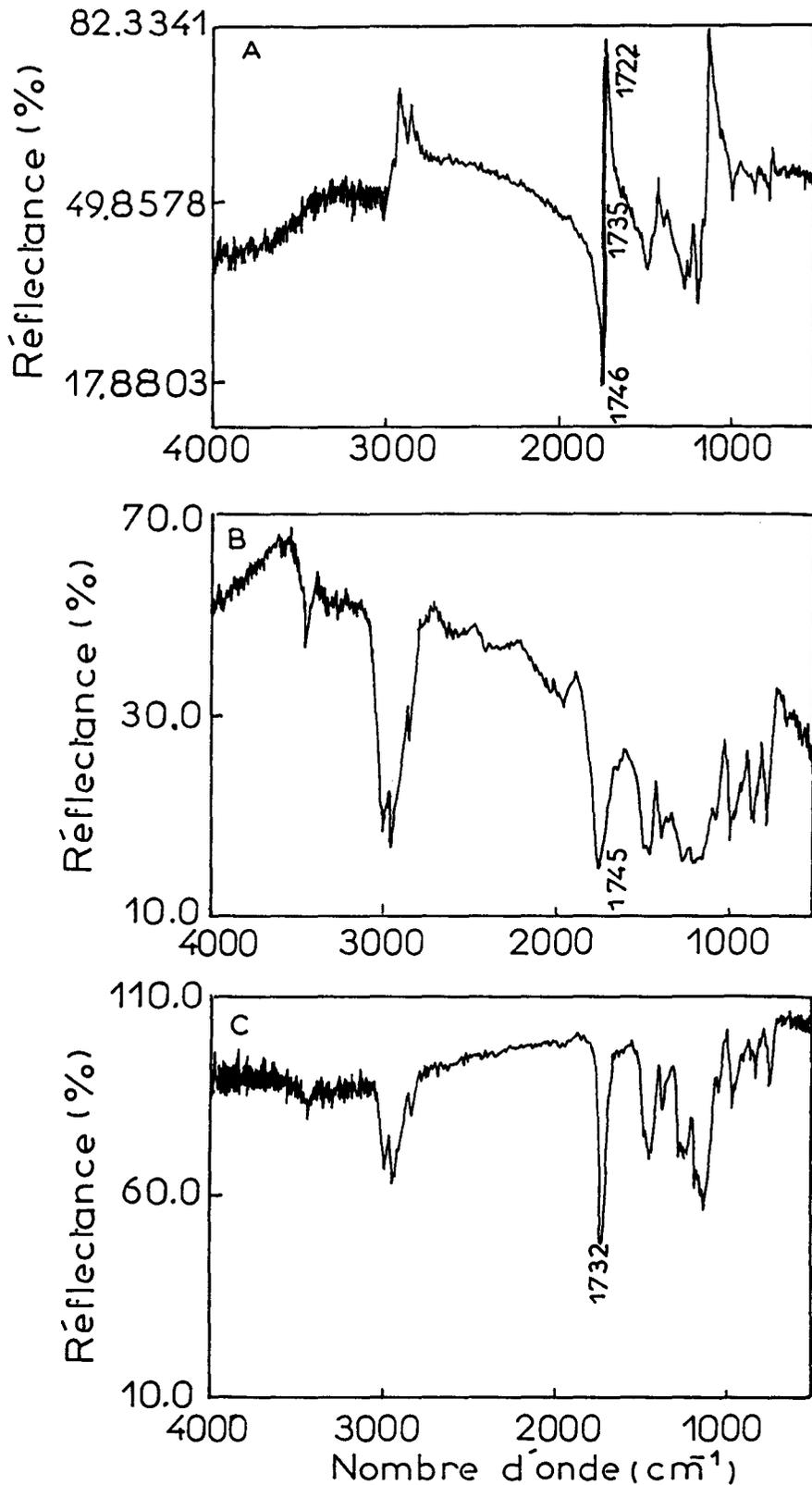


Fig. II-17 : Spectres de réflexion spéculaire et diffuse de PMMA
A : spectre de réflexion spéculaire de PMMA massique
incliné de 30° par rapport à l'horizontale
B : spectre de réflexion diffuse de PMMA massique
dont la surface horizontale a été abrasée
C : spectre de réflexion diffuse de la poudre de PMMA diluée dans KBr

Pour le deuxième échantillon, le spectre enregistré est un spectre de réflexion diffuse d'un matériau dépoli et semble dominé par l'absorption.

Le troisième échantillon sous forme de poudre présente un spectre de réflexion diffuse qui est tout à fait similaire au spectre d'absorption obtenu par transmission. La bande correspondante au mode de vibration $\nu(\text{C=O})$ à 1732cm^{-1} est en effet fine et symétrique, comme en transmission, et son maximum est situé au même nombre d'onde. Le spectre de l'échantillon massique dépoli horizontal correspond à une énergie beaucoup plus faible (Tab. II-II) que celle correspondant à la réflexion spéculaire ou à la réflexion diffuse d'une poudre, seule la surface de l'échantillon étant dépolie. Il présente des bandes d'absorption déformées, ce qui entraîne un déplacement de celles-ci. En prenant comme exemple la bande du mode $\nu(\text{C=O})$ à 1745cm^{-1} , l'allure de cette bande est intermédiaire entre les deux cas limites de la réflexion spéculaire et de la transmission, elle présente une distorsion typique de celle observée avec les poudres de matériaux fortement absorbants, "effet Restrahlen".

II-3-4-1 - Influence de la hauteur de l'échantillon

Parmi les réglages optiques sensibles dans les mesures de réflexion diffuse, nous avons voulu tester l'influence de la focalisation du faisceau incident sur l'échantillon dans la cavité de l'accessoire. L'utilisation d'une platine micrométrique nous a permis de faire des mesures précises de l'influence de la hauteur de l'échantillon sur l'énergie de la radiation diffusée.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la hauteur sur l'intensité du signal à la différence de marche zéro en mode spéculaire, c'est à dire en utilisant le miroir incliné à $30,75^\circ$. La courbe obtenue est représentée sur la figure II-18a. Quand on s'écarte de la position optimale, l'énergie atteignant le détecteur diminue, cette diminution est plus rapide quand la hauteur diminue (quand on s'éloigne des miroirs ellipsoïdaux). Contrairement à ce qu'a observé Schreedhara [27], cette courbe n'est pas symétrique par rapport à la position optimale. Une même variation de la hauteur de ΔH de part et d'autre de la hauteur optimale induit une même défocalisation du cône de lumière incidente à la surface du miroir. Dans ces deux cas, la section du faisceau est identique (Fig. II-19). Cependant, la variation de l'énergie réfléchie n'est pas la même, ceci est dû au fait que quand on éloigne le miroir incliné des miroirs ellipsoïdaux, le faisceau réfléchi est diaphragmé par le miroir collecteur comme le montre la figure II-19c. La non symétrie de la courbe de variation de l'énergie en fonction de la hauteur du miroir incliné dans la cavité de l'accessoire de réflexion diffuse est due à la différence de l'effi-

cacité de la collection du faisceau réfléchi de part et d'autre de la position optimale.

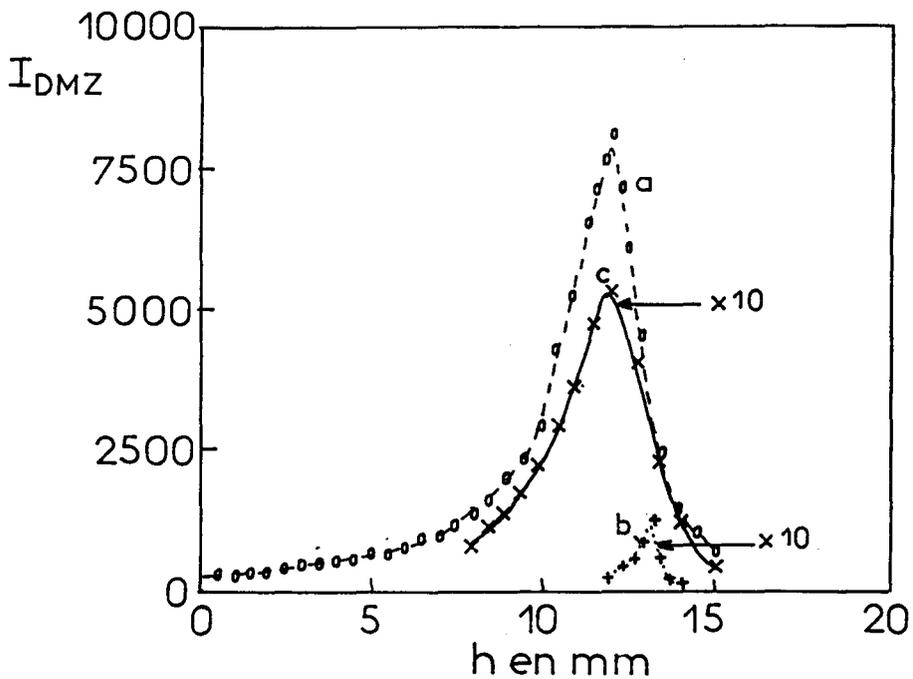


Fig. II-18a : Influence de la hauteur de l'échantillon dans l'accessoire de réflexion diffuse sur la réflectivité
(a) avec miroir incliné (mode spéculaire)
(b) avec miroir plan
(c) avec une poudre de KBr de granulométrie $50 < d < 90 \mu\text{m}$

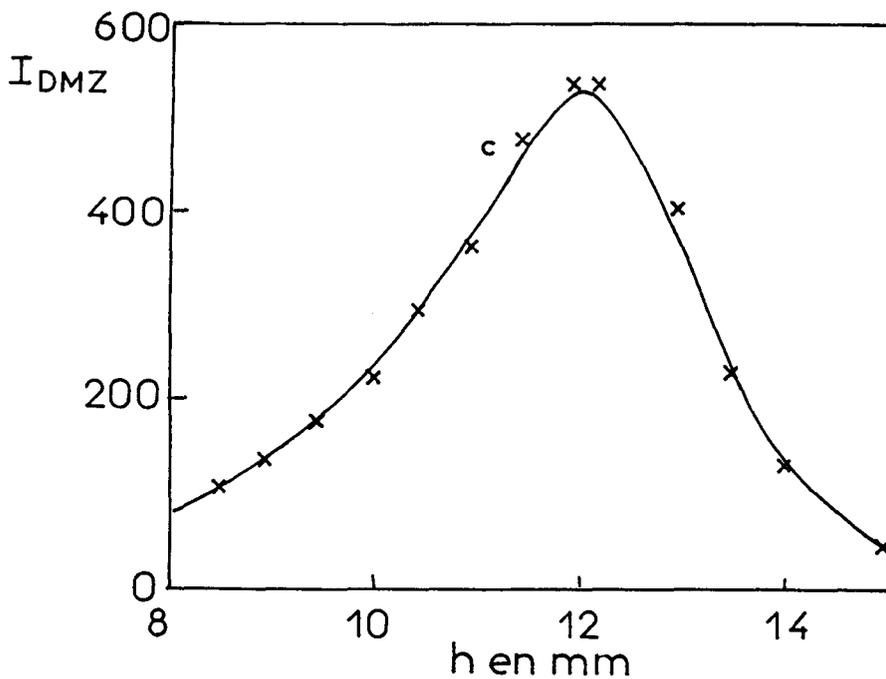


Fig. II-18b : Influence de la hauteur de l'échantillon dans l'accessoire de réflexion diffuse sur la réflectivité de KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$)

Nous avons refait les mêmes mesures en remplaçant le miroir incliné par le miroir plan horizontal (Fig. II-18b). L'énergie détectée à la hauteur optimale est quasiment nulle, ce qui confirme qu'on s'affranchit bien de la réflexion spéculaire pour les échantillons à surfaces horizontales. Cependant, quand on éloigne le miroir plan des miroirs ellipsoïdaux, une faible composante est collectée (l'angle solide contenant la réflexion spéculaire est intercepté par l'angle solide de collection).

Enfin, pour tester l'influence de la hauteur de l'échantillon dans l'accessoire sur la lumière diffuse collectée, nous avons utilisé un dispersif non absorbant, KBr, de distribution granulométrique ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) (fig. II-18). Les résultats obtenus sont comparables aux premiers, on trouve une courbe de même allure qui présente un maximum d'intensité collectée à la même hauteur optimale. La nature non symétrique de cette courbe peut être expliquée, comme dans le cas précédent, par la variation de l'efficacité de la collection de part et d'autre de la position optimale.

La variation de la lumière collectée en réflexion diffuse est un peu moins rapide qu'en réflexion spéculaire (Fig. II-18, courbes a et c), ce qui conduit à un léger élargissement de la courbe. Une variation beaucoup plus rapide de la lumière collectée commence à se produire lorsque la surface éclairée par le cône de lumière incident est diaphragmée par l'échantillon. Ceci commence à apparaître pour un $\Delta H = \pm 1,6 \text{ mm}$ de part et d'autre de la position optimale et pour un échantillon de diamètre 10mm. La courbe c de la figure II-18 montre que même en réflexion diffuse une erreur $\Delta H = \pm 0,1 \text{ mm}$ au voisinage de la position optimale conduit à une perte d'environ 2% de la lumière diffusée.

II-3-4-2 - Images données par l'accessoire "Praying Mantis" de Harrick

Afin de pouvoir préciser l'éclairement de l'échantillon, étant donné l'utilisation de miroirs elliptiques hors d'axe et la position particulière des miroirs par rapport à l'échantillon, nous avons simulé le fonctionnement de cet accessoire. Nous avons assimilé l'image de la source du spectromètre Bruker IFS 113V à une image circulaire de 6mm de diamètre avec un faisceau de demi-angle d'ouverture $7,5^\circ$, située au niveau du premier foyer de l'ellipse (F_1) dans le plan vertical x, y (Fig. II-13). L'image simulée au niveau de l'intersection des rayons avec un plan horizontal (représentatif de l'échantillon) situé au niveau du deuxième foyer de l'ellipse (O) permet d'apprécier les dimensions et les aberrations optiques de cette image, et par là de l'éclairement de l'échantillon.

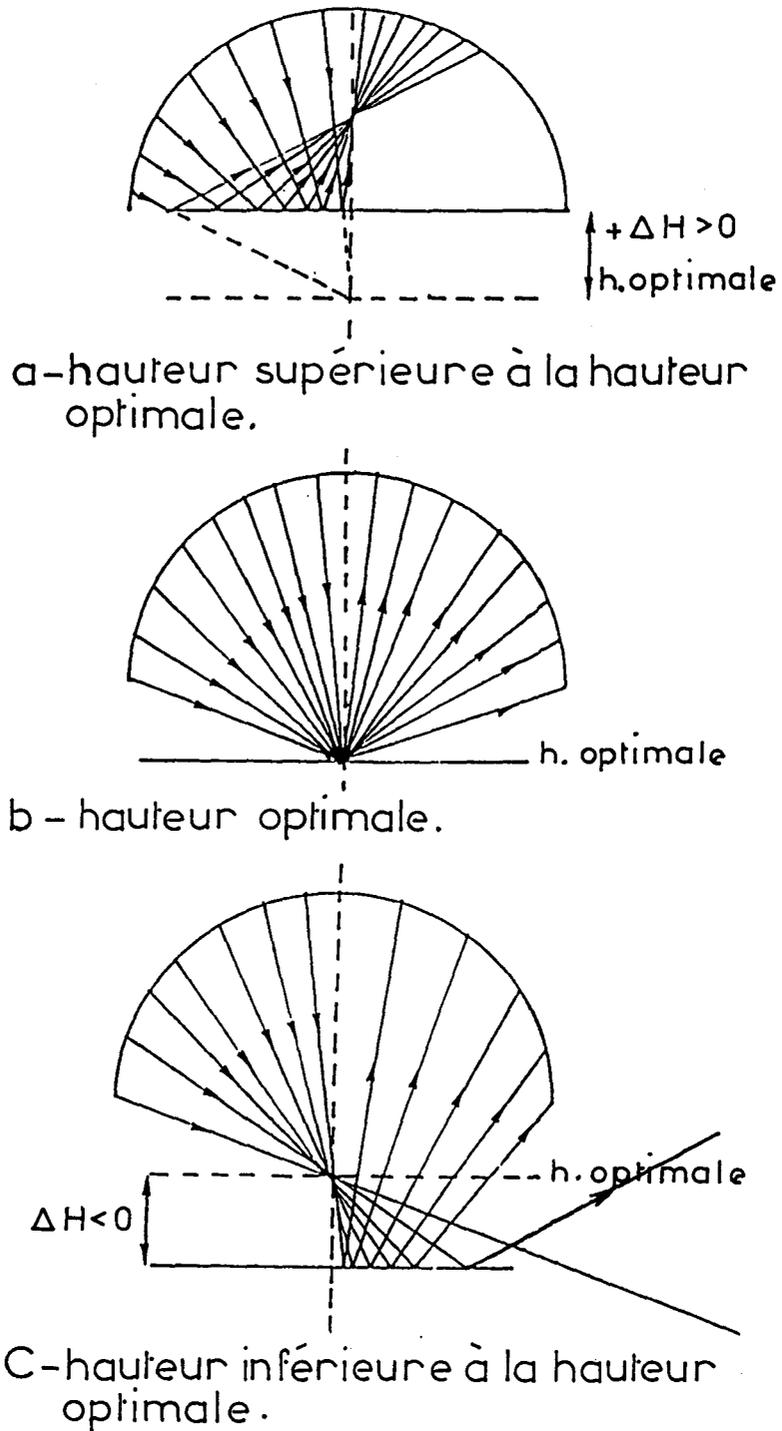


Fig. II-19 : Influence de la hauteur du miroir incliné dans l'accessoire Harrick sur l'illumination et l'angle de collection

Cette simulation est effectuée avec le programme "BEAM FOUR" (1989) [28]. Il effectue le tracé des rayons optiques et il permet ainsi d'explorer les propriétés optiques de différents systèmes. L'avantage de ce programme pour la simulation de l'accessoire Harrick est sa capacité à tracer les faisceaux optiques issus d'une source large et ayant un certain angle d'ouverture et leurs réflexions au niveau des surfaces elliptiques. Ce programme permet en outre d'obtenir les densités de points d'intersection correspondant à l'image formée et ainsi d'évaluer la distribution de l'intensité en tout point de cette image.

Pour entrer les données, nous avons choisi un repère orthonormé centré sur le premier foyer de l'ellipse F_1 (Fig. II-13), d'axe X parallèle à l'axe M_3O (axe passant par le centre du miroir ellipsoïdal et le centre de l'échantillon) et d'axe Z colinéaire avec l'axe F_1M_3 (axe passant par le premier foyer de l'ellipse et le centre du miroir ellipsoïdal). Les coordonnées des différents points dans ce repère sont :

$$F_1 \begin{cases} x=0 \\ y=0 \\ z=0 \end{cases} \quad M_3 \begin{cases} x=0 \\ y=0 \\ z=202,65\text{mm} \end{cases} \quad \theta \begin{cases} x=33,77\text{mm} \\ y=0 \\ z=202,65\text{mm} \end{cases}$$

L'échantillon dans l'accessoire de réflexion diffuse est disposé horizontalement, c'est à dire que sa surface est parallèle à l'axe F_1M_3 (axe Z) et sa normale fait un angle de $49,93^\circ$ (angle d'incidence) avec l'axe M_3O (axe X). Avec ces données, nous avons simulé un plan carré de 10mm de côté (représentatif d'un échantillon). L'image de la source au niveau de ce plan est présentée sur la figure II-20. Les aberrations observées sont dues à la grande largeur de la source d'une part et à l'inclinaison de la surface de l'échantillon de $49,93$ par rapport au plan de focalisation d'autre part. La déformation de l'image est plus marquée suivant l'axe x_5 (axe du plan échantillon passant par 0 et faisant un angle de 90° avec la direction Z). Cet axe fait un angle de $139,93^\circ$ avec la direction X parallèle à OM_3 .

Les courbes de distribution de l'énergie suivant l'axe x_5 et y_5 du plan échantillon (parallèle à l'axe Z) de la figure II-13 sont présentées sur les figures II-21 et II-22.

La largeur à mi-hauteur du pic de distribution de l'énergie est de l'ordre de 0,9mm. L'énergie est plus dispersée suivant l'axe x_5 que suivant l'axe y_5 .

La figure II-23 présente la variation de l'énergie globale incidente en fonction du diamètre de l'image. Ceci a été obtenu par simulation en mesurant

l'énergie touchant le plan échantillon en fonction du diamètre du diaphragme posé sur ce plan échantillon et ceci pour une énergie incidente constante.

Cette simulation montre que l'image de la source, faisant 6mm de diamètre et un angle d'ouverture total de 15°, au milieu du compartiment échantillon, est transformée par cet accessoire de réflexion diffuse au niveau de l'échantillon placé à la hauteur optimale en une image large et irrégulière. Ceci est dû aux aberrations optiques et à une illumination suivant un angle $\alpha=49,93^\circ$ par rapport à la normale de l'échantillon. On constate cependant qu'environ 85% de l'énergie incidente est localisée dans un cercle centré sur l'échantillon faisant 2,5mm de diamètre. De plus, si l'on se base sur la largeur à mi-hauteur des courbes de distribution de l'énergie qui est 0,9mm, celle-ci est légèrement inférieure à la taille de l'image prévue à partir du grandissement donné par le constructeur. Elle ne tient cependant pas compte de la dissymétrie du faisceau.

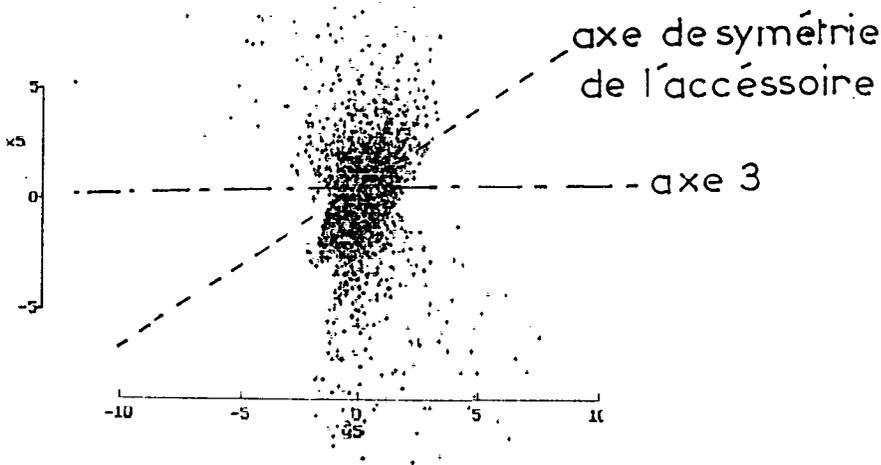


Fig. II-20 : Image de la source au niveau d'un miroir plan faisant un angle de $49,93^\circ$ avec l'axe X et parallèle à l'axe Z

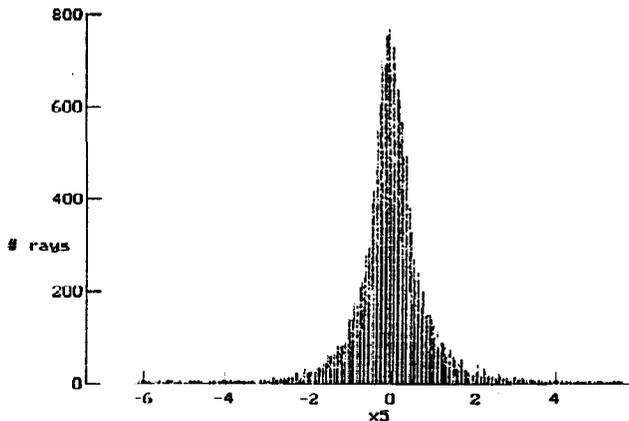


Fig. II-21 : Distribution de l'énergie suivant l'axe X5 faisant un angle de $49,93^\circ$ à l'axe des X et perpendiculaire à l'axe Z

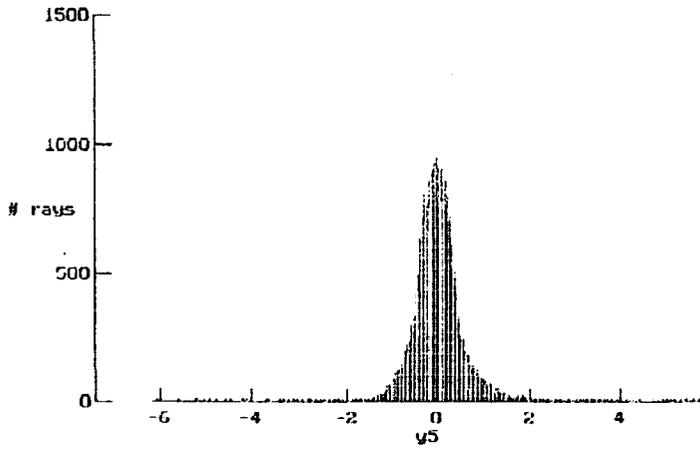


Fig. II-22 : Distribution de l'énergie suivant l'axe Ys qui est parallèle à l'axe Z

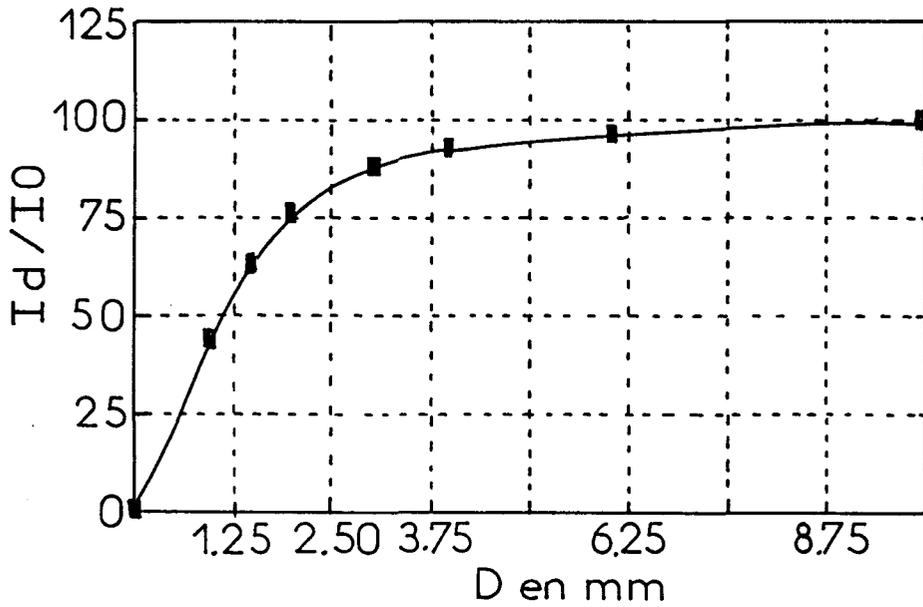


Fig. II-23 : Simulation de la variation de l'intensité de l'énergie en fonction du diamètre des diaphragmes placés au dessus de l'image réelle

CONCLUSION

L'accessoire de réflexion diffuse de type "Praying Mantis" de Harrick semble assez bien optimisé à l'ouverture du spectromètre Bruker IFS 113V que nous avons utilisé. Une étude de l'énergie diffusée en fonction de l'angle d'incidence et de l'angle de collection serait nécessaire pour savoir si une autre géométrie telle que celle décrite par Griffiths ou Korte aurait été plus favorable.

Nous avons montré qu'un réglage de hauteur de l'échantillon est nécessaire pour éviter de perdre de l'énergie : 2% du signal total pour un écart de $\pm 0,1$ mm de la position optimale. Bien que l'accessoire "Praying Mantis" utilisant des miroirs ellipsoïdaux hors d'axe donne une image très déformée de la source sur la surface de l'échantillon, 85% de l'énergie de l'image de la source peut être considérée contenue dans une image circulaire d'environ 2,5mm de diamètre qui, par suite des aberrations, est très supérieur à celui attendu pour le grossissement nominal 6 de l'accessoire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.W. Coblenz, Natl. Bur. Stand. US Tech. News Bull. 9, 283 (1913)
- [2] J.T. Gier, R.V. Dunkle et J.T. Bevans, J. Opt. Soc. Am. 44, 558 (1954)
- [3] R.R. Willey, Applied Spectrosc. 6, 594 (1976)
- [4] W. Richter, Applied Spectrosc. 7, 32 (1983)
- [5] W.R. Blevin et W.J. Brown, J. Sci. Instrument 42, 19 (1956)
- [6] G. Kortum et H. Derls, Spectrochim. Acta 20, 405 (1964)
- [7] M.P. Fuller et P.R. Griffiths, Am. Lab. 10, 69 (1978)
- [8] W.R. Moser, C. Chiang et R. Messerschmidt, Scan. Time 7, P1 (1985)
- [9] H. Maulhardt, D. Kumath et H. Kriegsman, Jenar Rdsch 23, 242 (1978)
- [10] P.R. Griffiths et M. Fuller, Advanced in Infrared and Raman Spectroscopy, vol. 9, p. 64, R. Hester ed., Willey (1983)
- [11] R.C. Messerschmidt, Appl. Spectrosc. 39, 737 (1985)
- [12] R.W. Hannah et R.E. Anacreon, Appl. Spectrosc. 37, 75 (1983)
- [13] SPECAC, 35 rue de Meaux, 75019 Paris
- [14] BRUKER Report 1, 31 (1985)
- [15] ANNALECT INSTRUMENT, 17819, Gillette Avenue, Irvine CH 92714, USA
- [16] Perkin Elmer Corp., 761 Main Avenue, Norwalk, CT 06859-0012, USA

- [17] Harrick Scientific Corp., 88 Broadway, PO Box 351, Ossining, NY 10562-0351, 914/762-0020
- [18] E.H. Korte et A. Otto, Appl. Spectrosc. 40, 38 (1988)
- [19] M. Milosevic, N.J. Harrick et S.L. Berets, Appl. Spectrosc. 45, 126 (1991)
- [20] W.M. Brandenburg, J. Opt. Soc. Am. 54, 1235 (1964)
- [21] R.P. Heinisch, F.J. Brodec et D.B. Perlic, Appl. Opt. 9, 484 (1970)
- [22] T. Hirschfeld, Appl. Spectrosc. 40, 1082 (1986)
- [23] W.M. Wendlandt et H.G. Hecht, Reflectance Spectroscopy Interscience, New York, p. 253 (1966)
- [24] W.M. Wendlandt et H.G. Hecht, Reflectance Spectroscopy Interscience, New York, p. 46 (1966)
- [25] E.H. Korte, Appl. Spectrosc. 42, 428 (1988)
- [26] C. Depecker, Thèse, Université de Lille I (1988)
- [27] R.S. Shreedhara-Murthy et D.E. Leyden, Anal. Chem. 58, 1228 (1986)
- [28] BEAM 4 OPTICAL RAYTRACER, STELLAR SOFTWARE, Berkeley CA, (1989)



C H A P I T R E I I I
REFLEXION DIFFUSE DES POUDRES NON ABSORBANTES

En réflexion diffuse IR, comme en transmission IR, les échantillons (organiques ou minéraux) sont très absorbants. On est donc souvent amené à les diluer dans des poudres non absorbantes afin d'obtenir des spectres exempts d'artefacts compliquant fortement leur interprétation. En transmission, les échantillons sont étudiés en formant des pastilles (analyte dispersé dans un non absorbant) sous haute pression (0,5 à 1Giga Pascal). En réflexion diffuse, l'analyte est dispersé dans la matrice non absorbante et le spectre mesuré est le spectre de réflexion de cette poudre. Ce spectre mesuré dépend de la taille des grains, de leur morphologie, de leur indice de réfraction et de la densité de la poudre.

Afin de séparer les problèmes, nous avons donc entrepris d'étudier l'influence de ces paramètres sur le phénomène de réflexion pour des milieux pulvérulents non absorbants.

III-1 - CARACTERISATION DES POUDRES UTILISEES

III-1-1 - Choix et mode de préparation des poudres

a - Choix des poudres

Les dispersifs choisis pour cette étude sont donnés dans le tableau III-I avec leurs paramètres physiques.

Le choix de ces quatre dispersifs a été fait en fonction de l'indice de réfraction et de la densité du cristal.

Origine des poudres :

Le fluorure de calcium, CaF_2 , de granulométrie $\phi > 44\mu\text{m}$ (-325 mesh) et de pureté 99,9% a été fourni par Aldrich Chemical Company Inc.

Le bromure de potassium, KBr, de granulométrie $\phi > 44\mu\text{m}$ et le sélénure de zinc, ZnSe, en grains de granulométrie 1-4mm ont été fournis par Merck.

Le silicium, Si, de granulométrie $\phi > 149\mu\text{m}$ et $< 44\mu\text{m}$ et de pureté 99,999%, a été fourni par Cerac Inc.

b - Broyage et tamisage des poudres

Broyage :

Le broyage a été effectué sur un broyeur oscillant Retsch présenté sur la figure III-1. C'est un moulin oscillant à mouvement tridimensionnel. Les poudres sont broyées dans un mortier en agate en présence de deux billes, en agate aussi. Le broyage a été fait dans les mêmes conditions pour KBr, ZnSe et

Si, c'est-à-dire en présence de deux billes de diamètre 7,5mm durant 35min avec une fréquence d'oscillation de 75,0 oscillations/min. Le fluorure de calcium, de par sa dureté, a été broyé sur un broyeur mis au point au CECM, à Thiais, par E. Gaffé. Deux types de condition de broyages ont été utilisés :

Energie	Fréquence de choc	Durée de broyage
500	250/RT	2/4 HBM
700	250/RT	1/2 HBM

Tableau III-I : Caractéristiques physiques des dispersifs choisis

Dispersifs	Indice réfraction	Domaine de transparence	Solubilité	Densité du cristal g/cm ³
CaF ₂	1,4 à 2000cm ⁻¹ 1,3 à 1000cm ⁻¹	77000-850cm ⁻¹	$\frac{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$	3,18
KBr	1,5 à 100cm ⁻¹	40000-300cm ⁻¹	$\frac{66,2 \text{ g}}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$	2,75
ZnSe	2,403 à 943cm ⁻¹	20000-450cm ⁻¹	$\frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$	5,42
Si	3,46 à 1666cm ⁻¹	8300-650cm ⁻¹	$\frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$	2,32-2,34

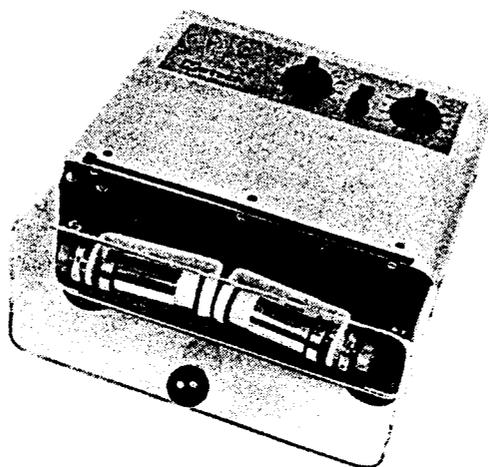


Fig. III-1 : Le broyeur oscillant utilisé pour le broyage des dispersifs

Tamissage :

Le tamissage a été effectué sur un tamiseur Retsch électromagnétique de type 3D à mouvement tridimensionnel (400 à 2800 oscillation/min) (Fig. III-2). Les tamis, dont nous disposons, sont soit en inox (tamis de 50, 90 et 160 μ m) utilisés pour le tamissage de CaF₂, KBr et Si, soit en nylon (tamis de 10, 20, 30, 50, 71 et 90 μ m) utilisés pour le tamissage de ZnSe. Le tamissage, comme le broyage effectué au laboratoire, a été exécuté dans les mêmes conditions, durée de 60min avec une fréquence de 90 pour tous les dispersifs.

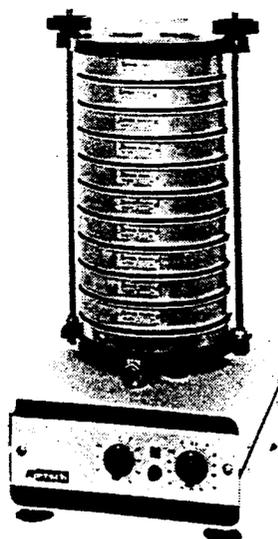


Fig. III-3 : Le tamiseur électromagnétique de type 3D à mouvements trimensionnels utilisé pour le tamissage des dispersifs

Les résultats du tamissage sont regroupés dans le tableau III-II.

Tableau III-II : Résultats du tamissage des poudres

Granulométrie (μ m)	20<d<30	30<d<50	50<d<71	71<d<90	90<d<160	160<d	$R. \frac{m_{T1}}{m_{TJ}}$
Dispersifs							
CaF ₂ broyé sous 700/750/RT $\frac{1}{2}$ HBM	6,5%		47,28%		43,59%	2,33%	90%
CaF ₂ broyé sous 500/250/RT 24HBM	4,7%		17,55%		63,15%	4,6%	93%
KBr	5,6%		54,8%		32,7%	6,9%	88%
ZnSe	0,4%	50,4%	31%	17%	1,2%	0	91%
Si	14,8%		44,75%		48,65%	9,1%	92%

A partir de ce tableau, on remarque que ZnSe est le plus facile à broyer, pour avoir une granulométrie $90 < d < 160$, nous avons été amenés à le broyer manuellement. Le silicium, après broyage, présente une meilleure distribution granulométrique. On retrouve toutes les distributions dans une proportion relativement satisfaisante par rapport aux autres dispersifs.

Le rendement du tamisage R, qui est le rapport de la masse totale finale m_{Tf} sur la masse totale initiale m_{Ti} , est de l'ordre de 90% pour tous les dispersifs. Cependant, le KBr présente le plus faible rendement à cause de son caractère hygroscopique, d'où une perte plus importante (il a, en effet, tendance à rester collé sur les parois des tamis).

III-1-2 - Densité et morphologie des poudres

a - Densité des poudres

La mesure de la densité des poudres a été faite par pesée comparative. On a utilisé un tube de verre de diamètre $\phi = 0,5 \text{ cm}$ dont le volume a été étalonné avec 1 cm^3 d' H_2O , ce qui conduit à une précision de 2%. On pèse le tube vide (m_v), on le remplit ensuite avec la poudre jusqu'au trait de jauge sans tasser la poudre. On pèse ensuite le tube plus la poudre (m_r) et on en tire la masse de la poudre occupant un volume de 1 cm^3 ($m_p = m_r - m_v$).

Une fois la densité (en g/cm^3) de la poudre déterminée, le tube étant rempli sans tassement, on tasse la poudre dans le tube en lui appliquant de légers chocs verticaux et par ajustement successif du volume de la poudre à 1 cm^3 après chaque tassement. Lorsque le volume ne varie plus après tassement, on effectue une nouvelle mesure de la densité de la poudre tassée. Ce protocole de mesure a été reproduit cinq fois avec chaque distribution granulométrique afin de déterminer une valeur moyenne de cette densité.

Les densités moyennes (avec et sans tassement de la poudre) ainsi que l'incertitude (que nous prenons égale à trois fois l'écart type de manière à pondérer la faiblesse de la population statistique concernée) sont données dans le tableau III-III.

La densité des poudres sans tassement augmente avec la taille des grains, sauf pour le silicium qui est le matériau le moins dense (Tab. III-I). La densité de la poudre de distribution granulométrique $d < 50 \mu\text{m}$ est légèrement supérieure à celle de la poudre de granulométrie $50 < d < 90 \mu\text{m}$.

Pour une distribution granulométrique donnée, la densité varie d'un dispersif à un autre dans le même sens que la variation de la densité du

cristal. Le cristal de ZnSe est le plus dense et donne une densité de poudre plus élevée (avec et sans tassement). Après tassement, à l'exception de ZnSe, la densité mesurée ne suit plus une variation régulière avec la taille des grains. Ceci peut être dû soit à une distribution de taille différente à l'intérieur d'une même classe de taille, soit à un effet de la forme des grains lors du tassement.

Tableau III-III : Densités mesurées des poudres

Dispersifs	Granulométrie	d sans tassement		d _t avec tassement		d _t /d
		Densité (g/cm ³)	Incertitude	Densité (g/cm ³)	Incertitude	
CaF ₂ n = 1,43	d<50μm	0,941	0,018	1,500	0,006	1,59
	50<d<90μm	1,000	0,015	1,354	0,004	1,35
	90<d<160μm	1,200	0,015	1,552	0,004	1,29
KBr n = 1,5	d<50μm	1,094	0,024	1,462	0,008	1,33
	50<d<90μm	1,294	0,009	1,578	0,004	1,21
	90<d<160μm	1,375	0,015	1,529	0,005	1,112
ZnSe n = 2,403	d<50μm	1,634	0,024	2,434	0,008	1,48
	50<d<90μm	1,971	0,009	2,641	0,003	1,33
	90<d<160μm	2,860	0,024	2,860	0,008	1,00
Si n = 3,46	d<50μm	1,006	0,009	1,372	0,003	1,36
	50<d<90μm	0,993	0,006	1,118	0,004	1,12
	90<d<160μm	1,117	0,015	1,117	0,005	1,00

Pour le ZnSe, la densité avec tassement augmente régulièrement avec la taille des grains et d'une façon générale l'augmentation de densité, d_t/d, par tassement est d'autant plus grande que la poudre est plus fine.

En supposant que les particules sont sphériques, nous avons comparé les densités mesurées de tous les dispersifs avec les densités calculées en supposant que les particules sont disposées soit suivant un assemblage compact de type cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées ou hexagonal.

Compacité des différents systèmes : $c = d/d_M$, où d_M représente la densité du matériau massif

cubique simple : $C_{cs} = 0,52$

cubique centré : $C_{cc} = 0,68$

cubique à faces centrées
ou hexagonal : $C_{cfc} = 0,74$

Les compacités moyennes mesurées C_m des poudres après tassement sont données dans le tableau III-IV.

Tableau III-IV : Compacité des poudres

Dispersifs	Densité du cristal d_M (g/cm ³)	Densité moyenne des poudres (d_t)	$\frac{(d_t)}{d_M} = C_m$	Ecart entre C_m et C_{cs}
CaF ₂	3,18	1,47	0,46	< 12%
KBr	2,75	1,52	0,55	< 5,3%
ZnSe	5,42	2,64	0,48	< 7%
Si	2,32-2,34	1,20	0,51	< 2%

A partir de ce tableau, on constate que les densités mesurées avec tassement se rapprochent plus d'un comportement cubique simple que d'autres empilements plus compacts. Les écarts entre la compacité mesurée avec tassement et la compacité calculée pour un empilement cubique simple sont donnés dans la dernière colonne du tableau précédent. Ces écarts sont de 12% pour CaF₂, 5,3% pour KBr, 7% pour ZnSe et de 2% pour Si.

Les compacités ont été calculées en supposant que les particules sont sphériques alors qu'en réalité elles peuvent avoir différentes formes suivant leurs propriétés intrinsèques (plans de clivage, suivant la méthode de broyage et leur dureté, etc.). Ces différences de morphologie pouvant être responsables de la dispersion des écarts généralement inférieurs à 10%. On peut donc considérer l'empilement cubique simple comme un modèle assez représentatif du comportement d'un poudre tassée suivant cette technique.

Devant la différence de comportement au niveau des densités mesurées en fonction des différents paramètres pris en compte (nature, granulométrie et densité moyenne du dispersif), nous avons été amenés à examiner la morphologie de ces poudres afin d'interpréter les écarts observés entre la densité mesurée avec tassement et la densité calculée pour un empilement simple.

b - Morphologie des poudres

L'analyse de la morphologie des grains des dispersifs a été faite avec un microscope électronique à balayage.

- Le fluorure de calcium, CaF_2 , a été analysé avant et après broyage (Fig. III-3). Avant le broyage, les particules ont des formes homogènes et régulières, elles sont plus ou moins cubiques. La taille est variable. Après broyage, les particules sont plus ou moins accidentées. La forme est très variable d'une particule à une autre. On observe aussi des amas de poussières très fines qui se déposent à la surface des grosses particules.
- Le bromure de potassium, KBr, après broyage conserve une forme très régulière et ceci pour toutes les distributions granulométriques. Les dimensions des particules sont respectées suivant les tamis utilisés pour le tamisage (Fig. III-4). La forme des particules est située entre les formes extrêmes cubique et sphérique. Ceci est caractéristique de l'hygroscopicité du KBr.
- Le sélénium du zinc, ZnSe, a une forme moins régulière que dans le cas de KBr (Fig. III-5). Comme dans le cas de CaF_2 , on observe des poussières de particules très fines à la surface des grosses particules, et ceci après tamisage. Ceci est dû vraisemblablement aux forces électrostatiques entre ces poussières et la grosse particule. Ceci montre qu'un tamisage à sec n'est pas suffisant pour séparer les différentes distributions granulométriques.
- Le silicium, Si, pour la distribution granulométrique la plus grande ($90 < d < 160 \mu\text{m}$), les particules sont sous forme de plaquettes (Fig. III-6) plus ou moins longues. La longueur et la largeur de ces plaquettes ne sont pas uniformes d'une particule à une autre. La forme est très irrégulière. Cette forme de plaquette se retrouve dans les autres distributions granulométriques, leurs dimensions diminuent comme on s'y attend avec la taille granulométrique. L'épaisseur reste approximativement constante.

En résumé, le bromure de potassium est le dispersif présentant des formes régulières et répétitives d'une particule à une autre (forme entre une géométrie cubique et sphérique). Il ne présente pas de poussière de grains à la surface des grosses particules, contrairement à CaF_2 et ZnSe, et ceci pour toutes les distributions granulométriques. Ces résultats semblent indiquer que la surface des particules doit plutôt être rugueuse que lisse.

