

SPECTROSCOPIE FTIR QUANTITATIVE DE REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE DIFFUSES

THESE No 926 (1991)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE CHIMIE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

FARNAZ MOSER-BOROUMAND

Ingénieure-chimiste diplômée EPFL
originnaire d'Iran et de Röthenbach i. E. (BE)

acceptée sur proposition du jury :

Prof. E. Kováts, rapporteur
Prof. H. van den Bergh, corapporteur
Prof. M. Graetzel, corapporteur
Prof. A. Mandelis, corapporteur

Lausanne, EPFL
1991

TABLE DES MATIERES

RESUME	v
Abstract	vii

PREMIERE PARTIE :

REVUE CRITIQUE DE LA LITTERATURE ET PRINCIPES THEORIQUES

§ 1.	INTRODUCTION	1
	<u>Références du chapitre 1</u>	7
§ 2.	NOTIONS FONDAMENTALES.....	9
2.1	<u>Introduction à la spectrométrie FTIR</u>	9
2.1.1	Avantages de la technique	10
2.1.2	Principe de fonctionnement	11
2.1.3	Echantillonnage de l'interférogramme	14
2.1.4	Traitement de l'interférogramme	15
2.2	<u>Modèles théoriques de la réflexion diffuse</u>	21
2.2.1	Définitions et lois fondamentales	22
2.2.2	Théories phénoménologiques continues de l'absorption et de la diffusion de la lumière	29
2.2.3	Théories discontinues de la réflexion diffuse	40
	<u>Références du chapitre 2</u>	56

DEUXIEME PARTIE :

PREPARATION ET CARACTERISATION DES POUDRES MODELES

§ 3.	PROPRIETES ET ELABORATION DE SILICES MODIFIES	59
3.1	<u>Littérature</u>	59
3.1.1	Synthèse et structure de silices commerciales	60
3.1.2	Chimisorption à la surface des poudres de SiO ₂	62
3.1.3	Analyse quantitative des surfaces traitées	64

3.2	<u>Sélection, préparation et caractérisation des systèmes modèles</u>	65
3.2.1	Choix des systèmes	65
3.2.2	Traitement des silices et silylation des surfaces	67
3.2.3	Etablissement de la concentration du chromophore	68
3.2.4	Analyse des poudres à recouvrement mixte	70
	<u>Références du chapitre 3</u>	74

TROISIEME PARTIE :

EXPERIENCES, RESULTATS ET DISCUSSIONS

§ 4.	TECHNIQUES ET INSTRUMENTATION	75
4.1	<u>Le spectromètre FTIR</u>	75
4.2	<u>Collection optique de la réflexion diffuse</u>	77
4.2.1	L'accessoire à miroirs "Praying Mantis"	77
4.2.2	Effet de la polarisation de la lumière	79
4.3	<u>Détection et mesure de la transmittance diffuse</u>	82
	<u>Références du chapitre 4</u>	91
§ 5.	SYSTEMES NON-IDEAUX FORMES DE FINES PARTICULES	93
5.1	<u>Expériences préliminaires</u>	94
5.1.1	Aplanissement de la surface macroscopique des poudres	97
5.1.2	Utilisation des polariseurs croisés	100
5.1.3	Détermination des réflectance et transmittance absolues	102
5.1.4	Importance de la profondeur de l'échantillon	105
5.2	<u>Détermination indépendante des coefficients d'absorption</u>	107
5.2.1	Absorption infra-rouge du chromophore -C N	107
5.2.2	Absorption optique propre aux supports de silice	111
5.3	<u>Adaptation du modèle de Kubelka aux mesures de réflectance et de transmittance diffuses</u>	114
5.3.1	Prise en compte de l'absorption globale des échantillons	114
5.3.2	Correction des effets causés par la réflexion de Fresnel	120
5.3.3	Inhomogénéité des coefficients optiques K et S	127
5.4	<u>Application à la spectrométrie des silices traitées</u>	135
5.5	<u>Caractéristiques de l'absorption des poudres à recouvrement mixte</u> ..	150
	<u>Références du chapitre 5</u>	155

§ 6.	ANALYSE DE POUDRES GROSSIERES NON-DILUEES	157
6.1	<u>Simulation numérique de l'effet des différents paramètres dans la théorie "multi-couches"</u>	158
6.2	<u>Epreuve expérimentale des modèles quantitatifs</u>	167
	<u>Références du chapitre 6</u>	183
§ 7.	CONCLUSIONS	185
	ANNEXE	A1
	<u>Code source du programme ' PROFIT '</u>	A3
	<u>Code source du programme ' MULTILAYER '</u>	A25

RESUME

La spectroscopie infra-rouge à transformée de *Fourier*, couplée à la technique de réflectance diffuse (DRIFTS), est une méthode d'analyse relativement sensible, particulièrement adaptée à l'analyse de poudres et de surfaces rugueuses. La méthode est non-destructive et grâce à elle, des spectres de bonne qualité peuvent être obtenus avec une préparation minimale des échantillons. La capacité de la méthode à la détermination qualitative de groupements fonctionnels a été démontrée dans de nombreux domaines. La possibilité d'effectuer des analyses quantitatives par DRIFTS a été reconnue très tôt. Plusieurs problèmes théoriques et pratiques surgissent pourtant lors de son application, qui requière alors l'utilisation d'une technique d'échantillonnage extrêmement rigoureuse.

L'effet sur les spectres de réflectance diffuse de plusieurs paramètres expérimentaux affectant l'échantillonnage a été étudié. Une relation simplifiée, dérivée de la théorie phénoménologique de *Kubelka-Munk*, est habituellement utilisée dans le but de relier la concentration d'un chromophore dispersé dans un milieu opaque à l'intensité de la lumière réfléchie de manière diffuse par l'échantillon. En pratique, l'emploi de cette équation limite l'utilisation de la technique DRIFTS dans un but quantitatif à des systèmes idéaux, dilués dans une matrice diffusante n'absorbant pas la lumière, et à un domaine très restreint de concentration de l'analyte. La préparation reproductible de tels échantillons parfaits de manière reproductible soulève à son tour plusieurs problèmes pratiques ardues.

L'analyse quantitative de systèmes opaques, non dilués, tels qu'on les rencontre dans la réalité, est du plus grand intérêt. Dans plusieurs domaines, comme par exemple en catalyse hétérogène, en chromatographie ou encore en contrôle de qualité industriel, il est hautement désirable de caractériser quantitativement des échantillons aussi proches de leur état original que possible.

Le cas de systèmes pulvérulents non-idéaux a fait l'objet de la présente étude dans le cadre du développement de méthodes spectroscopiques quantita-

tives, fiables et largement généralisables, permettant l'analyse par FTIR d'échantillons les plus divers. Des systèmes modèles, constitués de deux types de poudres de silice (*Cab-O-Sil* et *LiChrosorb*) de morphologies très différentes, ont été préparés. Les groupes hydroxyles de la surface du SiO_2 ont subi une réaction de silylation en présence d'un amino-silane portant un chromophore adéquat. De cette manière, des concentrations bien déterminées de molécules contenant un groupe fonctionnel cyano ont été fixées sur la surface de la poudre.

Un modèle quantitatif de la réflectance diffuse, dérivé des solutions hyperboliques générales de *Kubelka-Munk*, a été développé, qui prend en compte différents paramètres tels que l'absorbance du support de silice, une épaisseur finie de l'échantillon, le problème de la réflexion spéculaire de sa surface ainsi que l'existence de profils des coefficients d'absorption et de diffusion dans la profondeur de la couche. L'application de ce modèle donne une excellente description des mesures de réflectance effectuées sur nos systèmes, là même où la très populaire relation simplifiée de *Kubelka-Munk* échoue complètement. L'utilisation d'une méthode d'ajustement non-linéaire de type *Marquardt* aux données expérimentales permet de surcroît la détermination d'autres paramètres de grand intérêt.

Une nouvelle technique analytique FTIR, basée sur un détecteur photopyroélectrique constitué d'un film de PVDF, a également été établie. Celle-ci a permis pour la première fois la mesure séquentielle des réflectance et transmittance diffuses d'un même échantillon, sans modification de la géométrie optique ni aucune intervention sur l'échantillon lui-même. Cette méthode se révèle particulièrement importante dans le cas de poudres ou de films polymères de faible densité optique.

Une nouvelle théorie multi-couches de type discontinu, mieux adaptée aux systèmes comprenant des particules de diamètre supérieur à la longueur d'onde de la radiation, a enfin été développée et appliquée avec succès aux mesures de réflectance et transmittance diffuses de poudres de carbonate de sodium.

ABSTRACT

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) has been established as a good and relatively sensitive method for qualitative analysis of powders and rough surfaces. The technique is non-destructive and high quality spectra can be easily obtained without extensive sample preparation. The capacity of the method for qualitative analysis of functional groups has been demonstrated in numerous fields. The potential of DRIFTS for quantitative analysis was recognized quite early as well. However, many theoretical and practical problems do appear when the method is applied for this purpose, requiring very accurate sampling procedure. The effect on reflectance spectra of several parameters influencing sampling has been studied. Conventionally, a simplified relation derived from the phenomenological continuum theory of *Kubelka-Munk* is used in order to relate the concentration of a chromophore, dispersed in a sample, to the intensity of the diffusely reflected radiation. In practice however, this equation can be used only for ideal systems diluted in a non-absorbing scattering matrix and in a limited concentration range. Preparation of such idealized samples in a reproducible way is difficult.

Quantitative analysis of opaque non-diluted systems such as those found in the real world is of high interest. In many fields, like for example in thin layer chromatography, stationary phase studies, environmental pollutant analysis, and industrial quality control or heterogeneous catalysis, it is desirable to quantitatively characterize samples as close as possible to their original state.

In our own effort to do quantitative spectroscopy of powders, we have investigated the case of non-diluted samples. Model systems constituted of two types of silica powders (*Cab-O-Sil* and *LiChrosorb*) of very different morphology were prepared. The surface hydroxyl groups of SiO_2 were exposed to a silylation reaction with an aminosilane containing a suitable chromophore. Known superficial concentrations of molecules carrying a cyano functional group were anchored by this way on the powder surface.

A quantitative model of diffuse reflectance, derived from the general hyperbolic solutions of the *Kubelka-Munk* equations has been developed, taking into account different parameters such as the absorption of the silica substrate, finite thickness of the sample, specular reflection, as well as diffusion and absorption coefficients profiles within the depth of the scattering layer. Application of this model gives a quite good description of measured diffuse reflectance, in cases where the simple *Kubelka-Munk* relation fails. Use of a *Marquardt* type non-linear least square adjustment method to the experimental data allows moreover the determination of other parameters of interest.

A new FTIR analytical technique, based on a PVDF photo-pyroelectric film detector, has also been developed, which has enabled for the first time sequential measurement of diffuse reflectance and diffuse transmittance of the same sample without any change in the optical geometry and sample manipulation.

Another multilayer discontinuum theory, more suited for particles of diameter larger than the radiation wavelength, has been developed and successfully applied to diffuse reflectance and transmittance measurements of sodium carbonate powders.

PREMIERE PARTIE :

REVUE CRITIQUE DE LA LITTERATURE
ET PRINCIPES THEORIQUES

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'analyse par spectroscopie infra-rouge de poudres, de fibres ou de tout autre échantillon opaque insoluble revêt aujourd'hui une importance considérable. Sur le plan industriel, une grande majorité des produits commercialisés dans les domaines pharmaceutique, agro-chimique, textile, alimentaire, de la production de plastiques et additifs ou du papier se présente en effet sous cette forme, ainsi que les substances intermédiaires rencontrées lors de leur fabrication. La caractérisation par une méthode spectroscopique rapide de surcroît est particulièrement adaptée à des analyses non-destructives de routine réalisées en continu dans la chaîne de production. Au niveau des laboratoires, de tels systèmes opaques sont à la base de nombreux champs d'investigation, aussi bien en catalyse hétérogène, en chromatographie ou en technologie des céramiques que dans les domaines agricole, du contrôle de la pollution des sols, de l'électrochimie ou de la micro-électronique.

Des spectres caractéristiques d'échantillons solides pulvérulents dans le domaine de l'infra-rouge moyen ne pouvaient être obtenus jusqu'à ces dernières années que par deux méthodes d'échantillonnage relativement difficiles à mettre en oeuvre. La première de celles-ci consiste à diluer une certaine quantité de poudre dans un milieu non-absorbant tel que KBr ou KCl et à appliquer une pression sur le mélange de sorte à former un disque transparent dont le spectre peut être finalement mesuré par transmission. Cette procédure livre généralement des spectres de bonne qualité d'où une information qualitative peut être extraite. Des études quantitatives dans ces conditions sont par contre très difficiles à réaliser. La structure du solide à analyser peut en effet être altérée par la pression élevée nécessaire au frittage de la poudre d'halogénure de potassium. Des échanges ioniques entre le diluant et l'échantillon sont fréquemment observés. De nombreux composés d'autre part forment avec la matrice des mélanges très imparfaits. C'est notamment le cas des poudres à caractère isolant qui témoignent d'une forte propension à s'agréger par effet électrostatique. Certains matériaux

peuvent être pressés sans le recours à un diluant. Les pastilles obtenues de la sorte sont pourtant généralement si fragiles que leur épaisseur minimale est souvent déjà trop importante pour qu'une saturation des bandes puisse être évitée.

Dans la seconde technique, l'échantillon pulvérulent est dispersé dans un solvant d'indice de réfraction aussi proche de celui du solide que possible, de manière à éliminer les effets de diffusion de la lumière. Différentes huiles minérales sont habituellement utilisées dans ce but; l'emploi conjoint de deux de celles-ci (*Nujol*, *Fluorolube*) au minimum étant nécessaire à la couverture du domaine spectral compris entre $\bar{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ et 4000 cm^{-1} . Dans les deux méthodes, l'incertitude sur la longueur du trajet optique à travers l'échantillon, la nécessité de procédures strictement reproductibles de préparation des échantillons et la validité souvent discutable de la loi de *Lambert-Beer* en présence de fortes absorptions, imposent de sévères limitations à une application à l'analyse quantitative.

L'introduction de techniques d'échantillonnage optique autres que la mesure spectrométrique traditionnelle par transmission a ouvert une nouvelle voie dont le succès fut immédiat. Parmi celles-ci, la technique ATR (Attenuated Total Reflection) consiste à mettre l'échantillon en contact intime avec un cristal d'indice de réfraction élevé dans lequel la lumière subit de multiples réflexions totales à ses surfaces. L'onde évanescente débordant des limites physiques du cristal peut alors être absorbée par le matériau à analyser, qui réduit ainsi d'autant l'intensité réfléchiée et transmise globalement dans le barreau solide. Qu'une poudre soit pressée contre le cristal ou appliquée sous forme dispersée dans un solvant, le contact des particules avec sa surface n'est pas suffisamment bon toutefois pour garantir une bonne sensibilité ni une reproductibilité, propres à assurer une analyse quantitative aisée. Trois autres techniques, les spectrométries photo-acoustique (PAS), d'émission infra-rouge et de réflectance diffuse, sont actuellement préférées pour la possibilité qu'elles offrent de l'étude de poudres dans leur état originel.

Dans la spectrométrie photo-acoustique, l'échantillon est placé dans une enceinte fermée de petit volume contenant un gaz transparent. L'absorption aux fréquences caractéristiques de la substance à analyser d'un faisceau modulé de lumière infra-rouge génère au sein de la poudre des ondes thermiques qui, à

l'interface, sont transmises au gaz sous forme de variations périodiques de pression. Ces ondes acoustiques sont détectées par un microphone sensible et leur amplitude facilement reliée à l'absorbance de l'échantillon.

La spectrométrie d'émission consiste à chauffer l'échantillon à des températures propres à peupler des états vibrationnels de plus haute énergie des molécules le composant. L'intensité de la radiation émise mesurée dépend de la différence de température entre l'échantillon et la surface du détecteur infra-rouge, ainsi que de la quantité de la substance à analyser. L'utilisation de la méthode est en pratique limitée par des problèmes tels que la sublimation ou la dégradation thermique de l'échantillon, les effets de gradients de température au sein de la poudre et par de nombreux artefacts apparaissant dans les spectres.

Une comparaison des performances des spectrométries photo-acoustique et de réflexion diffuse dans l'analyse d'espèces adsorbées à la surface de solides ¹ a démontré que la technique de réflexion était supérieure tant au niveau de la sensibilité que de la résolution. Cette dernière ayant en outre l'avantage de s'affranchir des interférences dues aux espèces présentes dans la phase gazeuse entourant l'échantillon, elle constitue sans doute la méthode de choix pour l'étude in-situ de réactions catalytiques hétérogènes et l'analyse d'adsorbats à la surface de poudres.

La lumière pénétrant dans un échantillon caractérisé par une densité optique non nulle peut subir des phénomènes de diffusion, réflexion, réfraction et de diffraction contribuant à renvoyer de manière diffuse une partie de la radiation incidente dans le demi-espace dont elle provient. L'intensité de cette réflectance dépend des propriétés optiques de l'échantillon ainsi que de l'absorption des espèces le constituant. Basée sur ce concept, la spectrométrie de réflectance diffuse a été largement utilisée dans le domaine du visible et de l'ultra-violet dès les premiers âges de la spectroscopie. Plusieurs livres et revues traitant du sujet existent,²⁻⁴ parmi lesquels il convient de distinguer l'excellent ouvrage de *Kortüm*. Dans cette région spectrale, la plupart des mesures sont réalisées à l'aide de sphères d'intégration qui, placées autour de l'échantillon, permettent de collecter de manière homogène la lumière diffuse réfléchiée dans toutes les directions. Cette méthode a été ignorée dans le domaine de l'infra-rouge moyen

où l'inefficacité de ce type d'accessoire, ajouté à la sensibilité plus faible des détecteurs, ne permet pas d'enregistrer des spectres de bonne résolution.

En 1978, *Fuller et Griffiths*^{5, 6} décrivent pour la première fois un système de collection optique à miroirs, fournissant le moyen de mesurer des spectres de réflectance diffuse dans l'infra-rouge avec un rapport signal/bruit satisfaisant. Sur la base de ces travaux, des accessoires commerciaux spécialement adaptés aux nouveaux spectromètres à transformée de *Fourier* (FTIR) furent développés. A partir de ce moment, des analyses qualitatives de systèmes réputés jusque là comme inaccessibles devinrent possibles. Des études ont ainsi été rapportées concernant en particulier des composés fortement absorbants comme le charbon⁷ et des espèces adsorbées sur la surface de solides, où leur réactivité a pu être mise en évidence par cette technique.^{1, 8-11} Le couplage de la spectroscopie FTIR de réflectance diffuse (DRIFTS) avec des méthodes de séparation telles que la chromatographie en phase liquide¹²⁻¹⁵ ou en fluide super-critique¹⁶ fait l'objet d'une grande attention. La méthode est actuellement appliquée avec succès dans des domaines aussi divers que la caractérisation de phases stationnaires pour la chromatographie en phase gazeuse,¹⁷ ou d'agents de silylation pour le traitement de fibres,¹⁸⁻²⁰ l'étude de réactions de polymérisation thermique^{21, 22} et de photodécomposition de pigments,²³ ou que l'analyse de phénomènes à la surface d'électrodes.²⁴⁻²⁶ Ces travaux ont démontré le grand potentiel de la méthode DRIFTS pour l'analyse qualitative dans un très large domaine d'application. Des spectres de bonne qualité peuvent ainsi être obtenus sans qu'une préparation laborieuse des échantillons ne soit nécessaire et en leur conservant un état très proche de leur aspect original.

Le potentiel de cette même méthode pour l'analyse quantitative, a été également reconnu très vite.^{5, 7, 10, 14, 27} Plusieurs problèmes tant théoriques que pratiques surgissent toutefois lors de son application à la détermination quantitative de groupes fonctionnels dans des poudres, où la mise en oeuvre de techniques d'échantillonnage extrêmement rigoureuses est rendue nécessaire.

L'effet sur les spectres de réflectance mesurés de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que la taille des particules constituant l'échantillon, la densité de compactation de celui-ci et la pression appliquée sur sa surface ainsi que des

angles d'incidence et de collection, a été rapporté dans la littérature. *Fuller et Griffiths*⁵ ont démontré que, même s'il existe des exceptions, la largeur des bandes d'absorption de la plupart des composés diminue en général pour des particules plus petites, tandis que leur intensité augmente dans le même temps. *Yeboah, Christy* et leurs collaborateurs respectifs^{28, 29} ont mis en évidence de leur côté l'influence de la densité des poudres sur les spectres DRIFT et ont souligné la nécessité d'utiliser une procédure identique lors de la compactation des échantillons et des références. La pression appliquée sur la surface d'une poudre avant la mesure ainsi que la durée de ce traitement se révèlent particulièrement importantes.^{28, 30, 31} Récemment, un appareil automatique permettant une compactation contrôlée d'échantillons pulvérulents,²⁹ ainsi qu'un accessoire plus simple,³² destiné au remplissage reproductible des coupelles soumises à l'analyse spectrométrique, ont été proposés.

Dans tous les travaux rapportés jusqu'ici, la concentration d'un chromophore dispersé dans un échantillon est reliée à la réflectance diffuse de celui-ci par une équation simplifiée, tirée de la théorie phénoménologique de *Kubelka et Munk*:^{33, 34}

$$\mathcal{F}(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{S} \propto c \quad (1.1)$$

dans laquelle R_{∞} représente la réflectance diffuse, rapportée à celle d'une référence, d'un échantillon suffisamment épais pour que sa transmittance puisse être négligée. La grandeur K y désigne un coefficient d'absorption, proportionnel à la concentration c du chromophore, tandis que le coefficient de diffusion S exprime le pouvoir dispersant, ou l'opacité, du milieu vis-à-vis de la lumière d'analyse.

Des poudres d'halogénures alcalins non-absorbants, tels que KBr ou KCl , sont communément employées pour diluer les échantillons de sorte à minimiser certaines distorsions spectrales. Ces dernières sont normalement dues à une augmentation de la proportion de l'intensité de la radiation soumise à une réflexion de type *Fresnel* à la surface de l'échantillon, relativement à la portion de la lumière réfractée à travers les particules et qui contient les données d'absorption.³¹ L'utilisation de ces diluants vise également à satisfaire aux exi-

gences imposées par l'utilisation de la relation simplifiée (1.1). La forte diffusion de la lumière caractérisant des poudres fines d'halogénures alcalins permet en effet d'obtenir une transmittance nulle pour des couches d'épaisseur raisonnable ainsi qu'une uniformité des coefficients d'absorption et de diffusion dans le milieu.

La préparation de mélanges homogènes d'un composé dans la poudre d'un diluant, représente en soi un problème important auquel est confrontée l'analyse quantitative par la méthode DRIFT. *Griffiths* et ses collaborateurs ¹¹ ont mis en évidence les effets de la procédure de préparation des échantillons sur la qualité des mélanges et ainsi sur la reproductibilité de l'intensité des bandes d'absorption mesurée. La différence de taille séparant les particules de l'analyte de celles de l'halogénure, des effets électrostatiques et le caractère hygroscopique des diluants rendent l'homogénéité des mélanges souvent illusoire. Dans certains cas où l'absorption est déjà faible, une dilution du chromophore, impliquant une réduction de la sensibilité de la détection, peut s'avérer inacceptable.

L'étude quantitative d'échantillons bruts non-dilués, tels qu'on les rencontre dans la plupart des problèmes courants de l'analyse appliquée au contrôle de qualité industriel,³⁵ à la chimie de l'environnement, au domaine de la chromatographie ou encore au cas de l'étude de réactions catalytiques hétérogènes, revêt une importance toute particulière. Tous les problèmes évoqués jusqu'ici ont représenté dans ce domaine autant de limites à une application pratique routinière de la mesure de la réflectance diffuse en spectrométrie infrarouge à transformée de *Fourier*. Celle-ci y étant souvent perçue avant tout comme une technique d'analyse qualitative ou, à la rigueur, semi-quantitative.

Le présent travail propose une contribution au développement d'une méthode d'analyse FTIR par la mesure combinée des réflectance et transmittance diffuses d'échantillons pulvérulents réels, généralement très éloignés de l'idéalité, ainsi que des bases de modèles authentiquement quantitatifs, prenant en compte les différents facteurs de perturbations ressentis habituellement comme fatals.

REFERENCES DU CHAPITRE 1

- 1) K.W. van Every, I.M. Hamadeh et P.R. Griffiths, *SPIE* **289**, 114 (1981)
- 2) A.C. Hardy, "Handbook of Colorimetry", MIT Press, Cambridge, MA (1936)
- 3) W.W. Wendlandt et H.G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", Interscience, New York (1966)
- 4) G. Kortüm, "Reflectance Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin (1969)
- 5) M.P. Fuller et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **50**, 1906 (1978)
- 6) M.P. Fuller et P.R. Griffiths, *Am. Lab.* **10**, 69 (1978)
- 7) M.P. Fuller, I.M. Hamadeh, P.R. Griffiths et D.E. Lawenhaupt, *Fuel* **61**, 529 (1982)
- 8) T. Hattori, K. Shirai, M. Niwa et Y. Murakami, *React. Kinet. Catal. Lett.* **15**, 193 (1980)
- 9) H. Nuzuma, T. Hattori, T. Mori, A. Myamoto et Y. Murakami, *Phys. Chem.* **87**, 3652 (1983)
- 10) I.M. Hamadeh et D. King, *J. Catal.* **88**, 264 (1984)
- 11) I.M. Hamadeh et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **41**, 682 (1987)
- 12) D. Kuehl et P.R. Griffiths, *J. Chromatogr. Sci.* **17**, 471 (1979)
- 13) D. Kuehl et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **52**, 1354 (1980)
- 14) P.R. Griffiths et M.P. Fuller, dans "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", R.E. Hester, éd., vol. 9, Heyden, London (1982)
- 15) C.M. Conroy et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **57**, 822 (1985)
- 16) K.H. Shafer, J. S.L. Pentoney et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **58**, 58 (1986)
- 17) M.A. Kaiser, *Anal. chem.* **58**, 1849 (1980)
- 18) H. Mauelhardt et D. Kunath, *Appl. Spectrosc.* **34**, 383 (1980)
- 19) R.T. Graf, J.L. Koenig et H. Ishida, *Anal. Chem.* **56**, 773 (1984)
- 20) M.W. Mackenzie, S.R. Culler et J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **38**, 791 (1984)
- 21) H. Eckardt et R.R. Chance, *J. Chem. Phys.* **79**, 5698 (1983)
- 22) S.R. Culler, M.W. Mackenzie, L.J. Fina, H. Ishida et J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **38**, 791 (1984)

- 23) D.B. Chase et W.G.H. R.L. Amey, *Appl. Spectrosc.* **36**, 155 (1982)
- 24) J.K. Dohrmann et U. Sander, *J. Phys.* **44**, C6-281 (1983)
- 25) R.M. Ianniello, H.J. Wieck et A.M. Yacynych, *Anal. Chem.* **55**, 2067 (1983)
- 26) H.Y. Cheng et G.E. Zuber, *Anal. Chem.* **57**, 100 (1985)
- 27) J.M. Chalmers et M.W. Mackenzie, *Appl. Spectrosc.* **39**, 634 (1985)
- 28) S.A. Yeboah, S.H. Wang et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **38**, 259 (1984)
- 29) A.A. Christy, J.E. Tvedt, T.V. Karstang et R.A. Velapoldi, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 423 (1988)
- 30) R.S.S. Murthy et D.E. Leyden, *Anal. Chem.* **58**, 1228 (1986)
- 31) J.M. Chalmers et M.W. Mackenzie, dans "Advances in Applied Fourier Transform Spectroscopy", M.W. Mackenzie, éd., pp. 145, Wiley, Chichester (1988)
- 32) M.L.E. Tevrucht et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **43**, 1492 (1989)
- 33) P. Kubelka et F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931)
- 34) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948)
- 35) S.A. Yeboah, W.J. Yang et P.R. Griffiths, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **289**, 118 (1981)

CHAPITRE 2

NOTIONS FONDAMENTALES

2.1 INTRODUCTION A LA SPECTROMETRIE FTIR

La spectroscopie infrarouge a été largement remplacée dans les années 1970 par les techniques RMN et de spectrométrie de masse pour la détermination de la structure de composés et par la chromatographie en phases gazeuse et liquide en ce qui concerne l'analyse quantitative. Dans les années 1980, cette méthode analytique est revenue en force par le développement massif et rapide des spectromètres utilisant le concept de la transformée de *Fourier*.¹⁻³

Dans de tels instruments, l'élément dispersif habituel, assurant dans les appareils classiques un balayage consécutif des longueurs d'onde, est remplacé par un interféromètre à miroir mobile. Les interférogrammes ainsi produits sont convertis mathématiquement en un spectre de fréquences.

Le développement de la spectrométrie infrarouge à transformée de *Fourier* (FTIR) a commencé il y a près d'un siècle avec l'invention par *Michelson* de l'interféromètre à deux faisceaux. Aux alentours de 1950, le principe de la méthode était établi et ses deux avantages principaux sur la technique classique reconnus. Le temps de calcul de la transformée de *Fourier* était toutefois beaucoup trop important pour qu'une application pratique puisse être alors envisagée. On dut attendre la mise au point en 1964 par *Cooley* et *Tukey* d'un algorithme de calcul rapide, ainsi qu'à la fin des années 1960 l'apparition de petits lasers à gaz et des mini-ordinateurs, pour que des instruments commerciaux soient introduits sur le marché. Jusqu'en 1975, le prix de ceux-ci était pourtant si élevé que la plupart des spectroscopistes continuèrent à donner la préférence aux appareils dispersifs plus abordables. Depuis lors, le développement de systèmes de calcul et de micro-ordinateurs toujours meilleurs et moins onéreux a rendu possible l'acquisition d'instruments de haute performance par un grand nombre de laboratoires.

2.1.1 Avantages de la technique

La technique de spectrométrie infrarouge à transformée de *Fourier* possède un certain nombre d'avantages décisifs sur la spectrométrie classique, dont les trois principaux sont présentés ci-dessous :

a) Avantage multiplex (avantage "*Fellgett*")

Contrairement au monochromateur d'un appareil dispersif où les fréquences sont mesurées consécutivement, l'interféromètre d'un instrument à transformée de *Fourier* permet l'acquisition simultanée des caractéristiques de toutes les fréquences. Un spectre complet peut être ainsi généré très rapidement et plusieurs de ceux-ci accumulés dans un temps où un appareil conventionnel n'effectuerait qu'un seul balayage.

b) Avantage de l'intensité (avantage "*Jacquinot*")

Pour une même résolution, l'intensité lumineuse transmise par un faisceau collimaté traversant un interféromètre peut être nettement plus élevée que celle délivrée par un spectromètre dispersif où le faisceau est restreint par des fentes. La sensibilité de la détection et le rapport signal/bruit en sont améliorés d'autant.

c) Avantage de la calibration interne (avantage "*Connes*")

L'échelle des fréquences dans un spectre FTIR a pour référence interne celle d'un laser hélium-néon dont l'interférogramme est utilisé en tant qu'horloge pour l'échantillonnage du signal lors de chaque balayage du miroir de l'interféromètre. La fréquence de ce laser est très stable et connue avec extrême précision. Dans ces conditions, la calibration des fréquences est beaucoup plus précise et plus stable à long terme que dans un instrument dispersif.

Plusieurs autres avantages inhérents à l'usage de l'interféromètre pourraient être énumérés. Tous ceux-ci combinés aboutissent à la caractéristique la plus importante des spectromètres FTIR, soit leur capacité de produire en un temps réduit des spectres de haute résolution, avec un rapport signal/bruit nettement supérieur.

2.1.2 Principe de fonctionnement

Le principe général d'un spectromètre FTIR est relativement simple: la lumière polychromatique provenant d'une source traverse un interféromètre où elle est convertie en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction du temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquences initial de la source. Après absorption par l'échantillon, le signal détecté se présente sous la forme d'un interférogramme qui est reconverti numériquement en un spectre de fréquences par application de la transformée de *Fourier*.

La plupart des instruments actuels sont basés sur l'interféromètre de *Michelson*.^{4, 5} La lumière émise par une source polychromatique atteint une séparatrice semi-transparente positionnée à un angle convenable par rapport à l'axe du faisceau et qui le divise en deux parties équivalentes. Un des deux demi-faisceaux est dirigé sur un miroir fixe alors que l'autre est envoyé sur un miroir mobile, qui est translaté co-linéairement afin de varier la longueur du chemin optique.

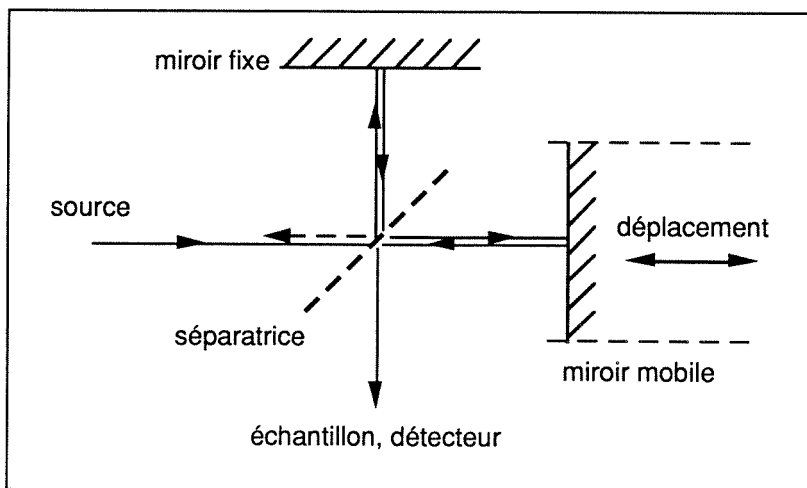


Figure 2.1 Représentation schématique du principe d'un interféromètre de *Michelson*. La séparatrice est un élément optique semi-réfléchissant.

Ce miroir mobile peut être déplacé de deux manières différentes, soit à une vitesse constante, soit par paliers successifs de périodes égales en des points équidistants.

Les deux composantes du faisceau initial sont recombinaées sur la séparatrice en ayant parcouru des trajets de longueurs non équivalentes. Sous cette condition, créée par le mouvement du miroir mobile, elles entrent en interférence. Un signal optique est ainsi obtenu à la sortie de l'interféromètre dont l'intensité est fonction de la différence de parcours et donc également de la position du miroir ou encore du temps. C'est ce faisceau ainsi modulé qui est finalement dirigé sur l'échantillon avant d'atteindre le détecteur.

Afin de mieux comprendre le processus accompli par un interféromètre de *Michelson*, on considérera dans un premier temps la situation idéale d'une source monochromatique et d'un faisceau infiniment mince et parfaitement collimaté de lumière de longueur d'onde λ et de nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$. On définit le retardement δ comme étant la différence de longueur des chemins optiques parcourus par les deux demi-faisceaux respectifs. Le signal détecté dans un tel cas varie de manière sinusoïdale; un maximum correspondant à l'intensité de la source étant enregistré lorsque les deux composantes du faisceau sont en phase, soit à chaque fois que le retardement est un multiple de la longueur d'onde $\delta = n\lambda$. Aux autres valeurs de δ , l'intensité lumineuse détectée sera donnée par :

$$I(\delta) = 0.5 I(\bar{\nu}) \{ 1 + \cos 2 \pi \bar{\nu} \delta \} \quad (2.1)$$

Cette fonction contient une partie constante, indépendante du retardement, et une partie modulée. C'est cette dernière composante qui est la seule intéressante et qui constitue ce que l'on appelle normalement *interférogramme*. Dans le cas d'une source monochromatique et dans des conditions idéales l'expression de ce dernier est donnée par :

$$I(\delta) = 0.5 I(\bar{\nu}) \cos 2 \pi \bar{\nu} \delta \quad (2.2)$$

En pratique plusieurs facteurs influencent l'amplitude du signal mesuré au détecteur. Il est impossible pratiquement de trouver une séparatrice ayant des caractéristiques idéales, soit qui transmettrait et réfléchirait la lumière en parts égales. D'autre part, les réponses du détecteur et des amplificateurs du système de

mesure sont également dépendantes du nombre d'onde. L'interférogramme réel caractéristique de la source n'est donc en pratique obtenu qu'après correction par une fonction multiplicatrice $H(\bar{\nu})$:

$$I(\delta) = 0.5 I(\bar{\nu}) \cdot H(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \quad (2.3)$$

Si, comme dans la plupart des instruments commerciaux, le miroir mobile est déplacé à une vitesse constante v , le retardement peut être écrit comme une fonction simple du temps : $\delta = 2 v t$, et la dernière expression sous la forme :

$$I(t) = B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} v t \quad (2.4)$$

$B(\bar{\nu}) = 0.5 I(\bar{\nu}) \cdot H(\bar{\nu})$ y représente le spectre apparent, affecté par les caractéristiques de l'instrument, et le facteur $f(\bar{\nu}) = 2 \bar{\nu} v$ la fréquence de modulation de la radiation. $I(t)$ exprimant mathématiquement la transformée-cosinus inverse de *Fourier* de la fonction $B(\bar{\nu})$, il résulte qu'un spectre de fréquences peut être retrouvé en effectuant par le calcul la transformée de *Fourier* de l'interférogramme $I(t)$.

Pour une source polychromatique, l'interférogramme obtenu est la somme résultante de tous les interférogrammes correspondant à chaque nombre d'onde. Son amplitude est maximale au point de retardement nul et diminue rapidement de part et d'autre de celui-ci. Si le spectre émis par la source est continu, l'expression de son interférogramme pourra être écrite sous la forme intégrale :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\bar{\nu} \quad (2.5)$$

sa transformée de *Fourier* devenant quant à elle :

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\delta \quad (2.6)$$

$I(\delta)$ étant une fonction paire, l'intégrale définie peut finalement se simplifier en :

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\delta \quad (2.7)$$

2.1.3 Echantillonnage de l'interférogramme

En réalité, le signal ne peut être enregistré à des intervalles infinitésimaux $d\delta$, ni évidemment à un retardement infini comme la relation (2.7) le suggérerait. Ces limitations ont pour effets respectifs de restreindre à des valeurs finies le domaine spectral couvert et la résolution. Le mode d'échantillonnage du signal que l'on emploiera en pratique sera donc crucial pour la détermination de ces deux grandeurs.

L'échantillonnage de l'interférogramme doit s'opérer de manière discrète selon des incréments suffisamment grands pour que le nombre de points enregistrés ne dépasse pas la capacité de la mémoire de l'ordinateur et n'allonge pas le temps de calcul de la transformée de *Fourier* au delà de l'acceptable. L'accumulation de plusieurs interférogrammes en vue d'une opération de moyennage étant généralement souhaitée, les points de mesure doivent être déterminés avec précision et une très bonne reproductibilité.

Ces exigences sont remplies grâce à l'emploi d'un laser hélium-néon en tant que référence. La radiation monochromatique de $\lambda = 632.8$ nm traverse le même chemin optique que le faisceau infra-rouge et, une fois modulée, est mesurée par un détecteur particulier. L'interférogramme ainsi enregistré est constitué d'une sinusoïde dont les maxima sont séparés par la longueur d'onde du laser. Cette fonction est utilisée pour le déclenchement périodique de l'échantillonnage du signal du détecteur infra-rouge à des valeurs de δ connues ainsi avec précision.

La mesure de l'interférogramme IR doit débiter peu avant le point de retardement nul et se poursuivre au-delà, jusqu'à une valeur maximale de δ dépendant de la résolution requise. Seul en effet un domaine limité des valeurs de δ négatives est nécessaire à la vérification de la symétrie de la fonction de l'interférogramme. L'identification précise du point de retardement nul, après chaque retour du miroir mobile à la fin d'un balayage, est assurée couramment par l'utilisation d'une source de lumière blanche et d'un détecteur approprié. La modulation de cette émission de large spectre est caractérisée par un pic étroit, correspondant à une différence de parcours optique nulle. Un seuil d'intensité est défini sur cet interférogramme secondaire et qui sert de point de référence pour le début de l'échantillonnage et la remise à zéro du comptage des franges laser.

