# Spectroscopie infrarouge

Thierry Buffeteau[1], Domingos de Sousa Meneses[2],
Marc Dussauze[1] et Thierry Tassaing[1]

[1] ISM, Université de Bordeaux CNRS UMR 5255, F-33400 Talence, France
[2] CEMHTI-CNRS UPR3079, Université d'Orléans, F-45071 Orléans, France

## 1 Aspect technique de la spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge (IR) regroupe des techniques variées permettant la caractérisation d'échantillons sous différentes formes et dans différents états physiques. Aujourd'hui une large majorité des instruments commercialisés sont des spectromètres IR à transformée de Fourier qui peuvent intégrer de nombreux accessoires et extensions (platines de réflexion et de transmission, sphère intégrante, microscope...). La chaîne de mesure des spectromètres IR (voir Fig. 1) est bâtie autour de trois éléments centraux (i) la source qui produit le rayonnement IR nécessaire à l'analyse (ii) l'interféromètre constitué d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile qui assure la décomposition spectrale et enfin (iii) le détecteur qui quantifie le rayonnement après interaction avec l'échantillon à caractériser.

Comme détaillé dans la partie (b) de la figure 1, une mesure débute par l'acquisition d'un interférogramme qui est converti en spectre intensité par transformée de Fourier (voir détails dans la section 1.4). Cette étape est réalisée dans un premier temps pour la référence (obtenue en l'absence d'échantillon), et dans un deuxième temps une mesure est effectuée, dans des conditions identiques, sur l'échantillon à caractériser. Le rapport des deux spectres permet d'éliminer la fonction d'appareil et d'obtenir le spectre IR de l'échantillon.

Actuellement il n'est pas encore possible d'acquérir un spectre sur l'intégralité de la gamme infrarouge avec une seule mesure. Pour obtenir la réponse de 5 à 12 500 $cm^{-1}$, il est nécessaire de réaliser plusieurs séries d'acquisitions en utilisant des configurations optiques différentes (source, séparatrice, détecteur) et de combiner ensuite les morceaux pour obtenir un spectre complet.

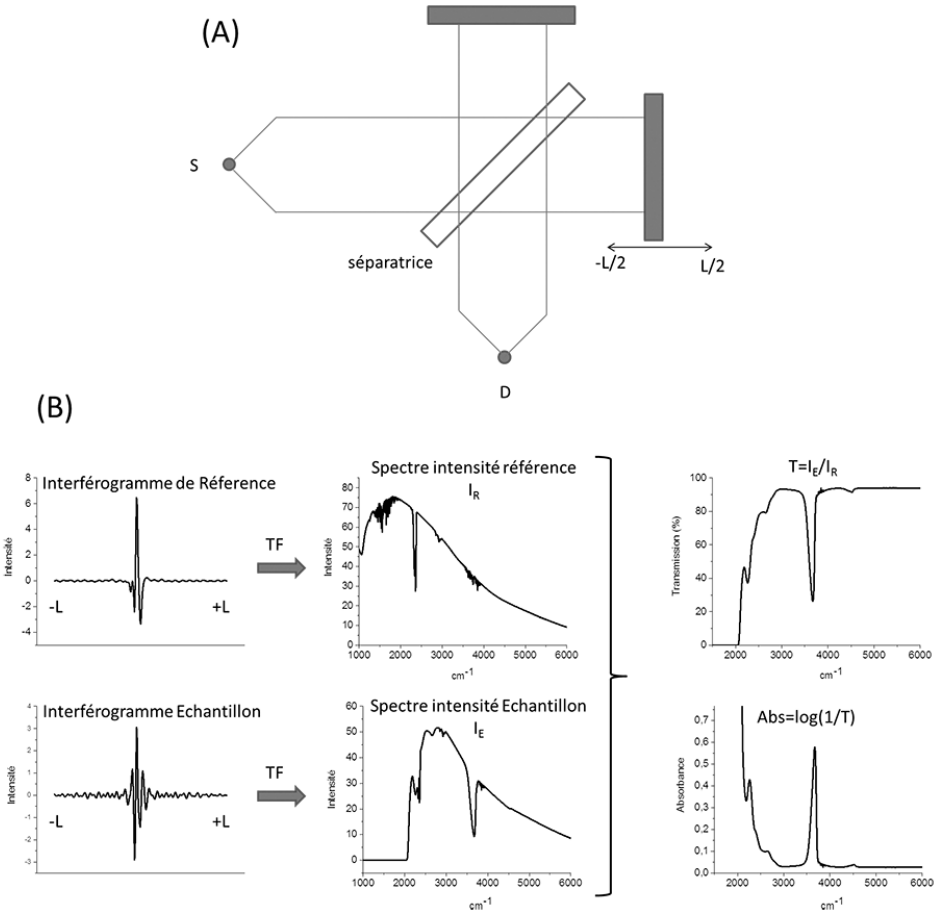



FIGURE 1 – (a) Chaîne de mesure d'un spectromètre IR à transformée de Fourier. (b) Interférogrammes acquis pour l'échantillon et la référence et spectres intensités (appelés aussi simples faisceaux) obtenus après transformée de Fourier ; spectres de transmission et d'absorbance constituant respectivement le rapport des deux mesures et le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance.

### 1.1 Sources

La source standard en spectroscopie IR est le Globar. Il s'agit d'un barreau en carbure de silicium, chauffé par effet Joule à environ 1 200°C, qui produit un rayonnement thermique proche de celui du corps noir avec un maximum d'émission situé aux environs de 3 000 $cm^{-1}$. L'étendue spectrale couvre une bonne partie de la gamme IR. Son intensité devient cependant faible aux deux extrémités de la gamme. Pour étudier la réponse des milieux dans le proche IR, la lampe à filament de tungstène est un choix adapté. Le domaine des grandes longueurs d'onde de l'IR lointain peut être obtenu grâce à une lampe à vapeur de mercure. Ces sources conventionnelles sont celles qui sont les plus utilisées en pratique, d'autres comme le rayonnement synchrotron, sont aussi utilisées pour répondre à des besoins plus spécifiques.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Tableau 1 – Gammes spectrales de différentes sources infrarouges.

| **Sources** | **Gamme spectrale ($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| Lampe à vapeur de mercure | 5 - 500 |
| Globar | 200 - 8000 |
| Lampe à filament de tungstène | 3000 - 20000 |

### 1.2 Séparatrices

Le rôle d'une séparatrice est de diviser un faisceau en deux parties égales. Autrement dit, cet élément doit idéalement réfléchir 50 % du rayonnement incident et transmettre les autres 50 %. Son efficacité $\eta$ peut être évaluée à partir de ses facteurs de réflexion ($R_0$) et de transmission ($T_0$) en utilisant la relation suivante :

$$\eta = 4R_0T_0$$

La valeur maximale $\eta = 1$ est atteinte pour une séparatrice satisfaisant : $R_0 = T_0 = 0,5$. Dans le cas d'une séparatrice constituée d'un film mince non absorbant, caractérisée par un indice de réfraction $n$ et ayant une épaisseur $d$, les facteurs de réflexion et de transmission sont donnés par :

$$R_0^{\parallel,\perp}(\overline{\nu}) = \frac{2R_{\parallel,\perp}\left[1-\cos\left(4\pi\overline{\nu}nd\cos\theta\right)\right]}{1+R_{\parallel,\perp}^2-2R_{\parallel,\perp}\cos\left(4\pi\overline{\nu}nd\cos\theta\right)}$$

et

$$T_0^{\parallel,\perp}(\overline{\nu}) = \frac{\left(1-R_{\parallel,\perp}\right)^2}{1+R_{\parallel,\perp}^2-2R_{\parallel,\perp}\cos\left(4\pi\overline{\nu}nd\cos\theta\right)}$$

L'efficacité de la séparatrice dépend du domaine spectral (voir Fig. 2). En effet, elle dépend du nombre d'ondes $\overline{\nu}$ et de la polarisation du rayonnement parallèle ($\parallel$) ou perpendiculaire ($\perp$) au plan d'incidence. Les expressions de $R_\parallel$ et $R_\perp$ apparaissant dans les formules précédentes sont données dans le paragraphe 3.1.

À l'instar des sources, les séparatrices ne couvrent que partiellement la gamme IR, il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs séparatrices pour caractériser l'ensemble de la gamme spectrale. Le tableau 2 regroupe les caractéristiques des séparatrices classiques basées sur un film mince. Le germanium et le silicium déposés en couches minces sur des substrats transparents, respectivement de KBr et de $CaF_2$, constituent des séparatrices adaptées pour les gammes du moyen et proche IR.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

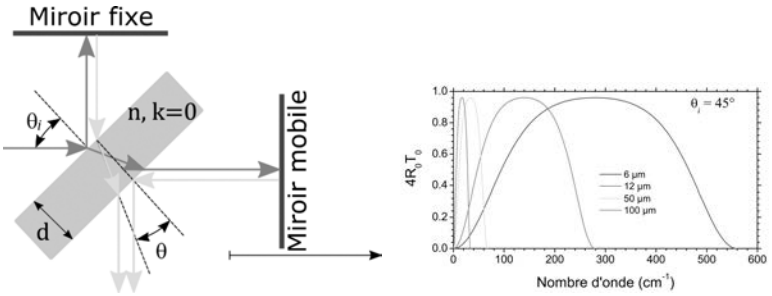



FIGURE 2 – Efficacité d'une séparatrice constituée d'un film mince de Mylar en fonction de son épaisseur ($n = 1,65$) pour la polarisation perpendiculaire.

Tableau 2 – Gammes spectrales typiques de différentes séparatrices. Le Mylar est un nom commercial désignant le PET (polyéthylène téréphtalate).

| **Séparatrices** | **Gamme spectrale ($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| Mylar 100µm | 5 - 30 |
| Mylar 50µm | 10 - 50 |
| Mylar 12µm | 40 - 200 |
| Mylar 6µm | 80 - 450 |
| Ge/KBr | 380 - 8000 |
| Si/$CaF_2$ | 1200-15000 |

Afin de réduire le nombre de configurations optiques nécessaires à l'acquisition d'un spectre complet, de nouvelles séparatrices ont été développées, constituées généralement de systèmes multicouches. Ainsi, certains constructeurs proposent des séparatrices multicouches larges bandes qui peuvent remplacer les séparatrices Mylar 6 µm et 12 µm. Des séparatrices ayant une réponse encore plus étendue ont été commercialisées très récemment. Elles permettent une mesure pratiquement complète de la gamme IR (20-5 000 $cm^{-1}$).

### 1.3 Détecteurs

L'élément qui vient compléter la configuration optique standard en spectroscopie IR (source Globar et séparatrice Ge/KBr) est un détecteur pyroélectrique utilisant un cristal de triglycine sulfate deutérié (DTGS) souvent dopé à la L-alanine (DLaTGS). Il est généralement conditionné avec différents types de fenêtres qui limitent sa gamme spectrale soit vers les hauts nombres d'onde (KBr, CsI), soit vers les bas nombres d'onde (polyéthylène-PE). Une nouvelle génération de ce détecteur permet de s'affranchir des limites imposées par ces fenêtres et de couvrir la quasi-totalité de la gamme IR (20-12 000 $cm^{-1}$). C'est un détecteur qui fonctionne à température ambiante et qui possède une très bonne linéarité. En revanche, sa détectivité spécifique D* est modeste comparée à d'autres détecteurs Lorsque des niveaux de détectivité

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

importants sont nécessaires, il est possible de substituer ce détecteur par d'autres plus performants. Dans le domaine de l'IR moyen et proche, le détecteur HgCdTe (MCT) est incontournable. Il possède une détectivité spécifique de 10 à 100 fois supérieure à celle du DTGS. En revanche sa linéarité est moins bonne et il nécessite d'être refroidi à la température de l'azote liquide. Attention son utilisation peut être délicate et il faut s'assurer qu'il ne travaille pas en régime de saturation. Pour le proche IR, des photo détecteurs peuvent être utilisés : le détecteur InGaAs a l'avantage de travailler à température ambiante, le détecteur InSb nécessite d'être refroidi à l'azote liquide mais donne en plus accès à une bonne partie de l'IR moyen. En ce qui concerne l'infrarouge lointain, l'utilisation d'un bolomètre est souvent inévitable. Ce détecteur est conçu comme un micro calorimètre. Une couche absorbante est maintenue en contact avec un réservoir à très basse température (Hélium liquide -4 K). Lorsque un rayonnement infrarouge (photons) impacte l'absorbeur, son énergie est transférée à la couche et entraîne une élévation de sa température. Une thermistance détecte et transforme les variations de température en signal électrique qui est ensuite amplifié et mesuré. Ce détecteur a une sensibilité remarquable mais nécessite avant son utilisation une phase de préparation relativement lourde qui implique la mise sous vide du dispositif et son refroidissement d'abord à l'azote liquide puis un remplissage de son réservoir avec de l'hélium liquide. Les caractéristiques de ces détecteurs sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 – Caractéristiques et température d'utilisation de différents détecteurs pour l'infrarouge.

| **Détecteurs** | **Gamme spectrale ($cm^{-1}$)** | **D* ou NEP** | **Température** |
|---|---|---|---|
| DLaTGS/KBr | 350 - 12000 | D*> 4 $10^{8}$cmHz$^{1/2}$W$^{-1}$ | Ambiante |
| DLaTGS/CsI | 200 - 12000 | D*> 4 $10^{8}$cmHz$^{1/2}$W$^{-1}$ | Ambiante |
| DLaTGS/PE | 40 - 200 | D*> 2 $10^{8}$cmHz$^{1/2}$W$^{-1}$ | Ambiante |
| MCT | 850 - 12000 | D*> 4 $10^{10}$cmHz$^{1/2}$W$^{-1}$ | Azote liquide |
| MCT | 400 - 8000 | D*> 5 $10^{9}$cmHz$^{1/2}$W$^{-1}$ | Azote liquide |
| InSb | 1900 - 12500 | D*> 1 $10^{11}$cmHz$^{1/2}$W$^{-1}$ | Azote liquide |
| InGaAs | 4000 - 12500 | NEP < 1 $10^{-13}$ WHz$^{-1/2}$ | Ambiante |
| Bolomètre (Si) | 8 - 650 | NEP < 1 $10^{-12}$ WHz$^{-1/2}$ | Hélium liquide |

D* : détectivité spécifique. $D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{NEP}$ où $A$ désigne l'aire de la région photosensible du détecteur, $\Delta f$ sa bande passante et NEP la puissance équivalente de bruit (*noise-equivalent power*).