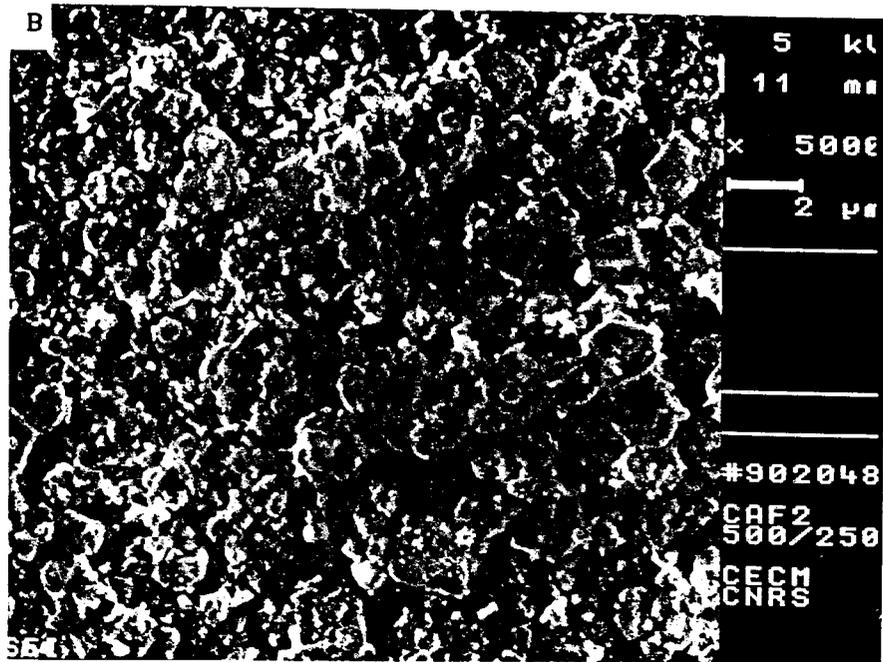
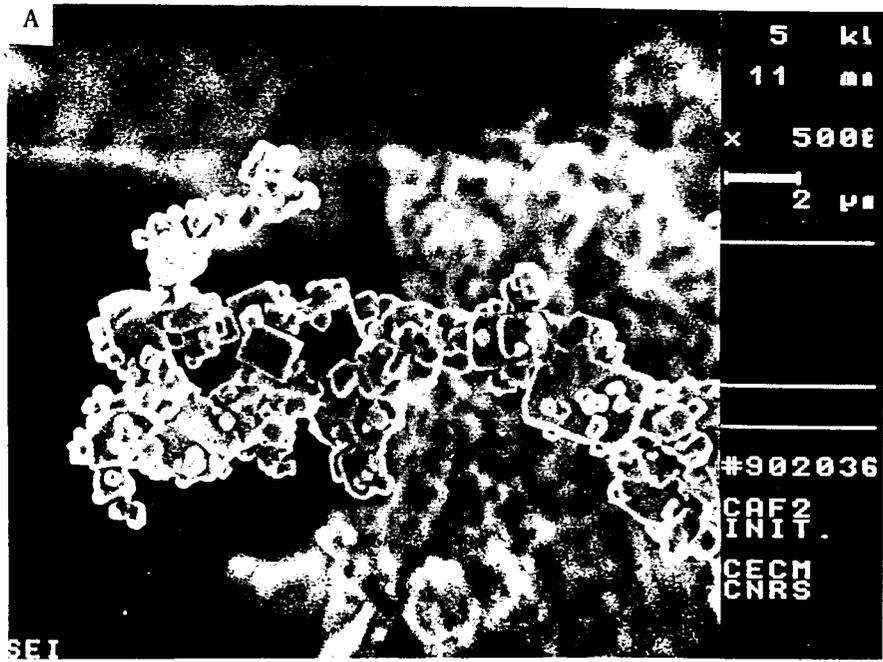
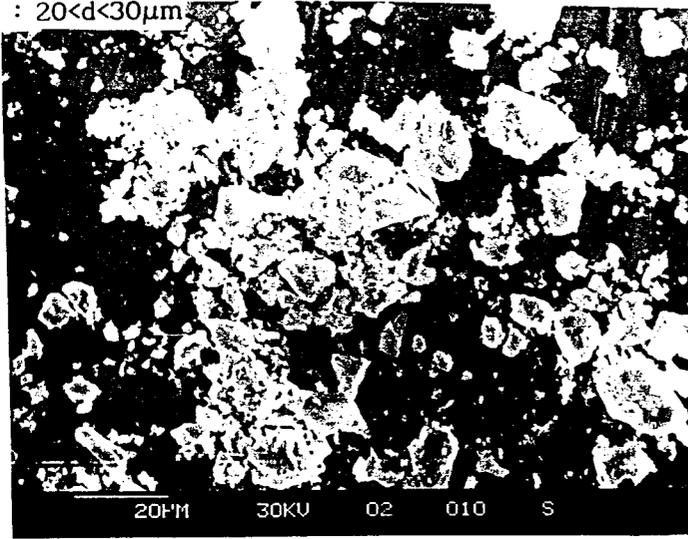


Fig. III-3 : Photographies obtenues sous microscope électronique à balayage sur le CaF₂. A : avant broyage, B : après broyage

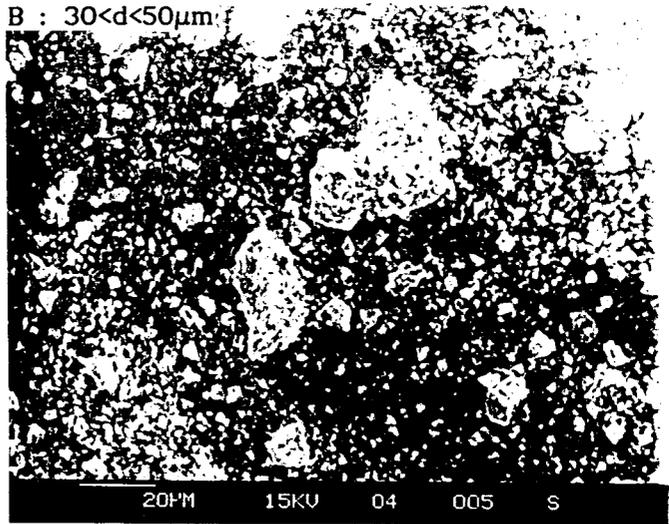


Fig. III-4 : Photographies obtenues sous microscope électronique à balayage pour le KBr. A : $d < 50 \mu\text{m}$, B : $50 < d < 90 \mu\text{m}$, C : $90 < d < 160 \mu\text{m}$

A : $20 < d < 30 \mu\text{m}$



B : $30 < d < 50 \mu\text{m}$



C: $90 < d < 160 \mu\text{m}$

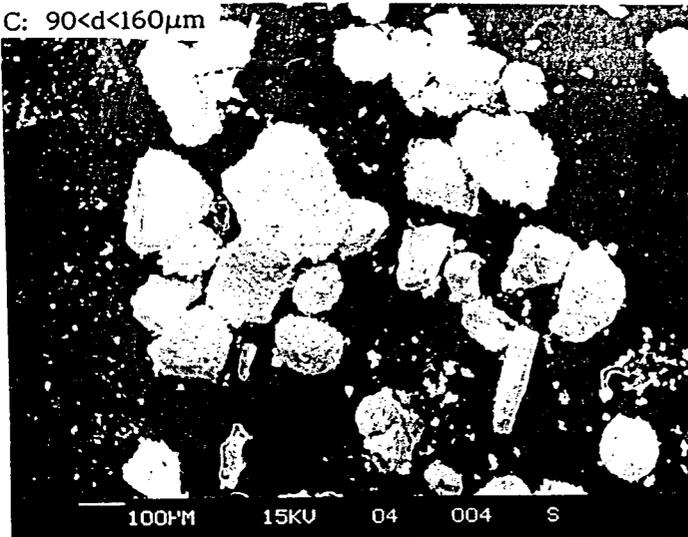


Fig. III-5 : Photographies obtenues sous microscope électronique à balayage sur le ZnSe. A : $20 < d < 30 \mu\text{m}$, B : $30 < d < 50 \mu\text{m}$, C: $90 < d < 160 \mu\text{m}$

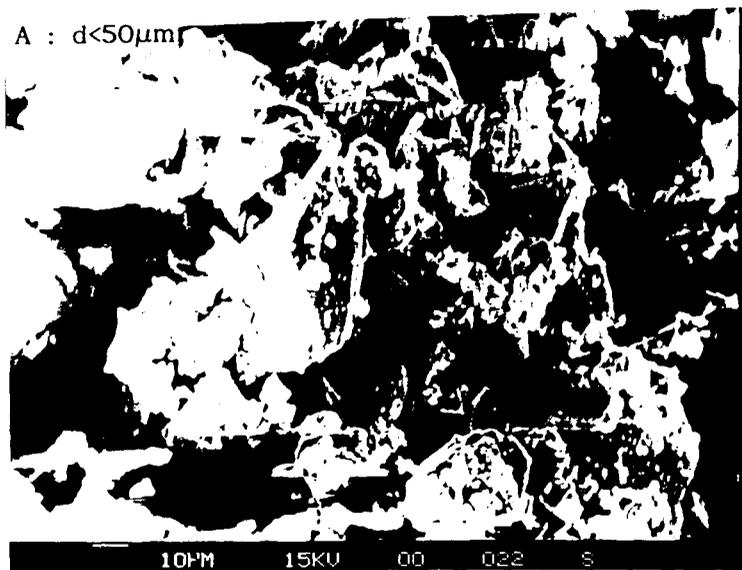


Fig. III-6 : Photographies obtenues sous microscope électronique à balayage sur Si. A : $d < 50 \mu\text{m}$, B : $50 < d < 90 \mu\text{m}$, C : $90 < d < 160 \mu\text{m}$

III-2 - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DU TASSEMENT SUR LA REFLEXION DIFFUSE

III-2-1 - Influence de la granulométrie

Griffiths et coll. [1,2] ont mesuré la réflexion diffuse de plusieurs matrices absorbantes ou non (poudre d'or, de germanium, de silice et de plusieurs halogénures alcalins finement broyés). Ils ont montré que :

- KCl présente moins d'interférence et une plus grande réflectance que tous les autres halogénures alcalins testés.
- La réflectance de KCl varie avec la taille des particules comme le montre la figure III-7. Elle est plus élevée aux grands nombres d'onde pour les particules de petites tailles.

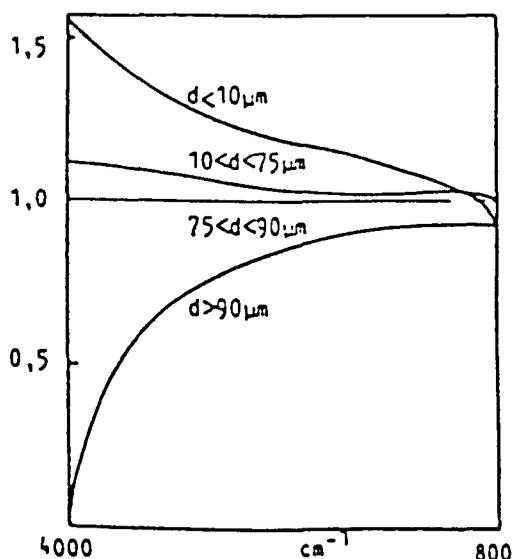


Fig. III-7 : Spectres de réflectance diffuse de poudres de KCl de tailles différentes d'après Griffiths et coll. obtenus avec le dispositif de la figure II-2

- Aux nombres d'onde inférieurs à 1000cm^{-1} , une diminution de réflectance est observée pour les particules de taille inférieure à $10\mu\text{m}$. Ils relient cet effet au fait que la longueur d'onde de la radiation devient du même ordre de grandeur que la taille des particules. La radiation diffusée subit alors des diffractions et réfractions à l'intérieur de l'échantillon, réduisant l'énergie touchant le détecteur et causant ainsi la chute observée de l'énergie.

L'influence de la granulométrie a également été étudiée par Humbert [3] sur une poudre de KBr, considérée comme un milieu peu absorbant (Fig. III-8). Il trouve, en accord, avec Griffiths et coll. que la réflectance est plus

importante pour la granulométrie la plus faible ($d < 20 \mu\text{m}$) que pour la granulométrie la plus forte ($d > 100 \mu\text{m}$). Il attribue ce phénomène à la différence de compacité (plus la taille des grains est importante plus il est difficile de combler des espaces vides, d'où une perte de diffusion). Cependant, pour les particules moyennes ($20 < d < 50 \mu\text{m}$ et $50 < d < 100 \mu\text{m}$), la réflectance reste très voisine et est plutôt légèrement supérieure pour les particules les plus grosses. Signalons enfin que contrairement à Griffiths et coll. [1,2], il ne retrouve pas la forte variation de R/R_{ref} trouvée par ces auteurs aux grands nombres d'ondes.

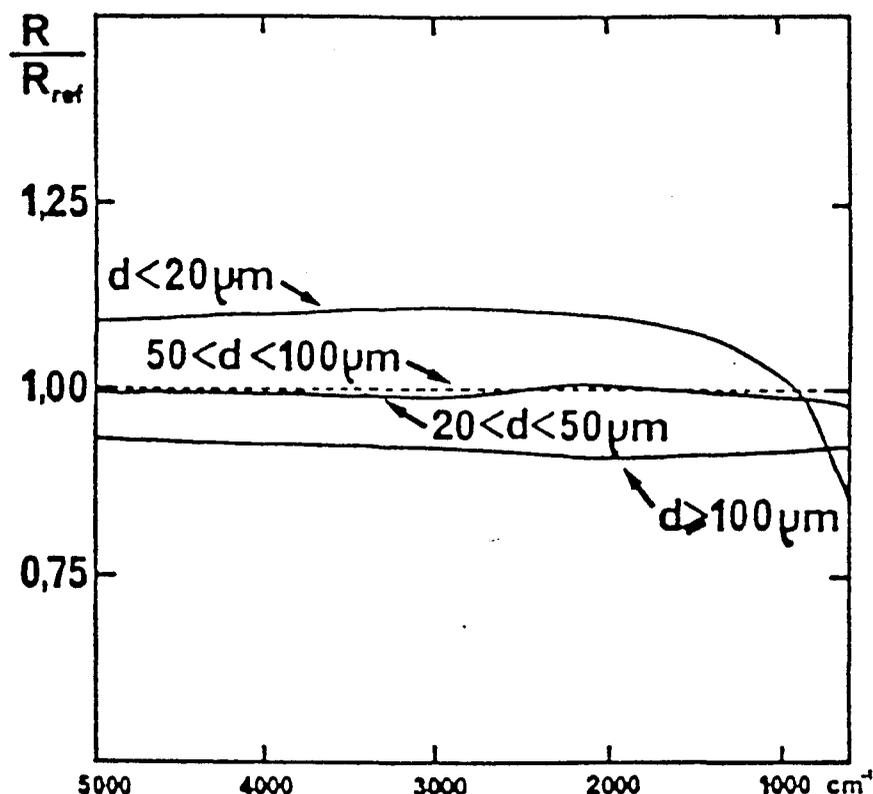


Fig. III-8 : Spectres de réflectance diffuse de poudres de KBr de tailles différentes d'après Humbert obtenus avec le dispositif "Praying Mantis"

Nous avons pour notre part testé cette influence de la granulométrie sur deux matériaux d'indices différents, KBr et ZnSe. Avec KBr, cette étude a été faite sur quatre distributions granulométriques différentes, $d < 50 \mu\text{m}$, $50 < d < 90 \mu\text{m}$, $90 < d < 160 \mu\text{m}$ et $d > 160 \mu\text{m}$. La figure III-9 présente l'influence de la granulométrie sur la réflectance en prenant comme référence le miroir incliné (réflexion spéculaire) A, et le spectre de KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) B.

Ces spectres montrent que la réflectance augmente quand la taille moyenne des particules diminue. Cependant, comme il a été observé par Griffiths [2] et

Humbert [3], aux environs de $\bar{\nu}=1000\text{cm}^{-1}$, la réflectance chute pour la distribution granulométrique ($d<50\mu\text{m}$). En effet, le spectre est enregistré entre 2,5 et $20\mu\text{m}$. Dans le cas de cette distribution granulométrique, on peut penser qu'il y a des particules de KBr de dimensions comprises entre 1,5 et $20\mu\text{m}$ qui diffractent la lumière, d'où la perte de diffusion constatée.

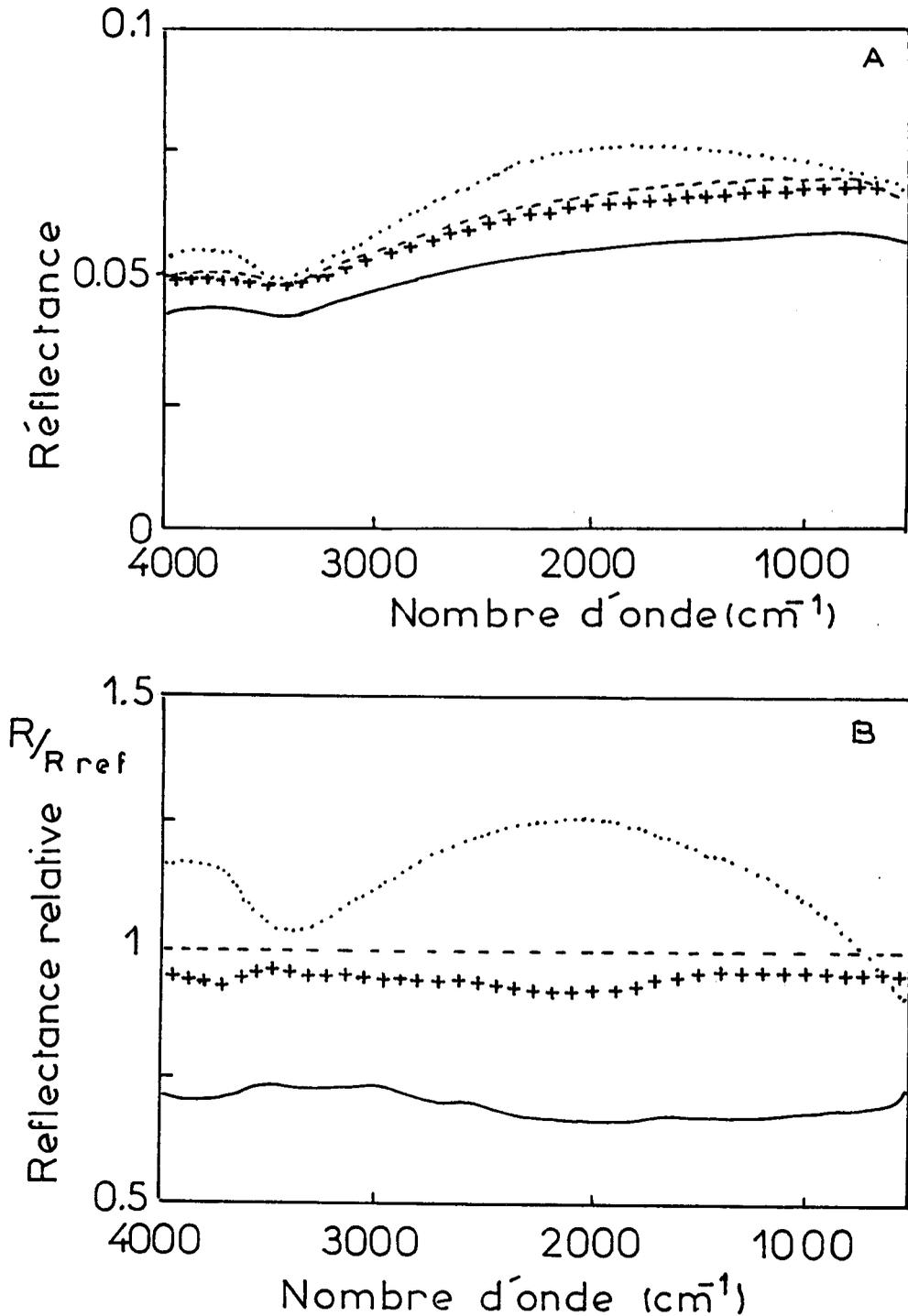


Fig. III-9 : Influence de la granulométrie sur la réflectance pour KBr
A : référence miroir d'alignement ; B : référence KBr ($50<d<90\mu\text{m}$)
a : ... $d<50\mu\text{m}$; b : --- $50<d<90\mu\text{m}$; c : +++ $90<d<160\mu\text{m}$; d : — $d>160\mu\text{m}$

Nos résultats sont par ailleurs comparables à ceux obtenus par Humbert. Cependant, l'interprétation donnée par ce dernier suivant laquelle la réflectance augmente avec la compacité de la poudre n'a pas été vérifiée. En effet, les mesures effectuées (Tab. III-III) ont montré que la densité des poudres sans tassement augmente avec la taille des particules. En revanche, la variation du coefficient de diffusion en fonction de la taille moyenne des particules peut être à l'origine de cette augmentation de la réflectance quand la taille des particules diminue [4-11], et comme nous le verrons au chap. IV.

Une étude similaire a été faite pour ZnSe avec quatre distributions granulométriques différentes : $30 < d < 50 \mu\text{m}$, $50 < d < 71 \mu\text{m}$, $71 < d < 90 \mu\text{m}$ et $d > 90 \mu\text{m}$. La figure III-10 présente l'influence de la granulométrie sur la réflectance en prenant comme référence le miroir incliné (A) et le spectre de ZnSe ($50 < d < 71 \mu\text{m}$). Comme dans le cas de KBr, ces spectres montrent que la réflectance augmente quand la taille des particules diminue. Pour la distribution granulométrique ($30 < d < 50 \mu\text{m}$), on n'observe cette fois plus de chute de réflectance vers 1000cm^{-1} puisque dans ce cas toutes les particules sont de diamètre plus grand que la longueur d'onde. Une anomalie est observée par contre pour la distribution granulométrique $d > 90 \mu\text{m}$, la réflectance relative varie beaucoup en fonction de la longueur d'onde. Ceci est dû vraisemblablement au grand étalement des tailles à l'intérieur de cette distribution granulométrique induisant ainsi une forte inhomogénéité de la distribution au sein de l'échantillon.

Les mesures de l'influence du tassement de la poudre sur la réflectance ont été faites sur deux dispersifs différents, KBr et ZnSe. La figure III-11 montre la variation de la réflectance en fonction de la densité de la poudre pour les différentes distributions granulométriques de KBr et ZnSe. On observe une légère augmentation de la réflectance quand la poudre est tassée. Cet effet est plus important pour les faibles distributions granulométriques. Ceci peut être expliqué par une augmentation du nombre de particules par unité de volume (compacité). L'établissement d'un gradient dans la distribution granulométrique rendue inhomogène par le tassement devrait au contraire diminuer la réflectance. Le tassement augmente en effet la concentration des grosses particules à la surface de l'échantillon. Cet effet est plus marqué avec ZnSe qu'avec KBr en accord avec la plus forte variation de la réflectance avec d pour ZnSe que pour KBr trouvée précédemment.

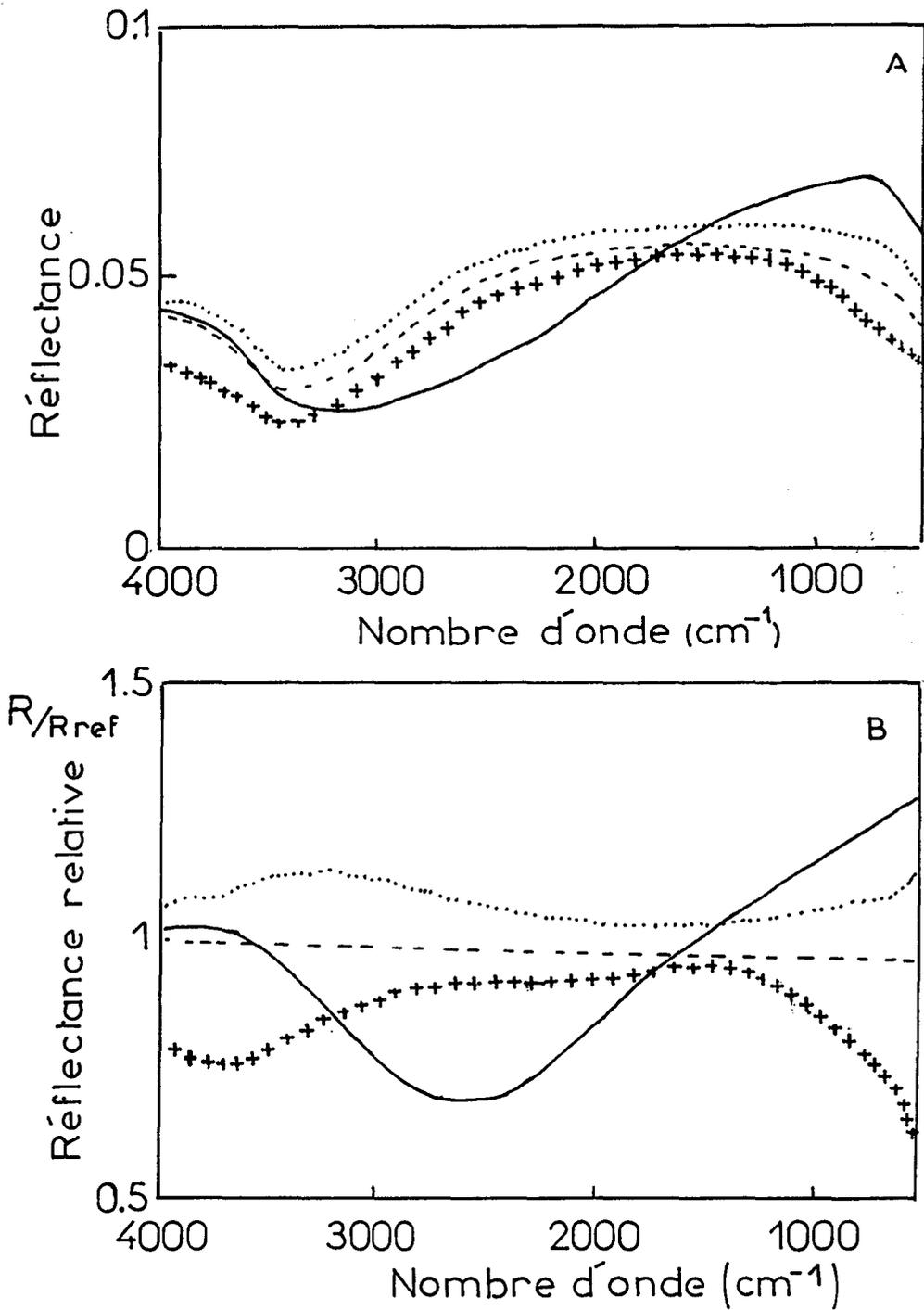


Fig. III-10 : Influence de la granulométrie sur la réflectance pour ZnSe
A : Référence miroir incliné ; B : référence ZnSe (50<d<71μm)
a : ... 30<d<50μm ; b : --- 50<d<71μm ; c : +++ 71<d<90μm ; d : — 90<d<160μm

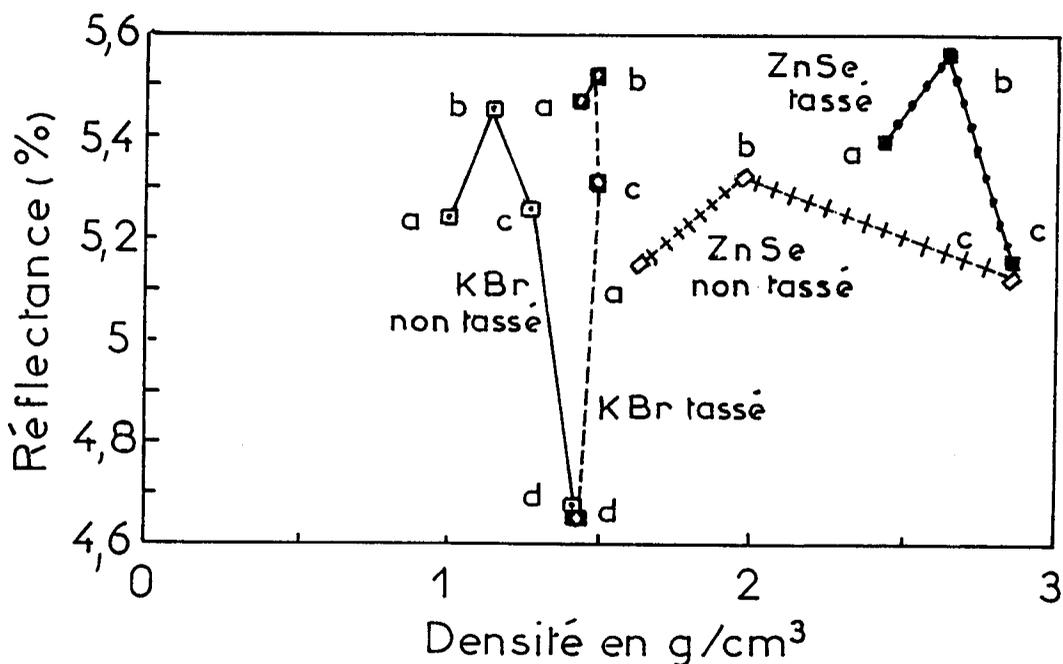


Fig. III-11 : Intensité relative réfléchié pour différentes distributions granulométriques de ZnSe et KBr en fonction de la densité
 — KBr non tassé ; --- KBr tassé ; +++ ZnSe non tassé ; —●— ZnSe tassé
 a : $d < 50\mu\text{m}$; b : $50 < d < 90\mu\text{m}$; c : $90 < d < 160\mu\text{m}$; d : $d > 160\mu\text{m}$

III-3 - INFLUENCE DE L'INDICE DE REFRACTION SUR LA REFLEXION DIFFUSE

L'étude de l'influence de l'indice de réfraction a été faite sur une distribution granulométrique ($50 < d < 90\mu\text{m}$) de quatre dispersifs d'indice différent : CaF_2 : $n=1,43$; KBr : $n=1,5$; ZnSe : $n=2,4$ et Si, $n=3,46$.

La figure III-12 montre la variation de la réflectance en prenant comme référence le miroir incliné (réflexion spéculaire). Si l'on excepte le comportement de CaF_2 pour les nombres d'onde inférieurs à 1500cm^{-1} qui peut être lié à l'absorption de ce matériau, on remarque une grande similitude des courbes de diffusion dont le niveau moyen ne varie pas régulièrement avec l'indice de réfraction du dispersif.

La figure III-13 compare la variation avec l'indice de réfraction du dispersif de la réflectance totale (a) et à des longueurs d'onde $5\mu\text{m}$ (b) et $3,33\mu\text{m}$ (c) où ces matériaux n'absorbent pas. Ces courbes montrent un comportement identique. La réflectance augmente d'abord en fonction de n pour atteindre un maximum entre $n=1,5$ et $n=2,4$ et diminue ensuite légèrement.

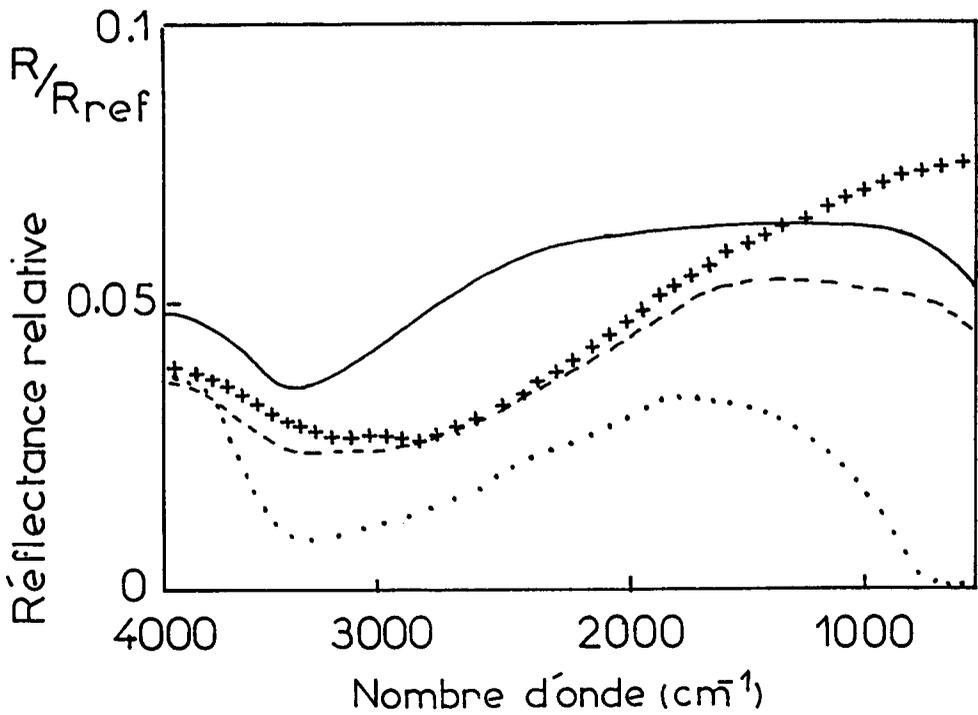


Fig. III-12 : Influence de l'indice de réfraction sur la réflectance en prenant comme référence le miroir d'alignement pour les poudres de granulométrie $50 < d < 90 \mu m$
 a : CaF₂, $n = 1,43$; b : KBr, $n = 1,5$ +++ ; c : ZnSe, $n = 2,49$ —
 d : Si, $n = 3,46$ ---

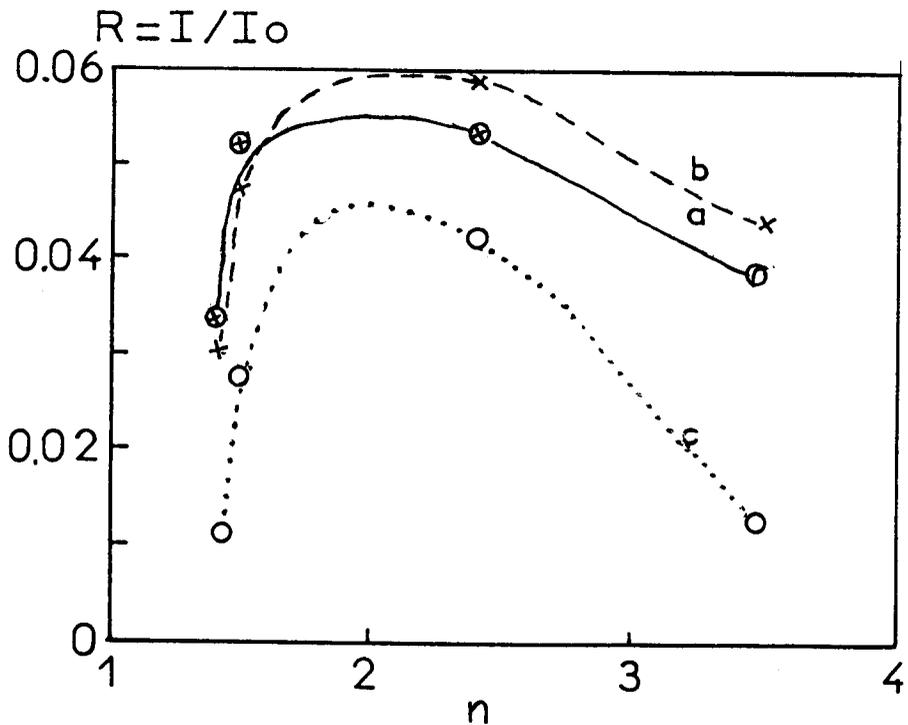


Fig. III-13 : Influence de l'indice de réfraction du dispersif sur la réflectivité $R = I/I_0$ pour la distribution granulométrique $50 < d < 90 \mu m$
 - ⊗ - : énergie totale diffusée (IdMZ) ; -x- : énergie diffusée à $\lambda = 5 \mu m$
 ...o... : énergie diffusée à $\lambda = 3,33 \mu m$

Ce type de comportement ne correspond pas à ce que permet d'attendre les modèles continus ou semi-continus faisant appel aux caractéristiques optiques de couches minces parallèles d'épaisseur comparable à celle des particules. Ces théories prévoient en effet que la réflectance R croît continuellement lorsque n croît [5]. Un tel comportement est par contre bien celui qui est attendu dans le modèle de particules modifié [5,8]. Celui-ci prend en compte à la fois la réflexion externe à la surface des particules rugueuses (diffuseurs lambertiens) et la réflexion interne due à la lumière qui pénètre dans les particules. Il tient également compte du fait que la lumière qui a pénétré dans une particule n'est pas diffusée dans toutes les directions avec une égale intensité. Cette théorie prévoit en effet un accroissement rapide de R avec n pour les faibles valeurs de n , puis une décroissance de R lorsque n continue à croître, puis à nouveau une croissance de R avec n lorsque l'absorption de la particule devient importante (Fig. III-14). Cette décroissance de R avec n aux valeurs moyennes de n est liée au piégeage de la lumière à l'intérieur des particules par réflexion totale interne. La théorie de Melamed et la modification du modèle de particule simplifié de Simmons tient de plus compte du fait que la lumière piégée dans la particule n'est pas rediffusée avec une même probabilité dans toutes les directions.

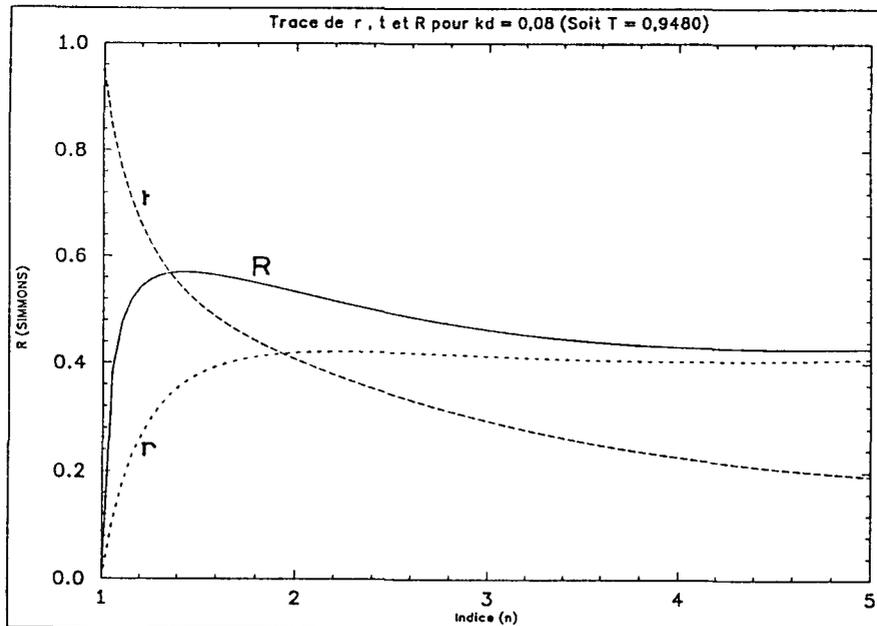


Fig. III-14 : Variation de la réflectivité R en fonction de l'indice de réfraction suivant le modèle de particules modifié de Simmons [5,8] ($kd = 0,08$, cf. Chap. I)

CONCLUSION

L'étude d'une série de dispersifs non absorbants dans l'infrarouge moyen sélectionnés pour leur indice croissant de CaF_2 , à KBr, ZnSe ou Si nous a permis d'obtenir d'importantes informations sur le comportement de telles poudres en fonction de leur granulométrie et de leur morphologie. Il est montré qu'en l'absence de tout tassement, la compacité de la poudre croît avec la taille moyenne des grains. Après un tassement par application de chocs verticaux, la compacité de la poudre quelque soit la taille moyenne des grains tend vers celle d'un empilement cubique simple de grains supposés sphériques. L'examen au microscope électronique à balayage de ces poudres indique que le comportement de la surface des grains doit être considéré comme plutôt rugueux que lisse (poussières adhérentes à la surface de CaF_2 , ZnSe, recristallisation en surface de KBr).

L'examen de la diffusion de ces poudres de différentes granulométries en l'absence ou après un léger tassement par application de chocs verticaux montre que l'énergie diffusée augmente quand la taille moyenne des particules diminue. Pour une même granulométrie, l'énergie diffusée n'augmente que faiblement avec la compacité de la poudre. Des anomalies peuvent être observées dans certains domaines de longueurs d'onde lorsque l'on a affaire à une distribution de tailles élevées ou lorsque la taille des particules devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.

Pour une distribution bien calibrée ($50 < d < 90 \mu\text{m}$), avec des tailles de particules $> \lambda$, la variation de l'énergie diffusée avec l'indice de réfraction de la poudre montre que le pouvoir réflecteur passe par un maximum dans un domaine d'indice compris entre celui du KBr ($n=1,5$) et du ZnSe ($n=2,4$), en bon accord avec le comportement prévu par le modèle de particules simplifié modifié par Simmons.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.R. Griffiths et M. F Fuller, *Advanced in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 9, p 64-129, R. Hester ed., Willey (1983)
- [2] M.P. Fuller et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* 50, 1906 (1978)
- [3] B. Humbert, thèse, Université de Nancy I (1991)
- [4] V.V. Antonov-Romanovsky, *Zhur. Eksp. i tesr. fiz.* 26, 459 (1954)
- [5] E.L. Simmons, *Appl. Optics* 14, 1380 (1975)

- [6] J.W. Ter Vrugt, Philips Res. Repts. 20, 23 (1965)
- [7] D. Forsler et R. Stodolsky, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 252, 133 (1973)
- [8] E.L. Simmons, Opt. Acta 19, 845 (1972)
- [9] G. Kortüm, W. Braun et G. Herzog, Angew. Chem. Intern. ed. 2, 333 (1963)
- [10] G. Kortüm et P. Hang, Z. Naturforschung 8a, 372 (1953)
- [11] G. Kortüm et J. Vogel, Z. Phys. Chem. N.F. 18, 110 (1958)

C H A P I T R E I V

**CARACTERISATION DU VOLUME D'INTERACTION EN REFLEXION DIFFUSE IRTF
DES POUDRES NON ABSORBANTES**

INTRODUCTION

Depuis 1931, la théorie phénoménologique continue de Kubelka-Munk [1] a été la plus utilisée en réflexion diffuse pour relier la concentration d'un produit aux intensités des bandes d'absorption. Elle est analogue à la loi de Beer-Lambert en transmission et s'exprime :

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

avec R_{∞} : réflectance du milieu d'épaisseur semi-infinie, K : coefficient d'absorption, S : coefficient de diffusion, C : concentration du produit absorbant.

Cette équation est valable pour les échantillons semi-infinis, c'est-à-dire pour une épaisseur à partir de laquelle la réflectance ne varie plus. Griffiths *et al.* [2] ont montré que pour un composé organique dilué dans un halogénure alcalin la fonction de Kubelka-Munk est linéaire avec la concentration si l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à 3mm. Cependant, pour les spectres de réflexion diffuse de certains échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 5mm, $f(R_{\infty})$ est linéaire jusqu'à seulement 10% en concentration. Ceci a été attribué à la contribution de la réflexion spéculaire du signal mesuré [3-6]. Parmi ces auteurs, Brimmer *et al.* [3] ainsi que Hembree [4] et Humbert [5] ont montré qu'une élimination maximale de la réflexion spéculaire permet une extension de cette gamme de concentration jusqu'à 50%. Un autre facteur qui est susceptible d'affecter la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk est le coefficient de diffusion, qui est supposé être constant à une longueur d'onde donnée, c'est-à-dire qu'il ne change pas avec la composition de l'échantillon. L'équation de Kubelka-Munk a été établie en supposant que le volume concerné par la diffusion est constant sur toute la gamme de concentration. Bien que les théories de la diffusion ne considèrent que la pénétration en profondeur du rayonnement, Depecker [7] avait montré que la diffusion s'étend de façon importante latéralement. Les dimensions de ce volume peuvent varier en fonction de la concentration et du coefficient de diffusion et de la nature du dispersif. L'effet de la concentration et du coefficient d'absorption sera étudié dans le chapitre V. Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence du dispersif : granulométrie et indice de réfraction de ce dernier sur le volume concerné par la diffusion.

VI-1 - PROFONDEUR D'INTERACTION

VI-1-1 - Paramètres de diffusion et épaisseur de la couche du dispersif

L'équation intégrée suivant le modèle de Kubelka-Munk [1] pour la diffusion d'une couche d'épaisseur x de dispersif déposé sur un support de réflectivité R_g est comme vu au chapitre I, équation 92 :

$$R_x = \frac{\left(\frac{R_g - R_\infty}{R_\infty} - R_\infty \left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp \left(S \cdot x \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right) \right)}{\left(R_g - R_\infty \right) - \left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp \left(S \cdot x \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right)} \quad (1)$$

En nous basant sur cette équation, nous avons cherché à relier le coefficient de diffusion S aux caractéristiques optiques du dispersif utilisé.

En posant $A = \exp \left(S \cdot x \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right)$ et $B = \frac{R_g - R_\infty}{R_g - \frac{1}{R_\infty}}$

on aboutit à la relation (2) linéaire en x :

$$R_x = \frac{\frac{B}{R_\infty} - R_\infty A}{B - A}$$

$$R_x B - R_x A = \frac{B}{R_\infty} - R_\infty A$$

$$A(R_\infty - R_x) = \frac{B}{R_\infty} - R_x B \rightarrow A = \frac{\frac{B}{R_\infty} - R_x B}{R_\infty - R_x}$$

$$\exp \left(S \cdot x \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right) = \frac{\frac{B}{R_\infty} - R_x B}{R_\infty - R_x}$$

$$S \cdot x = \frac{\ln \left(\frac{B}{R_\infty} - R_x B \right) \quad \cancel{\left(R_\infty - R_x \right)}}{\frac{1}{R_\infty} - R_\infty} = \frac{\ln(B) - 2\ln(R_\infty)}{\frac{1}{R_\infty} - R_\infty} + \frac{\ln \left(\frac{R_x R_\infty - 1}{R_x / R_\infty - 1} \right)}{\frac{1}{R_\infty} - R_\infty}$$

et en posant $f(x) = \frac{\ln \left(\frac{R_x R_\infty - 1}{R_x / R_\infty - 1} \right)}{\frac{1}{R_\infty} - R_\infty}$ et $c = - \frac{\ln(B) - 2\ln(R_\infty)}{\frac{1}{R_\infty} - R_\infty}$

$$\text{on a } f(x) = S \cdot x + c \quad (2)$$

$f(x)$ est une fonction linéaire en x dont la pente est le coefficient de diffusion et dont l'ordonnée à l'origine permet de déduire la réflectance du support R_g . R_x et R_∞ sont mesurés expérimentalement. Après avoir ainsi déterminé les paramètres S et R_g à partir de l'équation (2), on peut calculer la réflectance R_x à une épaisseur donnée (équation (1), en vue d'une comparaison directe à l'expérience).

IV-1-2 - Principe de la mesure

La détermination de la profondeur d'interactions de la radiation dans un échantillon de poudre peut être mesurée en utilisant un support absorbant (PMMA, CaCO_3). La mesure des spectres de réflexion diffuse en fonction de l'épaisseur de la couche du dispersif déposée au dessus du support absorbant permet d'évaluer cette profondeur d'interaction de la radiation dans le dispersif. La profondeur maximale correspond à l'épaisseur de la couche du dispersif à partir de laquelle le spectre du support n'est plus observable.

Une autre technique de détermination de cette profondeur a été utilisée. Cette technique consiste à mesurer l'énergie diffusée en fonction de l'épaisseur de la couche du dispersif. La profondeur maximale correspondra à l'épaisseur à partir de laquelle l'énergie diffusée reste constante. Cette définition correspond d'ailleurs à l'hypothèse d'un milieu semi-infini.

Pour effectuer ces mesures, nous avons réalisé une coupelle porte-échantillon permettant de faire varier la hauteur du dispersif x (Fig. IV-1).

IV-1-2-1 - Protocole de mesure

a) Méthode du support absorbant

Préparation de l'échantillon : Le support absorbant (PMMA ou CaCO_3) de diamètre 9,8mm et d'épaisseur 2mm est déposé au fond de la coupelle schématisée sur la figure IV-1. On recouvre la surface de ce support avec une masse donnée du dispersif dont la surface est arasée avec une spatule. L'échantillon est ensuite transféré dans l'accessoire de réflexion diffuse. On règle alors la hauteur de l'échantillon à l'aide de la platine micrométrique à la hauteur où le faisceau est focalisé à la surface macroscopique de l'échantillon. On mesure ensuite l'énergie diffusée et le spectre de réflexion diffuse de cet échantillon.

L'épaisseur de la couche du dispersif est calculée à partir de la relation suivante :

$$X = m/\rho.\pi.\left(\frac{\phi}{2}\right)^2$$

où m = masse pesée du dispersif, ρ = densité de la poudre, ϕ = diamètre de l'échantillon

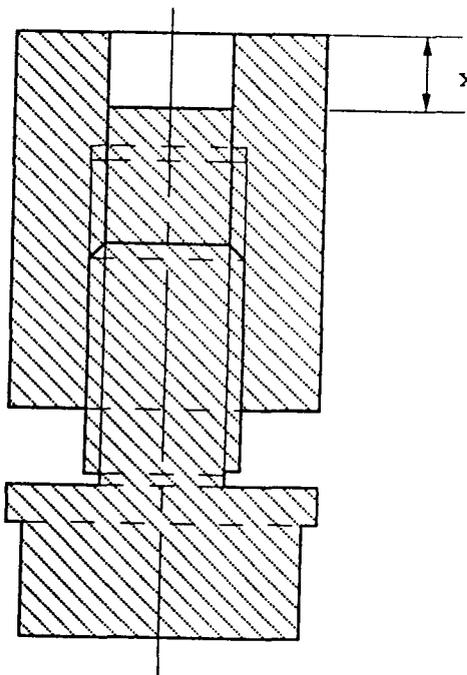


Fig. IV-1 : Coupelle porte-échantillon permettant de faire varier la hauteur du dispersif x

Deux matériaux ont été utilisés comme support : un polymère massif bien connu, le PMMA, d'indice de réfraction $n=1,48$ présentant une surface polie. Son spectre d'absorption présente en particulier une bande intense à 1732cm^{-1} caractéristique des modes de vibration $\nu\text{C=O}$ dont l'intensité peut être suivie en fonction de l'épaisseur de la couche du dispersif déposée dessus. L'autre support, CaCO_3 , est purement minéral et présente une surface rugueuse, donc diffusante.

Pour le PMMA, l'évolution du spectre a été suivie en fonction de l'épaisseur x de la couche de KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) (Fig. IV-2) et de ZnSe ($50 < d < 90\mu\text{m}$) (Fig. IV-3)

Avec KBr, pour de faibles épaisseurs de la couche du dispersif, le spectre enregistré est un spectre à dominance de réflexion spéculaire. A partir de $x=307\mu\text{m}$, le spectre prend l'apparence d'un spectre d'absorption et l'intensité des bandes augmente légèrement à $410\mu\text{m}$ et disparaît rapidement à partir d'une épaisseur comprise entre 512 et $717\mu\text{m}$.