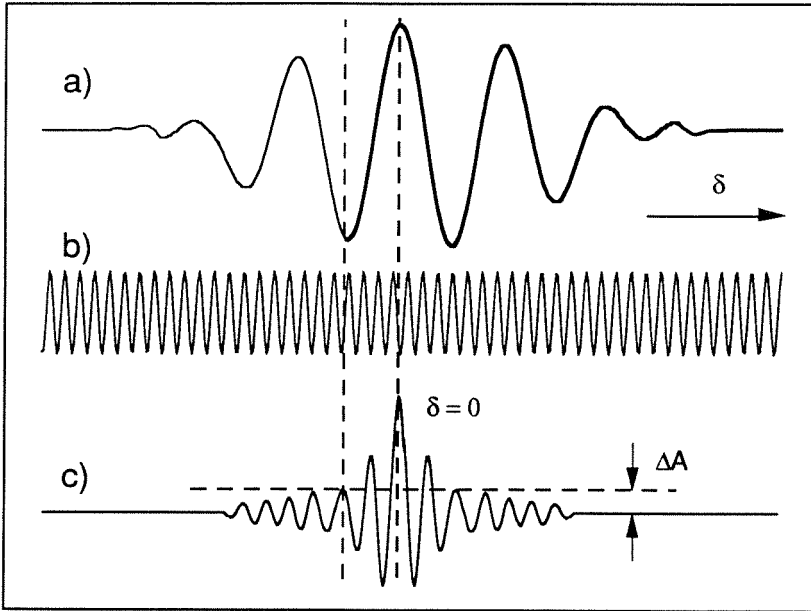


Figure 2.2 Exemples d'interférogrammes mesurés en fonction de la position du miroir mobile pour : a) le faisceau infra-rouge, b) le laser He-Ne et c) la lumière blanche. On notera qu'un seuil de variation d'amplitude ΔA est défini sur ce dernier de telle sorte que le déclenchement de l'échantillonnage intervienne légèrement avant le point de retardement nul.

2.1.4 Traitement de l'interférogramme

a) Traitement numérique

A la base de toutes les opérations de traitement des informations stockées dans l'interférogramme se trouve bien évidemment une étape de conversion des signaux analogiques fournis par le détecteur en données numériques exploitables par l'ordinateur ou le processeur vectoriel des appareillages les plus évolués.

Le rapport signal/bruit dans un interférogramme varie de manière très importante entre le point de retardement nul où il est maximal et les régions

extrêmes où il tend vers l'unité. Le rapport de l'intensité à $\delta = 0$ au niveau moyen du bruit de fond aléatoire, que l'on désigne souvent sous le terme "d'échelle dynamique", peut être supérieur à 10^4 . Les convertisseurs analogique-numérique actuels possèdent typiquement une résolution de 16 bits significatifs. Ce qui signifie qu'ils ne peuvent distinguer au maximum que $2^{16} (= 7 \cdot 10^4)$ niveaux d'intensité. Une échelle dynamique supérieure à ce chiffre impliquerait que le bruit tomberait au-dessous de la limite inférieure numérisable et que de l'information réelle serait perdue⁶. Le problème est habituellement contourné par l'utilisation d'un amplificateur dont le gain variable est adapté au domaine de l'interférogramme traité. Les régions caractérisées par un faible rapport signal/bruit sont ainsi amplifiées et mesurées avec une meilleure précision.⁷

Le nombre de points enregistrés dans un interférogramme dépasse généralement les 10'000. La haute résolution étant justement la caractéristique recherchée en FTIR, le temps de calcul des spectres peut s'avérer extrêmement long. La "transformée de *Fourier* rapide" est un algorithme décrit par *Cooley et Tukey*⁸ dont aucun ordinateur ne peut se passer en pratique aujourd'hui. Par cette méthode, la transformée est traitée sous la forme d'une matrice de termes exponentiels complexes qui est factorisée de manière à réduire le nombre d'opérations mathématiques nécessaires dans une mesure spectaculaire.⁹ Bien que d'application très générale, l'algorithme est encore grandement simplifié si le nombre de points du spectre à calculer est de la forme 2^n ($n \in \mathbb{N}$).

b) Domaine spectral

Le domaine de fréquences utilisé par l'analyse de *Fourier* est limité par le mode d'acquisition, sous la forme d'une série de points discrets, de l'interférogramme. Pour qu'une fréquence puisse être analysée, deux points au minimum doivent avoir été enregistrés pendant chacune de ses périodes (critère de *Nyquist*).^{10, 11} Ce qui signifie que le signal infra-rouge modulé doit être échantillonné à des intervalles équivalents au maximum à la moitié de la longueur d'onde la plus courte que l'on désire mesurer. La contribution des radiations de fréquences plus élevées ne serait pas éliminée pour autant et celles-ci apparaîtraient finalement au mauvais endroit si cet effet de repliement du spectre ("*aliasing*") n'était évité par l'usage de filtres optiques et électroniques.

c) Résolution

La résolution obtenue dans le spectre final dépend du retardement optique maximal atteint lors de la mesure, soit de la distance totale sur laquelle peut se déplacer le miroir mobile lors d'un balayage.

La transformée de *Fourier* analyse l'interférogramme comme une somme de sinusoides dont un nombre exact de périodes entrent dans sa longueur. Deux fréquences adjacentes ne seront distinguées que si les nombres de leurs périodes enregistrées respectives diffèrent au moins de l'unité. Ce qui revient à dire que les points que l'on obtiendra dans le spectre final seront séparés par un nombre d'onde correspondant à l'inverse du retardement maximal : $\Delta \bar{\nu} = 1 / \delta_{\max}$.

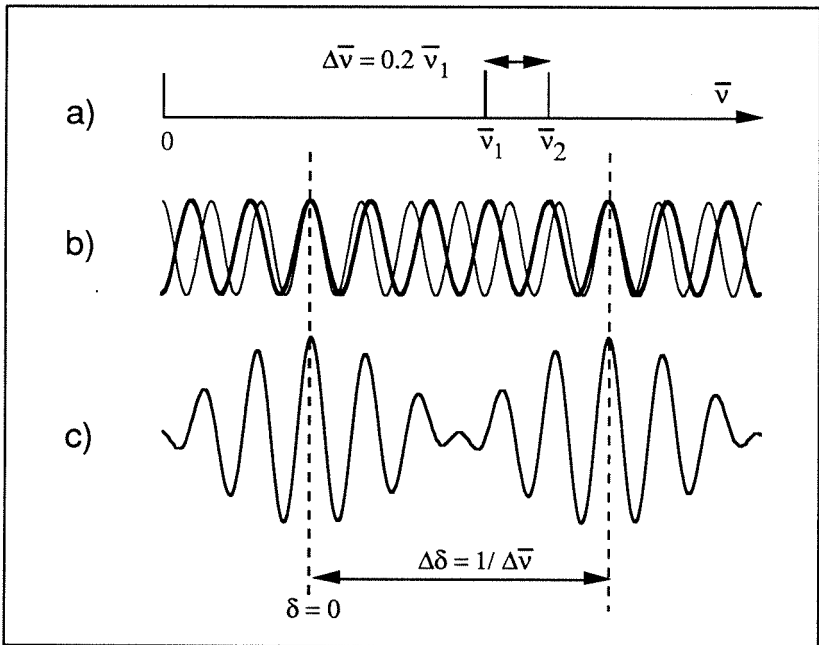


Figure 2.3 a) Spectre de deux lignes d'intensités égales séparées par une différence de nombre d'onde $\Delta \bar{\nu} = 0.2 \bar{\nu}_1$. b) Interférogrammes des deux lignes spectrales individuelles. c) Interférogramme résultant. Les maxima du battement sont séparés par $\Delta \delta = 5 \cdot \lambda_1$. Pour résoudre les deux lignes, un retardement optique d'au moins cette amplitude doit être généré.

d) Apodisation

La contribution à un interférogramme d'une ligne spectrale décroît en amplitude lorsque le retardement optique augmente. Pour éviter toute distorsion dans le spectre final, ce retardement doit être étendu jusqu'à ce que la contribution de la ligne la plus mince deviennent négligeable. En d'autres termes, et ceci est vrai pour tous les spectromètres, la résolution devrait toujours être inférieure à la largeur de la bande la plus étroite du spectre réel.

Si cette condition n'est pas remplie, la ligne est artificiellement élargie, cependant qu'apparaissent symétriquement de part et d'autre des pics positifs et négatifs dus au fait que l'on tronque l'interférogramme avant qu'il ne décroisse naturellement à une valeur nulle. Ces oscillations parasites peuvent être réduites en même temps que le bruit thermique provenant du détecteur par un artifice mathématique appelé "*apodisation*", consistant à multiplier l'interférogramme par une fonction décroissant elle-même rapidement vers zéro à la valeur du déplacement maximal δ_{\max} .¹²

La fonction d'apodisation la plus simple est linéaire; d'autres permettent dans une certaine mesure de limiter l'élargissement supplémentaire des bandes introduit par la méthode.¹³ Parmi ces dernières, l'expression générale de *Norton-Beer* ^{14, 15} propose probablement le meilleur compromis entre cet inconvénient et l'efficacité de l'élimination des bandes parasites. Au lieu de cette expression relativement lourde, la plupart des instruments commerciaux se contentent pourtant d'utiliser une fonction trigonométrique plus simple de la forme:

$$A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos(\pi \cdot \delta / \delta_{\max}) , \quad (2.8)$$

dite de *Happ-Genzel* ou de *Hamming*, et qui s'avère en fait aboutir dans la majorité des mesures à des résultats proches de ceux obtenus par application de fonctions de type *Norton-Beer* ou encore triangulaire.²

e) Correction de phase

Un interféromètre idéal produirait des interférogrammes parfaitement symétriques par rapport au point de retardement nul. Tel n'est pas le cas dans un instrument réel où plusieurs effets d'origine optique, électronique ou dus au mode d'échantillonnage causent des déphasages entre les contributions des diffé-

rentes fréquences. Dans ces conditions, la transformation d'une fonction $I(\delta)$ non symétrique en un spectre de fréquences $B'(\bar{\nu})$ nécessite l'application de la transformée de *Fourier* complexe :

$$B'(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) e^{-i2\pi\delta\bar{\nu}} d\delta = \text{Re}(\bar{\nu}) + i \text{Im}(\bar{\nu}) \quad (2.9)$$

où $\text{Re}(\bar{\nu})$ et $\text{Im}(\bar{\nu})$ sont les parties réelle et imaginaire du spectre respectivement. Si l'interférogramme $I(\delta)$ est échantillonné symétriquement de part et d'autre du point de retardement nul, l'amplitude $|B(\bar{\nu})|$ peut être exprimée par :

$$|B(\bar{\nu})| = \sqrt{[\text{Re}(\bar{\nu})]^2 + [\text{Im}(\bar{\nu})]^2} \quad (2.10)$$

Le spectre complexe et cette dernière étant reliés par l'angle de déphasage $\theta(\bar{\nu})$:

$$B'(\bar{\nu}) = |B(\bar{\nu})| e^{i\theta(\bar{\nu})} \quad (2.11)$$

$B'(\bar{\nu})$ contient toute l'information spectrale mais se trouve dispersé par le déphasage dans les deux plans réel et imaginaire. Si l'amplitude $|B(\bar{\nu})|$ est une fonction réelle, elle ne représente toutefois qu'une valeur absolue et révèle en conséquence des non-linéarités du bruit gênantes. Un véritable spectre de fréquence $B(\bar{\nu})$, conforme à la réalité, ne peut donc être obtenu que par application d'une procédure de correction de phase,¹² dont l'algorithme, après factorisation du terme $e^{i\theta(\bar{\nu})}$ de l'équation (2.11), peut s'écrire :

$$B(\bar{\nu}) = B'(\bar{\nu}) e^{-i\theta(\bar{\nu})} = \text{Re}(\bar{\nu}) \cos \theta(\bar{\nu}) + \text{Im}(\bar{\nu}) \sin \theta(\bar{\nu}) \quad (2.12)$$

Dans la méthode préconisée par *Mertz*,^{16, 17} l'information nécessaire à cette opération est tirée de la mesure à basse résolution d'un interférogramme de calibration complet, échantillonné à égales distances de part et d'autre du point de retardement nul. L'angle de déphasage est alors calculé en fonction du nombre d'onde à partir de la transformée de *Fourier* complexe de ce dernier selon :

$$\theta_{\text{calib}}(\bar{\nu}) = \arctan \frac{\text{Im}_{\text{calib}}(\bar{\nu})}{\text{Re}_{\text{calib}}(\bar{\nu})} \quad (2.13)$$

La correction d'un interférogramme intervient par application de l'équation (2.12) après son apodisation et sa transformation de *Fourier*. La courbe de déphasage de calibration $\theta_{\text{calib.}}(\bar{\nu})$ obtenue auparavant y est utilisée après que sa résolution ait été étendue par interpolation à une valeur équivalente à celle du spectre à corriger.

Une autre méthode développée par *Forman*,¹⁸ mathématiquement semblable à celle de *Mertz*, est cette fois appliquée directement au niveau de l'interférogramme. Une multiplication dans le domaine des fréquences correspondant à une convolution dans celui des retardements, la correction de phase est effectuée en opérant la transformée de *Fourier* inverse des deux termes de droite de l'équation (2.12) et leur convolution. L'interférogramme corrigé devient alors une fonction paire sur laquelle une transformée-cosinus peut être appliquée en lieu et place de la forme complexe.

Un aspect intéressant de la correction de phase de *Forman* réside dans la possibilité d'y inclure un filtrage numérique. Ce procédé consiste à convoluer directement les mesures d'échantillonnage de l'interférogramme par une fonction qui soit la transformée de *Fourier* inverse de la fonction de filtrage spectral désirée. Cette manipulation numérique est équivalente, par les propriétés de la convolution, à la multiplication du spectre de fréquences par la réponse du filtre. Cette dernière coïncide généralement avec l'unité sur le domaine intéressant et chute rapidement à une valeur nulle afin de produire un rejet efficace en dehors de celui-ci.

Bien que ces deux méthodes soient mathématiquement équivalentes, il a été trouvé que la correction de *Mertz* était un peu moins précise.¹⁹ La rapidité de sa mise en oeuvre constitue par contre un atout vis-à-vis de sa concurrente, pour laquelle les opérations de convolution exigent de l'ordinateur un temps de calcul important. Le logiciel implémenté dans le spectromètre *Bomem DA3*, utilisé dans le reste de cette étude, prévoit de fait l'utilisation systématique de la méthode de *Forman* pour la correction de phase.

2.2 MODELES THEORIQUES DE LA REFLEXION DIFFUSE

La spectroscopie de réflectance est une technique d'investigation de la composition spectrale et de la dépendance vis-à-vis de l'angle d'observation de la radiation réfléchiée par une surface. Deux cas limites peuvent être distingués : L'un concerne la réflexion spéculaire d'une surface polie, l'autre la réflexion diffuse d'une surface idéalement matte. Bien qu'en pratique les deux phénomènes ne puissent être complètement dissociés, des méthodes spectroscopiques fondamentalement différentes sont employées dans chacun des cas.

Dans le premier de ceux-ci, l'interaction rayonnement-matière suit les lois classiques de l'optique géométrique. L'onde réfléchiée appartient au plan de l'onde incidente et fait un angle avec la normale égal à l'angle d'incidence. La mesure de son intensité en fonction de la longueur d'onde permet l'extraction par les équations de *Fresnel* des indices de réfraction n_1 et d'absorption κ ainsi que l'évaluation du spectre d'absorption propre de l'échantillon. Cette méthode, très difficile à mettre en oeuvre dans les conditions habituelles, peut être améliorée en travaillant à l'interface créée entre l'échantillon et un milieu d'indice de réfraction n_2 plus élevé.²⁰ Pour des valeurs de l'angle d'incidence supérieures à l'angle critique θ défini par $\sin \theta = n_1/n_2$, le faisceau subit une réflexion totale. En fait le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive transversale exponentiellement amortie, pénétrant au-delà de l'interface. Si l'échantillon absorbe la lumière, une partie de l'énergie sera ainsi perdue et la réflexion totale atténuée. Cet effet justifie le nom de la méthode ATR (*Attenuated Total Reflection*), qui s'est montrée hautement valable dans l'évaluation des spectres d'absorption de solides aussi bien que de liquides.

La seconde méthode prend en compte une distribution angulaire isotrope de l'intensité de la radiation réfléchiée. L'occurrence d'une telle réflexion diffuse peut être expliquée comme résultant de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur un ensemble de particules dont les faces sont inclinées aléatoirement et qui agissent comme autant d'interfaces élémentaires. Pour des particules isolées dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, une

diffusion de la lumière a lieu dont la distribution pour des particules sphériques suit la théorie de la dispersion de *Mie*.²¹ Bien qu'il n'existe actuellement aucune théorie prenant en compte le phénomène de la diffusion multiple apparaissant dans un milieu constitué de particules rapprochées, on peut démontrer qualitativement qu'une distribution isotrope de la lumière peut être attendue lors de sa dispersion par une couche suffisamment épaisse et compacte de diffuseurs.

A défaut d'un modèle rigoureux de la diffusion multiple, de nombreux auteurs ont tenté de développer des théories phénoménologiques de l'absorption et de la diffusion dans de tels assemblages compacts de particules. Toutes peuvent se ranger en deux catégories distinctes: Les premières considèrent le milieu diffusant comme un continuum dans lequel la variation de l'intensité de la lumière se propageant dans une direction est représentée par un incrément différentiel dépendant des seuls coefficients d'absorption et de diffusion caractéristiques du milieu. Parmi celles-ci, la théorie de *Kubelka et Munk*, sans doute la plus connue et la plus largement appliquée, fera l'objet d'une description approfondie dans ce chapitre. Les théories dites *discontinues*, d'autre part, prennent en compte les propriétés microscopiques des particules individuelles constituant le milieu et tentent la sommation de toutes les réflexions, réfractions et diffractions attendues à leurs surfaces. La théorie de *Melamed*, qui en constitue un exemple typique, ainsi qu'un modèle développé dans le cadre du présent travail seront exposés plus en détail.

2.2.1 Définitions et lois fondamentales

Kortüm dans son ouvrage ²² a fait une revue et une analyse détaillée des lois de la réflexion diffuse, qui fait autorité en la matière.

Dans un cristal, par exemple, dont les dimensions sont grandes par rapport à la longueur d'onde de la radiation mais faibles en comparaison avec la section du faisceau, il est possible de distinguer les rayons se heurtant à la surface du solide et ceux qui passent à proximité immédiate. Dans le premier cas, la lumière est partiellement réfléchie et réfractée, donnant lieu à une distribution angulaire

définie du flux de radiation. Dans le second cas, suivant en cela le principe de *Huygens*, une interférence des ondes élémentaires provoque un phénomène de diffraction, menant à une distribution spatiale différente ne dépendant que des dimensions du cristal et non de sa nature ou de sa surface.

Si, en gardant les dimensions du cristal constantes, la longueur d'onde est graduellement diminuée, la distribution angulaire de la lumière diffractée devient de plus en plus étroite autour de la direction donnée par le faisceau incident, alors que celle des rayons réfléchis et réfractés s'approche des valeurs dictées par l'optique géométrique. Si par contre, la longueur d'onde est augmentée de telle sorte qu'elle devienne comparable ou supérieure à la taille du cristal, les contributions dues à la diffraction d'une part et aux réflexion et réfraction d'autre part ne seront plus distinguables; ces phénomènes se confondant alors dans un effet global appelé *diffusion* de la lumière.

Dans le cas où les dimensions des particules sont suffisantes pour que les manifestations de la réflexion, de la réfraction et de la diffraction restent définies, l'orientation dans toutes les directions possibles des faces d'une phase dispersée provoquera la réflexion de la lumière incidente selon tous les angles appartenant à l'hémisphère d'où elle provient. Dans de telles conditions, où la distribution angulaire de la radiation réfléchie ne dépend pas de l'angle d'incidence, on parle de *réflexion diffuse*.

La première loi de la réflexion diffuse a été proposée par *Lambert* ²³ sur la base de l'observation qu'un mur blanc illuminé par le soleil possède le même éclat à tous les angles d'observation. Considérant une surface matte macroscopiquement plane d'un milieu irradié par un faisceau parallèle faisant un angle θ avec la normale, pour une intensité d'irradiation S_0 à incidence normale, exprimée par exemple en $[W \cdot m^{-2}]$, le flux de radiation par unité de surface σ sera donné par :

$$\frac{dI_i}{d\sigma} = S_0 \cos \theta \quad (2.14)$$

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

$$\frac{dI_r}{d\sigma} = B \cos \vartheta d\omega \quad (2.15)$$

Le coefficient de proportionnalité B ainsi défini est appelé la *densité de radiation* d'une surface [$W \cdot \text{radian}^{-1} \cdot m^{-2}$].

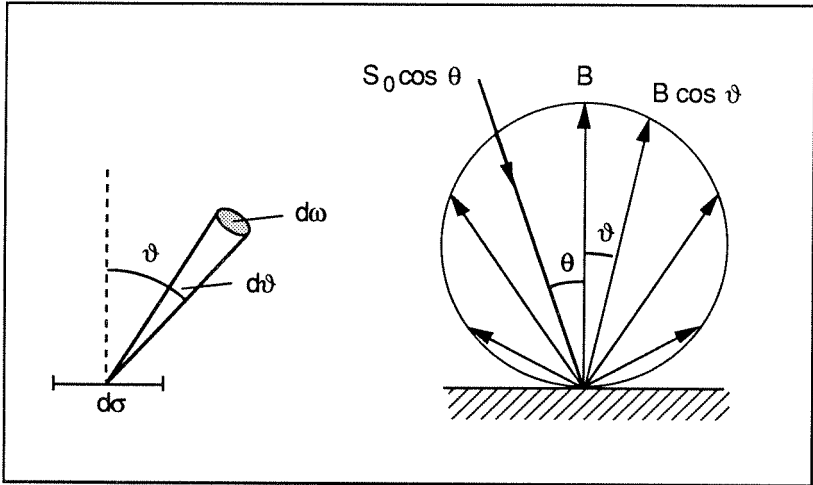


Figure 2.4 Illustration de la définition de la densité de radiation d'une surface illuminée et de la loi du cosinus de Lambert.

Si l'angle solide $d\omega$ est remplacé par l'élément de surface d'une sphère unité,

$$d\omega = \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \quad (2.16)$$

on obtient par intégration de la relation (2.15) sur tout l'hémisphère d'observation défini par l'angle $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ et l'azimut $0 \leq \varphi \leq 2\pi$:

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} B \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \pi B \quad (2.17)$$

Comme l'intensité réfléchie doit être proportionnelle par un facteur constant A à celle de la radiation incidente, il résulte des équations (2.14) et (2.17) :

$$\pi B = A \cdot S_0 \cos \theta \quad (2.18)$$

ou encore, en introduisant l'expression de B tirée de la relation (2.15) :

$$\frac{dI_r/d\sigma}{d\omega} = \frac{A S_0}{\pi} \cos \theta \cos \vartheta = B \cos \vartheta \quad (2.19)$$

Le flux de radiation réémise par unité de surface et par unité d'angle solide est donc proportionnel au cosinus des angles d'incidence θ et d'observation ϑ . La constante A, souvent appelée *albédo*, donne la fraction de l'énergie réfléchie et est en conséquence toujours inférieure à l'unité. Cette loi dite *du cosinus de Lambert* est rigoureusement valable pour un radiateur idéal et peut d'ailleurs être dérivée de la seconde loi de la thermodynamique.²² Elle ne constitue par contre qu'une approximation dans le cas de diffuseurs non-idéaux pour lesquels des déviations plus ou moins importantes sont observées.

Von Seeliger,²⁴ d'autre part, a dérivé une loi de la réflexion diffuse basée sur l'hypothèse que la radiation pénètre à l'intérieur du milieu où elle est en partie absorbée et en partie renvoyée vers la surface après de nombreuses réflexions, réfractions et diffractions. Le flux de radiation réémise dans ces conditions représente la somme des contributions de tous les éléments dV du volume pénétré par la lumière :

$$\frac{dI_r/d\sigma}{d\omega} = C \frac{\cos \theta \cos \vartheta}{\cos \theta + \cos \vartheta} \quad (2.20)$$

où la constante C inclut à la fois l'intensité S_0 et un coefficient d'absorption k . La comparaison avec l'équation (2.19) montre que contrairement à la loi de *Lambert*, ce dernier modèle prévoit une dépendance de la densité de radiation B, définie plus tôt, vis-à-vis de l'angle d'observation ϑ . Cette approche ne représente qu'une première approximation d'une réalité plus complexe où il faudrait tenir compte du fait qu'un élément de volume n'est pas irradié directement de l'extérieur, mais qu'il reçoit en fait la lumière diffusée par tous les autres éléments du milieu.²⁵ L'expression obtenue alors est toutefois si complexe qu'elle ne présente que très peu d'intérêt pratique.

Les premières tentatives d'explication théorique de la réflexion diffuse par des surfaces macroscopiques sont dues à *Bouguer*.²⁶ Celui-ci admit que la réflexion diffuse trouvait son origine dans les réflexions spéculaires sur les miroirs

élémentaires que constituent les faces des particules d'une poudre, par exemple, et qui se trouvent orientés statistiquement selon tous les angles. Par opposition à *von Seeliger*, qui en a fait le seul phénomène responsable de l'effet, la pénétration de la lumière à l'intérieur des particules ainsi que ses réfractions et diffractions furent ici négligées.

Pokrowski,²⁷ après avoir constaté expérimentalement des déviations de la loi du cosinus de *Lambert*, a proposé un modèle dans lequel la radiation réfléchie est divisée en ses deux composantes spéculaire et diffuse,

$$I(\vartheta) = I_{\text{spec.}} + I_{\text{diff.}} \quad (2.21)$$

exprimées respectivement par la loi du cosinus de *Lambert* :

$$I_{\text{diff.}} = \frac{I(\theta)}{I(0)} \cos \theta \quad (2.22)$$

et la formule de *Fresnel* :

$$I_{\text{spec.}} = \frac{a}{2} \left[\frac{\sin^2(\gamma - \beta)}{\sin^2(\gamma + \beta)} + \frac{\tan^2(\gamma - \beta)}{\tan^2(\gamma + \beta)} \right] \equiv \frac{a}{2} f(\gamma, \beta) \quad (2.23)$$

Dans cette dernière expression, γ et β représentent respectivement les angles d'incidence et de réflexion d'un faisceau tombant sur une face individuelle. Ces derniers étant de plus reliés par la loi de la réfraction de *Snell* :

$$\sin \beta = \frac{\sin \gamma}{n} \quad (2.24)$$

où n est l'indice de réfraction du solide. La valeur du paramètre a devrait dans l'expression (2.23) être une constante ne dépendant que du nombre de miroirs élémentaires et de l'intensité de l'irradiation. La distribution statistique de l'orientation des faces réfléchissantes n'étant pas prise en compte, cette constante doit être tirée de la mesure.

La fonction $f(\gamma, \beta)$ de la composante spéculaire augmentant avec la valeur de γ , ce modèle permet au moins qualitativement de comprendre les déviations de la loi du cosinus de *Lambert*, observées fréquemment aux angles d'incidence élevés.

Comme *Schulz* l'a démontré sur la base de ses propres mesures, ^{28, 29} la corrélation avec l'expérience ne peut toutefois être suffisante, la grandeur a ne pouvant pas être constante. Au contraire, l'existence d'une fonction de distribution de l'angle d'inclinaison des miroirs élémentaires doit être supposée, telle que, par rapport à la surface macroscopique de l'échantillon, les angles moins prononcés soient les plus fréquents. Suivant les fonctions de distribution choisies, différentes valeurs de la réflectance spéculaire sont obtenues, interdisant ainsi pratiquement la dérivation d'une loi générale.

Le concept de *Pokrowski* selon lequel la radiation réfléchie est composée de parts diffuse et spéculaire a été repris plus tard dans plusieurs travaux.³⁰ L'hypothèse de *Bouguer* des miroirs élémentaires a ainsi continué très longtemps à être employée pour expliquer la réflexion *diffuse* de surfaces. Et ceci en dépit du fait qu'elle néglige totalement la lumière réfléchie prenant son origine à l'intérieur de la poudre et qu'il ait été prouvé bien plus tôt sur la base de considérations théoriques que cette hypothèse n'était pas compatible avec une réflexion circulairement diffuse obéissant à la loi du cosinus de *Lambert*.³¹

L'interaction mutuelle d'une onde électromagnétique plane avec une particule de dimensions supérieures à la longueur d'onde peut être décrite en utilisant les concepts de réflexion, réfraction et diffraction, à la condition qu'aucune absorption de la lumière n'intervienne. La distribution angulaire de la densité de radiation peut en principe être calculée mais n'est en aucun cas isotrope. Seul un effet coopératif de nombreuses particules serrées permet dans les cas les plus favorables d'observer une distribution approximativement isotrope.

Si les dimensions d'une particule sont réduites jusqu'à devenir comparables ou inférieures à la longueur d'onde, les phénomènes élémentaires de l'optique géométrique classique ne peuvent plus être discernés et se confondent en un effet global de diffusion de la lumière. La distribution angulaire de l'intensité diffusée par une particule isolée est très loin également d'être isotrope, dépendant à la fois de la taille, de la forme et de la polarisabilité de la particule, ainsi que de la direction de l'observation.

Lorsque les distances séparant les centres de diffusion d'un ensemble de plusieurs particules diminuent, le phénomène de diffusion multiple devient

prédominant. S'il n'existe pas de relation de phase entre les ondes diffusées par les centres individuels, leurs amplitudes peuvent être simplement additionnées dans chaque direction. Cette condition est généralement remplie pour des particules non-localisées, dispersées aléatoirement et suffisamment séparées les unes des autres. Le calcul montre généralement qu'une séparation de l'ordre de deux fois le diamètre des particules est déjà suffisante pour que l'on puisse considérer les centres de diffusion comme indépendants. Un autre critère peut être donné par l'atténuation d'un faisceau traversant un milieu non-absorbant.²² Si le flux incident est désigné par I_0 , et l'intensité transmise, non diffusée, par I , on peut écrire par analogie avec la loi de *Lambert-Beer* :

$$I = I_0 e^{-s \cdot d} \quad \text{ou :} \quad \ln(I_0 / I) = s \cdot d \quad (2.25)$$

où s est le *coefficient de diffusion*, appelé également *turbidité*, et d l'épaisseur du milieu traversé. Si $s < 0.1 \text{ cm}^{-1}$, la diffusion est simple et les relations de phases négligeables, alors qu'un coefficient $s > 0.3 \text{ cm}^{-1}$ indique la prédominance d'un phénomène de diffusion multiple. Pour des échantillons opaques pour lesquels la lumière incidente est pratiquement complètement réfléchie, la diffusion multiple est toujours prépondérante.

Une théorie rigoureuse n'existe que pour la diffusion simple par des molécules ou corpuscules isolés plus petits que la longueur d'onde en absence de toute absorption (*Rayleigh*³², *Gans, Born*³³), ou pour des particules sphériques de taille uniforme quelconque (*Mie*²¹). Le problème de la distribution angulaire de l'intensité réémise dans le cas d'une diffusion multiple a toutefois été étudié semi-quantitativement.^{34, 35} Le résultat principal de ces investigations est que pour une densité de diffusion $s \cdot d$ suffisante, soit pour un nombre de particules et une épaisseur de l'échantillon suffisamment importants, une distribution isotrope de l'intensité de la lumière dispersée est obtenue théoriquement dans tous les cas, quelque soit la loi de diffusion appliquée. En pratique, la validité de la loi du cosinus de *Lambert*, constatée pour les systèmes denses constitués de très petites particules, vient confirmer cette conclusion.

2.2.2 Théories phénoménologiques continues de l'absorption et de la diffusion de la lumière

Dans le cas où le paramètre $s \cdot d$ est grand, les particules de dimensions importantes relativement à la longueur d'onde, et suffisamment serrées les unes par rapport aux autres pour que des relations de phase et des interférences interviennent entre les faisceaux diffusés, il n'existe plus de solution quantitative générale au problème de la diffusion multiple. La même situation est rencontrée lorsque l'on admet un champ de radiation isotrope dans le milieu étudié. Dans ces cas, le seul recours possible réside dans l'utilisation de théories purement phénoménologiques.

L'utilité pratique de telles théories dépend du nombre de constantes, déterminés expérimentalement, nécessaires à l'obtention d'un modèle suffisamment descriptif des propriétés du système étudié. La majorité des auteurs utilise des théories à deux constantes. Ces constantes, déterminées par les mesures de transmittance et réflectance, sont choisies de sorte à caractériser l'absorption et la dispersion de la lumière par unité d'épaisseur du milieu traversée.

Nous l'avons vu en préambule, les théories "discontinues" peuvent être distinguées de celles dites "continues".³⁶ Ces dernières apparaissent comme plus générales, par le fait qu'aucune connaissance détaillée du milieu n'est requise.

a) L'équation de transfert de radiation

Le problème général de la variation de l'intensité dI d'un faisceau de longueur d'onde donnée sur une distance dz à l'intérieur d'un milieu diffusant et absorbant continu peut être décrit par l'équation de transfert de radiation :³⁷

$$-dI = \kappa \rho I dz - j \rho dz \quad (2.26)$$

dans laquelle κ représente un coefficient d'atténuation global correspondant à la fraction de l'intensité à la fois absorbée et dispersée, ρ la densité du milieu et j une fonction de diffusion dépendant de l'intensité en chaque point, définie par :

$$j(\vartheta, \varphi) = \frac{\kappa}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi p(\vartheta, \varphi; \vartheta', \varphi') I(\vartheta', \varphi) \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi' \quad (2.27)$$

où $p(\vartheta, \varphi; \vartheta', \varphi')$, appelé *fonction de phase*, désigne la fraction de l'intensité lumineuse diffusée selon l'angle solide $d\omega' = \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi'$ lorsqu'un faisceau incident de direction (ϑ, φ) tombe sur un élément de volume du diffuseur.

Dans le cas particulier constitué par un milieu bordé de plans parallèles, dans lequel chaque élément disperse la lumière de manière isotrope, la fonction de phase $p(\cos\theta)$, où θ désigne l'angle entre les directions d'incidence et de diffusion sur un élément du milieu, se réduit à une constante :

$$p(\cos\theta) = \text{const.} = \omega_0 \quad ; \quad (2.28)$$

Moyennant les simplifications : $\mu = \cos\vartheta$ et $d\tau = \kappa \rho dz / \mu$, l'équation de transfert de radiation correspondante devient alors dans ces conditions :

$$\mu \frac{dI(\tau, \mu)}{d\tau} = I(\tau, \mu) - \frac{1}{2} \omega_0 \int_{-1}^{+1} I(\tau, \mu') d\mu' \quad (2.29)$$

Une solution exacte de cette relation a été formulée par Chandrasekhar :³⁷

$$I(\tau, \mu) = \frac{\exp(\pm \xi \kappa \rho z)}{1 \pm \xi \mu} \quad (2.30)$$

ξ étant la racine positive de l'équation caractéristique :

$$\omega_0 = \frac{2 \xi}{\ln[(1+\xi)/(1-\xi)]} \quad (2.31)$$

L'intégration de la relation (2.30), en tenant compte des conditions aux limites, et en posant :

$$Y = \xi \kappa \rho z \quad \text{et} \quad \psi = \frac{\xi + \ln(1-\xi)}{\xi - \ln(1+\xi)} \quad (2.32)$$

aboutit aux expressions respectives de la réflectance et de la transmittance diffuses :

$$R = \frac{1 + R_g (b \coth Y - a)}{a + b \coth Y - R_g} \quad (2.33)$$

$$T = \frac{b}{b \cosh Y + a \sinh Y} \quad (2.34)$$

où R_g représente la réflectance d'un fond placé derrière l'échantillon, a et b les deux paramètres définis par :

$$a = -\frac{(1 + \psi)^2}{2\psi} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{(a^2 - 1)} \quad (2.35)$$

Dans le cas où la diffusion d'un élément du milieu n'est plus considérée comme isotrope, mais comme répondant à une fonction de phase donnée par :

$$p(\cos\theta) = \omega_0 (1 + x \cos\theta) \quad \text{où} \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (2.36)$$

*Pitts*³⁸ et *Giovanelli*^{39, 40, 41} ont établi une solution approchée de l'équation de transfert de radiation pouvant s'exprimer sous la forme :

$$R(\mu) = \frac{\omega_0}{2\sqrt{\chi} + 3 - \omega_0 \chi} \left\{ -x + \frac{3 + (1 - \omega_0)x}{1 + \mu\sqrt{\chi}} \right\} \quad (2.37)$$

avec : $\chi = (3 - \omega_0 x)(1 - \omega_0)$

La première tentative équivalant à une solution simplifiée de l'équation de transfert de radiation (2.29), valable pour le cas d'une diffusion isotrope au sein d'un milieu limité par des faces parallèles planes, est due à *Schuster*.⁴² Bien que le milieu irradié soit pénétré dans toutes les directions par la lumière, cet auteur proposa de réduire le champ de radiation à l'intérieur de celui-ci à deux seuls flux de directions opposées, perpendiculaires aux bords plans de l'échantillon. Si le flux de radiation dans le sens positif z est désigné par I et celui, résultant de la diffusion, dans le sens négatif $-z$ par J , l'expression (2.29) peut être séparée en une paire d'équations :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{dI}{d\tau} &= I - \frac{\omega_0}{2} (I + J) \\ +\frac{1}{2} \frac{dJ}{d\tau} &= J - \frac{\omega_0}{2} (I + J) \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

dans laquelle le facteur $\pm 1/2$ provient de l'expression de la moyenne de μ sur tous les angles possibles par rapport à la direction z . Si enfin l'albédo ω_0 est exprimé en fonction des coefficients de diffusion σ et d'absorption vraie α :

$$\omega_0 = p(\cos\theta) = \frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \quad (2.39)$$

le système d'équations différentielles simultanées peut être récrit sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dI}{d\tau} &= (k+s)I - sJ \\ +\frac{dJ}{d\tau} &= (k+s)J - sI \end{aligned} \right\} \quad (2.40)$$

avec : $k \equiv \frac{2\alpha}{\alpha + \sigma}$ et $s \equiv \frac{\sigma}{\alpha + \sigma}$

En introduisant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} I &= I_0 && \text{pour } \tau = 0 \\ I &= I_\tau ; \quad J = 0 && \text{pour } \tau = \tau \end{aligned}$$

l'intégration d'un tel système pour $\tau \rightarrow \infty$ aboutit à la relation très simple :

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (2.41)$$

b) La théorie de Kubelka-Munk

Depuis lors, de nombreux auteurs se sont attelés à des théories simplifiées de la réflexion et de la transmission diffuses. La grande majorité de celles-ci utilisent au départ des systèmes d'équations différentielles similaires à ceux de *Schuster*, et aboutissent en conséquence à des expressions comparables. C'est le cas en particulier pour la théorie de *Kubelka-Munk*⁴³ qui est perçue aujourd'hui sans doute comme la plus générale et la plus facile à mettre en oeuvre. Il a été démontré de plus que nombres de formules dérivées indépendamment par des théories différentes pouvaient être ramenées à ses équations de base.^{44, 45}

Etant donnée la relative complexité des processus impliqués dans les phénomènes de réflexion et de transmission diffuses, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices se doivent de constituer le fondement de la théorie :

1) La loi du cosinus de *Lambert* est admise, impliquant une distribution isotrope de la diffusion de la lumière et l'absence de toute réflexion spéculaire.

2) Les particules constituant le milieu réfléchissant sont considérées comme étant distribuées aléatoirement et possédant une taille nettement inférieure à l'épaisseur de l'échantillon.

3) La couche diffusante n'est soumise qu'à une irradiation elle-même parfaitement diffuse.

Considérons à ce point une couche à faces parallèles planes, d'épaisseur d , capable à la fois d'absorber et de disperser la lumière, et illuminée dans la direction $-z$ par un flux de radiation monochromatique et diffuse d'intensité $I_{(z=d)}$.