## 1.4 Interférométrie

La spectrométrie par transformée de Fourier consiste à mesurer un interférogramme (V($\delta$) : variation de l'amplitude de la radiation en fonction du retard optique ou de la distance) dans le domaine des distances, puis à passer dans le domaine des nombres

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

d'onde ($I(\overline{\nu})$ : distribution de l'énergie en fonction des nombres d'onde) en calculant la transformée de Fourier de cet interférogramme.

Comme présenté sur la figure 3, pour une radiation monochromatique, l'interférogramme est alors une fonction cosinus pure :

$$V(\delta) \ = I(\overline{\nu}).\cos(2\pi\overline{\nu}\delta)$$

Si la radiation est polychromatique et comporte n raies, l'interférogramme est une fonction périodique plus ou moins amortie :

$$V(\delta) = \Sigma_k \ I(\overline{\nu}_k).\cos(2\pi\overline{\nu}_k\delta) \text{ avec } k = [1, n]$$

Par extension, si $I(\overline{\nu})$ est une radiation continue, comme pour la source du spectromètre IR, on peut considérer cette source comme la somme d'une infinité de raies :

$$V(\delta) = \int I(\overline{\nu}).\cos(2\pi\overline{\nu}\delta).d\overline{\nu}$$

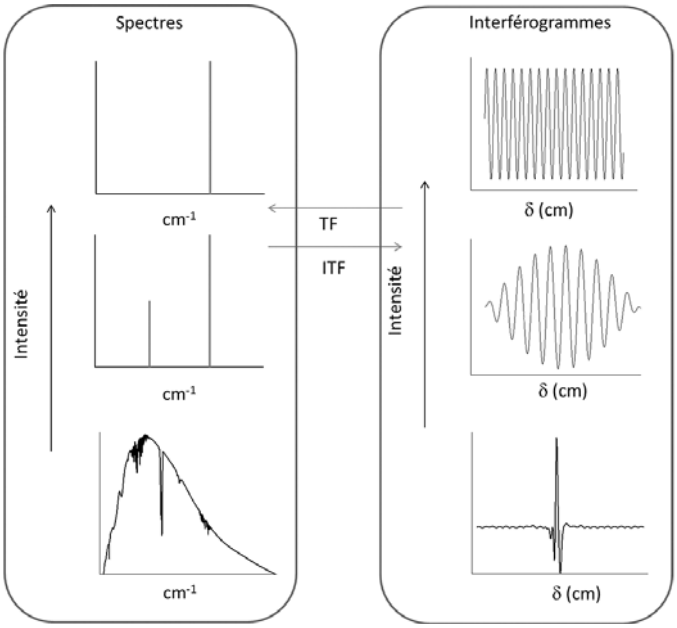



Figure 3 – Quelques interférogrammes typiques de la source monochromatique à la source continue.

### *1.4.1 Échantillonnage du signal*

Pour effectuer une mesure, on fait déplacer le miroir mobile avec une amplitude donnée (notée de - $\frac{1}{2}$ L à + $\frac{1}{2}$ L sur les figures 1 et 4), et on mémorise le signal détecté comme

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

une fonction du déplacement. Pour mesurer correctement l'interférogramme, le signal du détecteur IR doit être échantillonné avec une très grande précision en fonction du déplacement du miroir mobile. Pour ceci, on utilise un interférogramme secondaire obtenu avec un laser He/Ne (632,8 nm), permettant de repérer avec précision le déplacement du miroir mobile (M2 sur la figure 4). L'interférogramme secondaire obtenu est une courbe sinusoïdale (Fig. 4). Un point de l'interférogramme IR sera mémorisé pour chaque passage par zéro de cette fonction sinusoïdale. Pour effectuer le calcul de la transformée de Fourier, ce dispositif permet donc de définir l'amplitude maximale de déplacement et le pas d'échantillonnage. Il reste à repérer l'origine, c'est-à-dire la position du miroir mobile M2 pour laquelle toutes les longueurs d'onde sont en phase, pour laquelle l'énergie est maximale. Ce point porte le nom DMN (« Différence de Marche Nulle », ou ZPD : « *Zero Path Difference* », en anglais). Le point DMN peut tout simplement être repéré sur l'interférogramme infrarouge.

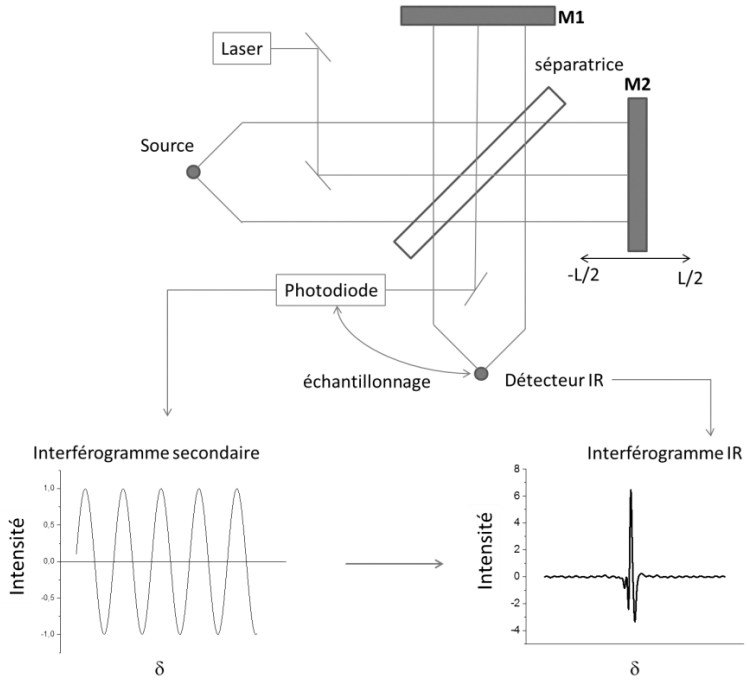



Figure 4 – Représentation de l'interféromètre avec les deux sources IR et He/Ne.

## 1.5 Déplacement du miroir et Résolution spectrale

En interférométrie, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale. En effet, l'interférogramme correspond à une intensité lumineuse en fonction d'une distance, sa transformée de Fourier appartient donc au domaine réciproque, celui des nombres d'onde ($cm^{-1}$). La résolution spectrale en nombre d'onde est égale à la réciproque du maximum de retard optique (ou diffé-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

rence de marche) en cm. Il en résulte que la résolution peut être donnée par la valeur $1/\delta max$ ou $1/L$.

On peut ainsi utiliser le *critère de Rayleigh* : pour résoudre deux raies spectrales séparées de d ($cm^{-1}$), il est nécessaire de mesurer l'interférogramme sur une distance au moins égale à 1/d (cm).

### 1.6 Forme des bandes et apodisation

L'utilisation d'un interféromètre et de la transformée de Fourier en spectroscopie infrarouge peut amener des modifications de la forme des bandes non désirées et influencer la résolution spectrale. Ceci provient de la limitation de l'interférogramme théorique V(δ) au domaine physique {δ= −L à δ= +L} et non au domaine d'intégration {δ= $-\infty$ à δ= $+\infty$}. Cette limitation revient à multiplier l'interférogramme par une fonction d'apodisation, par exemple une fonction rectangle R(δ) égale à 1 entre δ= − L et δ= + L et à 0 en dehors de cette zone.

$$V'(\delta) = V(\delta).R(\delta)$$

D'après le théorème de convolution, la transformée de Fourier I'($\overline{\nu}$) de l'interférogramme expérimental V'(δ) sera le produit de convolution du spectre I($\overline{\nu}$) par la fonction F($\overline{\nu}$), transformée de Fourier de la fonction rectangle R(δ) :

$$I'(\overline{\nu})=I(\overline{\nu})\otimes F(\overline{\nu}) \text{ et } F(\overline{\nu})=2L.\mathrm{sinc}(2\pi\overline{\nu}L)$$

où sinc représente la fonction sinus cardinal.

Les raies spectrales calculées auront donc une largeur, qui dépendra du retard optique maximum δmax = L. Une raie infiniment fine se traduira par une bande de largeur à mi-hauteur non nulle avec des « pieds » plus ou moins importants à sa base. Ils proviennent de la fonction sinus cardinal (sinc) qui convolue le spectre théorique. Cette réponse correspond à la fonction d'appareil finale qui englobe les parties optiques et calculs de la mesure. Pour éviter une influence trop forte du calcul sur la fonction appareil, on utilise généralement des fonctions de pondération moins brutales que la fonction rectangle telles que les fonctions Happ-Genzel ou Blackman-Harris (Fig. 5).

## 2 Spectrométrie IR en transmission : techniques d'échantillonnages

La mesure des spectres d'absorption IR d'échantillons, quel que soit leur état physique (liquide, solide ou gazeux), sous différentes températures et conditions de pressions, nécessite l'emploi d'un ensemble d'accessoires adaptés qui vont faire l'objet de ce chapitre. Rappelons que selon le type de mise en œuvre, les échantillons pourront être ou non récupérables. D'autre part, la plupart des accessoires décrits dans ce chapitre nécessitent l'emploi de fenêtres optiques généralement en $CaF_2$, ZnSe, KRS-5, KBr, NaCl, Si, Ge, CsI, Polyéthylène, dont le choix fera l'objet du meilleur compromis possible entre le domaine spectral de transparence souhaité et les résistances chimique, mécanique et/ou thermique nécessaires (voir annexes 1 et 2).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

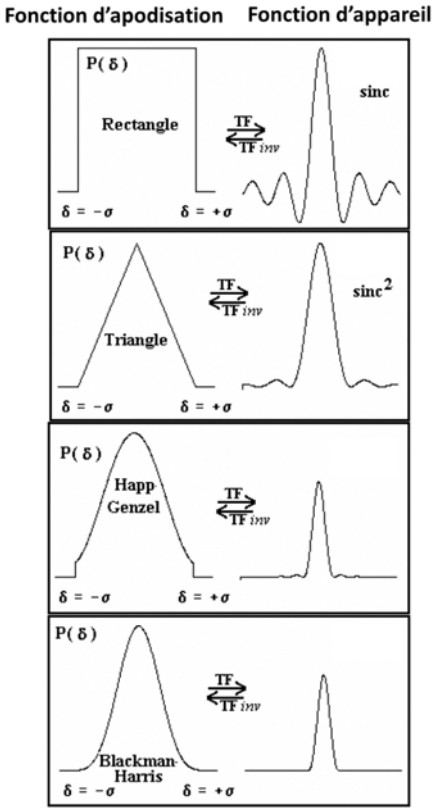



Figure 5 – Différentes fonctions d'apodisation et leurs transformées de Fourier.

Note : Les accessoires présentés ci-dessous sont commerciaux et les principaux fournisseurs sont les suivants : Eurolabo, Specac, Harrick et Pike.

## 2.1 État gazeux

Pour obtenir la structure détaillée des raies de vibration-rotation des spectres de gaz, une haute résolution spectrale inférieure à 0.5 $cm^{-1}$ est requise.

### *2.1.1 Cellules à gaz à température ambiante*

Pour des échantillons gazeux, liquides ou solides possédant une tension de vapeur suffisante conduisant à des concentrations en gaz de l'ordre du pourcent volumique, des cellules à gaz à faible trajet optique de l'ordre d'une dizaine de cm peuvent être utilisées (Fig. 6). Le corps peut être réalisé en verre, acier inoxydable, plastique, etc.

Lorsque l'absorption du gaz est faible en raison d'une tension de vapeur ou d'une pression partielle faible conduisant à des concentrations inférieures au ppm, des cuves spéciales à l'intérieur desquelles un système de miroirs permet d'obtenir des réflexions multiples, offrent un trajet optique long sous un encombrement faible. Ainsi, il est

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

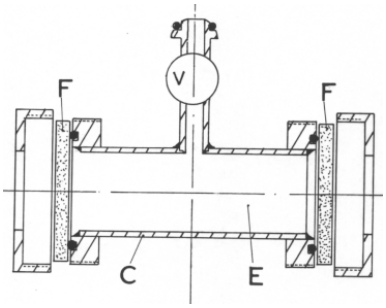



Figure 6 – Cuve à gaz. F : fenêtres ; E : échantillon ; C : corps de cuve ; V : vannes.

possible d'atteindre des chemins optiques variables de l'ordre du mètre à la dizaine de mètres. Dans ce type de montage, les miroirs sont directement en contact avec le gaz étudié ; il faut donc être très prudent lors de l'analyse de gaz corrosifs.

### *2.1.2 Cellules à gaz chauffantes*

Il est parfois nécessaire, soit pour des raisons d'analyse théorique, soit parce que l'échantillon présente une tension de vapeur trop faible à température ambiante, d'effectuer la mesure du spectre infrarouge d'un gaz à haute température. Dans ce cas, les cellules décrites ci-dessus sont équipées d'une jaquette chauffante thermo-régulée et d'un chauffage indépendant des fenêtres afin d'éviter les phénomènes de condensation (Fig. 7).



Figure 7 – Cuve à gaz chauffante (Specac).

## 2.2 État liquide

L'obtention des spectres infrarouge de liquides purs et de solutions nécessite des épaisseurs d'échantillon de l'ordre de la dizaine de microns à quelques millimètres qui devront être choisies selon la concentration de la solution étudiée afin d'obtenir un spectre de bonne qualité (transmission de l'échantillon entre 10 et 90 %). Il faut également mentionner que les bandes d'absorption des liquides ne demandent pas, la plupart du temps, une résolution spectrale meilleure que 2 $cm^{-1}$.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Soulignons que pour l'étude d'un composé pur dilué en solvant organique, il est possible d'utiliser les solvants suivants : disulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, chloroforme, dichlorométhane, tétrachloroéthylène, acétonitrile, dimethylsulfoxide. Ces solvants présentent des domaines de transparence dans une gamme spectrale plus ou moins étendue où au moins 25 % de la radiation incidente sera transmise pour un trajet optique de 1 mm. Il sera alors nécessaire de faire le spectre du solvant pur que l'on soustraira au spectre du mélange pour obtenir le spectre du composé pur seul.