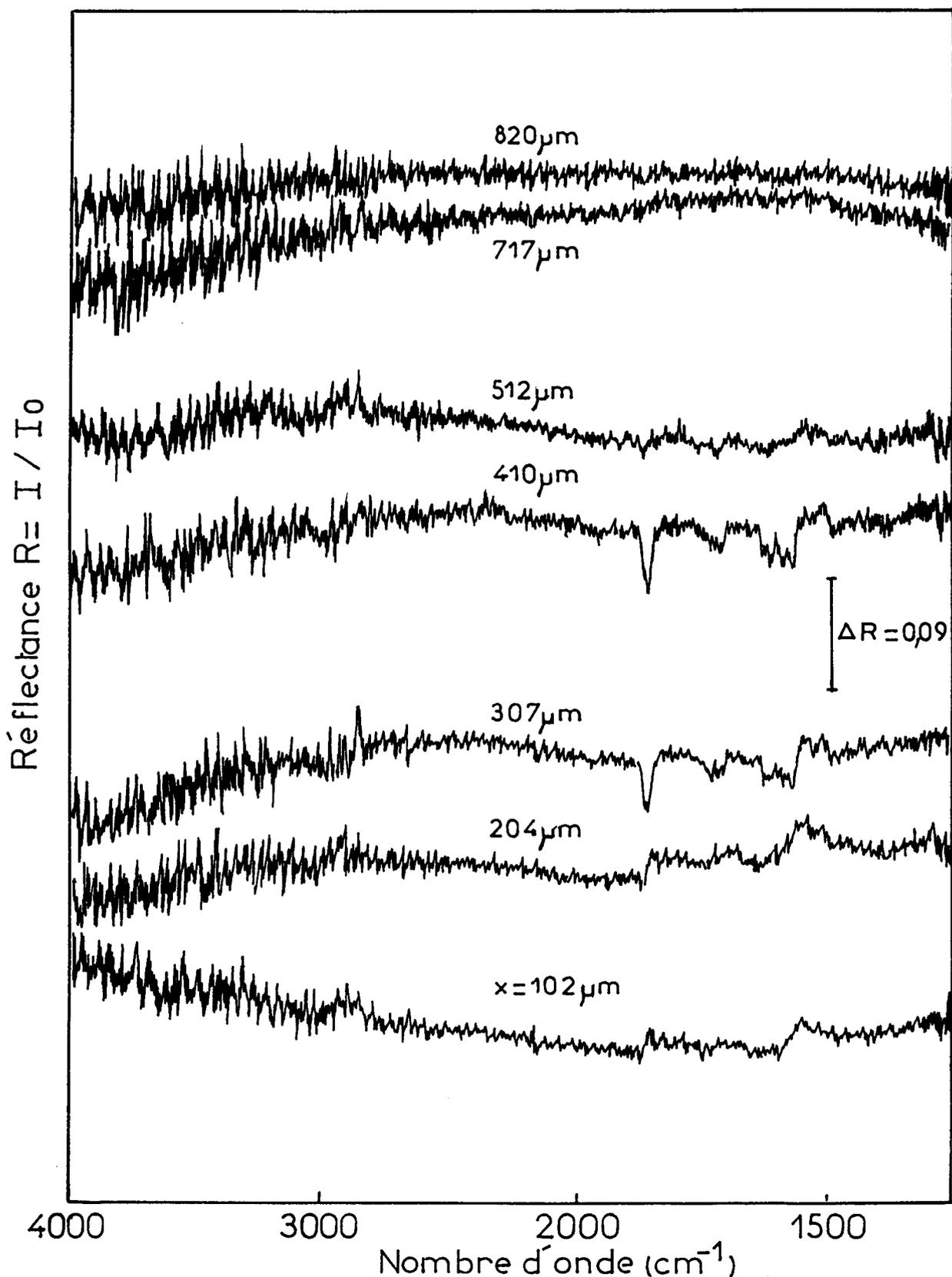


Fig. IV-2 : Evolution du spectre de PMMA massique en fonction de l'épaisseur (x exprimée en μm) de la couche de KBr (50 < d < 90 μm) déposée au dessus de l'échantillon. La référence est une couche de KBr épaisse (50 < d < 90 μm)

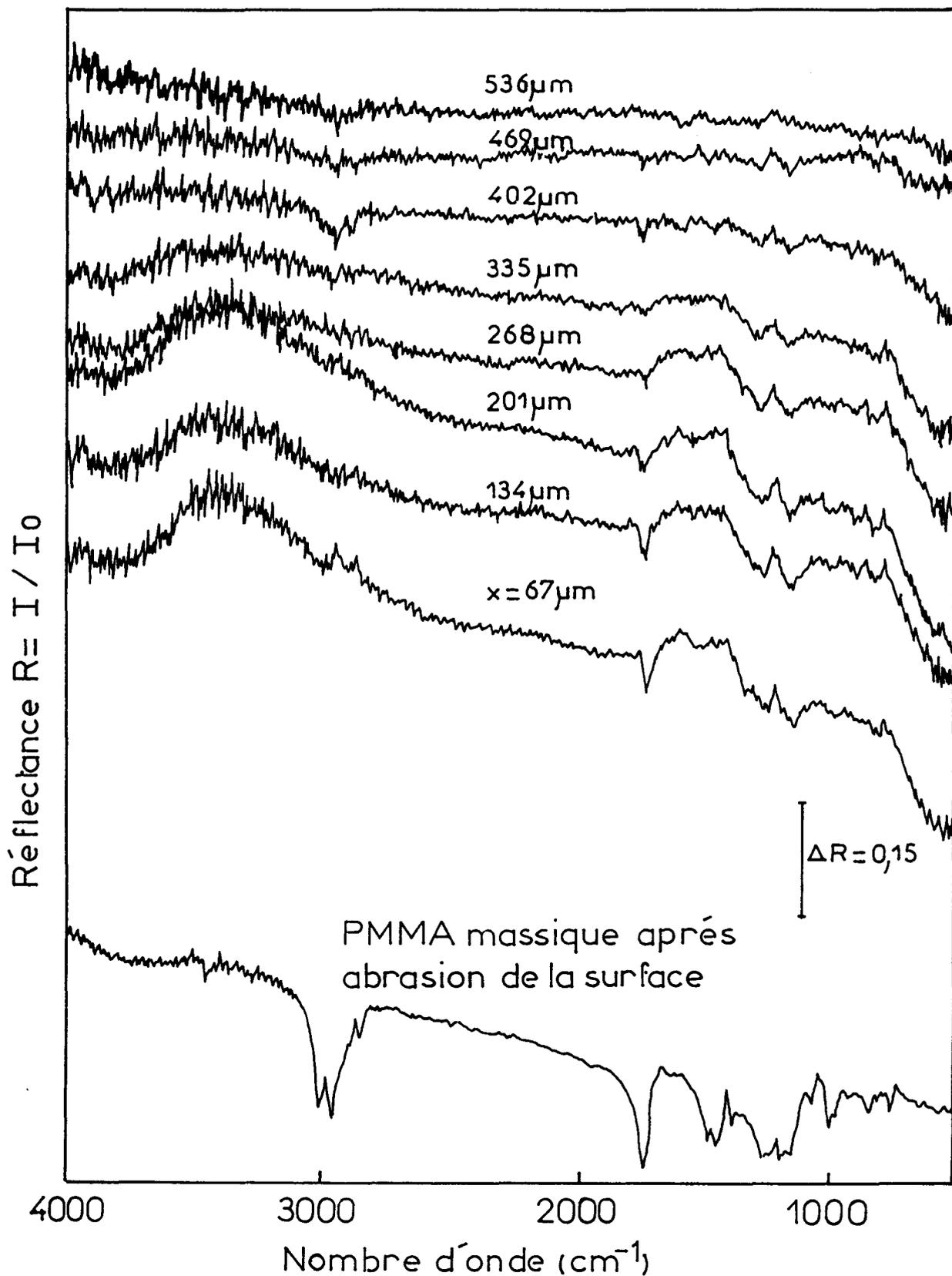


Fig. IV-3 : Evolution du spectre du PMMA massique en fonction de l'épaisseur (x exprimée en μm) de la couche de ZnSe (50 < d < 90 μm) déposée sur l'échantillon. La référence est une couche de ZnSe épaisse (50 < d < 90 μm)

Avec ZnSe, contrairement au cas précédent, les bandes d'absorption apparaissent dès les faibles épaisseurs et l'intensité de ces bandes décroît avec l'épaisseur de la couche du dispersif pour disparaître complètement à partir de $530\mu\text{m}$.

Pour le support CaCO_3 , l'évolution du spectre a été suivie en fonction de l'épaisseur x de la couche de KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) (Fig. IV-4). L'ajout de KBr à la surface de CaCO_3 diminue l'intensité des bandes d'absorption pour les faire disparaître complètement pour une épaisseur comprise entre 510 et $720\mu\text{m}$.

Le CaCO_3 (craie) utilisé pour ces mesures est un matériau à surface rugueuse donc diffusante, contrairement au PMMA (plexiglass) qui a une surface lisse (réfléchissante). De ce fait, le CaCO_3 pur donne un spectre de réflexion diffuse, contrairement au PMMA (où l'énergie collectée est nulle puisqu'on élimine la réflexion spéculaire macroscopique). Le spectre de CaCO_3 pur présente des bandes distordues dues à la réflexion spéculaire (Restrahlens band). Cet effet disparaît au fur et à mesure que l'épaisseur du dispersif augmente et le spectre prend l'apparence d'un spectre d'absorption pur pour une épaisseur de KBr de $260\mu\text{m}$.

b) Méthode de l'énergie diffusée

Mesure de la réflectance : La réflectance mesurée est le rapport de l'intensité de la lumière diffusée par l'échantillon à celle de la lumière incidente. Cette réflectance est obtenue en mesurant les intensité de l'interférogramme à la différence de marche zéro (I_{DMZ}). On admet que I_{DMZ} est proportionnelle à l'aire sous la courbe d'énergie vue par le détecteur, ce qui est vrai pour un composé non absorbant et faux lorsqu'il absorbe. L'intensité de la lumière incidence (référence) est mesurée quand l'accessoire fonctionne en mode spéculaire.

Trois supports ont été choisis pour cette étude : un premier support réfléchissant non absorbant qui est le fond de la coupelle porte-échantillon en acier, un deuxième réfléchissant et absorbant qui est la matrice de PMMA à surface lisse et enfin un troisième diffusant et absorbant qui est la matrice de CaCO_3 à surface rugueuse. Les mesures de la réflectance en fonction de l'épaisseur de la couche du dispersif ont permis de tracer l'équation (2) en fonction de x pour KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) déposé sur le support d'acier (Fig. IV-5). Les points calculés à partir des mesures s'alignent conformément à la théorie sur une droite. La pente de la droite obtenue donne le coefficient de diffusion S , qui est dans ce cas égal à $2,1\text{cm}^{-1}$, et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la réflectance du support, $R_{\text{gthéorique}}$, qui est égale à

0,114%. La connaissance du coefficient de diffusion et de la réflectance du support permet de calculer la réflectance à partir de l'équation intégrée de Kubelka-Munk (équation (1)).

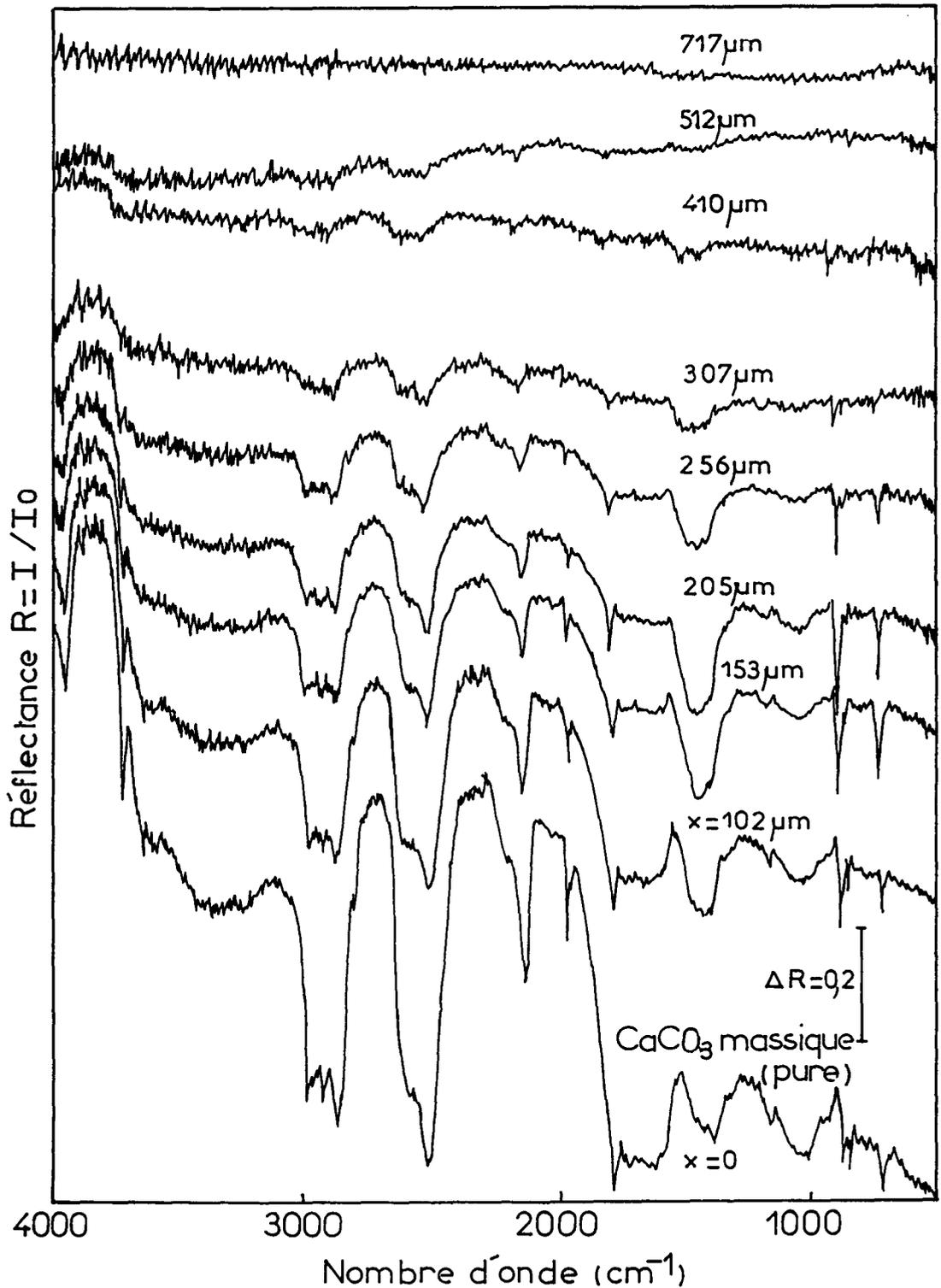


Fig. IV-4 : Evolution du spectre de CaCO_3 massique en fonction de l'épaisseur (x exprimée en μm) de la couche de KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) déposée sur l'échantillon. La référence est une couche de KBr épaisse ($50 < d < 90 \mu\text{m}$)

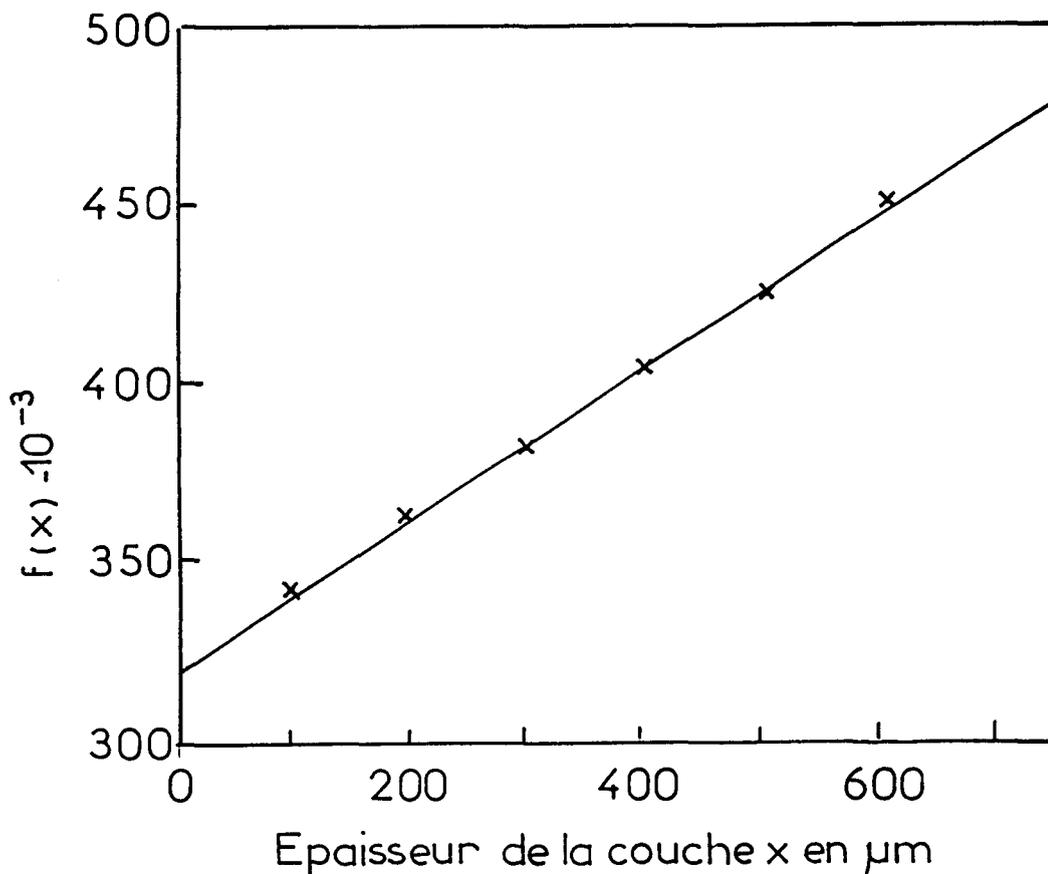


Fig. IV-5 : Variation de la fonction $f(x)$ dérivée de la théorie de Kubelka-Munk en fonction de la hauteur x , exprimée en μm , de la couche de KBr de granulométrie ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) déposée sur un support d'acier

La comparaison de la variation de la réflectance expérimentale et théorique du KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) déposé sur un support d'acier (Fig. IV-6) présente une bonne concordance entre la courbe calculée à partir du modèle et les mesures expérimentales. Une même comparaison a été faite avec un support réfléchissant et absorbant (PMMA) en utilisant le même dispersif KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$). Le coefficient de diffusion déterminé dans ce cas est $S = 2,09 \text{cm}^{-1}$ et la réflectance du support est $R_{g\text{théorique}} = 0,7\%$. Avec le support diffusant et absorbant CaCO_3 le coefficient de diffusion déterminé est $S = 2,04 \text{cm}^{-1}$ et la réflectance du support $2,64\%$. La réflectance du support rugueux, R_g , qui a pu dans ce cas être mesurée expérimentalement, est égale à $1,95\%$.

Les coefficients de diffusion déterminés pour KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) en utilisant les trois supports différents sont comparables à 3% près ($S = 2,1 \text{cm}^{-1}$ avec un support d'acier, $S = 2,09 \text{cm}^{-1}$ avec un support de PMMA à surface lisse et $S = 2,04 \text{cm}^{-1}$ avec un support de CaCO_3 à surface rugueuse). La réflectance du support R_g déterminée à partir de la courbe $f(x) = S \cdot x + C$ est de $0,114\%$ pour le support d'acier et de $0,7\%$ pour le support PMMA, ces valeurs sont très proches

de zéro. Expérimentalement, cette réflectance est nulle puisque ces deux supports ne sont pas diffusants et puisque l'accessoire utilisé élimine la réflexion spéculaire de l'angle solide de collection. Avec le support de CaCO_3 , qui est un support diffusant, la réflectance R_g expérimentale est de 2,64% alors que la valeur de R_g déduite de la théorie est égale à 1,95%. Ces deux valeurs sont proches l'une de l'autre à 15% près.

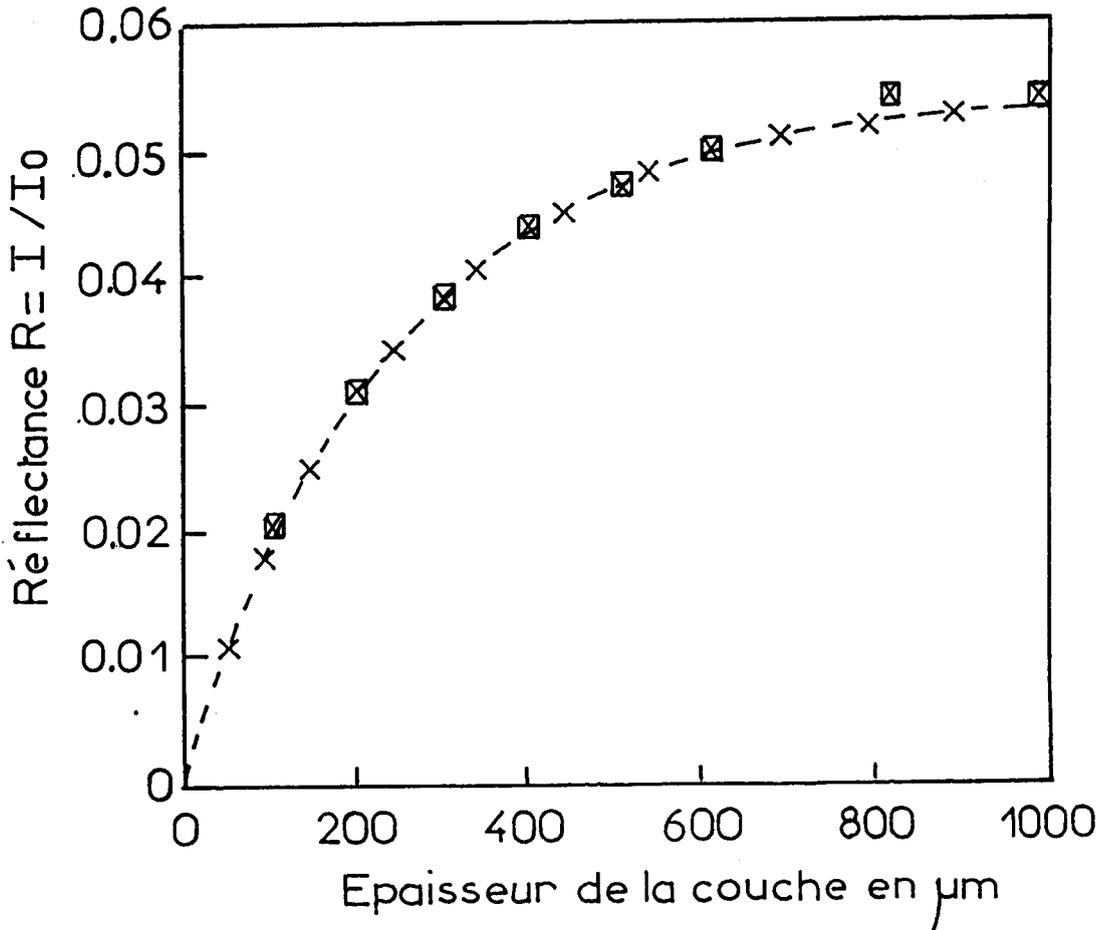


Fig. IV-6 : Variation de la réflectance suivant le modèle de Kubelka-Munk en fonction de l'épaisseur x de KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) déposé sur un support d'acier de réflectance R_g . La courbe en pointillé a été calculée à partir des paramètres R_g et S déterminés à partir de la droite représentant la fonction $f(x)$. Les X représentent les points expérimentaux

IV-1-2-2 - Profondeur d'interaction

Lorsque $x \rightarrow \infty$, $R \rightarrow R_\infty$ dans l'équation (1), il est donc impossible de comparer sur cette base la profondeur de pénétration. Nous avons donc dans ce but défini une profondeur x_∞ telle que $R = 0,98R_\infty$. Celle-ci nous permettra de comparer les propriétés des différents dispersifs de ce point de vue, elle est calculée à partir de l'équation (1) avec les paramètres S et R_g mesurés à partir de l'équation (2). Elle est de l'ordre de $1005 \mu\text{m}$ dans le cas de KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) déposé sur un support non absorbant (Fig. IV-6). Elle est très

supérieure à celle mesurée avec un support absorbant tel que le PMMA ou le CaCO_3 , la disparition du spectre du support absorbant étant complète pour une épaisseur x de dispersif inférieure à $700\mu\text{m}$. Dans le cas du ZnSe ($50 < d < 90\mu\text{m}$), x_∞ est égale à $450\mu\text{m}$ et cette fois de même ordre de grandeur que celle mesurée avec un support absorbant tel que le PMMA. Il semble donc que la détection du spectre du support soit plus sensible avec le ZnSe qu'avec le KBr.

IV-1-3 - Influence de l'indice de réfraction et de la granulométrie du milieu diffusant

Nous étudierons dans ce qui suit l'influence de l'indice de réfraction et de la granulométrie du dispersif sur la profondeur d'interaction et sur le coefficient de diffusion. Pour ceci, nous utiliserons la méthode de l'énergie diffusée avec un support non absorbant (acier) et comme dans le cas précédent nous présenterons la variation de la fonction $f(x)=Sx+C$ et la variation des réflectances expérimentale et théorique.

IV-1-3-1 - Influence de l'indice du milieu

Cette influence a été étudiée sur quatre dispersifs différents de même distribution granulométrique ($50 < d < 90\mu\text{m}$). En suivant le protocole de mesure décrit précédemment, on détermine le coefficient de diffusion, S , et la réflectance du support, R_g , à partir des courbes $f(x)=Sx+C$ (Fig. IV-7) et la profondeur d'interaction x_∞ à partir des courbes de R_x en fonction de x (Fig. IV-8). Ces constantes sont résumées dans le tableau :

Dispersif	Coeff. de diffusion S en cm^{-1}	Réfect. du support R_g en %	Prof. d'interaction maximale x_∞ en μm
CaF_2 , $n=1,43$	2,22	- 0,0013, ~ 0	530
KBr, $n=1,5$	2,10	0,001, ~ 0	1005
ZnSe, $n=2,4$	3,76	0,0251, ~ 0	447
Si, $n=3,46$	4,01	0,0023, ~ 0	350

On remarque que la profondeur d'interaction augmente d'abord avec l'indice de réfraction, puis diminue. Elle suit en cela l'observation faite au chapitre précédent pour la variation de R_∞ avec l'indice de réfraction du dispersif. Le coefficient de diffusion varie en sens inverse, c'est à dire qu'il diminue d'abord avec l'indice de réfraction, puis augmente. Les réflectances du support sont toutes voisines de zéro.

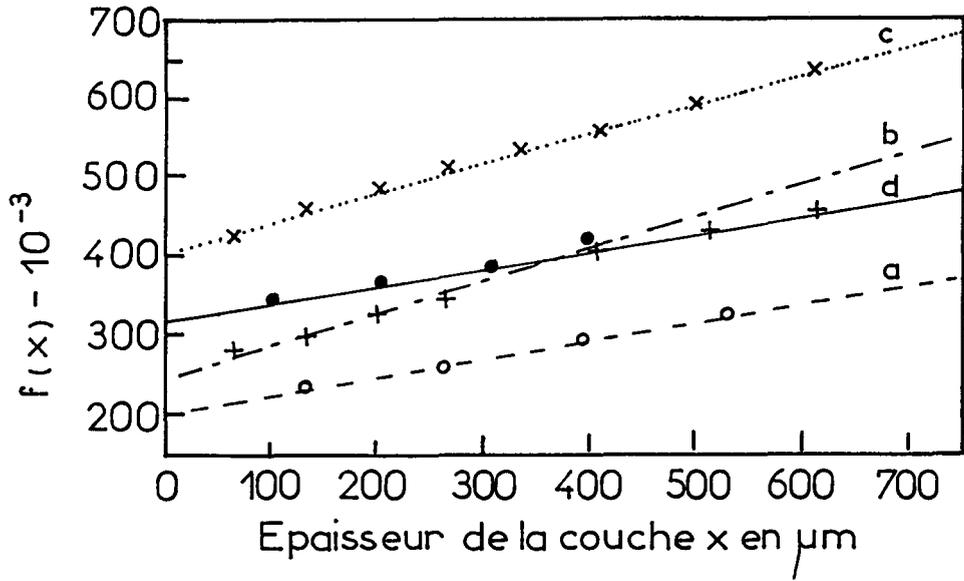


Fig. IV-7 : Influence de l'indice de réfraction sur la fonction $f(x)=Sx+C$ pour la distribution granulométrique ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) avec un support d'acier
a : CaF_2 , $n=1,43$; b : KBr , $n=1,5$; c : ZnSe , $n=2,4$; d : Si , $n=3,46$

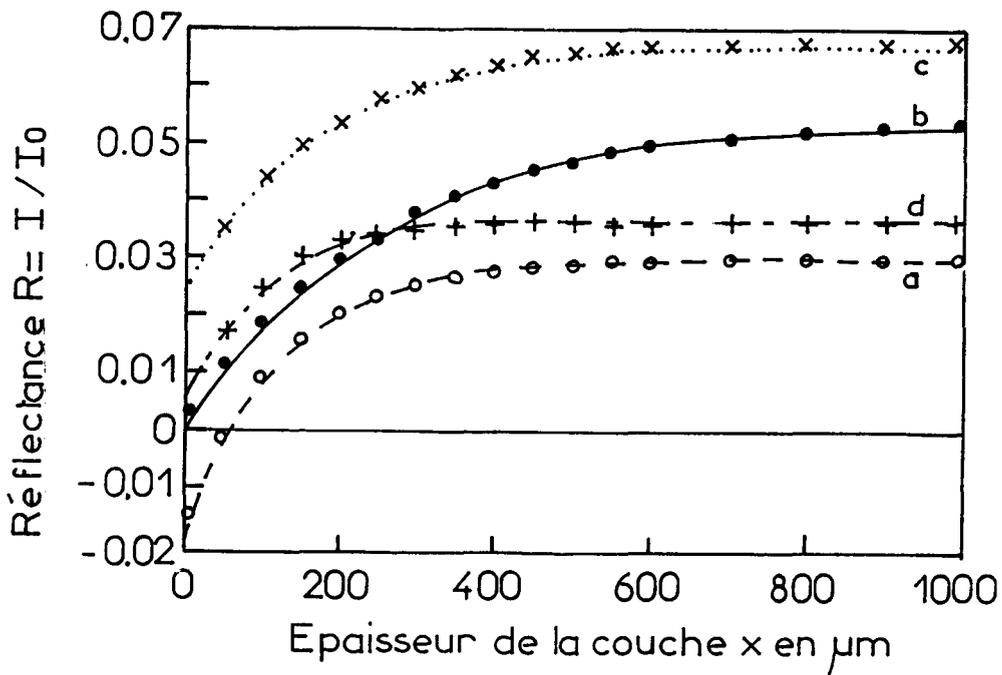


Fig. IV-8 : Influence de l'indice de réfraction sur la variation de la réflectance en fonction de l'épaisseur x de la couche du dispersif déposé sur le support d'acier suivant le modèle de Kubelka-Munk
a : CaF_2 , $n=1,43$; b : KBr , $n=1,5$; c : ZnSe , $n=2,4$; d : Si , $n=3,46$

IV-I-3-2 - Influence de la granulométrie

Cette influence a été étudiée sur trois distributions granulométriques de KBr : $d < 50 \mu\text{m}$, $50 < d < 90 \mu\text{m}$ et $90 < d < 160 \mu\text{m}$. Le coefficient de diffusion et la réflectance du support déterminés à partir des courbes $f(x) = Sx + C$ (Fig. IV-9) et la profondeur d'interaction x_{∞} déterminée à partir des courbes de la réflectance en fonction de x (Fig. IV-10) sont résumés dans le tableau.

KBr x en μm	$1/\bar{d}$ μm	Coeff. de diffusion S en cm^{-1}	Reflect. du support R_g en %	Prof. d'interaction maximale x_{∞} en μm
$d < 50$	0,033	2,36	0,0089, ~ 0	975
$50 < d < 90$	0,014	2,11	0,001, ~ 0	1005
$90 < d < 160$	0,008	1,89	- 0,0014, ~ 0	960

On remarque à partir de ces résultats que le coefficient de diffusion diminue légèrement quand la taille des particules augmente. La réflectance du support, R_g , est toujours très proche de zéro. Les profondeurs d'interaction sont très voisines pour les différentes distributions granulométriques. La variation du coefficient de diffusion S avec le diamètre moyen \bar{d} des particules est beaucoup plus faible que celle attendue à partir de la comparaison de l'équation de Kubelka-Munk avec les modèles de particules. On attend en effet dans ce cas une variation de S en d^{-1} [18].

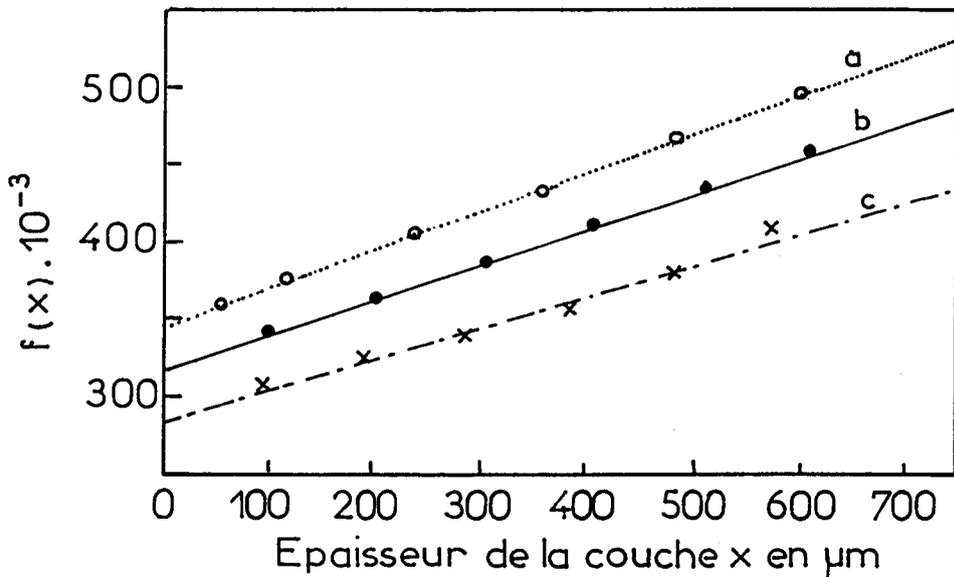


Fig. IV-9 : Influence de la taille des particules sur la fonction $f(x) = Sx + C$ pour KBr avec un support d'acier
 a : $d < 50$; b : $50 < d < 90$; c : $90 < d < 160$

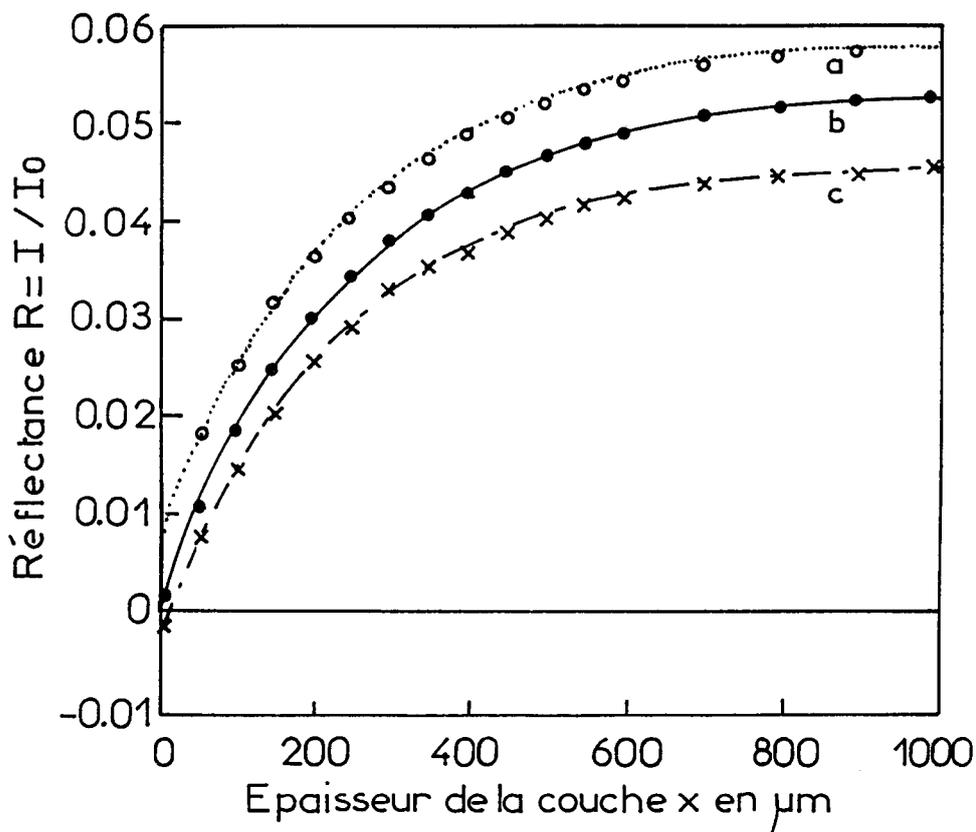


Fig. IV-10 : Influence de la taille des particules sur la variation de la réflectance en fonction de l'épaisseur x de la couche de KBr déposée sur le support d'acier, suivant le modèle de Kubelka-Munk
a : $d < 50$; b : $50 < d < 90$; c : $90 < d < 160$

IV - 2 - EXTENSION LATÉRALE DU VOLUME DE DIFFUSION

La seconde dimension du volume de diffusion est donnée par la distance parcourue par la lumière diffusée dans le milieu suivant une direction parallèle à la surface. Cette composante que nous appellerons "extension latérale" caractérisée par le diamètre ϕ_1 du volume de diffusion peut jouer un rôle important dans l'interprétation des spectres obtenus. Dans l'ensemble des théories continues, et en particulier celle de Kubelka-Munk, l'extension latérale n'est pas prise en compte dans la mesure quantitative de la lumière réfléchie. Parmi les auteurs qui se sont intéressés aux théories statistiques, Melamed [8], Fassler et Stodolsky [9-11] sont les seuls auteurs à avoir considéré que la lumière est distribuée en plusieurs fractions, celle qui va

vers le haut, x_u , celle qui se propage latéralement, x_s , et celle qui va vers le bas, x_d ($x_u + x_d + x_s = 1$). Melamed considère en outre que la diffusion de la lumière est isotrope, ce qui conduit à : $x_d = x_u = x_s$ et alors $x_s = 1 - 2x_u$.

IV-2-1 - Principe de la mesure

La mesure expérimentale de l'extension latérale de la lumière dans un échantillon de poudre peut être faite en utilisant une matrice cylindrique d'un matériau solide possédant un spectre infrarouge suffisamment intense (PMMA ou CaCO_3) dont le centre est percé d'un trou de diamètre variable ϕ_m (Fig. IV-11). Ce cylindre creux est ensuite rempli par le dispersif. Les mesures du spectre de RD en fonction du diamètre de perçage de la matrice permet ainsi d'évaluer l'extension latérale maximale de la radiation dans le dispersif. Cette extension latérale maximale correspondra au diamètre de la matrice à partir duquel le spectre de la matrice n'est plus observable.

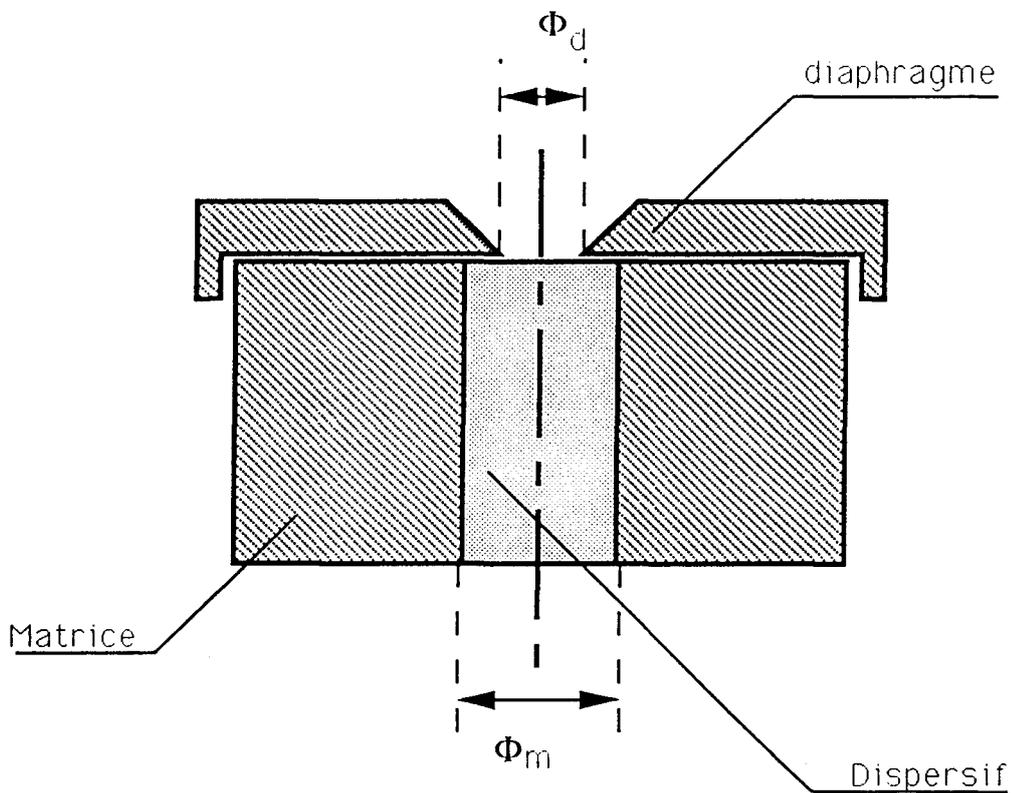


Fig. IV-11 : Mesure de l'extension latérale, matrice modèle (PMMA, CaCO_3)

Une autre méthode de détermination de l'extension latérale a également été utilisée. Cette technique consiste à déposer des diaphragmes métalliques de diamètres variables sur le dispersif de volume semi-infini (Fig. IV-12) et à mesurer l'énergie diffusée en fonction du diamètre du diaphragme. L'extension latérale maximale correspondra au diamètre à partir duquel l'énergie diffusée reste constante.

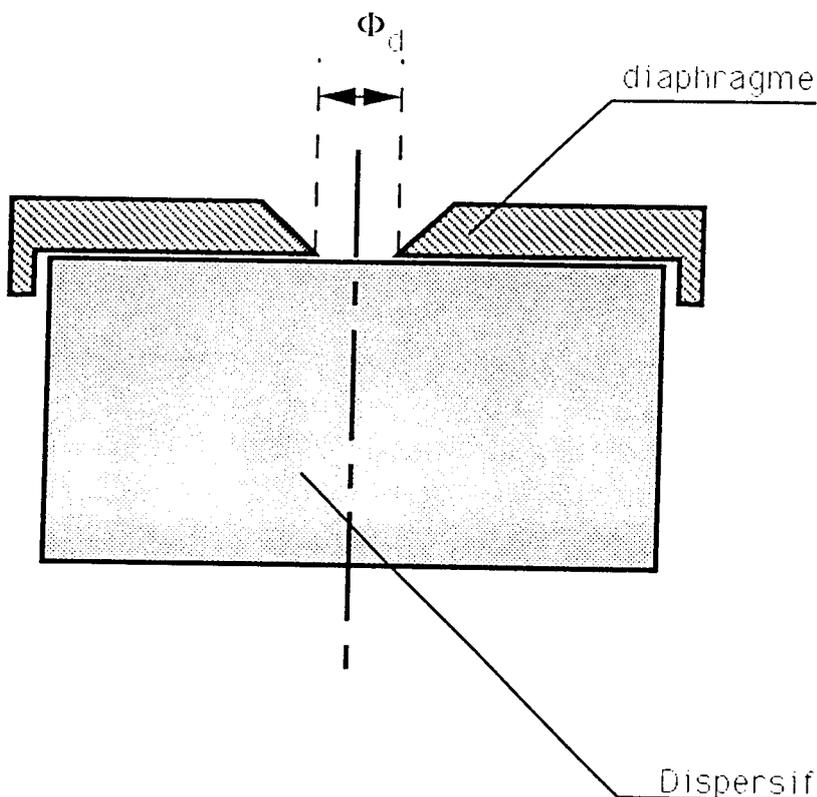


Fig. IV-12 : Mesure de l'extension latérale, matrice métallique

Comme dans le cas de la profondeur d'interaction, la réflectance est calculée en rapportant l'intensité de l'interférogramme, I_{DMZ} , à la différence de marche zéro pour l'échantillon à celle mesurée quand l'accessoire fonctionne en mode spéculaire (miroir incliné).

a - Méthode de la matrice absorbante

Préparation de l'échantillon : La matrice de PMMA de diamètre ϕ_m et d'épaisseur 4mm est déposée dans la coupelle porte-échantillon (Fig. IV-1). Le creux de cette matrice est rempli ensuite par le dispersif dont la surface est arasée avec une spatule. La coupelle est transférée ensuite dans l'accessoire de RD. On règle ensuite la hauteur de l'échantillon (c'est à dire à la hauteur

où le faisceau est focalisé sur la surface du dispersif au centre de l'échantillon). On évite ainsi que la matrice de PMMA soit directement irradiée par le faisceau incident. On mesure ensuite l'énergie diffusée et le spectre de RD de cet échantillon.

Pour s'affranchir du problème de l'irradiation directe de la matrice de PMMA, par suite des aberrations de l'image de la source donnée par l'accessoire (Chap. II), nous avons placé un diaphragme métallique de diamètre ϕ_d inférieur de 0,5mm à celui de la matrice absorbante (Fig. IV-11). On mesure comme dans le cas précédent l'énergie diffusée et le spectre.

L'évolution du spectre du PMMA en fonction du diamètre de perçage de cette matrice, quand le cylindre de PMMA est rempli avec ZnSe ($30 < d < 50 \mu\text{m}$), est présentée sur la figure IV-13. On remarque tout d'abord qu'alors que le spectre de réflexion diffuse d'une surface de PMMA abrasée présente des bandes élargies par suite d'un effet dispersif dû à la réflexion externe, les spectres du PMMA dus à la réflexion sur la surface latérale du cylindre en contact avec la poudre présentent des bandes parfaitement symétriques, comme dans les spectres d'absorption. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces observations aux chapitres V et VI.

L'intensité des bandes d'absorption augmente avec le diamètre du perçage, ϕ_m , de la matrice jusqu'à 4mm, et diminue rapidement entre 4 et 4,5mm. Le signal disparaît à partir de 4,5mm. L'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption est due vraisemblablement à l'augmentation de la surface interne du cylindre irradiée par la poudre. Quand on place un diaphragme métallique de diamètre inférieur à 0,5mm à celui de la matrice absorbante (Fig. IV-11), l'évolution du spectre du PMMA en fonction du diamètre de perçage de la matrice absorbante ϕ_m (Fig. IV-14) montre une évolution similaire au cas précédent. Cependant, ces intensités sont inférieures à celles enregistrées dans le cas de la matrice sans diaphragme. Ceci est dû en majeure partie à l'écrantage d'une partie de la réflexion diffuse par le diaphragme métallique, comme nous le confirmerons par la suite. Ces dernières mesures ont été faites dans le but de confirmer la propagation latérale de la lumière à l'intérieur de l'échantillon constitué du dispersif.

b) Méthode de l'énergie diffusée

La figure IV-15 présente la variation de l'énergie diffusée en fonction du diamètre de perçage de la matrice de PMMA (A : sans diaphragme métallique au dessus de la matrice, B : avec diaphragme de diamètre inférieur à 0,5mm à celui de la matrice de PMMA).