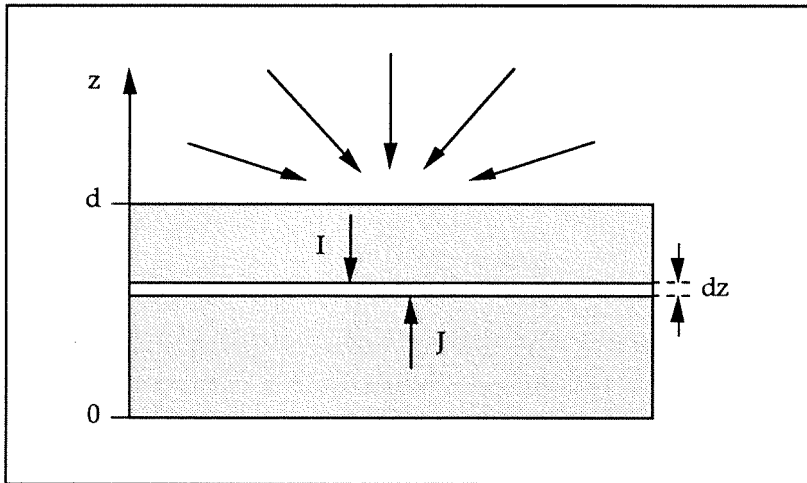


Figure 2.5 Illustration du formalisme à la base de la dérivation de la théorie de *Kubelka-Munk*.

Si les dimensions de la couche dans le plan perpendiculaire à l'axe z sont grandes comparées à l'épaisseur d , les effets de bords peuvent être négligés. Désignons alors par I le flux de radiation dans la direction $-z$, incident sur une couche infinitésimale d'épaisseur dz parallèle à la surface, et par J le flux dû à la diffusion dans la direction opposée z . Comme la couche dz est soumise à une irradiation dirigée selon tous les angles possibles relativement à z , le chemin optique moyen à

travers son épaisseur sera évidemment supérieure à dz. Pour une direction particulière ϑ , ce chemin optique sera :

$$d\zeta = \frac{dz}{\cos \vartheta} \quad (2.41)$$

Si l'on représente la distribution angulaire de l'intensité lumineuse tombant sur la couche infinitésimale par la dérivée partielle $\partial I / \partial \vartheta$, l'intensité relative dans la direction ϑ sera donnée par :

$$\frac{1}{I_0} \cdot \frac{\partial I}{\partial \vartheta} d\vartheta \quad (2.42)$$

où I_0 est l'intensité totale provenant du demi-espace au dessus de la couche dz. La valeur moyenne du chemin optique $d\zeta$ est obtenue par intégration par rapport à l'angle ϑ entre 0 et $\pi/2$:

$$\overline{d\zeta}_I = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{I_0 \cos \vartheta} \cdot \frac{\partial I}{\partial \vartheta} d\vartheta \quad (2.43)$$

Une expression identique est obtenue dans la direction opposée pour la radiation J. Une distribution angulaire isotrope, correspondant à la loi du cosinus de Lambert, de l'intensité incidente sur un plan étant donnée par la relation : ⁴⁶

$$\frac{\partial I}{\partial \vartheta} = 2 I_0 \sin \vartheta \cos \vartheta \quad \text{ou} \quad \frac{\partial J}{\partial \vartheta} = 2 J_0 \sin \vartheta \cos \vartheta \quad (2.44)$$

l'intégrale (2.43) devient :

$$\overline{d\zeta} = dz \int_0^{\pi/2} 2 \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = 2 dz \quad (2.45)$$

Le chemin optique moyen à travers la couche infinitésimale est donc de deux fois son épaisseur géométrique. On remarquera que, suivant la relation (2.41), l'illumination par un faisceau parallèle dont l'angle d'incidence serait de $\vartheta = 60^\circ$ pourrait être utilisée au lieu d'une irradiation diffuse, sans affecter la validité de l'équation (2.45).

Le rôle des deux constantes phénoménologiques dans la théorie de *Kubelka-Munk* est tenu par les coefficients macroscopiques d'absorption k et de diffusion s , considérés comme des propriétés de la couche diffusante irradiée par la lumière et dont les définitions par des relations semblables à l'expression (2.25) peuvent être écrites, pour un milieu homogène exempt de diffusion ($s \rightarrow 0$) d'une part :

$$k \text{ [cm}^{-1} \text{]} = \frac{1}{d\zeta} \ln \frac{dI}{I_0} , \quad (2.46)$$

et pour un milieu non-absorbant ($k \rightarrow 0$) d'autre part :

$$s \text{ [cm}^{-1} \text{]} = \frac{1}{d\zeta} \ln \frac{dI}{I_0} . \quad (2.47)$$

Dans les deux cas, $d\zeta$ représente la longueur du chemin optique parcouru [cm] et le rapport dI/I_0 la transmittance du milieu. En conséquence, dans notre couche dz sous irradiation, une fraction de l'intensité $k I \cdot 2 dz$ sera absorbée, alors que la fraction $s I \cdot 2 dz$ sera perdue par diffusion en retour. Le flux de radiation J dirigé depuis le bas va par contre contribuer par une fraction diffusée $s J \cdot 2 dz$ à l'intensité dans la direction $-z$. La variation de I dans l'élément de couche dz est ainsi donnée par trois termes :

$$-dI = -k I \cdot 2 dz - s I \cdot 2 dz + s J \cdot 2 dz . \quad (2.48)$$

De manière identique, on obtient pour la variation de l'intensité J dans la direction positive de z :

$$dJ = -k J \cdot 2 dz - s J \cdot 2 dz + s I \cdot 2 dz \quad (2.49)$$

En faisant les simplifications de notation suivantes:

$$K \equiv 2k \quad \text{et} \quad S \equiv 2s , \quad (2.50)$$

on tire les deux équations différentielles simultanées fondamentales décrivant les processus d'absorption et de diffusion de la lumière :

$$- \frac{dI}{dz} = - (K + S) I + S J , \quad (2.51)$$

$$\frac{dJ}{dz} = - (K + S) J + S I . \quad (2.52)$$

En posant encore :

$$\frac{K + S}{S} = 1 + \frac{K}{S} \equiv a , \quad (2.53)$$

le système d'équations peut être écrit sous la forme :

$$-\frac{dI}{S dz} = - a I + J , \quad (2.54)$$

$$\frac{dJ}{S dz} = - a J + I . \quad (2.55)$$

En divisant la première équation par I, la seconde par J et en additionnant les deux, on trouve finalement en posant $r \equiv J / I$:

$$\frac{dr}{S dz} = r^2 - 2 a r + 1 \quad (2.56)$$

ou encore :

$$\int \frac{1}{r^2 - 2 a r + 1} dr = S \int dz \quad (2.57)$$

Si l'intégration est conduite sur toute l'épaisseur d de l'échantillon avec pour conditions aux limites :

$$z = 0 : (J / I)_{z=0} = R_g = \text{réflectance du fond} , \quad (2.58)$$

$$z = d : (J / I)_{z=d} = R = \text{réflectance de l'échantillon} . \quad (2.59)$$

on obtiendra comme relation générale :

$$\ln \frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1})(R - a + \sqrt{a^2 - 1})} = 2 S d \sqrt{a^2 - 1} \quad (2.60)$$

Lorsque l'échantillon est très épais ($d \rightarrow \infty$), la transmission de la couche, définie par : $T = I_{z=0} / I_{z=d}$, et la réflectance du fond deviennent négligeables. La dernière équation peut alors être résolue pour $R = R_\infty$:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} \equiv \mathcal{F}(R_\infty) \quad (2.61)$$

Cette dernière relation, analogue à celle obtenue en (2.41), exhibe une proportionnalité entre le coefficient d'absorption K et un terme $\mathcal{F}(R_\infty)$, appelé "fonction de *Kubelka-Munk*", contenant la réflectance diffuse R_∞ . Les caractéristiques diffusantes du milieu étant généralement déterminées par un substrat de concentration uniforme, comparable au solvant de la spectroscopie de transmission, le coefficient d'absorption K à une longueur d'onde particulière est facilement relié à la concentration c de l'absorbeur contenu dans l'échantillon par les expressions (2.46), (2.50) et le coefficient d'extinction molaire décimal ϵ de la loi de *Lambert-Beer* :

$$K [\text{cm}^{-1}] = 2 \cdot 2.303 \cdot \epsilon [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}] \cdot c [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (2.62)$$

Dans ces conditions, seul le paramètre phénoménologique S reste à être déterminé pour que l'équation (2.61) puisse servir directement à l'analyse quantitative. C'est évidemment cette simplicité de mise en oeuvre qui est responsable de l'utilisation très large faite de la théorie de *Kubelka-Munk*.

Des solutions hyperboliques explicites de l'équation (2.60) ont été obtenues par *Kubelka*⁴⁴ pour les expressions de la réflectance R et de la transmittance diffuse T , dans le cas général où l'épaisseur de l'échantillon n'est pas assez importante pour que sa transmission puisse être négligée :

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \cdot \coth(b S d))}{a + b \cdot \coth(b S d) - R_g} \quad (2.63)$$

$$T = \frac{b}{a \cdot \sinh(b S d) + b \cdot \cosh(b S d)} \quad (2.64)$$

avec : $a = 1 + \frac{K}{S}$ et $b = \sqrt{a^2 - 1}$

Ces expressions, où les coefficients de diffusion et d'absorption phénoménologiques peuvent être définis a posteriori par les limites : ⁴⁴

$$S = \left(\frac{dR}{dz} \right)_{z \rightarrow 0, R_g = 0}, \quad K = - \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z \rightarrow 0} - S, \quad (2.65)$$

sont identiques aux équations (2.33) et (2.34) issues de la solution rigoureuse de l'équation de transfert de radiation de la théorie de *Chandrasekhar*. Dans cette dernière, le coefficient d'atténuation global $\kappa \cdot \rho$ peut être exprimé comme la somme d'un terme d'absorptivité $\alpha = \kappa \rho (1 - \omega_0)$, correspondant à une absorption véritable d'énergie, et un terme $\sigma = \kappa \rho \omega_0$, dû à la contribution de la diffusion. La relation de ces constantes avec les coefficients K et S de la théorie de *Kubelka-Munk* découlent naturellement des expressions (2.35) et de l'équivalence $b \cdot S \cdot d = Y$:

$$\alpha = \eta K, \quad \sigma = \zeta S \quad (2.66)$$

$$\text{avec :} \quad \eta = \frac{(\psi - 1)(1 - \omega_0)}{\xi(\psi - 1)} \quad \text{et} \quad \zeta = - \frac{\omega_0}{2\xi} \left(\psi - \frac{1}{\psi} \right) \quad (2.67)$$

Le coefficient d'absorption α est par définition directement relié à la perte d'énergie dans le milieu et est en conséquence proportionnel au coefficient d'absorption vraie du chromophore mesuré par transmission dans une matrice non-dispersante. La déviation de la proportionnalité du coefficient K par rapport à ce dernier ou relativement au coefficient d'extinction molaire ϵ , telle qu'elle apparaît dans l'équation (2.62), est indiquée par la variation du paramètre η . Les valeurs numériques des facteurs de correction η et ζ ont été tabulées par *Klier* pour différentes amplitudes de la fonction de phase ω_0 .^{47, 48} A partir de celles-ci, il apparaît que η ne varie que très peu pour des réflectances comprises entre 0.5 et 1. Le rapport η/ζ restant quant à lui fixé à une valeur constante de $2.67 \pm 1.5\%$ sur le même intervalle.

Si en général la théorie de *Kubelka-Munk* constitue une excellente approximation des solutions rigoureuses de l'équation de transfert de radiation,²² la linéarité de la relation (2.61) vis-à-vis de la concentration de l'espèce responsable de l'absorption de la lumière n'est en fait vérifiée par l'expérience que sur un domaine restreint. Des déviations plus ou moins importantes ayant été constatées

lorsque la réflectance diminue au dessous d'un seuil, caractéristique du matériau diffuseur.⁴⁹

Hecht, dans une série de travaux, a tenté de cerner les raisons des échecs de la théorie phénoménologique.⁵⁰⁻⁵² Une des hypothèses fondamentales sur laquelle la dérivation repose en particulier est que l'irradiation de l'échantillon doit être elle-même diffuse. Dans le cas où le faisceau incident est dirigé, une distribution angulaire isotrope de la radiation est très rapidement établie au sein de la couche par la diffusion multiple au voisinage de la surface déjà; ³⁴ des difficultés n'apparaissant que pour des coefficients de diffusion extrêmement faibles. Une très forte absorption est par contre propre à causer une diffusion incomplète de la lumière propagée au sein même du milieu et des anomalies dans la distribution angulaire de son intensité.⁵³ Le modèle de *Pitts-Giovanelli*, dont le résultat est donné par la formule (2.37), est tiré de la résolution de l'équation de transfert de radiation où une certaine anisotropie de la diffusion à l'intérieur de l'échantillon est prise en compte. Son application à des systèmes modèles donne dans un certain nombre de cas de meilleurs résultats que la relation de *Kubelka-Munk*; dans d'autres, l'avantage est moins net, alors que parfois elle échoue complètement.⁵⁴

Malgré ses possibles limitations, la théorie de *Kubelka-Munk* semble donc constituer, de par la transparence de son concept, la généralité de ses équations et le nombre limité des paramètres à déterminer, la meilleure base de départ d'une modélisation quantitative de la réflectance et de la transmittance diffuses d'échantillons pulvérulents dont la taille des particules n'est pas trop importante. Les failles constatées lors de son application résultant le plus souvent de l'invalidité de certaines des hypothèses de départ plutôt que de problèmes au niveau du concept général, des corrections pour certains facteurs perturbants pourront être envisagées.

2.2.3 Théories discontinues de la réflexion diffuse

Les théories continues de la réflexion diffuse des poudres utilisent des coefficients de diffusion et d'absorption définis par unité d'épaisseur d'une couche considérée comme homogène. Une telle approche ne prend pas en compte la relation existant entre les propriétés optiques des éléments physiques constituant l'échantillon et les paramètres mesurés. Lorsque le diamètre des particules est nettement supérieur à la longueur d'onde, nous avons vu que les interactions de celles-ci avec la radiation électromagnétique pouvaient être conçues en termes de réflexion, réfraction et diffraction. Il est intéressant dans ces conditions de pouvoir corréler les quantités K et S mesurables avec les caractéristiques physiques de la phase dispersée (taille et forme des particules, indices de réfraction moyens, réflectivité de surface, coefficient α d'absorption vraie...), en évitant ainsi une restriction trop étroite à des théories purement phénoménologiques. Un tel lien avec les propriétés optiques est également désirable pour des particules de diamètre comparable ou inférieur à la longueur d'onde λ , où les théories de la diffusion simple utilisent pour caractériser les particules les quantités $2\pi/\lambda$ et n/n_0 .

Une des approches utilisée par de nombreux auteurs⁵⁵⁻⁵⁷ et propre à livrer une telle corrélation consiste à regarder la couche diffusante, considérée jusqu'ici comme homogène, comme étant composée d'un empilement de nombreuses couches parallèles d'épaisseur égale au diamètre moyen des particules. Examinons pour commencer le cas simplifié, illustré par la figure 2.6, de deux couches homogènes parallèles caractérisées chacune par une réflectance et une transmittance propres R_1, T_1 et R_2, T_2 respectivement.⁵⁸ Un flux de radiation tombant sur ce système se voit partiellement réfléchi et transmis par la première couche. La fraction transmise T_1 subissant le même sort sur la seconde couche, une part T_1R_2 atteindra la première couche par le dessous et sera partiellement réfléchi à son tour, livrant une fraction $T_1^2 \cdot R_2$ dirigé en sens opposé à la radiation incidente originale et une fraction $T_1R_2R_1$ renvoyée à nouveau sur la seconde couche. Le processus de réflexion multiple entre les deux couches peut ainsi être perpétué à l'infini; l'addition de toutes les fractions globalement renvoyées et transmises par le système aboutissant finalement aux séries géométriques :

$$T_{1,2} = T_1 T_2 (1 + R_1 R_2 + R_1^2 R_2^2 + \dots) = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \quad (2.68)$$

$$R_{1,2} = R_1 + T_1^2 R_2 (1 + R_1 R_2 + R_1^2 R_2^2 + \dots) = R_1 + \frac{T_1^2 R_2}{1 - R_1 R_2} \quad (2.69)$$

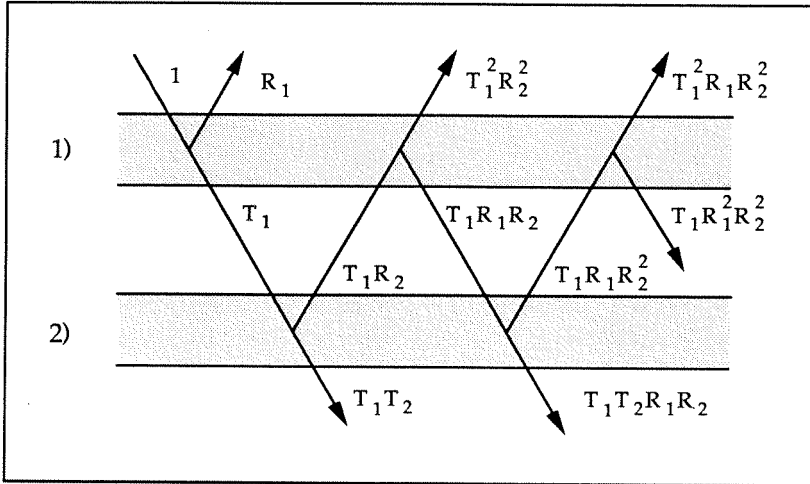


Figure 2.6 Réflectance et transmittance de deux couches homogènes superposées selon le modèle de Kubelka.⁵⁸

Le système constitué des deux couches 1 et 2 peut être assimilé à une seule couche 1,2 caractérisée par les quantités $R_{1,2}$ et $T_{1,2}$. L'adjonction d'une troisième couche peut être traitée par le même raisonnement et se traduirait pour les réflectance et transmittance globales par :

$$T_{1,2,3} = \frac{T_{1,2} T_3}{1 - R_{1,2} R_3} \quad (2.70)$$

$$R_{1,2,3} = R_{1,2} + \frac{T_{1,2}^2 R_3}{1 - R_{1,2} R_3} \quad (2.71)$$

Pour un échantillon épais constitué d'un nombre de couches parallèles $N \rightarrow \infty$, la transmittance T_∞ s'annule et la réflectance $R = R_\infty$ devient :

$$R_\infty = R_1 + \frac{T_1^2 R_\infty}{1 - R_1 R_\infty} \quad (2.72)$$

ou encore, en résolvant par rapport à R_∞ :

$$R_\infty = \frac{1 + R_1^2 - T_1^2}{2 R_1} - \sqrt{\left(\frac{1 + R_1^2 - T_1^2}{2 R_1} \right)^2 - 1} \quad (2.73)$$

Dans le but de déterminer les grandeurs R_1 et T_1 , *Bodó*⁵⁹ a admis qu'une fraction y de la radiation incidente était réfléchiée régulièrement par la surface des particules individuelles, alors qu'une part $1-y$ pénétrait à l'intérieur de celles-ci où elle était atténuée d'un facteur e^{-kd} par l'absorption (k représentant le coefficient d'absorption du matériau et d la taille des particules). La lumière est encore réfléchiée par la surface interne du solide avec une même efficacité y , de sorte qu'une portion $(1-y)^2 e^{-kd}$ émerge finalement de la particule. Des séries géométriques sont ainsi à nouveau obtenues pour la réflexion et la transmission :

$$R_1 = y + (1-y)^2 y e^{-2kd} + (1-y)^2 y^3 e^{-4kd} + (1-y)^2 y^5 e^{-6kd} + \dots \quad (2.74)$$

$$T_1 = (1-y)^2 e^{-kd} + (1-y)^2 y^2 e^{-3kd} + (1-y)^2 y^4 e^{-5kd} + \dots \quad (2.75)$$

qui peuvent être réécrites sous les formes :

$$R_1 = \frac{y \cdot \exp(kd) + (1-2y) \exp(-kd)}{\exp(kd) - y^2 \exp(-kd)} \quad (2.76)$$

$$T_1 = \frac{(1-y)^2}{\exp(kd) - y^2 \exp(-kd)} \quad (2.77)$$

Par substitution de ces deux dernières relations dans l'équation (2.73), la réflectance globale R_∞ de l'échantillon épais peut être finalement exprimée en fonction des paramètres y , k et d décrivant les propriétés individuelles des particules.

a) La théorie de Melamed

Melamed fut le premier auteur à abandonner le concept des couches planes parallèles pour utiliser des sommations statistiques des diverses fractions de la lumière dispersée par des particules discrètes, réfléchissant la lumière selon les lois de l'optique géométrique.⁶⁰ La procédure d'évaluation de R_∞ employée repose sur l'hypothèse que les particules sont des sphères toutes identiques de diamètre $d \gg \lambda$ et que la loi du cosinus de *Lambert* pour la lumière réfléchi à la surface de l'échantillon s'applique.

Aucun paramètre phénoménologique n'étant utilisé dans la théorie, un certain nombre de grandeurs sont introduites et évaluées à partir de la seule constante d'absorption k , de l'indice de réfraction n et des lois de la réflexion et de la réfraction de *Fresnel* et *Snell*: Les coefficients \bar{m}_e et \bar{m}_i sont définis comme les réflectances spéculaires moyennes de la surface des sphères individuelles vis-à-vis d'une irradiation diffuse provenant respectivement de l'extérieur et de l'intérieur des particules et peuvent être décrits par la combinaison des lois de *Lambert* (2.19) et de *Fresnel* (2.23) :

$$\bar{m}_e = \int_0^{\pi/2} f(\gamma, \beta) \sin\gamma \cos\gamma \, d\gamma \quad (2.78)$$

$$\bar{m}_i = 1 - \sin^2 \gamma_c + \int_0^{\gamma_c} f(\gamma, \beta) \sin\gamma \cos\gamma \, d\gamma \quad (2.79)$$

où $f(\gamma, \beta)$ correspond à la fonction des angles d'incidence et de réflexion définie par la relation (2.23) et γ_c à l'angle critique défini pour un indice de réfraction n par $\gamma_c = \sin^{-1}(1/n)$. Le paramètre x désigne la fraction de la lumière diffusée en direction de la surface de l'échantillon et donc à même de contribuer à sa réflectance globale. Pour une diffusion isotrope, ce facteur exprime une fraction de l'angle solide 4π stéradians et peut être évalué par la relation :

$$x = \frac{x_u}{1 - (1 - 2x_u) \cdot T} \quad (2.80)$$

dans laquelle T représente la transmittance moyenne d'une particule et x_u une constante valant, dans le cas de particules sphériques juxtaposées dans un assem-

blage compact, $x_u = 0.284$. Cette dernière valeur correspond à la fraction de l'espace $[(2-\sqrt{3})/2] \cdot \pi / 4\pi$, fixée par l'angle solide des rayons diffusés sur un centre vers la surface et qui ne sont pas interceptés par les particules adjacentes de la même couche. *Monahan et Nolle*,⁶¹ prenant en compte une réémission non-isotrope de la radiation par les particules l'absorbant simultanément, ont proposé depuis lors une expression plus complexe de la probabilité x :

$$x = \frac{x_u}{1 - (1 - x_u [1 + \exp(-kd)]) \cdot T} \quad (2.81)$$

En considérant toutes les directions prises par la lumière ayant pénétré à l'intérieur d'une particule sphérique, la fraction moyenne de l'intensité atteignant la surface interne de celle-ci après absorption par le matériau, peut être écrite :

$$M = \frac{2}{(kd)^2} [1 - (kd + 1) \exp(-kd)] \quad (2.82)$$

A la première réflexion interne, une fraction $(1 - \bar{m}_i) \cdot M$ sortira de la particule, alors que la part $\bar{m}_i \cdot M$ sera réfléchié par la surface vers l'intérieur. Aux réflexions suivantes, les fractions $(1 - \bar{m}_i) \bar{m}_i \cdot M^2$, $(1 - \bar{m}_i) \bar{m}_i^2 \cdot M^3$, etc. émergeront. Leur somme aboutissant à une série géométrique, la transmittance moyenne de la particule, tenant compte d'un nombre infini de réflexions internes, s'exprimera finalement par :

$$T = \frac{(1 - \bar{m}_i) M}{1 - \bar{m}_i M} \quad (2.83)$$

Le modèle de *Melamed* ne prend en compte qu'une seule couche de particules recouvrant le corps de l'échantillon, lui-même considéré comme un continuum, caractérisé par une réflectance R et une transmittance nulle. Sur une particule de la surface de l'échantillon, la radiation provenant de l'extérieur sera réfléchié dans la proportion \bar{m}_e à l'intérieur d'un angle solide 2π seulement. Dans ce cas, la valeur de la constante x_u sera approximativement égale au double de celle caractérisant l'intérieur du milieu, et la fraction initialement réfléchié égale à $F_R(0) = 2x \bar{m}_e$. A partir de la portion $1 - 2x \bar{m}_e$ pénétrant dans la particule, la part

$F_R(1) = x \cdot (1 - 2x \bar{m}_e) \cdot T$ sera renvoyée vers l'extérieur et contribuera à la réflectance globale R_∞ de l'échantillon, tandis que $F_T(1) = (1-x) (1 - 2x \bar{m}_e) \cdot T$ pénétrera plus avant dans le milieu de réflectance R . Une fraction de l'intensité de la radiation incidente $(1-x) \cdot (1 - 2x \bar{m}_e) \cdot T \cdot R$ sera ainsi réfléchie en direction de la couche de particules, où une part $F_R(2) = x \cdot (1-x) (1 - 2x \bar{m}_e) \cdot (1 - \bar{m}_e) \cdot T^2 \cdot R$ sera finalement transmise vers l'extérieur. Avec la réflexion suivante, prenant place entre la couche de particules superficielles et le corps de l'échantillon, une nouvelle portion $F_R(3) = x \cdot (1-x) (1 - 2x \bar{m}_e) (1 - \bar{m}_e) \cdot T^2 \bar{m}_e R^2$ de la radiation incidente s'échappera du milieu pour contribuer à la réflectance globale de celui-ci.

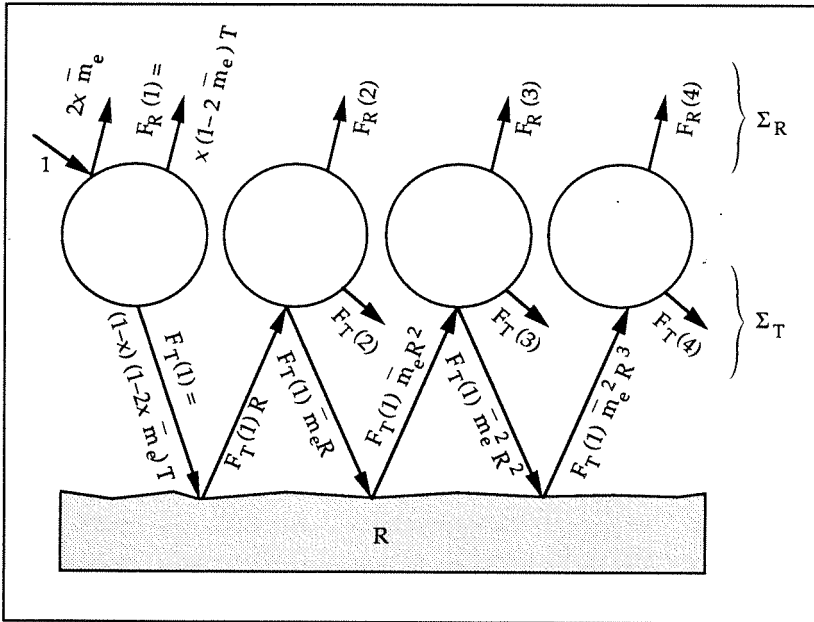


Figure 2.7 Illustration du modèle géométrique de Melamed de la diffusion de la lumière dans une poudre.⁶⁰ Par souci de clarté, la couche de particules superficielles est artificiellement séparée du corps de l'échantillon figuré par la zone grisée. Les cercles ne représentent pas forcément des particules distinctes.

La somme de toutes les contributions $F_R(i)$ issues de la répétition du même processus pour $2 \leq i \leq \infty$, peut s'écrire comme une nouvelle série géométrique, se réduisant à la relation :

$$\sum_{i=2}^{\infty} F_R(i) = P \cdot (1-x) (1-2x \bar{m}_e) \cdot T \quad (2.84)$$

dans laquelle le facteur P représente l'expression générale de la fraction, s'échappant vers l'extérieur, de tout flux lumineux émis entre le corps de l'échantillon et la couche superficielle de particules, après un nombre infini d'inter-réflexions :

$$P = x \cdot \frac{(1 - \bar{m}_e) \cdot T \cdot R}{1 - \bar{m}_e \cdot R} \quad (2.85)$$

En incluant dans la somme les termes correspondant à la toute première réflexion et à la contribution de $F_R(1)$, on obtient finalement :

$$\Sigma_R = 2x \bar{m}_e + x \cdot (1-2x \bar{m}_e) \cdot T + P \cdot (1-x) (1-2x \bar{m}_e) \quad (2.86)$$

De manière similaire, les fractions $F_T(i)$ émergeant des particules en direction de l'intérieur de l'échantillon s'additionnent pour aboutir à un terme :

$$\Sigma_T = (1-x)^2 (1-2x \bar{m}_e) \cdot T \cdot \frac{(1 - \bar{m}_e) \cdot T \cdot R}{1 - \bar{m}_e \cdot R} \quad (2.87)$$

Seule une part P de cette dernière contribution peut, après un nombre infini de réflexions, s'échapper de l'échantillon, de sorte que la réflectance globale dans le modèle de *Melamed* s'exprime comme la somme $R_{\infty} = R = \Sigma_R + \Sigma_T \cdot P$:

$$R = 2x \bar{m}_e + \frac{x \cdot (1-2x \bar{m}_e) \cdot T \cdot (1 - \bar{m}_e \cdot R)}{(1 - \bar{m}_e \cdot R) - (1-x) (1 - \bar{m}_e) \cdot T \cdot R} \quad (2.88)$$

La réflectance étant toujours comprise entre 0 et 1, seule la racine négative de cette expression quadratique en R est utilisée :

$$R = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (2.89)$$

avec :

$$A \equiv T \cdot (1 - \bar{m}_e) \cdot (1-x) + \bar{m}_e,$$

$$B \equiv T \cdot (\bar{m}_e \cdot x) \cdot (-2 \bar{m}_e - 2x + 3) + 2x \bar{m}_e^2 + 1 \quad \text{et}$$

$$C \equiv T \cdot (1 - 2 \bar{m}_e \cdot x) + 2x \bar{m}_e.$$

Cette relation générale dépend à travers le paramètre \bar{m}_e de l'indice de réfraction n du matériau et, par la transmittance T , du coefficient d'absorption k . Elle ne contient par contre aucun paramètre empirique tel que le coefficient de diffusion S utilisé par les théories phénoménologiques continues.

La théorie telle qu'elle est formulée dans l'article original de *Melamed* contient plusieurs erreurs typographiques affectant même l'expression finale de la réflectance. Après avoir été perpétuées par certains articles,⁶² ces coquilles ont finalement été relevées par plusieurs auteurs^{53, 61} et corrigées dans ce qui précède.

b) La théorie de Melamed revue et corrigée

En dehors de ces petites erreurs de forme, le modèle nous paraît souffrir malheureusement d'un problème de fond autrement plus gênant. Celui-ci se manifeste dans l'expression de la fraction de la lumière réfléchiée à la surface inférieure de la couche de particules. Lorsque la part $F_T(1) \cdot R$ réfléchiée par l'intérieur de l'échantillon parvient à cette surface, *Melamed* ne tient plus compte en effet de son aspect diffus et ne considère qu'une portion réfléchiée \bar{m}_e . Pour être consistant avec le traitement de la réflexion sur la surface supérieure de la couche de particules, il faudrait admettre la réflexion d'une portion $2 \cdot (1-x) \bar{m}_e$ vers le centre de la poudre et une part $1 - [2 \cdot (1-x) \bar{m}_e]$, au lieu de $(1 - \bar{m}_e)$, pénétrant à l'intérieur des particules. Dans ces conditions, les fractions $F_R(i)$ du modèle original pour $i \geq 2$ devraient être corrigées pour devenir $F_R(2) = x \cdot (1-x) (1-2x \bar{m}_e) \cdot [1 - \bar{m}_e 2(1-x)] T^2 \cdot R$, $F_R(3) = x \cdot (1-x) (1-2x \bar{m}_e) [1-2 \bar{m}_e (1-x)] [2 \bar{m}_e (1-x)] \cdot T^2 \cdot R^2$, $F_R(4) = x \cdot (1-x) (1-2x \bar{m}_e) [1-2 \bar{m}_e (1-x)] [2 \bar{m}_e (1-x)]^2 \cdot T^2 \cdot R^3$, ... etc. La série géométrique de la somme de l'ensemble de ces derniers termes s'exprimant par :

$$\sum_{i=2}^{\infty} F'_R(i) = x \cdot (1-x) (1-2x \bar{m}_e) \cdot T \cdot \frac{[1-2 \bar{m}_e(1-x)] \cdot T \cdot R}{1-2 \bar{m}_e(1-x) \cdot R}, \quad (2.90)$$

on tire immédiatement par analogie avec l'équation (2.84) :

$$P' = x \cdot \frac{[1-2 \bar{m}_e(1-x)] \cdot T \cdot R}{1-2 \bar{m}_e(1-x) \cdot R} \quad (2.91)$$

De même, les fractions $F_T(i)$ à partir de $i=2$, devraient être toutes corrigées par substitution des facteurs \bar{m}_e et $(1-\bar{m}_e)$ par $2 \bar{m}_e(1-x)$ et $[1-2 \bar{m}_e(1-x)]$ respectivement. Leur somme Σ'_T s'écrivant alors :

$$\Sigma'_T = (1-x)^2 (1-2x \bar{m}_e) \cdot T \cdot \frac{[1-2 \bar{m}_e(1-x)] \cdot T \cdot R}{1-2 \bar{m}_e(1-x) \cdot R} \quad (2.92)$$

et l'expression quadratique de la réflectance globale de l'échantillon :

$$R = 2x \bar{m}_e + \frac{x \cdot (1-2x \bar{m}_e) \cdot T \cdot [1-2 \bar{m}_e(1-x) \cdot R]}{[1-2 \bar{m}_e(1-x) \cdot R] - (1-x) [1-2 \bar{m}_e(1-x)] \cdot T \cdot R} \quad (2.93)$$

En résolvant par rapport à R et en ne retenant cette fois que la racine positive, on obtient finalement une relation corrigée, apparemment fort éloignée de la version reportée en (2.89) :

$$R = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (2.94)$$

avec :

$$A \equiv (1-x) \{ 2 \bar{m}_e [T(1-x) - 1] - T \},$$

$$B \equiv 1 + 4x \bar{m}_e (1-x) [\bar{m}_e + T(1-\bar{m}_e)] \text{ et}$$

$$C \equiv 2x \bar{m}_e (Tx - 1) - Tx.$$

*Mandelis et al.*⁶³ ont proposé récemment l'expression analytique des coefficients \bar{m}_e et \bar{m}_i , évalués jusque là par intégration numérique des relations (2.78) et (2.79) :

$$\bar{m}_e = \frac{n^4 - \frac{8}{3}n^3 + 2n^2 - \frac{1}{3}}{2(n^2 - 1)^2} + \frac{n^8 - 8n^6 + 6n^4 + 1}{2(n^2 + 1)^2(n^2 - 1)^2} - \frac{2n^3}{(n^2 + 1)^2} + \frac{8n^4(n^4 + 1)}{(n^2 + 1)(n^2 - 1)^4} \cdot \ln(n) - \frac{n^2(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^3} \cdot \ln\left(\frac{n + 1}{n - 1}\right) \quad (2.95)$$

$$\bar{m}_i = \frac{\bar{m}_e}{n^2} + 1 - \frac{1}{n^2} \quad (2.96)$$

Une fois ces fonctions estimées, leur substitution dans l'expression (2.83) de la transmittance T des particules et dans celles de la réflectance globale R permet la comparaison du résultat de la correction ainsi introduite avec les prédictions du modèle original. La simulation numérique effectuée pour différentes valeurs du paramètre x_u montre en fait que dans un domaine très large de kd les réflectances calculées dans les deux cas sont parfaitement identiques. Même si la forme conceptuellement correcte proposée dans le présent travail doit être considérée comme préférable à une théorie entachée par des inconsistances dans son mode de dérivation, il paraît aussi évident que l'erreur commise par *Melamed* se trouve heureusement compensée et que les fonctions décrites par les relations (2.89) et (2.94) sont effectivement équivalentes.

c) Une nouvelle théorie "multi-couches"

Le modèle de *Melamed* de par son concept faisant intervenir une couche de particules disposée au-dessus d'un continuum d'épaisseur optique infinie peut être considérée comme un hybride physiquement artificiel des théories continues et discontinues. Son inconvénient majeur réside dans l'impossibilité de traiter le cas d'échantillons optiquement minces dont la transmittance globale n'est pas négligeable. Pour ces raisons, un nouveau modèle théorique de la réflectance et de la transmittance diffuses de milieux formés de particules de diamètres supérieurs à la longueur d'onde de la lumière a été développé dans le cadre du présent travail.⁶⁴ Si celui-ci reprend plusieurs définitions et idées avancées par *Melamed*, il innove considérablement en considérant cette fois un empilement d'épaisseur

finie de N couches de particules sphériques discrètes pouvant partiellement transmettre la lumière.

Dans ce qui suit, on imaginera un échantillon dont la surface macroscopique horizontale serait irradiée par une lumière diffuse d'intensité unité provenant de tout le demi-espace au-dessus de celle-ci. La construction de la nouvelle théorie est basée sur des fonctions de transfert optiques organisées en quatre modules séparés correspondant aux réflectance et transmittance caractéristiques: (a) des particules individuelles; (b) de l'empilement de deux couches de particules par rapport à la radiation incidente venant de l'extérieur; (c) du même empilement, mais relativement à la lumière réfléchie depuis l'intérieur de l'échantillon; et (d) de l'interaction entre couches multiples de l'échantillon au complet.

Le cas de la réflectance et de la transmittance diffuses d'une particule sphérique individuelle caractérisée par un diamètre d et un coefficient d'absorption k du matériau la constituant a déjà été étudié dans le modèle précédent. Au lieu de considérer une fraction globale T de la lumière émergeant de la particule après y avoir pénétré, la distinction est faite cette fois entre les parts sortant alternativement vers le haut et celles dirigées vers le bas lors d'un nombre infini de réflexions internes. En utilisant les mêmes relations pour les fractions x et M que celles définies en (2.81) et (2.82) pour le modèle de *Melamed*, la somme R^S de toutes les contributions à la réflectance d'une particule isolée comprendra une part $2x \bar{m}_e$ réfléchie sur la surface externe de la particule ainsi que la série géométrique de toutes les portions $(1 - 2x \bar{m}_e) \cdot M^2 \bar{m}_i \cdot (1 - \bar{m}_i)$, $(1 - 2x \bar{m}_e) \cdot M^4 \bar{m}_i^3 \cdot (1 - \bar{m}_i)$, ... émergeant en direction du haut lors d'une réflexion interne sur deux. La somme T^S des contributions à la transmittance de la particule inclura le reste, soit les termes $(1 - 2x \bar{m}_e) \cdot M \cdot (1 - \bar{m}_i)$, $(1 - 2x \bar{m}_e) \cdot M^3 \cdot \bar{m}_i^2 \cdot (1 - \bar{m}_i)$, ... , correspondant aux fractions dirigées vers le bas :

$$R^S = 2x \bar{m}_e + (1 - 2x \bar{m}_e) \cdot \frac{(1 - \bar{m}_i) \bar{m}_i \cdot M^2}{1 - \bar{m}_i^2 \cdot M^2} \quad (2.97)$$

$$T^S = (1 - 2x \bar{m}_e) \cdot \frac{(1 - \bar{m}_i) \cdot M}{1 - \bar{m}_i^2 \cdot M^2} \quad (2.98)$$

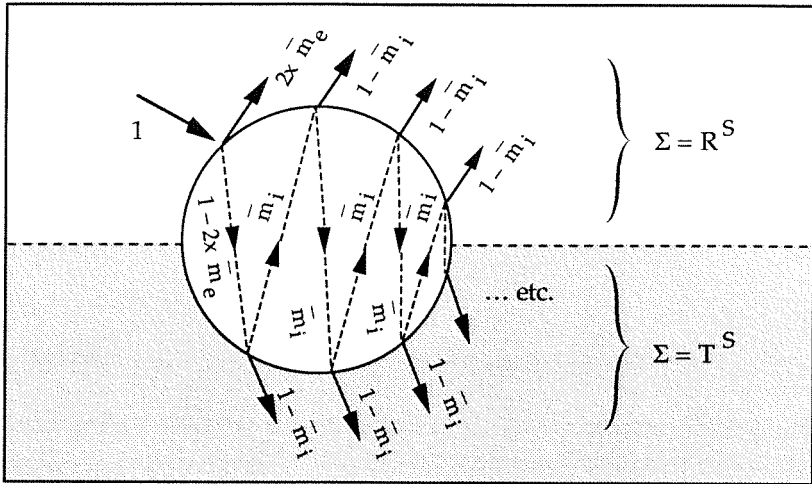


Figure 2.8 Géométrie prise en compte pour le calcul de la fonction de transfert optique d'une particule isolée. Après pénétration d'une fraction de l'intensité initiale $(1 - m_e)$, des parts m_i sont renvoyées par la surface à chaque réflexion interne, alors que les portions $(1 - m_i)$ émergent alternativement vers le haut et vers le bas. Chaque traversée de l'intérieur de la particule est affectée de surcroît par le facteur de transmission moyen M .