### *2.2.1 Liquides à température ambiante*

Dans le cas où il n'est pas indispensable de connaître l'épaisseur de l'échantillon, l'utilisation d'une cuve vissée pour film est la solution la plus simple (Fig. 8). À l'aide de cette cellule, l'épaisseur d de l'échantillon peut être modulée en plaçant une entretoise en téflon, cuivre ou aluminium d'épaisseur définie (de 20 à 200 microns) entre les deux faces.

L'épaisseur de l'échantillon peut être déterminée avec précision si l'on observe sur le spectre infrarouge des franges d'interférences en dehors des bandes d'absorption. En effet, le pas des interférences ($cm^{-1}$) est relié à l'épaisseur $d$ (cm) de l'échantillon par la relation :

$$d = \frac{1}{2n\Delta\overline{\nu}}$$

où $n$ représente l'indice de réfraction de l'échantillon et $\Delta\overline{\nu}$ la distance (en $cm^{-1}$) entre deux extrema. La présence de joints toriques extérieurs permet d'isoler l'échantillon de l'atmosphère. Le nettoyage de ces cellules est aisé car elles sont entièrement démontables. Une version plus moderne et plus facile à mettre en œuvre a été récemment développée par Specac (*Pearl Liquid Transmission Accessory*), qui est particulièrement adaptée pour l'étude de liquides visqueux.

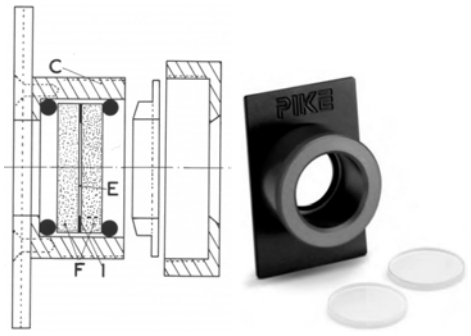



Figure 8 – Cuve à film. F : fenêtres ; E : échantillon ; C : corps de cuve ; I : entretoise.

Pour réaliser une analyse quantitative, il est nécessaire d'enregistrer le spectre infrarouge de chaque échantillon avec une épaisseur connue et reproductible. Il faut alors utiliser une cuve à épaisseur fixe ou à épaisseur variable où le remplissage est effectué

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

à l'aide d'une seringue. Dans le cas d'une cuve à épaisseur fixe, (Fig. 9) il est possible d'étudier des échantillons ayant des épaisseurs comprises entre 6 microns et 1 mm. Deux types de montage sont possibles : soit une cellule démontable avec entretoise en téflon calibrée, soit un système complètement scellé par assemblage des deux fenêtres par amalgame et colle époxy. Dans ce dernier cas, on obtient une excellente étanchéité et une excellente reproductibilité. Cependant, le nettoyage est particulièrement délicat, mais elle est idéale pour l'étude des liquides volatils.

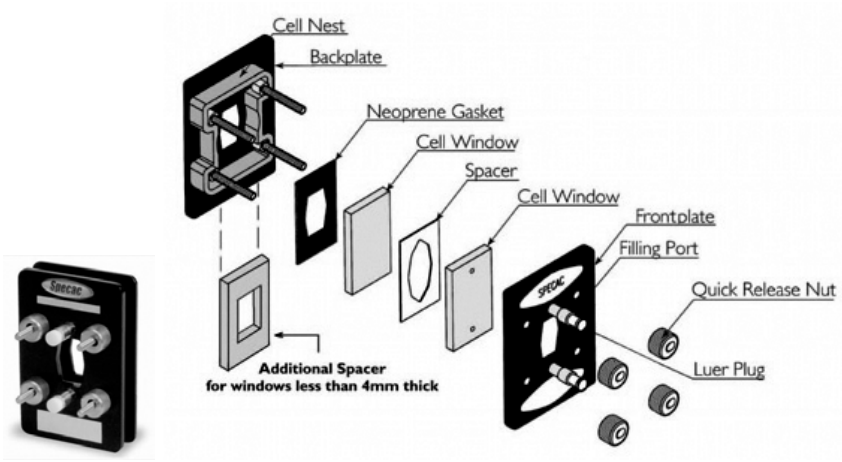



Figure 9 – Cuve à épaisseur fixe (Specac).



Figure 10 – Cuve à épaisseur variable (Specac).

Il existe également des cellules à épaisseur variable (50 microns $< d <$ 5 mm) qui permettent d'adapter l'épaisseur de l'échantillon à une valeur mesurable de l'absorption (Fig. 10). L'étalonnage de ces cuves peut être réalisé à l'aide d'une bande d'absorption d'un composé en solution, en enregistrant les spectres de cette solution pour différentes épaisseurs (lues sur les graduations de la cellule) et en traçant la courbe d'absorbance en fonction de cette épaisseur. L'épaisseur vraie est alors égale à l'épaisseur lue plus Dd ; Dd étant l'épaisseur minimale de la cuve.

*2.2.2 Liquide à température variable.*

· Température supérieure à la température ambiante : il existe des cuves à épaisseur fixe chauffantes (Fig. 11) qui permettent d'atteindre des températures de

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

200°C. Certaines cuves à épaisseur fixe chauffantes (Fig. 12) permettent d'atteindre des températures plus élevées 800°C tout en maintenant l'échantillon sous pression (Pmax = 66 bar).



Figure 11 – Cuve à épaisseur fixe thermostatée (Specac).

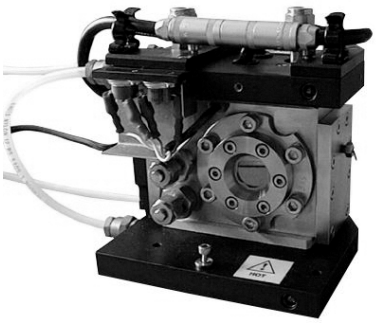


Figure 12 – Cuve à épaisseur fixe haute pression haute température (Specac).

· Température inférieure à la température ambiante : on réalise des cuves à épaisseur fixe qui peuvent être disposées dans un cryostat, refroidi soit par un fluide thermostaté, soit par de l'azote liquide (Fig. 13).

## 2.3 État solide

Les solides sont étudiés en transmission infrarouge, soit en film uniforme déposé ou non sur un substrat, soit sous forme de monocristaux ou de couches polycristallines, soit finement broyés et mis en suspension dans un liquide visqueux, soit sous forme de matrice solide. Comme dans le cas des liquides, une résolution spectrale de 2 $cm^{-1}$ est suffisante.

### *2.3.1 Films minces*

Pour la plupart des composés organiques, l'échantillonnage le plus simple consiste à réaliser une solution que l'on évapore sur un substrat (fenêtres en $CaF_2$, KBr, NaCl, ZnSe, Si, CsI, Polyéthylène, Ge, KRS-5, selon le domaine spectral étudié) afin d'obtenir un film mince. Il faut ensuite vérifier que le solvant a été complètement éliminé et que le film est homogène. La fenêtre optique sur laquelle est déposé le film mince est alors placée à l'intérieur d'une cellule à film (Fig. 8).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556



Figure 13 – Cellule à température variable (-190° à 150°C) (Pike).

Dans le cas des composés inorganiques, il est souvent nécessaire de faire appel à des techniques plus complexes (évaporation, pulvérisation...) pour obtenir un dépôt en couche mince homogène.

### *2.3.2 Dispersion dans un liquide visqueux*

L'échantillon est broyé en poudre très fine puis est mis en suspension dans un liquide visqueux préalablement desséché tel que l'huile de paraffine (nujol) ou des liquides perchlorés ou perfluorés (hexachlorobutadiène, fluorolube) suivant le domaine spectral étudié. L'indice de réfraction de ces liquides est plus proche de celui de l'air, ce qui diminue les pertes de lumière par diffusion. La pâte obtenue est placée entre deux faces à l'intérieure d'une cellule à film (Fig. 6). Cette technique présente l'avantage de peu perturber les composés étudiés.

### *2.3.3 Monocristaux*

De nombreux renseignements peuvent être obtenus lors de l'étude d'un monocristal en lumière polarisée. Pour cela, il faut tailler le monocristal suivant un plan cristallographique déterminé avec une épaisseur extrêmement fine. Cette opération est difficile dans la plupart des cas, notamment pour les composés organiques. Les techniques de réflexion sont généralement plus appropriées pour étudier les monocristaux (voir 3).

### *2.3.4 Dispersion dans une matrice solide*

Cette méthode consiste à mélanger environ 1 à 2 mg du composé pur à 200 mg d'une poudre dispersive (KBr, KCl, CsI, polyéthylène...) choisie selon le domaine spectral étudié. Cette préparation est ensuite finement broyée à l'aide d'un mortier et placée dans une matrice (Fig. 15) dans laquelle on réalise le vide pour éviter les inclusions d'air et d'humidité.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556



Figure 14 – Matrice à pastiller et accessoires (support de pastille et mortier).

On réalise ensuite la compression du mélange grâce à une presse de laboratoire (quelques tonnes par $cm^2$) durant une dizaine de minutes. On obtient ainsi après démoulage une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur et 13 mm de diamètre. Cette méthode est très intéressante car elle permet d'obtenir le spectre infrarouge de composés avec une faible quantité de produit mais elle doit être utilisée avec précaution car les spectres ne sont pas toujours reproductibles et parfois différents de ceux obtenus par dispersion dans un liquide. Ces fluctuations peuvent résulter :

- d'une transition de phase induite par la pression ;
- d'un échange ionique entre le composé et la matrice ;
- d'un phénomène optique lié à la taille et à la forme des grains.

Pour toutes les préparations précédentes, les échantillons peuvent être placés dans divers types de cuves permettant des études en fonction de la température.

### *2.3.5 Mise en forme d'un polymère*

Si le polymère peut être mis en solution, on est ramené au cas B.2. Signalons en particulier qu'il est très facile d'épandre une goutte de solution sur une fenêtre en $CaF_2$, KBr, silicium... d'évaporer le solvant afin d'obtenir un film mince et d'enregistrer le spectre en transmission. Il existe aussi dans le commerce des presses chauffantes équipées d'entretoises annulaires permettant de fabriquer des films de 15 à 500 microns avec un diamètre d'environ 30 mm. Enfin, si le polymère est insoluble et infusible, on fera appel aux techniques d'émission, de réflexion diffuse ou de photoacoustique.

### *2.3.6 Dépôt d'un film mince à la tournette (spin-coating)*

Pour certains matériaux solubles on peut fabriquer des films minces (dont l'épaisseur peut varier de quelques nanomètres à quelques microns) déposés sur des faces IR par la méthode dite de la tournette. La face IR est maintenue sur un support mécanique rotatif, dont la vitesse varie entre 100 et 10 000 tours/minute. Dans le cas d'un matériau en solution, on peut fabriquer un film mince en déposant quelques gouttes à l'aide d'une pipette sur la fenêtre en rotation. La force centrifuge induit alors l'épandage régulier du film mince de l'échantillon sur le substrat. On choisira de préférence un solvant volatil qui s'évapore rapidement durant la rotation du substrat. Le solvant résiduel peut aussi être éliminé après passage à l'étuve. Cette méthode permet de fabriquer rapidement des films de qualité optique sur de grandes surfaces.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

## 3 Spectrométries de réflexion IR

Les techniques de spectrométrie de réflexion infrarouge sont généralement utilisées lorsque le conditionnement de l'échantillon pour une expérience classique de transmission pose des problèmes. Par exemple, un monocristal trop épais (et tout échantillon impossible à dissoudre, à disperser et donc à réduire à des concentrations convenables), une couche mince déposée sur un substrat non transparent dans l'infrarouge, un liquide très fortement polaire tel que l'eau et les solutions aqueuses, etc. sont autant de cas où il sera préférable, sinon obligatoire, de faire appel aux techniques de réflexion.

Le choix de la technique de réflexion dépend de la nature et la forme de l'échantillon. Si l'échantillon se comporte comme un miroir vis-à-vis du rayonnement infrarouge, c'est-à-dire si sa surface est polie et ne présente que des défauts de taille négligeable devant la longueur d'onde du rayonnement incident, la **réflexion spéculaire externe** est utilisée, avec un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence. L'exemple le plus classique est celui du rayonnement se propageant dans l'air et se réfléchissant sur la surface polie d'un cristal. Une deuxième application des techniques de réflexion consiste à faire se propager le rayonnement dans un cristal d'indice de réfraction élevé dont une paroi est au contact de l'échantillon à analyser (d'indice de réfraction plus faible). C'est la **réflexion spéculaire interne**, plus communément appelée réflexion totale atténuée (sigle anglo-saxon, ATR) pour les échantillons absorbants. Enfin, si l'échantillon présente au rayonnement incident une surface rugueuse, la lumière est réfléchie dans toutes les directions de l'espace, donnant lieu à de la **réflexion diffuse**.

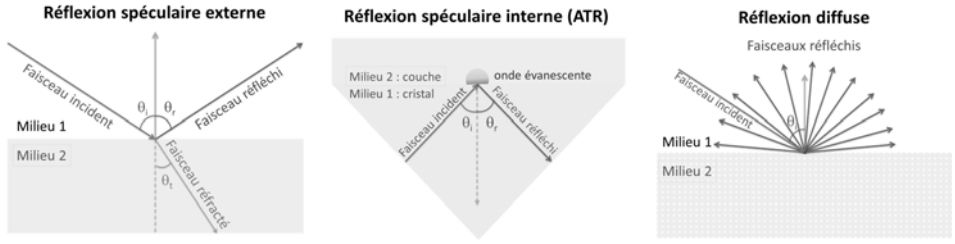



Figure 15 – Schémas de principe des techniques de réflexion infrarouge.

L'exploitation des spectres de réflexion spéculaire ou diffuse présente deux niveaux très distincts de difficulté selon le but poursuivi. Si l'on cherche simplement à identifier un matériau par ses vibrations caractéristiques, on peut se contenter d'une analyse des spectres semblable à celle pratiquée en transmission, bien que la forme et l'intensité des bandes ne soient généralement pas identiques. Ceci est particulièrement vrai pour les spectres de réflexion diffuse qui s'apparentent, dans les zones de faible absorption, aux spectres de transmission ; mais c'est aussi possible pour des dépôts en couches minces sur un support réfléchissant (double absorption) ou pour des spectres obtenus en ATR. En revanche, si l'on veut exploiter quantitativement les spectres de réflexion, et ceci est plutôt du domaine de la recherche, une étude beaucoup plus détaillée des phénomènes optiques mis en jeu est nécessaire. Notons qu'il est également possible de remonter aux fonctions optiques (indice de réfraction $n(\nu)$ et coefficient d'extinction

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$k(\nu)$) des échantillons à partir des spectres de réflexion spéculaire externe ou d'ATR en utilisant des relations de Kramers-Kronig.