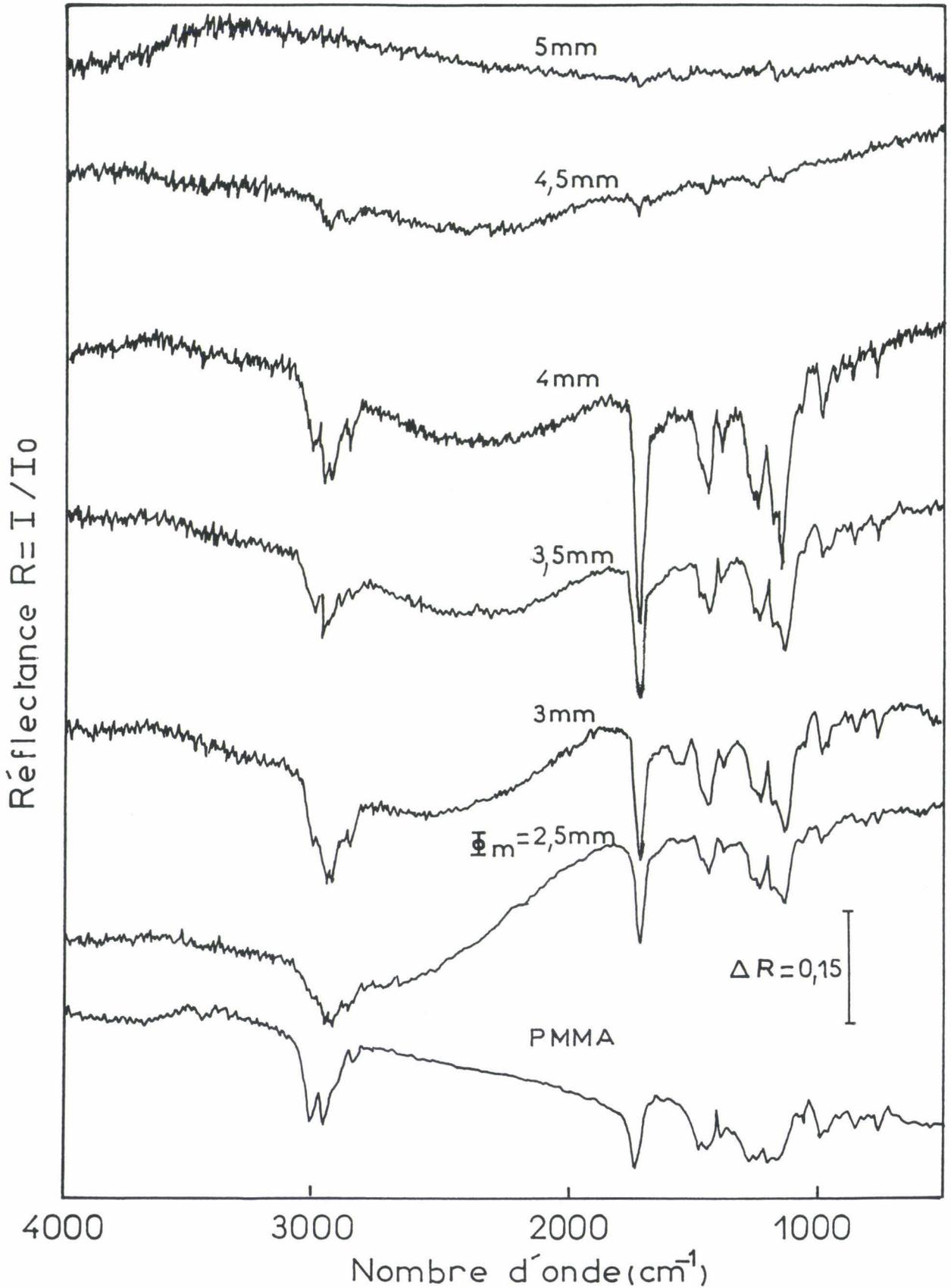


Fig. IV-13 : Evolution des spectres de réflexion diffuse des matrices de PMMA percées de trous de diamètres différents ϕ_m et remplies avec ZnSe ($30 < d < 50 \mu m$). La référence étant ZnSe, d'épaisseur et de diamètre semi-infinis. Le spectre du bas de la figure est celui d'une surface de PMMA abrasée

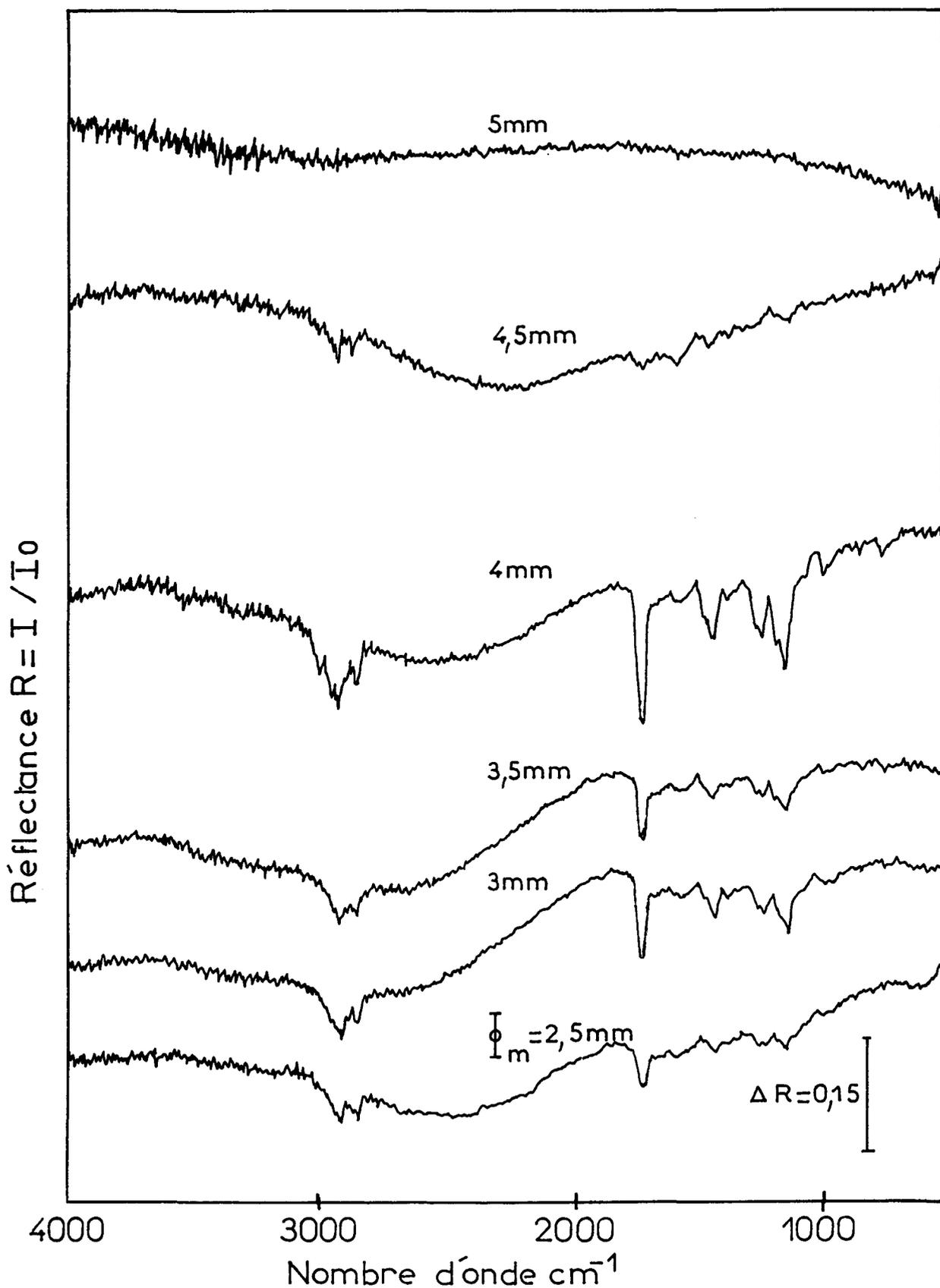


Fig. IV-14 : Evolution des spectres de réflexion diffuse des matrices de PMMA percées de trous de diamètres différents et remplies avec ZnSe ($30 < d < 50 \mu\text{m}$) puis caché par un diaphragme métallique de diamètre ϕ_d inférieur de 0,5mm à celui de la matrice de PMMA. La référence étant ZnSe ($30 < d < 50 \mu\text{m}$) d'épaisseur et de diamètre semi-infinis

L'énergie diffusée augmente avec le diamètre du diaphragme jusqu'à environ 5mm pour rester constante au dessus de cette valeur. Quand on dépose un diaphragme métallique sur la matrice, l'énergie augmente jusqu'à un diamètre de perçage de la matrice de PMMA de 5,5mm, qui correspond à un diamètre de 5mm du diaphragme métallique. On remarque ainsi qu'il y a une bonne correspondance entre la stabilisation de l'énergie diffusée et la disparition du spectre de la paroi de la matrice en PMMA.

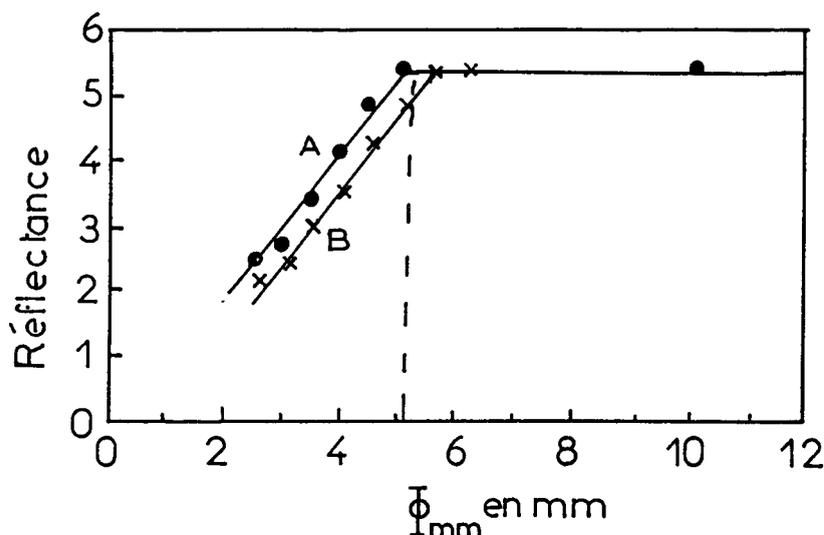


Fig. IV-15 : Variation de la réflectance totale ($R=I/I_0$) des matrices de PMMA percées en fonction du diamètre de perçage ϕ_m .

Ces matrices sont remplies avec ZnSe ($30 < d < 50 \mu\text{m}$) :

A : sans diaphragme métallique, B : avec diaphragme métallique de diamètre inférieur de 0,5mm à celui de la matrice de PMMA

L'extension latérale peut ainsi être déterminée directement sur un dispersif de volume semi-infini en mesurant l'énergie diffusée par ce dispersif en fonction du diamètre d'un diaphragme métallique déposé sur l'échantillon. La figure IV-16 présente la variation de cette énergie diffusée en fonction du diamètre du diaphragme pour le même dispersif utilisé précédemment : ZnSe ($30 < d < 50 \mu\text{m}$). Le diamètre correspondant à l'extension latérale maximale est de l'ordre de 4,8mm, qui est très proche, aux erreurs expérimentales près, du diamètre déterminé dans le cas de la matrice absorbante de diamètre variable. On constate ainsi que le diamètre de la surface diffusante $\phi=4,8\text{mm}$ est très supérieur à celui de la surface éclairée. Nous avons vu en effet (Chap. II) qu'avec l'accessoire utilisé, en tenant compte des aberrations du dispositif, les dimensions de celle-ci pouvaient être assimilées à une surface limitée par un cercle de diamètre 2,5mm.

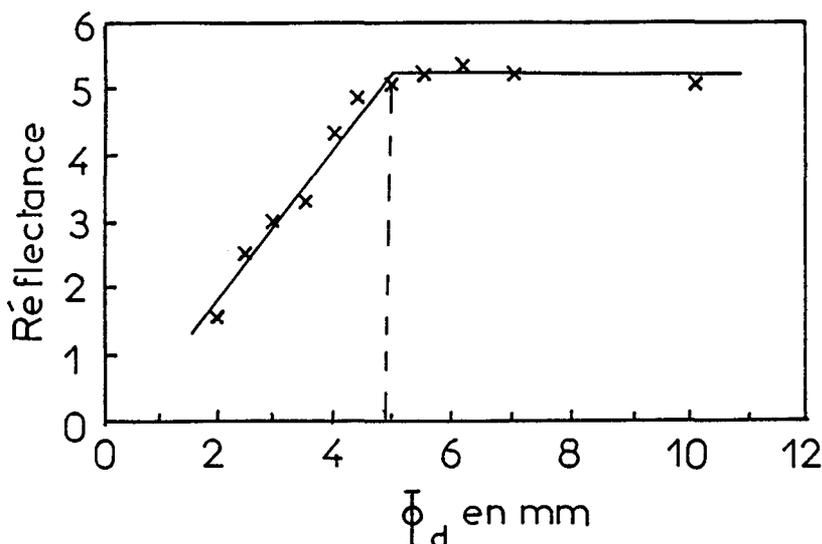


Fig. IV-16 : Variation de la réflectance totale R de ZnSe ($30 < d < 50 \mu\text{m}$) en fonction du diamètre ϕ_d du diaphragme placé sur la poudre dans un cylindre métallique de dimensions semi-infinies

IV-2-2 - Influence de l'indice de réfraction et de la granulométrie du milieu dispersif

On a vu précédemment que deux méthodes peuvent être utilisées pour évaluer l'extension latérale du volume de diffusion : la première en utilisant une matrice cylindrique absorbante, la seconde en mesurant l'énergie diffusée en fonction du diamètre d'un diaphragme métallique déposé sur le dispersif de volume semi-infini. Ces extensions latérales maximales mesurées en utilisant ces deux méthodes, pour un dispersif donné, sont comparables. Cependant, une meilleure précision est obtenue en utilisant la méthode d'évaluation avec un milieu semi-infini. Cette dernière, de par sa précision et sa facilité de mise en oeuvre sera utilisée pour l'étude de l'influence de l'indice du milieu et de la granulométrie.

IV-2-2-1 - Influence de l'indice de réfraction du dispersif

Cette influence a été étudiée pour quatre dispersifs d'indices différents et de même distribution granulométrique ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) : CaF_2 $n=1,43$, KBr $n=1,5$, ZnSe $n=2,4$ et Si $n=3,46$.

Les figures IV-17 (A,B,C,D) présentent la variation de l'énergie diffusée en fonction du diamètre du diaphragme métallique déposé sur l'échantillon. Les extensions latérales ϕ_1 maximales obtenues sont résumées dans le tableau ci-après. Les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes pour tous les dispersifs ($\phi_1=4,5\text{mm}$) sauf pour le silicium ($\phi_1=4,7\text{mm}$). Cette anomalie peut être due à la morphologie particulière des grains de Si (sous forme de plaquette, Chap. III).

Dispersif $50 < d < 90 \mu\text{m}$	CaF ₂ $n=1,43$	KBr $n=1,5$	ZnSe $n=2,40$	Si $n=3,46$
ϕ_1 (mm)	4,5	4,5	4,5	4,7mm

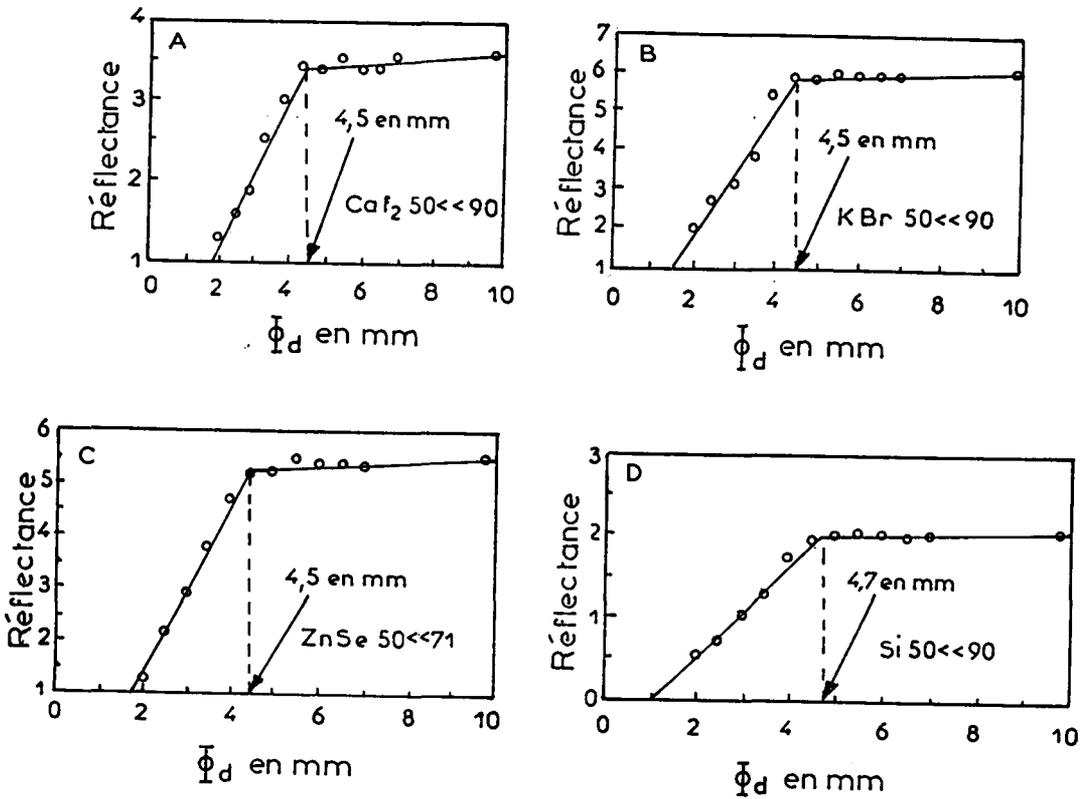


Fig. IV-17 : Variation de la réflectance totale, R, en fonction du diamètre du diaphragme placé sur la coupelle de volume semi-infini remplie du dispersif de distribution granulométrique $50 < d < 90 \mu\text{m}$ ou $50 < d < 71 \mu\text{m}$

A : CaF₂, $n=1,43$; B : KBr, $n=1,5$; C : ZnSe, $n=2,4$; D : Si, $n=3,46$

IV-2-2-2 - Influence de la granulométrie

Cette influence a été étudiée sur quatre distributions granulométriques de ZnSe : $30 < d < 50 \mu\text{m}$, $50 < d < 71 \mu\text{m}$, $71 < d < 90 \mu\text{m}$ et $90 < d < 160 \mu\text{m}$. Les figures IV-18 (A,B,C,D) présentent la variation de l'énergie diffusée en fonction du diaphragme métallique déposé sur l'échantillon. Les extensions latérales maximales obtenues sont résumées dans le tableau ci-après :

ZnSe n=2,4	$30 < d < 50 \mu\text{m}$	$50 < d < 71 \mu\text{m}$	$71 < d < 90 \mu\text{m}$	$90 < d < 160 \mu\text{m}$
ϕ_1 (mm)	4,8	4,5	4,3	3,8

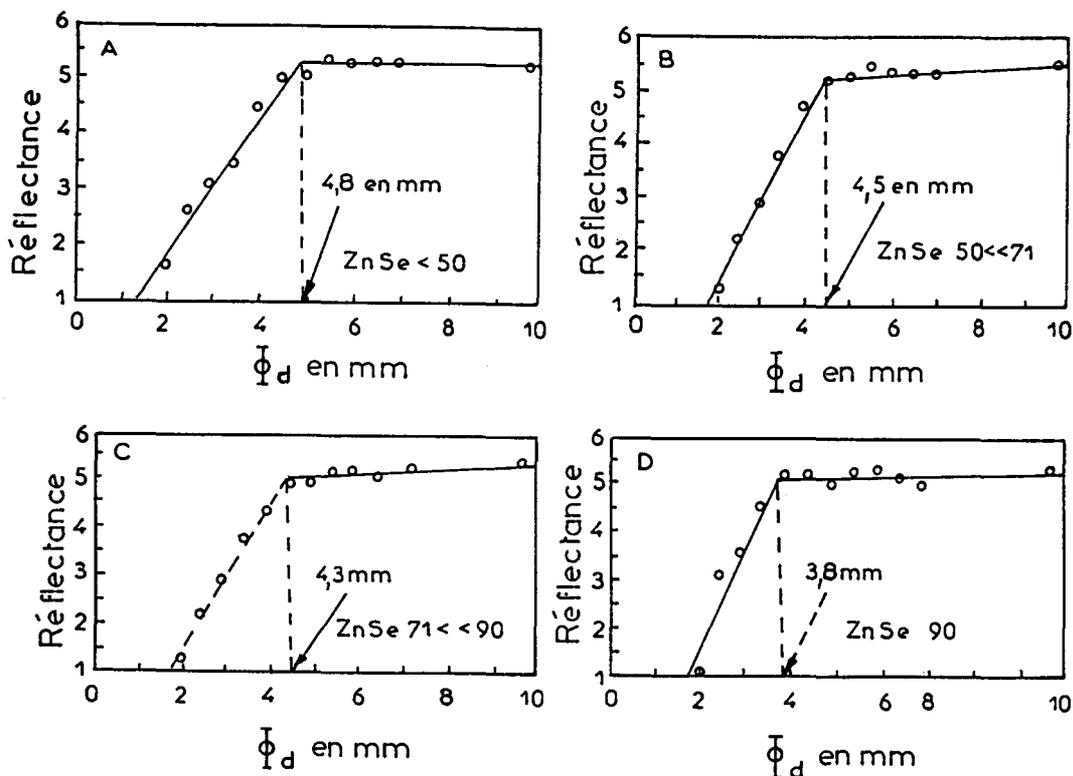


Fig. IV-18 : Variation de la réflectance totale, R, en fonction du diamètre du diaphragme placé sur la coupelle de volume semi-infini remplie avec ZnSe
 A : $d < 50 \mu\text{m}$; B : $50 < d < 71 \mu\text{m}$; C : $71 < d < 90 \mu\text{m}$; D : $d > 90 \mu\text{m}$

La figure IV-19 présente la variation de l'extension latérale maximale (ϕ_1) en fonction de la taille moyenne des particules pour ZnSe. On constate ainsi que ϕ_1 diminue linéairement quand la taille moyenne des particules \bar{d} augmente.

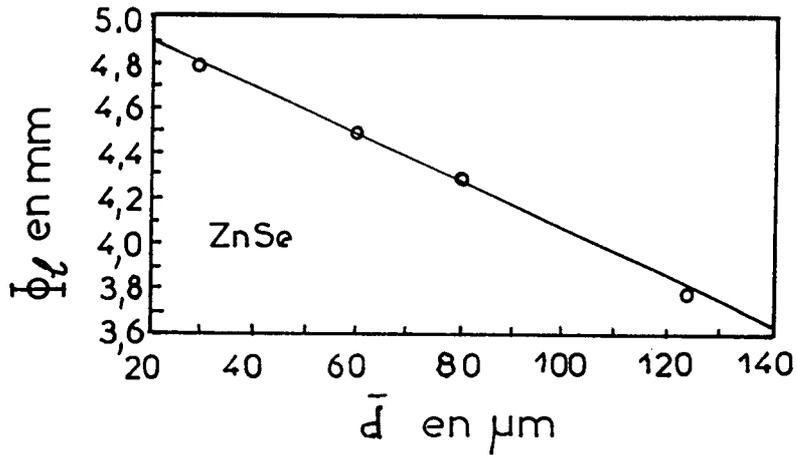


Fig. IV-19 : Variation de l'extension latérale maximale, ϕ_1 en fonction de la taille moyenne des particules de ZnSe

Ainsi à l'exception du silicium, l'extension latérale du volume de diffusion ne varie pas avec l'indice de réfraction du milieu. Pour ZnSe, cette extension latérale diminue quand la taille moyenne des particules augmente.

IV-3 - DISCUSSION

a - Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion a été trouvé dans différentes études comme étant inversement proportionnel à la taille moyenne, \bar{d} , des particules [12-16]. Le facteur de proportionnalité dépend de la nature du matériau étudié. Kortum [17] a trouvé qu'un facteur de proportionnalité légèrement supérieur à l'unité est plus approprié dans différents cas. Simmons a montré que la comparaison de la théorie de Kubelka-Munk avec son modèle de particule simplifié [18] conduisait à une égalité entre le coefficient de diffusion et l'inverse de la taille des particules, alors que la comparaison de la théorie de Kubelka-Munk avec son modèle des particules modifié [19] conduisait à assimiler les constantes arbitraires K et S de la théorie continue à :

$$S = \frac{r}{\bar{d}} \text{ et } K = \frac{1-r-t}{\bar{d}} = \frac{A}{\bar{d}}$$

où r et t sont les coefficients de réflexion et de transmission du modèle de particule modifié et d le diamètre des particules rugueuses sphériques [19].

Le coefficient de diffusion S est ainsi relié aux constantes optiques du milieu. On a en effet :

$$r = \frac{3\bar{m}_e}{4} + \frac{M}{2} (1-\bar{m}_e)(1-\bar{m}_i) \left(\frac{1}{1-\bar{m}_i M} - \frac{\left(1 - \frac{\bar{m}_i}{2}\right) \left(1 - \frac{\bar{m}_e}{2}\right)}{1 + \bar{m}_i \frac{M}{2}} \right)$$

Nous avons comparé dans le tableau ci-dessous les valeurs de S mesurées expérimentalement avec celles calculées à partir de la théorie de Simmons suivant le modèle de particules modifié :

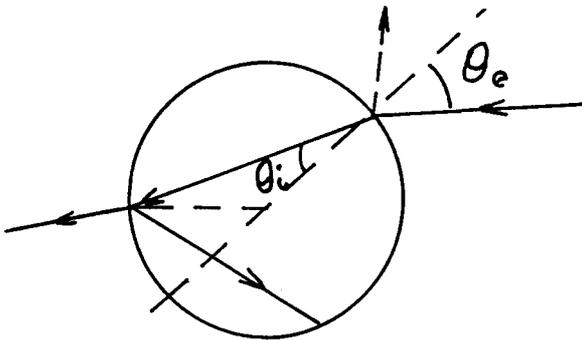
	n	$\bar{d}.10^3$ cm	\bar{d}^{-1} cm ⁻¹	\bar{m}_i	\bar{m}_e	r	$S_{\text{théor.}}$ cm ⁻¹	S_{exp} cm ⁻¹	$\frac{S_{\text{théor}}}{S_{\text{exp}}}$
CaF ₂	1,43	7	142,8	0,5507	0,0814	0,420	59,97	2,22	27
KBr	1,5	2,5	400	0,5963	0,0918	0,438	175,2	2,36	74
KBr	1,5	7	142,8	0,5963	0,0918	0,438	62,54	2,11	29,6
KBr	1,5	12,5	80	0,5963	0,0918	0,438	35,04	1,89	18,5
ZnSe	2,4	7	142,8	0,8628	0,2102	0,542	77,39	3,76	20,6
Si	3,46	7	142,8	0,9432	0,5206	0,582	83,11	4,01	20,72

b - Piégeage de la lumière par réflexion totale dans les particules

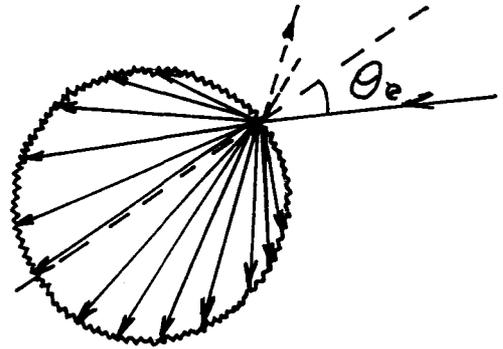
Si on compare deux types de sphères [20], les unes à surfaces lisses, les autres à surfaces rugueuses, quand la fraction de la radiation incidente entrant dans une particule est la même, la fraction émergente de cette particule diffère suivant les deux types de surface.

Pour les particules sphériques à surface rugueuse, la lumière incidente entrant dans la particule est diffusée dans toutes les directions et entre en contact avec la surface interne de la particule à différents angles d'incidence, y compris ceux qui sont plus grands que l'angle critique θ_c . La fraction de la lumière pénétrant dans la particule, ainsi piégée, sera d'autant plus importante que θ_c est faible, c'est à dire pour les particules de haut indice de réfraction. Ce phénomène ne peut pas exister dans le cas des

particules sphériques à surfaces lisses puisque l'angle d'incidence interne ne peut pas être supérieur à l'angle critique.



Particule à surface lisse
Angle d'incidence interne obéit
aux lois de Fresnel



Particule à surface rugueuse
Distribution des angles d'incidence
interne

Les coefficients de réflexion interne pour les deux types de sphères sont :

$$\bar{m}_i r = \underbrace{1 - \sin^2 \theta_c}_{\text{fraction piégée}} + 2 \underbrace{\int_0^{\theta_c} \sin \theta \cos \theta m(\theta_i) d\theta}_{\text{fraction non piégée}} \quad (\text{particules rugueuses})$$

$$m_i l = 2 \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta m(\theta_i) d\theta = m_e^s \quad (\text{particules lisses})$$

Le pourcentage de la lumière ayant pénétré dans la particule et qui y est piégée par réflexion totale est :

$$P = \frac{1 - \sin^2 \theta_c}{\bar{m}_i r} = \frac{1 - 1/n^2}{\bar{m}_i}$$

Le pourcentage de la lumière incidente piégée dans la particule par réflexion totale en tenant compte de la fraction éliminée par la réflexion diffuse de surface est :

$$P' = (1 - \bar{m}_e) P$$

La variation de P et P' en fonction de l'indice de réfraction des particules supposées sphériques est présentée sur la figure IV-20. P croît très vite avec n et est supérieur à 87% de l'énergie entrant dans la particule. Cependant par

suite de la réflexion de surface, le pourcentage de l'énergie totale piégée P' croît très vite puis diminue. On a déjà vu dans le chapitre II que c'est ce phénomène qui explique la variation de R_{∞} avec n .

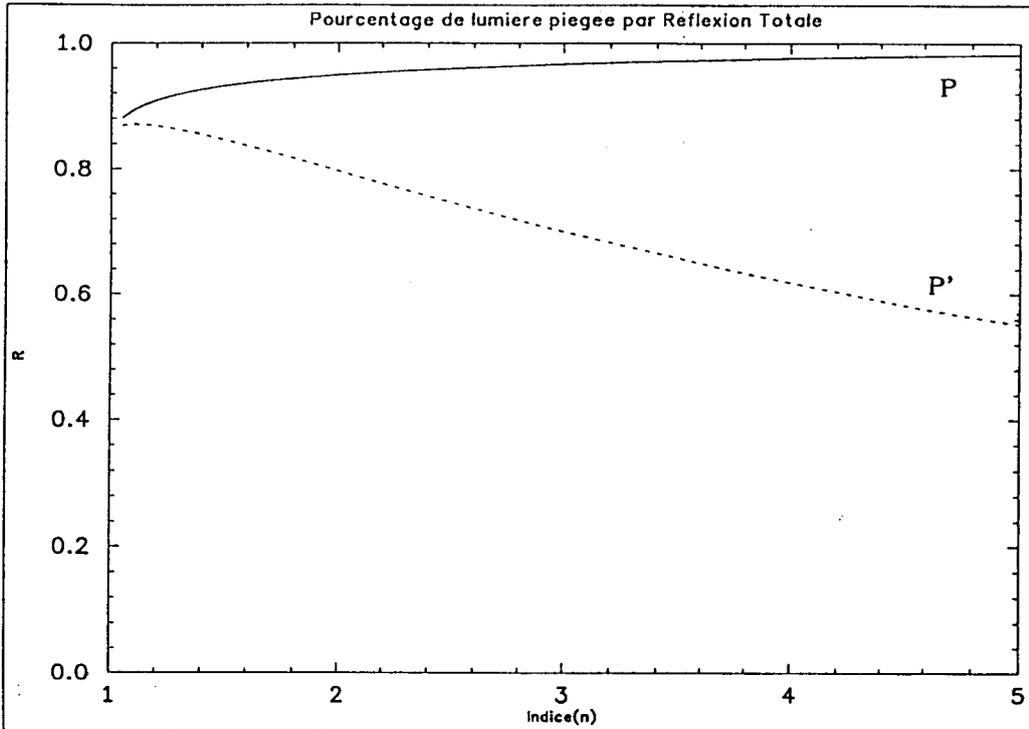


Fig. IV-20 : Variation des fractions P et P' de la lumière piégée dans la particule rugueuse en fonction de l'indice de réfraction de la particule

c - Extension latérale

La comparaison des modèles de particule de Melamed et de Simmons (Chap. I) a permis de montrer que l'introduction unidimensionnelle de l'extension latérale de la diffusion par Melamed, $x = x_u / (1 - (1 - 2x_u)T)$, introduisait un comportement du modèle en désaccord avec l'expérience. En fait, il faut tenir compte du fait que toutes les particules éclairées par la source s'auto-illuminent et donc perdent par diffusion latérale autant qu'elles gagnent. La diffusion latérale se fera donc sentir surtout sur les bords de l'image de la source non éclairée. On trouve en effet une extension latérale environ double de l'image éclairée. Si on considère de plus que la propagation de la lumière d'une particule à l'autre s'effectue par "réflexion totale frustrée", celle correspondant à une distance d'interaction de l'onde évanescente entre les deux particules est caractérisée par :

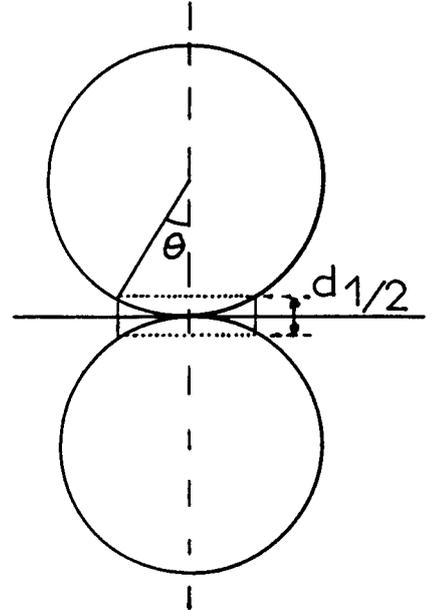
$$d_{1/2} = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta_1 - n_{21}^2)} \text{ avec } n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$$

où n_{21} est l'indice relatif de l'interface cristal (n_1) - air (n_2).

On voit alors que l'angle solide Ω correspondant à la diffusion latérale sera :

$$\Omega_s = 2\pi \frac{d_{1/2}}{\bar{d}}$$

On s'attend ainsi à ce que la diffusion latérale diminue lorsque le diamètre moyen des particules augmente, comme nous l'avons observé.



d - Comparaison des différents paramètres de la diffusion

On voit sur la figure IV-21 que la variation de ϕ_1 pour ZnSe ou de S pour KBr en fonction de \bar{d} diminue faiblement quand \bar{d} augmente. Cette variation est toutefois beaucoup plus faible que celle prévue en d^{-1} pour S par la théorie. La profondeur du volume de diffusion x_∞ ne varie par contre pas avec \bar{d} de façon appréciable.

Cette profondeur du volume de diffusion varie par contre fortement avec l'indice du dispersif comme le montre la figure IV-22. Cette grandeur semble avoir le même comportement que celui de R_∞ lié à l'évolution de la réflexion externe et interne des particules du dispersif en fonction de n .

Le coefficient de diffusion mesuré expérimentalement ne suit pas la théorie de Simmons qui prévoit une croissance régulière de ce dernier avec n . Il suit au contraire un comportement inverse de celui de la profondeur du volume de diffusion x_∞ . Une faible valeur du coefficient de diffusion S correspond ainsi à une grande profondeur x_∞ du volume de diffusion. Ces grandeurs semblent en effet passer respectivement par un maximum et un minimum pour $1,5 < n < 2,25$ très voisin du maximum trouvé pour R_∞ en bon accord avec la théorie de la particule modifiée de Simmons (Chap. II). Contrairement à x_∞ , l'extension latérale ϕ_1 est très peu dépendante de n .

Nous avons en outre observé une dépendance en λ de l'énergie diffusée en fonction de ϕ_1 . Comme le montre la figure IV-23, cette énergie diffusée croît plus vite avec ϕ_1 pour les courtes λ que pour les grandes. Or, le phénomène de réflexion totale frustrée devrait conduire à une diffusion latérale plus

importante pour les grandes λ que pour les plus faibles (Ω_0 croît avec λ). Cette dépendance en λ semble plutôt liée à la diffusion Rayleigh qui varie de $1/\lambda$ à $1/\lambda^4$, comme cela a déjà été signalé. L'existence d'un extremum vers $\lambda=3,5\mu\text{m}$ peut également être due à l'existence de très fines particules adsorbées à la surface des grosses en augmentant la rugosité de surface.

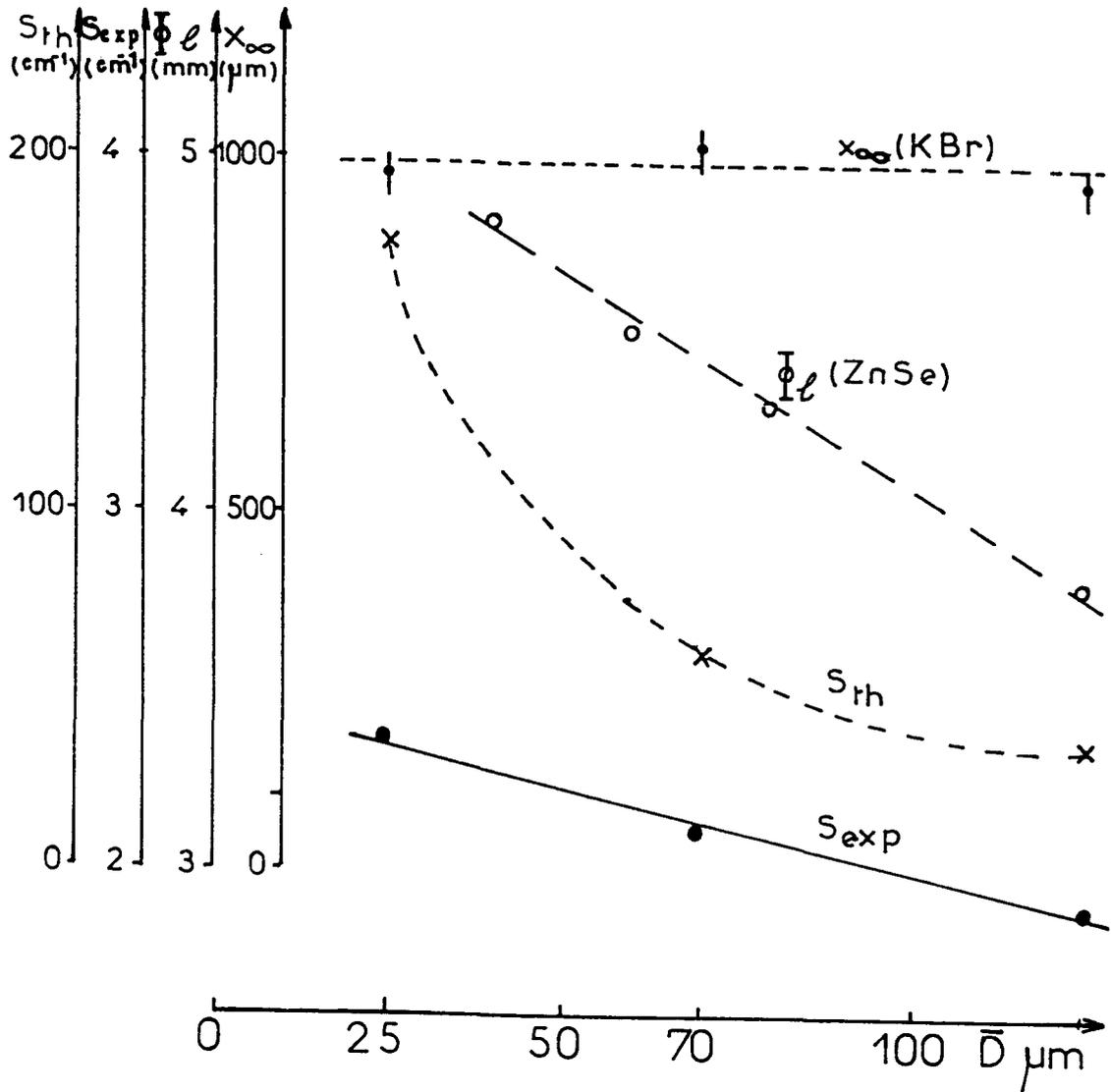


Fig. IV-21 : Variation de la profondeur d'interaction x_{∞} (---) pour KBr de l'extension latérale ϕ (— — —) pour ZnSe et des coefficients de diffusion expérimental S_{exp} (—) et théorique S_{th} (...) pour KBr en fonction de la taille moyenne des particules du dispersif

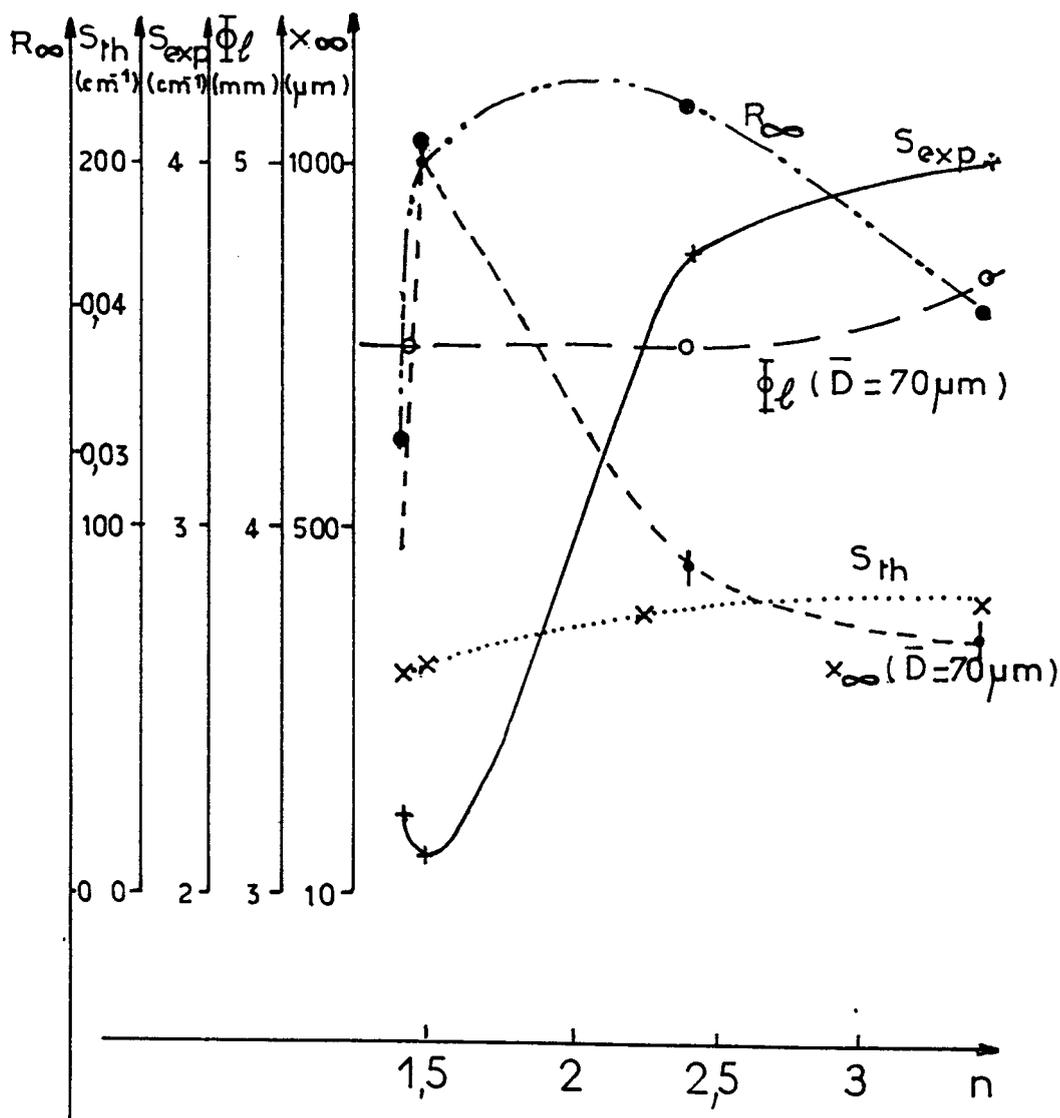


Fig. IV-22 : Variation de réflectance totale R_{∞} (-.-.-) de la profondeur d'interaction x_{∞} (---), de l'extension latérale ϕ_l (— — —) et des coefficients de diffusion expérimentale S_{exp} (—) et théorique S_{th} (...) pour la taille moyenne des particules $\bar{d}=70\mu m$ en fonction de l'indice de réfraction du dispersif

CONCLUSION

La mesure de la profondeur d'interaction et de l'extension latérale du volume de diffusion pour une série de dispersifs non absorbants nous a permis d'obtenir d'importantes informations sur le comportement du volume concerné par la diffusion en fonction de l'indice de réfraction et de la taille des particules des dispersifs étudiés. Il est montré, d'une part, que la profondeur d'interaction varie peu en fonction de la taille des particules non

absorbantes et varie par contre fortement avec l'indice de réfraction pour une distribution granulométrique donnée. D'autre part, l'extension latérale est largement plus grande que le diamètre de l'image de la source déterminée au chapitre II. Elle diminue avec la taille des particules et varie peu avec l'indice de réfraction. La diminution de l'extension latérale avec l'augmentation de la taille des particules est interprétée en faisant intervenir le processus de réflexion totale frustrée, l'angle solide Ω_s étant inversement proportionnel à la taille de la particule.

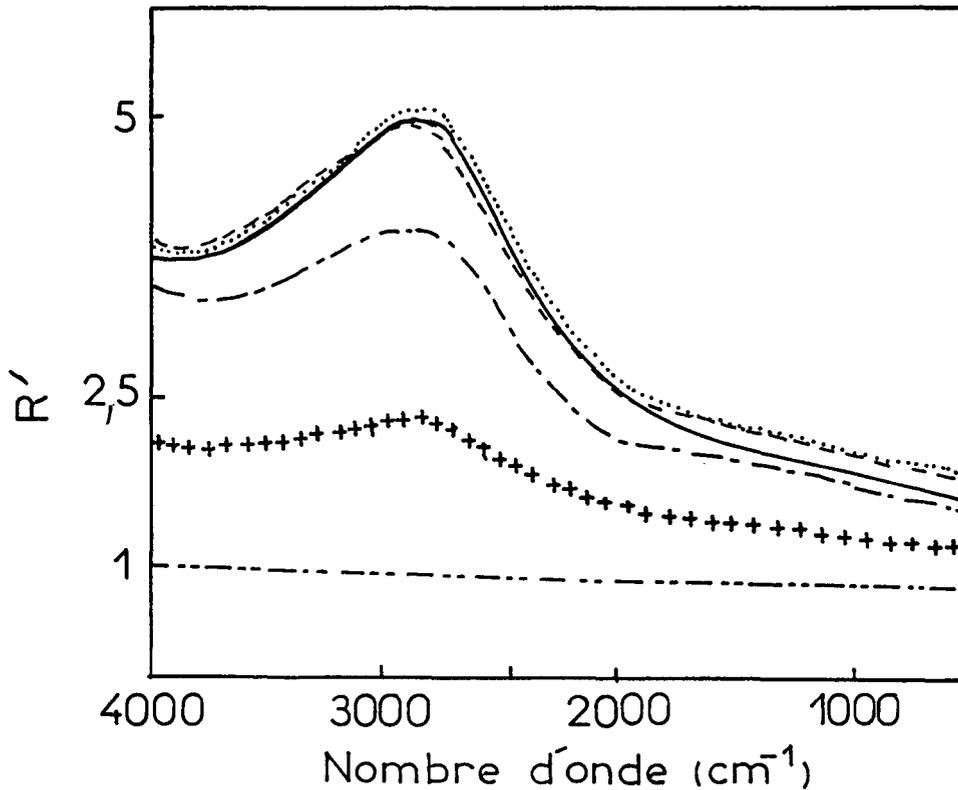


Fig. IV-23 : Evolution du rapport des spectres, $R' = I\phi=y/I\phi=2\text{mm}$ de ZnSe de distribution granulométrique $30 < d < 50 \mu\text{m}$, en fonction du diamètre des diaphragmes déposés sur l'échantillon
-.-.- : $y=2\text{mm}$; +++ : $y=3\text{mm}$; -.-.- : $y=4\text{mm}$
— : $y=4,5\text{mm}$; --- : $y=5\text{mm}$; ... : $y=5,5\text{mm}$

La détermination expérimentale du coefficient de diffusion S à partir de la modification de l'équation intégrée de Kubelka-Munk en une équation linéaire en épaisseur x de la couche de dispersif nous a permis de l'étudier en fonction de l'indice de réfraction et de la taille des particules. Il a un comportement inverse à celui de la profondeur d'interaction. Une faible valeur du coefficient de diffusion correspond à une grande profondeur d'interaction. Cependant, il ne suit pas la théorie de Simmons qui prévoit une croissance régulière de S en fonction de l'indice de réfraction et une variation inversement proportionnelle à la taille des particules.