Dans le cas où le produit $kd < 0.015$, la fraction M de la lumière traversant la particule sans être absorbée ne peut que difficilement être évaluée numériquement par la relation (2.82) et doit être exprimée par l'approximation suivante, obtenue après développement de l'exponentielle en série et abandon des termes d'ordre > 2 :

$$M (kd \ll 1) \approx 1 - \frac{2}{3} (kd) + \frac{1}{4} (kd)^2 \quad (2.99)$$

A l'interface entre deux particules semblables appartenant respectivement à deux couches superposées, une fraction finie de l'intensité lumineuse dirigée vers le bas résultera de la transmission par la couche la plus proche de la surface de l'échantillon. Les contributions à la réflectance q de la couche la plus profonde comprendront d'une part la réflexion directe $R_1 = x \bar{m}_e$ due à sa surface externe et

d'autre part la somme $R_2 = (1 - \bar{m}_e) \cdot R^B$ des fractions émergeant des particules en direction du haut après réflexion interne. R^B , qui est la fonction de transfert d'une particule individuelle, a déjà été évaluée dans le cas d'une particule isolée ou appartenant à la couche de surface et incluse dans la relation (2.97). Par similitude, on a donc :

$$R^B = \frac{(1 - \bar{m}_i) \bar{m}_i \cdot M^2}{1 - \bar{m}_i^2 \cdot M^2} \quad (2.100)$$

et :

$$q = R_1 + R_2 = x \bar{m}_e + (1 - x \bar{m}_e) \cdot R^B \quad (2.101)$$

Cette dernière expression ne diffère de celle de R^S que par le fait que l'on admette à l'intérieur de l'échantillon une réflexion diffuse à la surface externe des particules pouvant se disperser sur tout l'espace 4π , et qui se traduit par l'absence du facteur 2 devant le coefficient $x \bar{m}_e$. La même différence séparera la fraction T_1 de l'intensité transmise par la seconde couche de particules de l'expression (2.98) de T^S :

$$T_1 = (1 - x \bar{m}_e) \cdot T^B \quad (2.102)$$

où :

$$T^B = \frac{(1 - \bar{m}_i) \cdot M}{1 - \bar{m}_i^2 \cdot M^2} \quad (2.103)$$

De la même façon que *Melamed* a considéré un nombre infini d'inter-réflexions entre la rangée superficielle de particules et l'intérieur de l'échantillon, la réflexion multiple entre deux couches de particules $N-1$ et N de la fraction originale T_{N-1} , transmise vers le bas par la couche supérieure, peut être traitée par les fonctions de transfert R_I et T_I , représentant respectivement les réflectance et transmittance de l'ensemble constitué par les deux rangées vis-à-vis d'une intensité unité T_{N-1} injectée entre celles-ci :

$$R_I = \frac{q F_{N-1}^R}{1 - q F_{N-1}^T} \quad (2.104)$$

$$T_1 = (1 - x \bar{m}_e) \frac{T^B}{1 - qF_{N-1}^T} \quad (2.105)$$

Les fonctions F^R et F^T sont définies comme les fonctions de transfert des particules isolées d'une couche $N-1$ vis-à-vis d'une radiation incidente trouvant sa source dans la couche inférieure N . Elles peuvent donc être considérés respectivement comme une transmittance dirigée vers le haut et une réflectance orientée vers le bas. Par analogie avec le mode de dérivation des équations (2.101) et (2.102), on trouve pour la couche superficielle 1 en intervertissant les probabilités x et $(1-x)$:

$$F_1^T \equiv p = (1 - x) \bar{m}_e + \left[1 - (1 - x) \bar{m}_e \right] \cdot R^B \quad (2.106)$$

et :

$$F_1^R \equiv J = \left[1 - (1 - x) \bar{m}_e \right] \cdot T^B \quad (2.107)$$

Ces fonctions de transfert établies, celles de la réflectance et de la transmittance d'un ensemble constitué de deux couches peuvent être tirées des équations (2.104) à (2.107) en posant $N=2$:

$$R_{1,2} = \frac{qF_1^R}{1 - qF_1^T} \cdot T^S + R^S \quad (2.108)$$

$$T_{1,2} = (1 - x \bar{m}_e) \cdot \frac{T^B}{1 - qF_1^T} \cdot T^S \quad (2.109)$$

Ces deux dernières relations sont en accord avec le principe de la conservation de l'énergie; on peut en effet démontrer algébriquement qu'en absence d'absorption :

$$R_{1,2}(k=0) + T_{1,2}(k=0) = 1 \quad (2.110)$$

Les fonctions de transfert optique de deux particules superposées peuvent être ainsi décrites en considérant la particule supérieure comme une "boîte noire" caractérisée par ses fonctions de transfert propres pour la rétro-réflexion F^R et F^T , lesquelles opèrent comme facteurs de l'intensité provenant de la particule inférieure après réflexion multiple à leur interface. Dans l'occurrence d'un

échantillon formé de trois couches de particules, la procédure revient à calculer l'intensité émergeant vers le haut de l'ensemble constitué par le regroupement des deux couches supérieures relativement à une intensité arbitraire T_a provenant du bas, après réflexions multiples à l'interface entre cet ensemble et la troisième couche. Par analogie avec le développement des relations (2.106) et (2.107), on aura donc :

$$F_{1,2}^R = T_a \cdot \frac{F_1^R}{1 - q \cdot F_1^T} \quad (2.111)$$

$$F_{1,2}^T = p + (1 - x \bar{m}_e) \cdot \frac{T^B \cdot F_1^R}{1 - q \cdot F_1^T} \cdot T_a \quad (2.112)$$

Lorsque l'intensité incidente sur le dessous de la couche inférieure est unité, T_a est équivalent à la fonction de transfert $F_1^R \equiv J$; et les fonctions de transfert optique pour l'ensemble des deux couches peuvent être réécrites :

$$F_{(2)}^R = \frac{J^2}{1 - q \cdot p} \quad (2.113)$$

$$F_{(2)}^T = p \cdot \left(1 + \frac{J \cdot L}{1 - q \cdot p} \right) \quad (2.114)$$

avec : $L \equiv (1 - x \bar{m}_e) \cdot T^B$ (2.115)

Ces relations peuvent être généralisées au cas de l'interface existant entre deux couches quelconques N et $N-1$ de particules :

$$F_{(N)}^R = J \cdot \frac{F_{N-1}^R}{1 - q \cdot F_{N-1}^T} \quad (2.116)$$

$$F_{(N)}^T = p + J \cdot \frac{L \cdot F_{N-1}^T}{1 - q \cdot F_{N-1}^T} \quad (2.117)$$

Grâce au formalisme ainsi mis en place, le cas d'un empilement de couches multiples peut être traité en considérant l'effet sur une N-ième couche des (N-1) autres, placées au-dessus d'elle; ces dernières pouvant être assimilées à une couche unique, dotée de fonctions de transfert connues. Une telle construction récursive aboutit aux expressions générales de la réflectance et de la transmittance globales d'un échantillon constitué de N couches de particules. En tenant compte des fonctions q, J et L définies plus haut par les relations (2.101), (2.107) et (2.115), celles-ci peuvent être finalement présentées sous la forme :

$$R_{1,\dots,N} = R^S + q J T^S \sum_{m=1}^{N-1} \frac{1}{1 - q F_{(m)}^T} \cdot \frac{(J \cdot L)^{m-1}}{\left[\prod_{i=0}^{m-1} (1 - q F_{(i)}^T) \right]^2} \quad (2.118)$$

$$T_{1,\dots,N} = T^S \cdot \frac{L^{N-1}}{\prod_{i=0}^{N-1} (1 - q F_{(i)}^T)} \quad (2.119)$$

L'équation (2.114) fourni la relation récursive nécessaire au calcul des fonctions $F_{(j)}^T$ à partir de la valeur de $F_{(j-1)}^T$. Par convention, le terme $(1 - q F_0^T) = 1$, et par conséquent $F_0^T = 0$:

$$F_{(j)}^T = p + J \cdot L \cdot \frac{F_{(j-1)}^T}{1 - q F_{(j-1)}^T} ; \quad j \geq 1 \quad (2.120)$$

Bien qu'il soit possible qu'une solution analytique existe, ces fonctions, pour des valeurs élevées de j, devront en pratique être évaluées numériquement.

REFERENCES DU CHAPITRE 2

- 1) J. Chamberlain, "Principles of Interferometric Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York (1979)
- 2) P.R. Griffiths et J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", Wiley, New York (1986)
- 3) A.E. Martin, dans "Vibrational Spectra and Structure", J.R. Durig, éd., vol. 8, Elsevier, Amsterdam (1980)
- 4) A.A. Michelson, *Phil. Mag.* **31**, 256 (1891)
- 5) A.A. Michelson, "Light Waves and Their User", University of Chicago Press, Chicago (1902); réédition : Phoenix, Chicago (1961)
- 6) C.H. Perry, R. Geick et E.F. Young, *Appl. Optics* **5**, 1171 (1966)
- 7) T.H. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.* **33**, 525 (1979)
- 8) J.W. Cooley et J.W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965)
- 9) E.O. Brigham, "The Fast Fourier Transform", Prentice-Hall, New York (1974)
- 10) M. Woodward, "Probability and Information Theory", Pergamon Press, New York (1955)
- 11) A.S. Zachor, I. Coleman et W.G. Mankin, dans "Spectrometric Methods", G.A. Vanasse, éd., vol. 2, Academic Press, New York (1981)
- 12) J.E. Bertie, dans "Analytical Applications of FTIR to Molecular and Biological Systems", J.R. Durig, éd., Reidel, Dordrecht, Holland (1980)
- 13) R.J. Anderson et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **47**, 2339 (1979)
- 14) R.H. Norton et R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 259 (1976)
- 15) R.H. Norton et R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 419 (1977)
- 16) L. Mertz, "Transformations in Optics", Wiley, New York (1965)
- 17) L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967)
- 18) M.L. Forman, W.H. Steele et G.A. Vanasse, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 59 (1966)
- 19) D.B. Chase, *Appl. Spectrosc.* **36**, 240 (1982)
- 20) J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta* **17**, 698 (1961)

- 21) G. Mie, *Ann. Physik* **25**, 377 (1908)
- 22) G. Kortüm, "Reflectance Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin (1969)
- 23) J.H. Lambert, "Photometria", Augsburg (1760); réédition en allemand : Anding, Leipzig (1892)
- 24) R. von Seeliger, *Münch. Akad. II. Kl. Sitzungsber.* **18**, 201 (1888)
- 25) E. Lommel, *Münch. Akad. II. Kl. Sitzungber.* **17**, 95 (1887)
- 26) P. Bouguer, "Traité d'optique sur la gradation de la lumière", Paris (1760)
- 27) G.I. Pokrowski, *Z. Physik* **30**, 66 (1924); **35**, 35 (1926); **36**, 472 (1926)
- 28) H. Schulz, *Z. Physik* **31**, 496 (1925); *Z. Techn. Physik* **5**, 135 (1924)
- 29) W.E. Middleton et A.G. Mungall, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 572 (1952)
- 30) W.W. Barkas, *Proc. Phys. Soc. London* **51**, 274 (1939)
- 31) L. Grabowski, *Astrophys. J.* **39**, 299 (1914)
- 32) J.W. Rayleigh, *Phil. Mag.* **12**, 81 (1881); **47**, 375 (1899)
- 33) H.C. van de Hulst, "Light scattering by small particles", Wiley, New York (1957)
- 34) H.H. Theissing, *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 232 (1950)
- 35) W. Hartel, *Licht* **10**, 141 (1940)
- 36) F. Kottler, *Prog. Optics* **3**, 3 (1964)
- 37) S. Chandrasekhar, "Radiative Transfer", Oxford University Press, London (1950); réédité par Dover, New York (1960)
- 38) E. Pitts, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **67**, 105 (1954)
- 39) R.G. Giovanelli, *Opt. Acta* **2**, 153 (1955)
- 40) R.G. Giovanelli, *Australian J. Phys.* **10**, 337 (1957); **12**, 164 (1959)
- 41) R.G. Giovanelli, "Progress in Optics", vol. 2, North Holland Publishing, Amsterdam (1963)
- 42) A. Schuster, *Astrophys. J.* **21**, 1 (1905)
- 43) P. Kubelka et F. Munk, *Z. Tech. Physik* **12**, 593 (1931)
- 44) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948)
- 45) G.W. Ingle, *ASTM Bull.* **116**, 32 (1942)
- 46) G. Kortüm et M. Kortüm-Seiler, *Z. Naturforsch.* **2a**, 652 (1947)
- 47) K. Klier, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 882 (1972)
- 48) K. Klier, dans "Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species", A.T. Bell, éd., *ACS Symp. Ser.*, vol. 137, pp. 141-179, New York (1980)

- 49) G. Kortüm et G. Schreyer, *Z. Naturforsch. Teil A* **11**, 1018 (1956)
- 50) H.G. Hecht, *Anal. Chem.* **48**, 1775 (1976)
- 51) H.G. Hecht, *Appl. Spectrosc.* **30**, 610 (1976)
- 52) H.G. Hecht, *Appl. Spectrosc.* **34**, 157 (1980); **34**, 161 (1980)
- 53) A.L. Companion, dans "Developments in Applied Spectroscopy", E.N. Davis, éd., vol. 4, pp. 221-234, Plenum Press, New York (1965)
- 54) H.G. Hecht, *Appl. Spectrosc.* **37**, 348 (1983)
- 55) G.G. Stokes, *Proc. Roy. Soc. London* **11**, 545 (1860)
- 56) P.D. Johnson, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 978 (1952)
- 57) A. Companion et G.H. Winslow, *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 1043 (1960)
- 58) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 330 (1954)
- 59) Z. Bodó, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1**, 135 (1951)
- 60) N.T. Melamed, *J. Appl. Phys.* **34**, 560 (1963)
- 61) E.M. Monahan et A.W. Nolle, *J. Appl. Phys.* **48**, 3519 (1977)
- 62) C.P. Poole et J.F. Itzel, *J. Chem. Phys.* **39**, 3445 (1963)
- 63) A. Mandelis, F. Boroumand et H. van den Bergh, *Appl. Opt.* **29**, 2853 (1990)
- 64) A. Mandelis, F. Boroumand et H. van den Bergh, *Spectrochim. Acta A* accepté pour publication (1991).

DEUXIEME PARTIE :

PREPARATION ET CARACTERISATION
DES POUDRES MODELES

PROPRIETES ET ELABORATION DE SILICES MODIFIEES

3.1 LITTERATURE

Les poudres de silices fonctionnalisées en surface par des groupements organiques ou organo-métalliques, de par l'intérêt que suscite leur utilisation en catalyse ou en tant que phases stationnaires de basse énergie pour la chromatographie, comptent probablement parmi les systèmes les mieux étudiés du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques.

La spectrométrie infra-rouge de surfaces chimiquement modifiées s'accommode généralement bien de la faible concentration de groupes absorbant la lumière introduits dans l'échantillon et dont les bandes ne sont ainsi que rarement saturées. Les problèmes insurmontables rencontrés par-contre dans la confection de pastilles transparentes à partir de silices pures ou mêlées à une poudre de KBr suggèrent l'emploi de la technique d'analyse par réflectance diffuse. La procédure commune consistant dans ce cas à diluer l'échantillon dans une matrice diffusante d'un halogénure alcalin est rendue particulièrement incertaine par l'agrégation très efficace des particules isolantes de SiO_2 recouvertes de chaînes carbonées hydrophobes. La morphologie propre aux différents types de poudres de silice commerciales, alliées à leurs propriétés physiques et optiques, en font des systèmes relativement difficiles à manipuler à l'état brut et, à cette égard, fort éloignés de l'idéalité habituellement réclamée par l'application de la méthode.

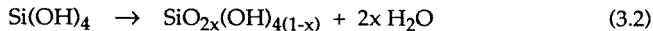
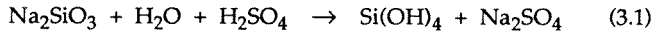
Si l'analyse des molécules chimisorbées à la surface de ces poudres constitue une des applications visées plus particulièrement par le présent travail, des systèmes standards bien caractérisés, basés sur celles-ci, peuvent ainsi également servir d'échantillons modèles pour la mise à l'épreuve des méthodes quantitatives développées dans notre étude.

3.1.1 Synthèse et structure de silices commerciales

Deux classes de supports siliciques d'origine industrielle seront utilisées dans ce travail. Ceux-ci se distinguent tant par leur mode de préparation que par la morphologie de leurs poudres.

a) Les silices "précipitées"

Ces poudres sont préparées normalement en phase aqueuse par hydrolyse dans un procédé de type sol-gel.¹ Dans la méthode couramment utilisée par l'industrie, une solution de silicate de sodium, "water glass", est acidifiée par adjonction d'acide sulfurique. Les monomères de l'acide silicique Si(OH)_4 formés de la sorte condensent, dans certaines conditions dépendant de nombreux paramètres, pour mener à des noyaux poly-siliciques caractérisés par différents degrés (x) d'avancement de la réaction :

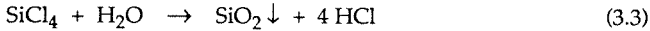


L'agglomération des globules colloïdaux de silice hydratée apparues dans le sol conduit à la production d'un gel. Après séchage de ce dernier, la croûte obtenue est broyée et les grains séparés en fonction de leur taille. Le degré d'avancement final de la réaction de poly-condensation (3.2) a été estimé à $x = 0.95$.² Les particules produites par cette méthode possèdent des formes anguleuses et une porosité élevée.

Deux silices commerciales de ce type ont été utilisées dans cette étude: la poudre de *LiChrosorb® Si 100* (Merck, Darmstadt, RFA) est caractérisée par des grains d'un diamètre nominal $d_p = 10 \mu\text{m}$ et des pores dont l'ouverture est de 10 nm. L'aire spécifique nominale de sa surface est donnée comme étant de l'ordre de $S_s = 278 \text{ m}^2/\text{g}$.¹ Le *LiChroprep® Si 100* du même fournisseur possède des grains de tailles plus importantes, comprises entre 25 et 40 μm . Le diamètre de ses pores et son aire spécifique ont été rapportés comme étant du même ordre de grandeur que pour le *LiChrosorb*,¹ soit nominalement de 10 nm et 300 m^2/g respectivement.

b) Les "silices-fumée"

Ce type de silice est préparé en phase gazeuse par hydrolyse du tétrachlorure de silicium volatil dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique: ³



Formées dans la zone la plus chaude, les globules de silice fondue, dont le diamètre peut varier en fonction des conditions de 70 à 400 Å, entrent en collision pour constituer des agrégats tridimensionnels arborescents. Lorsqu'en bordure de la flamme la température tombe en dessous du point de fusion (~1700°C), de nouvelles collisions se produisent entre les chaînes branchées de particules en produisant des agglomérats de quelques dixièmes de micron.⁴

La poudre de *Cab-O-Sil*® M5 (Cabot Corp., MA, USA), représentant typiquement ce type de silice, sera utilisée dans le présent travail. Le diamètre de particules primaires distinguables a été rapporté dans ce cas particulier comme étant de l'ordre de 10 à 15 Å et celui d'amas secondaires de 100 Å environ.⁵ Ces globules de SiO₂ ont une masse volumique de $2.2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ et un indice de réfraction dans le visible $n_D = 1.452$. Alors que la valeur de l'aire spécifique de la surface de la poudre donnée par le fabricant est de $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, des études effectuées par adsorption d'azote ont démontré l'absence pratiquement totale de porosité.

La figure 3.1 illustre de manière très schématique la différence de morphologie séparant les deux types de poudres de silice dont nous ferons principalement usage par la suite. Le *LiChrosorb* est formé de grains de dimensions relativement importantes, caractérisés par une forme anguleuse et une forte porosité. La densité apparente de la poudre est de l'ordre de 0.4 et n'est guère affectée par les contraintes mécaniques inhérentes à la manipulation du matériau. Le *Cab-O-Sil* est à l'opposé une poudre extrêmement légère, caractérisée par une densité apparente originelle de 0.06 seulement. Les particules sphériques, non-poreuses et amorphes qui la constituent sont de dimensions très réduites. Leur arrangement tri-dimensionnel est particulièrement exposé aux influences extérieures; il est en effet aisément compressible et peut être modifié par différents traitements thermiques ou chimiques de la surface de la poudre.

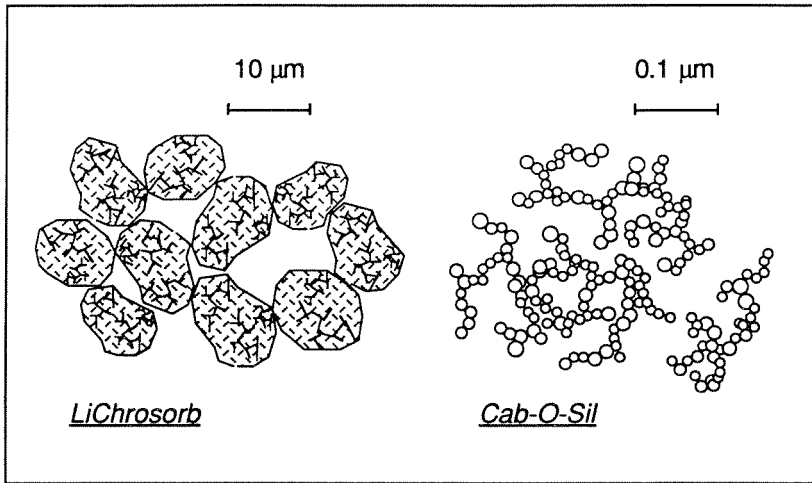


Figure 3.1 Morphologie schématisée en deux dimensions des deux types de poudres de silice principalement utilisés dans cette étude.

3.1.2 Chimisorption à la surface des poudres de SiO₂

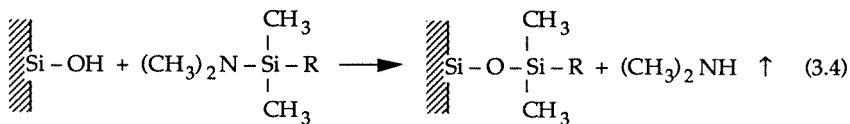
Les groupes hydroxyles présents à la surface de la silice déterminent dans une mesure importante les propriétés physico-chimiques de cette surface. La concentration, la coordination et la stéréochimie de ces groupements ont fait l'objet de nombreuses études qui ont été revues et discutées dans plusieurs travaux antérieurs effectués dans notre Laboratoire.^{3, 6, 7}

La surface des silices commerciales n'est pas dans un état chimique bien défini.⁸ Une faible quantité d'eau est également toujours présente sous forme de groupes hydroxyles à l'intérieur même du solide.^{9, 10} Si le degré d'hydratation à la fabrication peut déjà différer d'un échantillon à l'autre,¹¹ le vieillissement de l'oxyde et les conditions de son stockage peuvent également l'affecter.

Les supports utilisés pour la chimisorption d'une couche organique compacte et reproductible doivent donc être pré-traités de manière à obtenir une

surface standardisée. Alors qu'un traitement thermique des silices précipitées n'est guère envisageable au delà d'un chauffage à 180°C destiné à éliminer l'eau physisorbée, pour des raisons de stabilité de leur structure, un traitement plus rigoureux doit être appliqué aux poudres de silice-fumée. La procédure basée sur les expériences de *Gobet* et *Kováts*⁸ comprend le chauffage du dioxyde partiellement hydraté à 900°C sous une atmosphère sèche, de manière à éliminer l'eau et les groupes hydroxyles en même temps qu'à effectuer un recuit du matériau. La restauration des groupes -OH de surface est ensuite assurée par un traitement hydro-thermique et le séchage final de la poudre par un procédé de lyophilisation permettant la conservation de la morphologie initiale.

Bien que la valeur de la concentration finale en groupes -OH superficiels soit encore un sujet de controverse, elle a pourtant été déterminée récemment pour des silices précipitées comme étant de $\Gamma_{\text{OH}} = 8.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.² La réactivité de ces groupement silanols a jusqu'ici été largement mise à profit dans la modification chimique de la surface de l'oxyde, où les protons peuvent être substitués entre autres par des restes organiques ou organo-métalliques. Les surfaces fonctionnalisées par réaction avec des silanes présentent une bonne stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse. Parmi les divers agents de silylation, les diméthyl-aminosilanes se distinguent par leur qualités particulières qui permettent l'obtention de concentrations surfaciques en substituants relativement élevées et reproductibles. La réaction des groupes silanols de la surface du dioxyde de silicium avec des triorganyl-(diméthylamino)-silanes a en particulier fait l'objet d'études détaillées.^{6, 12-14}



Menée en ampoule scellée sous vide, à 180°C pendant 120 heures et en présence d'une quantité d'aminosilane correspondant à 20 μmol par m^2 de surface d'oxyde, cette réaction aboutit à un recouvrement de densité maximale ne dépendant que de l'encombrement stériques des substituants.⁴

3.1.3 Analyse quantitative des surfaces traitées

La réaction de silylation décrite ci-dessus sera utilisée pour la préparation de poudres modèles, constituées de supports siliciques fonctionnalisés en concentrations connues par des molécules contenant un groupement facilement observable en spectrométrie infra-rouge. L'analyse quantitative des surfaces traitées par une autre méthode précise et fiable est donc nécessaire.

La concentration superficielle Γ des groupes organiques fixés à la surface d'une silice peut être tirée de la mesure par analyse élémentaire de la fraction massique p_C de carbone présent dans l'échantillon, à l'aide de la relation :

$$\Gamma [\text{mol/m}^2] = \frac{1}{S_A \left(\frac{M_C \cdot a_C}{p_C} - M_s + \delta \right)} \quad (3.5)$$

S_A [m^2/g] y représente l'aire spécifique de la poudre brute, a_C le rapport stoechiométrique de carbone dans le substituant, M_s [g/mol] la masse molaire de ce dernier, $M_C = 12.011$ [g/mol] la masse atomique du carbone et $\delta \equiv 5$ [g/mol] un terme de correction tenant compte de l'eau désorbée et du proton substitué au cours de la réaction.

La micro-analyse élémentaire est une technique bien établie, particulièrement adaptée à la détermination des concentrations de restes organiques fixés sur un support minéral. Elle est applicable à la condition que l'aire spécifique du solide soit connue (par application de la méthode BET par exemple) et que la surface ne soit dérivatisée que par un seul type de substituant.¹⁵ Dans l'occurrence où la silice est traitée par deux aminosilanes différents, une inconnue supplémentaire, constituée par la proportion des groupements respectifs dans la couche fonctionnalisée mixte, est introduite dans le problème. Erard¹⁵ a mis au point une méthode d'analyse applicable dans ce cas, dont la première phase consiste en la dissolution de la poudre par l'acide fluorhydrique dilué dans l'éther. Les substituants fixés à la surface du solide sont transformés dans ces conditions en leur dérivés fluorosilanes respectifs, qui sont séparés et analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse dans une seconde étape.

3.2 SELECTION, PREPARATION ET CARACTERISATION DES SYSTEMES MODELES

3.2.1 Choix des systèmes

Les substituants organo-silyles fixés à la surface de supports siliciques, pour pouvoir être analysés quantitativement en spectrométrie infra-rouge, devront être porteurs d'un groupe fonctionnel facilement identifiable. Parmi les aminosilanes synthétisés dans notre Laboratoire, une sélection a donc été opérée par comparaison des spectres d'absorption respectifs des composés à disposition. Le (5-cyano-3, 3-diméthylpentyl)-(diméthylamino)-diméthylsilane (DMP.CN)¹⁶ a finalement été retenu. L'absorption du groupe nitrile spécifique à cette molécule est en effet particulièrement bien définie. Un pic caractéristique, étroit et relativement intense, centré à un nombre d'onde de $\bar{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ dans une région spectrale peu encombrée, est aisément discernable.

Un agent de silylation très semblable, quoique dénué de groupement cyano, le (3, 3-diméthylbutyl)-(diméthylamino)-diméthylsilane (DMB)¹⁷, a également été choisi pour préparer des poudres de référence ainsi que pour traiter les surfaces résiduelles qui n'auraient pas été couvertes par l'aminosilane nitrilé.

Une réaction efficace de ces réactifs avec la surface hydroxylée de la silice a été rapportée. Les concentrations superficielles maximales des groupes siloxy correspondants aux composés de DMB et DMP.CN ont été mesurées sur plusieurs types de supports de dioxyde de silicium comme étant dans les deux cas de l'ordre de $\Gamma = 3.9 \text{ à } 4.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.^{2, 18} Ces résultats confirment la similitude des deux substituants, représentés par la figure 3.2, dont les encombrements stériques respectifs sont comparables.

Deux types commerciaux de silices-fumée ont été fonctionnalisés dans une expérience préliminaire par l'aminosilane DMP.CN. L'*Aerosil OX 50* (Degussa, Frankfurt, RFA), caractérisé par une aire spécifique de l'ordre de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, diffère considérablement du *Cab-O-Sil M5* (Cabot Corp.) dont l'aire spécifique nominale

est près de quatre fois supérieure. Une concentration plus importante de substituants fixés à la surface d'une même quantité d'échantillon améliorant dans une certaine mesure la qualité des spectres infra-rouge, la préférence a donc été donnée pour la suite de nos études à la poudre de *Cab-O-Sil* en tant qu'exemple de silice pyrogénée.

Parmi les silices précipitées offertes par le marché, les *LiChrosorb Si 100* et *LiChroprep Si 100* (Merck) ont été sélectionnées. Leur aire spécifique élevée ainsi que la gamme des tailles de leurs particules ont représenté les critères décisifs de ce choix.

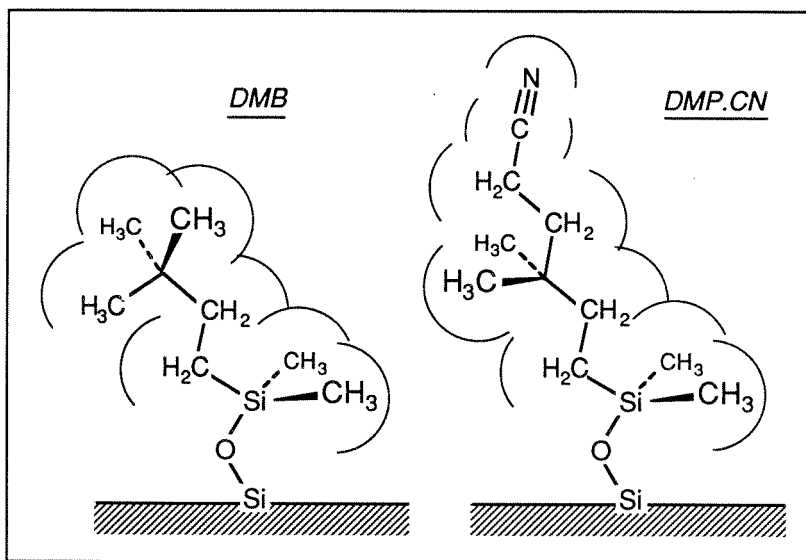


Figure 3.2 Formules développées des deux substituants organo-diméthylsilyles obtenus par traitement des surfaces hydroxylées de silice. Les arcs de cercles figurent l'encombrement effectif des molécules, déterminé par le rayon de *van der Waals* de leurs atomes.

3.2.2 Traitement des silices et silylation des surfaces

La méthode de traitement des silices-fumée de *Gobet* et *Kováts*,⁸ à laquelle nous avons apporté quelques modifications, a été appliquée aux poudres commerciales de *Cab-O-Sil M5*:

Les échantillons sont en premier lieu chauffés dans un creuset de quartz vitreux, à l'intérieur d'un four soumis à un flux d'air sec reconstitué par le mélange en volume de 80% de N₂ de qualité 50 et 20% de O₂ 45 (H₂O < 3 ppm). La température est fixée dans un premier temps à 200°C pendant 24 heures, de sorte à éliminer l'eau physisorbée des surfaces. Un chauffage ultérieur à 900°C pendant 120 heures permet l'abstraction des groupes hydroxyles superficiels aussi bien qu'internes, la combustion des éventuelles traces organiques et une certaine relaxation de la structure. La poudre refroidie très lentement dans le four est ensuite suspendue dans de l'eau, où la population des groupements silanols de surface est restaurée par un chauffage à reflux de 72 heures. La pâte obtenue est finalement refroidie à -20°C, et la glace sublimée sous une pression réduite à 10⁻² Torr. Un séchage final est encore effectué sous vide à température ambiante pendant 48 h avant que la poudre ne soit transférée dans une boîte à gants.

L'aire spécifique de la surface de la poudre de *Cab-O-Sil* ainsi traitée est déterminée par une méthode BET d'évaluation de l'isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K. Trois mesures indépendantes, effectuées dans un domaine de pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.23 à l'aide d'un appareil de type *Sorptomatic 1900* (Carlo Erba), livrent un résultat moyen de $S_A = 191 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les échantillons de silices précipitées sont séchés à 180°C sous une pression réduite de 10⁻² Torr et conservés sous atmosphère sèche (<1 ppm H₂O) à l'intérieur d'une boîte à gants. La valeur de leur aire spécifique, déterminée par la même méthode, se monte pour la poudre de *LiChrosorb* à $S_A = 321 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour le *LiChroprep* à $S_A = 320 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dans une procédure typique de modification chimique de nos supports par les agents de silylation, 1.0 g de poudre de silice et l'équivalent de 20 μmol d'aminosilane par m² de surface d'oxyde sont placés dans une ampoule sous une atmosphère protectrice d'argon. Le récipient est alors refroidi par immersion dans

de l'azote liquide et évacué à une pression finale inférieure à 10^{-2} Torr. La réaction à l'intérieur de l'ampoule scellée à la flamme est menée à 180 °C pendant 96 heures. Le produit obtenu est alors lavé sous pression sur un filtre de verre fritté par 6 portions d'éther éthylique, préalablement distillé et séché sur sodium métallique. La poudre est finalement séchée sous vide ($<10^{-2}$ Torr) pendant 6 à 8 heures.

Les teneurs en carbone et azote sont déterminées par micro-analyse élémentaire (C, H, N) d'échantillons de 10 mg de silice fonctionnalisée grâce à un appareil de type *Perkin-Elmer 2400*, muni d'une micro-balance analytique assurant une précision de pesée de l'ordre du dixième de μg .

3.2.3 Etablissement de la concentration du chromophore

Une variation contrôlée de la quantité du chromophore, représenté par le groupe fonctionnel cyano, contenue dans les échantillons modèles constitué de poudre de silice fonctionnalisée en surface est nécessaire à l'étude des données spectrométriques quantitatives. Un éventail d'échantillons caractérisés par des concentrations différentes de substituants DMP.CN peut être obtenu de trois manières différentes :

a) Mélange de deux poudres

La concentration du groupement siloxy nitrilé ayant été préalablement déterminée par analyse élémentaire du carbone à la surface d'une poudre traitée par l'aminosilane DMP.CN, celle-ci peut être mêlée en proportions connues à une poudre neutre ne contenant pas de chromophore cyano et agissant en conséquence comme un diluant.

Tout comme la dilution d'une silice fonctionnalisée dans un halogénure alcalin, le mélange d'une poudre recouverte de substituants à caractère faiblement polaire avec un oxyde non traité aboutit à une inhomogénéité fatale de l'échantillon à analyser. L'agrégation spécifique de l'une des poudres à l'intérieur de l'échantillon ne peut être évitée si les surfaces respectives des deux types de

supports ne possèdent pas une affinité suffisante l'une pour l'autre. Le problème a été résolu par le mélange en diverses proportions de deux silices du même type, dont les surfaces sont traitées jusqu'à recouvrement complet respectivement par DMB et DMP.CN. Les poudres ainsi couvertes par une couche à caractère hydrophobe n'adsorbent, en outre, plus l'humidité et peuvent être manipulées sans précaution particulière.

b) Traitements partiels des surfaces

La deuxième méthode consiste à opérer une modification partielle de la surface d'un support par l'aminosilane porteur du chromophore. Après analyse élémentaire, et pour les mêmes raisons que celles invoquées au point précédent, le recouvrement de la silice doit être complété par l'attachement de substituants neutres de DMB. Le traitement consécutif par les deux agents de silylation des poudres dans le cyclohexane s'est heurté pourtant à plusieurs difficultés pratiques: L'adsorption de solvant sur la portion non recouverte de la surface, en résistant à la procédure normale de séchage sous vide, entraîne des erreurs importantes dans l'analyse effectuée après la première silylation. L'agitation de la poudre en suspension lors des réactions tend de surcroît à provoquer la désintégration des grains de silice de plus grande taille.

c) Traitement par un mélange binaire

Un traitement simultané de la surface de la silice par un mélange des deux aminosilanes DMP.CN et DMB peut être effectué sans solvant, dans des ampoules scellées sous vide, selon la procédure décrite au paragraphe 3.2.2. Si la quantité totale de réactifs est maintenue à 20 μmol par m^2 de poudre à traiter, la variation de la fraction du composé cyano dans le mélange binaire permettra d'obtenir diverses concentrations du chromophore fixé à la surface tout en garantissant un recouvrement total de l'oxyde.

Les vitesses des réactions de silylation par les deux réactifs n'étant pas à priori identiques, ni aisément prévisibles, les fractions molaires des substituants dans la couche mixte devront être déterminées par l'analyse.

3.2.4 Analyse des poudres à recouvrement mixte

Dans notre cas particulier de silices dérivatisées, dans lesquelles un seul des deux substituants contient un atome d'azote, l'information nécessaire à la détermination des taux de recouvrement individuels pourra être fournie par la mesure conjointe en analyse élémentaire des fractions massiques p_C de carbone et p_N d'azote. La fraction molaire $y^{(B)}$ du groupe contenant l'azote par rapport à la quantité globale des substituants sera donnée par la relation :

$$y^{(B)} = \frac{\frac{a_C^{(A)} p_N}{M_N}}{\frac{p_C}{M_C} - \frac{p_N (a_C^{(B)} - a_C^{(A)})}{M_N}} \quad (3.6)$$

dans laquelle $a_C^{(B)}$ et $a_C^{(A)}$ sont les rapports stoechiométriques du carbone respectivement dans le substituant (B \equiv DMP.CN) contenant un atome d'azote et dans celui (A \equiv DMB) qui en est privé. $M_N = 14.007$ [g/mol] et $M_C = 12.001$ [g/mol] y représentent les masses atomiques de l'azote et du carbone.