### 3.1 Bases théoriques des mesures en réflexion

Lorsque le rayonnement rencontre la surface de séparation entre deux milieux transparents (milieu 1 contenant les faisceaux incident et réfléchi d'indice de réfraction $n_1$ et milieu 2 contenant le faisceau réfracté d'indice de réfraction $n_2$), il est en partie réfléchi et en partie transmis (réfracté). L'angle de réflexion $\theta_r$ est égal à l'angle d'incidence $\theta_i$ (réflexion spéculaire), et l'angle de réfraction $\theta_t$ est relié à l'angle d'incidence par la relation de Snell-Descartes : $n_1 sin\theta_i = n_2 sin\theta_t$. Le principe de conservation de l'énergie et les conditions de continuité à l'interface conduisent aux relations de Fresnel qui permettent d'exprimer les coefficients de réflexion (pour un état de polarisation de l'onde perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence) en fonction des indices de réfraction des deux milieux et des angles $\theta_i$ et $\theta_t$ :

$$r_\perp = \frac{E_\perp^r}{E_\perp^i} = \frac{n_1 cos\theta_i - n_2 cos\theta_t}{n_1 cos\theta_i + n_2 cos\theta_t} \text{ et } r_\parallel = \frac{E_\parallel^r}{E_\parallel^i} = \frac{n_2 cos\theta_i - n_1 cos\theta_t}{n_1 cos\theta_t + n_2 cos\theta_i}$$

Les quantités directement accessibles à l'expérience (réflectances polarisées ou non polarisées) sont les rapports d'intensité et non les rapports d'amplitude des champs électriques, et sont données par les relations :

$$R_\perp = \frac{I_\perp^r}{I_\perp^i} = \left(\frac{E_\perp^r}{E_\perp^i}\right) \cdot \left(\frac{E_\perp^r}{E_\perp^i}\right)^* = |r_\perp|^2,$$

$$R_\parallel = \frac{I_\parallel^r}{I_\parallel^i} = \left(\frac{E_\parallel^r}{E_\parallel^i}\right) \cdot \left(\frac{E_\parallel^r}{E_\parallel^i}\right)^* = |r_\parallel|^2$$

et

$$R = \frac{1}{2}\left(R_\perp + R_\parallel\right)$$

Deux cas peuvent se présenter selon les valeurs relatives des indices de réfraction $n_1$ et $n_2$.

#### *3.1.1 $n_1 < n_2$ : réflexion spéculaire externe*

L'onde lumineuse se propage d'un milieu d'indice plus faible vers un milieu d'indice plus élevé. Les variations des réflectances polarisées $\perp$ et $\parallel$ sont représentées sur la figure 17a, en fonction de l'angle d'incidence $\theta_i$, pour $n_1 = 1$ (air) et $n_2 = 1{,}5$ (verre). L'angle d'incidence $\theta_i = 0°$ correspond à une incidence normale et l'angle $\theta_i = 90°$ correspond à une incidence rasante. Nous pouvons remarquer que la réflectance $R_\perp$ est toujours supérieure à la réflectance $R_\parallel$, excepté pour $\theta_i = 0°$ et $\theta_i = 90°$ où elles sont égales. Notons enfin l'angle d'incidence particulier $\theta_i = \theta_B$ (appelé **angle de Brewster**), correspondant à $\tan\theta_B = \frac{n_2}{n_1}$, pour lequel la réflectance $R_\parallel$ s'annule.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

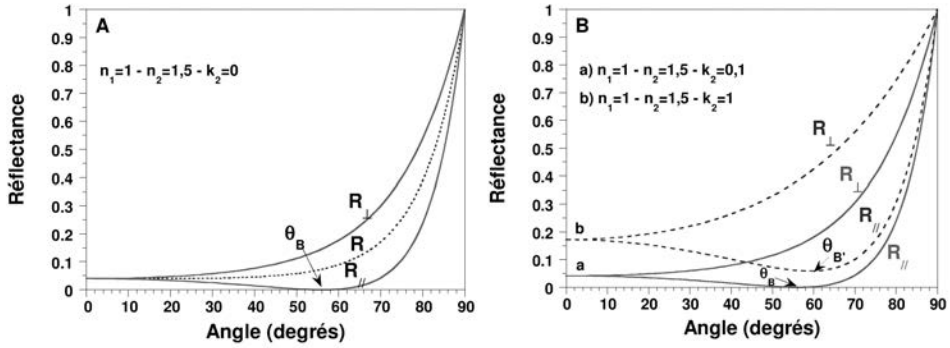



FIGURE 16 – Variation des réflectances $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ en fonction de l'angle d'incidence pour des milieux transparent (a) et absorbant (b).

Dans la pratique, le cas le plus général est celui de la propagation du rayonnement dans un milieu transparent d'indice de réfraction $n_1$ vers un milieu absorbant d'indice de réfraction complexe $\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2$. Les expressions des amplitudes et des intensités des ondes réfléchies ont la même structure que dans le cas des milieux transparents mais elles sont plus compliquées car il faut remplacer l'indice $n_2$ par l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}_2$. Pour simplifier, nous ne reporterons que l'expression de la réflectance pour un angle d'incidence $\theta_i = 0°$ :

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2}$$

Nous pouvons noter que plus le second milieu sera absorbant, plus la réflectance sera élevée. Les variations des réflectances $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ sont représentées sur la figure 17b, en fonction de l'angle d'incidence, pour $n_1 = 1$, $n_2 = 1{,}5$ et pour deux valeurs différentes du coefficient d'extinction ($k_2 = 0{,}1$ et $k_2 = 1$). Lorsque $k_2 = 0{,}1$ les réflectances $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ sont très proches de celles observées pour un milieu transparent de même indice $n_2$ (voir Fig. 17a). Pour $k_2 = 1$, outre l'augmentation des réflectances $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ pour chaque angle d'incidence, on note un minimum non nul pour $R_{\parallel}$ à une valeur $\theta_i = \theta_{B'}$ voisine de l'angle de Brewster $\theta_B$.

### *3.1.2 $n_1 > n_2$ : réflexion spéculaire interne (ATR)*

Les variations des réflectances dans le cas de la propagation du rayonnement d'un milieu d'indice élevé ($n_1 = 2{,}4$) vers un milieu d'indice moins élevé ($n_2 = 1{,}4$) sont représentées sur la figure 18 en fonction de l'angle d'incidence pour des échantillons transparents ($k_2 = 0$) et absorbants ($k_2 = 0{,}2$). Nous pouvons remarquer sur la figure 18 l'existence d'un angle d'incidence limite $\theta_C$ (appelé **angle critique**), correspondant à $\sin\theta_C = \frac{n_2}{n_1}$, au-delà duquel il y a **réflexion totale** ($R_{\parallel} = R_{\perp} = 1$) lorsque $k_2 = 0$. En dessous de l'angle critique, les variations des réflectances $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ sont similaires à celles observées dans le cas d'une réflexion spéculaire externe (annulation de $R_{\parallel}$ à l'angle de Brewster $\theta_B$). Lorsque $\theta_i > \theta_C$, l'onde ne peut pas se propager dans le second milieu car la réflexion est totale à l'interface. Les conditions de continuité du

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

champ électrique imposent cependant l'existence, dans le second milieu, d'une **onde évanescente** dont l'amplitude s'amortit exponentiellement suivant la normale à la surface, même en l'absence d'absorption, et pour laquelle on définit une **profondeur de pénétration** $d_p$ :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{sin^2\theta_i - n_{21}^2}} \text{ avec } : n_{21}^2 = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$$

La profondeur de pénétration $d_p$ correspond à l'épaisseur, dans le second milieu, pour laquelle l'amplitude du champ électrique subit une atténuation de 1/e. La profondeur de pénétration dépend des indices de réfraction des deux milieux, de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde. Par contre, $d_p$ ne dépend pas de la polarisation de la lumière.

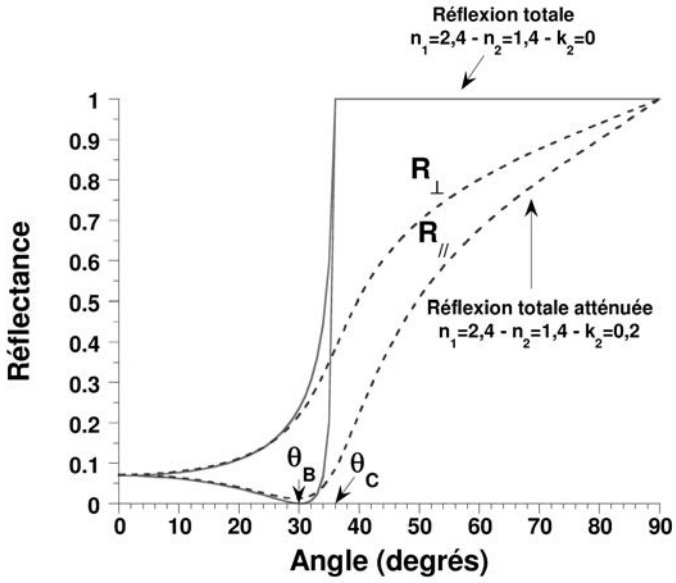



FIGURE 17 – Variation des réflectances $R_\parallel$ et $R_\perp$ en fonction de l'angle d'incidence dans des conditions de réflexion spéculaire interne.

Lorsque $k_2 = 0{,}2$, nous pouvons remarquer que les réflectances $R_\parallel$ et $R_\perp$ ne sont plus égales à 1 pour $\theta_i > \theta_C$. L'onde évanescente est en partie absorbée dans le second milieu. Nous n'avons plus une réflexion totale du rayonnement, mais une **réflexion totale atténuée**. La mesure de cette atténuation débouche sur la technique ATR (« *Attenuated Total Reflection* », en anglais), c'est-à-dire sur une caractérisation des propriétés d'absorption du second milieu.

### 3.2 Réflexion spéculaire des milieux absorbants

Dans ce paragraphe, nous présenterons les types de réflexion spéculaire les plus couramment utilisés :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

· La réflexion spéculaire externe d'un matériau. En pratique, deux situations peuvent se présenter : i) dans le premier cas les conditions de mesure (milieu suffisamment épais pour être opaque, forme particulière de l'échantillon...) font que l'acquisition donne des résultats identiques à ceux que l'on obtiendrait pour un milieu semi-infini. ii) dans le cas contraire, la mesure dépend de la géométrie de l'échantillon et intègre des contributions supplémentaires issues de réflexions multiples.

· La réflexion spéculaire externe d'un film ou d'une couche mince déposée sur un substrat. Divers cas seront envisagés en fonction de l'épaisseur de la couche et de la nature du substrat (métallique, semi-conducteur ou diélectrique).

· La réflexion spéculaire interne d'une couche mince déposée sur un cristal d'indice de réfraction élevé. Cette partie permettra de décrire la technique de la réflexion totale atténuée (ATR).

### *3.2.1 Réflexion spéculaire externe d'un matériau*

S'il est possible d'enregistrer le spectre de réflexion spéculaire externe d'un échantillon sous différents angles d'incidence, celui obtenu sous incidence quasi normale est particulièrement intéressant car cette configuration permet une exploitation simplifiée des données. On se limitera, dans cette partie, à donner des expressions physiques valables pour ce cas particulier et pour un milieu externe d'indice $n_1$ égal à 1.

#### *3.2.1.1 Milieu semi-infini*

Lorsque la situation de mesure est telle que les photons mesurés ne proviennent que de la première réflexion à l'interface air/milieu, la réflectance se réduit à la réflectivité de l'échantillon et ne dépend que de ses fonctions optiques $n(\overline{\nu})$ et $k(\overline{\nu})$ :

$$R(\overline{\nu}) = \frac{[n(\overline{\nu}) - 1]^2 + k^2(\overline{\nu})}{[n(\overline{\nu}) + 1]^2 + k^2(\overline{\nu})}$$

Cette relation montre que l'allure des bandes apparaissant dans un spectre de réflexion $R$ est proche de celle de l'indice de réfraction $n$ pour des matériaux faiblement absorbants ($k << n$) ce qui est le cas pour des matériaux polymères, par exemple. Par contre, pour des matériaux absorbants ($k \sim n$), l'allure des bandes d'un spectre de réflectance se rapproche de celle de $k$, alors que la réflectance tend vers 1 pour les matériaux fortement absorbants ($k >> n$). L'allure des bandes d'un spectre de réflexion $R$ est donc très dépendante du caractère plus ou moins absorbant des échantillons, et il peut être intéressant de remonter à leurs fonctions optiques afin de pouvoir comparer les échantillons.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Sous incidence quasi normale, le déphasage $\delta$ entre l'onde incidente et réfléchie peut être calculé à partir des relations de **Kramers-Kronig**, si l'on connaît les valeurs de $R$ sur un domaine étendu de fréquence :

$$\delta(\overline{\nu}_a) = \frac{-\overline{\nu}_a}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\overline{\nu})]}{\overline{\nu}^2 - \overline{\nu}_a^2} d\nu = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\overline{\nu} - \overline{\nu}_a}{\overline{\nu} + \overline{\nu}_a} \right| \frac{d}{d\overline{\nu}} \ln[R(\overline{\nu})] d\overline{\nu}$$

où $P$ représente la partie principale de l'intégrale pour $\overline{\nu} = \overline{\nu}_a$.