Lorsque le support est absorbant, la disparition du spectre de ce dernier est complète pour une épaisseur x de dispersif largement inférieure à x_{∞} pour KBr ($n=1,5$) et pour x de même ordre de grandeur que x_{∞} pour ZnSe ($n=2,4$). Il semble donc que la détection du spectre du support est plus sensible avec le dispersif de fort indice de réfraction. En effet, si on considère le spectre détecté comme un spectre de réflexion totale atténuée à l'interface particule-support absorbant, le processus ATR est plus important quand l'indice du dispersif jouant le rôle du cristal est plus fort. Le calcul de la fraction de la lumière piégée dans la particule à surface rugueuse par réflexion totale montrant que celle-ci augmente avec l'indice de réfraction de la particule est un argument supplémentaire confirmant la mise en évidence du processus ATR à l'interface particule-support absorbant et du processus FTR à l'interface particule-particule.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Kubelka et F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931)
- [2] P.R. Griffiths et M.P. Fuller, in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, R.J.H. Clark et R.E. Hester eds., Heyden Pub. Co., London 1982, vol. 9, chap. 2, pp. 63-129
- [3] J.P. Brimmer et P.R. Griffiths, *Applied Spectrosc.* **41**, 791 (1987)
- [4] D.M. Hembree Jr et H.R. Smyrt, *Applied Spectrosc.* **43**, 267 (1989)
- [5] B. Humbert, Thèse, Université Nancy I (1991)
- [6] J.M. Olinger et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **60**, 2427 (1988)
- [7] C. Depecker, Thèse, Université de Lille I (1988)
- [8] N.T. Melamed, *Applied Phys.* **34(3)**, 560 (1963)
- [9] D. Fassler et R. Stodolsky, *Z. Chem.* **11**, 276 (1971)
- [10] D. Fassler et R. Stodolsky, *Z. Chem.* **11**, 434 (1971)
- [11] D. Fassler et R. Stodolsky, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **252**, 133 (1973)
- [12] G. Kortum, W. Braun et G. Herzog, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2**, 333 (1963)
- [13] G. Kortum et P. Haug, *Z. Naturforschung* **8a**, 373 (1953)
- [14] G. Kortum et J. Vogel, *Z. Phys. Chem. NF* **18**, 110 (1958)
- [15] V.V. Antonov-Romanovsky, *Zhur. Ekspr. i Teor. Fiz.* **26**, 459 (1954)
- [16] W.W. Wendlandt et H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience Pub., New York 1966
- [17] G. Kortum et D. Oelkrug, *Z. Naturforschung* **19a**, 28 (1964)
- [18] E.L. Simmons, *Opt. Acta* **19**, 845 (1972)
- [19] E.L. Simmons, *Applied Optics* **14**, 1380 (1975)
- [20] E.L. Simmons, *South Africa J. of Science* **70**, 219 (1974)

C H A P I T R E V

**REFLEXION DIFFUSE D'UN MELANGE
D'UNE POUDRE ABSORBANTE ET D'UN DISPERSIF**

INTRODUCTION

Plusieurs auteurs ont attribué la non-linéarité de la fonction de Kubelka-Munk à la variation de la profondeur de pénétration de la lumière dans l'échantillon en fonction de la concentration. Pour les dispersifs non absorbants, nous venons de voir (Ch. IV) que la profondeur d'interaction variait avec l'indice du milieu en sens inverse du coefficient de diffusion. Une faible constante de diffusion correspond à une grande profondeur d'interaction, comme dans le cas de KBr. Au contraire, cette profondeur d'interaction est quasiment indépendante du diamètre moyen des particules. L'extension latérale du volume de diffusion reste également sensiblement constante avec la variation de l'indice de réfraction et diminue faiblement lorsque la taille des particules augmente. La linéarité de la fonction de Kubelka-Munk peut aussi varier avec la disposition des particules les unes par rapport aux autres dans l'échantillon et donc avec la compacité de la poudre. Les densités des poudres mesurées (Ch. III) ont montré que la disposition des particules, supposées sphériques, dans un échantillon se rapproche d'un assemblage cubique simple, surtout pour le KBr qui présente une morphologie régulière plus ou moins sphérique (Fig. III-4) de compacité mesurée $C=0,55$, très proche de la compacité théorique d'un assemblage cubique simple, $C=0,52$. Plusieurs études ont été faites sur l'influence de la taille des particules de l'analyte sur la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk, mais aucune ne tient compte du rapport de la taille des particules de l'analyte à celle du dispersif. Ainsi, après avoir rappelé les résultats de la littérature concernant les différents paramètres qui influent sur la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk, nous présenterons dans ce chapitre une étude de l'influence de la taille respective des particules de l'analyte CaCO_3 et du dispersif KBr sur d'une part la mesure du volume de diffusion et d'autre part le domaine de linéarité de la fonction de Kubelka-Munk. Nous reviendrons enfin sur l'influence de la hauteur de l'échantillon sur l'intensité des spectres de réflexion diffuse.

V-1 - PARAMETRES INFLUANT SUR LE SPECTRE DE REFLEXION DIFFUSE DE POUDRES ABSORBANTES DILUEES DANS UN DISPERSIF

V-1-1 - Différentes composantes de la réflexion diffuse

L'interprétation des spectres de réflexion diffuse résulte d'hypothèses simplificatrices qui ont été peu à peu dégagées. En 1760, Bouguer [1] suggère

que la réflexion d'une surface mate provient de la somme des réflexions spéculaires issues de la surface des particules dont l'orientation aléatoire produit une distribution angulaire statistique. En 1865, Zollner [2] introduit l'idée que la lumière est diffusée par les particules individuelles à l'intérieur de l'échantillon. Il considère alors que la contribution des réflexions spéculaires des particules de la surface macroscopique est négligeable. En 1912, Jentzsh [3] suggère que les composantes spéculaires et volumiques sont toutes les deux présentes, mais que leurs contributions relatives à la réflexion totale dépendent de la nature du milieu réfléchissant (indice de réfraction, taille des particules, état de surface des particules et leur morphologie). En 1968, Vincent et Hunt [4] reprenant cette idée ont séparé la réflexion globale R_T en deux composantes :

- La réflexion spéculaire, R_s , qui est composée des rayons réfléchis par la surface des particules et qui n'ont pas pénétré dans celles-ci. L'énergie ainsi réfléchie est donnée par les équations de Fresnel et dépendent de l'angle d'incidence α , de l'indice de réfraction relatif n et de l'indice d'absorption k .
- La réflexion volumique, R_v , qui est composée des rayons transmis au travers d'une ou plusieurs particules. L'énergie ainsi réfléchie dépend également du coefficient d'absorption, k , mais d'une manière différente de R_s .

Ces auteurs ont séparé ces deux types de réflexion en se basant principalement sur leur dépendance de k , bien que de nombreux paramètres influent sur ces deux types de réflexion :

$$R_T = R_s(\alpha, \theta, c, n, k, d) + R_v(\alpha, \theta, c, n, k, s, d)$$

où α = angle d'incidence, θ = angle d'observation, c = compacité de la poudre, n = indice de réfraction, k = indice d'absorption, s = coefficient de diffusion, d = taille des particules

Brimmer *et al.* [5-7] ont séparé la réflexion globale en trois composantes :

- La réflexion spéculaire qui est la composante de la lumière réfléchie dans le même plan que la lumière incidente et avec un même angle que l'angle d'incidence, qu'on appellera réflexion spéculaire macroscopique dans la suite,
- La réflexion diffuse de Fresnel qui est la composante réfléchie par les particules dans tous les angles et qui n'a pas pénétré dans les particules,

- La réflexion de Kubelka-Munk qui est la composante qui a pénétré dans au moins une particule.

Ils séparent ainsi la réflexion "volumique" ou de "Kubelka-Munk" pour laquelle on peut attendre un spectre d'absorption IR similaire à celui obtenu par transmission. Cependant, la dispersion angulaire de la réflexion diffuse de Kubelka-Munk et de Fresnel fait qu'elles coexistent dans le même angle solide et rend ainsi la sélection optique d'un seul type de réflexion impossible [4,8-10]. En revanche, l'utilisation de dispositifs optiques particuliers [5,7-9] ou de polariseurs croisés avant et après l'échantillon permettent d'éliminer la réflexion spéculaire macroscopique [6]. La réflexion diffuse de Fresnel a des caractéristiques optiques importantes, particulièrement pour les fortes bandes d'absorption où la réflexion est dominée par l'indice d'absorption k donnant lieu au phénomène du "rayon restant" ("Reststrahlen bands"). Ainsi, pour l'incidence normale, la relation de Fresnel ci-après [11] montre que R tend vers 1 lorsque k devient grand devant n .

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 k^2}{(n+1)^2 + n^2 k^2}$$

La variation de l'intensité de la réflexion spéculaire macroscopique et de la réflexion diffuse de Fresnel sont la cause principale des artefacts observés dans les spectres de réflexion diffuse car cette intensité est superposée au signal d'absorption de l'échantillon et n'est pas compensée par la référence, comme cela peut être fait dans le cas d'une solution.

La réflexion spéculaire macroscopique peut être éliminée, mais la réflexion diffuse de Fresnel reste inséparable de la réflexion diffuse de Kubelka-Munk. Elle est ainsi la cause principale de la distorsion des bandes d'absorption et de la variation de l'intensité de ces dernières. Cette réflexion diffuse de Fresnel peut ainsi être en grande partie responsable de la non linéarité de la fonction quantitative de Kubelka-Munk aux fortes concentrations. L'intensité des bandes d'absorption dépend en outre d'autres paramètres tels que :

- la focalisation du faisceau sur l'échantillon
- la pression et la densité d'empilement
- la taille des particules de l'analyte et du dispersif
- le coefficient de diffusion et l'indice de réfraction du dispersif.

V-1-2 - Linéarité de la fonction de Kubelka-Munk

Le problème de l'analyse quantitative de l'absorption de la radiation

dans un milieu diffusant a été traité par plusieurs auteurs [11-13] en utilisant le modèle à deux paramètres de Kubelka-Munk qui est considéré comme le plus général et le plus commode d'emploi [14,15]. Pour les échantillons d'épaisseur semi-infinie, le rapport du coefficient K relié à l'absorption au coefficient S relié à la diffusion est égal à la fonction de Kubelka-Munk, $F(R_{\infty})$, ou "Remission Function".

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

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le coefficient K peut être relié directement à l'indice d'absorption k du milieu : $I = I_0 e^{-kx}$. Celui-ci est relié à l'absorptivité α du milieu par la relation $\alpha = (\text{Ln } 10) \frac{4\pi nk}{\lambda}$

Pour un absorbant dispersé dans une matrice non absorbante, k est égal à $\text{Ln}(10).a.c$ et l'équation précédente devient [11] :

$$\log F(R_{\infty}) = \log a + \log (2,303 \frac{c}{S})$$

où a est le coefficient d'extinction molaire et c la concentration molaire.

Il se dégage de ces équations que la courbe d'intensité de la réflexion diffuse dans l'unité de Kubelka-Munk, $F(R_{\infty})$, en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$ doit donner un spectre similaire à un spectre d'absorbance. Donc l'intensité des bandes en réflexion diffuse d'un échantillon obéissant à la loi de Kubelka-Munk doit croître linéairement avec la concentration [11]. Cependant, les études faites sur la linéarité de cette fonction montrent que celle-ci dévie de la linéarité aux fortes concentrations, particulièrement pour les fortes bandes d'absorption [7,8,11,12,16,17]. Trois causes essentielles de cette non linéarité de la fonction de Kubelka-Munk ont été postulées par Brimmer et coll. [7]. La première cause est due au fait que, puisque l'équation de Kubelka-Munk a été établie pour les échantillons faiblement absorbants, il est supposé que la profondeur de pénétration ne change pas quand la concentration de l'analyte augmente. Cette supposition n'est plus valable surtout pour les fortes bandes d'absorption puisque la profondeur diminue quand c augmente et la déviation de la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk est due simplement à la réduction de cette profondeur de pénétration. La deuxième cause est liée à la réflexion spéculaire macroscopique qui peut être éliminée en utilisant des géométries hors-axe (off-axis) [5-8] ou en utilisant des polariseurs avant et après l'échantillon

[6]. La troisième cause est due à la réflexion diffuse de Fresnel qui se fait dans toutes les directions de l'hémisphère entourant l'échantillon et qui ne peut pas être séparée de la réflexion de Kubelka-Munk.

Brimmer *et al.* [6] expliquent que la dilution d'un absorbant dans une matrice d'halogénure alcalin élimine essentiellement la réflexion spéculaire macroscopique et la réflexion diffuse de Fresnel à la surface des particules de l'analyte pour deux raisons. La première est due au fait que puisqu'une grande proportion de surface de l'échantillon est composée de dispersif au lieu de l'analyte, la réflexion spéculaire macroscopique et la réflexion diffuse de Fresnel des particules de l'analyte dans la couche supérieure sont réduites. La seconde raison est due au fait que puisque le diamètre des particules dans la poudre est faible, la distance moyenne entre les particules voisines est plus faible que la longueur d'onde de la radiation. Ainsi, à la surface des particules de l'analyte, les photons rencontrent une interface qui est mieux décrite comme dispersif-analyte que comme air-analyte. Comme la différence entre les indices de l'analyte et du dispersif est inférieure à celle entre l'analyte et l'air, la composante de la réflexion de Fresnel de cette interface doit être inférieure à celle de l'interface analyte-air. Ceci explique que les intensités absolues des bandes d'absorption dans le spectre mesuré avec un angle azimutal de 90° (angle entre le plan d'incidence et le plan de collection) sont plus grandes que celles dans le spectre mesuré avec un angle azimutal de 180° (l'incidence et la collection sont coplanaires), puisque dans cette dernière configuration une grande fraction de la réflexion spéculaire macroscopique est collectée. Ces résultats ont été contestés par Yang *et al.* [16] qui ont conclu que ni la géométrie optique ni la polarisation n'ont d'effet sur la composante de la réflexion de Fresnel des échantillons en poudre. Utilisant trois géométries optiques différentes, Yang *et al.* [25] ont mesuré le spectre de réflexion diffuse de la poudre d'"Ottawa sand" pour les faibles distributions granulométriques (d inférieur à la longueur d'onde). Le spectre de ces particules dispersées à faible concentration dans une matrice d'halogénure alcalin présente des effets similaires à l'anomalie de dispersion dans la région de la vibration Si-O (1150cm^{-1}). Cet effet qui reste présent et constant pour les trois géométries optiques utilisées est attribué à la réflexion de Fresnel. Remarquons cependant qu'il n'est pas correct de parler de la réflexion de Fresnel pour les particules inférieures à la longueur d'onde (Ch. I).

V-1-3 - Différents paramètres affectant le spectre d'absorption IR en réflexion diffuse

a - Influence de la focalisation du faisceau sur l'échantillon

En 1986, Shreedhara [18] a étudié l'influence de la hauteur de l'échantillon dans l'accessoire de réflexion diffuse, de type "Praying Mantis" DRA-2CN (Harricks Scientific Corp.), sur les bandes d'absorption du composé APTS-Silice ((3-amino-propyl)triéthoxysilane-silice) dispersé dans une matrice de KCl. Il a montré que l'intensité des bandes d'absorption augmente symétriquement quand on s'écarte d'un côté ou de l'autre de la position optimale. La nature symétrique de cette variation est expliquée par le fait que l'échantillon est irradié par un cône défocalisé de la radiation incidente de même surface dans les deux cas. En revanche, l'intensité relative des bandes ne varie pas quand on s'écarte de la position optimale.

En 1990, Glauninger [19] a effectué une étude similaire avec de la silice et a montré aussi que le signal augmente quand on s'écarte de la position de réglage. Cette augmentation d'intensité est plus importante pour les bandes "Restrahlen" correspondant aux fortes absorptions du matériau, ce qui semble confirmer un accroissement de la réflexion spéculaire macroscopique. L'augmentation du signal est de plus interprétée comme une augmentation de l'angle de diffusion.

b - Influence de la pression et de la densité d'empilement

L'influence de la densité d'empilement a été étudiée par Yeboah *et al.* [20] en 1984 puis par Shreedhara [18] en 1986. Ces deux auteurs ont montré que la reproductibilité s'améliore de 3 à 1% quand l'échantillon est comprimé. Ils ont montré aussi que l'intensité des bandes augmente avec la pression jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle cette intensité reste constante. Quand la pression est très forte ($P > 7.10^3 \text{ Pa}$), l'échantillon se vitrifie et la réflexion diffuse ne se produit plus. Cette propriété est mise à profit pour l'obtention de spectres d'absorption en transmission par pastillage. L'intensité augmente aussi avec la durée de la compression. Cette variation de l'intensité des bandes en fonction de la pression et de sa durée est expliquée par la variation du coefficient de diffusion de l'échantillon. Yeboah [20] a également étudié l'influence de la pression sous laquelle la référence a été préparée. Si la référence et l'échantillon sont préparés dans les mêmes conditions, la ligne de base du spectre en unité de KM est exactement à zéro. Le spectre est certainement le plus adapté pour des analyses quantitatives. Contrairement à un échantillon dilué, la pression a peu d'effet sur un

échantillon pur. Le rapport des intensités des bandes voisines (s constant) présente peu de variation avec la pression exercée et sa durée dans les deux types d'échantillon (dilué ou pur).

c - Influence de la taille des particules

Quand la taille des particules diminue jusqu'à la limite de la longueur d'onde, le nombre d'interfaces croît, diminuant ainsi l'influence relative de la surface macroscopique de l'échantillon et les réflexions multiples augmentent [4]. Selon Emslie [23], quand le nombre de réflexions augmente, l'intensité de la réflexion spéculaire R_s diminue, et donc R_s doit décroître avec la taille des particules, contrairement à R_v qui augmente quand la taille des particules diminue.

L'influence de la taille des particules sur la forme et l'intensité des bandes en infrarouge a été étudiée d'abord par Fuller *et al.* [21,22]. Ces auteurs ont montré que l'intensité et la largeur des bandes augmentent quand la taille des particules augmente et l'intensité de certaines bandes subit un changement plus marqué que d'autres quand la taille des particules varie (cet effet a été observé sur les bandes à 1540 et 1405 cm^{-1} de l'azobenzène). Olinger [24] a montré que l'augmentation de la taille des particules d'un absorbant dilué dans une matrice non absorbante provoque une diminution du rapport signal/bruit. Il explique ce phénomène par le fait que les grandes particules donnent lieu à une grande absorption par particule (loi de Beer), d'où une diminution de l'énergie touchant le détecteur. Il a montré aussi que le domaine de la linéarité de la fonction de KM diminue quand la taille des particules augmente. Delène-Mirouse [25] constate que l'intensité des bandes diminue fortement lorsque la taille moyenne des particules de l'analyte (saccharose) augmente et varie peu en fonction de la taille des particules du dispersif. Il attribue ce phénomène, comme Olinger, au fait que lorsque le diamètre moyen des particules du saccharose augmente, la distance moyenne entre ces particules s'accroît puisque la concentration reste inchangée. Par conséquent, la radiation traversera statistiquement moins de saccharose, ce qui conduit à une diminution de l'intensité des bandes.

Signalons enfin que, dans le cas de particules inférieures à la longueur d'onde, Humbert [10] a tenté d'expliquer l'effet de taille sur le spectre de réflexion diffuse en calculant ce dernier à partir de la comparaison des équations de Schuster basées sur la diffusion de Mie et de l'équation de Kubelka-Munk.

Selon Schuster, le coefficient de diffusion S est proportionnel à

l'albédo ω_0 et est donc relié aux indices optiques du matériau. Le calcul des sections d'absorption Q_{abs} et de diffusion Q_{diff} permet de déduire R à partir de l'équation de Schuster.

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \text{ où } K = \frac{2Q_{abs}}{Q_{ext}} \text{ et } S = \frac{Q_{diff}}{Q_{ext}} \text{ donc } \frac{K}{S} = \frac{2Q_{abs}}{Q_{diff}} \text{ où } Q_{ext} \text{ est la section totale d'extinction.}$$

De cette formulation $\frac{K}{S}$ est identifié à $2Q_{abs}/Q_{diff}$. Les spectres calculés pour $CaCO_3$ ($d=1,1\mu m$ et $d=2,2\mu m$) sont assez semblables à ceux obtenus expérimentalement. L'effet de taille est presque retrouvé. Le spectre des particules les plus petites présente une anomalie plus marquée. La présence de cette anomalie spectrale dans les spectres mesurés et calculés de $CaCO_3$ de taille de particules inférieure à la longueur d'onde est attribuée à une composante diffuse liée à la diffraction, contrairement aux autres auteurs [4-9,16] qui l'avaient attribuée à une composante spéculaire. Cette anomalie ne peut pas être éliminée du spectre de réflexion diffuse en utilisant des géométries hors-axe ou en utilisant des polariseurs croisés avant et après l'échantillon.

d - Influence du coefficient de diffusion et de l'indice de réfraction du dispersif

Dans la théorie de Kubelka-Munk, pour un mélange analyte-dispersif, il est supposé que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration de l'analyte. Cependant, le coefficient de diffusion, comme le coefficient d'absorption, peut dépendre de la concentration de l'échantillon [13,26]. Ainsi, l'équation de Kubelka-Munk peut être écrite sous la forme :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K_A X + K_D (1-X)}{S_A X + S_D (1-X)}$$

où K_A et K_D sont des coefficients d'absorption de l'analyte K_A et du dispersif K_D , S_A et S_D sont des coefficients de diffusion de l'analyte S_A et du dispersif S_D et X est la fraction de l'analyte.

En général, le milieu dispersif qui sert de matrice n'est pas absorbant, donc $K_D = 0$.

$$\text{Si on pose } \delta = \frac{S_A}{S_D} \text{ et } \gamma = \frac{K_A}{K_D}; F(R_\infty) = \frac{\gamma X}{1 + (\delta-1)X}; \frac{1}{F(R_\infty)} = \frac{\delta-1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma X},$$

le tracé de $1/F(R_\infty)$ en fonction de $1/X$ est linéaire.

Hattori [27] a appliqué cette relation sur CaCO_3 dilué, d'une part dans KBr et d'autre part dans le silicium. La détermination des coefficients γ et δ à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites $1/F(R_\infty)$ en fonction de $1/X$ permettent de calculer le rapport des coefficients de diffusion des dispersifs utilisés. Ainsi, Hattori [27] a trouvé que $S_{\text{KBr}}/S_{\text{Si}}=0,086\pm 0,010$. Le coefficient de diffusion varie avec l'indice de réfraction (KBr : $n=1,5$ et Si : $n=3,46$). Quand le coefficient de diffusion des dispersifs constituant la matrice est grand, l'intensité des bandes d'absorption est faible. Le rapport $S_{\text{KBr}}/S_{\text{Si}}$ est approximativement constant sur toute la gamme spectrale de moyen IR, mais le rapport du coefficient de diffusion de CaCO_3 sur celui du milieu dispersif varie avec la longueur d'onde. Ceci est en accord avec le fait que l'indice de réfraction de la substance qui absorbe la lumière change avec la longueur d'onde d'une manière compliquée au voisinage de la bande d'absorption.

V-2 - MESURE DU VOLUME DE DIFFUSION DE MELANGES CaCO_3 -KBr

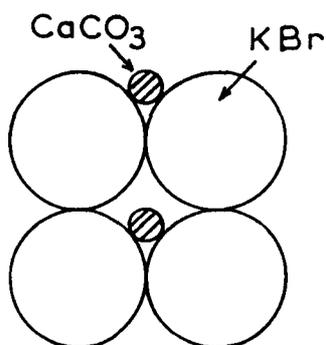
Dans le chapitre IV, nous avons montré que l'extension latérale ϕ_1 et la profondeur d'interaction x_∞ mesurée pour un dispersif pur, KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$), sont respectivement 4,6mm et $910 \mu\text{m}$. Dans le cas d'un mélange absorbant-matrice ce volume de diffusion peut varier en fonction de la concentration et de l'absorption de l'analyte aux longueurs d'onde où il absorbe. Olinger [24] a en effet suggéré que la déviation de la fonction de Kubelka-Munk pourrait être liée à la variation de la profondeur d'interaction en fonction de la concentration, surtout pour les fortes bandes d'absorption. Nous avons également montré, dans le même chapitre, que le coefficient de diffusion des dispersifs non absorbants augmente avec l'indice de réfraction et décroît légèrement avec la taille des particules. Fraser *et al.* [28] avaient trouvé que s varie avec la longueur d'onde d'un facteur 2 entre 4000 et 600cm^{-1} .

Nous avons donc été amenés à examiner l'influence de la taille des particules et de leur concentration relative sur le volume concerné par la diffusion. Comme nous l'avons vu au chapitre III, les poudres de distribution de granulométrie relativement étroites ont tendance à se rapprocher d'un empilement cubique simple de sphère (compacité $C=0,52$). Ceci nous a amené à considérer les deux modèles suivants :

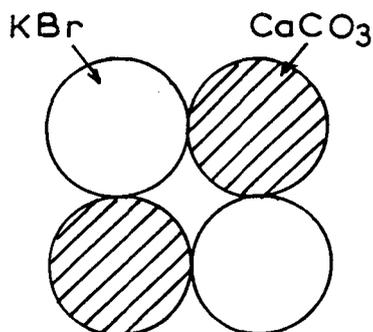
- Modèles d'insertion : la taille des particules de CaCO_3 , d_a , est nettement inférieure à celle des particules de KBr et donc inférieure à la taille des

cavités de l'assemblage cubique des particules de KBr. Ces cavités sont caractérisées par leur diamètre $d_c = d(\sqrt{3}-1)$. Suivant ce modèle, on suppose que les particules de CaCO_3 pour les faibles concentrations sont insérées dans les cavités du réseau cubique de la matrice formée de particules de diamètre d .

- Modèle de substitution : la taille des particules de CaCO_3 est de même ordre de grandeur que celle des particules de KBr. Suivant ce modèle, on suppose que les particules de CaCO_3 se substituent aux particules de KBr dans le réseau cubique.



Modèle d'insertion



Modèle de substitution

Les mesures de l'extension latérale et de la profondeur d'interaction caractérisant le volume de diffusion ont été effectuées suivant deux méthodes. La première comme pour les dispersifs non absorbants consiste à suivre la variation de l'énergie totale diffusée I_{DMZ}/I_0 en fonction du diamètre du diaphragme placé sur l'échantillon. La seconde consiste cette fois à suivre l'évolution de l'intensité des bandes de l'analyte en fonction du diamètre du diaphragme. Deux bandes de l'analyte seront plus particulièrement utilisées, celle à 1426cm^{-1} correspondant à un indice d'absorption fort lié à la vibration fondamentale ν_3 qui présente dans le cas du matériau pur un fort effet dispersif et celle à 2511cm^{-1} due à une combinaison correspondant au contraire à une absorption faible.

Les mélanges retenus pour cette analyse du volume de diffusion sont :

- pour le modèle d'insertion : CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$) dilué à 0,5% en poids dans KBr ($50\mu\text{m} < d < 90\mu\text{m}$), la concentration choisie étant située dans le domaine de linéarité de la loi de Kubelka-Munk.
- Pour le modèle de substitution : CaCO_3 ($71\mu\text{m} < d < 90\mu\text{m}$) dilué à 50% en poids dans KBr ($71\mu\text{m} < d < 90\mu\text{m}$). La concentration choisie est dans ce cas celle de la limite de linéarité de la fonction de Kubelka-Munk pour l'absorption faible.

Elle est très supérieure au domaine de linéarité pour l'absorption forte, comme nous le verrons par la suite.

V-2-1-1 - Extension latérale

La proportion de l'énergie totale diffusée par l'échantillon I_{DMZ}/I_0 , mesurée avec l'accessoire Harrick en fonction du diamètre ϕ_1 du diaphragme placé sur l'échantillon est représentée sur la figure V-1 pour les deux mélanges. On observe dans les deux cas une croissance de l'énergie diffusée avec ϕ_1 . L'énergie cesse ensuite de croître pour une même valeur $\phi_d = 4,7\text{mm}$ du diamètre du diaphragme, très voisine de celle mesurée pour le dispersif pur KBr de même granulométrie (Ch. IV). On constate de plus que, pour l'échantillon dilué 0,5% en CaCO_3 , la variation d'intensité est beaucoup plus importante que pour l'échantillon concentré 50% CaCO_3 . De plus, alors que pour l'échantillon dilué l'énergie totale diffusée est comparable à celle du dispersif pur, elle a diminué presque de moitié pour l'échantillon concentré.

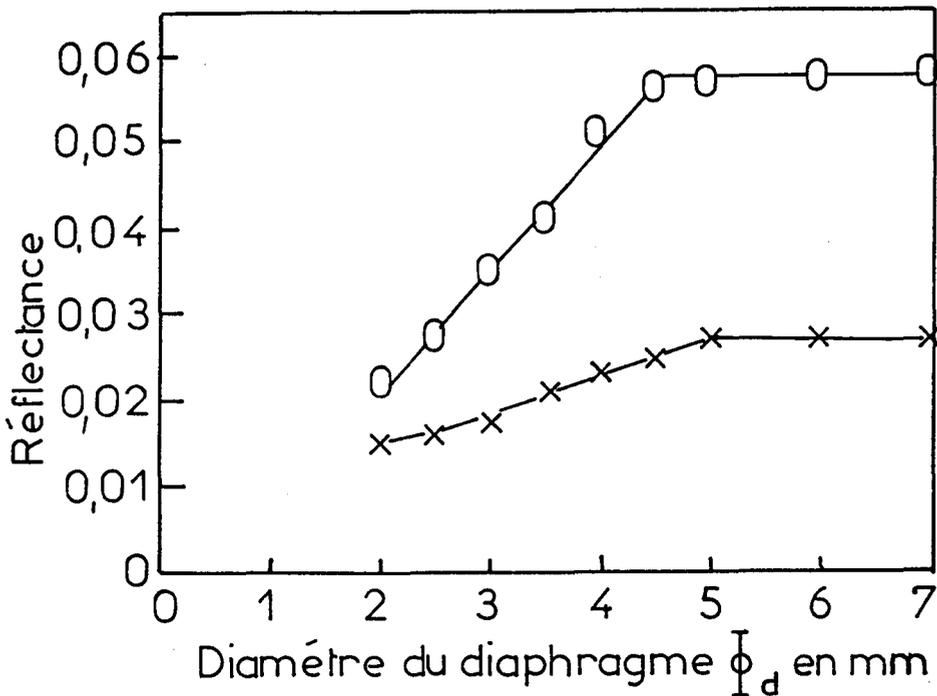


Fig. V-1 : Variation de la réflectance globale R en fonction du diamètre du diaphragme déposé sur la coupelle porte-échantillon pour deux mélanges différents de CaCO_3 -KBr
O : CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$) dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) à 0,5% en poids
X : CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$) à 50% en poids

La mesure de l'intensité des bandes d'absorption de l'analyte CaCO_3 à 1426 et à 2511cm^{-1} en fonction du diamètre du diaphragme ϕ_1 est représentée

sur les figures V-2, 3 et 4. Cette intensité mesurée en unités de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ croit d'abord faiblement avec ϕ_1 jusqu'à $2,5 < \phi_1 < 3$ mm puis plus rapidement jusqu'à une valeur limite ϕ_d . Dans le cas du modèle d'insertion correspondant à un mélange dilué, l'énergie cesse de croître pour une valeur $\phi_1 = 4,7$ mm du diaphragme très proche de celle mesurée pour le dispersif pur KBr de même granulométrie, quelque soit le nombre d'onde de la bande considérée (Fig. V-2 et 3). Dans le cas du modèle de substitution avec une concentration en particules absorbantes élevée, l'absorption cesse de croître pour une valeur $\phi_d = 3,65$ mm beaucoup plus faible (Fig. V-4) que celle mesurée pour l'énergie globale. Alors que pour le mélange dilué, l'intensité relative mesurée en valeur de Kubelka-Munk pour la bande faible à 2511cm^{-1} et la bande forte à 1426cm^{-1} reste constante quelque soit ϕ_1 (Fig. V-5), dans le cas du mélange concentré (Fig. V-6), il n'en est plus de même. L'intensité relative décroît d'abord avec ϕ_1 pour se stabiliser ensuite à une valeur légèrement inférieure à celle mesurée pour le mélange dilué.

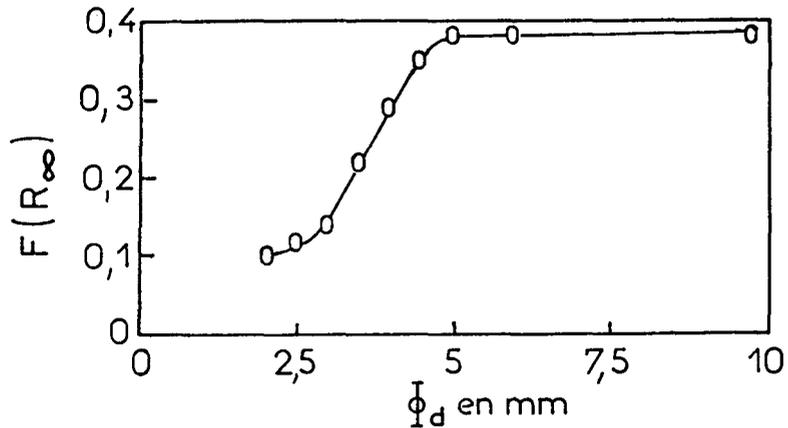


Fig. V-2 : Variation de l'intensité en KM) de la bande d'absorption à 1426cm^{-1} pour le mélange à 0,5% en poids de CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$) dilué dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) en fonction du diamètre du diaphragme déposé sur l'échantillon

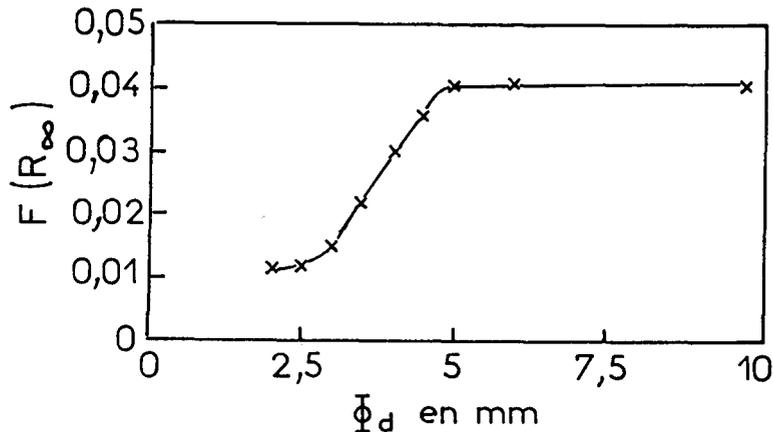


Fig. V-3 : Variation de l'intensité (en KM) de la bande à 2511cm^{-1} pour le mélange à 0,5% en poids de CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$) dilué dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) en fonction du diamètre du diaphragme déposé sur l'échantillon

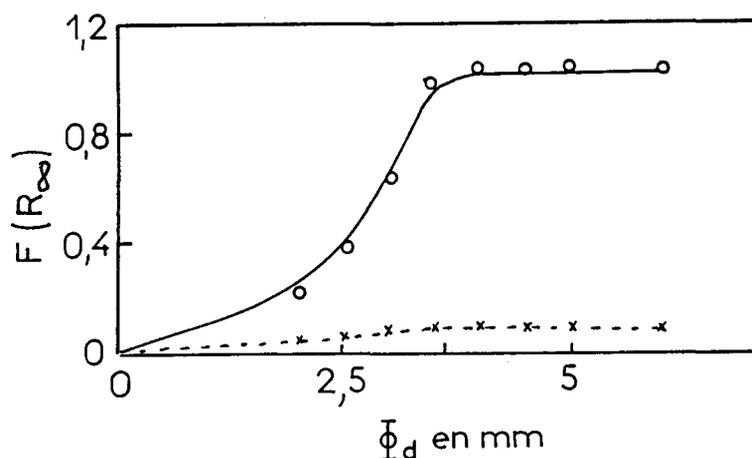


Fig. V-4 : Variation de l'intensité en unité de Kubelka-Munk des bandes d'absorption de CaCO_3 à 2511 et 1426cm^{-1} , du mélange 0,5-0,5 en poids de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$) en fonction du diamètre du diaphragme déposé sur la coupelle porte-échantillon

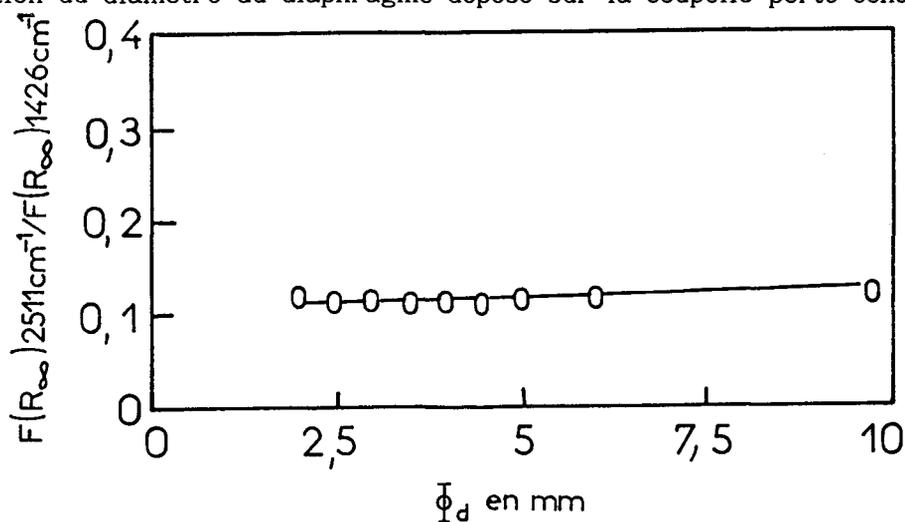


Fig. V-5 : Variation du rapport des intensités, en KM, des bandes d'absorption de CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$), $I_{2511\text{cm}^{-1}} / I_{1426\text{cm}^{-1}}$, dispersé dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) à 0,5% en poids en fonction du diamètre du diaphragme déposé sur l'échantillon

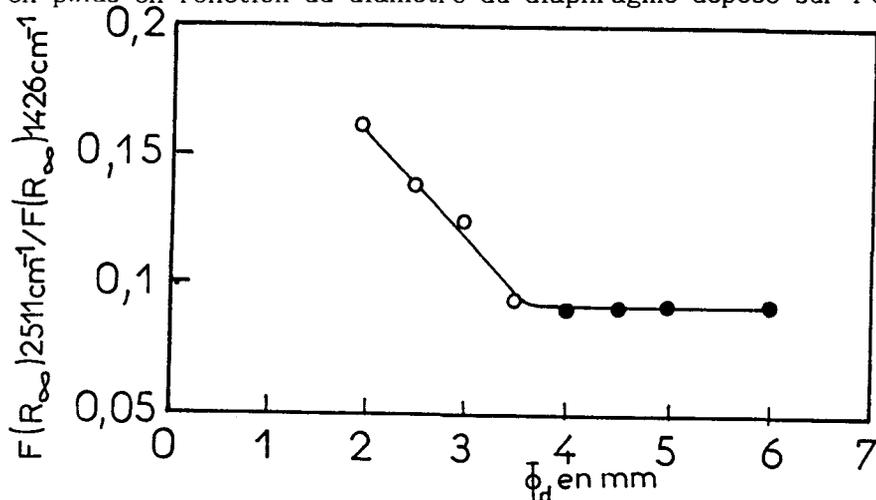


Fig. V-6 : Variation du rapport des intensités en KM, des bandes d'absorption de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$), $I_{2511\text{cm}^{-1}} / I_{1426\text{cm}^{-1}}$, dispersé dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$) à 50% en poids en fonction du diamètre du diaphragme déposé sur la coupelle porte-échantillon

V-2-1-2 - Profondeur d'interaction

Les mesures de la profondeur d'interaction ont été faites sur le même mélange de CaCO_3 -KBr (50-50%) suivant le modèle de substitution utilisé pour les mesures de l'extension latérale. Le support utilisé est un support en acier (fond de la coupelle porte-échantillon). L'intensité des bandes d'absorption en Kubelka-Munk de la bande forte à 1426cm^{-1} (Fig. V-7) et de la bande faible à 2511cm^{-1} (Fig. V-8) augmente en fonction de l'épaisseur x de la couche du mélange pour atteindre une valeur maximale quand x est supérieur à $500\mu\text{m}$.

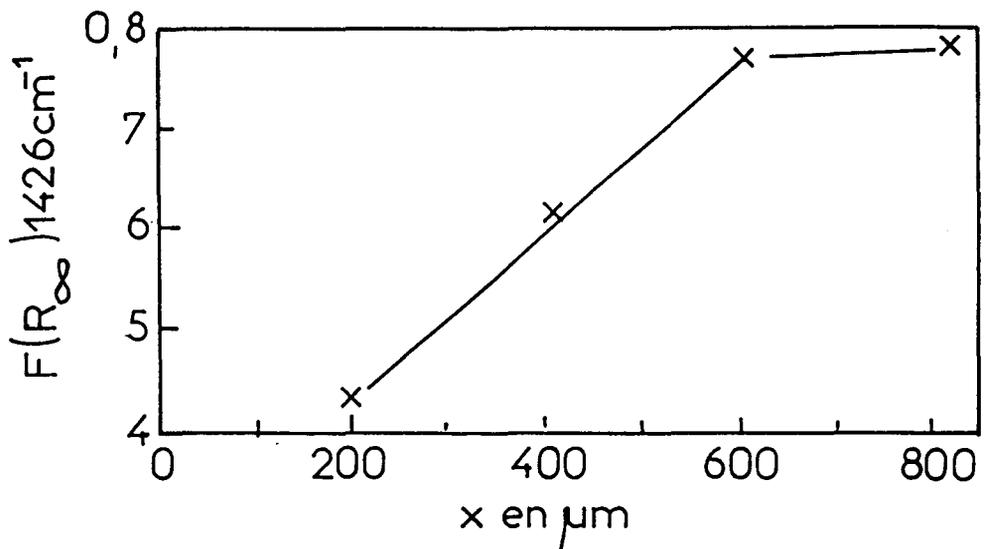


Fig. V-7 : Variation de l'intensité en Kubelka-Munk de la bande à 1426cm^{-1} en fonction de l'épaisseur de la couche du mélange (50-50) de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$)

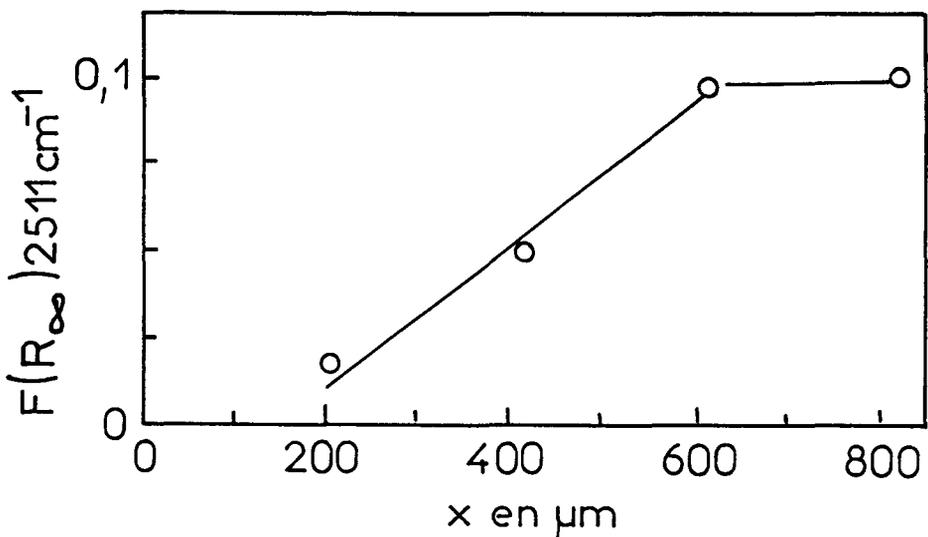


Fig. V-8 : Variation de l'intensité en Kubelka-Munk de la bande à 2511cm^{-1} en fonction de l'épaisseur de la couche du mélange (50-50) de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$)

Le rapport de l'intensité de la bande faible à celle de la bande forte augmente en fonction de l'épaisseur de la couche et reste constant à partir de $x=600\mu\text{m}$ (Fig. V-9). Notons que la variation de l'intensité des bandes avec l'épaisseur du dispersif est plus rapide que celle de l'énergie diffusée pour le dispersif pur et qu'elle se stabilise pour une épaisseur de couche $x=600\mu\text{m}$ plus faible que celle mesurée pour le dispersif pur $910\mu\text{m}$. Rappelons cependant, comme nous l'avons vu au chapitre IV, que cette détermination pour le dispersif pur est assez imprécise.

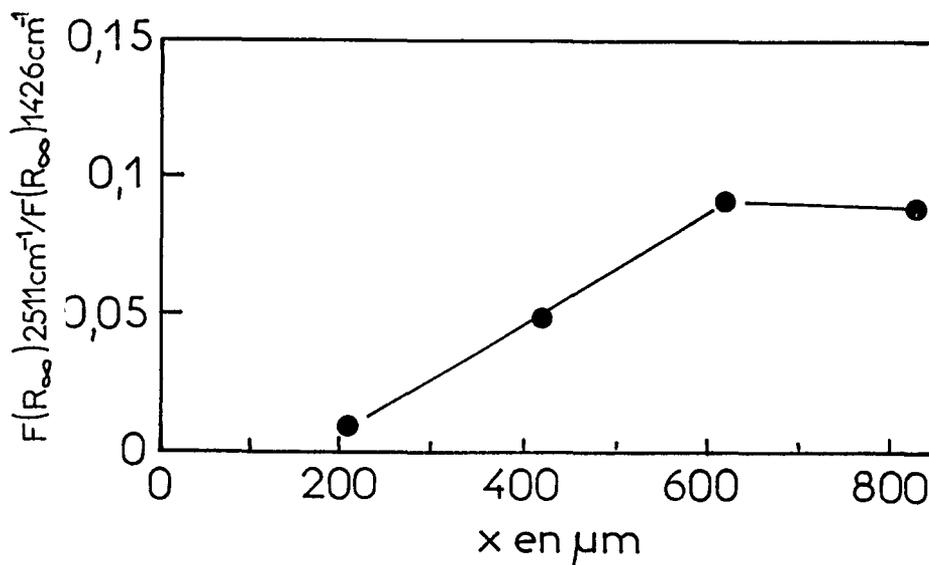


Fig. V-9 : Variation du rapport I_{2511}/I_{1426} en fonction de l'épaisseur de la couche du mélange (50,50) de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$)

V-3 - INFLUENCE DE LA HAUTEUR DE L'ECHANTILLON SUR L'INTENSITE DES BANDES DU SPECTRE DE REFLEXION DIFFUSE

Plusieurs auteurs [18,19] ayant montré que l'intensité des bandes du spectre de réflexion diffuse augmentait lorsqu'on s'écartait de part et d'autre de la position de réglage optimale de l'échantillon, nous avons été conduits à reproduire cette expérience. La figure V-10 compare l'intensité globale du spectre I_{DMZ} pour le dispersif pur KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) et une dispersion diluée de CaCO_3 ($71 < d < 90$) à 0,5% dans le même KBr. On constate qu'avec la dispersion diluée de l'analyte absorbant, l'intensité globale diminue légèrement au voisinage de la hauteur optimale, cependant dès que l'on s'écarte de cette position d'environ 0,5mm, l'énergie diffusée devient supérieure pour le mélange absorbant, ce qui élargit le pic de variation de I_{DMZ} avec h . La figure V-11 présente l'intensité des bandes du spectre avec la hauteur de l'échantillon, en prenant pour référence l'intensité diffusée par

le dispersif pur à la hauteur optimale. L'intensité des bandes $(I'_0 - I)/I_0$ suit dans ce cas la variation de l'intensité diffusée globalement, mesurée avec le dispersif pur. La courbe suit alors la variation de I'_0 . Lorsque l'on porte au contraire (Fig. V-12) l'intensité des bandes $I'_0 - I/I'_0$ mesurée par rapport à l'énergie diffusée par le dispersif à la même hauteur, bien que celle-ci diminue, on observe comme Shreedhara [18] et Glauningner [19] une augmentation de l'intensité des bandes. On constate cependant contrairement à Shreedhara [18] que cette variation n'est pas symétrique par rapport à la position optimale et passe par un maximum dont la position n'est pas symétrique par rapport à la position optimale. Cette augmentation de l'absorption au voisinage de la position optimale est très probablement liée à la forte variation du signal vue précédemment au delà de la zone éclairée. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (Ch. II) de part et d'autre de la position optimale, l'énergie recueillie par le détecteur en dehors de la surface éclairée par la source croît. La surface éclairée se déplace de part et d'autre du centre de l'échantillon quand h varie (Fig. II-19). On remarque figures V-1 à V-3 que l'énergie diffusée par la surface non éclairée est deux à trois fois supérieure à celle diffusée par la surface éclairée.