Les quantités d'azote contenues dans les poudres étant de un à deux ordres de grandeur inférieures à celles de carbone, cette méthode jugée a priori peu fiable, n'a jusqu'ici pas été employée. Elle constitue pourtant une alternative intéressante à celle de la dissolution par l'acide fluorhydrique décrite plus haut.

Avant d'être appliquée à nos systèmes mixtes, cette procédure d'analyse a été testée sur des mélanges en diverses proportions de poudres entièrement recouvertes de DMB et DMP.CN respectivement. La fraction molaire $y^{(B)}$ du DMP.CN par rapport à l'ensemble des substituants contenus dans l'un de ces mélanges peut être calculée à l'aide des fractions pondérales $w(A)$ et $w(B)$ des silices dérivatisées respectivement par DMB et DMP.CN dans le mélange :

$$y^{(B)} = \frac{w(B) \cdot \varphi(B)}{w(A) \cdot \varphi(A) + w(B) \cdot \varphi(B)} \quad (3.7)$$

$\varphi(A)$ et $\varphi(B)$ représentent dans la dernière expression les "concentrations massiques" [mol/g] des substituants dans leurs poudres respectives :

$$\varphi(B) = \frac{\Gamma_{(B)}}{\frac{1}{S_A} + \Gamma_{(B)} \cdot (M_{(B)} - \delta)} \quad (3.8)$$

où $\Gamma_{(B)}$ est la concentration superficielle [mol/m²] du substituant, $M_{(B)}$ sa masse molaire [g/mol], $\delta \cong 5$ [g/mol] la somme des masses molaires du proton substitué et d'une fraction de molécule d'eau désorbée, et S_A [m²/g] l'aire spécifique de la silice nue.

Le tableau I présente ci-dessous les résultats de l'analyse élémentaire conjointe du carbone et de l'azote, appliquée à huit mélanges de poudres contenant diverses proportions des deux silices fonctionnalisées. La fraction molaire $y_{anal.}$ du substituant azoté, tirée de ces valeurs par la relation (3.6) est comparée à la fraction $y_{calc.}$ calculée pour les mélanges à partir des expressions (3.7) et (3.8).

$y_{calc.}^{(DMP.CN)}$	% N	% C	$y_{anal.}^{(DMP.CN)}$
0.000	0.01	10.15	0.000
0.105	0.16	10.39	0.105
0.136	0.21	10.51	0.138
0.240	0.37	10.77	0.250
0.410	0.63	11.26	0.420
0.619	0.93	11.81	0.621
0.739	1.10	12.01	0.741
0.899	1.35	12.42	0.914
1.000	1.48	12.66	1.001

Tableau I Résultats de l'analyse élémentaire du carbone et de l'azote, appliquée à des mélanges en différentes proportions de deux poudres entièrement recouvertes des substituants respectifs DMB et DMP.CN.

Deux mesures ont été effectuées pour chaque mélange, et la moyenne des deux valeurs obtenues reportée dans les trois dernières colonnes. L'écart séparant les deux mesures est dans tous les cas inférieure à 5%.

L'excellente corrélation enregistrée entre les deux fractions molaires reportées sur le graphe de la figure 3.3, ainsi qu'une pente unité, démontrent la valeur de la méthode pour l'analyse quantitative du substituant contenant le groupement fonctionnel nitrile.

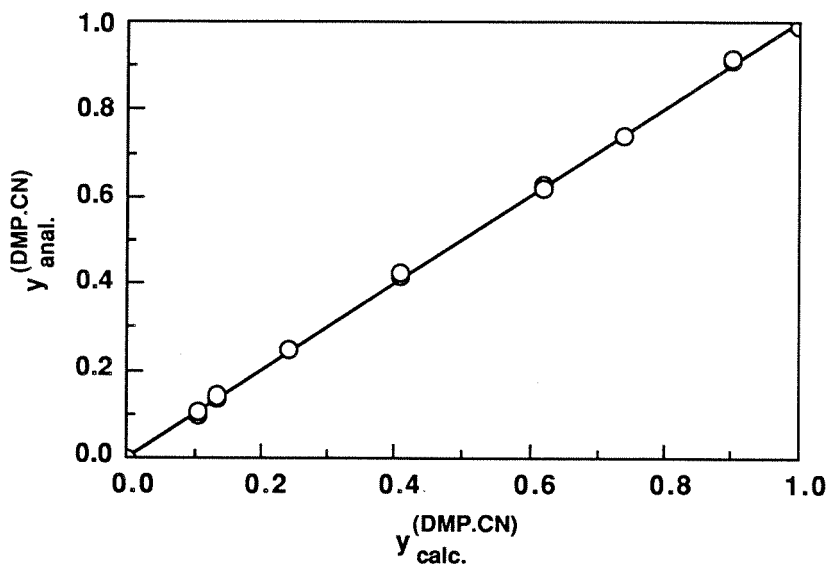


Figure 3.3 Corrélation des fractions molaires du substituant DMP.CN, mesurées par analyse élémentaire combinée du carbone et de l'azote, avec les valeurs calculées à partir des proportions de mélanges de silices dérivatisées.

La fiabilité des mesures ainsi établie, neuf échantillons sont produits par réaction d'une poudre de *LiChrosorb* avec des mélanges binaires d'aminosilanes DMB et DMP.CN en différentes proportions. Après analyse élémentaire (C, N),

appliquée aux poudres à recouvrement mixte obtenues, la fraction molaire calculée y_s du substituant cyano fixé à la surface est comparée à celle (y_i), caractérisant le mélange initial des réactifs de silylation. Le graphique de la figure 3.4, sur lequel sont reportés les résultats, montre une légère déviation positive par rapport à une pente unité pour une proportion molaire en DMP.CN inférieure à 1/2 dans le mélange d'aminosilanes initial. Au delà de cette limite, la courbe croise la diagonale pour marquer une déviation négative beaucoup plus nette. Un tel comportement indique de façon surprenante qu'une inversion du rapport des vitesses de réaction respectives du DMP.CN et du DMB avec les groupes silanols de surface se produit lorsque la fraction molaire du premier est augmentée dans le réactif.

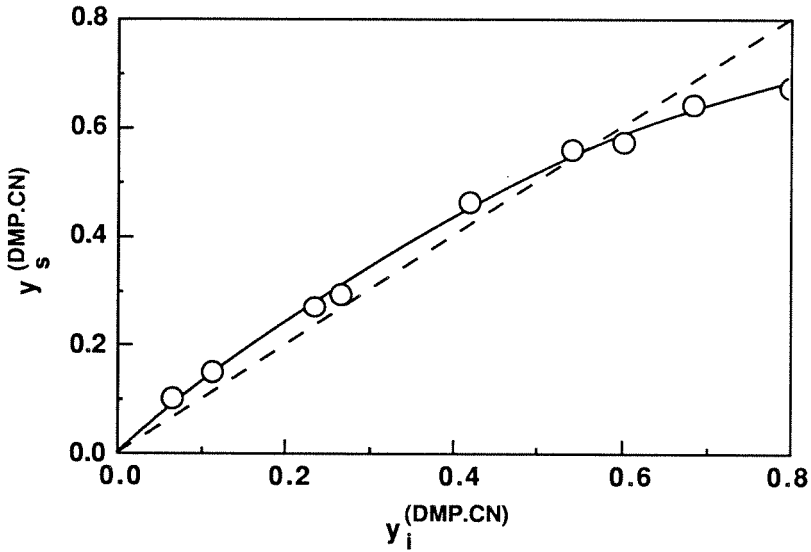


Figure 3.4 Fractions molaires y_s du substituant marqué dans le recouvrement mixte, obtenues pour différentes compositions du mélange initial des réactifs de silylation.

REFERENCES DU CHAPITRE 3

- 1) K.K. Unger, "Porous Silica", vol. 16, *J. Chromatography Library*, Elsevier, Amsterdam (1979)
- 2) G. Fóti et E. sz. Kováts, *Langmuir* **5**, 232 (1989)
- 3) R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York (1979)
- 4) D. Amati, Thèse no. 660, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1987)
- 5) D. Barby, dans "Characterization of Powders", G.D. Parfitt et K.S.W. Sing, éd., pp. 389, Academic Press, London (1976)
- 6) J.-F. Erard, L. Nagy et E. sz. Kováts, *Colloids Surfaces* **9**, 109 (1984)
- 7) A.-F. Grogg, Thèse no. 782, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1989)
- 8) J. Gobet et E. sz. Kováts, *Ads. Sci. Tech.* **1**, 77 (1984)
- 9) J.A. Hockey et B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2247 (1961)
- 10) V.Y. Davydov, A.V. Kiselev et L.T. Zhuralev, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 2254 (1964)
- 11) R. Bode, H. Ferch et H. Fratzcher, *Kaut. Gummi, Kunstst.* **20**, 578 (1967)
- 12) J. Gobet, Thèse no. 451, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1982)
- 13) N.L. Ha, J. Ungvárai et E. sz. Kováts, *Anal. Chem.* **54**, 2410 (1982)
- 14) N.L. Ha, Thèse no. 436, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1982)
- 15) J.-F. Erard, Thèse no. 373, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1980)
- 16) Ph. Schneider, R. Cloux, K. Fóti et E. sz. Kováts, *Synthesis*, 1027 (1990)
- 17) K. Szabó, N.L. Ha, P. Schneider, P. Zeltner et E. sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta* **67**, 2128 (1984)
- 18) D. Amati et E. sz. Kováts, *Langmuir* **3**, 687 (1987)

TROISIEME PARTIE :

EXPERIENCES, RESULTATS ET DISCUSSIONS

TECHNIQUES ET INSTRUMENTATION

4.1 LE SPECTROMETRE FTIR

Le système utilisé dans ce travail est constitué principalement par un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de *Fourier* de type *Bomem DA3.26* (Bomem Inc., Québec, Canada). Le traitement numérique des interférogrammes fournis par ce dernier est assuré par un processeur vectoriel à haute vitesse (HPVP, Bomem). Un ordinateur-hôte *DEC PDP 11/73* (Digital Equipment Corp., MA, USA) permet en outre, à travers une interface *GPIB*, la commande du système dans son ensemble ainsi que la manipulation des spectres obtenus.

Le principe et le mode de fonctionnement d'un instrument FTIR ont été présentés au chapitre 2. Dans la configuration employée, l'interféromètre de *Michelson* de notre spectromètre comprend un tube de balayage, autorisant le déplacement du miroir mobile sur une longueur de 25 cm. La différence de chemin optique de 50 cm ainsi obtenue permet, sans apodisation, une résolution spectrale maximale de 0.013 cm^{-1} .¹ Une source infra-rouge *Globar*[®], constituée d'un filament de carbure de silicium, émettant à 1500 K un spectre de longueurs d'onde étendu de 1 à 50 μm , suffit à couvrir tout le domaine de la spectroscopie vibrationnelle. La résolution dépendant de surcroît de la divergence du faisceau lumineux émis, celle-ci peut être adaptée au besoin en ajustant l'ouverture d'un diaphragme collimateur. La plaque séparatrice employée dans nos conditions consiste en un cristal poli de KBr, revêtu de Ge ainsi que de plusieurs couches diélectriques, transmettant et réfléchissant la lumière à parts égales vers le miroir fixe et le miroir mobile respectivement. Un système d'asservissement de la position du miroir fixe, couplé à la mesure de l'intensité du faisceau d'un laser He-Ne traversant l'interféromètre, permet sur ce type d'appareil un alignement optique dynamique. Après recombinaison sur la séparatrice, le faisceau modulé est

dirigé sur l'échantillon ou l'accessoire optique idoine le contenant. Alors que toute l'optique est enfermée dans une enceinte évacuée, le compartiment de l'échantillon est simplement purgé à l'azote de manière prolongée.

Parmi les deux types les plus courants de détecteurs utilisables dans le domaine de l'infra-rouge moyen, constitués par les systèmes photo-conducteur MCT (Mercury/Cadmium Telluride) et photo-voltaïque InSb (antimonure d'indium), ce dernier a été sélectionné pour sa meilleure sensibilité dans la région de $\bar{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1}$, qui nous intéresse plus particulièrement. Un détecteur photo-pyroélectrique à film de PVDF, élaboré dans le cadre de ce travail, a également été utilisé, et qui sera décrit plus en détail au paragraphe 4.3.

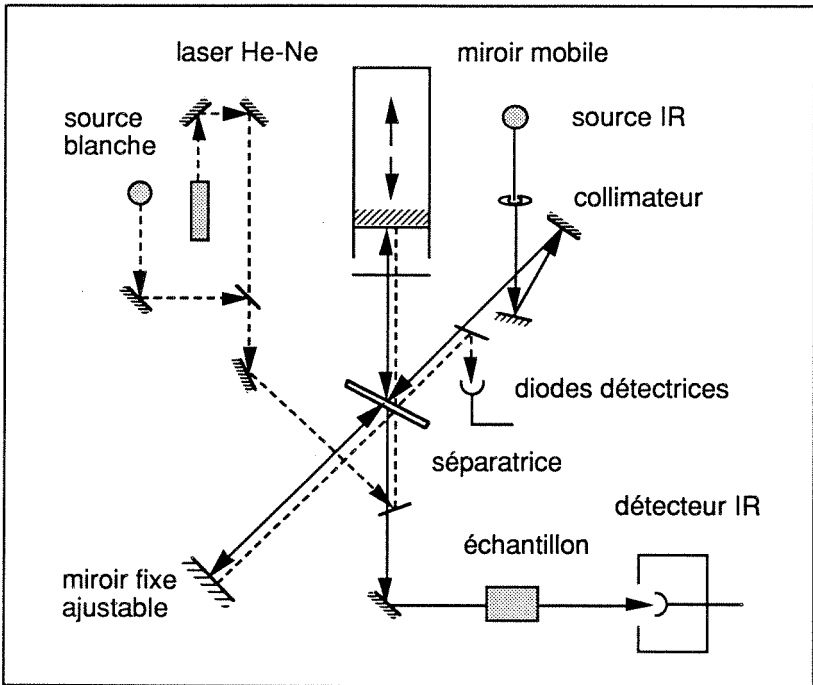


Figure 4.1 Schéma simplifié de la configuration optique de l'instrument Bomem DA3.

4.2 COLLECTION OPTIQUE DE LA REFLEXION DIFFUSE

4.2.1 L'accessoire à miroirs "Praying Mantis"

Les sphères d'intégration, utilisées avec succès en spectroscopie UV-visible de réflectance, permettent, en entourant l'échantillon, à la fois son irradiation diffuse et une collection pratiquement totale de l'intensité réémise par celui-ci.² Malgré certaines tentatives récentes visant le développement de sphères recouvertes sur leur surface interne d'or sous forme rugueuse,^{3, 4} ce type de dispositif s'est révélé particulièrement inefficace dans le domaine de l'infra-rouge moyen. Fuller et Griffiths,^{5, 6} en introduisant pour la première fois en 1978 un dispositif optique à miroir, améliorèrent considérablement le rapport signal/bruit des spectres de réflectance diffuse mesurés jusqu'alors. Dans leur montage, l'illumination de l'échantillon est effectuée perpendiculairement à sa surface. La radiation réfléchie dans tout l'hémisphère supérieur étant alors collectée par un miroir parabolique, percé d'un trou permettant le passage du faisceau incident.

Depuis lors, plusieurs accessoires commerciaux ont été développés par une demi-douzaine de constructeurs. La plupart de ceux-ci diffèrent de l'optique proposée initialement par Fuller et Griffiths en utilisant une incidence non nulle et une collection partielle de la réflexion à approximativement 180° par rapport au faisceau initial. L'accessoire "*Praying Mantis*" (modèle IMG 2700L, Harrick Scientific Corp., Ossining NY, USA), utilisé pour nos mesures, présente une conception plus évoluée. Dans celle-ci, la portion de l'espace sur laquelle la lumière réfléchie est captée est désaxée d'un azimut de 90° par rapport au faisceau incident. Deux miroirs ellipsoïdaux sont montés à angle droit de part et d'autre de l'échantillon et inclinés vers l'avant de 41.5° . Tandis que le premier de ceux-ci focalise la lumière sur la surface à analyser horizontale, l'angle solide couvert par le second permet la collection de plus de 20% de la totalité de la radiation réfléchie de manière diffuse.⁷

Malgré son alignement optique plus délicat, cet accessoire possède vis-à-vis de ses concurrents deux avantages déterminants pour son application à une technique spectrométrique quantitative: L'illumination, ainsi que l'interception par

l'ellipsoïde collectrice des rayons réfléchis, à des angles compris entre 0 et 90° par rapport à la surface diffusante permettent, tout comme le ferait une sphère d'intégration, l'échantillonnage proportionnel de l'intensité réémise, en se soustrayant au problème d'une dépendance angulaire de cette dernière.⁸ La composante spéculaire de la réflexion, d'autre part, dont l'intensité est liée à l'absorption de l'échantillon par des lois différentes de celles régissant la réflectance diffuse, doit être éliminée autant que possible de la mesure. Cette contribution étant dirigée selon le même axe azimutal que les rayons incidents, elle ne devrait être captée que de manière minoritaire par le miroir désaxé à 90°, caractérisant ce modèle d'accessoire. Le paragraphe 4.2.2 tentera de montrer ce qu'il en est en réalité

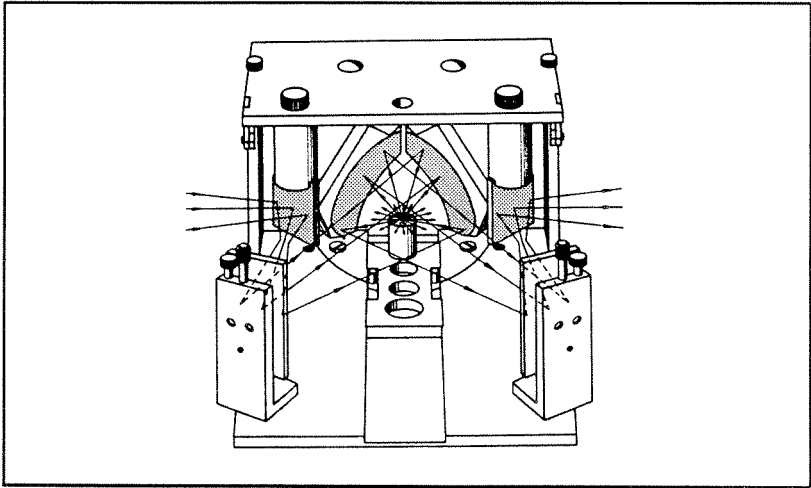


Figure 4.2 Géométrie de l'accessoire optique de collection de la réflexion diffuse Harrick "Praying Mantis". La lumière provenant de la gauche est focalisée par un premier miroir ellipsoïdal sur la surface horizontale de l'échantillon placé au centre. La radiation réémise est recueillie par un second miroir, pour être finalement dirigée vers le détecteur sur la droite de l'image.

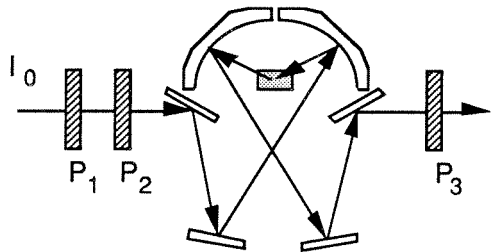
4.2.2 Effet de la polarisation de la lumière

Une expérience préliminaire simple a été réalisée de manière à tester les caractéristiques de l'accessoire "Praying Mantis", employé dans la suite de cette étude, vis-à-vis de la transmission de la composante spéculaire de la réflexion. Pour des raisons de simplification de la procédure d'alignement optique, les mesures ont été effectuées en dehors du spectromètre FTIR en utilisant la radiation visible issue d'une lampe à arc de Xe, et un tube photo-multiplieur en guise de détecteur. Le faisceau de lumière blanche diversement polarisée par passage à travers un film de type *Polaroid*®, est focalisée sur l'accessoire optique, aligné au mieux. L'intensité relative de la lumière, réfléchiée par la surface de l'échantillon et collectée par le second miroir ellipsoïdal, est mesurée après avoir traversé un nouveau filtre polarisant placé devant le détecteur.

Les résultats obtenus pour différentes configurations des polariseurs sont reportés dans le tableau II de la page suivante pour deux échantillons constitués respectivement par une lame d'aluminium grossièrement polie et une plaque rugueuse de PTFE incolore. Dans une première observation réalisée sans aucun polariseur, il est établi que la réflectance globale de la lame métallique brillante est supérieure de 60% à celle du polymère. L'interposition d'un seul filtre polarisant à l'entrée de l'accessoire optique provoque une chute de la transmittance globale mesurée à un quart de sa valeur initiale. Cette atténuation, du même ordre de grandeur pour les deux échantillons, n'est pas affectée par la rotation du plan de polarisation imposé à la lumière incidente et peut donc être imputée au seul filtre. Le facteur de transmission T_1 de ce dernier peut être artificiellement exprimé par un produit $T_1 = x_{//} \cdot T_{//}$ de la fraction $x_{//}$ de l'énergie de la lumière incidente caractérisée par un plan de polarisation parallèle à celui du filtre et de la transmittance $T_{//}$ du filtre vis-à-vis de cette radiation. L'addition devant l'accessoire d'un second polariseur, orienté de manière identique au premier, permet, par la mesure de la nouvelle transmittance globale $T_2 = T_1 \cdot T_{//}$, d'évaluer les valeurs de ces paramètres à $x_{//} \cong 0.5$ et $T_{//} = 0.54$.

Le déplacement du second polariseur devant le détecteur entraîne cette fois un comportement différent des deux substrats réfléchissants. Si dans le cas de l'aluminium la nouvelle transmittance T_3 n'est que légèrement inférieure à T_2 ,

seuls 57% de l'intensité obtenue précédemment peuvent être mesurés pour la plaque de PTFE. Tout se passe donc comme si des fractions $x = (1 - T_3 / T_2) / x_{//} \cong 0.3$ et 0.9 de la lumière incidente étaient dépolarisées par la traversée de l'accessoire et la réflexion sur les deux surfaces respectives. La rotation d'un angle de 90° du plan de polarisation du second filtre, cause une atténuation beaucoup plus prononcée pour la surface métallique, sur laquelle la réflexion spéculaire devrait conserver la polarisation, que pour celle du polymère. Dans les deux cas, la transmittance T_4 , mesurée dans cette dernière configuration, vérifie approximativement la relation $T_2 = T_3 + T_4$.



P1	P2	P3	I (Al)	I (PTFE)	I/I ₀ (Al)	I/I ₀ (PTFE)
0	0	0	1620	1000	1	1
↑	0	0	409	264	0.25	0.26
→	0	0	421	251	0.26	0.25
→	→	0	220	136	0.14	0.14
→	0	→	187	79	0.12	0.08
→	0	↑	42	56	0.03	0.06
→	↑	0	0	0	0	0

Tableau II Résultats du test du comportement de l'accessoire optique "Praying Mantis" vis-à-vis de la polarisation de la lumière, pour une lame d'aluminium poli et une plaque rugueuse de PTFE. Les valeurs de l'intensité lumineuse I sont données en unités arbitraires. La direction des plans de polarisation des polariseurs P₁, P₂ et P₃, figurés sur le schéma, est indiquée dans les trois premières colonnes respectives par les flèches verticales (↑) et horizontales (→). Le signe 0 y représente l'absence de polariseur.

La comparaison des résultats obtenus dans le cas de la lame métallique brillante, pour laquelle une réflexion spéculaire devrait être majoritaire, et dans celui de la plaque de PTFE, dont une réflectance diffuse prédominante est au contraire attendue, permet de tirer plusieurs enseignements importants. D'une part, la polarisation de la lumière semble bel et bien être conservée par la traversée de l'accessoire; la rotation du plan de polarisation de 90° par la réflexion sur le premier miroir ellipsoïdal étant compensée par celle intervenant sur le second.

En absence d'un alignement très pointu, spécialement destiné à l'éliminer, la transmission partielle de la composante spéculaire de la réflexion sur la surface de l'échantillon apparaît d'autre part comme pratiquement inévitable. L'usage de polariseurs croisés de manière à minimiser cette contribution néfaste, s'impose donc dans le cas où un effet de *Reststrahlen*⁸ est gênant ou dans celui d'un travail quantitatif.⁹ Dans la suite de notre étude dans le domaine infra-rouge, deux filtres polarisants croisés de type *wire-grid* (Harrick Scientific Corp.) seront systématiquement placés dans ce but de part et d'autre de l'accessoire optique de collection de la réflexion diffuse.

4.3 DETECTION ET MESURE DE LA TRANSMISSION DIFFUSE

Dans le cas où un échantillon est optiquement mince, soit que sa profondeur soit effectivement réduite ou que l'absorption et la diffusion de la lumière à l'intérieur de celui-ci soient insuffisantes, une partie de la radiation incidente parviendra à traverser toute son épaisseur et à s'échapper sous forme diffuse par sa surface inférieure. Dans le cas usuel, la lumière ainsi transmise est partiellement absorbée par le support de l'échantillon et réfléchi vers l'intérieur de ce dernier. La réflectance diffuse mesurée dans ces conditions se trouve donc perturbée par des paramètres étrangers au matériau à analyser et rendue de la sorte pratiquement inutilisable.

L'obtention d'une épaisseur suffisante, pour laquelle la transmittance diffuse serait négligeable, n'étant pas toujours possible ni désirable, une mesure quantitative de cette intensité constitue une solution du problème. Dans le cas de pastilles partiellement translucides, pouvant être assujetties par leurs bords à un support annulaire, des résultats semi-quantitatifs ont été obtenus tout dernièrement à l'aide d'un instrument équipé d'un microscope infra-rouge.^{10, 11} Cette méthode n'est évidemment pas applicable à des échantillons pulvérulents dont la manipulation et l'analyse continuent de nécessiter l'emploi d'un contenant.

Une nouvelle technique photo-thermique, la "spectroscopie photo-pyroélectrique infra-rouge à transformée de *Fourier*" (FTIR-P²ES)" a été établie au cours de la présente étude. Son application à l'analyse qualitative et quantitative de films minces de polymères et d'autres solides apparaît comme une alternative avantageuse à celles des spectroscopies photo-acoustique (PAS) ou de déflexion photo-thermique (PDS).¹² Le principe en est que la lumière, absorbée par un échantillon, y soit dégradée en chaleur, provoquant un changement de température qui est détecté par un élément pyroélectrique en contact intime avec le matériau à analyser. Le signal mesuré dans ces conditions contient à la fois des informations quant à l'absorptivité optique de l'échantillon et à ses caractéristiques thermiques. L'élaboration d'une méthode originale de spectrométrie de transmittance diffuse (DTIFTS), basée sur un même détecteur pyroélectrique à feuille de PVDF légèrement modifié, en a découlé naturellement.^{13, 14}

Dans les matériaux pyroélectriques, une variation de la température produit un changement de densité de la charge et donc du potentiel de leur surface. Lorsque l'écart de température est provoqué dans le solide même par l'absorption d'une radiation lumineuse et la conversion thermique subséquente de son énergie, la tension résultante s'établissant à travers l'élément constitue l'effet photo-pyroélectrique.¹⁵ Le détecteur utilisé dans ce travail est construit de sorte à servir simultanément de porte-échantillon. Le composant sensible, formé d'une feuille de PVDF convenablement noircie, y est placé en contact direct avec la poudre à analyser, en constituant le fond du réceptacle la contenant. La totalité de la lumière transmise par le milieu diffusant est ainsi absorbée par le détecteur et son intensité traduite en un signal photo-pyroélectrique proportionnel.

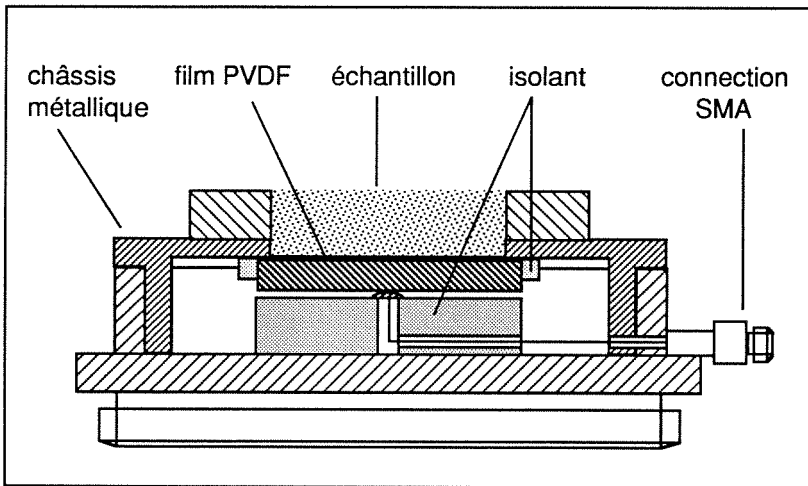


Figure 4.3 Coupe schématique du détecteur photo-pyroélectrique PVDF.

L'assemblage de détection de la transmittance diffuse est schématisé par la figure 4.3: Une feuille mince ($28 \mu\text{m}$) de PVDF (poly-difluorovinylidène) *Kynar*® (Pennwalt¹⁶), dont les deux faces sont recouvertes par évaporation de couches de 250 nm d'un alliage de Ni-Al servant d'électrodes conductrices, est fixée dans une

enceinte de micro-balance *Inficon*®.^{17, 18} Le signal électrique produit est conduit par un câble co-axial jusqu'à un pré-amplificateur à très bas niveau de bruit et à large bande passante de type *Ithaco 1201*, permettant de l'amplifier à un niveau compatible avec le convertisseur analogue/numérique du spectromètre *Bomem DA3* (~ 0.1-10 V). Dans l'instrument, le détecteur photo-pyroélectrique est solidement fixé à la place du récipient porte-échantillon, normalement placé entre les miroirs ellipsoïdaux de l'accessoire "Praying Mantis". Un tel montage autorise à la fois la mesure habituelle de la réflectance diffuse et celle de la transmittance, sans qu'aucune manipulation de l'échantillon ou changement de la configuration optique n'intervienne. Seule la substitution de la connexion du détecteur InSb aux circuits d'entrée de l'appareil par celle de l'assemblage photo-pyroélectrique est nécessaire à la commutation entre les deux modes de mesures respectifs.

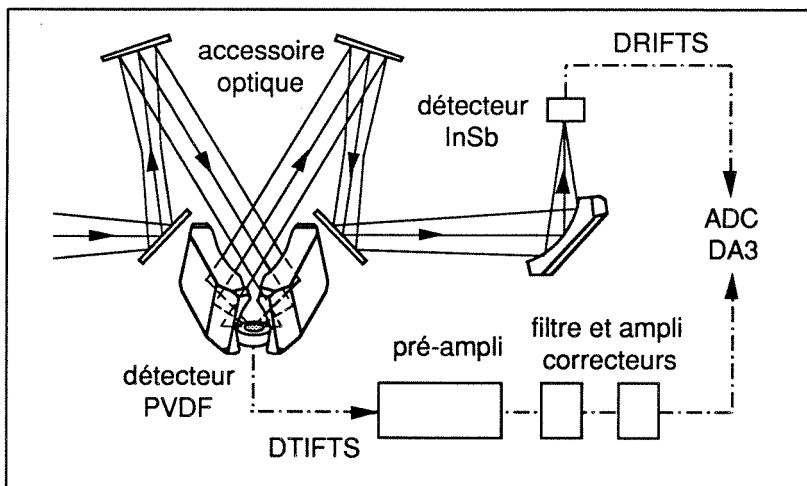


Figure 4.4 Schéma de principe du montage expérimental permettant l'obtention de spectres FTIR à la fois en réflectance et transmittance diffuses. Le signal du détecteur photo-pyroélectrique PVDF, placé sous l'échantillon, après avoir été préalablement amplifié et filtré, est substitué à l'entrée du convertisseur analogue/digital du spectromètre au signal provenant du détecteur InSb de mesure de la réflectance diffuse.

La surface nue du film de PVDF métallisé est particulièrement réfléchissante. Un noircissement efficace de celle-ci est donc nécessaire pour assurer une bonne sensibilité de la détection et éviter les complications théoriques qu'entraînerait la réflexion d'une fraction de la lumière transmise vers l'intérieur de l'échantillon. La figure 4.5 présente le spectre photo-pyroélectrique FTIR-P²ES d'un dépôt noir extrêmement mince de carbone (~ 1µm), réalisé à la surface de l'élément sensible par évaporation d'une goutte d'une suspension aqueuse de charbon actif (*Spruce Wood Darco G-60*, Fluka), préparée en présence de 30% d'éthanol et 2·10⁻² M d'un surfactant anionique (hexadécyl-trioxyéthylène-sulfonate, Henkel, RFA). La forme de ce spectre est essentiellement donnée par les caractéristiques de l'émission de la source infra-rouge et de la transmission des éléments optiques de l'interféromètre. Aucune structure marquée, due à l'électrode de Ni-Al ou à la couche de carbone, ne peut y être décelée.

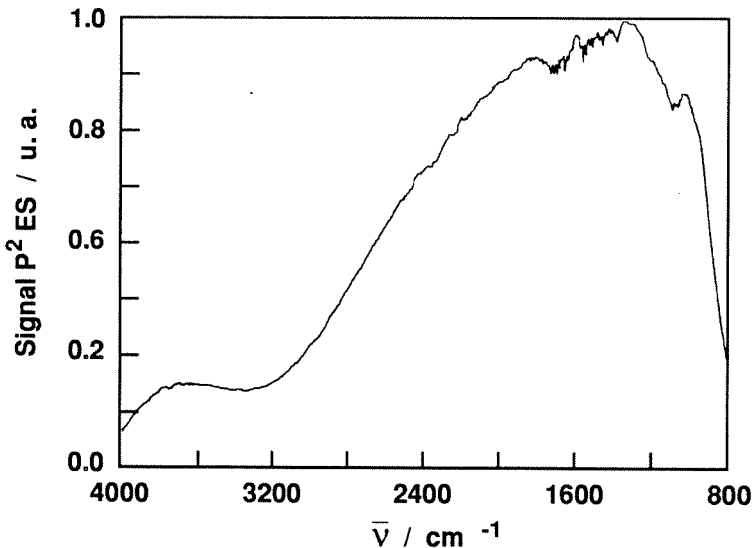


Figure 4.5 Spectre FTIR-P²ES brut d'une couche de charbon actif déposée sur la feuille de PVDF du détecteur. Vitesse de balayage du miroir mobile: 0.02 cm/s; résolution: 2 cm⁻¹; gain du pré-amplificateur: 10³; nombre de spectres accumulés: 30.

Des spectres FTIR-P²ES de la feuille de PVDF nue, jouant le rôle à la fois d'échantillon et de détecteur, peuvent également être obtenus. Ceux-ci ne se distinguent des mesures effectuées sur le composant noirci que par une amplitude réduite pratiquement d'un ordre de grandeur par la réflexion d'une majorité de la lumière incidente. En dehors d'une bande centrée à $\bar{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$, et probablement due à l'adsorption d'eau sur la surface du charbon actif, le spectre du rapport des signaux enregistrés dans les deux cas apparaît sur la figure 4.6 comme essentiellement plat.

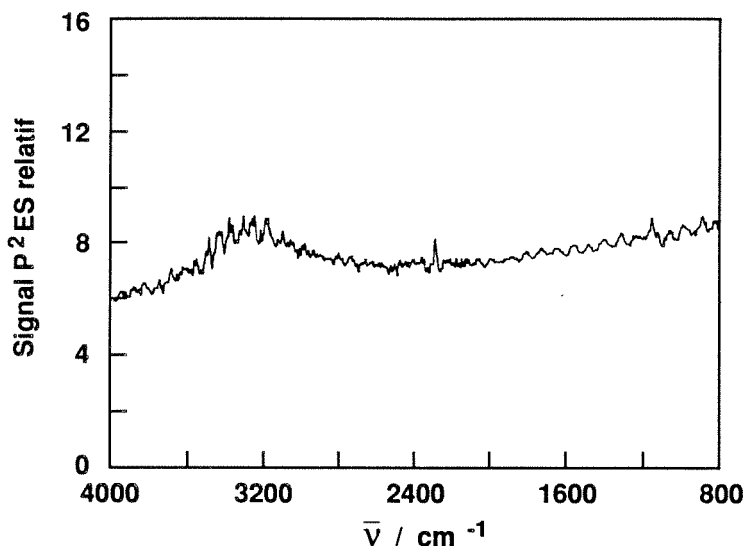


Figure 4.6 Rapport des spectres FTIR-P²ES obtenus pour une couche de charbon actif recouvrant le détecteur de PVDF et pour le film de polymère nu. Vitesse de balayage du miroir mobile: 0.02 cm/s; gain du pré-amplificateur: 200; nombre de spectres accumulés: 30.

Le noircissement des feuilles de PVDF, avant leur montage dans le détecteur, grâce à la fumée produite par la combustion d'un morceau de caoutchouc poly-butadiène s'est révélé encore plus avantageux. Plusieurs couches de suie, dont l'épaisseur totale peut atteindre 100 μm , peuvent être ainsi déposées jusqu'à

ce que la réflectance diffuse mesurée pour la surface s'annule totalement. La lumière y étant complètement absorbée sur toute l'étendue du domaine de l'infrarouge moyen, les spectres photo-pyroélectriques de ce dépôt de carbone exposé directement à la lumière incidente sont en conséquence utilisés pour normaliser les mesures de transmittance diffuse des échantillons de poudre déposés sur lui. Un système à pas de vis permet à cet effet le déplacement en hauteur de l'enceinte du détecteur par rapport aux miroirs de l'accessoire optique et un positionnement reproductible des différentes surfaces à analyser.

En même temps que la linéarité de sa réponse vis-à-vis de l'intensité de la radiation incidente, les caractéristiques d'un détecteur destiné à être utilisé dans un instrument à transformée de *Fourier* doivent être vérifiées en fonction de la fréquence de modulation définie par le balayage de l'interféromètre. Dans le cas idéal, une relation peut être écrite entre l'amplitude $V(\bar{\nu})$ du signal photo-pyroélectrique et la fréquence $f(\bar{\nu})$ de modulation de la lumière : ¹²

$$|V(\bar{\nu})| = A_R \cdot I(\bar{\nu}) \cdot \frac{h \cdot c}{2 \cdot f(\bar{\nu})} \quad (4.1)$$

dans laquelle A_R représente une constante englobant les caractéristiques thermiques du détecteur, h la constante de *Planck*, c la vitesse de propagation de la lumière et $I(\bar{\nu})$ le flux photonique. La fréquence $f(\bar{\nu})$ étant proportionnelle à la vitesse v de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre : $f(\bar{\nu}) = 2 \bar{\nu} v$, l'amplitude V_0 du signal fourni par notre film de PVDF, uniquement recouvert d'une couche de $1\mu\text{m}$ de charbon actif, est enregistrée relativement à ce dernier paramètre, que l'appareil *Bomem DA3* permet d'ajuster aisément.

Les graphes en échelles $\ln\text{-}\ln$ de la figure 4.7, sur lesquels sont reportés les résultats, exhibent une remarquable linéarité. Les pentes des droites obtenues pour trois nombres d'onde différents sont comprises entre -1.08 ($\bar{\nu} = 850 \text{ cm}^{-1}$) et -1.14 ($\bar{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$). La dépendance $|V| \propto (f)^{-1.1}$, trouvée ainsi expérimentalement est en excellent accord avec l'expression (4.1), indiquant par là un comportement de notre détecteur très proche de l'idéalité.