Si l'on considère la relation de Fresnel, $r(\overline{\nu}) = \frac{[n(\overline{\nu})-1]+ik(\overline{\nu})}{[n(\overline{\nu})+1]+ik(\overline{\nu})} = \sqrt{R(\overline{\nu})} \cdot \exp[i\delta(\overline{\nu})]$, la détermination de $\delta$ et la connaissance de $R$ permettent de remonter simplement aux valeurs de $n(\overline{\nu})$ et $k(\overline{\nu})$, à l'aide des expressions suivantes :

$$n(\overline{\nu}) = \frac{1 - R(\overline{\nu})}{1 + R(\overline{\nu}) - 2\sqrt{R(\overline{\nu})} \cdot \cos[\delta(\overline{\nu})]} \text{ et } k(\overline{\nu}) = \frac{2\sqrt{R(\overline{\nu})} \cdot \sin[\delta(\overline{\nu})]}{1 + R(\overline{\nu}) - 2\sqrt{R(\overline{\nu})} \cdot \cos[\delta(\overline{\nu})]}$$

Une autre possibilité est d'ajuster le spectre expérimental à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique à 4 paramètres $\widetilde{\varepsilon}_{4P}$. Une version adaptée à la reproduction de la réponse de milieux cristallins polaires s'écrit sous la forme :

$$\widetilde{\varepsilon}_{4P}(\overline{\nu}) = [n(\overline{\nu}) + ik(\overline{\nu})]^2 = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{n} \frac{\overline{\nu}_{jLO}^2 - \overline{\nu}^2 - i\gamma_{jLO}\overline{\nu}}{\overline{\nu}_{jTO}^2 - \overline{\nu}^2 - i\gamma_{jTO}\overline{\nu}}$$

où $\overline{\nu}_{jTO}$ et $\overline{\nu}_{jLO}$ représentent les nombres d'onde des composantes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO) du mode polaire j, $\gamma_{jTO}$ et $\gamma_{jLO}$ représentent les amortissements des composantes TO et LO du mode polaire j, et $\varepsilon_{\infty}$ représente la constante diélectrique à fréquence infinie. La réflectivité sous incidence normale peut être évaluée à partir de cette expression en utilisant la relation de Fresnel :

$$R(\overline{\nu}) = \left| \frac{\sqrt{\widetilde{\varepsilon}(\overline{\nu})} - 1}{\sqrt{\widetilde{\varepsilon}(\overline{\nu})} + 1} \right|^2$$

Pour illustrer cette partie nous avons reporté sur les figures 19 et 20 les spectres de réflexion ainsi que les fonctions optiques calculées par analyse de Kramers-Kronig et par ajustement avec un modèle de fonction diélectrique pour deux échantillons : un grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$-YAG) et une plaque de polycarbonate (PC – matériau faiblement absorbant). Comme mentionné précédemment les bandes apparaissent sous la forme de dispersion sur le matériau faiblement absorbant (Fig. 20). Le caractère plus ou moins absorbant des deux échantillons est directement visible sur les valeurs maximales des coefficients d'extinction (Fig. 19 et 20).

Nous pouvons noter que le spectre de réflectance d'un monocristal fortement polaire (YAG) présente des bandes relativement larges avec un haut niveau de réflectivité dans les domaines spectraux $\overline{\nu}_{jTO} < \overline{\nu} < \overline{\nu}_{jLO}$. En revanche, celles du matériau polymère moins polaire sont beaucoup plus fines et moins intenses.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Comme le montrent ces deux exemples, le modèle de fonction diélectrique à quatre paramètres permet un ajustement relativement fidèle des réflectivités de ces composés. Il permet par ailleurs une récupération aisée des valeurs des fréquences et amortissements des modes de vibration polaires composant les spectres. Les paramètres $\overline{\nu}_{TO}$ et $\gamma_{TO}$ peuvent être aussi évalués à partir des résultats obtenus en appliquant la méthode de Kramers-Kronig en prenant, respectivement, la position et la largeur à demi-hauteur des maxima de la fonction $Im\,(\widetilde{\varepsilon})$. De même, les paramètres $\overline{\nu}_{LO}$ et $\gamma_{LO}$ peuvent être évalués en prenant, respectivement, la position et la largeur à demi-hauteur de la fonction $Im\,(-1/\widetilde{\varepsilon})$. Cette dernière méthode ne s'applique pleinement que pour les modes clairement séparés. Lorsqu'il y a recouvrement de plusieurs modes, un traitement supplémentaire de décomposition est nécessaire pour extraire quantitativement les positions spectrales et les amortissements. La figure 21 présente les parties imaginaires de la fonction diélectrique et de son inverse obtenues pour le grenat d'yttrium et d'aluminium et le polycarbonate.

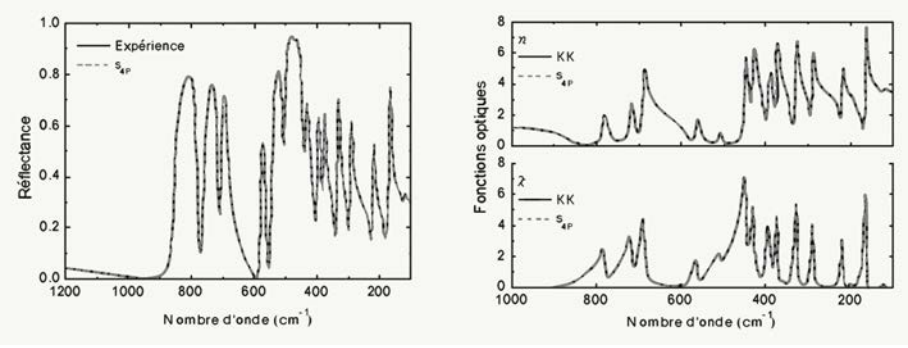



Figure 18 – Spectres de réflectance du YAG et fonctions optiques déterminées par analyse de Kramers-Kronig et ajustement à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique.

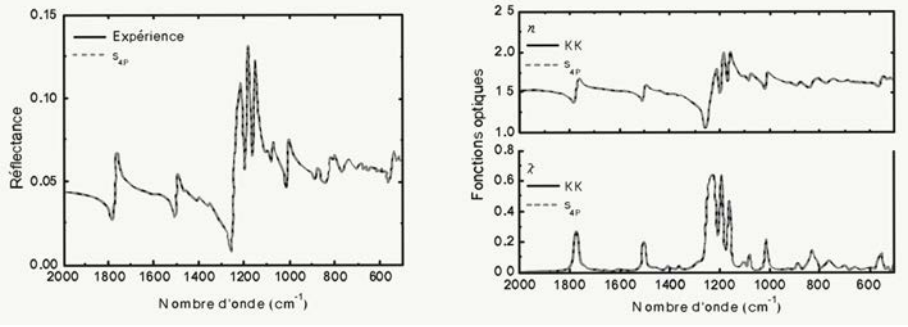



Figure 19 – Spectres de réflectance du polycarbonate (PC) et fonctions optiques déterminées par analyse de Kramers-Kronig et ajustement à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

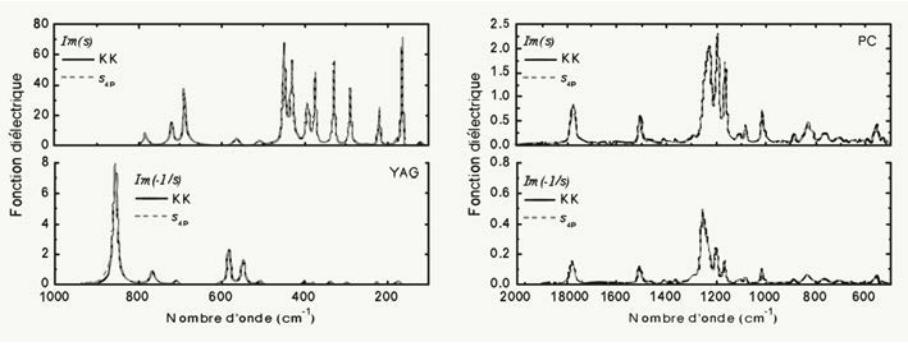



FIGURE 20 – Spectres de réflectance du polycarbonate (PC) et fonctions optiques déterminées par analyse de Kramers-Kronig et ajustement à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique.

*3.2.1.2 Lame à faces parallèles sans interférences*

Lorsque la mesure est réalisée sur une lame à faces parallèles, la réflexion à l'interface est suivie de contributions supplémentaires dues aux transmissions et réflexions multiples ayant lieu au sein de la lame.

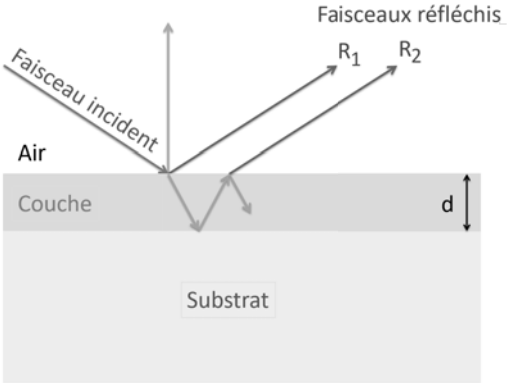



FIGURE 21 – Schéma de la configuration d'une lame à faces parallèles.

Si la lame est suffisamment épaisse pour qu'il n'y ait pas de phénomène d'interférence observable sur le spectre (la résolution spectrale du spectromètre étant très supérieure à la période des franges d'interférence), l'addition des intensités de toutes les contributions permet d'écrire la réflectance $R_M$ et la transmittance $T_M$ d'un échantillon d'épaisseur $d$ :

$$R_M = R\left[1 + \frac{(1-R)^2T^2}{1-R^2T^2}\right] \text{ et } T_M = T\frac{1-R}{1+R}\frac{1-R^2}{1-R^2T^2}$$

.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Dans les formules précédentes, $R$ désigne la réflectivité et $T$ représente le facteur d'atténuation du rayonnement après avoir parcouru la distance $d$. Son expression s'écrit $T = \exp(-\alpha d)$ où $\alpha = 4\pi k\overline{\nu}$ représente le coefficient d'absorption du matériau.

La mesure des réflectance et transmittance d'un même échantillon permet de remonter à la réflectivité et au facteur d'atténuation :

$$R = \frac{R_M(R_M-2) - T_M^2 - 1 + \sqrt{\left[1+T_M^2 - R_M(R_M-2)\right]^2 + 4R_M(R_M-2)}}{2(R_M-2)}$$

et

$$T = \frac{1}{T_M}\left(\frac{R_M}{R} - 1\right)$$

Ces deux grandeurs donnent ensuite accès à l'ensemble des fonctions optiques du matériau dans les zones de semi-transparence ($T \neq 0$) *via* les relations suivantes :

$$k = -\frac{ln(T)}{4\pi\overline{\nu}d} \text{ et } n = \frac{1+R+\sqrt{4R-(R-1)^2k^2}}{1-R}$$

La figure 23 montre un exemple d'extraction des fonctions optiques pour le polycarbonate (PC) utilisant la réflectance et la transmittance mesurées dans une zone de semi-transparence.

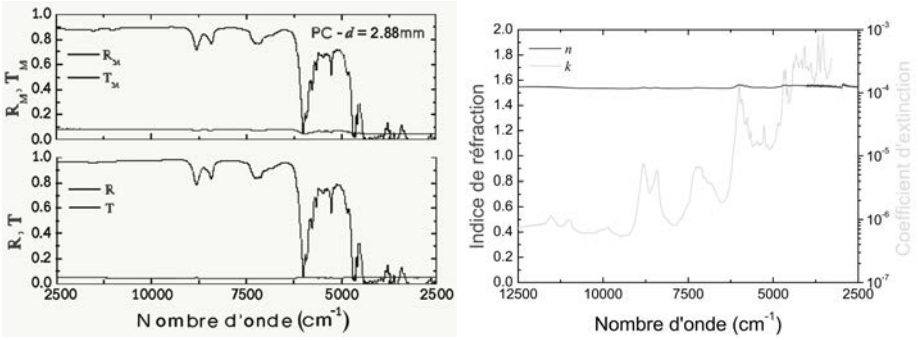



Figure 22 – (a) Réflectance et transmittance du polycarbonate pour une épaisseur de 2,86 mm et réflectivité et facteur d'atténuation associés. (b) Fonctions optiques obtenues par calcul direct à partir de $R_M$ et $T_M$.

Cette méthode est particulièrement adaptée pour récupérer quantitativement les fonctions optiques dans les gammes spectrales caractérisées par de faibles coefficients d'absorption. Par ailleurs, la double mesure de la réflectance et de la transmittance permet aussi de recalculer la réponse du milieu semi-infini (réflectivité) qui est nécessaire à l'analyse de Kramers-Kronig.

Un exemple de traitement complet des mesures obtenues pour un échantillon de silice de 2 mm d'épaisseur est illustré dans la figure 24. Le premier constat est que la mesure

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

de la réflectance et de la transmittance permet de déterminer le coefficient d'extinction du matériau sur près de 7 ordres de grandeur. L'analyse de Kramers-Kronig donne accès aux zones caractérisées par des hauts niveaux de coefficient d'absorption. En revanche, pour des raisons liées à l'intégration numérique de spectres expérimentaux présentant inévitablement des imperfections (gamme tronquée, présence de bruit, erreur de mesure liée à la chaîne d'acquisition...), la méthode de Kramers-Kronig est inefficiente dans la récupération de faibles coefficients d'extinction (voir Fig. 24b).

L'utilisation d'un modèle de fonction diélectrique adaptée à la caractérisation de milieux désordonnés (intégrant des composantes ayant un profil d'absorption Gaussien) permet aussi d'extraire les fonctions optiques sur l'ensemble de la gamme spectrale. La figure 24a présente les ajustements obtenus pour la réflectance et la transmittance. La figure 24b montre que les résultats obtenus sont identiques à ceux déterminés par calcul direct à partir de $R_M$ et $T_M$ dans la zone des faibles coefficients d'absorption et comparables aux valeurs obtenues par la méthode de Kramers-Kronig dans le domaine des forts coefficients d'absorption.

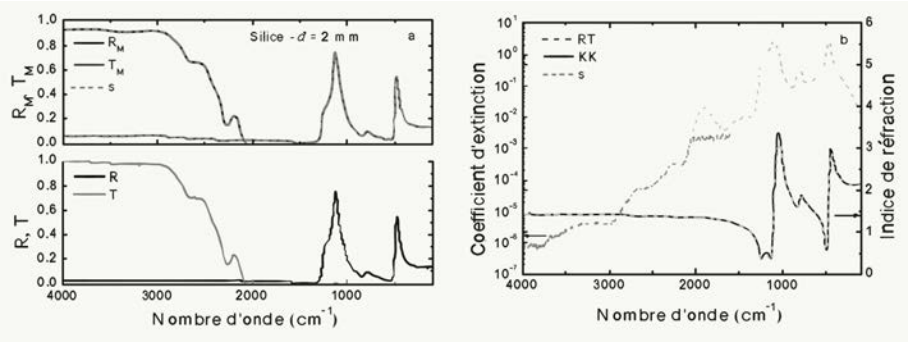



FIGURE 23 – (a) Réflectance et transmittance d'une silice ayant une épaisseur de 2 mm et ajustement à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique (haut). Réflectivité et facteur d'atténuation associés (bas). (b) Fonctions optiques obtenues par calcul direct à partir de $R_M$ et $T_M$ (RT), analyse de Kramers-Kronig (KK) et *via* un modèle de fonction diélectrique ($\varepsilon$).