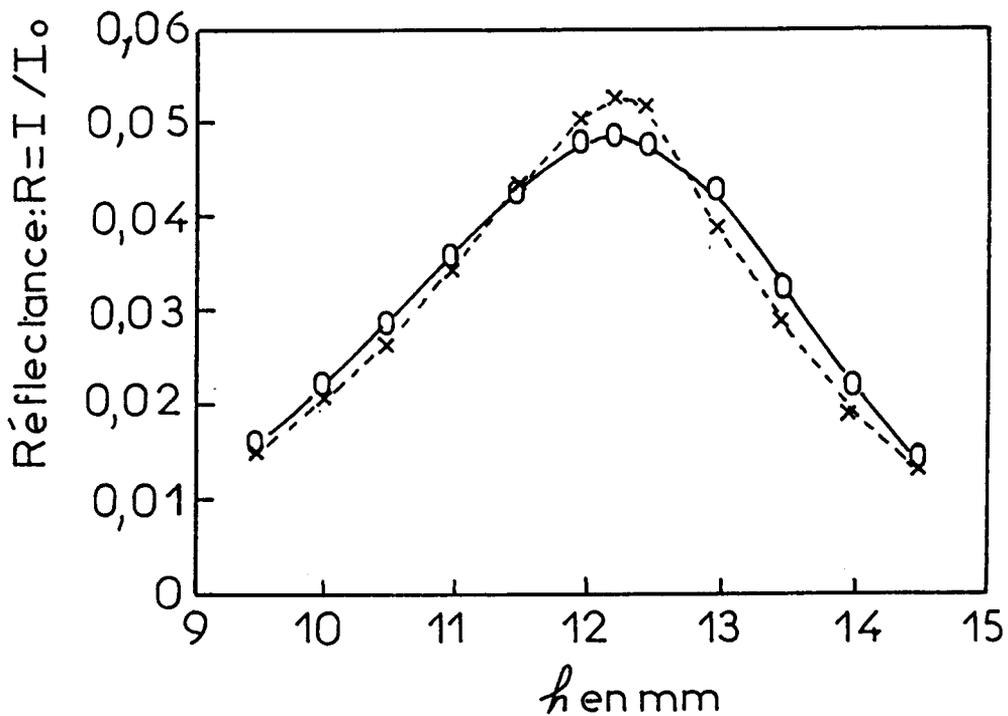


Fig. V-10 : Variation de la réflectance globale R_1 en fonction de la hauteur de l'échantillon h dans l'accessoire de réflexion diffuse
X KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) pur
O CaCO_3 ($71 < d < 90 \mu\text{m}$) dilué dans KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) à 0,5% en poids

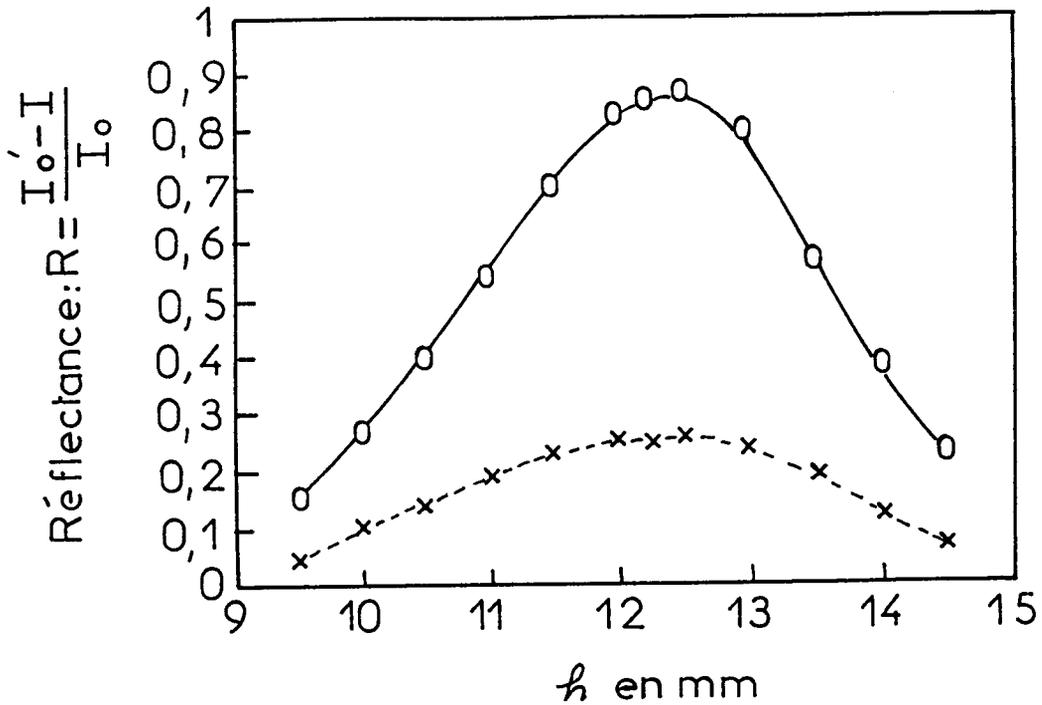


Fig. V-11 : Variation de l'intensité des bandes d'absorption à 1450cm^{-1} 0 et 2511cm^{-1} X de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dispersé dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) en fonction de la hauteur de l'échantillon en prenant pour référence l'intensité diffusée par le dispersif pur à la hauteur optimale

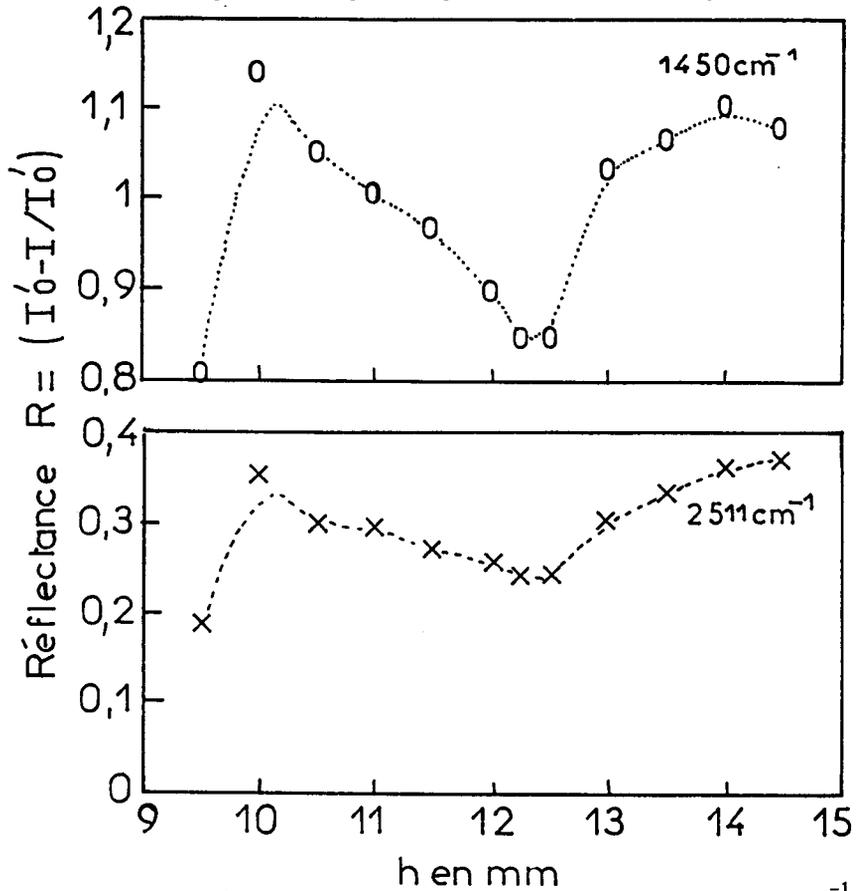


Fig. V-12 : Variation de l'intensité des bandes d'absorption à 1450cm^{-1} 0 et 2511cm^{-1} X de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dispersé dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) en fonction de la hauteur de l'échantillon en prenant comme référence l'intensité diffusée par le dispersif à la même hauteur

V-4 - INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LA LINEARITE DE LA FONCTION DE KUBELKA-MUNK

Les variations de l'intensité exprimée en unités de Kubelka-Munk pour la bande forte à 1426cm^{-1} et pour la bande faible à 251cm^{-1} sont portées sur les figures V-13 et V-14 en fonction de la concentration en masse de l'analyte. On remarque sur ces couches que, alors que pour la bande faible la pente de la droite de Kubelka-Munk dépend peu de la taille des particules de l'analyte qui passe environ de $d=15\mu\text{m}$ à $d=20\mu\text{m}$, le domaine de linéarité semble plus étendu pour les particules les plus grosses. Pour la bande forte, la pente de la droite de Kubelka-Munk est environ sept fois plus élevée lorsque les particules sont petites que pour les plus grosses. La déviation à la linéarité apparaît beaucoup plus vite pour les particules de petit diamètre (1,5% en poids) que pour les particules de plus gros diamètre (7% en poids).

Dans le cadre du modèle d'insertion pour les petites particules de CaCO_3 dispersées dans le KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$), étant donné l'empilement supposé cubique simple ($C=0,52$) du dispersif, le nombre de cavités susceptibles d'accueillir les particules d'analyte est égal au nombre de particules de dispersif. Le nombre de particules de dispersif par cm^3 est :

$$N_{\text{KBr}} = \frac{100 - m}{\rho_d \cdot 10^3 \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right)} \quad \text{où } m \text{ est la concentration en poids de } \text{CaCO}_3 \text{ dans KBr}$$

et le nombre de particules de CaCO_3 est :

$$N_{\text{CaCO}_3} = \frac{m}{\rho_a \cdot 10^3 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3}$$

avec $\rho_d=2,75$ densité du cristal de KBr et $\rho_a=2,71$ densité de CaCO_3 , d_d et d_a étant les diamètres moyens des particules de KBr et de CaCO_3 .

On voit alors que pour $m=1,5\%$ et en prenant un diamètre moyen des particules de KBr $d_d=70\mu\text{m}$, on obtient :

$$\frac{N_{\text{CaCO}_3}}{N_{\text{KBr}}} = \frac{m \times 2,75}{(100-m)2,71} \left(\frac{d_d}{d_a} \right)^3 = \frac{N_a}{N_d} ; \text{ ce qui donne}$$

$d_a=15\mu\text{m}$	$N_a/N_d = 1,57$
$d_a=17\mu\text{m}$	$N_a/N_d = 1,07$
$d_a=20\mu\text{m}$	$N_a/N_d = 0,66$

On voit ainsi que dans ce modèle d'insertion et pour l'absorption forte à 1426cm^{-1} la disparition de la linéarité de la relation de Kubelka-Munk correspond très sensiblement à une situation où l'on aurait une particule d'analyte par site. Cette non-linéarité correspondrait alors à la création de contact entre particules analyte-analyte au delà de cette limite.

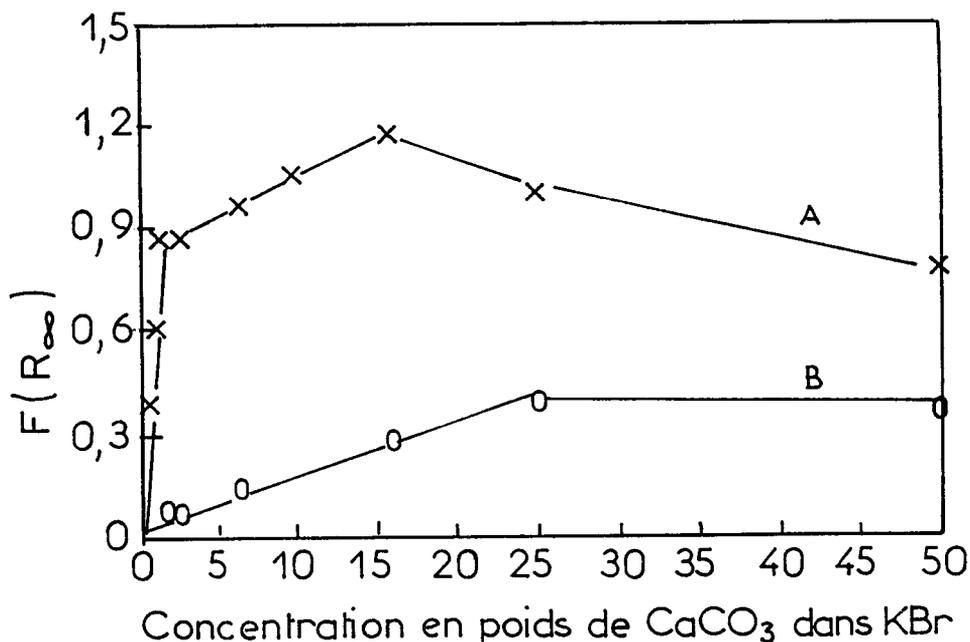


Fig. V-13 : Variation de l'intensité des bandes d'absorption à 1426cm^{-1} , A et à 2511cm^{-1} , B, en unité de Kubelka-Munk, en fonction de la concentration de CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$) dans KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$)

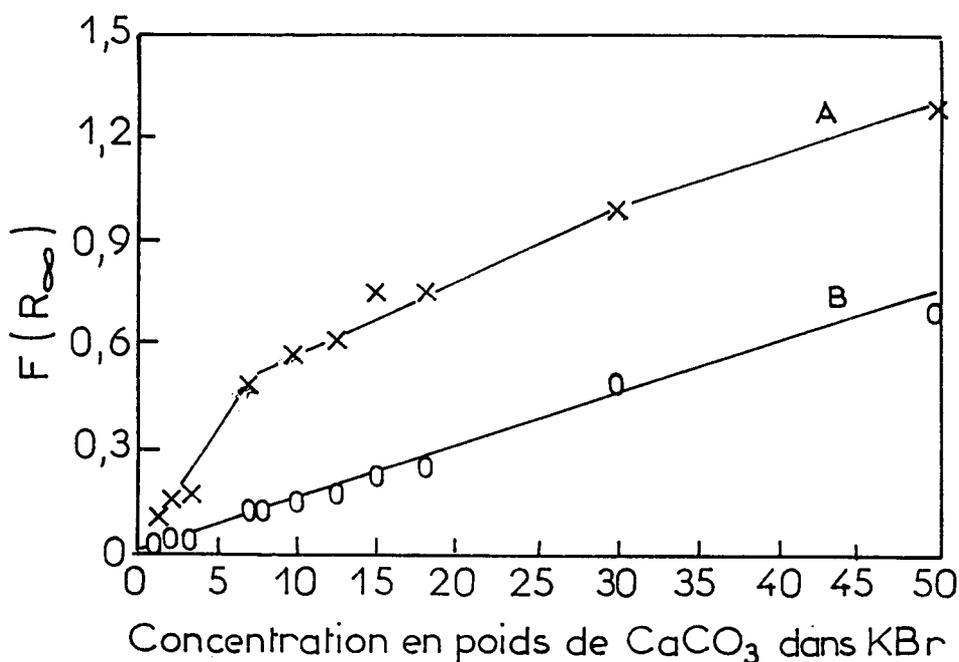


Fig. V-14 : Variation de l'intensité des bandes d'absorption à 1426cm^{-1} , A à 2511cm^{-1} , B, en unité de Kubelka-Munk, en fonction de la concentration de CaCO_3 ($71 < d < 90\mu\text{m}$) dans KBr ($71 < d < 90\mu\text{m}$)

Pour $m=25\%$ avec le même diamètre moyen des particules de KBr, $d_d=70\mu\text{m}$, on obtient :

$d_a = 15\mu\text{m}$	$N_a/N_d = 34,3$	$N'_a = 39,3$
$= 17\mu\text{m}$	$= 23,5$	$= 27$
$= 20\mu\text{m}$	$= 14,5$	$= 16,6$

En considérant que le diamètre moyen des sites vacants est $a'=d_d(\sqrt{3}-1)=51\mu\text{m}$, le nombre moyen de particules d'analyte pouvant être contenues dans le site supposé sphérique est :

$$N'_a = \left(\frac{a'}{d_a}\right)^3$$

Il semble donc que dans ce modèle d'insertion, pour l'absorption faible à 2511cm^{-1} , la déviation à la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk n'apparaisse qu'avec la saturation des sites vacants en particules d'analyte.

Dans le cas du modèle de substitution CaCO_3 ($71 < d_a < 90\mu\text{m}$) dilué dans KBr ($71 < d_d < 90\mu\text{m}$) ou en prenant $d_a=d_d=80\mu\text{m}$ pour la bande d'absorption forte à 1426cm^{-1} , la fonction de Kubelka-Munk est linéaire jusqu'à une concentration d'environ 7% en poids. Celle-ci correspond à $N_{\text{CaCO}_3}/N_{\text{KBr}}=0,076$ ou encore $N_d/N_a=13,1$.

On voit donc que dans ce cas une particule d'analyte est entourée en moyenne de treize particules de dispersifs. Si on suppose, comme dans le cas précédent, que l'on a affaire à un empilement cubique simple, une particule d'analyte sera complètement isolée des autres particules d'analyte lorsqu'elle sera au centre d'un réseau de huit mailles cubiques de particules de KBr (schéma I). Ceci correspond à une particule de CaCO_3 pour sept particules de KBr. On voit donc que dans ce cas la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk disparaît pour une concentration où il y a au moins une particule de KBr entre chaque particule d'analyte.

Pour la bande d'absorption faible à 2511cm^{-1} , la linéarité disparaît lorsqu'on atteint une concentration de 50% en poids, c'est à dire puisque les deux matériaux ont une densité très voisine que l'on a environ une particule d'analyte pour une particule de dispersif. Là encore, bien que la distance moyenne entre particules d'analyte soit plus faible, de l'ordre de $113\mu\text{m}$ alors qu'elle est voisine de $180\mu\text{m}$ pour les bandes fortes lorsque cesse la linéarité de la loi de Kubelka-Munk, il semble que la déviation soit liée à l'apparition de contacts directs entre particules d'analyte.

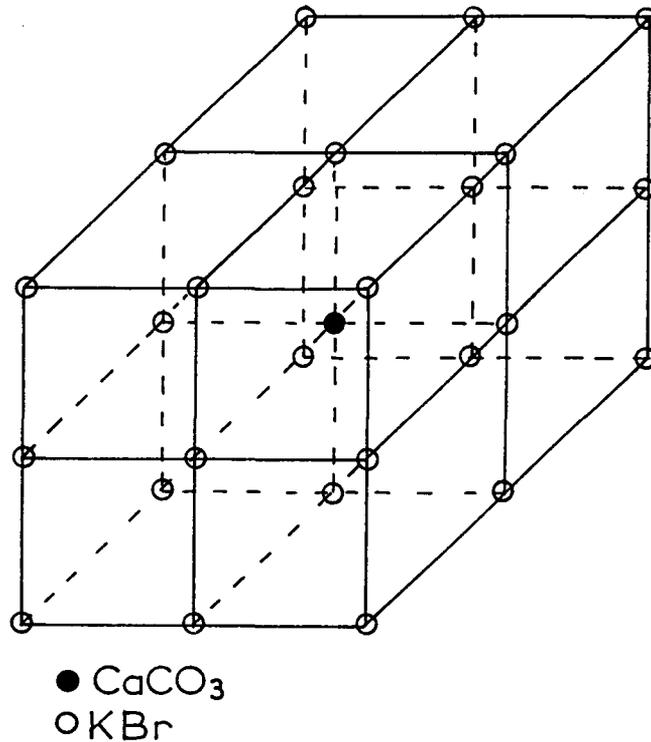


Schéma I : Une particule de CaCO₃ occupe le centre d'un réseau de huit mailles cubiques de particules de KBr

V-5 - COMPARAISON DES SPECTRES OBTENUS EN TRANSMISSION ET EN REFLEXION DIFFUSE AVEC DIFFERENTS DISPERSIFS

V-5-1 - Comparaison des spectres de transmission et de diffusion

La figure V-15 présente les spectres obtenus en réflexion diffuse pour une dilution à 0,5% correspondant à la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk et celui obtenu en transmission présenté en absorbance. Alors que pour l'analyte pur sous différentes formes (Fig. V-16) les bandes faibles sont fortement favorisées dans le spectre de réflexion diffuse qui présente même des bandes n'apparaissant pas dans le spectre d'une dispersion diluée (bande à 2915cm^{-1} due aux effets dispersifs), les spectres de réflexion diffuse de mélanges dilués dans le domaine de linéarité de la fonction de Kubelka-Munk sont très similaires à celui observé en transmission, en particulier pour les bandes faibles. Seule la bande d'absorption forte à $1420\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ présente des différences. Celles-ci sont vraisemblablement dues aux anomalies de dispersion qui provoquent une légère distorsion de la bande en même temps qu'une diminution d'intensité et un déplacement du maximum vers les faibles nombres d'onde.

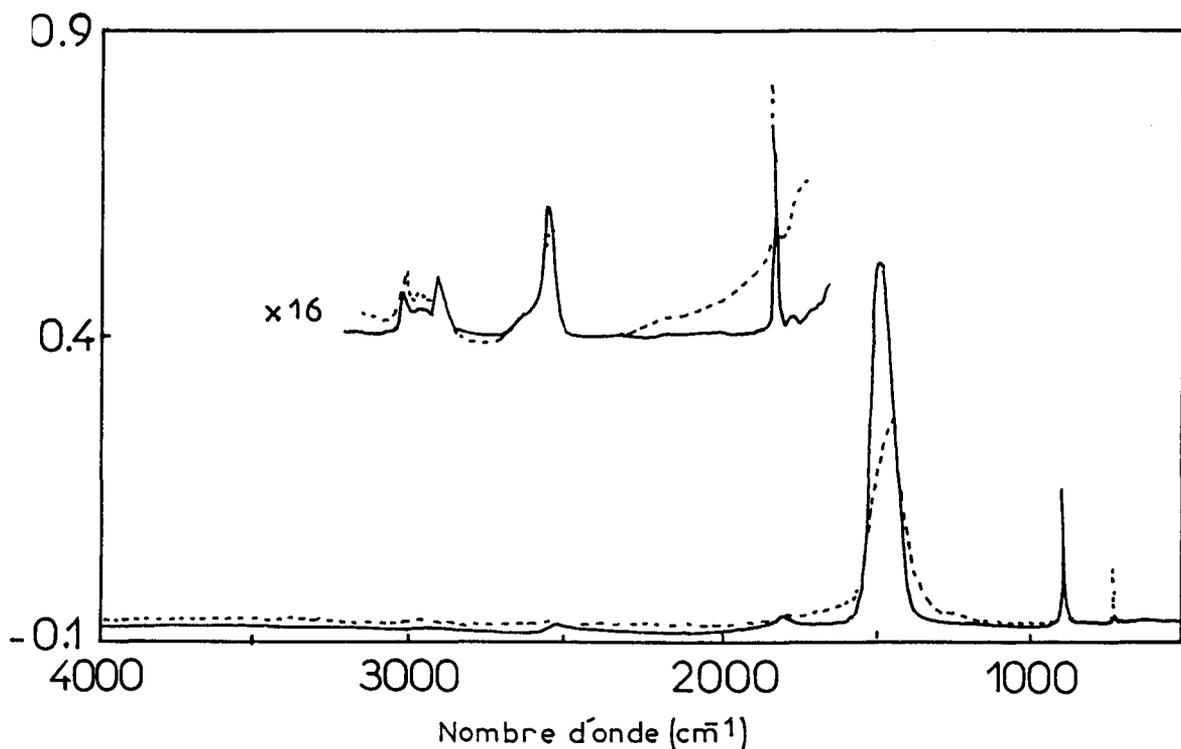


Fig. V-15 : Spectre IR de CaCO_3 de distribution granulométrique $71 < \phi < 90 \mu\text{m}$ dispersé dans KBr ($50 < \phi < 90 \mu\text{m}$) à 0,5% en poids
— en réflexion diffuse et traité par la loi de Kubelka-Munk (référence KBr ($50 < \phi < 90 \mu\text{m}$))
---- en transmission et tracé et absorbance (référence pastille de KBr (100mg))

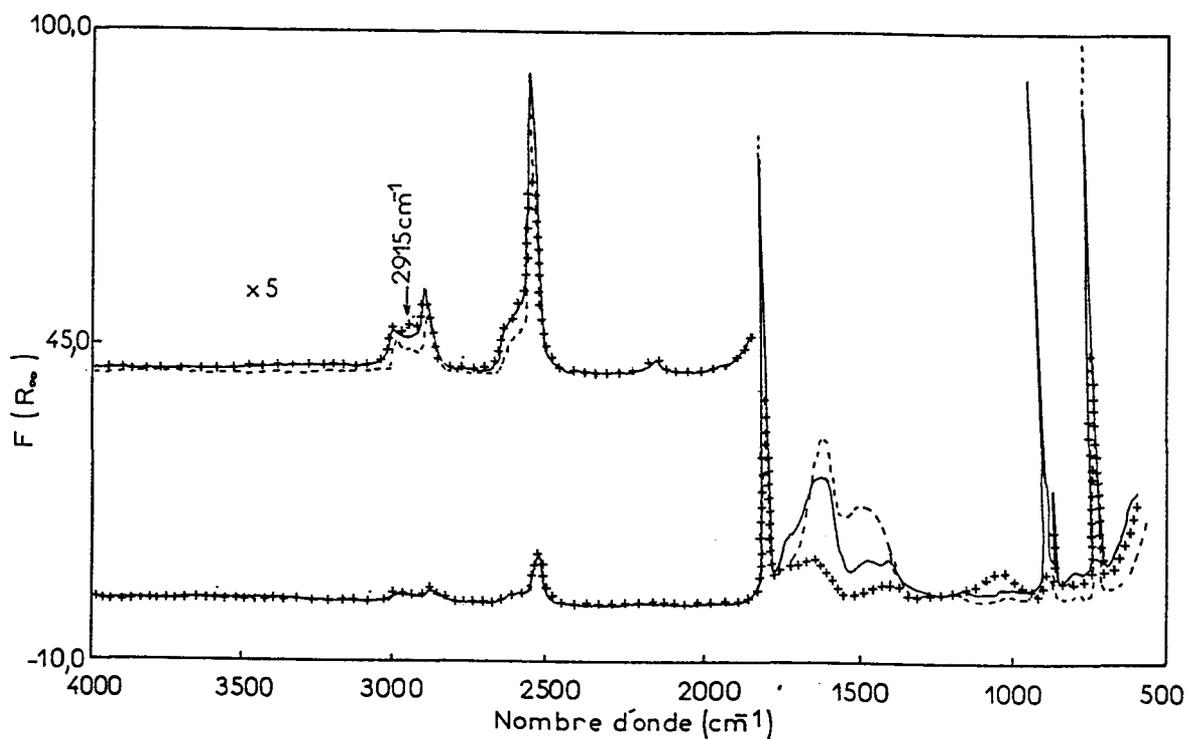


Fig. V-16 : Spectres IR de CaCO_3 pur en réflexion diffuse et traités par la loi de Kubelka-Munk
— $71 < d < 90 \mu\text{m}$; --- $d < 20 \mu\text{m}$; +++ massique (référence KBr $50 < d < 90 \mu\text{m}$)

En transmission, la masse de CaCO_3 analysée pour une pastille de 100mg à 0,5% en poids effectuée dans une pastilleuse de 13mm de diamètre est : $m = 0,5 \times \left(\frac{7}{13}\right)^2 = 0,145\text{mg}$, le diamètre du faisceau étant d'environ 7mm. En réflexion diffuse, l'extension latérale du volume de diffusion est de 4,6mm pour KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) de densité $\rho = 1,294\text{g/cm}^3$ et la profondeur d'interaction d'environ $650\mu\text{m}$. La masse prise en compte est de 14,05mg et puisque la concentration en analyte est de 0,5%, la masse d'analyte prise en compte est de $m = 0,07\text{mg}$. Si l'on considère qu'en réflexion diffuse le faisceau traverse deux fois les particules, la masse équivalente analysée est de $2 \times 0,07 = 0,14\text{mg}$. On voit ainsi que, au moins pour les absorptions moyennes, on retrouve bien un indice d'absorption K en réflexion diffuse double de celui mesuré en transmission, comme cela a été vu lors de la comparaison des théories continues et discontinues au chapitre I. On note de plus que pour les bandes d'absorption fortes, alors que celles-ci sont encore légèrement déformées par les effets de dispersion dans le spectre de transmission d'une pastille de KBr, elles apparaissent plus intenses et symétriques dans le spectre de réflexion diffuse.

V-5-2 - Influence de l'indice de réfraction du dispersif

Les figures V-17 et V-18 comparent les spectres des mélanges à 0,5% de CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$ et $71 < d < 90\mu\text{m}$) dans les dispersifs KBr, ZnSe et Si de même granulométrie ($50 < d < 90\mu\text{m}$). On constate cette fois que l'intensité des bandes faibles et fortes dépend beaucoup du dispersif choisi. On remarque qu'en passant d'un dispersif d'indice faible, KBr $n=1,5$, à un dispersif d'indice élevé, $n=2,42$, tel que ZnSe, l'intensité a diminué d'un facteur 2 à 3. Elle réaugmente légèrement quand on compare ZnSe avec Si. Il faut noter de plus qu'avec les dispersifs d'indice élevé, ZnSe et Si, la taille des particules de l'analyte influe également sur l'intensité des spectres, alors qu'elle influe peu dans le cas de KBr. On constate de plus figure V-19, où est comparée la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk pour deux dispersifs KBr et ZnSe, que la diminution de l'intensité des bandes confirmée par la diminution de la pente de la droite de Kubelka-Munk est corrélée à une augmentation du domaine de linéarité de la fonction de Kubelka-Munk. Celui-ci passe en effet de 1,5% en poids pour KBr à 10% en poids pour ZnSe. Cette forte variation du domaine de linéarité ne peut s'expliquer par la seule variation du nombre relatif de particules qui varie de 1,57 dans KBr à 3,09 dans ZnSe pour $m=1,5\%$, $d_a=70\mu\text{m}$ et $d_a=15\mu\text{m}$. Cette diminution d'intensité des bandes d'absorption de l'analyte quand l'indice de réfraction du dispersif augmente s'explique par le processus

ATR à l'interface analyte-dispersif. En effet, quand l'indice du dispersif n_1 (jouant le rôle du cristal) augmente, la profondeur de pénétration $d_{1/2}$ diminue.

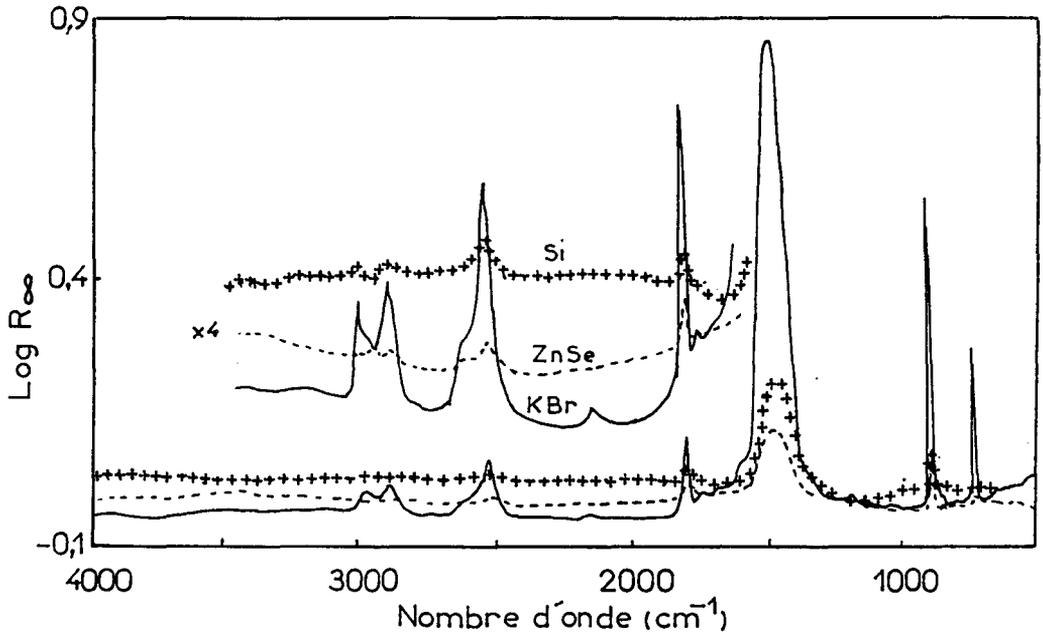


Fig. V-17 : Spectres IR en réflexion diffuse (en $-\log R$) de CaCO_3 de distribution granulométrique $d < 20 \mu\text{m}$ dispersé à 0,5% en poids dans :
— KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) référence KBr $50 < d < 90 \mu\text{m}$
---- ZnSe ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) référence ZnSe $50 < d < 90 \mu\text{m}$
++++ Si ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) référence Si $50 < d < 90 \mu\text{m}$

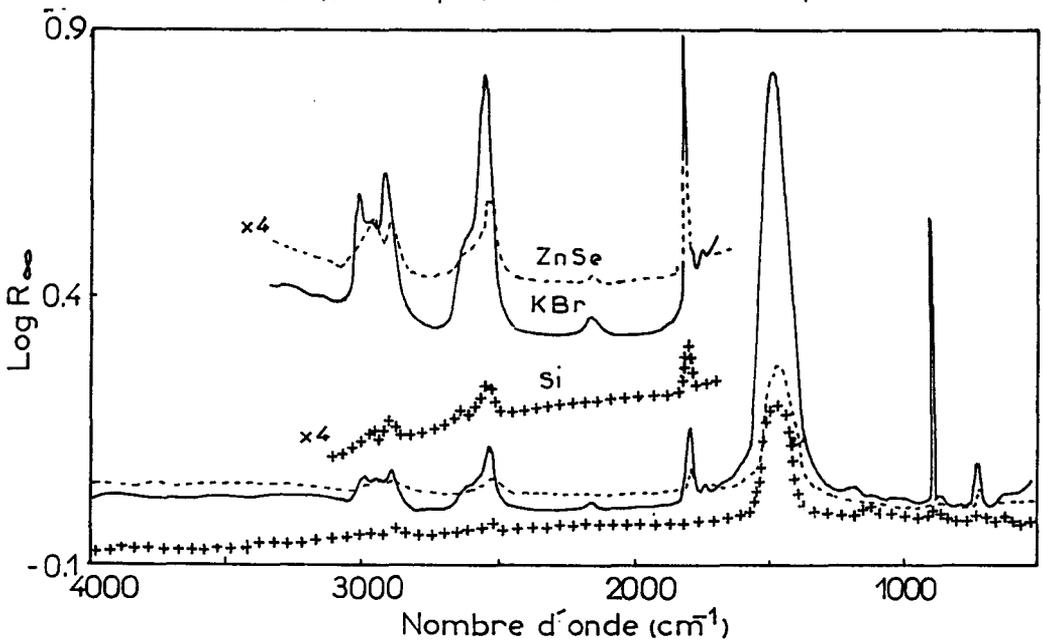


Fig. V-18 : Spectres IR en réflexion diffuse (en $-\log R$) de CaCO_3 de distribution granulométrique $71 < d < 20 \mu\text{m}$ dispersé à 0,5% en poids dans :
— KBr ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) référence KBr $50 < d < 90 \mu\text{m}$
---- ZnSe ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) référence ZnSe $50 < d < 90 \mu\text{m}$
++++ Si ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) référence Si $50 < d < 90 \mu\text{m}$

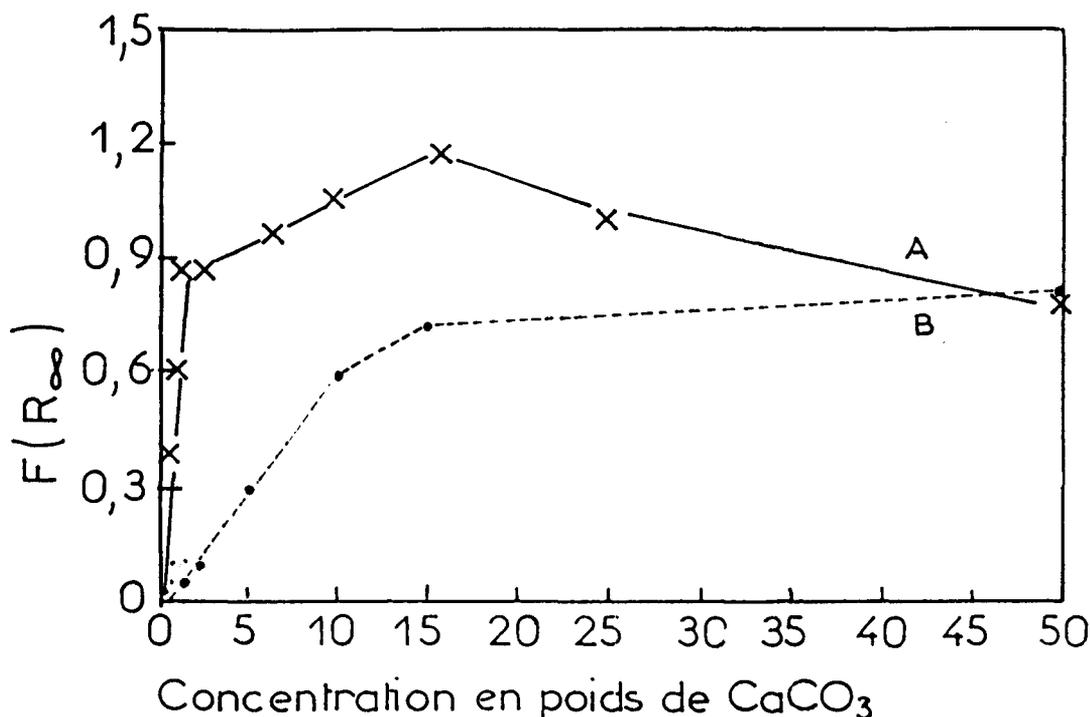


Fig. V-19 : Variation de l'intensité de la bande d'absorption à 1426cm^{-1} (en KM) en fonction de la concentration de CaCO_3 ($d < 20\mu\text{m}$) dilué dans
 A : KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$) référence KBr ($50 < d < 90\mu\text{m}$)
 B : ZnSe ($50 < d < 90\mu\text{m}$) référence ZnSe ($50 < d < 90\mu\text{m}$)

Discussion

Alors que précédemment Vincent et Hunt [4] avaient surtout distingué R_s et R_v dans le mécanisme de réflexion diffuse et la transmission de la lumière par les particules absorbantes, la forte extension latérale du volume de diffusion ne peut s'expliquer que par l'importance du phénomène de réflexion totale frustrée dans le cas du dispersif pur (Ch. IV). Dans le cas des mélanges de particules absorbantes et non absorbantes, ce phénomène va conduire au phénomène de réflexion totale atténuée à l'interface entre particules d'analyte et de dispersif. Le cas du modèle d'insertion des petites particules d'analyte dans les sites vacants du réseau de particules de dispersif illustre bien ce phénomène. Le réseau de particules de dispersif n'étant pas modifié, l'extension latérale reste la même. La profondeur de pénétration est cependant plus sensible à la présence de l'analyte fortement réfléchissant dans la région des fortes bandes d'absorption. Le phénomène ATR prédomine dans ce cas et alors que dans la région éclairée on va récupérer à la fois la diffusion due à la réflexion spéculaire et à la réflexion totale frustrée, il est normal d'observer une plus forte variation des bandes d'absorption dans la zone non éclairée que dans la zone éclairée. La perte

d'énergie diffusée est due uniquement à la réflexion totale atténuée à l'interface de particules dispersif-analyte. Celle-ci devient par conséquent le facteur principal commandant l'intensité du spectre de réflexion diffuse et il n'est pas surprenant que ce soit cette interface qui limite la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk. L'influence de la longueur d'onde et de l'indice du dispersif sur l'intensité des bandes est également en faveur d'un tel processus de réflexion totale atténuée.

Dans le cas du modèle de substitution, pour un rapport massique 50/50 de CaCO_3 dans KBr, on n'a plus de contact entre particules de dispersif, donc le processus de réflexion totale frustrée au contact de deux particules de dispersif est bloqué et il ne reste que le processus de transmission suivant les diagonales. Ceci peut être à l'origine de la différence de l'extension latérale de la matrice de KBr pur et du mélange CaCO_3 -KBr. Contrairement au modèle précédent, l'extension latérale est très sensible à l'absorption. Elle est plus grande quand l'absorption est forte. Ceci peut être expliqué en envisageant un processus de réflexion à la surface des particules de CaCO_3 . En effet, suivant les lois de Fresnel, la réflexion augmente quand k augmente. La profondeur de pénétration, contrairement à l'extension latérale, est plus importante aux longueurs d'onde où l'absorption est faible. Le processus envisageable dans ce cas est la transmission de la lumière à travers les particules de CaCO_3 . Quand la constante d'absorption est forte, la lumière s'atténue rapidement, ce qui résulte d'une faible profondeur d'interaction.

CONCLUSION

L'extension latérale importante du volume de diffusion est gouvernée surtout par le processus de réflexion totale frustrée due à la lumière piégée dans les particules de dispersif. La profondeur d'interaction est dans ce cas moins importante que l'extension latérale. Quand la taille des particules de l'analyte est très inférieure à la taille des particules de dispersif, et pour les faibles concentrations, les dimensions du volume de diffusion dépendent surtout de la matrice diluante puisque le nombre de contacts entre les particules reste le même que le nombre de contacts si la matrice diluante est pure. Quand la taille des particules de l'analyte est identique à celle des particules du dispersif, la substitution des particules de dispersif par celles de l'analyte diminue le nombre de contacts entre les particules du dispersif, ce qui résulte d'une variation des dimensions du volume de

diffusion en fonction de la concentration et de la constante d'absorption. Ces variations du volume de diffusion pourraient être à l'origine de la déviation de la fonction de Kubelka-Munk.

La linéarité de la fonction de Kubelka-Munk est très sensible au rapport de la taille de la particule d'analyte, à celle de la particule du dispersif, de l'indice d'absorption de l'analyte et de l'indice de réfraction du dispersif. Quand l'indice de réfraction de l'analyte et du dispersif sont très voisins et la taille des particules de l'analyte est inférieure à la taille des cavités de l'assemblage cubique des particules du dispersif, la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk disparaît lorsqu'il y a plus d'une particule d'analyte par cavité pour les fortes bandes d'absorption et lorsque les sites sont complètement remplis pour les faibles bandes d'absorption. Quand la taille des particules de l'analyte et du dispersif sont de même ordre de grandeur, la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk disparaît pour une concentration où il y a au moins une particule du dispersif entre deux particules de l'analyte pour les fortes bandes d'absorption et lorsqu'il y a apparition de contacts directs entre particules d'analyte pour les faibles bandes d'absorption. Quand l'indice du dispersif augmente, l'intensité des bandes d'absorption diminue et le domaine de linéarité de la fonction de Kubelka-Munk augmente aussi.

REFERENCES

- [1] P. Bouguer, *Traité d'optique sur la gradation de la lumière*, Paris (1760)
- [2] J.C.F. Zollner, *Photometrische untersuchungen*, Liepzig (1865)
- [3] F. Jentsch, *Ann. Physik* 39, 997 (1912)
- [4] R.K. Vincent et G.R. Hunt, *Appl. Optics* 7(1), 53 (1968)
- [5] P.J. Brimmer, P.R. Griffiths et N.J. Harrick, *Appl. Spectrosc.* 40(2), 258 (1986)
- [6] P.J. Brimmer et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* 41(5), 791 (1987)
- [7] P.J. Brimmer et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* 42(2), 242 (1988)
- [8] D.M. Hembree et H.R. Smyrl, *Appl. Spectrosc.* 43(2), 267 (1989)
- [9] R.G. Messerschmidt, *Appl. Spectrosc.* 39, 737 (1985)
- [10] B. Humbert, *Thèse*, Université Nancy I (1991)
- [11] W.W. Wendlandt et H.G. Hecht, *Reflectance spectroscopy*, Interscience Pub., New York (1966)
- [12] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy*, Springer Verlag, New York (1969)
- [13] H.G. Hecht, *Anal. Chem.* 48, 1775 (1976)

- [14] P. Kubelka et F. Munk, Z. Tech. Phys. 12, 593 (1931)
- [15] P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. 38, 448 (1948)
- [16] P.W. Yang, H.H. Mantsch et F. Baudais, Appl. Spectrosc. 40, 974 (1986)
- [17] N.R. Smyrl, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 553, Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy, 288 (1985)
- [18] R.S. Shreedhara Murthy et D.E. Leyden, Anal. Chem. 58, 1228 (1986)
- [19] G. Glauning, K.A. Kovar et U. Hoffman, Fresenius J. Anal. Chem. 338, 710 (1990)
- [20] S.A. Yeboah, S. Wang et P.R. Griffiths, Appl. Spectrosc. 38(2), 259 (1984)
- [21] M.P. Fuller et P.R. Griffiths, Anal. Chem. 50, 1906 (1978)
- [22] P.R. Griffiths et M.P. Fuller, Advanced in Infrared and Raman Spectroscopy, vol. 9, p. 64-129, R. Hester ed., Willey (1983)
- [23] A.G. Emslie, Progr. Astron. and Aeron. 18, 286 (1966)
- [24] J.M. Olinger et P.R. Griffiths, Anal. Chem. 60, 2427 (1988)
- [25] F. Delène-Mirouse, Thèse, Université Lille I (1992)
- [26] D.R. Ducan, J. Oil Colour Chem. Assoc. 45, 300 (1962)
- [27] T. Hattori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54(7), 1964 (1981)
- [28] D.J.J. Fraser et P.R. Griffiths, Appl. Spectrosc. 44(2), 193 (1990)

C H A P I T R E V I

**APPLICATION DE LA REFLEXION DIFFUSE
A L'ETUDE DES SURFACES ET INTERFACES
ETUDE DU GREFFAGE DES FIBRES DE NYLON 6,6
PAR LE METHACRYLATE DE METHYL**

INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu au début de ce travail, l'un de nos objectifs était de mieux comprendre certains résultats de la littérature obtenus dans le groupe de J.L. Koenig [1,2]. Ceux-ci montrent l'intérêt de la réflexion diffuse IRTF pour étudier l'interface polymère-polymère ou polymère-silice. Nous avons été amenés à examiner l'interface polyméthacrylate de méthyle (PMMA)-polyhexaméthylène-adipamide (nylon 6,6). Nous avons considéré deux types d'interfaces polymère-polymère : l'une constituée d'un film mince de PMMA déposé à la surface du nylon 6,6, l'autre constituée de fibres minces de nylon 6,6 sur lesquelles a été greffé du méthacrylate de méthyl, cette étude ayant pour but de préciser la nature du greffage à l'interface PMMA-nylon 6,6* .