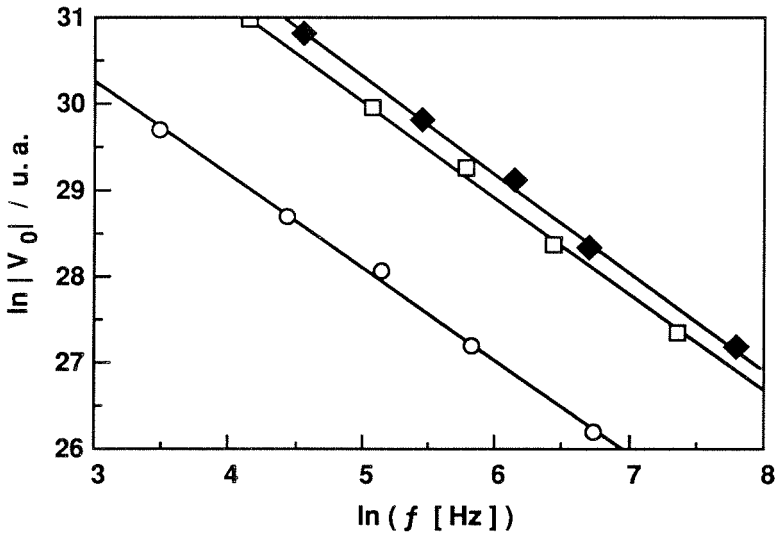


Figure 4.7 Effet de la fréquence de modulation du faisceau issu de l'interféromètre sur l'amplitude du signal photo-pyroélectrique mesuré pour une mince couche absorbante noire, à trois nombres d'onde différents: (—○—) 850 cm^{-1} ; (—□—) 1600 cm^{-1} ; (—◆—) 2400 cm^{-1} .

La réponse de l'élément photo-pyroélectrique recouvert d'une couche plus importante de $100 \mu\text{m}$ de suie a également été testée. Une méthode entièrement indépendante a toutefois été utilisée dans ce cas. Une diode électro-luminescente rouge a constitué cette fois une source de lumière visible. Son intensité lumineuse étant modulée à l'aide d'un générateur de fonction, le signal issu du détecteur a été enregistré à l'aide d'un amplificateur *lock-in*. Une excellente linéarité en échelles logarithmique est à nouveau obtenue dans ce cas pour l'amplitude mesurée relativement à la fréquence de modulation de la radiation. La valeur de la pente de cette fonction s'établit à -1.14 , vérifiant une nouvelle fois la relation (4.1), et démontrant que le dépôt d'une couche de carbone aussi épaisse à la surface du film de PVDF n'altère en rien la qualité de sa réponse photo-pyroélectrique.

La forte décroissance de l'intensité du signal mesurable à des fréquences de modulation élevées, si elle répond bien à notre attente, n'en soulève pas moins un problème sérieux. Afin d'assurer une sensibilité et un rapport signal/bruit satisfaisants, des déplacements lents du miroir mobile (~ 0.02 cm/s) doivent en conséquence être sélectionnés. Dans ces conditions toutefois, il est techniquement très difficile d'assurer une vitesse de balayage constante. Aux basses fréquences de modulation correspondantes, une variation même infime de cette vitesse provoque un changement non-négligeable de l'amplitude au cours de la mesure, affectant de manière dramatique les lignes de base dont le niveau peu fluctuer de près de 20%. Pour remédier partiellement à cet inconvénient, le tube de balayage DA3.26 du spectromètre est remplacé par un modèle spécialement conçu pour les vitesses inférieures à 0.05 cm/s, dont le chariot est muni de frottoirs en feutre. La meilleure régularité du mouvement du miroir permet dans ces conditions de diminuer de moitié la portée des fluctuations de la ligne de base.

Un niveau d'incertitude de 10% étant encore inadmissible pour des mesures quantitatives, la réponse du détecteur est corrigée aux basses fréquences de modulation par un filtre électronique passe-haut de premier ordre, placé à la sortie du pré-amplificateur *Ithaco*. L'effet du filtrage sur la réponse du détecteur de PVDF noirci à la suie est démontré par le graphique de la figure 4.8. Avant l'entrée du convertisseur analogue/numérique de l'instrument, un amplificateur opérationnel, d'un gain approximatif de 10, permet encore de compenser l'atténuation du signal électrique dû au filtre.

Cette soustraction du bruit de basse fréquence de l'interférogramme a pour effet final de stabiliser les lignes de base, en diminuant l'erreur commise sur leur niveau à 2% au maximum. Cette incertitude admise, elle devra être prise en compte lors de l'évaluation de toutes les mesures de transmittance diffuse.

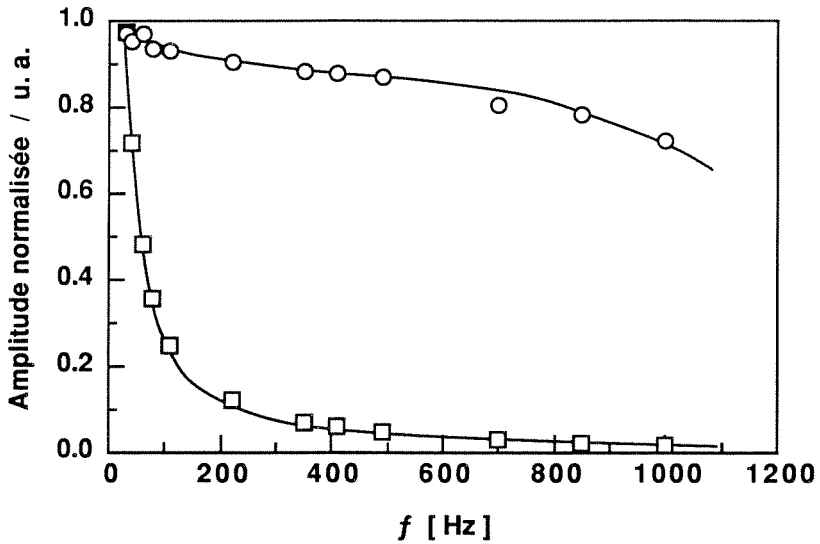


Figure 4.8 Amplitude du signal photo-pyroélectrique mesuré en fonction de la fréquence de modulation de la lumière visible provenant d'une diode luminescente, sans correction (\square) et après filtrage électronique (\circ). Pour une meilleure comparaison, les deux courbes sont normalisées par rapport aux valeurs respectives relevées à $f = 10$ Hz.

REFERENCES DU CHAPITRE 4

- 1) Bomem Inc., "DA3 Serie. Technical Note no. 625", Québec, PQ, Canada
- 2) G. Kortüm, "Reflectance Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin (1969)
- 3) K.F. Carr, "Developments in FTIR Integrating Sphere Attachments", Labsphere, Inc., North Sutton, NH, USA (1989)
- 4) M.P. Fuller, Vth International Diffuse Reflectance Spectroscopy Conference, Chambersburg, PA, USA (1990)
- 5) M.P. Fuller et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **50**, 1906 (1978)
- 6) M.P. Fuller et P.R. Griffiths, *Am. Lab.* **10**, 10, 69 (1978)
- 7) Harrick Scientific Corp., "Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual", Ossining, NY, USA (1987)
- 8) P.J. Brimmer, P.G. Griffiths et N.J. Harrick, *Appl. Spectrosc.* **40**, 258 (1986)
- 9) P.J. Brimmer et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **41**, 791 (1987)
- 10) D.J.J. Fraser et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **44**, 193 (1990)
- 11) D.J.J. Fraser et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **62**, 308 (1990)
- 12) A. Mandelis, F. Boroumand, H. Solka, J. Highfield et H. van den Bergh, *Appl. Spectrosc.* **44**, 1 (1990)
- 13) F. Moser-Boroumand, Vth International Diffuse Reflectance Spectroscopy Conference, Chambersburg, PA, USA (1990)
- 14) A. Mandelis, F. Boroumand et H. van den Bergh, *Spectrochim. Acta Part A*, acceptée pour publication (1991)
- 15) A. Mandelis et M.M. Zver, *J. Appl. Phys.* **57**, 4421 (1985)
- 16) Pennwalt Corp., "Kynar Piezo Film Technical Manual", Valley Forge, PA, USA (1983)
- 17) H.J. Coufal, R.K. Grygier, D.E. Horne et J.E. Fromm, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2875 (1987)
- 18) H. Coufal et A. Mandelis, dans "Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors", A. Mandelis, éd., North-Holland, New York (1987); Chap. 7, p. 149

CHAPITRE 5

SYSTEMES NON-IDEAUX FORMES DE FINES PARTICULES

Dans une série de travaux parus ces dix dernières années, plusieurs groupes se sont attachés à démontrer l'effet de plusieurs paramètres affectant le mode d'échantillonnage de poudres sur leurs spectres FTIR de réflectance diffuse.¹⁻⁷ L'un des systèmes modèles utilisés le plus volontiers par ces auteurs est constitué d'une dispersion de caféine fortement diluée dans une poudre fine de KBr. Dans ces conditions, l'influence de la taille des particules, des contraintes mécaniques subies par la surface des échantillons et de la réflexion spéculaire ont particulièrement été mises en évidence. L'emploi en tant que modèle théorique unique de la relation linéarisée de *Kubelka-Munk* (2.61) n'a pas permis pourtant l'élaboration d'interprétations quantitatives des observations, qui sont ainsi restées cantonnées sur un plan essentiellement descriptif. Le but de ce type d'études a par conséquent été restreint à l'identification de conditions expérimentales idéales permettant l'application d'une telle théorie simplifiée.

Dans une démarche inverse, il apparaît comme beaucoup plus intéressant de tenter d'adapter à la réflectance diffuse d'échantillons pulvérulents, proches ou éloignés de l'idéalité, des modèles dont l'emploi pourrait être susceptible d'être généralisé. Les systèmes non-dilués constitués de poudres de silices fonctionnalisées seront utilisés à cette fin. La réflectance et, dans le cas de couches optiquement minces, la transmittance diffuses des échantillons y seront reliées à la concentration d'un chromophore spécifique. La morphologie des poudres de *Lichrosorb* et *Cab-O-Sil*, constituées de particules de taille nettement inférieure à la longueur d'onde de la radiation d'analyse, suggère dans un premier temps l'emploi d'une théorie de type continu. Les solutions hyperboliques des équations différentielles de *Kubelka* devraient à cet égard constituer une base idéale pour l'élaboration d'un modèle complet adapté aux caractéristiques optiques de systèmes réels.

5.1 EXPERIENCES PRELIMINAIRES

La figure 5.1 montre un exemple de spectres bruts obtenus par la mesure FTIR en réflectance diffuse appliquée à des poudres de silice de type *Cab-O-Sil*, traitées jusqu'à saturation de leur surface par les aminosilanes respectifs DMB et DMP.CN. La comparaison de ces spectres non-corrigés révèle plusieurs propriétés spectroscopiques remarquables. Le pic étroit est bien marqué, centré à un nombre d'onde de $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de l'absorption du groupe nitrile porté par le substituant DMP.CN, est aisément discernable.

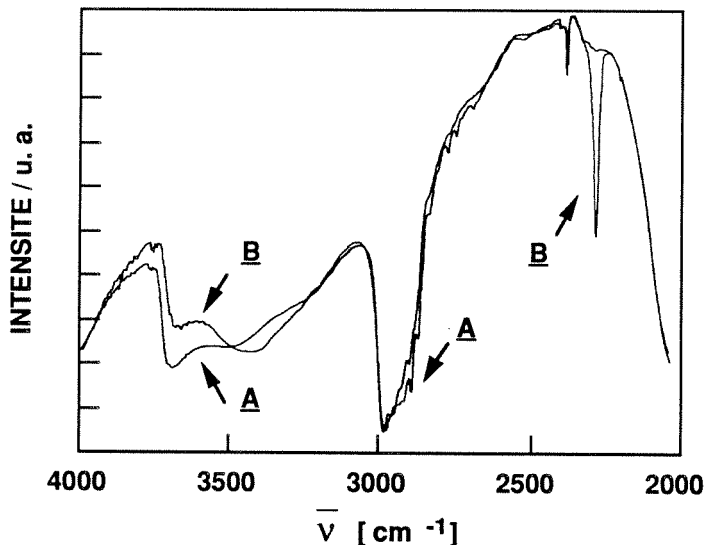


Figure 5.1 Spectres FTIR de réflectance diffuse bruts, enregistrés pour des échantillons de 0.13 cm d'épaisseur de poudres de *Cab-O-Sil*. Dans le premier cas, la surface de la silice est totalement recouverte de substituants DMB (A), alors que dans l'autre, elle est fonctionnalisée par des groupements DMP.CN (B). Les spectres représentés sont le résultat de l'accumulation de 250 interférogrammes. Une fonction d'apodisation de type *Hamming* leur a été appliquée. La vitesse de balayage du miroir mobile a été fixée à 0.5 cm/s et la résolution spectrale à 4 cm⁻¹.

L'absorption plus importante observable entre 2500 et 3000 cm^{-1} pour la poudre dérivatisée par DMB dans la bande caractéristique de l'élongation des liaisons C-H est sans doute due au groupe méthyle terminal supplémentaire propre à cette dernière molécule. Aucune correction de la ligne de base n'ayant été effectuée, les spectres contiennent également les traces de la présence de vapeur d'eau et de gaz carbonique dans le compartiment de l'échantillon traversé par le faisceau lumineux unique du spectromètre. Si le pic étroit apparaissant à $\bar{\nu} = 2350 \text{ cm}^{-1}$, attribuable au CO_2 , est identique pour les deux poudres, il n'en est pas de même pour la large bande centrée à 3500 cm^{-1} est qui est habituellement caractéristique des fréquences de vibration des liaisons O-H de l'eau. Malgré la couverture totale de la surface de la silice par des groupements relativement hydrophobes, force est de constater que les poudres manipulées dans l'atmosphère du laboratoire peuvent encore adsorber de l'humidité en quantités détectables.

Une profondeur de la couche de *Cab-O-Sil* de 0.13 cm seulement ne suffit pas de loin à assurer une opacité totale de l'échantillon. L'intensité de la lumière transmise de manière diffuse peut en conséquence être mesurée par le détecteur photo-pyroélectrique à film de PVDF décrit au chapitre précédent. La figure 5.2 présente les spectres P²ES des deux poudres de silice-fumée traitées respectivement par DMB et DMP.CN, enregistrés dans ces conditions. Les signaux mesurés sont normalisés par rapport à ceux obtenus pour la couche de suie recouvrant le film sensible dans le porte-échantillon vide et aboutissent aux valeurs de la transmittance absolue de la couche diffusante. En dehors de la bande centrée aux environs de 2900 cm^{-1} , qui apparaît cette fois saturée, et du pic dû au CO_2 qui a logiquement disparu, les autres caractéristiques des spectres de réflectance sont retrouvées dans les mesures effectuées par transmittance diffuse. La large zone d'absorption située au-delà de 3000 cm^{-1} est en particulier conservée. Celle-ci ne pouvant cette fois être attribuée à une atmosphère humide régnant dans le compartiment de l'échantillon, elle démontre qu'une certaine quantité d'eau ou de groupes hydroxyles est bien portée par la surface des poudres. Un élargissement observable du pic caractéristique du groupe cyano par rapport à celui du spectre de réflectance, de 18 cm^{-1} à 30 cm^{-1} environ à mi-hauteur, est plus intrigant. Dans les deux types de mesures, la résolution spectrale demandée au spectromètre a été fixée à 4 cm^{-1} , soit à un niveau suffisant pour que la forme du

pic le plus étroit ne soit pas affectée. Dans le cas des spectres de transmittance, tout se passe pourtant comme si cette résolution ne pouvait être atteinte en pratique. Un tel problème peut trouver son origine dans le temps de réponse beaucoup plus important caractérisant l'ensemble constitué par le détecteur photo-pyroélectrique et des amplificateurs. Cette difficulté a été partiellement prise en compte par l'introduction d'un délai supplémentaire entre le temps de retardement nul déterminé par le centre de l'interférogramme de référence de la source blanche et le début de l'échantillonnage. Il est possible pourtant que ce délai, qui ne peut techniquement excéder 1.6 ms, puisse s'avérer insuffisant. Le décalage ainsi engendré entre l'échantillonnage et l'acquisition effective de l'interférogramme infra-rouge pourrait en conséquence entraîner la légère perte de résolution observée dans les spectres P²ES.

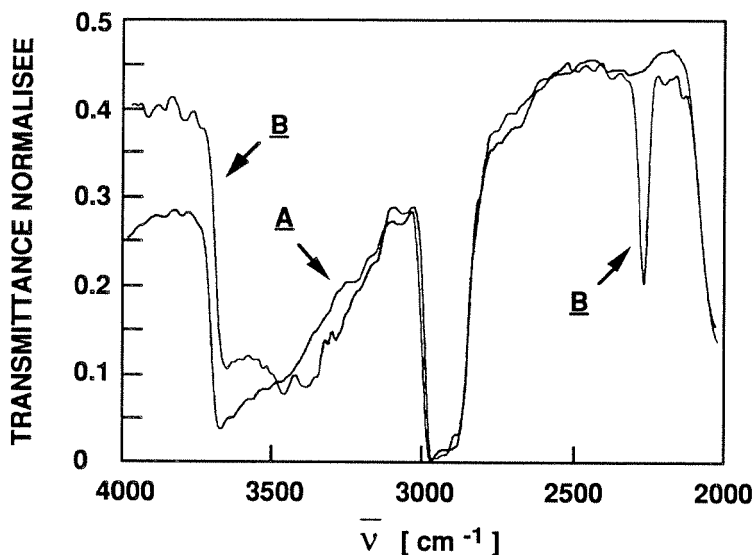


Figure 5.2 Spectres de transmittance de couches de 0.13 cm de poudres de Cab-O-Sil traitées jusqu'à saturation de leur surface par les aminosilanes DMB (A) et DMP.CN (B) respectivement. Les signaux P²ES normalisés par rapport au spectre de l'élément sensible noirci, directement exposé, livre les valeurs de la transmittance diffuse absolue. Nombre de spectres accumulés: 75; vitesse de balayage de l'interféromètre: 0.05 cm/s.

5.1.1 Aplanissement de la surface macroscopique des poudres

L'état de la surface de l'échantillon est de toute évidence un facteur important pour la reproductibilité des mesures de réflectance diffuse.³ Des irrégularités géométriques ou optiques dans une région où l'intensité de la radiation d'analyse n'a pas encore été atténuée influenceront en effet beaucoup plus sur la mesure globale de la réflectance et de la transmittance qu'une perturbation identique qui serait située dans le corps ou le fond de la couche diffusante. Dans le but d'évaluer le degré d'incertitude des mesures quantitatives engendré par les imperfections de la surface macroscopique des poudres, des spectres ont été enregistrés pour une couche de *Cab-O-Sil* silylé dont la surface a été délibérément altérée.

L'échantillon de poudre, disposé dans le creuset formé par le détecteur photo-pyroélectrique, est dans un premier temps soumis à des vibrations mécaniques de l'ordre de 100 Hz jusqu'à obtention d'une couche homogène de 3 millimètres d'épaisseur, à la surface visiblement horizontale et régulière. La création par le bout d'une aiguille de petits cratères ou de sillons de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres de profondeur provoque un abaissement de la réflectance diffuse mesurée sur les spectres FTIR pouvant atteindre 20 à 30 %. Dans un même temps, la transmittance diffuse augmente approximativement dans les mêmes proportions.

Une telle observation montre d'une part que les deux modes d'analyse sont également sensibles à l'état macroscopique de la surface exposée de l'échantillon. D'autre part, il apparaît que les modifications quantitatives enregistrées pour les fonctions diffuses sont beaucoup plus importantes que ce que de faibles modifications locales de l'épaisseur de poudre ne pourraient le laisser prévoir. Plus que la profondeur totale de la couche, qui en absence de compression doit rester en moyenne effectivement constante, la géométrie de la surface exposée à la lumière d'analyse semble donc influencer de manière importante le comportement optique des échantillons. La diminution systématique de la réflectance et l'augmentation de la transmittance suggèrent une pénétration plus efficace au sein de la couche par un effet de guidage en direction du bas de la radiation diffuse incidente, produit par les irrégularités de la surface qui agiraient de la sorte comme de véritables "entonnoirs" à photons.

Une telle sensibilité des mesures quantitatives vis-à-vis de la qualité de la surface des échantillons soumis à l'analyse implique qu'une méthode propre à assurer la régularité et la reproductibilité de la surface macroscopique des poudres doit être appliquée. Deux méthodes ont été employées jusqu'ici avec plus ou moins de succès. La première consiste à remplir le porte-échantillon avec un excès de poudre, qui est ensuite éliminé à l'aide d'une spatule de laboratoire par raclage latéral au niveau de la surface supérieure de la coupelle. La seconde, proposée par *Yeboah et al.*,³ fait appel à l'application d'une pression verticale sur toute l'aire de l'échantillon de manière à aplanir toutes les irrégularités extérieures de la couche de poudre. Ces auteurs ont démontré pour leurs systèmes qu'un tel procédé de préparation des échantillons assurait une reproductibilité objective des mesures de réflectance nettement supérieure à la méthode de la spatule, trop dépendante de l'habileté de l'opérateur.

Des expériences ont été réalisées avec des échantillons de 3 mm d'épaisseur de mélanges de poudres de *LiChrosorb* fonctionnalisées par DMB et DMP.CN, ainsi que de silices traitées consécutivement par les deux aminosilanes. La réflectance diffuse des couches a été déterminée sur les spectres FTIR après application de l'une ou l'autre des deux méthodes de préparation. Quatre charges de poudre ont été préparées et analysées à chaque fois pour une dizaine de concentrations différentes du substituant DMP.CN. La technique de raclage de la surface permet à chaque fois l'obtention d'une reproductibilité de l'ordre de $\pm 3\%$ sur les mesures de réflectance relevée à un nombre d'onde de 2247 cm^{-1} , correspondant au maximum du pic d'absorption du groupe cyano.

La mise en oeuvre de l'aplanissement des surfaces par pression est plus délicate. Le résultat enregistré dépend en effet à la fois de la force appliquée, de la géométrie du tas de poudre initial et du taux de compression atteint. Le premier paramètre est contrôlé par l'utilisation d'une presse dynamométrique spécialement construite pour cette application. Un piston d'acier inoxydable poli, actionné verticalement par un bras rigide sur lequel peuvent être suspendues à différentes distances de son axe horizontal des masses de laiton, est progressivement abaissé sur l'échantillon où il peut appliquer pendant un temps voulu une pression prédéterminée par le couple du levier. Un tel dispositif, où seul un effort rigoureusement vertical est imposé, permet d'exclure toute contrainte de cisaillement sur

la surface, telle qu'elle existe dans le cas du raclage de la poudre. A l'exception de deux séries d'expériences particulièrement destinées à étudier l'effet de la compression des poudres et qui seront signalées au paragraphe 5.4, le porte échantillon est en fait à chaque fois rempli par un excès constant de silice sur lequel un piston de diamètre supérieur à celui de la coupelle est appliqué. Le piston venant ainsi s'appuyer sur les bords du réceptacle après en avoir chassé la majeure partie de l'excédent de poudre sur les côtés, la pression n'est que très partiellement transmise à l'échantillon. Cette manière d'opérer permet de minimiser le taux de compression qui ne dépasse pas dans ces conditions 1.05 pour les poudres de *LiChrosorb* et 1.25 environ pour les silices moins denses et plus compressibles de *Cab-O-Sil*. Les reproductibilités enregistrées sur les mesures de réflectance lors de l'application d'une telle technique d'aplanissement de la surface macroscopique des échantillons est de $\pm 3\%$, soit du même ordre de grandeur que pour la méthode de raclage à la spatule. Bien que techniquement plus complexe, son avantage indiscutable réside pourtant dans la possibilité qu'elle offre de produire des surfaces universellement reproductibles ne dépendant pas d'un changement d'opérateur.

Dans le cas des mesures de transmittance, cette procédure n'a pas pu pourtant être utilisée de manière routinière. Aussi faible que soit la contrainte effectivement transmise au fond de la poudre, celle-ci s'avère en effet suffisante pour modifier la réponse de l'élément sensible de PVDF, dont les propriétés piézo-électriques sont également bien réelles, empêchant dans ces conditions la comparaison des signaux photo-pyroélectriques caractéristiques de la transmittance de l'échantillon et ceux correspondant au détecteur noirci vide. L'homogénéisation par vibrations mécaniques des échantillons pulvérulents de faible épaisseur est une méthode alternative d'égalisation de leur surface. La variation enregistrée pour huit mesures indépendantes de réflectance et de transmittance de couches de 300 μm d'épaisseur d'un support de *Cab-O-Sil*, recouvert jusqu'à saturation respectivement par les substituants DMB et DMP.CN, se situe dans les deux cas aux environs de 6%. Bien que la reproductibilité des propriétés optiques pour ce type de préparation apparaisse donc comme légèrement inférieure à celle obtenue par la technique de la presse sur des échantillons plus épais, les résultats peuvent être jugés comme acceptables.

Une méthode couramment utilisée pour éliminer la vapeur d'eau et le gaz carbonique du compartiment de l'échantillon du spectromètre, dont la présence peut affecter la reproductibilité des lignes de bases, consiste en son évacuation jusqu'à un vide de l'ordre de 10^{-1} Torr. Les poudres utilisées dans notre étude sont pourtant si légères qu'une telle opération aboutit à leur envoi partiel et à une altération inacceptable des surfaces soumises à l'analyse spectrométrique. Plusieurs fenêtres constituées de lames de KBr, quartz, mica, mylar ou autre poly-propylène, susceptibles d'assurer à la fois une géométrie reproductible des surfaces macroscopiques et leur protection lors de l'évacuation ont été testées. Dans tous les cas, des problèmes difficilement surmontables dus à la réflectance propre de la fenêtre et à des déformations des pics d'absorption ont été rencontrés. L'idée a en conséquence été abandonnée au profit d'une purge efficace systématique du compartiment de l'échantillon par un courant laminaire d'azote pur.

5.1.2 Utilisation de polariseurs croisés

L'expérience préliminaire rapportée au paragraphe 4.2.2 a démontré l'utilité de polariseurs croisés dans l'élimination au moins partielle de la composante spéculaire de la réflectance de la surface des échantillons. Les conditions utilisées alors s'éloignant passablement de celles régnant lors des mesures FTIR appliquées aux poudres de silice, une comparaison des résultats obtenus pour la mesure de la réflectance de nos échantillons en absence et en présence de polariseurs croisés de part et d'autre de l'accessoire optique à miroirs s'impose une fois encore. Des spectres de réflectance ont été enregistrés pour des mélanges en diverses proportions de deux poudres de *LiChrosorb*, respectivement traitées jusqu'à saturation de leur surface par les aminosilanes DMB et DMP.CN. Les couches de 3 millimètres d'épaisseur ont à chaque fois été aplanies par raclage à la spatule.

De sorte à pouvoir être confrontées entre elles, les valeurs de la réflectance diffuse mesurées au maximum du pic d'absorption du groupe nitrile ont été normalisées par rapport à la réflectance d'un échantillon de référence. Ce dernier, constitué d'une poudre fine de KBr séché, broyé et tamisé de sorte à ne contenir que des particules de dimensions inférieures à 20 microns, a été choisi pour la bonne reproductibilité de sa réflectance et son absorption que l'on pourrait être en

droit d'espérer comme négligeable sur la plus grande partie du domaine spectral qui nous intéresse.⁸

La figure 5.3 montre les résultats obtenus après calcul de la fonction de *Kubelka-Munk* à partir des mesures de réflectance relative réalisées respectivement en absence et en présence de polariseurs placés de part et d'autre de l'accessoire "Praying Mantis". On rappellera à ce point que cette fonction $\mathcal{F}(R)$, décrite par la relation (2.61) évolue en direction opposée à celle de la réflectance R . La fraction pondérale dans les mélanges de la silice traitée par DMP.CN, reportée en abscisse, étant proportionnelle à la concentration du chromophore et donc à son absorption à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, des graphes linéaires passant par l'origine seraient attendu dans le cas où le modèle simplifié correspondant à la relation utilisée était suivi. Très clairement, un tel comportement n'est pas observé en réalité.

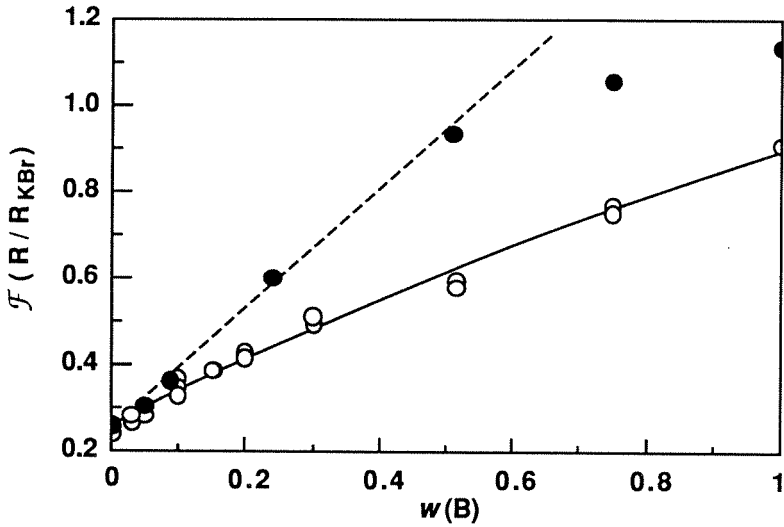


Figure 5.3 Fonctions de *Kubelka-Munk* des réflectances diffuses relatives mesurées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ pour des mélanges de deux poudres de *LiChrosorb* entièrement recouvertes des substituants DMB et DMP.CN, respectivement, et contenant différentes fractions pondérales $w(B)$ de cette dernière. Les expériences ont été réalisées en absence (○) et en présence de polariseurs croisés (●) de part et d'autre de l'accessoire optique.

Dans les deux cas de figure, les points expérimentaux dévient négativement de la linéarité à haute absorbance. Si aux basses concentrations de chromophore, les deux courbes semblent se superposer, elles s'écartent pourtant rapidement au delà d'une fraction pondérale de 20% de la silice dérivatisée par le DMP.CN dans le mélange. La pente de la fonction décrite par les points enregistrés en absence de toute polarisation de la lumière se révèle de 30 à 40 % inférieure à celle caractérisant les données obtenues en présence des polariseurs. Un tel effet peut sans doute être attribué à la réflexion spéculaire de la surface des échantillons exposée à la lumière incidente: En absence de précautions particulières, la réflectance globale mesurée contient une contribution de la réflexion de *Fresnel*, beaucoup moins sensible à une variation de l'absorbance de l'échantillon que ne l'est la véritable réflectance diffuse de la couche. Lorsque cette contribution spéculaire est éliminée au moins en partie par l'usage des polariseurs croisés, la réflectance apparente, privée de cet apport se révèle naturellement plus faible, en décroissant plus rapidement lors d'une augmentation de la concentration du chromophore.

5.1.3 Détermination des réflectance et transmittance absolues

Nous avons vu plus haut que les transmittances normalisées par rapport au signal P²ES obtenu pour le détecteur vide pouvaient par définition être considérées comme absolues. En ce qui concerne la réflectance, le problème est beaucoup plus difficile. Seul en effet un système de collection à sphère d'intégration serait à même de fournir une indication quant à la valeur de la réflectance absolue d'un échantillon. Une mesure spectrométrique quantitative impliquant nécessairement la normalisation des spectres par rapport à une référence, le choix de cette dernière s'avère particulièrement important. Les sels d'halogénures alcalins sont bien connus pour leur excellente transmittance dans le domaine de l'infra-rouge moyen. Soigneusement déshydratées, des poudres fines de KBr disposées en couches suffisamment épaisses pour être totalement opaques, devraient en absence d'absorbance, exhiber une réflectance diffuse égale à l'unité. Pour des couches plus minces partiellement translucides, la conservation de l'énergie exigerait de même une somme des réflectance et transmittance diffuses: $R + T = 1$.

Le tableau III ci-dessous présente les résultats quantitatifs obtenus pour deux couches extrêmement minces, de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres, d'une poudre fine de KBr similaire à celle décrite au paragraphe 5.1.2. Les conditions expérimentales comprennent l'homogénéisation des échantillons par vibrations ainsi que l'utilisation de polariseurs croisés. Le grand pouvoir diffusant des poudres blanches de KBr implique une opacité pratiquement totale des échantillons au delà d'une profondeur de 2 mm déjà; si bien que la réflectance d'une couche de 3 mm peut être prise comme référence pour la normalisation des autres mesures. Sa surface aplaniée à la presse devrait assurer une reproductibilité quantitative de l'ordre de $\pm 3\%$. Dans le cas de la détermination de la transmittance, les signaux photo-pyroélectriques sont comme à l'accoutumée normalisés par ceux enregistrés pour l'élément sensible de PVDF noirci à la suie et directement exposé à la lumière incidente. Les variations du niveau des lignes de base des spectres enregistrés à basse fréquence ont été estimées au paragraphe 4.3 à 2%. De même que pour le cas de la réflectance, il a été établi que la reproductibilité de la surface produite par l'homogénéisation limite les erreurs de mesures à près de $\pm 3\%$. L'incertitude globale sur l'évaluation de la transmittance absolue est par conséquent fixée dans ces conditions à $\pm 5\%$ environ.

d [cm]	R / R _∞	T / T ₀	Σ _{R,T}
0	0	1	1
a)	0.55 ± 0.03	0.42 ± 0.02	0.97 ± 0.05
b)	0.90 ± 0.05	0.13 ± 0.01	1.03 ± 0.06
0.3	1	0	1

Tableau III Réflectances et transmittances diffuses normalisées de couches de poudre de KBr de différentes épaisseurs d. Les incertitudes entachant les mesures de réflectance et de transmittance diffuses relatives sont estimées respectivement à ± 6 et $\pm 5\%$ environ.

La somme Σ_{RT} des deux valeurs ainsi calculées pour la réflectance et la transmittance relatives coïncidant aux incertitudes de mesure près avec l'unité, il est établi que la poudre utilisée, disposée en une couche suffisamment épaisse, constitue de fait un standard de réflectance 100%. Ce résultat très important nous autorisera pour la suite à déterminer la réflectance absolue de nos échantillons par simple normalisation relativement à cette référence.

Les spectres de réflectance et de transmittance diffusés absolus, ainsi déterminés à partir des mesures brutes, réalisées sur une couche de 0.13 cm de profondeur d'un support de *Cab-O-Sil* traité jusqu'à saturation de sa surface par l'aminosilane DMP.CN, apparaissent sur la figure 5.4. Au maximum du pic d'absorption à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, une réflectance absolue de $R = 0.040 \pm 0.002$ est déterminée de la sorte, alors que la transmittance absolue à la même longueur d'onde est évaluée pour cet exemple à $T = 0.20 \pm 0.01$.

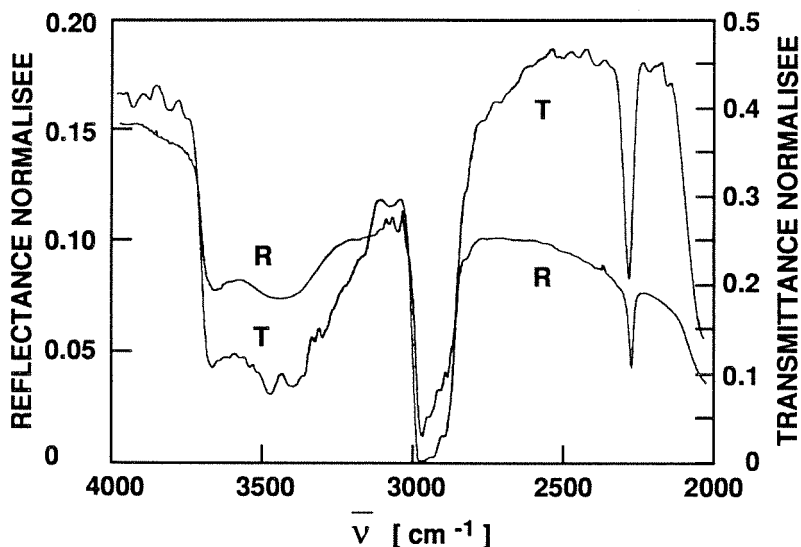


Figure 5.4 Spectre de réflectance diffuse absolue tiré à partir de la mesure brute présentée à la figure 5.1, par normalisation relativement au spectre d'un échantillon de 3 mm d'épaisseur de la poudre de référence de KBr. Pour comparaison, le spectre de transmittance absolue est le même que celui reporté en B sur la figure 5.2.

5.1.4 Importance de la profondeur de l'échantillon

Les mesures effectuées sur la poudre de *LiChrosorb* dérivatisée par l'aminosilane DMP.CN démontre que la réflectance relevée à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'absorption du groupe cyano des substituants ne varie pratiquement plus lorsque l'épaisseur des échantillons est augmentée de 0.1 à 0.3 cm. Aucune transmittance ne pouvant plus être détectée pour des couches supérieures à 1 mm, cette dernière épaisseur peut être considérée déjà comme correspondant aux propriétés d'un milieu diffusant de profondeur infinie. La figure 5.5 illustre cette constance de la réflectance mesurée: $R = R_{\infty} = 0.39 \pm 0.02$.

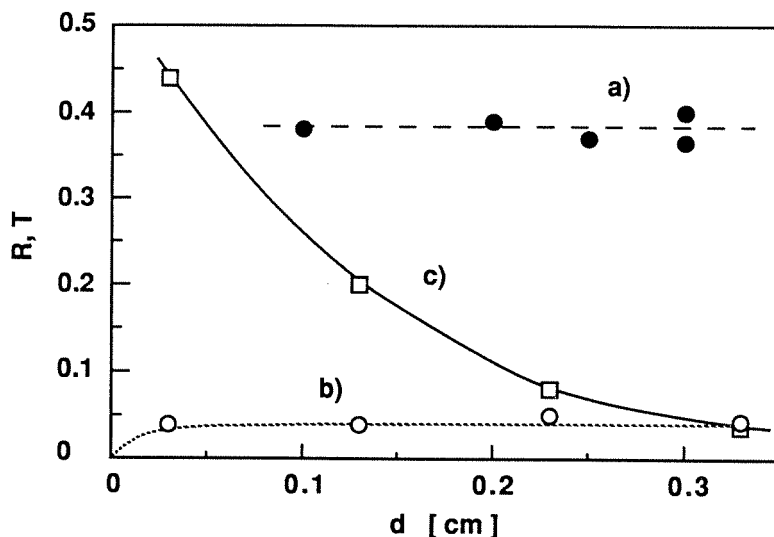


Figure 5.5 Influence de la profondeur d'échantillons de poudres de silice *LiChrosorb* et *Cab-O-Sil*, entièrement recouvertes de substituants DMP.CN, sur leurs réflectance et transmittances diffuses absolues. a) réflectance de couches de *LiChrosorb* traitée, relevée à 2247 cm^{-1} au maximum du pic d'absorption caractéristique du groupe CN. b) réflectances diffuses de couches de *Cab-O-Sil* mesurées dans les mêmes conditions c) transmittance diffuse de la poudre de *Cab-O-Sil*.

Les incertitudes entachant la détermination quantitative des intensités sur les spectres obtenus à partir des échantillons de silice et de KBr aplanis à la presse ayant été estimées plus tôt à $\pm 3\%$, on notera que l'erreur relative commise sur les valeurs de la réflectance absolue obtenues après normalisation doit s'établir par conséquent à un niveau de $\pm 6\%$.

Dans le cas de la poudre de *Cab-O-Sil*, également traitée jusqu'à saturation de sa surface par l'aminosilane nitrilé, les réflectances mesurées pour des échantillons de profondeur variant entre 0.3 et 3.3 mm s'avèrent nettement plus faibles. Toutes les valeurs relevées s'établissent à un niveau constant $R = 0.044 \pm 0.002$, à nouveau indépendant de l'épaisseur de la couche. Même si le pouvoir diffusant de la poudre de *Cab-O-Sil* semble donc nettement inférieur à celui caractérisant la silice de type *LiChrosorb*, il apparaît également que la valeur de saturation de la réflectance diffuse R_∞ est bel et bien déjà atteinte pour une profondeur de 300 microns seulement.

Les points reportés en c) sur la figure 5.5 montrent qu'il en est par contre tout autrement de la transmittance. Une diminution dramatique intervient en effet pour cette mesure qui passe sur le même intervalle d'épaisseurs d'une valeur de $T = 0.44$ à moins d'un dixième de celle-ci. La réflectance n'étant pas affectée, une telle variation correspond donc exclusivement à une absorption de la lumière par la silice traitée. Cette observation souligne la sensibilité beaucoup plus importante des mesures de transmittance diffuse dans le cas d'échantillons caractérisés par une absorbance élevée en regard de leur pouvoir réfléchissant. Elle appelle également à reconsidérer le critère d'opacité totale d'une couche, généralement admise dans la littérature. L'épaisseur au delà de laquelle la réflectance n'augmente plus ne signifiant en effet d'aucune manière que la transmittance s'annule.