### *3.2.1.3 Lame à faces parallèles avec interférences*

Dans le cas d'une lame à faces parallèles suffisamment mince pour que les multiples transmissions et réflexions interfèrent entre elles, il faut modifier les expressions de la réflectance et de la transmittance. Si la cohérence est complète, la réponse du matériau s'écrit :

$$R_M^i = \left| \frac{r - re^{i2\beta}}{1 - r^2 e^{i2\beta}} \right|^2 \text{ et } T_M^i = \left| \frac{\left(1 - r^2\right) e^{i\beta}}{1 - r^2 e^{i2\beta}} \right|^2$$

avec $r = \frac{1-\tilde{n}_2}{1+\tilde{n}_2}$ et $\beta = 2\pi\tilde{n}_2\overline{\nu}d$. Ces formules associées à un modèle de fonction diélectrique permettent de reproduire les mesures expérimentales et d'en déduire les fonctions optiques. La figure 25 montre des exemples de spectres de réflectance et de transmittance calculés en utilisant les formules précédentes pour $R_M^i$ et $T_M^i$.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

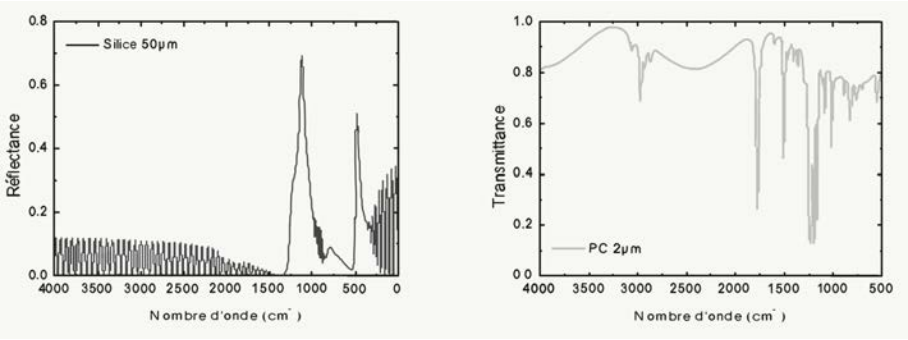



FIGURE 24 – Exemples de spectres de réflectance et de transmittance de lames (films) minces simulées à l'aide des fonctions optiques de la silice et du polycarbonate (PC) avec des épaisseurs respectives de 50 et 2 µm.

*Avantages / inconvénients* : la réflexion spéculaire externe d'un matériau permet de déterminer de façon quantitative ses propriétés optiques. Par contre, l'allure des spectres est fortement dépendante du caractère plus ou moins absorbant de l'échantillon et sera donc très différente des spectres de transmittance. Une analyse de Kramers-Kronig ou un ajustement à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique permettent néanmoins de remonter aux propriétés intrinsèques des matériaux, à savoir leurs fonctions optiques.

### *3.2.2 Réflexion spéculaire externe d'une couche mince déposée sur un substrat*

Considérons une couche mince absorbante déposée sur un substrat, telle que nous l'avons schématisée ci-dessous. Le rayonnement incident subit de multiples réflexions à chacune des interfaces air/couche et couche/substrat. La réflectance mesurée expérimentalement sera égale à la somme des contributions $R_1$, $R_2$ ..., et sera dépendante des fonctions optiques de la couche et du substrat, de l'angle d'incidence, de la polarisation et de la longueur d'onde de la lumière.

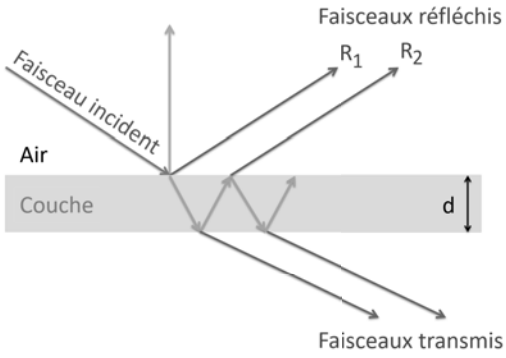



FIGURE 25 – Schéma de principe de la réflexion spéculaire externe d'une couche mince déposée sur un substrat.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Suivant les valeurs prises par ces différents paramètres, nous pourrons rencontrer une grande diversité de situations comprises entre les deux cas limites suivants :

- $R_1 \gg R_2$, lorsque les couches sont suffisamment épaisses ; dans ce cas, les spectres de réflectance sont très peu différents de ceux obtenus pour les échantillons massiques car le faisceau se propageant dans la couche est entièrement absorbé.

- $R_2 \gg R_1$, lorsque les couches ont une épaisseur très faible (d < 2000Å) et sont déposées sur un substrat réfléchissant. Nous allons développer plus précisément ce type de système qui est à l'origine de la spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (IRRAS en anglais).

*3.2.2.1 Couche mince déposée sur un substrat métallique*

Lors d'une expérience de réflexion sur ce type de système, le faisceau infrarouge traverse la couche mince, se réfléchit sur la surface métallique pour traverser une seconde fois la couche mince ; c'est pourquoi les spectres sont souvent dits de « double absorption » et cette spectroscopie est dénommée IRRAS (« *InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy* »). Cette spectroscopie est très souvent utilisée pour étudier des couches minces déposées sur un substrat métallique car elle donne lieu à un phénomène particulièrement intéressant d'intensification des bandes d'absorption. Pour bien comprendre ce phénomène, nous avons reporté sur la figure 27 les variations des champs électriques de l'onde stationnaire (produite par la composition des ondes incidente et réfléchie), suivant les trois directions de l'espace, en fonction de l'angle d'incidence. Si les composantes $\langle E_{\parallel X} \rangle^2$ et $\langle E_{\perp} \rangle^2$ sont quasi nulles (noter que l'ordonnée de $\langle E_{\parallel X} \rangle^2$ et $\langle E_{\perp} \rangle^2$ est 100 fois plus faible que celle de $\langle E_{\parallel Z} \rangle^2$) quel que soit l'angle d'incidence, la composante $\langle E_{\parallel Z} \rangle^2$ est exaltée pour un angle d'incidence proche de 80°.

L'intensité I d'un mode infrarouge étant proportionnelle au carré du produit scalaire du moment de transition $\overrightarrow{M}$ par le champ électrique excitateur $\overrightarrow{E}$, $I \propto \left| \overrightarrow{M} \cdot \overrightarrow{E} \right|^2$, il en résulte que, sous incidence rasante, il y aura intensification des bandes sur les spectres de réflectance pour une polarisation de la lumière parallèle au plan d'incidence. La spectroscopie IRRAS permet d'analyser très facilement des couches minces d'épaisseur inférieure à 2000 Å, et la règle de sélection de surface (à savoir $\langle E_{\parallel X} \rangle^2 \sim \langle E_{\perp} \rangle^2 \sim 0$ et $\langle E_{\parallel Z} \rangle^2 \neq 0$) permet, dans certains cas, de préciser les orientations des molécules sur le substrat métallique. La méthode expérimentale consiste à enregistrer les spectres de réflectance spéculaire externe, sous incidence rasante ($\sim 80°$) et en lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence, du système film/substrat (spectre noté $R_p(d)$) et du substrat seul (spectre noté $R_p(0)$) et d'en faire le rapport. La spectroscopie IRRAS est fréquemment employée pour étudier les revêtements des surfaces réfléchissantes ainsi que dans de nombreux problèmes relatifs aux surfaces (adhésion, lubrification, corrosion, électrochimie).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

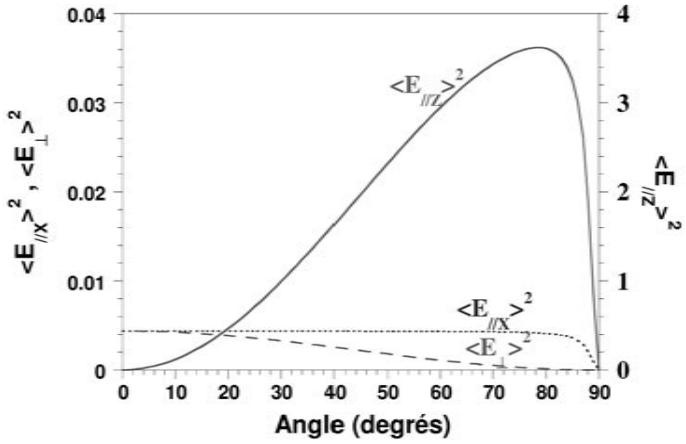



FIGURE 26 – Variation du carré des composantes du champ électrique de l'onde stationnaire créée au voisinage d'une surface métallique ($n_2 = 3$ et $k_2 = 30$), en fonction de l'angle d'incidence.

À titre d'exemple, les spectres IRRAS de 5 monocouches d'arachidate de cadmium (épaisseur de l'ordre de 125 Å) déposées sur un substrat d'or sont représentés sur les figures 28a et 10b, respectivement dans les domaines spectraux des élongations CH ($n_aCH_3$, $n_aCH_2$, $n_sCH_3$ et $n_sCH_2$) et des élongations $COO^-$ ($n_aCOO^-$ et $n_sCOO^-$). L'allure des spectres IRRAS est tout à fait comparable à celle des spectres de transmittance (bandes vers le bas) mais les rapports d'intensité des bandes sont très différents du fait de la règle de sélection de surface.

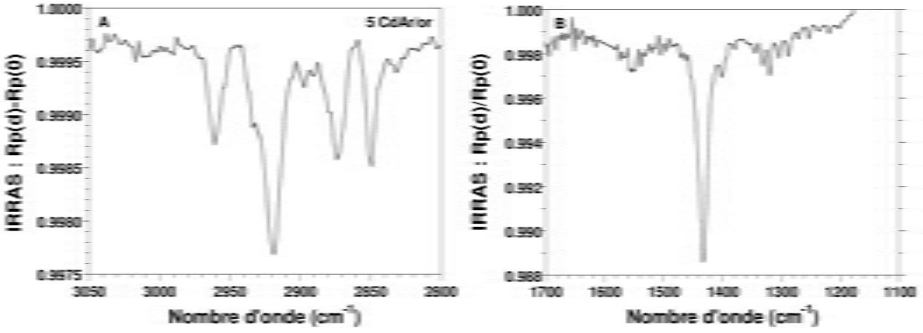



FIGURE 27 – Spectre IRRAS de 5 CdAr/or. (a) Dans la région des élongations CH et (b) dans la région des élongations $COO^-$.

Pour des couches ultra minces inférieures à 100 Å la spectroscopie IRRAS arrive à ses limites de détectivité ; il est alors nécessaire d'utiliser des méthodes expérimentales plus sensibles telles que la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation (PM-IRRAS). Cette spectroscopie repose sur le principe de la modulation rapide du faisceau infrarouge entre les deux polarisations parallèle et perpendiculaire au plan

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

d'incidence, de façon à obtenir simultanément les spectres $R_{\parallel} - R_{\perp}$ et $R_{\parallel} + R_{\perp}$, et à les normaliser en temps réel. Le gain en rapport signal sur bruit est au moins de deux ordres de grandeur par rapport à l'IRRAS, ce qui rend possible l'analyse d'échantillons de quelques dizaines d'Angström.

*Avantages / inconvénients* : la réflexion spéculaire externe d'une couche mince déposée sur une surface métallique ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Cette technique est très sensible à cause de la réflectivité élevée du substrat et de l'intensification du champ électrique au voisinage de la surface métallique. Cette technique présente une règle de sélection de surface qui permet de remonter à l'orientation des molécules. Les spectres d'IRRAS sont comparables aux spectres de transmittance. Par contre, l'intensité des bandes dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

#### *3.2.2.2 Couche mince déposée sur un substrat diélectrique ou semi-conducteur*

Pour ces systèmes, la réflexion spéculaire externe à divers angles d'incidence est toujours possible mais elle n'est pas aussi facilement interprétable. En effet, à l'interface couche/substrat, une partie du faisceau est transmise dans le substrat si bien que l'onde réfléchie récupérée dépend à la fois des constantes optiques de la couche mince et du substrat. Il faut noter également que l'on n'observe aucune intensification des bandes sur les substrats non conducteurs.

La réflectance spéculaire externe est également utilisée pour étudier des molécules amphiphiles (molécules contenant à la fois des groupes hydrophile et hydrophobe) déposées sur une solution aqueuse (eau par exemple). En effet, ces molécules s'orientent d'elles-mêmes à l'interface air/eau, la partie hydrophile dans l'eau et la partie hydrophobe (repoussée par l'eau) dans l'air. Ainsi, l'utilisation d'un accessoire de réflexion à angle variable associé avec une cuve permettant d'épandre les molécules amphiphiles à la surface de l'eau permet d'étudier in situ dans leur milieu naturel de nombreuses variétés de systèmes monocouches comme, par exemple, les polymères, les phospholipides, les protéines et plus généralement les membranes biologiques. Les informations recherchées le plus souvent sont l'identification des groupements fonctionnels des molécules épandues, l'orientation et la conformation des groupements hydrophiles et des chaînes hydrophobes ainsi que les interactions intermoléculaires et molécules-eau de ces films.