La première interface se rapproche de celle décrite par Koenig *et al.* [1] et nous permettra d'illustrer les possibilités de la réflexion diffuse pour caractériser des couches très minces déposées à la surface de polymère, ou les propriétés de surface de ces dernières. La seconde nous servira à illustrer l'intérêt de cette technique pour analyser les propriétés structurales d'un matériau de renfort et la possibilité de caractériser des liaisons créées à cette interface.

VI-1 - CARACTERISATION D'UN FILM MINCE DE PMMA DEPOSE SUR DU NYLON 6,6

Le modèle choisi pour la reproduction de l'expérience de Koenig est un polyamide sur lequel est déposé le PMMA. Le polyamide est une fibre de nylon 6,6 "monofilament" épaisse, de section elliptique (grand axe 1mm, petit axe 0,3mm), commercialisée sous le nom de fibre "Hyten" par Dupont de Nemours. Le dépôt de PMMA à la surface de ces fibres a été réalisé par enduction au défilé dans une solution de PMMA à 2,5% en poids dans du chloroforme, puis séché pendant quelques minutes à 80°C. Ce revêtement constitue une interface couche mince de bas indice (PMMA $n=1,48$) - matériau épais de haut indice (nylon 6,6 $n=1,53$). Bien que la différence des indices de réfraction entre les deux matériaux soit plus faible, $\Delta=(n_{\text{nylon}} - n_{\text{PMMA}})=0,05$ contre $\Delta=(n_{\text{PET}} - n_{\text{PVF}_2})=0,16$, l'alternance des couches est optiquement équivalente à celle utilisée par Koenig *et al.* [1].

*Ces échantillons nous ont été aimablement fournis par le Centre d'Etudes et de Recherches Ladoux, Groupe Michelin, que nous remercions de cette collaboration.

VI-1-1 - Aspect microscopique du nylon 6,6 et de la couche de PMMA déposée

L'échantillon réalisé PMMA/nylon 6,6 présente une surface plus ou moins rugueuse (Fig. VI-1B), en comparaison à celle d'une fibre de nylon 6,6 témoin (Fig. VI-1A). On observe une certaine inhomogénéité de revêtement caractérisée par la présence de petits cratères de diamètre inférieur à $3\mu\text{m}$. Le revêtement semble cependant couvrir toute la surface de la fibre.

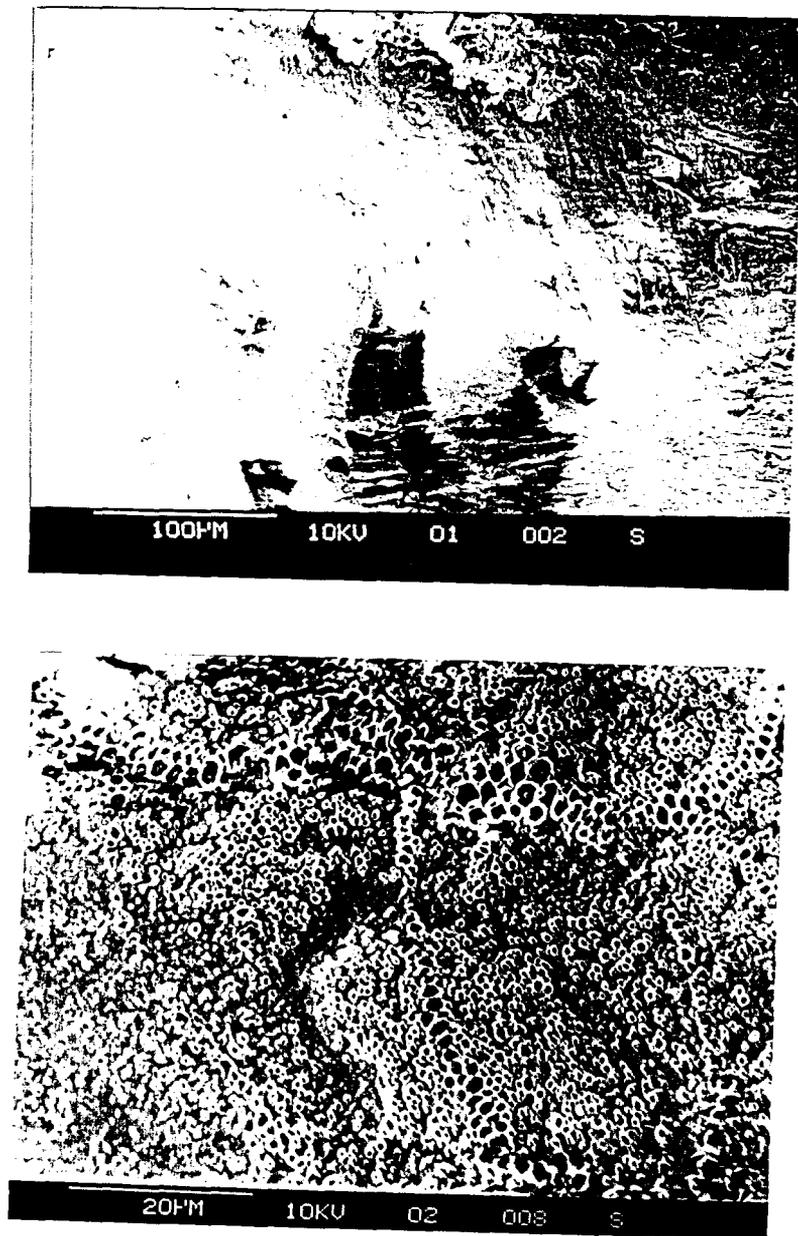


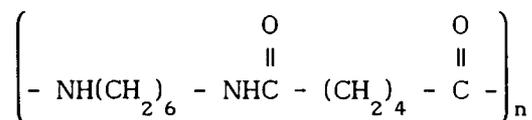
Fig. VI-1 : Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage des fibres Hyten : A non enduites, B enduites PMMA

VI-1-2 - Spectres de réflexion diffuse des matériaux de départ

Les figures VI-2 et VI-3 présentent les spectres de réflexion diffuse de poudres de PMMA ($50 < d < 90 \mu\text{m}$) et de nylon 6,6 ($50 < d < 90 \mu\text{m}$). Celles-ci ont été diluées à 2,5% en poids dans du KBr de granulométrie $50 < d < 90 \mu\text{m}$. Les spectres de réflexion diffuse obtenus pour ces poudres sont tout à fait comparables à ceux obtenus en transmission pour le PMMA en poudre analysé en pastilles de KBr par Dirlikov et Koenig [3,4] et en films pour le nylon 6,6 en transmission [5] ou par diffusion Raman par transformée de Fourier dans le proche infrarouge pour les fibres de nylon [6]. Il faut toutefois noter, comme le font remarquer English *et al.* [6], que l'intensité des bandes dans le spectre de réflexion diffuse peut ne pas représenter correctement la population réelle des différents modes de vibration. Les fréquences et l'intensité des bandes observées sont reportées dans le tableau VI-1.

Les fréquences et intensités observées sont comparées pour le PMMA avec celles observées pour un polymère atactique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyl ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$). Les attributions sont celles données par Dirlikov et Koenig [3,4] à partir de l'étude d'échantillons de PMMA marqués à l' ^{18}O et au deutérium, soit sur le groupement méthyl de la chaîne OCH_3 , soit sur les groupements méthylène et méthyl de la chaîne, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$. Ces attributions sont données en terme de vibration de groupe, bien qu'un calcul de champ de force ait été effectué pour ce polymère précisant la forme des modes normaux [4]. On peut remarquer un excellent accord entre les fréquences et les intensités décrites sommairement en terme de tF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible et tf : très faible.

Les fréquences et intensités observées en réflexion diffuse sont comparées dans le tableau VI-1 avec les fréquences mesurées par Schneider *et al.* [7] pour les modes inférieurs à 1700cm^{-1} et avec celles mesurées en Raman pour le nylon 6,6 par English *et al.* [6].



Les attributions proposées sont celles données par Jakes et Krimm [5] à partir d'un calcul de mode normaux basé sur le raffinement des spectres d'un grand nombre d'amides et de polyamides, utilisant également des molécules marquées au deutérium. Ces attributions sont données en terme de vibrations de groupe, sauf pour les modes amides I, II, ..., qui se réfèrent aux modes correspondant au N-méthylacétamide et sont liés aux forts couplages des coordonnées dans ce groupement. Les mouvements de déformation dans le plan δ ,

de balancement dans le plan W, de torsion t et de balancement perpendiculaire au plan r seront dénotés pour le groupement méthylène des chaînes N-hexyl par les lettres B, W, T et R avec un indice caractérisant la différence de phase du mode de fréquence lié à cette chaîne polyméthylène ; la notation (NH),(CO) indique qu'il s'agit d'une chaîne hexaméthylènediamine ou adipoyles vicinale à un groupement NH ou CO. On remarque à nouveau une bonne correspondance entre les fréquences des bandes mesurées en réflexion diffuse et celles observées dans la littérature.

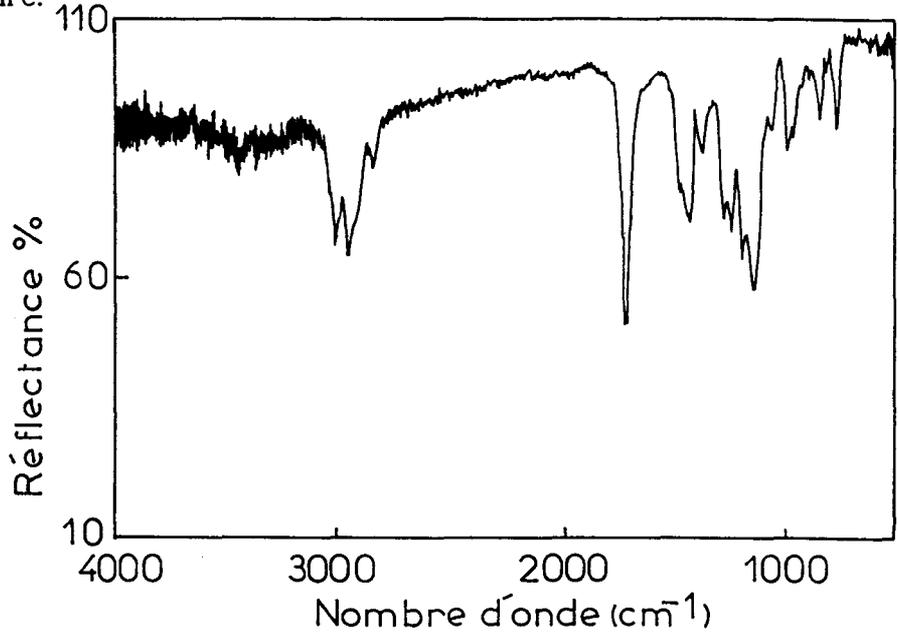


Fig. VI-2 : Spectre de réflexion diffuse de la poudre de PMMA diluée dans KBr à 2,5% en poids

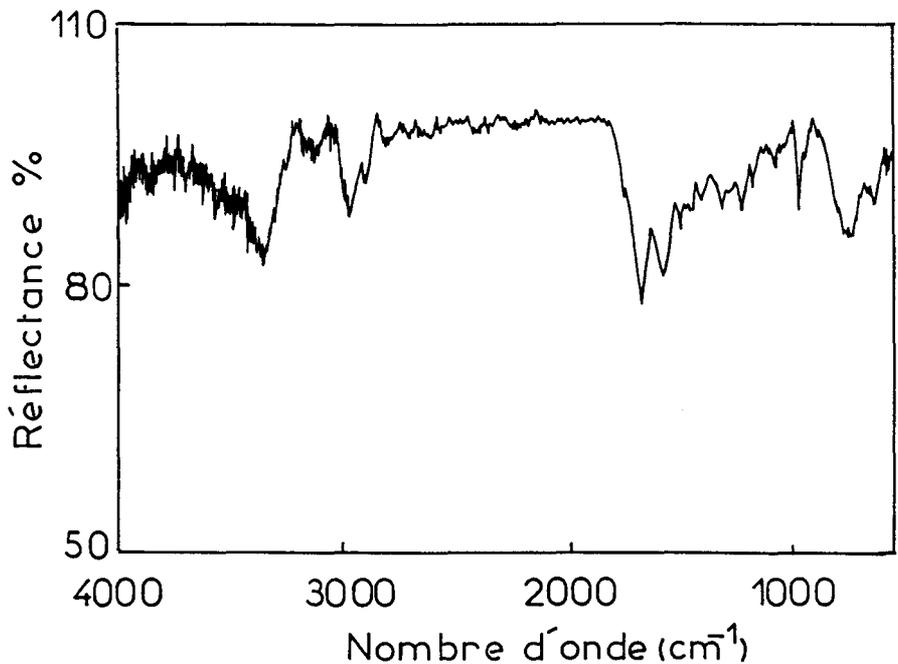


Fig. VI-3 : Spectre de réflexion diffuse de la poudre de nylon 6,6 diluée dans KBr à 2,5% en poids

Tableau VI-1 : Fréquences des bandes d'absorption et attribution des modes de vibration du PMMA et du nylon 6,6

Nylon 6,6			PMMA		
$\bar{\nu}$ observées		Attributions	$\bar{\nu}$ observées		Attributions
réfl. diff.	film [5,6]	[5,6]	réfl. diff.	[3,4]	[3,4]
3304F		ν NH			
3082m	2960	$\nu_{as}((CH_2)NH)$	2996m	2996m	$\nu((C)CH_3)$ et $\nu((O)CH_3)$
2953F	2954	$\nu_{as}((CH_2)-CO)$	2952F	2952F	$\nu_s(CH_2)$, $\nu((C)CH_3)$ et $\nu((O)CH_3)$
2865F	2862	$\nu_s((CH_2)N-H)$	2915f	2920fe	$\nu((O)CH_3)$
	2868	$\nu_s((CH_2)CO)$	2848f	2844f	$\nu((O)CH_3)$
1740tf			1732tF	1732tF	$\nu(C=O)$
1643F	1640	Amide I			
1541F	1551	Amide II			
	1480	B ₆ (NH)	1485m	1483m	$\delta((O)CH_3)$
1467m	1471	B ₄ (NH)	1464m	1465fe	$\delta((C)CH_3)$
	1446	B ₂ (NH)	1450F	1450F	$\delta(CH_2)$, $\delta((CO)CH_3)$ et $\delta((O)CH_3)$
1419f	1423	B ₂ (CO)		1438F	$\delta((O)CH_3)$
1376m	1376	Amide III	1388m	1388m	$\delta((C)CH_3)$
			1367f	1368tf	t(CH ₂) ou w(CH ₂)
1273m	1281	w ₃ (CO)	1269F	1270F	
	1226	w ₁ (NH), t(CH ₂)	1241F	1242F	
1201mf	1201	w ₁ (CO)	1189F	1194tF	bande associée avec les vibrations des groupements ester C-O et C-C
1182tf	1183	T ₆ (NH)	1141F	1150tF	
1145m	1145	T ₄ (CO)	1062tf	1063f	vibration du squelette C-C
1065tf	1065	vibration de valence du squelette			
1045f	1043				
	1017				
	988	R ₅ (NH)			
934m	934	$\nu(C-CO)$	968m	967m	r((C)CH ₃)
905f	908	R ₃ (CO)	916f	915tf	
	798	R ₃ (NH)	846(m)	842m	r(CH ₂)
731m	732	R ₁ (NH)	826tf	827tf	$\nu_s(C-O-C)$
			810tf	810tf	
690F	695	Amide V	754(m)	752m	$\nu_s(C-C)$ squelette
585	583	Amide VI		484f	$\delta(C-(CO)-O)$ hors du plan
535	535	vibration de déformation du squelette			

B : bending δ , w : wagging w, T : twisting t, R : rocking r, tF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible

VI-1-3 - Caractérisation du film de PMMA déposé sur fibre Hyten par réflexion totale atténuée ATR

L'accessoire ATR utilisé pour l'enregistrement des spectres est un accessoire horizontal à six réflexions utiles (angle d'incidence 45°) commercialisé par SPECAC. Il est muni d'un cristal de ZnSe de dimension 5cm de longueur et 1cm de largeur et d'une presse qui permet d'obtenir un bon contact optique entre l'échantillon et le cristal (Fig. VI-4).

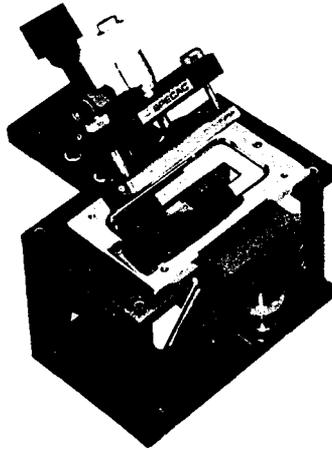


Fig. VI-4 : Accessoire de réflexion totale atténuée muni d'une presse

Pour avoir des mesures reproductibles et comparables d'un échantillon à un autre, toute la surface du cristal a été couverte par les fibres et la pression exercée sur ces films est toujours du même ordre de grandeur. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 2cm^{-1} et 250 accumulations. Le spectre des fibre Hyten pur (Fig. VI-5A) est similaire au spectre de la poudre de nylon 6,6 mesuré en réflexion diffuse. Le spectre des fibres Hyten enduites de PMMA présente simultanément des bandes d'absorption du nylon 6,6 et du PMMA (Fig. VI-5B). Cependant, l'intensité des bandes d'absorption du nylon 6,6 est plus faible que dans le cas des fibres Hyten pures. Le spectre de différence (Fig. VI-5C) est un spectre comparable au spectre du PMMA pur.

En supposant que le revêtement des films Hyten par le PMMA est homogène sur toute la surface des fibres, on peut estimer l'épaisseur de la couche de PMMA à partir de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'échantillon en utilisant l'équation suivante [8] :

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

où λ est la longueur d'onde

θ l'angle d'incidence

n_{21} l'indice relatif : $\frac{\text{indice de l'échantillon}}{\text{indice du cristal}}$

n_2 l'indice moyen de l'échantillon ($n_2=1,5$)

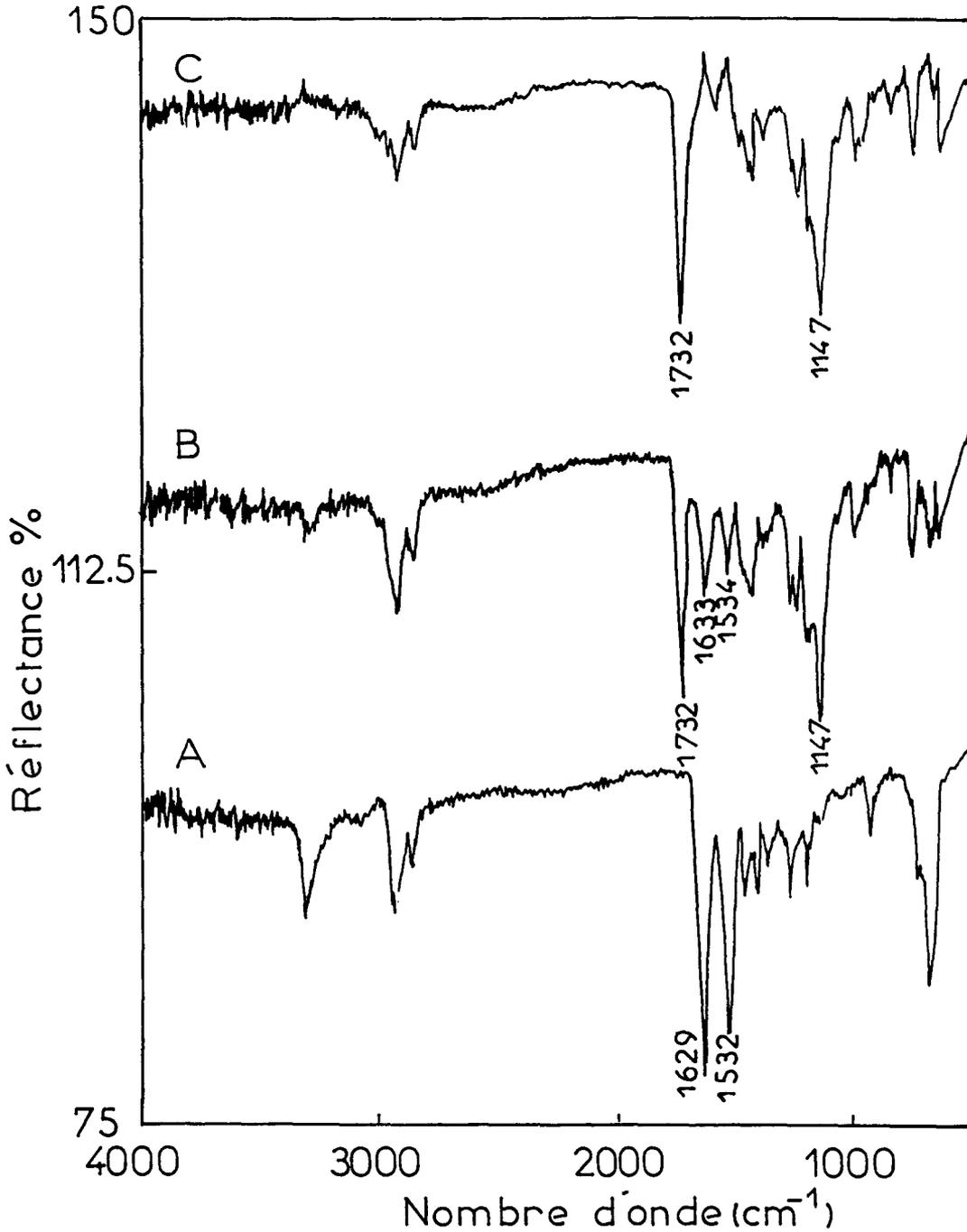
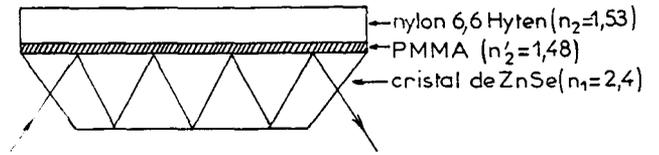


Fig. VI-5 : Spectres de réflexion totale atténuée des fibres Hyten

A : fibres Hyten non traitées (témoin)

B : fibres Hyten enduites par le PMMA (2,5% en poids)

C : spectre de différence B - 0,54A

La longueur d'onde choisie pour déterminer cette profondeur de pénétration est $\lambda_1 = 6,12 \mu\text{m}$ (1633cm^{-1}) qui correspond à la bande d'absorption la plus intense du nylon 6,6.

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = 6,12 \mu\text{m} \\ \theta = 45^\circ \\ n_{21} = \frac{1,5}{2,4} = 0,625 \end{array} \right\} dp = 1,227 \mu\text{m}$$

A partir de la variation de l'intensité "en absorbance" de la bande d'absorption des fibres Hyten à 1633cm^{-1} , entre un échantillon constitué de fibres nues et un ature échantillon constitué de fibres enduites, on peut évaluer l'épaisseur de la couche de PMMA.

Dans la mesure où les indices de réfraction du Nylon 6,6 et du PMMA sont très proches l'un de l'autre et dans une configuration (θ , n_{21} , polarisation, nombre de réflexions) donnée, la "profondeur de pénétration" dp ne dépend pas de l'épaisseur de PMMA. Pour de faibles absorptions, l'absorbance du Nylon 6,6 s'exprime :

$$A = \log \frac{R_{\text{réf.}}}{R_{\text{mes.}}} \sim \int_0^\infty e^{-\left(\frac{2z}{dp}\right)} \cdot dz \quad (z^\perp \text{ surface})$$

En l'absence du film de PMMA (expérience a), l'absorption du Nylon 6,6 se produit de $l = 0$ jusqu'à l'infini :

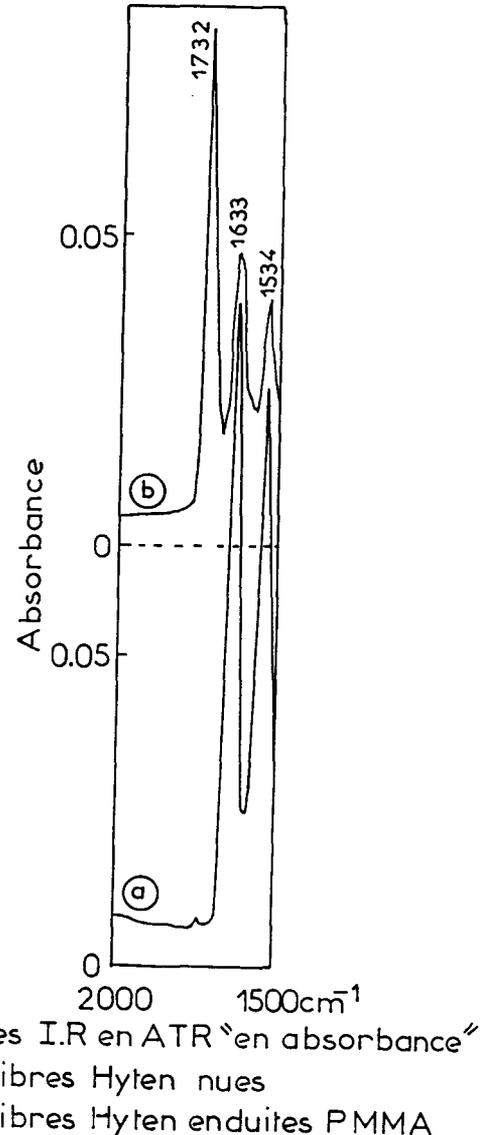
$$A_a \sim \frac{dp}{2}$$

En présence d'une épaisseur l de PMMA (expérience b) et à une fréquence où le PMMA n'est pas absorbant, l'absorption se produit de l à l'infini :

$$A_b \sim \frac{dp}{2} e^{-\frac{2l}{dp}}$$

Ainsi à 1633cm^{-1} où : $dp = 1,227 \mu\text{m}$, $A_a = 0,1075$ et $A_b = 0,0475$:

$$l = \frac{dp}{2} \ln \frac{A_a}{A_b} = 0,5 \mu\text{m}.$$



VI-1-4 - Caractérisation de la couche de PMMA par réflexion diffuse

Pour faciliter les mesures en réflexion diffuse, les fibres Hyten ont été enroulées autour d'une lame en acier et glissées dans une matrice en acier (Fig. VI-6). Les spectres de réflexion diffuse obtenus directement sur les fibres Hyten non enduites (Fig. VI-7A) et sur les fibres Hyten enduites de PMMA (Fig. VI-8B) sont saturés à cause de la grande absorption du nylon 6,6 et présentent de plus des effets liés à la dispersion. La seule information qu'on peut en tirer est l'apparition de la bande d'absorption du PMMA à 1732cm^{-1} qui correspond au mode de vibration $\nu\text{C=O}$ ester, dans le cas des fibres enduites PMMA. Puisque l'accessoire Harrick peut être utilisé en mode spéculaire (Chap. II), nous avons mesuré les spectres de réflexion spéculaire des fibres Hyten seules (Fig. VI-7B et VI-8A) et de PMMA massique poli (Fig. VI-8C). Pour la fibre témoin, qui présente une surface plus ou moins polie (Fig. VI-1A), le spectre de réflexion diffuse et le spectre de réflexion spéculaire sont très comparables et sont dominés par les effets de dispersion. Les bandes Amide I et Amide II ont des nombres d'onde à 1643 et 1541cm^{-1} (Tab. VI-1) proches de la moyenne des extréma observés pour ces deux bandes $(1667+1632)\frac{1}{2} = 1649\text{cm}^{-1}$ et $(1664+1532)\frac{1}{2} = 1598\text{cm}^{-1}$. Le spectre de réflexion diffuse de l'échantillon recouvert d'une couche de $0,68\mu\text{m}$ de PMMA est un spectre qui présente des effets de dispersion liés au PMMA et au nylon 6,6 et la bande $\nu(\text{C=O})$ ester du PMMA est observée à la position moyenne des deux premiers extréma $(1722+1746)\frac{1}{2} = 1734\text{cm}^{-1}$ donnée dans le tableau VI-1.

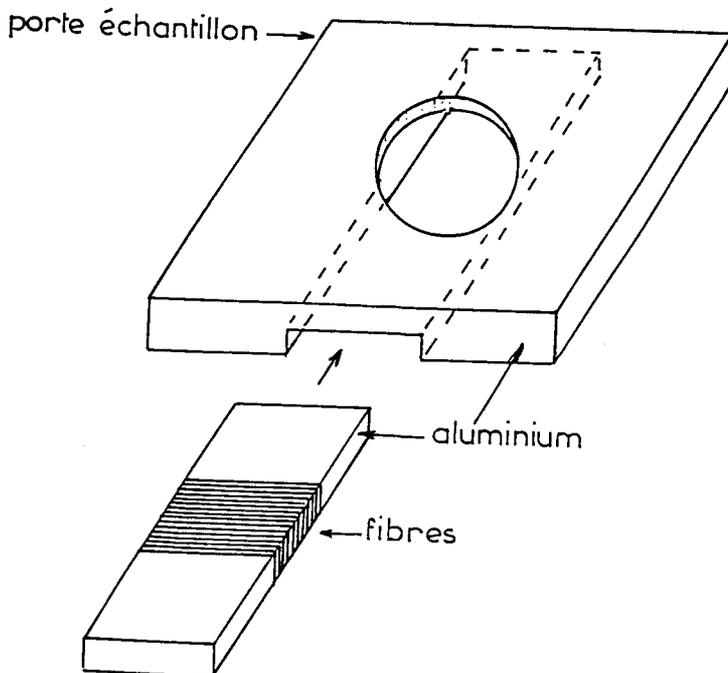


Fig. VI-6 : Porte-échantillon utilisé en réflexion diffuse pour l'étude des fibres

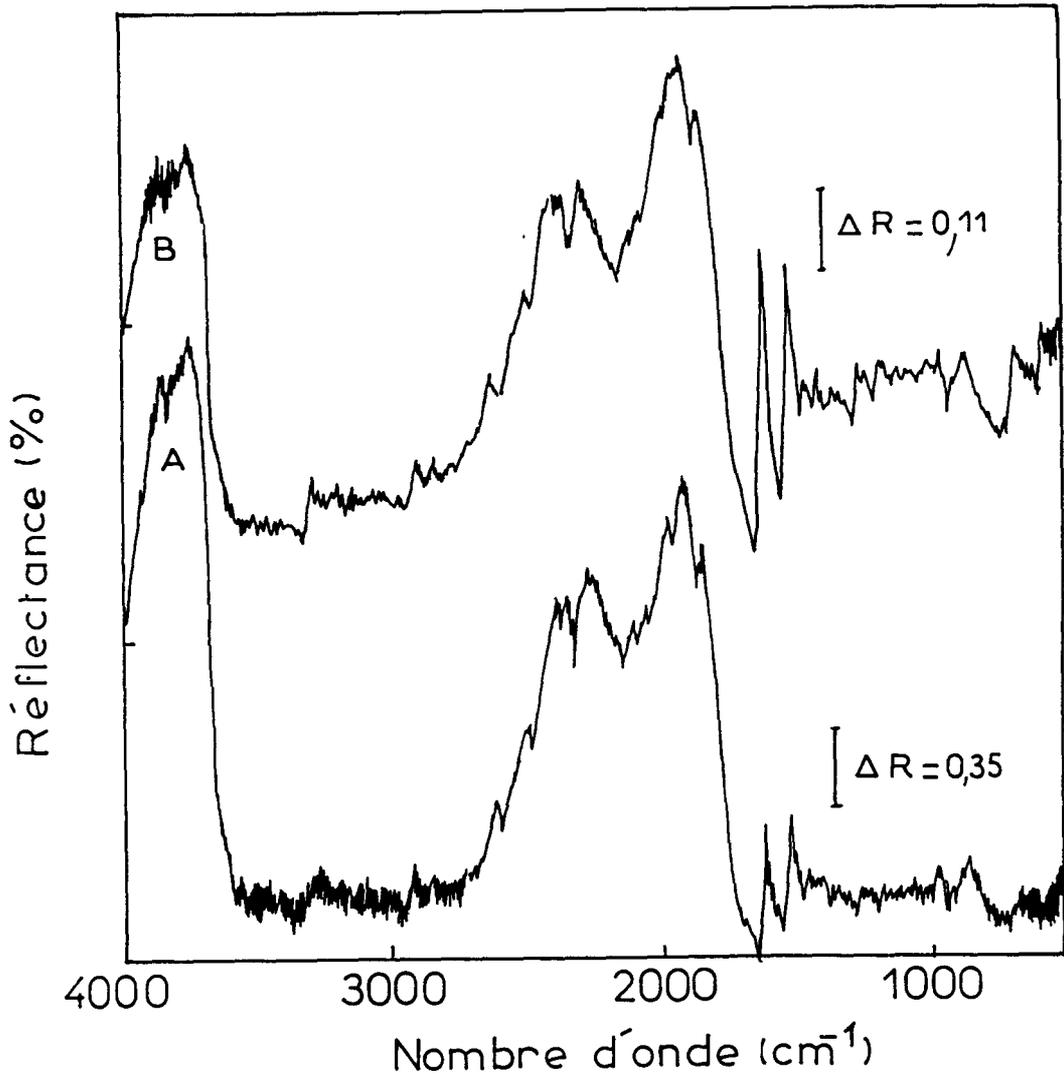


Fig. VI-7 : Spectres des fibres Hyten non enduites :
A : spectre de réflexion diffuse. Réf. ZnSe ($50 < d < 90 \mu\text{m}$)
B : spectre de réflexion spéculaire. Réf. miroir incliné (mode spéculaire)

Les spectres de réflexion diffuse ont été examinés suivant la technique de Koenig *et al.* [1] avec deux dispersifs différents : KBr ($n=1,5$) et ZnSe ($n=2,4$), mais de même granulométrie, $50 < d < 90 \mu\text{m}$. Ils sont présentés sur la figure VI-9A et B. On constate que pour de faibles ajouts de dispersifs, 5 à 10mg, l'aspect des spectres ressemble encore fortement à celui observé en réflexion spéculaire ou diffuse en l'absence de dispersif. On note cependant un glissement apparent en fréquence des bandes dues à la superposition des spectres d'absorption et de réflexion (effet de dispersion). Ainsi, dès l'addition de 5mg de KBr, la bande liée aux absorptions $\nu(\text{C}=\text{O})$ du PMMA passe de 1752 à 1735cm^{-1} . On constate qu'au fur et à mesure de l'addition du

dispersif les bandes du nylon 6,6 diminuent en intensité par rapport à celles du PMMA. Pour un ajout de 20mg de KBr (Fig. VI-9A), le spectre du PMMA caractérisé par les bandes à 1732, 1425, 1464, 1450, 1388, 1269, 1241, 1189 et 1141cm^{-1} prédomine. Le spectre du nylon 6,6 est cependant encore caractérisé par des bandes larges vers 1643 et 1541cm^{-1} correspondant aux bandes intenses Amide I et Amide II. On note également que les bandes du PMMA entre 1350 et 1460cm^{-1} apparaissent plus intenses que celles situées entre 1100 et 1300cm^{-1} par suite de leur superposition avec celles correspondant aux modes $\delta'(\text{CH}_2)\text{NH}$ et Amide III du nylon 6,6. Pour les additions de ZnSe, dès 20mg de dispersif, le spectre du nylon 6,6 a cependant disparu et les intensités relatives des bandes du PMMA sont comparables à celles précédemment observées en réflexion diffuse pour une dispersion de PMMA en poudre dans le KBr (Fig. VI-2) On peut de plus remarquer que, comme en ATR (Fig. VI-5C), l'intensité des bandes de faible nombre d'onde semble favorisée par rapport à celle des bandes situées aux nombres d'onde plus élevés par suite de la dépendance en λ de la profondeur de pénétration. Il faut de plus rappeler que par suite de la différence de densité des poudres non tassées (Chap. III), $d=1,29$ pour KBr et $1,97$ pour ZnSe, une même masse de dispersif correspond à une épaisseur de couche environ 1,5 fois plus élevée pour KBr que pour ZnSe.

Le comportement des spectres de cet échantillon en présence d'ajouts de dispersif correspond tout à fait à celui décrit par Koenig *et al.* [1] pour un film mince de PVF_2 sur PET. Il illustre de plus parfaitement le mécanisme prépondérant que nous avons mis en évidence pour la réflexion diffuse. Les spectres observés avec une masse appropriée de dispersif (29mg KBr ou 30mg ZnSe) sont en effet tout à fait comparables à un spectre obtenu en ATR, le réseau de particules de dispersif non absorbant jouant le rôle de microprisme ATR, la lumière transitant de particules en particules par réflexion totale frustrée. A l'interface polymère-poudre, la lumière piégée dans les particules par réflexion totale perd de l'énergie par absorption (réflexion totale atténuée). La réflexion totale atténuée est commandée par la profondeur de pénétration qui diminue avec l'indice de réfraction du milieu haut indice. On sépare ainsi mieux avec ZnSe le spectre du film de PMMA $0,68\mu\text{m}$ de celui du nylon 6,6. On note enfin que la dépendance en λ de la profondeur de pénétration influe sur l'intensité relative des bandes comme en ATR. Rappelons de plus que le fort étalement du volume de diffusion $\phi_1=4,5\text{mm}$ par rapport à la surface éclairée $\phi_e<2,5\text{mm}$ augmente considérablement la surface observée. La profondeur de pénétration du rayonnement dans la poudre de KBr ou ZnSe dépend de la nature du dispersif. Il est normal que le spectre du PMMA soit fortement

atténué pour une masse de KBr de 30mg (équivalent à une épaisseur de dispersif d'environ $300\mu\text{m}$), alors qu'il ne l'est pas encore pour une masse identique de ZnSe par suite de la différence de densité des deux poudres. Cette épaisseur de dispersif est cependant nettement inférieure à la profondeur de pénétration qui a été évaluée entre 375 et $900\mu\text{m}$ pour KBr. La complaisance du dispersif vis à vis des formes de l'échantillon dont les particules épousent au mieux la géométrie des fibres améliore le contact optique entre ces deux milieux. Cette technique est ainsi particulièrement bien adaptée à l'examen de la surface des fibres enduites ou greffées.

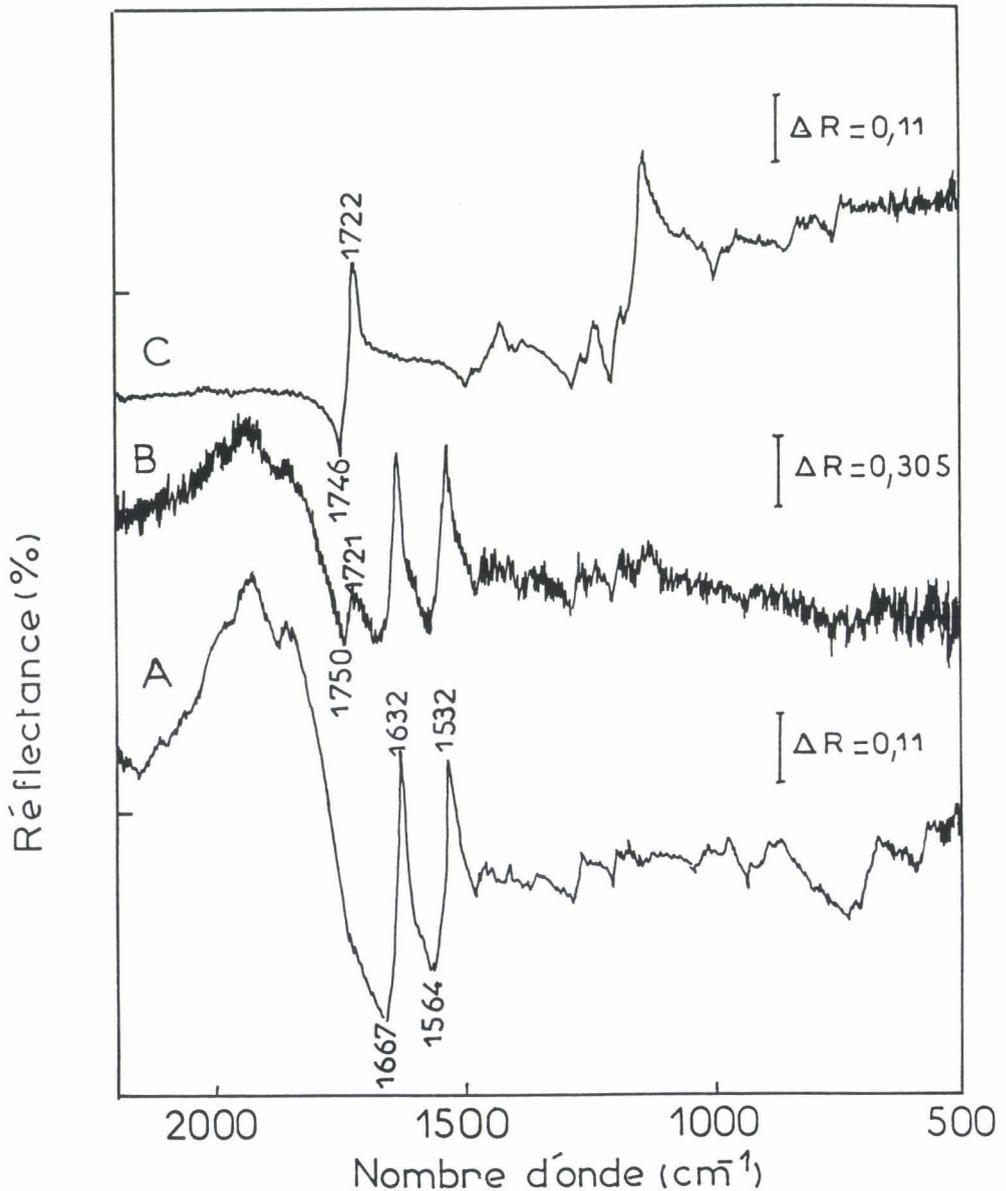


Fig. VI-8 : A : spectre de réflexion spéculaire des fibres Hyten non enduites
réf. miroir incliné
B : spectre de réflexion diffuse des fibres Hyten enduites PMMA
réf. ZnSe ($50 < d < 90\mu\text{m}$)
C : spectre de réflexion spéculaire de PMMA massique (surface polie)
réf. miroir incliné

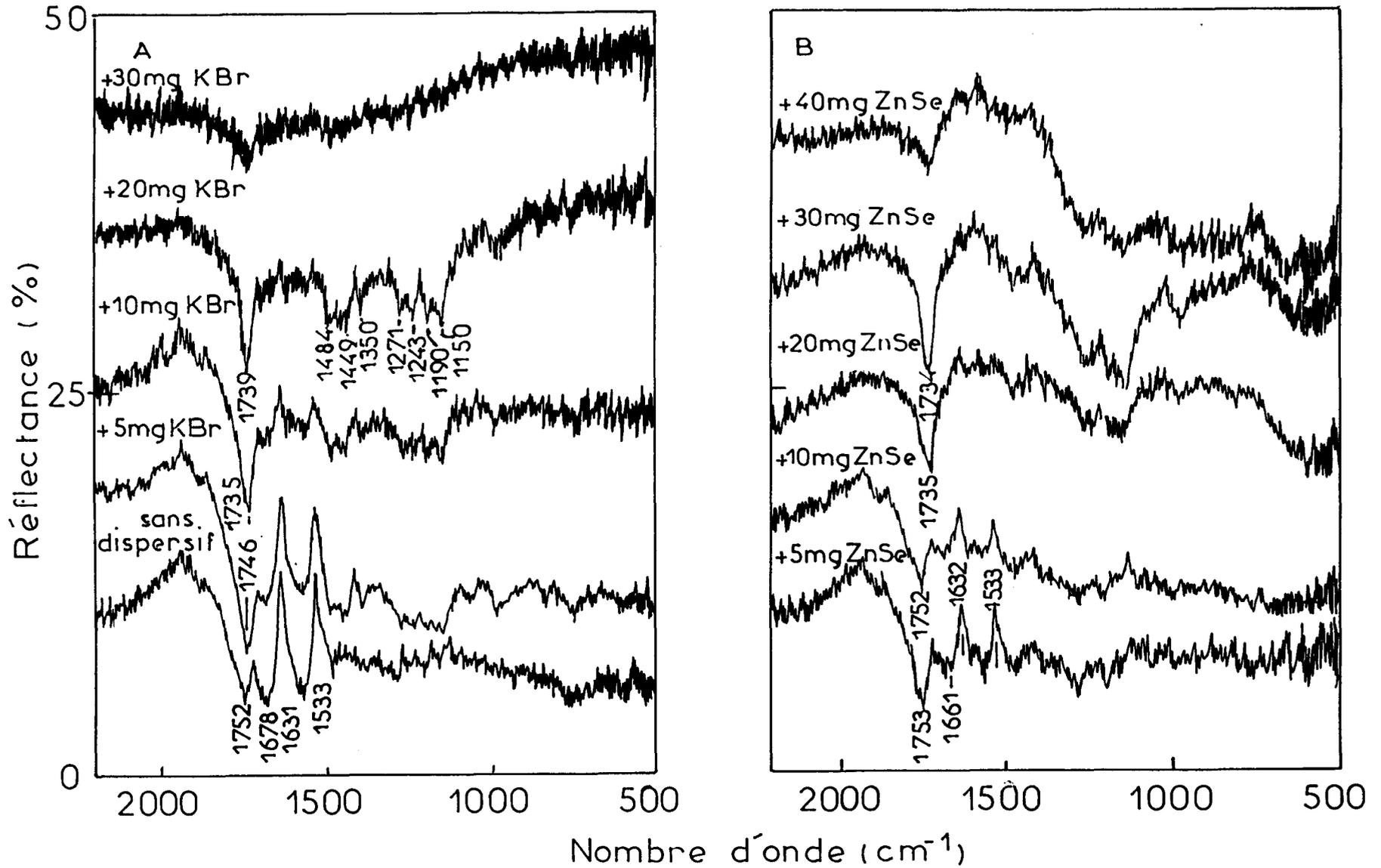


Fig. VI-9 : Evolution du spectre de réflexion diffuse des fibres Hyten enduites PMMA en fonction de la masse de KBr (A) ou de ZnSe (B) déposée

VI-2 - APPLICATION DE LA TECHNIQUE DE REFLEXION DIFFUSE A L'ETUDE DU GREFFAGE DES FIBRES DE NYLON 6,6, DE DIAMETRE 10 A 14 μ m PAR LE METHACRYLATE DE METHYL MMA

VI-2-1 - Greffage des fibres de nylon (rappels bibliographiques)

Le nylon 6,6 fait partie de la grande famille des polyamides ou nylons. Ce sont des polymères thermoplastiques linéaires avec des groupes amides répartis sur toute la chaîne de polymère.

Les nylons sont en général utilisés dans l'industrie sous forme de filaments ou de fibres pour la fabrication de vêtements, des couvertures, des ceintures de sécurité automobile, des parachutes, en bonneterie et dans l'industrie pneumatique, etc. Les fibres de nylon sont utilisées seules ou avec d'autres fibres. L'importance des fibres de nylon réside dans leur grande stabilité, leur élasticité, leur résistance à l'abrasion et aux moisissures et dans leur apparence soyeuse. A côté de ces propriétés supérieures aux fibres naturelles, elles possèdent certains inconvénients qui sont par exemple une faible résistance thermique, d'où l'intérêt de la modification de ces fibres pour remédier à ces inconvénients.

La modification d'un polymère se fait physiquement ou chimiquement pour obtenir de nouvelles ou de meilleures propriétés physiques ou chimiques. La modification chimique du nylon par greffage d'un copolymère a été amplement étudiée dans le but d'obtenir les nouvelles propriétés désirées. Le greffage consiste à modifier les propriétés de la surface de la fibre sans affecter les propriétés du cœur. Le greffage a des avantages sur toutes les autres méthodes car, en choisissant des monomères adéquats, on peut apporter des propriétés supplémentaires sans affecter les propriétés de base du matériau.

a - Différentes méthodes de greffage

Un homopolymère est composé de chaînes constituées par des unités de monomères identiques alors qu'un copolymère est composé de chaînes constituées par deux ou plusieurs types de monomères différents chimiquement. Un copolymère greffé, dans le sens général du terme, est composé d'une chaîne principale constituée entièrement d'un même type de monomère X sur laquelle est attachée une ou plusieurs sortes de chaînes composées de monomères Y comme il est illustré ci-dessous :

thermique [31], bonne adhésion des fibres au caoutchouc (industrie du pneumatique) [32-34].