5.2 DETERMINATION INDEPENDANTE DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION

Les théories phénoménologiques continues exposées au chapitre 2 tentent de décrire toutes les propriétés optiques d'une couche réfléchissante par deux paramètres macroscopiques représentés par les coefficients d'absorption et de diffusion de la lumière K et S , respectivement. La caractérisation complète d'un échantillon du point de vue de sa réflectance et de sa transmittance diffuses et l'évaluation du modèle théorique utilisé passent obligatoirement par la détermination numérique des valeurs de ces coefficients.

Dans le cas le plus favorable, où des mesures expérimentales de la réflectance et de la transmittance diffuses absolues d'un échantillon d'épaisseur connue sont accessibles, un modèle complet, tel que celui constitué des solutions hyperboliques (2.63) et (2.64) de *Kubelka*, est à même de fournir deux équations simultanées. A la condition supplémentaire que la réflectance R_g de l'arrière-fond soit connue, le système serait donc dans ces conditions entièrement déterminé. Dans l'occurrence de la mesure d'une seule des fonctions optiques diffuses (la possibilité d'une détermination de la transmittance venant par exemple à manquer), ainsi que dans le but d'une vérification de la validité du modèle théorique, l'une au moins des deux inconnues constituées par les paramètres phénoménologiques doit par contre être déterminée indépendamment. Le coefficient phénoménologique d'absorption K de la lumière par un milieu continu, défini par les relations (2.46) et (2.50), est certainement à cet égard le paramètre le plus facilement exprimable à partir des caractéristiques optiques objectivement mesurables des échantillons.

5.2.1 Absorption infra-rouge du chromophore -CN

Pour un chromophore dispersé de manière homogène au sein d'une poudre elle même non-absorbante, le coefficient d'absorption K [cm^{-1}] peut être exprimé en fonction de la concentration massique c_m [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$] des molécules

porteuses des centres d'absorption par une équation similaire à celle présentée en (2.62):

$$K = 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot c_m \quad (5.1)$$

dans laquelle ε [mol⁻¹ · l · cm⁻¹] représente le coefficient d'extinction molaire décimal du chromophore et ρ [g · l⁻¹] la masse volumique de la poudre.

Dans nos systèmes modèles, la concentration massique des substituants porteurs du groupement cyano est évaluée par les méthodes analytiques exposées au chapitre 3. Dans le cas d'un mélange de deux silices de même type, dérivatisées jusqu'à saturation de leur surface par les aminosilanes respectifs DMB et DMP.CN, la concentration massique $c_m(B)$ des substituants nitrilés est donnée par la relation:

$$c_m(B) = \frac{w(B) \cdot \Gamma_{(B)}}{\frac{1}{S_A} + \Gamma_{(B)} \cdot (M_{(B)} - \delta)} \quad (5.2)$$

dans laquelle $w(B)$ représente la fraction pondérale de la silice porteuse des radicaux siloxy de DMP.CN, $\Gamma_{(B)}$ [mol · m⁻²] la concentration surfacique de ceux-ci, $M_{(B)}$ [g · mol⁻¹] leur masse molaire, S_A [m² · g⁻¹] l'aire spécifique de la surface de la silice nue avant traitement et $\delta \cong 5$ [g · mol⁻¹] le facteur de correction tenant compte de l'eau désorbée et du proton substitué lors de la réaction de silylation.

Pour les poudres à recouvrement mixte, cette concentration peut également être calculée à partir de la fraction molaire $y(B)$ des substituants contenant le chromophore CN, elle-même déterminée par analyse élémentaire simultanée du carbone et de l'azote, par l'expression:

$$c_m(B) = \frac{y(B) \cdot \Gamma_{tot}}{\frac{1}{S_A} + \Gamma_{tot} \cdot \left[y(B) \cdot M_{(B)} + [1 - y(B)] \cdot M_{(A)} - \delta \right]} \quad (5.3)$$

où, en dehors des symboles déjà explicités pour la relation précédente, Γ_{tot} représente la concentration surfacique totale des substituants [mol · m⁻²] et $M_{(A)}$ la masse molaire du radical siloxy du DMB [g · mol⁻¹].

La concentration massique des chromophores ainsi calculée, la masse volumique des poudres soumise à l'analyse FTIR est de son côté facilement estimée à partir du volume du porte-échantillon et de la masse de la poudre évaluée par pesée. Les valeurs obtenues typiquement dans le cas des poudres de *LiChrosorb* aplanies à la presse sont de l'ordre de $\rho = 370$ g/l, alors qu'elles ne dépassent guère 130 g/l pour les silices-fumées traitées à base de *Cab-O-Sil*.

A ce stade, la seule inconnue contenue encore dans l'expression (5.1) du paramètre phénoménologique K reste le coefficient d'extinction molaire des centres responsables de l'absorption de la radiation. Diverses tentatives de mesure classique des spectres d'absorption des supports de silice recouverts de substituants DMP.CN en concentration connue ont été effectuées dans des conditions expérimentales destinées à annuler tout effet de diffusion de la lumière, de sorte à permettre la mise en oeuvre de la loi de *Lambert-Beer*. De minces pastilles préparées à partir de poudres incorporées dans une matrice de KBr fritté ne se sont jamais avérées toutefois assez transparentes, homogènes, ni suffisamment solides, pour qu'une mesure quantitative par transmission puisse leur être appliquée. La dispersion du solide dans des solvants organiques chlorés, choisis pour leur indice de réfraction aussi proche que possible de celui de la silice, n'a pas donné non plus les résultats escomptés. La faible épaisseur des films liquides nécessitée par l'analyse infra-rouge ainsi que la stabilité médiocre des dispersions a en particulier entraîné des incertitudes trop importantes sur la détermination de la longueur de la voie optique ainsi que de la concentration des chromophores.

Le coefficient d'extinction molaire du groupe fonctionnel $\text{C}\equiv\text{N}$ porté par une molécule en solution à la longueur d'onde caractéristique de son absorption dans l'infra-rouge moyen est influencée par plusieurs facteurs liés à son environnement. De grandes variations de l'intensité de la bande d'absorption du groupe nitrile de différents cyano-alcanes, dues à des effets du solvant et de substituants branchés sur la chaîne carbonnée, ont été rapportées dans la littérature.⁹ La force oscillatrice moyenne caractérisant l'élongation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ dépend en premier lieu de sa polarisation électronique. Plus le dipôle $(\delta^+)\text{C}-\text{N}(\delta^-)$ possède un couple important, et plus grande est la section efficace d'absorption des photons infra-rouge. De manière générale, il a été ainsi observé que des ponts hydrogènes créés avec le groupe nitrile, de même que des effets inductifs de

substituants électro-attracteurs, augmentent de manière considérable l'intensité de la bande d'absorption.¹⁰

A la surface de la silice traitée, l'environnement des groupements cyano est principalement constitué des chaînes alkyles des substituants voisins et de leur tête nitrile. La proximité immédiate des molécules ancrées par silylation doit en outre pratiquement reconstituer les conditions prévalant dans la phase condensée d'un liquide pur. Par spectrométrie IR de transmission à travers des films liquides de 50 μm d'épaisseur, les coefficients d'extinction molaires à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ de composés purs tels que le cyano-heptane ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$), le cyano-octane ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$) et le caprilonitrile ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CN}$) ont été déterminés comme étant respectivement de 22, 23 et 27 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dans les mêmes conditions, la mesure de l'absorption du réactif aminosilane DMP.CN pur aboutit à un coefficient $\epsilon = 34 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur nettement plus élevée, qui est certainement à mettre au compte des liaisons hydrogènes s'établissant entre les groupes amino et le carbone électro-déficient de la tête CN, ne peut être extrapolée au cas des substituants ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NSi}$) fixés à la surface de la silice qui ont perdu leur groupe fonctionnel amine. L'étroite similitude existant entre la conformation de ces derniers et celle du caprilonitrile suggère par contre une identité de leurs caractéristiques spectrales. Une valeur de $\epsilon = 27 \pm 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ est établie de la sorte pour notre chromophore au nombre d'onde $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, correspondant au maximum de son pic d'absorption infra-rouge.

silice	w (B)	S_A [m^2/g]	Γ [mol/m^2]	ρ [g/l]	K [cm^{-1}]
<i>Cab-O-Sil</i>	1	191 ± 2	$3.93 \cdot 10^{-6}$	150	12.2 ± 0.4
<i>LiChrosorb</i>	1	321 ± 3	$3.90 \cdot 10^{-6}$	350	44.5 ± 2
"	0.5	321 ± 3	$3.90 \cdot 10^{-6}$	347	22.1 ± 1

Tableau IV Coefficients d'absorption macroscopiques à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, déterminés pour deux exemples de poudres de silices entièrement recouvertes de substituants DMP.CN. Le troisième exemple illustre le cas d'un mélange à part égales de deux poudres de *LiChrosorb* traitées jusqu'à saturation de leur surface par DMB et DMP.CN respectivement.

5.2.2 Absorption optique propre aux supports de silice

Les expériences préliminaires réalisées jusqu'ici sur les mélanges de poudres de silice dérivatisées par les aminosilanes respectifs DMB et DMP.CN ont démontré qu'une absorption résiduelle persistait même lorsque la concentration du chromophore cyano tendait vers zéro. La figure 5.3 illustre particulièrement bien ce fait. L'extrapolation de la partie linéaire du graphe de la fonction de *Kubelka-Munk* relevée à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ aboutit dans ce cas à l'interception de l'axe des fractions pondérales $w(B)$ à une abscisse négative de -0.25, correspondant à un coefficient d'absorption approximatif de $K = 12 \text{ cm}^{-1}$. La comparaison des spectres reportés à la figure 5.1 indique que ce phénomène ne peut être imputé aux substituants DMB. Le support de silice même doit donc être mis en cause et se trouver à l'origine d'une absorption de la lumière à la longueur d'onde du maximum du pic caractéristique du groupe CN.

La spectrométrie photoacoustique est une technique capable de fournir pour des bandes de faible ou moyenne intensité des signaux proportionnels au coefficient d'absorption des échantillons soumis à l'analyse. Elle ne devient toutefois une méthode quantitative qu'à la condition de disposer à chaque fois sur les spectres obtenus d'une référence interne d'absorption.⁶ Dans le cas qui nous occupe, les poudres de silices traitées par l'aminosilane nitrilé possèdent leur propre standard interne que constitue le chromophore CN, dont le coefficient d'absorption a été déterminé auparavant.

La figure 5.6 de la page suivante présente les spectres FTIR photoacoustiques obtenus après chargement d'échantillons de poudre dans une cellule fermée de type *MTEC Model 100*. Dans les trois cas, les bandes bien visibles de rotations-vibrations du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, centrées respectivement à $\bar{\nu} = 2350$ et 1600 cm^{-1} , sont dues au remplissage de la cellule par de l'air atmosphérique. En dehors de ces perturbations, le spectre a), enregistré pour une poudre fine de KBr soigneusement déshydratée, est pratiquement nul sur tout le domaine compris entre 1200 et 3200 cm^{-1} . Cette absence totale d'absorption confirme à la fois le bien-fondé du choix d'un tel échantillon en tant que référence pour la réflectance diffuse et la qualité des lignes de bases offertes par la technique photoacoustique.

Les spectres b) et c) relevés respectivement pour les silices de *LiChrosorb* et *Cab-O-Sil*, fonctionnalisées jusqu'à saturation de leur surface par l'aminosilane nitrilé exhibent les bandes à 3000 et 2247 cm^{-1} , caractéristiques des substituants dérivés de DMP.CN.

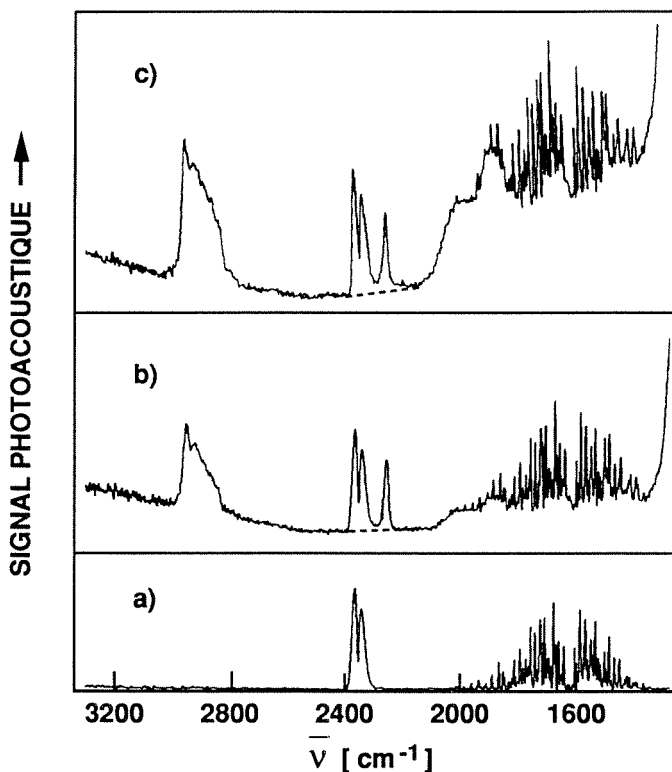


Figure 5.6 Spectres FTIR photoacoustiques, enregistrés dans une cellule de type MTEC Model 100 remplie d'air à pression atmosphérique, de différents échantillons pulvérulents: a) poudre de KBr de référence; b) silice *LiChrosorb* traitée jusqu'à saturation de sa surface par l'aminosilane DMP.CN; c) silice *Cab-O-Sil* recouverte de la même façon de substituants nitrilés. Les droites horizontales représentent dans chaque cas le niveau zéro du signal photoacoustique. Les lignes en traitillé figurent le signal correspondant à l'absorption propre des silices.

L'absorption propre de la silice dans ces deux derniers cas se signale par une position de la base des pics nettement surélevées relativement au niveau de signal nul. L'origine de cette propriété spectrale des silices n'est pas clairement identifiée. Toutefois, les bandes d'absorption très larges apparaissant au dessus de 2400 cm^{-1} et au dessous de 2200 cm^{-1} , et qui doivent certainement également se trouver à l'origine de l'absorbance dans la région centrale qui nous intéresse, pourraient être dues aux traces d'eau adsorbées en surface qui avaient déjà été observées sur les spectres de réflectance et de transmittance diffuses.

Le coefficient d'absorption K correspondant à la hauteur du pic centré à $\bar{\nu} = 2247\text{ cm}^{-1}$ a été évalué à $44.5 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ et $12.2 \pm 0.4\text{ cm}^{-1}$ pour les chromophores supportés par les poudres de *LiChrosorb* et *Cab-O-Sil* respectivement. Les coefficients d'absorption propres à ces deux silices, correspondant pour la même longueur d'onde à l'écart de signal séparant le niveau zéro de la base du pic, sont tirés des spectres photo-acoustiques par simple proportionnalité. La valeurs de ces paramètres est ainsi déterminée par cette méthode comme étant de $13 \pm 0.5\text{ cm}^{-1}$ pour *LiChrosorb* et de $3 \pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ seulement dans le cas de *Cab-O-Sil*. Compte tenu de la différence de densité séparant ces deux types de poudres (0.35 contre 0.12 approximativement), l'absorption de l'oxyde précipité ne se révèle que de 33 % environ supérieure à celle de la silice-fumée. Cet écart correspondant à celui enregistré par ailleurs entre les valeurs de l'aire spécifique de la surface de ces deux types de support, l'hypothèse de l'adsorption d'humidité en tant qu'origine de l'absorbance propre des silices s'en trouve ainsi renforcée.

5.3 ADAPTATION DU MODELE DE KUBELKA AUX MESURES DE REFLECTANCE ET DE TRANSMITTANCE DIFFUSES

5.3.1 Prise en compte de l'absorption globale des échantillons

Le graphique de la figure 5.3 a déjà démontré l'incapacité du modèle simplifié de *Kubelka-Munk* à décrire de manière satisfaisante les mesures de réflectance diffuse des mélanges de poudre de *LiChrosorb* contenant diverses concentrations d'un centre d'absorption. Malgré certaines précautions expérimentales qui s'étaient pourtant avérées suffisantes dans le cas des systèmes idéaux décrits par la littérature, deux problèmes principaux apparaissent clairement à partir de tels résultats. L'ordonnée à l'origine non nulle du graphe obtenu, d'une part, a pu trouver une explication dans l'existence d'une absorption résiduelle constante, due au support de silice à la longueur d'onde caractéristique du chromophore CN. La déviation des points, relevés à haute concentration, par rapport à la linéarité prévue par le modèle est d'autre part relativement importante.

Lors d'une variation du coefficient phénoménologique d'absorption K des échantillons, que l'on souhaite évidemment directement proportionnel à la concentration du chromophore à analyser, on pourrait a priori penser tourner la difficulté introduite par l'absorption résiduelle de la silice par la normalisation des réflectances diffuses mesurées relativement à une poudre recouverte de substituants DMB uniquement. La figure 5.7 montre le résultat du calcul de la fonction de *Kubelka-Munk* $\mathcal{F}(R/R_0)$ des réflectances relatives à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ ainsi obtenues à partir des spectres enregistrés pour des mélanges de poudres de *LiChrosorb* comprenant différentes concentrations des groupes fonctionnels nitriles.

Le mélange homogène en diverses proportions des silices dérivatisées respectivement par DMB et DMP.CN est assuré de manière reproductible par une agitation vigoureuse d'une minute environ des deux fractions, pesées au préalable, dans le réservoir d'un broyeur de type *Wig-L-Bug* (Crescent Manufacturing Co., Chicago, IL) privé de sa bille métallique. Le chargement à l'aide d'un petit entonnoir d'une masse constante de poudre dans un porte-échantillon de 3 mm

de profondeur, ainsi qu'un aplanissement de la surface au moyen de la presse dynamométrique, permettent d'achever la préparation des échantillons. A ce point, une nouvelle pesée de la poudre à l'intérieur même de sa coupelle tarée permet d'en tirer la masse volumique. Cette dernière valeur, introduite dans l'équation (5.1), autorise finalement pour chaque mélange le calcul du coefficient d'absorption caractéristique du chromophore.

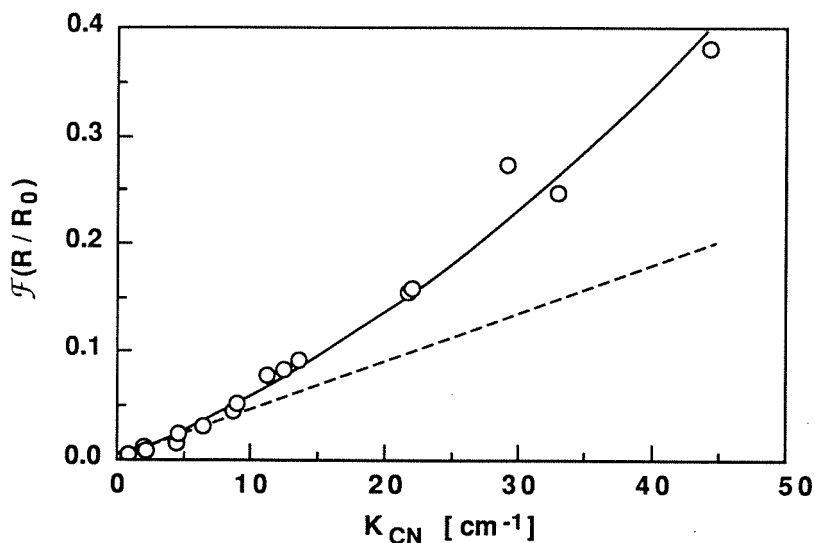


Figure 5.7 Réflectances diffuses relatives, mesurées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ pour différentes concentrations du substituant DMP.CN à la surface de poudres de *LiChrosorb*. Les fonctions de Kubelka-Munk des réflectances, normalisées par rapport à celle d'une silice entièrement recouverte de DMB, sont reportées en fonction du coefficient phénoménologique d'absorption du chromophore.

Si le problème de l'ordonnée à l'origine semble bien de cette manière avoir été résolu, une déviation positive très importante des mesures est toutefois observée relativement à la linéarité proposée par le modèle. Cette courbure à haute concentration en absorbeur, inversée par rapport à celle enregistrée à la figure 5.3

pour les fonctions de la réflectance absolue, apparait dans ce cas correspondre à des valeurs expérimentales systématiquement moins élevées que les prédictions de la théorie. Dans le cas du *LiChrosorb*, il a été établi au paragraphe 5.1.4 qu'une épaisseur de 3 mm était tout-à-fait suffisante pour assurer une opacité pratiquement totale de l'échantillon. Une transmission partielle de la lumière au travers de la couche ne peut donc en ce cas expliquer l'effet observé.

Ce résultat ne peut pourtant préjuger de la validité du modèle appliqué. En effet, la théorie phénoménologique continue, sous sa forme simplifiée ou non, aboutit toujours à des équations non-linéaires. Seules des réflectances et des transmittances *absolues* peuvent en conséquence y être considérées. Fort peu de cas a été fait de cette condition dans la littérature, où elle n'est pratiquement jamais explicitée.¹¹⁻¹³ Certains auteurs préconisent même dans le cas de matrices absorbantes l'utilisation d'une référence constituée d'une poudre de caractéristiques aussi proche que possible de celles des échantillons et ne s'en distinguant que par l'absence de l'espèce à analyser.¹⁴

Bien que la condition d'épaisseur quasi-infinie de l'échantillon, permettant la simplification de la théorie de *Kubelka-Munk* à la relation linéarisée $\mathcal{F}(R_\infty) = f(c)$, soit dans le cas de la poudre de *LiChrosorb* bel et bien remplie, un tel modèle appauvri n'offre guère de latitude pour son adaptation à la description du comportement de mesures de réflectance qui lui échapperaient. Dans une optique plus générale, il est en outre hautement désirable de pouvoir disposer d'une théorie capable d'intégrer les mesures éventuelles de la transmittance diffuse d'échantillons d'épaisseur finie.

Nous l'avons vu au chapitre 2, les solutions hyperboliques explicites de *Kubelka* (2.63) et (2.64) des réflectance et transmittance diffuses d'une couche de profondeur quelconque apparaissent si générales, que la plupart des théories phénoménologiques continues ainsi qu'une résolution exacte de l'équation de transfert de radiation aboutissent pratiquement au même résultat. Ces expressions représentent donc de toute évidence la meilleure base de départ pour la constitution d'un modèle quantitatif des fonctions optiques diffuses de nos poudres.

Dans toutes nos expériences, les coupelles métalliques, à l'instar du porte-échantillon constitué par le détecteur photo-pyroélectrique à film de PVDF, ont été soigneusement noircies à la suie avant leur remplissage par la poudre à analyser.

Une telle opération est destinée à éliminer toute réflexion parasite des bords et du fond des récipients. Dans ces conditions, et ceci même dans le cas où la profondeur quasi-infinie de la poudre ne serait pas atteinte, le terme R_g de la réflectance d'un arrière-fond placé au-dessous de l'échantillon, contenu dans la relation (2.63), s'annule. A cette condition, les deux expressions hyperboliques peuvent être réécrites sous la forme :

$$R = \frac{\sinh(b \cdot S \cdot d)}{a \cdot \sinh(b \cdot S \cdot d) + b \cdot \cosh(b \cdot S \cdot d)} \quad (5.4)$$

$$T = \frac{b}{a \cdot \sinh(b \cdot S \cdot d) + b \cdot \cosh(b \cdot S \cdot d)} \quad (5.5)$$

où :

$$a = 1 + \frac{K}{S} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (5.6)$$

et dans lesquelles les réflectances et transmittances diffuses absolues sont exprimées en fonction des seuls paramètres que sont les coefficients phénoménologiques d'absorption K et de diffusion S de la lumière, ainsi que l'épaisseur d de la couche.

La figure 5.8 présente, pour les mêmes points expérimentaux, les différentes valeurs obtenues pour la réflectance diffuse relative de nos poudres de *LiChrosorb* en fonction du coefficient d'absorption calculé pour le chromophore uniquement. En a), la normalisation a été effectuée tout comme pour la figure 5.7 relativement à la réflectance d'une silice de même type, entièrement recouverte de substituants DMB. En b) par contre, la poudre standard de KBr a été utilisée en tant que référence.

Les courbes continues représentent dans les deux situations le meilleur ajustement possible de l'équation théorique (5.4) aux données empiriques. Le coefficient d'absorption K et la profondeur d de l'échantillon y étant fixés, seule la valeur du coefficient de diffusion S peut encore être librement choisie. L'optimisation de ce dernier paramètre est effectuée pour les deux cas respectifs par application du programme informatique "PROFIT", présenté en annexe. Celui-ci, basé sur une méthode d'ajustement multi-variables non-linéaire par moindres carrés

du type proposé par *Marquardt*,¹⁵⁻¹⁸ permet au besoin l'ajustement simultané d'un nombre quelconque de paramètres indépendants, partiellement communs à plusieurs groupes de données expérimentales.

L'échec du modèle, mis en évidence par la très médiocre coïncidence de la courbe a) avec les points mesurés, ne fait que correspondre à la déviation de la linéarité déjà observée sur le graphe de la figure 5.7. Pas plus qu'auparavant, une conclusion ne peut être tirée sur sa validité puisque la condition principale de son application, requérant la détermination d'une réflectance absolue, n'est pas remplie.

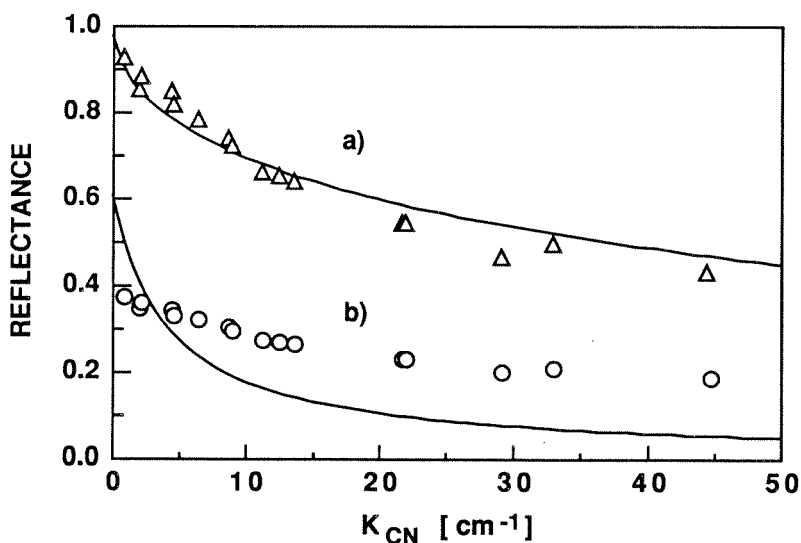


Figure 5.8 a) Réflectances diffuses relatives de poudres de *LiChrosorb*, caractérisées par différentes concentrations du chromophore CN. Les valeurs sont normalisées par rapport à la réflectance de la silice traitée par DMB uniquement. b) réflectances diffuses absolues calculées à partir des mêmes mesures à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ et de la réflectance de la poudre standard de KBr. Les courbes continues représentent dans les deux cas respectifs le meilleur ajustement possible du modèle hyperbolique de *Kubelka* (5.4).

Si, l'écart entre la courbe optimale et les points expérimentaux apparaît en b) encore plus important dans le cas des mesures normalisées par rapport au standard de KBr, une correction peut cette fois leur être appliquée de manière à prendre en compte l'absorbance globale de l'échantillon. Le coefficient phénoménologique d'absorption de la poudre doit en conséquence être calculé comme la somme du coefficient proportionnel à la concentration du chromophore et de celui caractérisant l'absorption constante du support de silice:

$$K_{\text{total}} = K_{\text{CN}} + K_{\text{silice}} \quad (5.7)$$

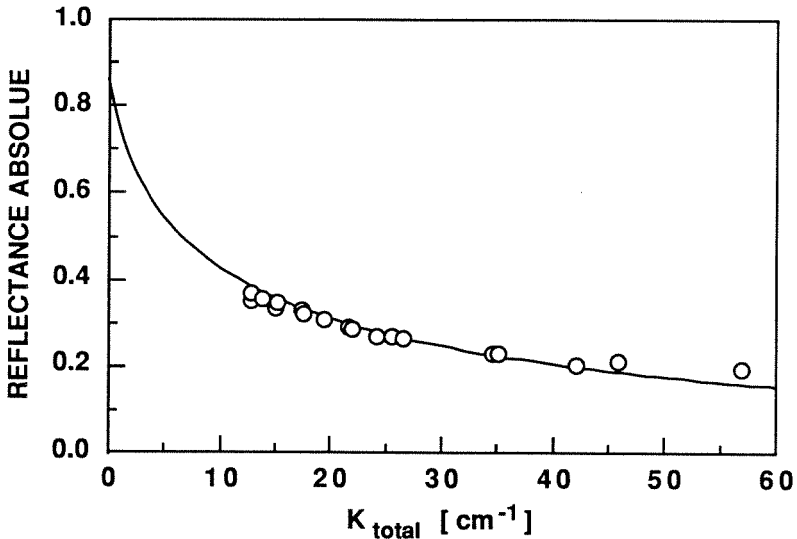


Figure 5.9 Réflectances diffuses absolues de poudres de *LiChrosorb*, caractérisées par différentes concentrations du chromophore -CN. Les coefficients d'absorption globaux reportés en abscisse tiennent compte de l'absorbance propre du support de silice à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$. La courbe continue représente le meilleur ajustement possible de l'équation (5.4), obtenu pour un paramètre de $S = 22.5 \text{ cm}^{-1}$. Les incertitudes entachant la détermination des points expérimentaux est approximativement couverte par la taille des cercles figurant sur le graphe.

La figure 5.9 montre les points obtenus à partir des mesures déjà rapportées à la figure 5.8 b), pour lesquelles l'abscisse a toutefois été augmentée par un terme correspondant à une valeur de $K_{\text{silice}} (\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}) = 13 \text{ cm}^{-1}$. Le meilleur ajustement de la solution hyperbolique de *Kubelka*, dont le graphe est représenté par la courbe continue, aboutit à une valeur optimale du coefficient de diffusion de $S = 22 \text{ cm}^{-1}$. Une très bonne corrélation des données empiriques avec la fonction prédite par le modèle est cette fois apparente. Une observation attentive décèlera pourtant une déviation systématique des mesures de réflectance à basse absorbance dans le sens négatif et, inversement, un écart positif aux hautes concentrations du chromophore.

Parmi les entorses aux hypothèses de base de la théorie de *Kubelka-Munk*, pouvant encore être à l'origine de la mise en défaut partielle du modèle quantitatif, on peut citer par exemple un effet de la réflexion spéculaire, ainsi que d'une éventuelle inhomogénéité des propriétés optiques de la poudre dans le volume de l'échantillon. La prise en compte de ce type de difficultés implique soit la correction des mesures empiriques, de sorte à établir des valeurs conformes aux conditions d'application du modèle, soit une adaptation de celui-ci, apte à assurer une meilleure description des observations.

5.3.2 Correction des effets causés par la réflexion de Fresnel

L'élimination par les polariseurs croisés de la composante spéculaire comprise dans la mesure globale de la réflectance diffuse n'écarte pas pour autant tous les problèmes quantitatifs qui lui sont liés. Afin d'éviter toute confusion, quelques définitions se doivent à ce point d'être précisées: La radiation incidente sur la surface d'une poudre y est réfléchiée de diverses manières. La réflectance globale mesurée peut alors être décomposée en plusieurs fractions qui se distinguent tant par leur origine que par les lois décrivant leur intensité relative. La composante la plus facile à saisir intuitivement est celle donnée par la réflexion externe de la lumière sur la surface macroscopique de la poudre. Celle-ci est désignée généralement par les termes de "réflexion spéculaire" ou "réflexion régulière de *Fresnel*". Elle est en effet caractérisée à la fois par l'égalité entre les angles d'incidence et de

réflexion et gouvernée par la formule de *Fresnel* (2.23). Pour une incidence normale à une surface plane, cette relation peut être exprimée sous la forme :

$$R_s = \frac{(n-1)^2 + n^2 \cdot \kappa^2}{(n+1)^2 + n^2 \cdot \kappa^2} \quad (5.8)$$

où n et κ représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du solide. L'indice d'absorption κ [-] est relié par ailleurs à l'absorptivité α [cm^{-1}] du milieu et à la longueur d'onde λ par :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \kappa \quad (5.9)$$

Si l'échantillon absorbe effectivement la lumière ($\kappa \neq 0$), des structures dispersées dans les spectres de réflectance diffuse peuvent apparaître comme conséquence de la contribution de ce mode de réflexion. Dans le cas où l'absorption est très importante, des bandes inversées, appelées *Reststrahlen*,¹⁹ peuvent même être observées comme étant dues à une réflectance accrue.

Le renvoi d'autre part de la lumière par les surfaces individuelles d'une ou plusieurs granules successivement, situées sur le dessus du lit de poudre, sans que la radiation ne pénètre à l'intérieur de celles-ci, est désignée simplement sous le nom de "réflexion de *Fresnel*". De par la distribution aléatoire de l'orientation des faces des particules, cette contribution à la réflectance n'est pas obligatoirement contenue dans le plan d'incidence et peut donc apparaître comme partiellement diffuse. Une intégration de l'équation de *Fresnel* (2.23) pour tous les angles d'incidence compris entre 0 et $\pi/2$ a déjà été tentée de longue date.^{20, 21} En absence d'absorption ($\kappa = 0$) la réflectance externe moyenne d'une surface plane d'un milieu d'indice de réfraction n placé dans l'air et illuminé de manière diffuse peut être exprimée par la relation (2.95), dernièrement établie par *Mandelis et al.*²² Le terme de "réflexion diffuse" est réservé à la ré-émission d'une fraction de la radiation qui a pénétré à l'intérieur d'au moins une particule. La direction prise par ce type de réflexion n'est plus simplement prévisible à partir de la géométrie de la surface et de l'angle d'incidence et ne répond plus simplement à

la formule de *Fresnel*. C'est cette dernière part uniquement qui est prise en considération par le modèle théorique de *Kubelka-Munk*.

Considérons à ce point une radiation diffuse d'intensité I_i , incidente sur un lit de poudre. Une part R_F sera immédiatement renvoyée par la réflexion de *Fresnel* sur la surface macroscopique de l'échantillon et les faces individuelles des particules directement exposées. Seule en conséquence une fraction $I_i \cdot (1-R_F)$ de la lumière pénétrera effectivement au dessous de la surface de la couche. Si cette dernière est caractérisée par une réflectance diffuse R_d , l'ensemble $R_{mes.}$ des réflectances mesurées s'exprimera alors par la somme :

$$R_{mes.} = R_d \cdot (1 - R_F) + R_F \quad (5.10)$$

Même si la composante R_F de la réflexion de type *Fresnel* est éliminée par la géométrie désaxée de l'accessoire de collection optique et l'usage des polariseurs croisés, la réflectance mesurée $R_{mes.} = R_d \cdot (1-R_F)$ dépendra donc toujours de celle-ci. Lors de la normalisation des données par rapport à la réflectance mesurée pour un standard, le facteur $(1-R_F)$ ne disparaîtra qu'à la condition que la réflectance de *Fresnel* $R_F^{réf.}$ de la référence soit identique à celle des échantillons analysés. Dans le cas général, où les systèmes ne sont pas dilués dans une matrice, elle-même utilisée comme standard, cette condition n'est évidemment pas remplie:

$$R = \frac{R_{mes.} \cdot (1 - R_F)}{R_{mes.}^{réf.} \cdot (1 - R_F^{réf.})} \quad (5.11)$$

Dans notre cas, où le choix de la référence a été dicté par la recherche de mesures absolues, la réflectance diffuse de la poudre standard de KBr est pratiquement égale à l'unité. Dans ces conditions, la réflectance diffuse réelle des échantillons, débarrassée de l'influence des autres types de réflexion, et donc directement concernée par le modèle de *Kubelka*, peut être tirée de la mesure par application d'un facteur de correction contenant les réflectances de *Fresnel* R_F de l'échantillon et $R_F^{réf.}$ du standard :

$$R = R_{mes.} \cdot \frac{1 - R_F^{réf.}}{1 - R_F} \quad (5.12)$$

Les mesures de transmittance diffuse devront de manière semblable tenir compte de l'atténuation à une fraction $(1-R_F)$ de l'intensité de la lumière incidente sur le système par la réflexion de *Fresnel* à sa surface. La référence utilisée dans ce cas, constituée du film de PVDF noirci à la suie, a justement été choisie pour la réflexion négligeable de sa surface. En considérant $R_F^{réf.} = 0$, la transmittance diffuse réelle T pourra donc être exprimée en fonction de sa valeur apparente par la relation:

$$T = T_{mes.} \cdot \frac{1}{1 - R_F} \quad (5.13)$$

Les corrections établies par les relations (5.12) et (5.13) nécessitent la détermination des valeurs des réflectances externes R_F et $R_F^{réf.}$ de l'échantillon et de la référence. En tenant compte de la différence de densité caractérisant nos poudres de silice et celle de l'oxyde massif, l'absorptivité α du matériau peut grossièrement être estimée, par une simple proportionnalité, à partir des coefficients phénoménologiques d'absorption K déterminés plus tôt :

$$\alpha \approx k \cdot \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{poudre}} = \frac{K \cdot \rho_{SiO_2}}{2 \cdot \rho_{poudre}} \quad (5.14)$$

Les valeurs ainsi obtenues pour les supports de *Cab-O-Sil* et *LiChrosorb* sont approximativement de l'ordre de $\alpha = 30$ à 40 cm^{-1} . Pour les substituants de DMP.CN, dont le coefficient d'extinction molaire a été fixé à $\epsilon = 27 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, la concentration dans la couche déposée en surface peut être estimée, à partir d'une concentration surfacique $\Gamma = 3.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ et une épaisseur de 10 \AA de la couche fonctionnalisée, à un maximum de $c = 3.9 \text{ M}$, correspondant par ailleurs exactement avec la concentration de l'aminosilane DMP.CN pur. Leur absorptivité $\alpha = \epsilon \cdot c$ est évaluée de cette manière à $\alpha = 105 \text{ cm}^{-1}$ environ. Les indices κ correspondants, tirés par la relation (5.9) pour un nombre d'onde de $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, se rangent par conséquent dans un domaine compris entre 10^{-3} pour les supports solides et $4 \cdot 10^{-3}$ pour les chromophores. D'aussi faibles valeurs de l'absorption, au regard de l'équation (5.8) par exemple, apparaissent en fait n'exercer qu'une influence totalement négligeable sur la réflectivité des poudres, qui doit donc rester déterminée par la partie réelle n de l'indice de réfraction. Si, par une

simplification audacieuse, la polarisation de la lumière incidente est négligée et l'indice de réfraction des particules de poudre estimée à $n = 1.55$ pour KBr et $n = 1.46$ pour la silice,²³ l'application de l'expression (2.95) de la réflectivité aboutirait dans ces conditions à des valeurs de R_F de l'ordre de 0.099 et 0.084 pour une surface plane des deux matériaux respectifs. L'indice de réfraction caractérisant la couche compacte de substituants fixés à la surface de la silice traitée pouvant être assimilé à celui des aminosilanes purs, on observe que ses valeurs, $n = 1.428$ et $n = 1.453$ pour DMB et DMP.CN respectivement, coïncident relativement bien avec celle des supports d'oxyde. Aucune modification importante des propriétés réfléchives, découlant d'une discontinuité de l'indice de réfraction, n'est donc attendue de la part de la couche silylée.

En dehors de sa part spéculaire, la réflectance de *Fresnel* de la surface d'une poudre est soumise à une complication introduite par la possibilité d'une réflexion externe multiple sur deux ou plusieurs faces élémentaires placées vis-à-vis l'une de l'autre. L'intensité de la lumière renvoyée par l'échantillon, sans jamais avoir pénétré à l'intérieur d'une particule, diminuant exponentiellement avec le nombre de réflexions successives, la mesure de la valeur effective de R_F doit être extrêmement sensible à la distribution de l'orientation des faces des granules formant la couche supérieure de la poudre et ne peut donc plus être estimée simplement à partir de relations théoriques.