*Avantages / inconvénients* : la réflexion spéculaire externe d'une couche mince déposée sur un substrat diélectrique ne nécessite pas de préparation de l'échantillon mais la sensibilité de la technique est beaucoup plus faible que pour l'IRRAS (réflectivité plus faible du substrat et pas d'intensification du champ électrique au voisinage de la surface diélectrique). Les spectres de réflectivité sont plus compliqués à interpréter car ils comportent, en plus des absorptions de la couche, la contribution spectrale du substrat.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

### *3.2.3 Réflexion spéculaire interne d'une couche mince déposée sur un cristal d'indice élevé*

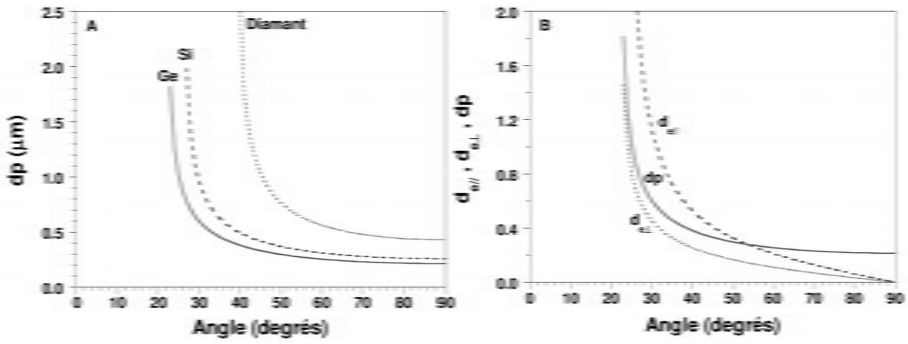



FIGURE 28 – (a) Profondeur de pénétration pour une couche d'indice de réfraction $n_2 = 1{,}5$ suivant la nature du cristal (calculs réalisés à l = 5 mm). (b) Épaisseur effective $d_{e\parallel}$ et $d_{e\perp}$ pour une couche d'indice de réfraction $n_2 = 1{,}5$ sur un cristal de germanium.

Nous avons vu précédemment que la profondeur de pénétration $d_p$ dépend de l'angle d'incidence $\theta_i$, des indices de réfraction du cristal et de la couche $n_1$ et $n_2$, de la longueur d'onde l mais ne dépend pas de l'état de polarisation du rayonnement incident. Ceci est illustré sur la figure 29a et le tableau 4. Nous pouvons remarquer que, pour des angles $\theta_i$ légèrement supérieurs à $\theta_C$, la profondeur de pénétration $d_p$ décroît rapidement, puis la décroissance est beaucoup plus faible lorsque $\theta_i$ est supérieur à 60° (Fig. 29a). De plus, pour un angle $\theta_i$ donné, la valeur de la profondeur de pénétration est fortement dépendante de l'indice de réfraction du cristal. Dans les conditions habituelles d'utilisation, la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1/5 à 1/20 de la longueur d'onde (tab. 4).

Tableau 4 – Angle critique et profondeur de pénétration (pour trois angles d'incidence) en ATR pour une couche d'indice de réfraction $n_2 = 1{,}5$ suivant la nature du cristal.

| Cristal | $n_1$ | $\theta_C$ | $\theta_i = 30°$ | $\theta_i = 45°$ | $\theta_i = 60°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Germanium | 4,00 | 22,0° | 0,120 $\lambda$ | 0,066 $\lambda$ | 0,051 $\lambda$ |
| Silicium | 3,42 | 26,0° | 0,194 $\lambda$ | 0,084 $\lambda$ | 0,062 $\lambda$ |
| Diamant | 2,41 | 38,5° | | 0,197 $\lambda$ | 0,110 $\lambda$ |

Cependant, il faut noter que les calculs de $d_p$ ne sont qu'approchés pour un milieu absorbant car l'expression de la profondeur de pénétration n'est valable que pour un deuxième milieu transparent ($k_2 = 0$). L'expression exacte de $d_p$, faisant intervenir l'indice de réfraction complexe de l'échantillon est beaucoup plus compliquée. Pour simplifier le problème, disons que la profondeur de pénétration réelle pour un échantillon absorbant sera inférieure à celle calculée ci-dessus et que les courbes $d_p = f(\theta_i)$

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

présenteront de brusques variations pour des longueurs d'onde proches des bandes d'absorption.

Une approche plus réaliste pour les échantillons absorbants consiste à calculer la perte d'intensité du rayonnement incident lors de la réflexion totale atténuée à l'interface cristal/échantillon et à déterminer l'épaisseur de l'échantillon qui provoquerait la même perte d'intensité au cours d'une expérience de transmission. Cette épaisseur, appelée « **épaisseur effective** » et notée $d_e$, dépend de $d_p$, de l'amplitude du champ électrique évanescent, de $n_{21}$ et de $\theta_i$ : $d_e = \frac{n_{21} E_0^2 d_p}{2cos\theta_i}$.

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à la profondeur de pénétration, l'amplitude du champ électrique évanescent est donnée dans les trois directions de l'espace par les relations :

$$E_X = \frac{2\cos\theta_i \sqrt{\sin^2\theta_i - n_{21}^2}}{\sqrt{1-n_{21}^2}\cdot\sqrt{\left[(1+n_{21}^2)\sin^2\theta_i - n_{21}^2\right]}},$$

$$E_Y = \frac{2\cos\theta_i}{\sqrt{1-n_{21}^2}}$$

et

$$E_Z = \frac{2\cos\theta_i \sin\theta_i}{\sqrt{1-n_{21}^2}\cdot\sqrt{\left[(1+n_{21}^2)\sin^2\theta_i - n_{21}^2\right]}}$$

En lumière polarisée, sachant que $E_\perp = E_Y$ et $E_\parallel = \sqrt{|E_X|^2 + |E_Z|^2}$ la relation de l'épaisseur effective devient :

$$d_{e\perp} = \frac{\lambda n_{21}\cos\theta_i}{\pi n_1 \left(1-n_{21}^2\right)\sqrt{\sin^2\theta_i - n_{21}^2}}$$

et

$$d_{e\parallel} = \frac{\lambda n_{21}\cos\theta_i \left(2\sin^2\theta_i - n_{21}^2\right)}{\pi n_1 \left(1-n_{21}^2\right)\left[(1+n_{21}^2)\sin^2\theta_i - n_{21}^2\right]\sqrt{\sin^2\theta_i - n_{21}^2}}$$

La dépendance de l'épaisseur effective $d_e$ avec $\theta_i$, $n_1$, $n_{21}$, l et l'état de polarisation de la lumière est représentée sur la figure 29b. Nous pouvons constater sur cette figure la très grande variation des épaisseurs effectives $d_{e\parallel}$ et $d_{e\perp}$ avec l'angle d'incidence $\theta_i$. De plus, quel que soit l'angle d'incidence, $d_{e\parallel}$ est toujours supérieur à $d_{e\perp}$.

Si l'on veut étudier la surface de l'échantillon, ou si l'échantillon est très absorbant (l'eau, par exemple), il conviendra de minimiser $d_e$ en prenant : une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, un indice de réfraction du cristal $n_1$ élevé (germanium, par exemple) et un angle d'incidence important. Par contre, si l'échantillon est faiblement absorbant, il conviendra d'augmenter $d_e$ en prenant : une polarisation parallèle au plan d'incidence, un indice de réfraction du cristal $n_1$ faible (diamant,

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

par exemple) et un angle d'incidence de 45°. De plus, l'épaisseur d'échantillon analysée pourra être fortement augmentée en réalisant plusieurs réflexions dans le cristal, comme le permettent certains accessoires d'ATR. En effet, si m représente le nombre de réflexions dans le cristal, l'épaisseur d de l'échantillon analysée sera : d $\sim$ m $d_e$.

Au cours d'une expérience d'ATR, les paramètres expérimentaux ($\theta_i$, $n_1$, m et état de la polarisation du rayonnement) devront être optimisés pour chaque type d'échantillon et en fonction de ce que l'on recherche (étude de surface, analyse qualitative des spectres...). Signalons cependant que l'allure des spectres de réflexion totale atténuée peut être fortement perturbée par le choix des paramètres expérimentaux. Lorsqu'un échantillon présente des absorptions pas trop intenses ($k_2 \ll 1$), s'il est étudié avec un angle d'incidence $\theta_i > 2\theta_C$, le profil des spectres d'ATR est semblable à celui d'un spectre de transmittance (donc à celui de $k_2$). En revanche, si $\theta_i < \theta_C$ et/ou si $k_2$ devient grand, les bandes observées sur les spectres d'ATR sont fortement perturbées et peuvent apparaître franchement dissymétriques ; il en résultera un déplacement du maximum des bandes. Enfin, un échantillon présentant deux bandes de même intensité sur un spectre de transmittance présentera deux bandes d'intensité différente sur un spectre de réflexion totale atténuée. En effet, les relations de la profondeur de pénétration et des épaisseurs effectives sont directement proportionnelles à la longueur d'onde l. Il en résulte que, sur un spectre d'ATR, les bandes présentant des absorptions aux grandes longueurs d'onde sont « favorisées » par rapport à celles présentant des absorptions aux faibles longueurs d'onde. Il sera donc nécessaire de faire une correction en longueur d'onde sur les spectres d'ATR, si l'on veut les comparer avec les spectres de transmittance.

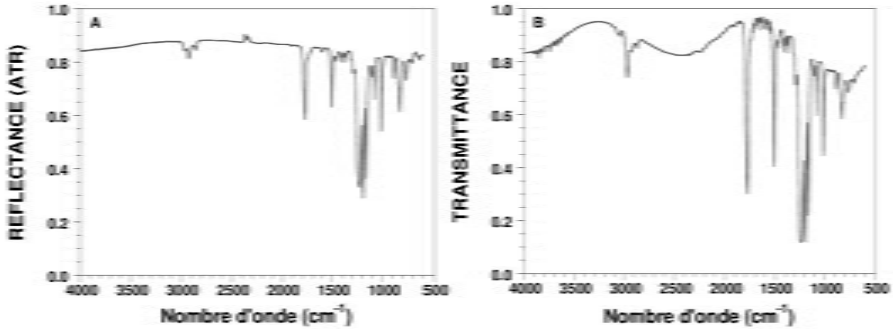



Figure 29 – (a) Spectre ATR et (b) de transmittance d'un film de polycarbonate de 2 μm d'épaisseur.

À titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 30a le spectre d'ATR d'un film de polycarbonate (PC) de 2 μm d'épaisseur placé sur un cristal de germanium ($\theta_i = 45°$). Ce spectre est comparé au spectre de transmittance sous incidence normale du même échantillon (Fig. 30b). Nous pouvons remarquer sur la figure 30b que les bandes d'absorption du PC sont perturbées par les franges d'interférence créées par l'épaisseur du film ($\Delta\nu = 1/2nd$). Le spectre d'ATR d'un tel film ne présente plus ces interférences et permet donc une analyse plus précise de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que l'allure du spectre ATR est tout à fait similaire à celle du spectre de

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

transmittance (bandes vers le bas). Nous pouvons également noter la dépendance en longueur d'onde du spectre ATR (les bandes de basses fréquences sont « favorisées » par rapport à celles de hautes fréquences).

*Avantages / inconvénients :* La réflexion spéculaire interne d'une couche mince déposée sur un cristal ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon et ne dépend pas de son épaisseur (dans la mesure où l'épaisseur de la couche est largement supérieure à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente). Lorsque le cristal utilisé présente un indice de réfraction élevé (germanium ou silicium), les spectres d'ATR sont comparables aux spectres de transmittance, excepté l'effet de la longueur d'onde qui favorise les absorptions aux grandes longueurs d'onde. Lorsque le cristal utilisé présente un indice de réfraction plus faible (diamant, KRS5), les spectres d'ATR peuvent être déformés sur des modes fortement absorbants. Enfin, cette technique nécessite un très bon contact entre l'échantillon et le cristal (ce qui est le cas des solutions, des émulsions, des matériaux souples comme les polymères, des poudres...).

## 3.3 Réflexion diffuse

Au contraire des expériences de réflexion spéculaire où l'on analyse la lumière réfléchie par une surface polie (à l'état de miroir) selon un angle particulier, en réflexion diffuse, la radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, absorption et diffusion, puis elle est réémise dans toutes les directions d'une hémisphère environnante avec une distribution d'énergie sphérique plus ou moins déformée.

Lorsque la composante de la réflexion spéculaire est faible, les spectres de réflexion diffuse seront très semblables à des spectres de transmittance, à condition que les échantillons soient sous forme de poudres divisées et dispersées dans une matrice non absorbante. Toutefois, la relation quantitative entre la lumière absorbée et la concentration de l'espèce absorbante différera en réflexion diffuse de la loi de Beer-Lambert utilisée en absorption.

Cette technique s'est développée récemment pour obtenir directement le spectre infrarouge d'échantillons sous forme de poudres non comprimées, mais peut être également utilisée pour caractériser des couches minces déposées sur des surfaces rugueuses. D'un point de vue pratique, les spectres de réflexion diffuse peuvent parfois être difficiles à obtenir à cause des nombreuses diffusions parasites rencontrées aux courtes longueurs d'onde ; toutefois, grâce à l'amélioration des détecteurs infrarouge et des accessoires de réflexion diffuse, des rapports signal sur bruit de bonne qualité peuvent être désormais obtenus, donnant un regain d'intérêt à cette méthode.

### *3.3.1 Bases théoriques de la réflexion diffuse : relation de Kubelka et Munk*

Considérons un échantillon donné dilué dans une matrice peu absorbante (en pratique, il suffit de broyer l'échantillon et de le mélanger à de la poudre de KBr par exemple), d'épaisseur d, soumis à un flux incident $I_0$ selon la direction x et qui réfléchit un flux $J_0$ selon la même direction (Fig. 31).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

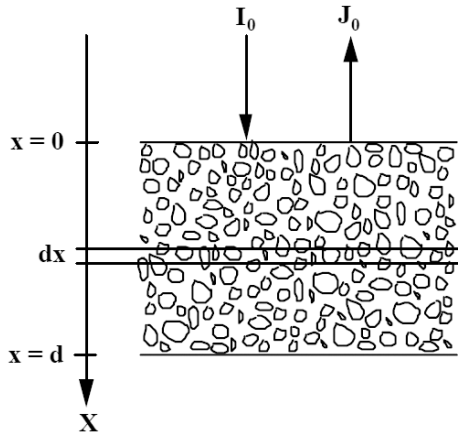



FIGURE 30 – Représentation schématique d'une couche de particules qui absorbent et diffusent la lumière.