Le greffage des fibres de nylon 6,6 par le methacrylate de méthyl réalisé au CRL Ladoux a été effectué suivant une méthode radicalaire avec un photoamorceur. Deux taux de greffage ont été réalisés : 2% et 10% en poids. Les fibres de nylon 6,6 témoin ont été désensimées par extraction au soxlhet dans du chloroforme pendant 24 heures. Les techniques de spectrométrie IR utilisées pour la caractérisation de l'ensimage de ces fibres sont la microscopie IR en mode de transmission, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffuse.

VI-2-2 - Etude par microscopie IR "en transmission" de la morphologie et de la composition des fibres de nylon 6,6 greffées MMA

Les fibres de nylon 6,6 sont cylindriques et ont un diamètre de 10 à 13 μ m. Les spectres micro-infrarouge obtenus par transmission sont souvent saturés. La présence de défauts sur ces fibres (zones aplaties) nous a permis de mesurer des spectres moins saturés présentés sur la figure VI-10 : fibres de nylon 6,6 désensimées (A), greffées 2% MMA (B) et greffées 10% MMA (C). La seule différence à noter entre ces spectres est l'augmentation de l'intensité relative de la bande d'absorption à 1732 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ ester du PMMA. Le spectre de la fibre est essentiellement celui du nylon 6,6 dont les bandes sont à des nombres d'onde très voisins de ceux donnés dans le tableau VI-1. Les espèces chimiques greffées sont en effet présentes en très faible quantité. Nous avons également enregistré des spectres sur le bord et sur l'extrémité de la fibre de façon à ce que la contribution du nylon au spectre soit la plus faible possible. Certains de ces spectres sont présentés sur la figure VI-11. Dans ce cas, l'intensité relative de la bande d'absorption correspondant au mode de vibration $\nu\text{C}=\text{O}$ ester est plus grande, et il y a apparition d'autres bandes correspondant à l'absorption du PMMA même si celles-ci sont d'intensité faible :

- 2953-59 correspondant à $\nu((\text{O})\text{CH}_3)$
- 1435 $\delta((\text{O})-\text{CH}_3)$
- 1151 vibrations du squelette
- 1065-66
- 846 $\delta(\text{C}-(\text{CO})-\text{O})$ hors du plan

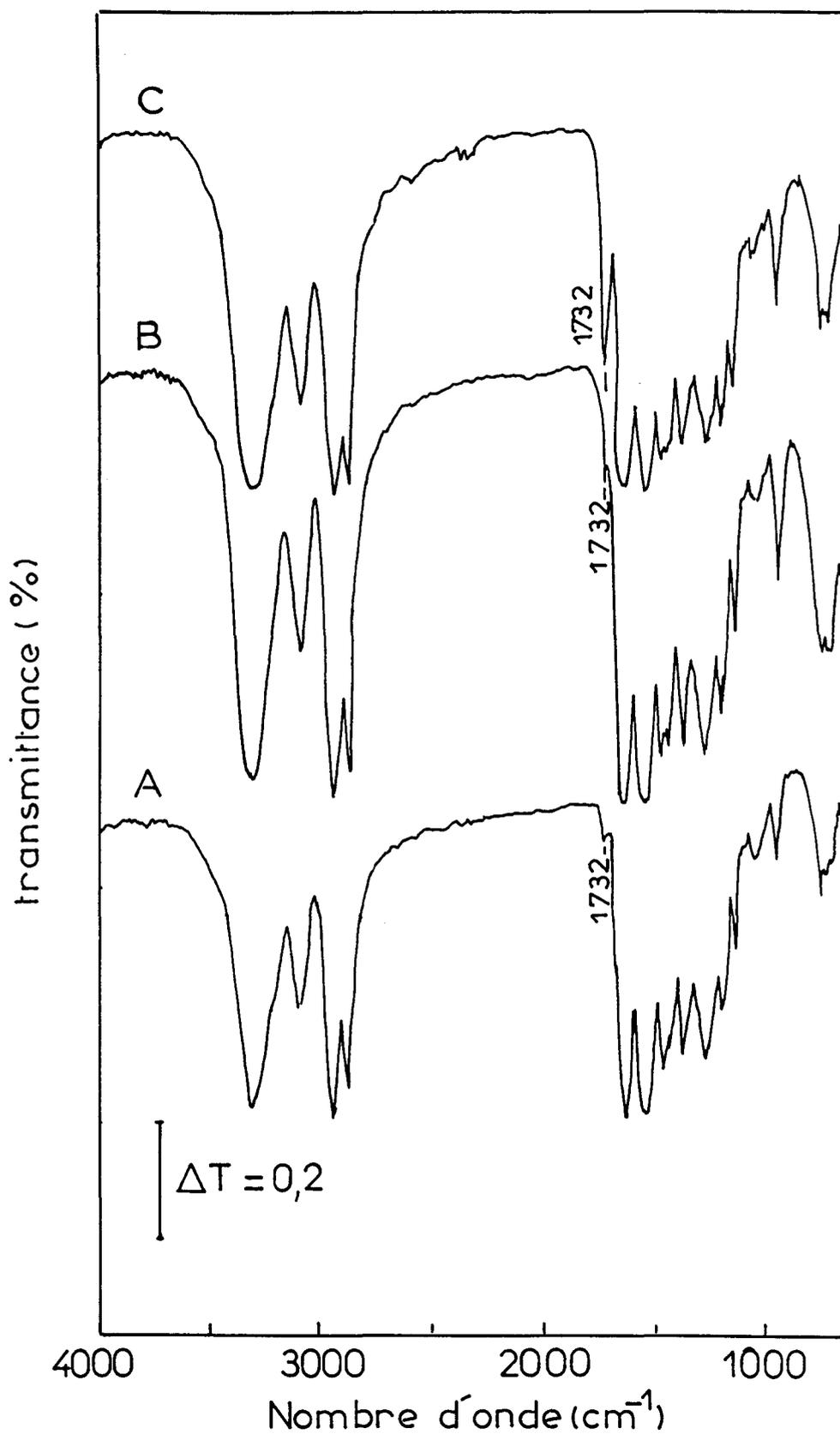


Fig. VI-10 : Spectres de transmission micro-infrarouge des fibres de nylon 6,6
A : fibres témoins ; B : fibres greffées 2% MMA ; C : fibres greffées 10% MMA

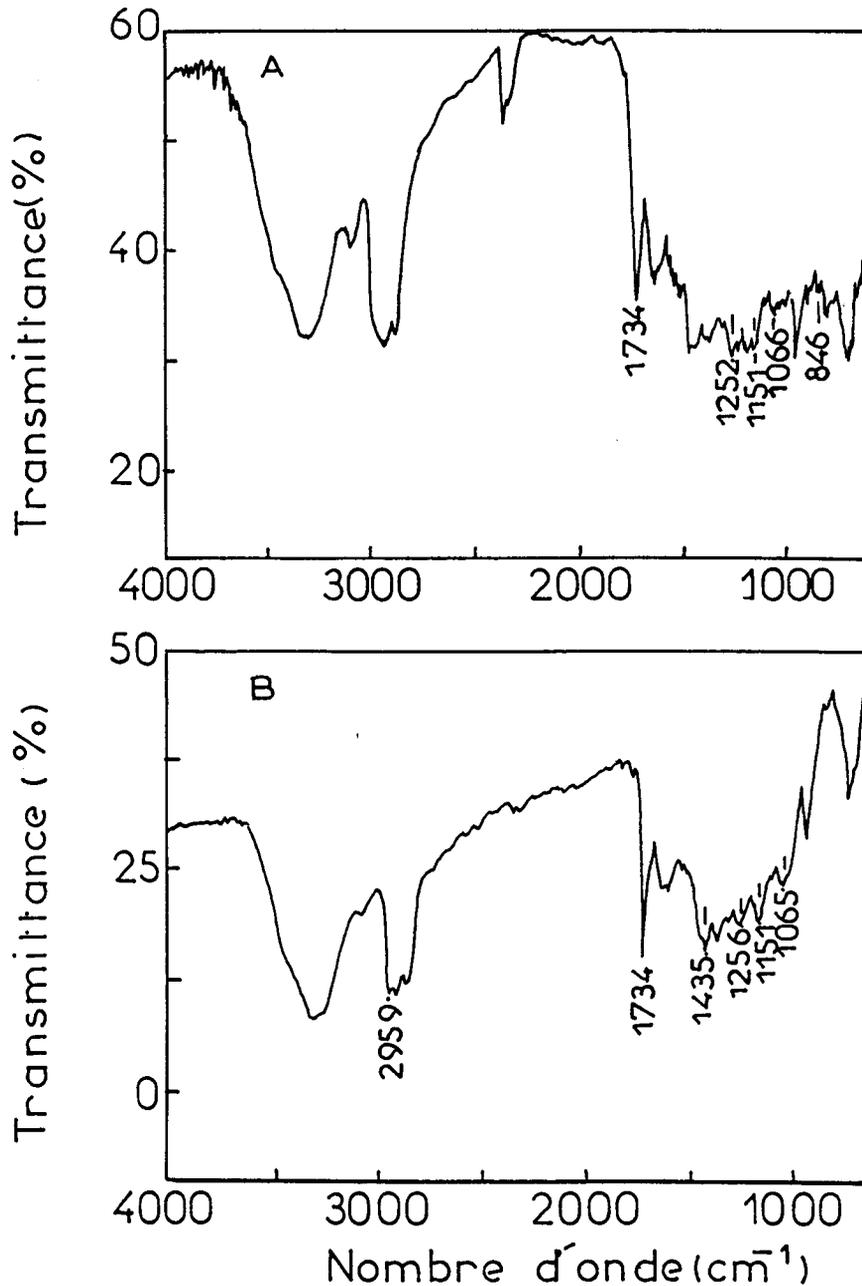


Fig. VI-11 : Spectres de transmission micro-infrarouge des fibres de nylon 6,6 greffées 10% MMA

A : le faisceau est focalisé sur le bord de la fibre

B : le faisceau est focalisé sur l'extrémité de la fibre

VI-2-3 - Etude des fibres de nylon 6,6 greffées MMA par réflexion totale atténuée

L'accessoire ATR utilisé est le même que celui décrit précédemment. La surface du cristal a été complètement couverte par les fibres et la pression exercée sur ces fibres est de même ordre de grandeur pour tous les échantillons. Les spectres mesurés (Fig. VI-12) montrent, en plus du spectre du nylon 6,6, une augmentation de l'intensité relative de certaines bandes

d'absorption avec l'augmentation du taux de greffage :

- 2916 et 2858 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux modes de vibration $\delta\text{C-H}$ et νCH_2 ,
- 1740 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration $\nu\text{C=O}$ ester du PMMA,
- 1139-1145 cm^{-1} qui correspond à un mode du groupement ester [3,4].

Dans le cas des fibres de nylon 6,6 greffées 10% MMA (Fig. VI-12C), on note l'apparition d'une bande d'absorption à 1069 cm^{-1} qui correspond vraisemblablement au mode du squelette C-C du PMMA [3,4]. Le tableau VI-II regroupe toutes les fréquences des bandes d'absorption observées ainsi que leur attribution.

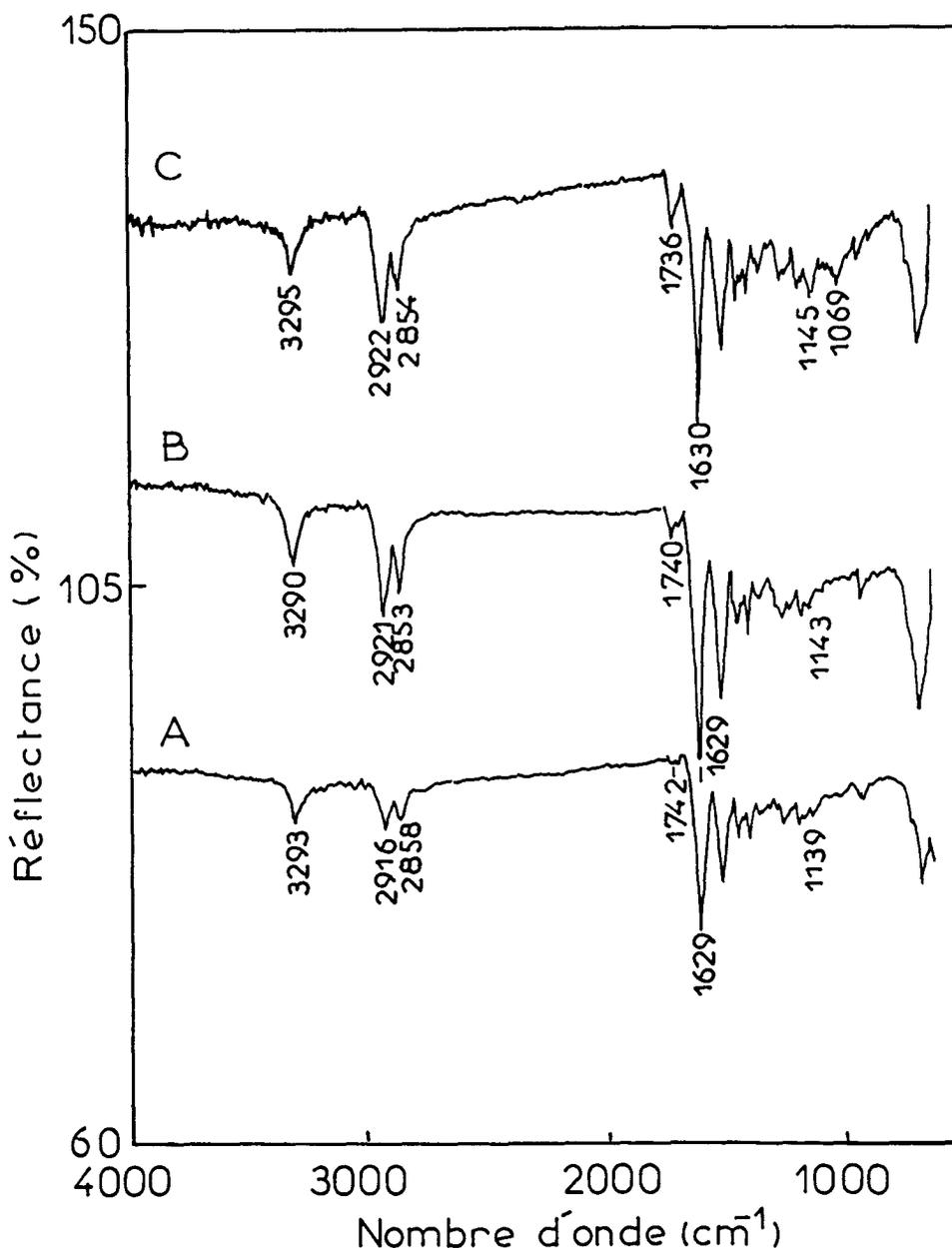


Fig. VII2 : Spectres ATR des fibres de nylon 6,6
A : désensimées ; B : greffées 2% MMA ; C : greffées 10% MMA

Tableau VI-II : Fréquences des bandes d'absorption des fibres de nylon 6,6 greffées MMA observées en ATR et attribution

nombre d'onde (cm ⁻¹)			
nylon 6,6 témoin	nylon 6,6 greffé		Attributions
	2% MMA	10% MMA	
3293	3290	3295	$\nu(\text{NH})$ nylon 6,6
2916	2921	2922	2 $\delta\text{C-H } \nu(\text{OCH}_3)$ PMMA
2858	2853	2854	$\nu\text{CH}_2 \nu(\text{OCH}_3)$ PMMA
1742	1740	1732	$\nu\text{C=O}$ (ester) PMMA
1712	1711	1714	$\nu\text{C=O}$ ensimage trans
1629	1629	1630	Amide I nylon 6,6 [5]
1532	1532	1531	Amide II nylon 6,6
1464	1463	1464	$\delta_4 \text{N-H}$ nylon 6,6 [5]
1416	1415	1416	$\delta_2(\text{CO})$ nylon 6,6 [5]
1368	1369	1368	Amide III nylon 6,6 [5]
1273	1270	1267	$\text{W}_3(\text{CO})$ nylon 6,6 [5]
-	-	1245	bandes associées avec les vibrations du groupement ester PMMA [3,4]
1198	1196	1194	
1179	1177	1177	$t_6 \text{NH}$ nylon 6,6 [5]
1139	1143	1145	bande faible du nylon $t_4(\text{CO})$ + bande du groupement ester
-	-	1069	vibration du squelette C-C [3,4] PMMA
933	933	932	$\nu(\text{C-CO})$ nylon 6,6 [5]
906	906	906	$r_3(\text{CO})$ nylon 6,6 [5]
717	717	719	$r_1(\text{NH})$ nylon 6,6
681	682	684	Amide VI nylon 6,6

VI-2-4 - Etude des fibres de nylon 6,6 greffées MMA par réflexion diffuse

Comme dans le cas des fibres Hyten, les fibres de nylon 6,6 ont été enroulées autour d'un support solide recouvert de papier aluminium et glissé dans une matrice en acier (Fig. VI-6). Les spectres de réflexion diffuse obtenus directement sur les fibres (Fig. VI-13) sont saturés et présentent des effets liés à la dispersion. Mais, dans ce cas, la saturation des bandes et la dispersion sont moins importantes que dans le cas des fibres Hyten, ceci est

dû vraisemblablement au faible diamètre de ces fibres (10 à 14 μm) qui favorise la diffusion en comparaison avec les fibres Hyten de forme elliptique (grand axe 1mm, petit axe 0,3mm). La seule information que l'on puisse tirer de ces mesures est l'augmentation de l'intensité relative de la bande d'absorption à 1732 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ ester). Pour avoir des informations plus précises sur la couche d'ensimage, nous avons utilisé la même méthode que dans le cas des fibres Hyten, c'est à dire déposition d'une couche fine d'un dispersif sur le lit de fibres. Les dispersifs utilisés sont les mêmes que ceux utilisés précédemment (KBr $n=1,5$ et ZnSe $n=2,4$), de granulométrie $50 < d < 90 \mu\text{m}$. L'évolution du spectre des fibres de nylon 6,6 greffées 10% MMA en fonction de la masse de KBr (Fig. VI-14A) ou de ZnSe (Fig. VI-14B) déposée sur le lit de fibres montre une forte décroissance en intensité des bandes d'absorption du nylon 6,6 pour laisser les bandes d'absorption de la couche d'ensimage apparaître. La comparaison des figures VI-14A et VI-14B montre, comme dans le cas des fibres Hyten, qu'avec ZnSe les bandes dues à l'absorption de la couche d'ensimage sont plus intenses qu'avec KBr. Le phénomène s'explique, comme dans le cas des fibres Hyten, par l'intervention du processus ATR.

Dans la suite de ce travail, on utilisera ZnSe comme agent dispersif puisqu'il donne un meilleur spectre de la couche d'ensimage et ceci pour une masse optimale de 30mg. La comparaison des spectres des fibres de nylon 6,6 (désensimées A, greffées 2% ; MMA B, greffées 10% ; MMA C) après un ajout de 30mg de ZnSe (Fig. VI-15, Tab. VI-III) montre, comme en micro-infrarouge et ATR, que l'intensité de la bande d'absorption à 1732 cm^{-1} augmente avec le taux de greffage. Pour les fibres désensimées, le spectre de réflexion diffuse (Fig. VI-15A) montre que le désensimage n'est pas total. De plus, un couple de bandes à 1673 et 1510 cm^{-1} , caractéristique du greffage (bandes Amide I et Amide II d'une amide tertiaire [35,36]), est présent dans ces trois spectres. Son intensité relative à l'intensité de la bande à 1732 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ ester) diminue quand le taux de greffage augmente. Ceci laisse supposer que, comme nous l'avons indiqué plus haut, le greffage s'effectue sur les fonctions NH du nylon 6,6, conduisant à la formation d'un groupement amide tertiaire qui serait caractérisé par des modes Amide I et Amide II vers 1673 et 1510 cm^{-1} et peut être par un mode $\nu_a(\text{NC}_2)$ qui participerait à la bande large observée vers 1280 cm^{-1} .

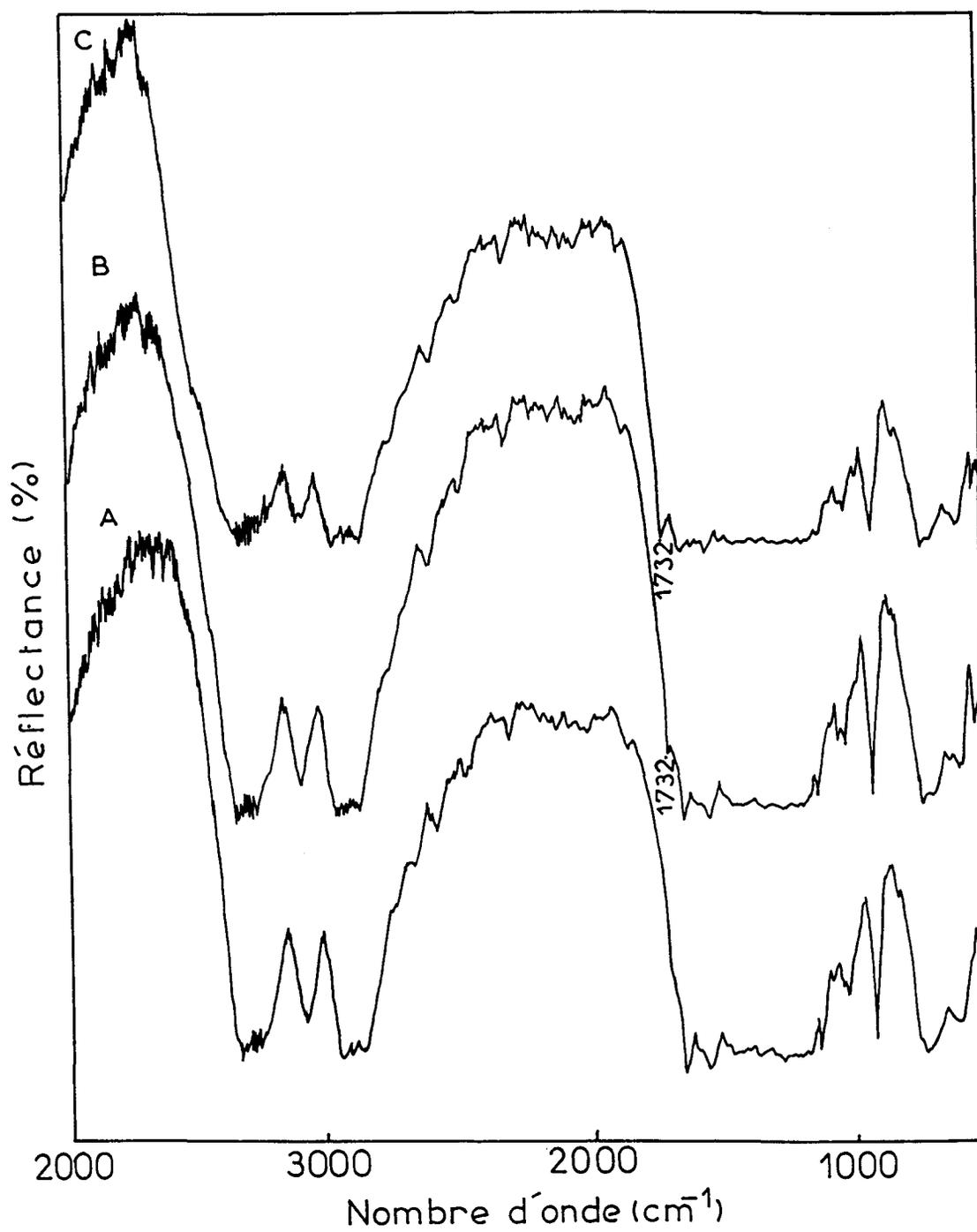


Fig. VI-13 : Spectres de réflexion diffuse des fibres de nylon 6,6
(1) désensimées, (2) greffées 2% MMA, (3) greffées 10% MMA

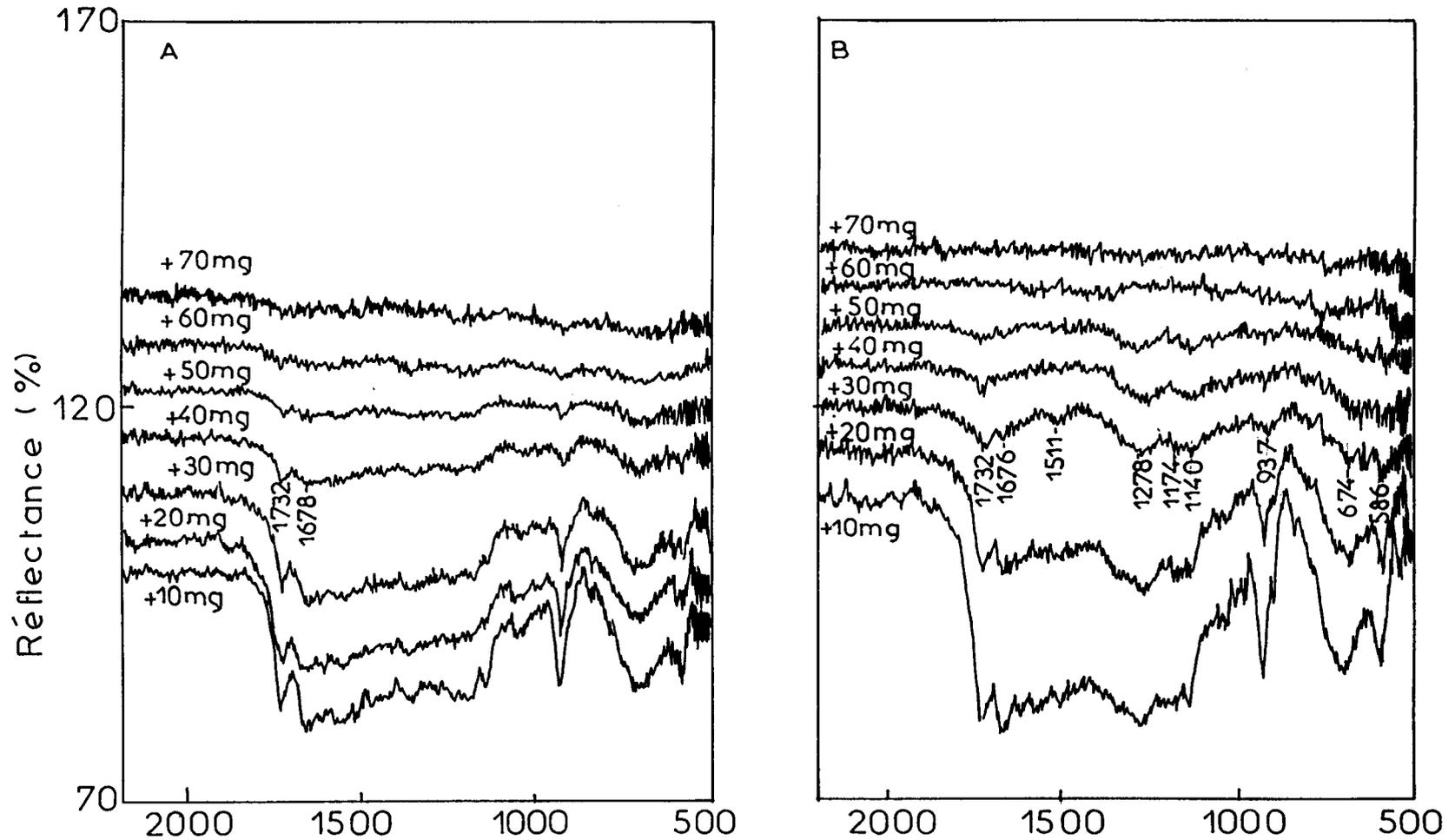


Fig. VI-14 : Evolution du spectre de réflexion diffuse des fibres de nylon 6,6 greffées 10% MMA en fonction de la masse du KBr (A) ou de ZnSe (B) superposée

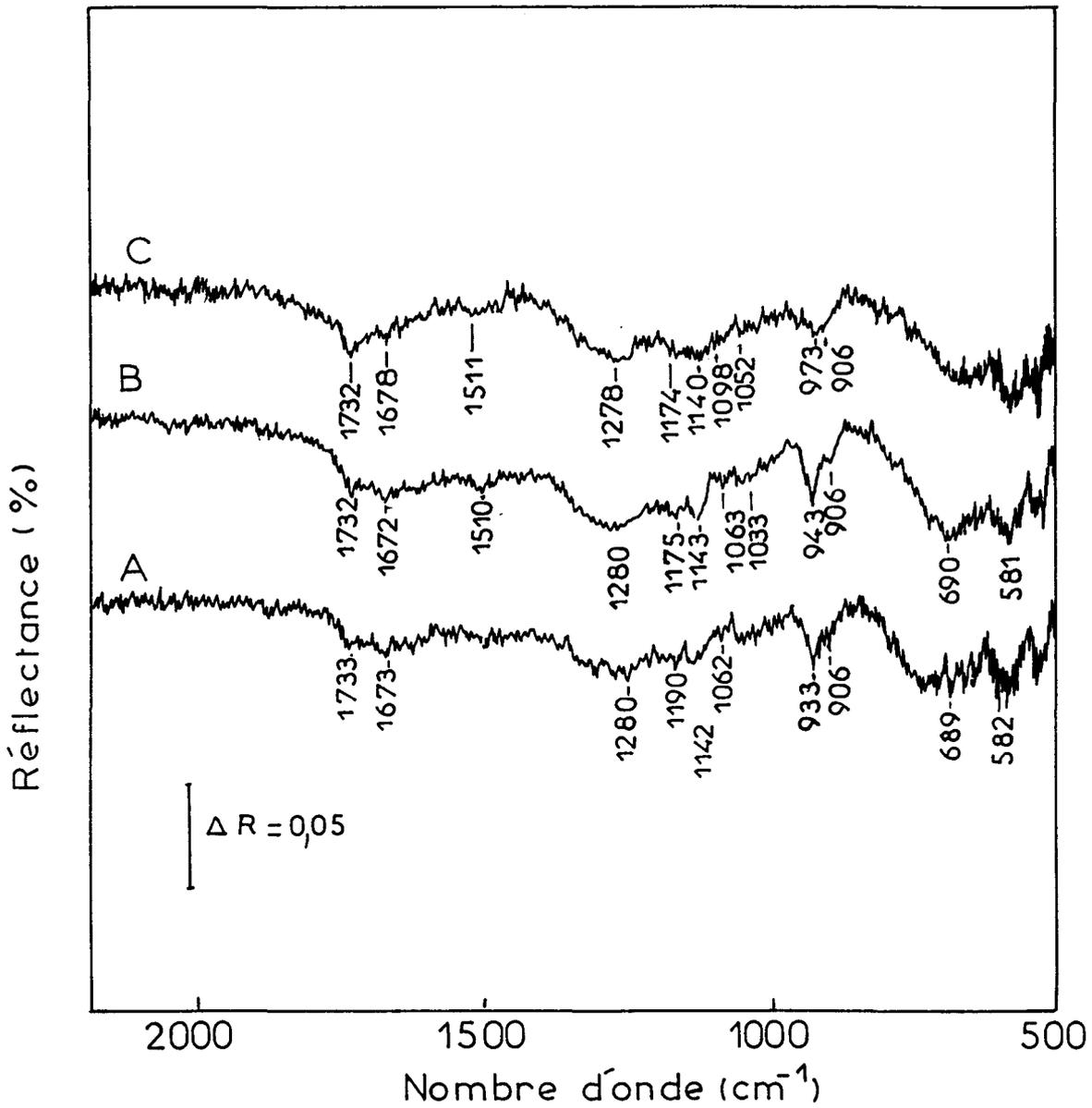


Fig. VI-15 : Spectre de réflexion diffuse des fibres de nylon 6,6 après un ajout de 30mg de ZnSe
A) fibres désensimées, B) fibres greffées 2% MMA, C) fibres greffées 10% MMA

Tableau VI-III : Fréquences des bandes d'absorption des fibres de nylon 6,6 greffées MMA observées en réflexion diffuse après un ajout de 30mg de ZnSe et attribution

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
Nylon 6,6 témoin	Nylon 6,6 greffé 2% MMA	10% MMA	Attributions
1733	1732	1732F	ν C=O ester, PMMA [3,4]
1673	1672	1676m	ν C=O Amide I d'une amide tertiaire [35,36]
1510	1510	1511f	Amide III d'une amide tertiaire
1280	1280	1278F	w_3 (CO) ou PMMA
1190	1175	1174m	bandes associées avec les vibrations des groupements ester [3,4]
1142	1143	1150F	
-	-	1098f	r (CH ₃) [37]
1062	1063	1052f	vibration du squelette C-C [3-5]
933	934	937F	ν (C-CO) [5]
689	690	674F	Amide V [5]
-	-	648F	
582	582	582F	Amide VI [5]

CONCLUSION

L'analyse des spectres de fibres de nylon 6,6 recouvertes d'une fine couche de polyméthacrylate de méthyle d'environ 0,68 μ m nous a permis de montrer que la technique de dépôt d'un dispersif non absorbant sur ces fibres permet de caractériser préférentiellement la couche de surface. Les spectres d'absorption obtenus sont dus à la réflexion totale atténuée du rayonnement infrarouge transitant dans les particules du dispersif. L'utilisation d'un dispersif d'indice élevé tel que ZnSe permet de limiter la profondeur de pénétration du rayonnement dans l'échantillon analysé et ainsi d'isoler le spectre de la couche de PMMA comme on peut le faire par différence en ATR.

L'analyse par la même technique de fibres plus fines de nylon 6,6 ($\phi = 10$ à 14 μ m) permet d'isoler quasiment le spectre de la couche greffée en surface de la fibre qui, en ATR, reste masqué par le spectre du nylon 6,6. Ce spectre présente des bandes Amide I, Amide II et peut-être $\nu_{as} NC_2$ caractéristiques de

la formation d'un groupement amide tertiaire résultant du greffage radicalaire des monomères MMA sur les groupements NH. Avec des taux de greffage plus élevés, on observe une augmentation d'intensité des bandes du PMMA dont les chaînes croissent à partir de ces points d'ancrage. Les spectres observés en microscopie infrarouge montrent une inhomogénéité de ce greffage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.R. Culler, M.T. Mc Kenzie, L.J. Fine, H. Ishida et J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **38(6)**, 791 (1984)
- [2] M.T. Mc Kenzie, S.R. Culler et J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **38(6)**, 786 (1984)
- [3] S. Dirlikov et J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **33(6)**, 551 (1979)
- [4] S. Dirlikov et J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **33(6)**, 555 (1979)
- [5] J. Jakes et S. Krimm, *Spectrochim. Acta* **27A**, 19 (1971)
- [6] G.G. Zimba, J.F. Rabult et A.D. English, *Macromolecules* **22**, 2863 (1989)
- [7] J. Jakes, P. Schmidt et B. Schneider, *Coll. Czech. Comm.* **30**, 996 (1965)
- [8] N.J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Willey Interscience, New York (1967)
- [9] A.K. Mukherjee et H.R. Goel, *JMS Rev. Macromol. Chem. Phys.* **25(1)**, 99 (1985)
- [10] B.V. Rao, A.A. Vaidja et K.V. Narrasimham, *The Indian Textile Journal* **132** (1987)
- [11] I. Ikeda, S. Sazuki, J. Kido et H. Teroi, *CA* **93**, 187616 (1980)
- [12] H.L. Needles, *Am. Dyestuff. Rept.* **67(6)**, 36 (1978)
- [13] B. Ihm, E. Maeder et A. Mally, *Zfi. Mitt.* **69**, 381 (1983)
- [14] I.T. Spodenkiewicz, K. Mader et E. Ostry Charz, *CA* **92**, 199659 (1980)
- [15] M.H. Rao et K.N. Rao, *Ind. Polym. Radiat. Proc. Symp.* **275** (1979)
- [16] M.H. Rao, K.N. Rao et H.T. Lokhande, *Ind. Polym. Radiat. Proc. Symp.* **287** (1979)
- [17] L. Sabasini, P.L. Nayek et A.K. Prodhon, *Polym. Photochem.* **3(5)**, 357 (1953)
- [18] L. Sabasini et P.L. Nayek, *J. Appl. Polymer Sci.* **27(9)**, 3625 (1982)
- [19] A.K. Mukherjee et H.R. Goel, *Man Made Text. India* **23(1)**, 301 (1980)
- [20] A.K. Mukherjee et H.R. Goel, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A19(8)**, 1177 (1983)
- [21] A.K. Mukherjee et H.R. Goel, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A21(4)**, 487 (1984)
- [22] P.L. Nayak, K. Samal et M.C. Nayak, *Angew. Macromol. Chem.* **80**, 95 (1979)
- [23] M.K. Mishra, L. Sabasini et A.K. Tripathy, *J. Appl. Polymer Sci.* **26(8)**, 2593 (1981)
- [24] R. Teichmann et D. Ziiss, *Acta Polymer* **30(3)**, 135 (1979)

- [25] P.L. Nayak, L. Sabarini, M.K. Mishra et A.K. Tripathy, *J. Appl. Polymer Sci.* **26(7)**, 2437 (1981)
- [26] M.L. Khalil, *Angew. Macromol. Chem.* **103**, 143 (1982)
- [27] E. Zemanova, A. Pikler et I. Simek, *CA* **96f**, 209125 (1982)
- [28] Toray Industries, *CA98*, 36052 (1983)
- [29] L. Sabasini, *J. Appl. Polymer Sci.* **27(4)**, 1417 (1982)
- [30] L. Sabasini et A.K. Tripathy, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* **20(4)**, 1139 (1982)
- [31] K.U. Usmanov *et al.*, *CA* **89**, 198931 (1978)
- [32] R. Gaczynski *et al.*, *CA* **96**, 144426 (1982)
- [33] Dunlop Rubber Co, *Brit. Pat.* **893**, 904 (1962)
- [34] Tokyo Shibaura Electric Co., *Brit. Pat.* **1**, 032, 979
- [35] C. Kruk et K. Spaargaren, *Spectrochim. Acta* **27(A)**, 77 (1971)
- [36] H.K. Hall Jr. et R. Zbinden, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6428 (1958)
- [37] P. Carmona et J. Moreno, *J. Mol. Struct.* **82**, 177 (1982)

CONCLUSION GENERALE

La réflexion diffuse telle qu'elle est décrite dans la littérature est une somme de deux composantes différentes. La première correspond à la transmission de la lumière au travers d'au moins une particule. Elle est prépondérante et donne un spectre d'absorption pur quand les particules sont absorbantes. La seconde correspond à la réflexion de la lumière une ou plusieurs fois à la surface des particules, sans qu'elle pénètre dans aucune particule. Elle donne un spectre de réflexion spéculaire. La réflexion diffuse globale de l'échantillon est la somme de ces deux composantes et le spectre résultant contient à la fois un spectre d'absorption et un spectre de dispersion. Les bandes d'absorption peuvent ainsi être déformées et subir un déplacement vers les grands nombres d'onde, en particulier quand il s'agit des échantillons fortement absorbants très concentrés ou purs. Quand les particules absorbantes sont dispersées dans une matrice constituée de particules non absorbantes, la composante liée à la réflexion spéculaire est fortement atténuée. Néanmoins, suivant le raisonnement de plusieurs auteurs (Vincent, Brimmer), la réflexion à la surface des particules absorbantes est toujours présente. Ce paradoxe nous a amené à considérer que le phénomène de réflexion diffuse est plus complexe et ne résulte pas seulement de ces deux composantes.

Nous avons été amené à considérer qu'un échantillon pulvérulent est avant tout un milieu discontinu où différentes interfaces peuvent coexister, interfaces particule-air, particule non absorbante-particule non absorbante, particule non absorbante-particule absorbante et particule absorbante-particule absorbante. Après avoir rappelé les bases optiques qui régissent les différents types de réflexion susceptibles d'intervenir au niveau de ces interfaces, nous avons comparé les différents modèles statistiques susceptibles de rendre compte de ces spectres. Le modèle de particules modifié de Simmons a attiré notre attention comme étant le plus proche de la réalité physique. Ce modèle tient compte à la fois de l'anisotropie de la réflexion externe à la surface rugueuse de la particule considérée sphérique et de l'anisotropie de la réflexion à l'intérieur de cette particule. Nous avons montré qu'une grande fraction de la lumière est ainsi piégée dans la particule par réflexion interne à l'interface particule-air.

Les particules considérées de diamètre petit ($\bar{d} \sim 100 \mu\text{m}$) mais supérieur à la longueur d'onde ont entre elles de nombreux contacts, la lumière piégée dans une particule peut alors passer à une voisine immédiate par réflexion totale frustrée (FTR). Ce processus est de plus en plus important quand le rapport de la longueur d'onde à la taille des particules se rapproche de un

puisque la surface de la particule concernée par ce processus est de plus en plus grande quand λ augmente.

Nous avons effectué une étude détaillée de la réflexion diffuse des poudres non absorbantes d'indice de réfraction et de granulométrie différentes. La réflexion est d'autant plus forte que la taille des particules est faible mais supérieure à λ . En effet, à une longueur d'onde donnée, quand la taille des particules diminue, la surface de la sphère concernée par le processus FTR croît et donc la lumière transite plus facilement d'une particule à une autre. L'augmentation de la réflectance avec la compacité s'explique par la diminution de la distance moyenne entre les particules et l'augmentation du nombre de contacts entre particules qui favorise le processus FTR. Quant à la variation de la réflectance en fonction de l'indice de réfraction des particules, nous avons montré qu'elle augmente d'abord aux bas indices pour atteindre un maximum avant de diminuer par piégeage de la lumière à l'intérieur de la particule par réflexion interne. Cette variation de R en fonction de n suit le comportement du modèle de particules modifié de Simmons. La légère hausse de la réflectance prévue par ce modèle aux indices de réfraction très élevés est expliquée par la forte contribution de la réflexion de surface des premières couches de particules au détriment de la lumière qui pénètre dans les particules puisque l'intensité de la réflexion spéculaire augmente avec n comme cela est prévu par les équations de Fresnel.

L'extension latérale du volume de diffusion a été déterminée expérimentalement comme étant approximativement le double du diamètre de l'image de la source au niveau de la surface de l'échantillon. Elle augmente quand la taille des particules diminue, ce qui s'explique, comme dans le cas de la réflectance, par l'augmentation de la surface concernée par la FTR. Cependant, cette dimension du volume de diffusion est peu sensible à l'augmentation de l'indice de réfraction. On peut supposer que dans ce cas la diminution de la surface concernée par la FTR se trouve compensée par l'augmentation de la portion de la lumière qui, piégée à l'intérieur des particules, est concernée par la réflexion interne.

La profondeur de pénétration du rayonnement IR dans le milieu pulvérulent ne varie pas ou peu avec la taille des grains, mais le nombre de couches de particules qui est de 40 couches pour $\bar{d}=25\mu\text{m}$, 14 couches pour $\bar{d}=70\mu\text{m}$ et 8 couches pour $\bar{d}=125\mu\text{m}$ varie fortement. On voit que cette dimension en nombre de couches de particules diminue quand \bar{d} augmente, comme on s'y attendait en considérant le processus de FTR. La variation de cette dimension avec l'indice de réfraction des particules suit le même comportement que R (elle augmente

entre CaF_2 , $n=1,42$, et KBr , $n=1,5$, puis diminue continuellement avec n). A taille de particule identique, la surface concernée par la FTR diminue quand n augmente ($d_{1/2}$ diminue avec n) et donc la lumière se propage peu à l'intérieur de l'échantillon quand n augmente. De plus, une grande portion de la lumière est éliminée par réflexion spéculaire à la surface des particules constituant les premières couches lorsque n est grand.

Le cas de mélange des particules absorbantes et non absorbantes a été traité non seulement en concentration massique mais en concentration d'interfaces formées, puisque dans ce cas, aux longueurs d'onde où l'analyte absorbe, le processus ATR va se substituer au processus FTR à l'interface particule non absorbante-particule absorbante. Deux modèles limites de mélanges ont été considérés, le modèle d'insertion et le modèle de substitution. Dans le premier modèle pour les faibles concentrations, le mélange ne change pas la disposition des particules non absorbantes les unes par rapport aux autres (assemblage cubique simple), autrement dit le processus FTR ne se trouve que peu perturbé et donc le volume concerné par la diffusion reste le même que celui d'une matrice de particules non absorbantes. La déviation à la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk avec la concentration en analyte commence pour les fortes bandes d'absorption au moment où il y a création d'interfaces analyte-analyte et pour les faibles bandes d'absorption avec la saturation des cavités de l'assemblage cubique des particules de dispersif. Dans le modèle de substitution, pour une concentration d'une particule d'analyte par particule de dispersif, l'extension latérale du volume de diffusion, aux longueurs d'onde d'absorption, est nettement diminuée. Dans ce modèle, et pour cette concentration, le processus FTR est bloqué puisqu'il n'y a plus d'interfaces dispersif-dispersif. La fonction de Kubelka-Munk, dans ce cas, est linéaire jusqu'à une concentration de 50% en nombre de particules, cette linéarité s'explique par le fait que la matrice de dispersif subit une diminution des interfaces dispersif-dispersif sans qu'il y ait d'abord formation d'interfaces analyte-analyte et cette linéarité cesse avec le début de la création de ces dernières interfaces. Quand l'indice de réfraction du dispersif augmente, l'intensité des bandes d'absorption diminue, comme on s'y attend en considérant le processus ATR à l'interface dispersif-analyte et ceci conduit à une augmentation du domaine de linéarité de la fonction de Kubelka-Munk.

Enfin, lors de la détermination de la profondeur de pénétration, nous avons constaté que les bandes d'absorption du support de PMMA à surface lisse se comportaient différemment avec l'épaisseur de la couche du dispersif d'une

part et avec le dispersif considéré d'autre part. Avec KBr, il prend l'allure d'un spectre d'absorption quand la couche est devenue assez épaisse. Ceci nous a conduit à considérer que la réflexion spéculaire de surface, prépondérante pour les très faibles épaisseurs de la couche, devient négligeable pour des épaisseurs de la couche du dispersif plus importantes. Toute la lumière arrive alors à cette interface par le processus FTR à travers les différentes particules. Le spectre observé résulte alors d'un processus ATR à l'interface KBr-support. Avec ZnSe ($n=2,4$), dès la première couche, ce processus ATR devient prépondérant.

Ces observations nous ont amenés à réaliser une expérience similaire à celle de l'équipe de Koenig, présentée au début de ce travail. Nous avons utilisé les fibres "Hyten" recouvertes d'une fine couche de PMMA, ce qui nous a permis de montrer que la technique de dépôt d'un dispersif non absorbant sur ces fibres permet de caractériser préférentiellement la couche de surface et que les spectres obtenus sont dus à la réflexion totale atténuée à l'interface particule-fibre. L'utilisation d'un dispersif de haut indice tel que ZnSe permet de limiter la profondeur d'interaction du rayonnement dans l'échantillon analysé et d'isoler le spectre de la couche superficielle comme on peut le faire par différence en ATR.

Ce phénomène peut ainsi être mis à profit pour étudier les surfaces et interfaces comme Koenig l'avait mis en évidence, nous avons pu ainsi caractériser le greffage radicalaire des fibres de Nylon 6,6 par le méthacrylate de méthyl. Le spectre isolé dans ce cas présente des bandes Amide I, Amide II et $\nu_{as} NC_2$ caractéristiques de la formation d'un groupement amide tertiaire, résultant du greffage radicalaire des monomères MMA sur le groupement -NH-. Avec des taux de greffage plus élevés, nous avons observé, comme on peut s'y attendre, une augmentation d'intensité des bandes du PMMA.

Il apparait finalement que la spectroscopie de réflexion diffuse des poudres absorbantes diluées dans un dispersif non-absorbant est un moyen d'étude par spectroscopie ATR des surfaces et films minces déposés à la surface de matériaux divisés (poudre, fibres, surfaces rugueuses, ...). Il serait toutefois intéressant de reconsidérer les accessoires de réflexion diffuse et leur adaptation au spectromètre utilisé. Une bonne prise en compte de l'extension latérale du volume de diffusion liée à la réflexion totale frustrée permettrait peut être d'en accroître la sensibilité.