Pour interpréter un spectre de réflexion diffuse, il est nécessaire de connaître l'atténuation subie par l'onde incidente lors de sa propagation dans l'échantillon, par suite des phénomènes d'absorption et de diffusion. Dans la théorie de Kubelka-Munk, il est admis, pour simplifier, que les photons se déplacent exclusivement selon la direction Ox. Lorsqu'une diffusion a lieu, elle se produit soit vers l'avant, soit vers l'arrière. Avec de telles hypothèses, seulement deux grandeurs sont nécessaires pour décrire le champ de rayonnement dans l'échantillon : les flux I et J correspondant à l'énergie se propageant dans le sens $x > 0$ et $x < 0$ respectivement. Considérant à présent une tranche d'épaisseur dx dans l'échantillon, il est possible d'écrire le bilan de conservation de l'énergie dans le volume compris entre les plans d'épaisseur x et x+dx : le flux I traversant la tranche sera d'une part atténué à cause de l'absorption et la diffusion, et d'autre part amplifié par la fraction de photons du flux J qui est rétrodiffusée dans la direction de propagation de I ; de manière identique, un bilan sur J peut être écrit. Pour écrire ces bilans, la théorie de Kubelka-Munk introduit deux coefficients phénoménologiques K et s caractérisant respectivement l'absorption et la diffusion par unité de longueur dans l'échantillon. Il devient alors possible de formaliser le bilan d'énergie précédemment décrit sous la forme d'un système différentiel du premier ordre, reliant I et J. Les conditions aux limites (dans le cas d'un substrat totalement réfléchissant $I = I_0$ pour $x = 0$ et $J = 0$ pour $x = d$) permettent d'obtenir les valeurs explicites de I et J, et donc la transmittance et la réflectance diffuse en fonction des paramètres K et s :

$$T = \frac{I_{x=d}}{I_0} = \frac{2\beta}{(1+\beta^2)\sinh(\kappa d) \ + 2\beta\cosh(\kappa d)}$$

et

$$R = \frac{J_{x=0}}{I_0} = \frac{\left(1-\beta^2\right)\sinh(\kappa d)}{(1+\beta^2)\sinh(\kappa d) \ + 2\beta\cosh(\kappa d)}$$

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

avec : $\kappa = \sqrt{K(K+2s)}$ et $\beta = \sqrt{\frac{K}{K+2s}}$

Il apparaît clairement que R et T dépendent de deux paramètres de diffusion et d'absorption, K et s (*via* $\kappa$ et $\beta$) ainsi que de l'épaisseur d. Nous pouvons remarquer qu'en l'absence de diffusion (s = 0), nous avons $\kappa$ = K et $\beta = 1$. L'équation de la transmittance se réduit à : $T = exp^{-Kd}$, qui n'est autre que la loi de Beer-Lambert. En d'autres termes, K a la même signification physique que le coefficient d'absorption habituellement employé pour l'interprétation des mesures de transmission. Le sens physique du paramètre s est en revanche plus complexe : il est lié à la diffusion de l'échantillon, et donc à la géométrie et à la répartition des inhomogénéités en surface et en volume.

Des informations quantitatives peuvent être obtenues dans le cas limite d'un échantillon d'épaisseur infinie (condition réalisée en pratique pour des échantillons de 2 à 3 mm d'épaisseur). Les relations de la transmittance et de la réflectance s'écrivent alors : $T_\infty = 0$ et $R_\infty = \frac{1-\beta}{1+\beta}$ . Cette dernière relation peut s'écrire sous la forme : $f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{s}$ où $f(R_\infty)$ est appelée fonction de réémission ou fonction de Kubelka-Munk.

En pratique, la réflexion diffuse d'un échantillon est rarement déterminée ; la mesure se fait toujours en comparaison avec un échantillon standard, constitué d'une poudre transparente dans le domaine spectral d'étude ($K \sim 0$ et $R_\infty \sim 1$), tel que du KBr pour le domaine infrarouge. Cela permet de mesurer le rapport $r_\infty = \frac{(R_\infty)échantillon}{(R_\infty)standard}$, auquel s'applique toujours l'équation de Kubelka-Munk : $f(r_\infty) = \frac{(1-r_\infty)^2}{2r_\infty} = \frac{K}{s}$

Cette relation montre donc qu'il est possible d'évaluer expérimentalement le rapport K/s , à partir de la mesure de $r_\infty$. En toute généralité, K et s dépendent de la longueur d'onde. Néanmoins, si s varie peu avec la fréquence, le spectre du rapport K/s traduit essentiellement les variations de K, et prend donc l'aspect d'un spectre d'absorption. Ainsi, dans le cadre des hypothèses du modèle de Kubelka et Munk, il est possible d'obtenir un spectre d'absorption sur tout échantillon diffusant (poudres, milieux composites, surfaces rugueuses ...), et cela à partir d'un spectre de réflexion diffuse. Sachant que , pour une fréquence donnée $K(\nu)$ est relié à la concentration C de l'échantillon par la relation $K(\nu) = 2,303 \cdot \varepsilon(\nu) \cdot C$, où $\varepsilon(\nu)$ représente le coefficient d'extinction molaire, on obtient la relation : $f(r_\infty) = \frac{2,303 \cdot \varepsilon(\nu) \cdot C}{s}$. Si s est une constante, $f(r_\infty)$, à une fréquence donnée, variera linéairement avec la concentration de l'échantillon.

### *3.3.2 Facteurs expérimentaux importants*

#### *3.3.2.1 Profondeur de pénétration du rayonnement*

Selon l'approche de Kubelka-Munk, l'intensité des bandes de la fonction de réémission est proportionnelle à la concentration de l'échantillon seulement dans des conditions de pénétration infinie du rayonnement ($T_\infty = 0$). Quand de telles conditions ne sont pas réalisées, l'exploitation quantitative de la fonction de réémission ne peut être faite directement. Certains auteurs ont donc étudié empiriquement l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur l'intensité des bandes d'absorption. Il est en général observé que

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

l'intensité des bandes d'absorption, pour un échantillon de concentration C donné, croît avec son épaisseur, passe par un maximum (qu'on attribue à un effet de « double passage » du rayonnement), puis décroît pour finalement se stabiliser à une valeur constante, qui est donc caractéristique du régime de « pénétration infinie » (aucune radiation n'atteint le porte échantillon). En général, ce régime est atteint pour des épaisseurs de l'ordre de 3 mm.

*3.3.2.2 Influence de la granulométrie*

Il est clair que dans des expériences de réflexion diffuse, l'intensité des bandes sera liée aux propriétés d'absorption de l'échantillon, à sa concentration et à ses propriétés de diffusion du rayonnement incident, qui sont largement contrôlées par la taille et la forme des particules , ainsi que par leurs constantes optiques. En ce qui concerne la référence (la matrice), on aura intérêt à utiliser les grains les plus petits possibles, de manière à obtenir les plus hauts niveaux de réflectance ; par contre, pour le soluté, il sera souhaitable d'utiliser des particules dont les tailles sont telles que le paramètre s varie peu avec la longueur d'onde, de manière à ce que le spectre du rapport K/s fourni par la fonction de réémission, traduise seulement les variations de K (pour des particules sphériques, une telle situation se rencontre si leur taille moyenne est supérieure à la longueur d'onde incidente). Ces effets de granulométrie doivent être pris en compte dès lors qu'une exploitation quantitative est souhaitée, et sont à l'origine, par exemple, de variations de hauteur et de largeur de bandes.

*3.3.2.3 Échantillonnage*

Une poudre non absorbante de KBr (ou KCl) est très souvent utilisée comme milieu diffusant support et comme composé de référence. Comme ces composés sont bien connus pour leurs propriétés hygroscopiques et leur aptitude à fixer des matières organiques lorsqu'ils sont finement divisés, il est nécessaire de les calciner (température $> 400$ °C) avant leur utilisation. D'autres matériaux comme le silicium (ou le germanium) sont parfois utilisés mais les profondeurs de pénétration sont alors plus faibles et, par comparaison avec un même échantillon broyé dans KBr, les intensités des bandes sont environ 100 fois plus faibles.

*Avantages / inconvénients* : la réflexion diffuse ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon ; il suffit simplement de disperser l'échantillon dans une matrice non absorbante (1 mg de produit pour 100 mg de KBr par exemple). La sensibilité de cette technique est limitée par le rendement des accessoires de réflexion diffuse qui est inférieur à 10 %. Les spectres de réflexion diffuse sont comparables aux spectres d'absorption infrarouge après traitement de Kubelka et Munk.

## Quelques références utiles

De Sousa Meneses, D., M. Malki et P. Echegut, « Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006), 769-776.

Gervais, F., « High-temperature infrared reflectivity spectroscopy by scanning interferometry », *in Infrared and Millimeter Waves : Electromagnetic Waves*, Academic Press, 1983, vol. 8, 279-339.

Heavens, O. S., *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, 1954.

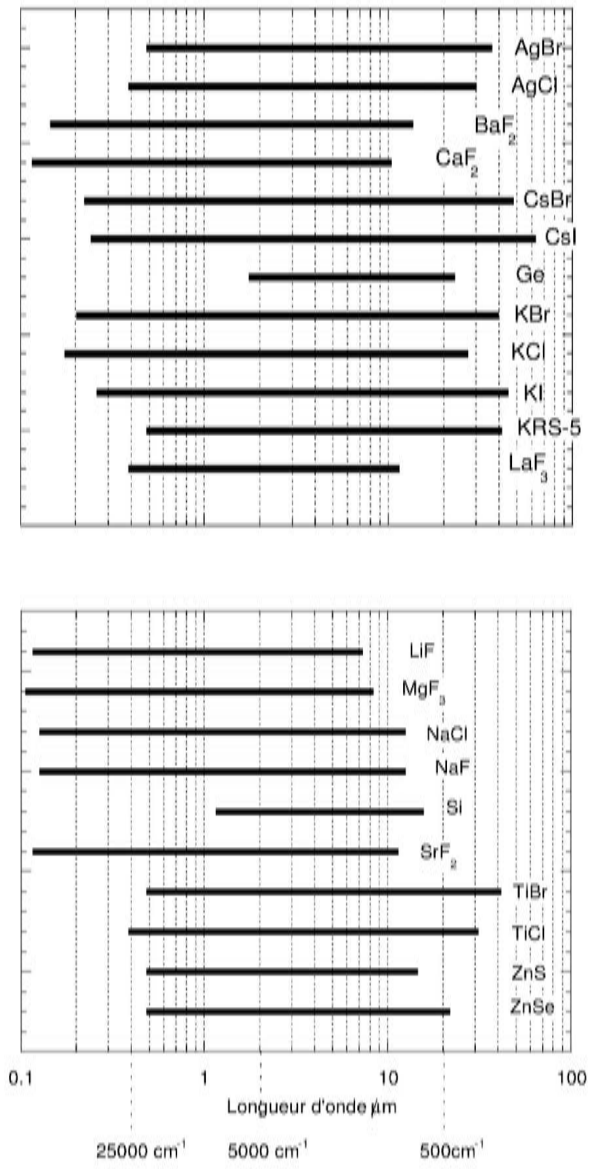
Ishida, H., *Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*, Plenum Press, 1987.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Mirabella, F. M., *Internal Reflection Spectroscopy*, Éditions Marcel Dekker, 1993.

Wendlandt, W. W. et H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience Publishers, 1966.

## Annexe 1
## Zones de transmission des principaux cristaux optiques utilisés en IR




Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

# Annexe 2
# Caractéristiques physico-chimiques des principaux cristaux optiques utilisés en spectroscopie infrarouge

| Matériaux | Type de cristal | Plan de clivage | Dureté | Densité g/cm$^3$ | Point de fusion °C | Solubilité (eau) : g/100 cm$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| AgBr | (NaCl) | aucun | 7 | 6.473 | 432 | 8.4 $10^{-6}$ |
| AgCl | (NaCl) | aucun | 9.5 | 5.56 | 445 | 8.9 $10^{-5}$ |
| $BaF_2$ | ($CaF_2$) | (111) | 82 | 4.89 | 1200 | 0.12 |
| $CaF_2$ | ($CaF_2$) | (111) | 158 | 3.180 | 1360 | 1.6 $10^{-3}$ |
| CsBr | (CsCl) | aucun | 19.5 | 4.44 | 636 | 124.3 |
| CsCl | (CsCl) | aucun | - | 3.988 | 646 | 162.2 |
| CsI | (CsCl) | aucun | - | 4.510 | 621 | 44 |
| KBr | (NaCl) | (100) | 7 | 2.75 | 730 | 53.5 |
| KCl | (NaCl) | (100) | 9 | 1.984 | 776 | 34.7 |
| KF | (NaCl) | (100) | - | 2.48 | 846 | 92.3 |
| KI | (NaCl) | (100) | 5 | 3.12 | 682 | 127.5 |
| KRS-5 | (CsCl) | aucun | 40 | 7.371 | 414 | 0.05 |
| LaF3 | ($LaF_3$) | - | - | 5.94 | 1493 | insoluble |
| LiBr | (NaCl) | - | - | 3.464 | 547 | 145 |
| LiCl | (NaCl) | - | - | 2.068 | 614 | 63.7 |
| LiF | (NaCl) | (100) | 102 | 2.635 | 842 | 0.27 |
| $MgF_2$ | (Rutile) | -110 | - | 3.15 | 1266 | 7.6 $10^{-3}$ |
| NaBr | (NaCl) | (100) | - | 3.203 | 755 | 116 |
| NaCl | (NaCl) | (100) | 18 | 2.165 | 801 | 35.7 |
| NaF | (NaCl) | (100) | 60 | 2.558 | 988 | 4.22 |
| NaI | (NaCl) | (100) | - | 3.667 | 651 | 184 |
| $NaNO_3$ | (Calcite) | (1011) | 19 | 2.261 | 307 | 92.1 |
| RbBr | (NaCl) | (100) | - | 3.35 | 682 | 98 |
| RbCl | (NaCl) | (100) | - | 2.80 | 715 | 77 |
| RbI | (NaCl) | (100) | - | 3.55 | 642 | 152 |
| $SrF_2$ | ($CaF_2$) | (111) | - | 4.24 | 1450 | 0.011 |
| TiBr | (CsCl) | aucun | 12 | 7.557 | 480 | 0.05 |
| TiCl | (CsCl) | aucun | 13 | 7.004 | 430 | 0.29 |
| Ge | Mono et polycristallin | | 780 | 5.323 | 937 | insoluble |
| Si | Mono et polycristallin | | 1150 | 2.3263 | 1410 | insoluble |
| ZnS | Polycristallin (CVD) | | 250 | 4.08 | >1800 | insoluble |
| ZnSe | Polycristallin (CVD) | | 100 | 5.27 | >1100 | insoluble |

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556