Une mesure approchée de la réflectance de *Fresnel* globale de nos échantillons pulvérulents peut être tentée par une procédure comparable à celle de l'expérience préliminaire rapportée au paragraphe 4.2.2: L'intensité de la lumière détectée à la sortie de l'accessoire optique, de part et d'autre duquel des polariseurs auront été placés de sorte que leur plans de polarisation respectifs se trouvent perpendiculaires l'un à l'autre, peut être décrite par l'expression :

$$I_{\perp} = I_i \cdot \eta \cdot R_d \cdot (1 - R_F) \quad (5.15)$$

dans laquelle I_i représente l'intensité de la radiation polarisée tombant sur la surface de la poudre, et η un facteur comprenant à la fois l'efficacité de collection de la lumière réfléchie et la transmission du second polariseur vis-à-vis de la lumière polarisée aléatoirement. Si le filtre placé en aval de l'échantillon est tourné de 90° de sorte que son plan de polarisation soit parallèle à celui de l'autre,

l'intensité $I_{//}$ mesurée doit cette fois également comprendre la contribution directe des composantes de la réflexion de *Fresnel* ΔR_F qui n'auront pas été éliminées par les polariseurs croisés:

$$I_{//} = I_i \cdot \eta \cdot [R_d \cdot (1 - R_F) + \Delta R_F] \quad (5.15)$$

Nous l'avons vu au chapitre 4, cette part ΔR_F de la réflectance de *Fresnel*, effectivement écartée par l'arrangement des filtres polarisants, comprend à la fois une fraction de la réflexion spéculaire régulière, qui n'aurait pas été rejetée par la géométrie désaxée de l'accessoire, et une portion importante de la réflectance de *Fresnel* des faces individuelles des particules dont la polarisation a été conservée. En première approximation toutefois, on pourra estimer ΔR_F suffisamment proche de R_F pour confondre ces deux grandeurs. Si dans la relation (5.15), la réflectance diffuse est celle du standard $R_d^{\text{réf.}} = 1$, une identité $I_i \cdot \eta = I_{//}^{\text{réf.}}$ en découle immédiatement. La comparaison des équations (5.15) et (5.16) permet ainsi de tirer une expression approximative de la réflectance de *Fresnel* de l'échantillon :

$$R_F \approx \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//}^{\text{réf.}}} \quad (5.17)$$

Le tableau V présente les valeurs de ΔR_F déterminées typiquement pour les différentes poudres utilisées dans ce travail par la mesure successive des intensités I_{\perp} et $I_{//}$, relevées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$. Les facteurs de correction :

$$\beta_R = \frac{1 - R_F^{\text{réf.}}}{1 - R_F} \quad \text{et} \quad \beta_T = \frac{1}{1 - R_F} \quad (5.18)$$

des réflectance et transmittance observées, suggérés par les relations (5.12) et (5.13) et calculées à partir de l'approximation $R_F \approx \Delta R_F$, y figurent également.

Les résultats produits par ce type d'expérience montrent pour la poudre de KBr une valeur de ΔR_F effectivement inférieure d'un facteur 4 à la réflectance de *Fresnel*, estimée théoriquement pour une surface plane soumise à une irradiation diffuse.

Echantillons	R_F	β_R	β_T
KBr déshydraté standard	0.024	1	1.02
<i>LiChrosorb</i> traité par DMB	0.106	1.09	1.12
<i>LiChrosorb</i> traité par DMP.CN	0.075	1.06	1.08
<i>Cab-O-Sil</i> traité par DMB	0.074	1.05	1.08
<i>Cab-O-Sil</i> traité par DMP.CN	0.063	1.04	1.07

Tableau V Réflectances de *Fresnel* mesurées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ et facteurs de correction de la réflectance et de la transmittance diffuses, obtenus pour la poudre de référence de KBr et différentes silices entièrement recouvertes des substituants de DMB ou DMP.CN.

Dans le cas des silices de *LiChrosorb* et de *Cab-O-Sil*, les valeurs obtenues se rapprochent par contre très nettement de celles calculées par l'équation (2.95). Cette différence de comportement peut très probablement être attribuée à une disparité dans la morphologie des poudres et la géométrie à l'échelle microscopique de leur surface exposée. La couche supérieure des échantillons de silice fonctionnalisée se laisse relativement bien aplanir. Les particules friables de *LiChrosorb* et les très petites globules sphériques du *Cab-O-Sil* paraissent former, sous l'action du piston de la presse dynamométrique, un plan relativement lisse et continu. La référence de KBr, au contraire, constituée de granules plus anguleuses et de plus grandes dimensions, est plus susceptible en effet de présenter des aspérités et des failles à l'échelle de la taille des cristaux, qui seraient responsables de réflexions successives sur les faces de ces derniers.

Le traitement par l'aminosilane DMP.CN semble d'autre part devoir abaisser la réflectance de *Fresnel* des poudres de silice relativement à celles recouvertes par les substituants de DMB. Une atténuation de l'ordre de 25% ne peut toutefois être expliquée par l'absorbance négligeable d'une mono-couche de chromophore fixée sur les faces réfléchissantes des particules directement exposées. Il est donc probable que cet effet trouve son origine dans une meilleure concordance des indices de réfraction de l'oxyde solide ($n = 1.46$) et de la couche

organique nitrilée ($n = 1.453$) que dans le cas du recouvrement par les groupes dérivés du DMB ($n = 1.428$).

Dans ce qui suit, les mesures de réflectance et transmittance diffuses seront systématiquement corrigées par les facteurs β_R et β_T tabulés. Pour les mélanges de poudres et les silices à recouvrement mixte, caractérisés par différentes concentrations du chromophore -CN, des facteurs de correction seront estimés en première approximation par interpolation entre les deux valeurs extrêmes par une fonction linéaire de la fraction molaire $y(B)$ du substituant nitrilé:

$$\beta = y(B) \cdot [\beta (\text{DMP.CN}) - \beta (\text{DMB})] + \beta (\text{DMB}) \quad (5.19)$$

5.3.3 Inhomogénéité des coefficients optiques K et S

Parmi les hypothèses formulées pour la dérivation de la théorie de *Schuster, Kubelka et Munk*, figure en bonne place la constance des coefficients phénoménologiques K et S. Dans une poudre, qui par essence est un milieu discontinu, cette exigence implique une homogénéité à l'échelle macroscopique du pouvoir d'absorption et de diffusion de la lumière, et par conséquent de la concentration en chromophore et du nombre d'interfaces air/solide par unité de volume.

Dans les cas réels, plusieurs facteurs peuvent altérer cette unité des coefficients optiques dans le volume d'un échantillon. Nous avons vu au paragraphe 5.1.1 l'importance que peuvent revêtir des irrégularités géométriques proches de la surface. Des cratères ou des sillons creusés dans la poudre représentent évidemment un cas extrême dans la production d'inhomogénéités des paramètres K et S, puisque ceux-ci varient brusquement à leurs pourtours d'une valeur quelconque à zéro. D'autres phénomènes peuvent pourtant causer une variation continue des caractéristiques optiques du milieu en y créant en particulier des profils dans la profondeur de la poudre d'un seul ou des deux coefficients phénoménologiques à la fois.

La plupart des échantillons pulvérulents sont caractérisés par une certaine distribution des dimensions des particules qui les composent. Dans une poudre fluidifiée par des vibrations mécaniques, par exemple, les grains de plus grande

taille auront tendance à s'enfoncer, pour s'accumuler finalement au fond de la coupelle. Un profil dans l'axe vertical de la taille des granules pourrait donc ainsi intervenir. L'aire spécifique des particules les plus fines étant également la plus élevée, cette ségrégation de leurs dimensions se traduirait par un profil de la concentration des molécules adsorbées à la surface du solide et par conséquent du coefficient d'absorption K dans la profondeur de la poudre. Bien que le mode de sa variation soit plus difficile à prévoir, le coefficient de diffusion S doit également être affecté par un effet de ce type, qui modifie la distribution des interfaces dans le volume de l'échantillon.

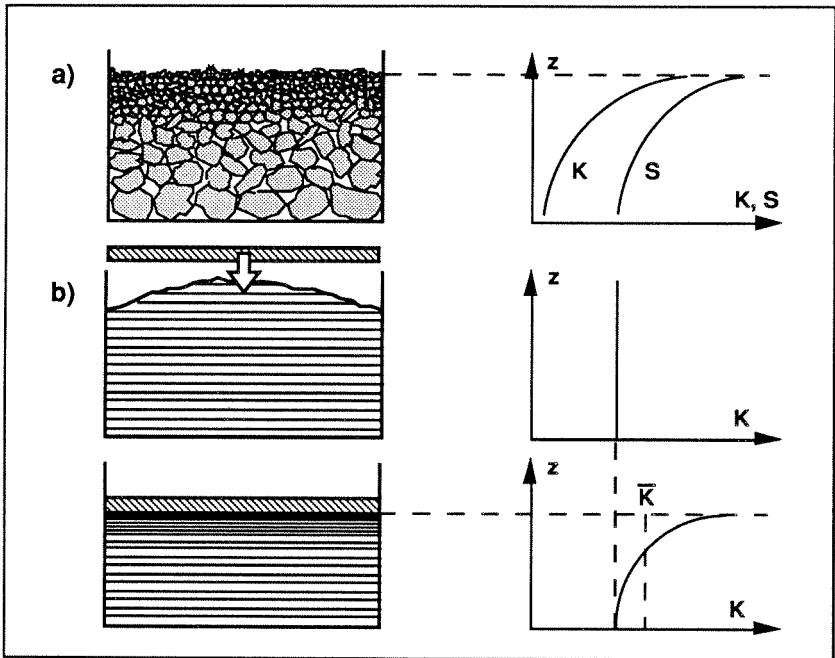


Figure 5.10 Illustration des causes possibles de l'apparition de profils des coefficients d'absorption et de diffusion dans la profondeur des échantillons. a) ségrégation des tailles de particules; b) compression de la poudre lors de l'aplanissement à la presse.

Une autre cause possible de l'apparition de profils des coefficients macroscopiques d'absorption et de diffusion dans la profondeur des échantillons peut être constituée par la compression des poudres lors de l'aplanissement de leurs surfaces. L'application d'une contrainte locale sur un milieu formé de particules engendre un compactage qui, par une transmission atténuée des efforts à travers tout l'échantillon, aboutit généralement à une distribution tridimensionnelle complexe de sa densité apparente. De nombreux facteurs entrent en ligne de compte dans la définition de l'état final d'une poudre contenue dans un récipient fermé et soumise à une pression sur sa surface. En dehors de l'intensité de la contrainte et de la géométrie de l'enceinte, la forme des granules, le frottement interne ainsi que la friction sur les parois peuvent être cités parmi ceux-ci.^{24, 25} De nombreux modèles ont tenté d'établir une relation entre ces différents paramètres et la distribution des densités au sein de la poudre. Le fait qu'il existe pourtant pratiquement autant d'équations différentes que d'auteurs démontre au besoin la difficulté du problème.²⁶ L'aplanissement de la surface de nos échantillons à la presse, contrairement à la technique de raclage latéral par une spatule, n'introduit que des contraintes verticales dans le volume de poudre. Bien qu'un gradient radial de la densité apparaisse inévitablement comme conséquence de la réaction des parois du récipient, dans l'axe de celui-ci et suffisamment loin des parois, un profil de compression unidimensionnel peut être considéré.

Dans ces conditions, le problème posé par l'existence d'une inhomogénéité des propriétés optiques du milieu peut être réduit à l'intégration du système d'équations différentielles fondamentales (2.51) et (2.52) de la théorie de *Schuster-Kubelka-Munk*, comprenant cette fois des coefficients K et S dépendants de la coordonnée verticale z . Bien qu'un effort remarquable soit consenti actuellement dans cette direction,²⁷ aucune solution analytique simple n'existe pour ce cas. Une modélisation des réflectances et transmittances diffuses passe en conséquent, après introduction des fonctions $K=f(z)$ et $S=f'(z)$, par une résolution numérique du système d'équations.

La méthode de calcul utilisée dans notre travail présente une alternative moins lourde à mettre en oeuvre que les techniques classiques d'intégration et qui s'est avérée à l'usage plus rapide. Plutôt que de tenter de résoudre directement le système d'équations différentielles, l'échantillon est conceptuellement découpé en

une série de tranches horizontales d'épaisseur infinitésimale Δz . Dans chacune de ces strates prises isolément, les coefficients d'absorption et de diffusion, dont les valeurs sont données par l'expression de leur profil, peuvent être considérés comme constants. Les solutions hyperboliques de Kubelka (5.4) et (5.5), dans lesquelles on aura introduit $d = \Delta z$, peuvent par conséquent y être directement appliquées. De la sorte, le problème est réduit à l'évaluation des réflectance et transmittance diffuses globales d'un empilement de n couches dont on connaît pour chacune individuellement les valeurs de R et T .

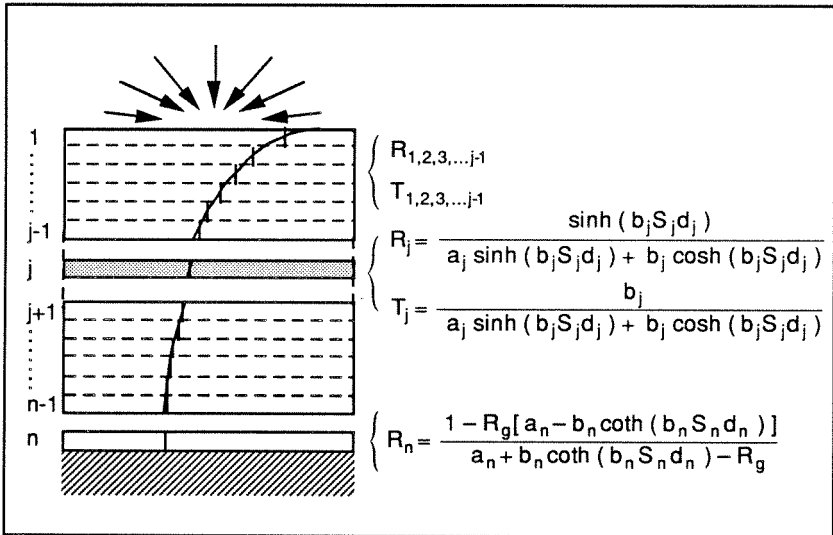


Figure 5.11 Illustration du principe de la méthode d'évaluation numérique des réflectance et transmittance d'un lit de poudre, caractérisé par des profils des coefficients optiques K et S dans sa profondeur. La couche est subdivisée artificiellement en n strates quasi-différentielles dont les fonctions diffuses peuvent être calculées par les solutions hyperboliques (5.4) et (5.5). Les réflectance et transmittance globales de l'empilement sont finalement tirées par application itérative des relations (2.68) et (2.69) à l'ensemble des $(j-1)$ premières couches d'une part et de la j -ième strate d'autre part.

La solution du problème de la réflectance et de la transmittance de deux couches homogènes superposées a déjà été présentée au paragraphe 2.2.3. Le processus itératif, esquissé par les équations (2.70) et (2.71), peut être généralisé au cas d'un empilement de j strates quasi-différentielles. Les fonctions diffuses globales $R_{(j)}$ et $T_{(j)}$ de la pile y sont tirées des réflectance R_j et transmittance T_j caractéristiques de la couche individuelle j , calculées par les relations hyperboliques de *Kubelka*, et des valeurs $R_{(j-1)}$ et $T_{(j-1)}$, déterminées pour l'ensemble des $(j-1)$ strates, disposées au-dessus de cette dernière couche:

$$R_{(j)} = R_{(j-1)} + \frac{T_{(j-1)}^2 \cdot R_j}{1 - R_{(j-1)} \cdot R_j} \quad (5.20)$$

$$T_{(j)} = \frac{T_{(j-1)} \cdot T_j}{1 - R_{(j-1)} \cdot R_j} \quad (5.21)$$

L'ensemble du processus de calcul numérique est intégré au programme 'PROFIT', présenté en annexe. Différentes équations des profils, de forme exponentielle, polynômiale, gaussienne ou encore de puissance peuvent y être choisies. Les coefficients phénoménologiques d'absorption des différents échantillons, de par leur mode de détermination par les méthodes établies au paragraphe 5.2, représentent à chaque fois une valeur moyenne sur toute la profondeur de la poudre. L'un des paramètres de l'équation du profil de K se trouve en conséquence fixé. Les paramètres libres restant, ainsi que tous ceux du profil du coefficient de diffusion, constituent autant de variables supplémentaires du problème qui devront être ajustées aux résultats expérimentaux.

La figure 5.12 montre les résultats d'une simulation numérique de la réflectance diffuse, calculée à partir du modèle de *Kubelka* adapté au cas de profils du coefficient phénoménologique d'absorption. La variation de K entre le fond de la poudre ($z = 0$) et sa surface ($z = d$) y est supposée répondre à une relation exponentielle de la forme :

$$K(z) = B \cdot \exp [-A \cdot (1 - z/d)] \quad (5.22)$$

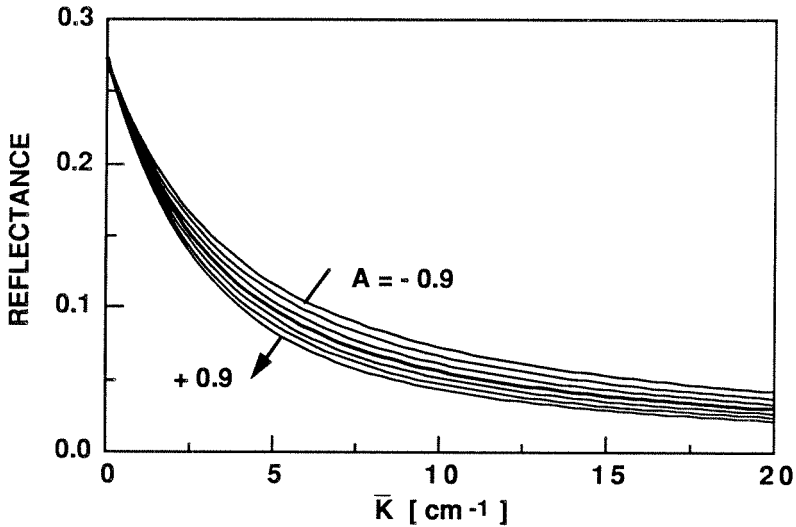


Figure 5.12 Simulation numérique de la réflectance diffuse d'échantillons d'épaisseur $d = 0.3$ cm, caractérisés par un coefficient de diffusion constant $S = 1.25$ cm⁻¹ et différents coefficients d'absorption moyens \bar{K} . La méthode numérique itérative adaptée au modèle de *Kubelka* permet de tenir compte de profils exponentiels du coefficient $K(z)$. Le paramètre A de la fonction (5.22) est varié entre -0.9 et 0.9 par pas de 0.3. La courbe en trait gras représente le cas d'un coefficient d'absorption constant ($A=0$).

La grandeur adimensionnelle A , qui définit dans ces conditions l'escarpement du profil, est fixée à différents niveaux compris entre -0.9 et +0.9. Alors que des valeurs négatives de A signifient une augmentation de l'absorption de la poudre avec la profondeur, un paramètre positif dénote au contraire une absorption maximale à la surface de l'échantillon. A chaque valeur du coefficient moyen \bar{K} , reportée en abscisse, correspond donc une valeur déterminée pour le paramètre B [cm⁻¹], qui représente par ailleurs le coefficient d'absorption prévalant à la surface de la poudre ($z = d$). Les courbes obtenues, pour un coefficient de diffusion constant $S = 1.25$ cm⁻¹, montrent que des profils caractérisés par une valeur positive du paramètre A entraînent une décroissance plus rapide de la réflectance diffuse en fonction de la concentration moyenne en absorbeur que dans une situation où le

coefficient K serait constant dans tout le volume de l'échantillon. Un comportement inverse est évidemment observé pour des paramètres $A < 0$. Une concentration des chromophores à proximité de la surface assure donc de toute évidence une absorption plus efficace de la lumière que si une même quantité de ceux-ci étaient dispersée de manière homogène dans la totalité du volume de la poudre.

La figure 5.13 présente le même type de simulation numérique, accomplie cette fois pour un coefficient d'absorption K constant et un profil exponentiel du coefficient de diffusion $S(z)$:

$$S(z) = B' \cdot \exp [-A' \cdot (1 - z/d)] \quad (5.23)$$

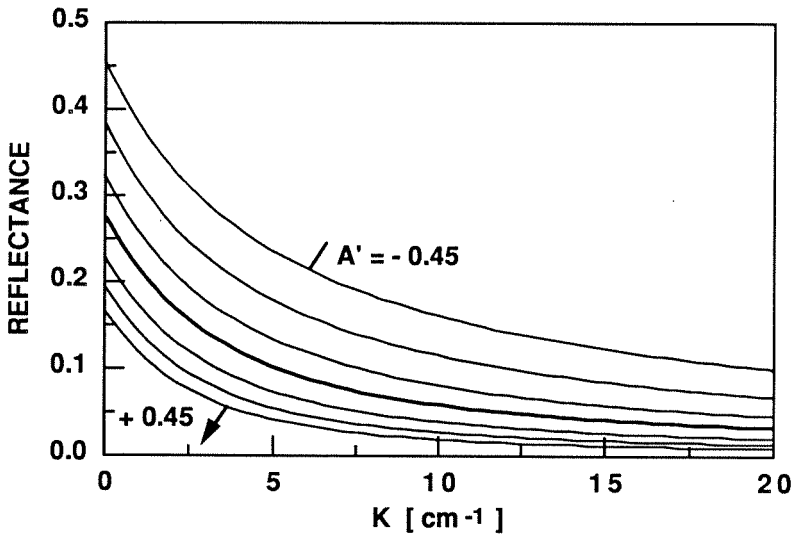


Figure 5.13 Simulation numérique de la réflectance diffuse d'échantillons d'épaisseur $d = 0.3$ cm, caractérisés par un coefficient de diffusion moyen $\bar{S} = 1.25 \text{ cm}^{-1}$ et différents coefficients d'absorption K , constants sur toute la profondeur de la poudre. La méthode numérique itérative incorpore des profils exponentiels du coefficient $S(z)$. Le paramètre A' de la fonction (5.23) y est varié entre -0.45 et 0.45 par pas de 0.15 . La courbe en trait gras représente le cas d'un coefficient de diffusion constant ($A' = 0$).

Le coefficient de diffusion moyen $\bar{S} = 1.25 \text{ cm}^{-1}$ étant maintenu constant, une modification du paramètre A' provoque une large variation du coefficient $S(d) = B'$, caractéristique de la surface de l'échantillon. De manière surprenante, les réflectances diffuses les plus élevées sont observées pour des valeurs négatives du paramètre A' . Une diffusion de la lumière plus importante en surface que dans la profondeur de la couche de poudre, bien loin d'augmenter la réflectance comme on aurait pu s'y attendre, semble donc plutôt causer un piègeage beaucoup plus efficace de la radiation au sein de l'échantillon. Une comparaison des figures 5.11 et 5.12 suggère également, dans le domaine d'absorption couvert par les graphes, une sensibilité beaucoup plus importante de la réflectance diffuse vis-vis d'une inhomogénéité du coefficient phénoménologique de diffusion S que par rapport à un profil comparable du coefficient d'absorption.

5.4 APPLICATION A LA SPECTROMETRIE DES SILICES TRAITEES

Les résultats obtenus pour les mélanges de poudres de *LiChrosorb*, déjà exposés à la figure 5.9, sont repris et corrigés pour les effets causés par la réflexion de *Fresnel*. Cette correction par l'application des facteurs β , tirés du tableau V et de la relation (5.19), représente une augmentation des valeurs brutes de la réflectance absolue. Celle-ci varie de 6 % aux hautes concentrations en chromophore à 9 % pour les absorptions les plus faibles. Le meilleur ajustement de la relation hyperbolique (5.4) aux points expérimentaux est illustré par le graphe de la figure 5.14.

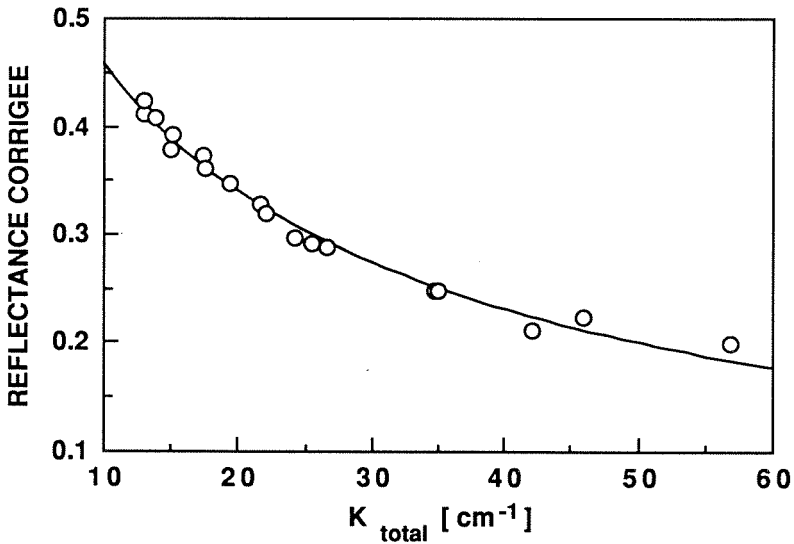


Figure 5.14 Réflectances diffuses absolues d'échantillons de 3 mm de profondeur de poudres de *LiChrosorb*, caractérisées par différentes concentrations du chromophore -CN. Les mesures effectuées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ sont corrigées par les facteurs β pour tenir compte de l'effet de la réflexion de *Fresnel*. La courbe continue représente le meilleur ajustement possible de l'équation (5.4) aux points expérimentaux, sans l'intervention d'aucun profil des propriétés optiques. Un coefficient de diffusion $S = 26.2 \text{ cm}^{-1}$ est ainsi obtenu.

L'excellente description des points par la courbe calculée démontre que, moyennant quelques corrections des mesures, le modèle de *Kubelka* s'applique de façon satisfaisante, sans que des profils des coefficients phénoménologiques ne doivent être invoqués. La valeur du coefficient de diffusion S , produite par la procédure d'ajustement, s'établit dans ces conditions à $26.2 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

Le même type d'expérience est mené sur des mélanges en diverses proportions de deux poudres de *Cab-O-Sil*, traitées jusqu'à saturation de leurs surfaces par les aminosilanes DMB et DMP.CN respectivement. La réflectance diffuse absolue d'échantillons de 3 mm d'épaisseur est relevée sur les spectres au nombre d'onde $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique du maximum du pic d'absorption du groupe nitrile. La figure 5.15 montre le graphe des fonctions de *Kubelka-Munk* $\mathcal{F}(R)$, calculées à partir des mesures brutes de la réflectance absolue.

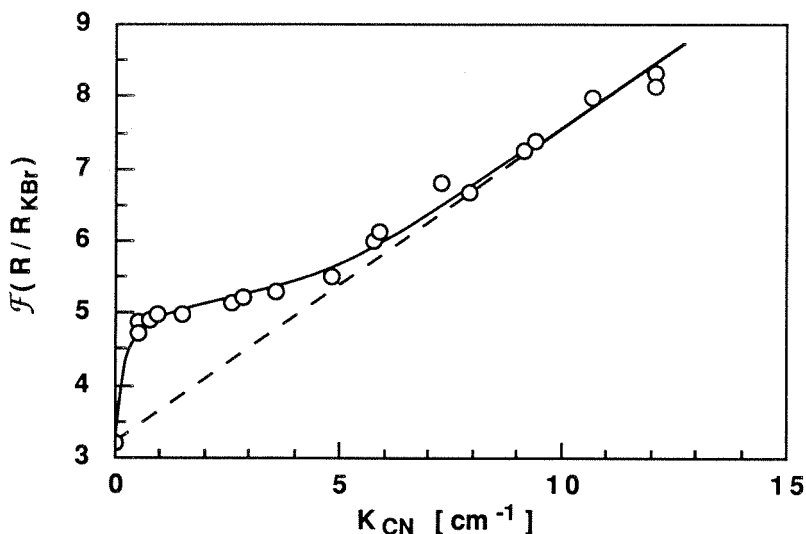


Figure 5.15 Fonctions de *Kubelka-Munk* de la réflectance diffuse absolue à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ de couches de 3 mm d'épaisseur de poudres de *Cab-O-Sil* contenant différentes concentrations du substituant dérivé de DMP.CN. Les coefficients d'absorption reportés en abscisse sont calculés pour ces seuls chromophores.

La courbe tourmentée obtenue dénote à première vue un échec total du modèle simplifié. En dehors de l'absorption résiduelle du support de silice qui n'a pas été prise en compte, un tel résultat doit trouver sa cause dans une opacité insuffisante de l'échantillon. Aux basses concentrations de chromophore, la transmittance partielle de la couche provoque naturellement une importante diminution de la réflectance relativement aux prévisions du modèle, établi sur la base d'une épaisseur quasi-infinie de la poudre. La part de la lumière transmise au travers du lit diffusant s'amenuisant avec l'augmentation de l'absorption, cet écart diminue toutefois, au point que le comportement observé se rapproche d'une certaine linéarité pour des coefficients K_{CN} supérieurs à 8 cm^{-1} .

La solution simplifiée de la théorie phénoménologique ayant à nouveau montré ses limites dans la description des propriétés optiques d'un système réel, le modèle hyperbolique complet de *Kubelka* est appliqué aux mêmes mesures, après mise en oeuvre des corrections de l'absorption propre de la silice et de l'effet de la réflexion de *Fresnel*. Le coefficient d'absorption global K_{total} est ainsi calculé par addition aux coefficients tirés de la concentration des substituants de DMP.CN d'une valeur de $K_{silice} = 3 \text{ cm}^{-1}$, déterminée plus tôt pour le support de *Cab-O-Sil*. La réflectance absolue est affectée d'autre part, dans une mesure de l'ordre de 4 à 5%, par les facteurs correctifs donnés par la table V et la relation d'interpolation (5.19). Les points corrigés obtenus dans ces conditions sont reportés sur le graphe de la figure 5.16. La courbe en traitillé y représente le meilleur ajustement possible de l'équation (5.4). Une déviation systématique de la tendance affichée par les données expérimentales relativement à la courbe calculée étant observée, le modèle quantitatif utilisé s'avère en l'état également insuffisant. En dernier recours, des profils des coefficients phénoménologiques d'absorption K et de diffusion S doivent donc y être introduits. Plusieurs types de fonctions $K=f(z)$ et $S=f(z)$ ont été testées par application du programme d'ajustement non-linéaire "PROFIT". Les meilleurs résultats ont été enregistrés pour des dépendances vis-à-vis de la cote z de forme exponentielle :

$$K(z) = C + B \cdot \exp [-A \cdot (1 - z/d)] \quad (5.24)$$

$$S(z) = C' + B' \cdot \exp [-A' \cdot (1 - z/d)] \quad (5.25)$$

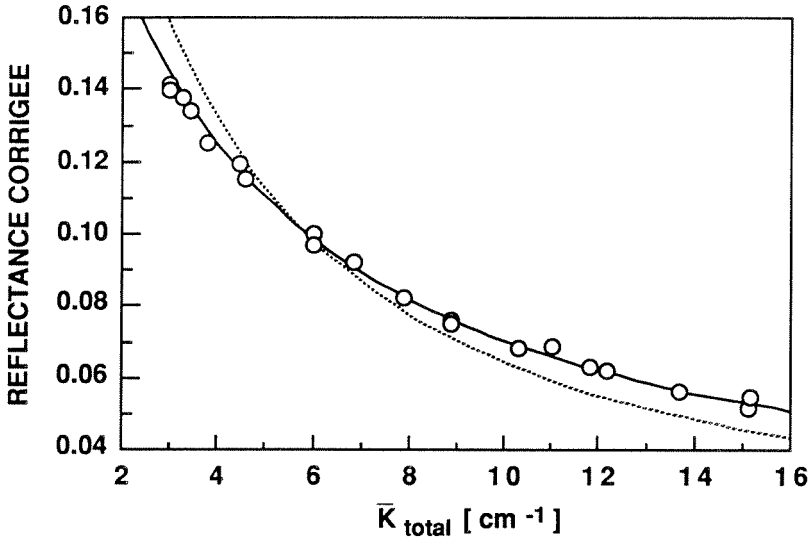


Figure 5.16 Réflectances diffuses absolues d'échantillons de 3 mm de profondeur de poudres de *Cab-O-Sil*, caractérisées par différentes concentration du substituant de DMP.CN. Les mesures effectuées à $\bar{\nu} = 2247$ cm⁻¹ sont corrigées par les facteurs β tenant compte de l'effet de la réflexion de *Fresnel*. La courbe traitillée représente le meilleur ajustement possible de l'équation (5.4) aux points expérimentaux. La courbe continue est calculée grâce à la méthode numérique itérative après introduction de profils des coefficients K et S dans la profondeur de l'échantillon. Le meilleur ajustement possible des paramètres des équations (5.24) et (5.25), simplifiées par l'égalité $C = C' = 0$, aboutit aux valeurs : $A = 0.80$, $A' = 0.34$ et $B' = 1.5$ cm⁻¹.

En absence de tout profil des coefficients phénoménologiques, on dispose d'une seule relation mathématique, donnée par le modèle, pour une seule inconnue: le coefficient de diffusion S . Le système dans ces conditions est donc entièrement déterminé pour chaque point expérimental et une solution unique attendue. L'introduction d'une relation additionnelle, sous la forme de la mesure de plusieurs points, permet ainsi de juger de l'applicabilité du modèle. La prise en compte d'inhomogénéités de K et de S introduit de nombreuses inconnues supplémentaires. En dehors des équations des profils et du modèle adapté,

l'expression du coefficient d'absorption moyen \bar{K} , reporté en abscisse, apporte une relation qui limite à 2 le nombre de paramètres indéterminés de l'équation (5.24) du profil de K, et à 5 le total des variables du problème à ajuster simultanément. Le système se trouvant dans ces conditions doublement indéterminé, une simplification des expressions (5.24) et (5.25) s'avère nécessaire.

En posant arbitrairement $C = C' = 0$, l'opération d'adaptation des trois autres paramètres du modèle complet aux données, conduite par l'ordinateur, livre les valeurs: $A = +0.80$, $A' = +0.34$ et $B' = 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux derniers paramètres fixent le niveau moyen du coefficient de diffusion dans les échantillons à $\bar{S} = 1.25 \text{ cm}^{-1}$. La ligne continue, tracée sur le graphe de la figure 5.16, matérialise les réflectances diffuses absolues évaluées numériquement dans ces conditions. La superposition parfaite des points expérimentaux et de la courbe théorique démontrent, moyennant l'introduction de profils des coefficients phénoménologiques dans la profondeur de l'échantillon, le succès du modèle général de *Kubelka-Munk*. Un écart de l'ordre de $\pm 5\%$ par rapport aux paramètres optimaux ainsi obtenus provoque un abaissement notable de la qualité de l'ajustement. Rien n'interdit toutefois que d'autres types d'équations des profils, accompagnés d'un ensemble distinct de paramètres, puissent également aboutir à un ajustement de qualité comparable.

Les profils des coefficients phénoménologiques K et S selon la coordonnée verticale, déterminés comme étant les plus aptes à décrire les résultats expérimentaux par le modèle utilisé, sont illustrés sous une forme réduite adimensionnelle à la figure 5.17. Dans le cas de l'absorption comme de la diffusion, les valeurs positives de A et A' obtenues impliquent une décroissance des coefficients dans la profondeur de l'échantillon. Les effets respectifs de telles inhomogénéités des propriétés optiques des poudres sur leur réflectance diffuse peuvent être observés quantitativement sur les figures 5.11 et 5.12. Le coefficient de diffusion moyen $\bar{S} = 1.25 \text{ cm}^{-1}$, qui y avait été fixé, correspond en effet exactement à la valeur optimale de \bar{S} , tirée des paramètres $A' = 0.34$ et $B' = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ajustés dans ce dernier cas.

L'augmentation de l'absorption de la lumière au voisinage de la surface de l'échantillon peut être facilement expliquée par la compression de la poudre intervenant lors de son aplanissement à la presse. Pour les poudres de *LiChrosorb*, plus denses et beaucoup moins compressibles, cette opération n'avait pas paru

devoir impliquer d'inhomogénéités des coefficients optiques. Une élévation de la densité de compactage à la surface d'un facteur 2 environ par rapport au fond de la coupelle, suggérée par la forme du profil de $K(z)$ obtenue, est par contre tout-à-fait compatible avec la morphologie très lâche des poudres de *Cab-O-Sil*.

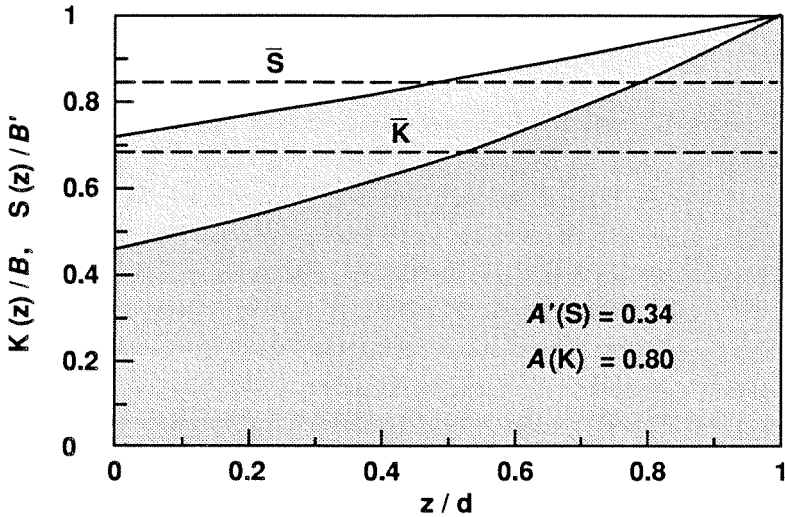


Figure 5.17 Présentation graphique sous forme réduite des fonctions $K(z)$ et $S(z)$, décrites par les équations (5.24) et (5.25). Les paramètres sont donnés par les valeurs ajustées dans le modèle aux points expérimentaux de la figure 5.16: $C = C' = 0$, $A = 0.80$, $A' = 0.34$, $B' = 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Les coefficients $K(z)$ et $S(z)$ sont dans les deux cas normalisés relativement à leur valeur respective à la surface de l'échantillon ($z/d = 1$). Les lignes en traitillé représentent les niveaux moyens des coefficients réduits: \bar{K}/B et \bar{S}/B' .

Bien qu'étant affecté dans une moindre mesure, le coefficient phénoménologique de diffusion apparaît à la surface près de 20% supérieur à sa valeur moyenne. Tout semble donc indiquer qu'une compression du milieu implique en même temps une augmentation de son pouvoir dispersant. Dans une approche simpliste, on peut percevoir le paramètre S comme une mesure du nombre d'interfaces rencontrées par la lumière par unité de profondeur. Une élévation de

la densité d'une poudre formée de particules relativement distantes en moyenne les unes des autres doit bien, dans un premier temps au moins, augmenter la concentration de ces centres de diffusion. Un effet totalement opposé a pourtant été rapporté par *Griffiths et al.*³ pour leur système modèle constitué par une dispersion de 0.2% de caféine dans le KCl, où une diminution importante du coefficient de diffusion a été observé lors de l'application d'une pression sur les échantillons.

Une compression de la poudre par application d'une contrainte mécanique sur sa surface ne peut en aucune façon assurer une densité homogène sur toute sa profondeur. Or, il a été observé dans la simulation numérique de la figure 5.13 qu'un profil du coefficient de diffusion pouvait affecter la réflectance d'une couche de façon très prononcée, sans pour autant que la valeur moyenne de celui-ci ne varie. De manière à séparer les effets du compactage et de l'apparition d'inhomogénéités des propriétés optiques, des échantillons constitués de mélanges de poudres de *Cab-O-Sil* contenant différentes concentrations du substituant de DMP.CN ont fait l'objet d'une préparation particulière: Une quantité de poudre, correspondant à un peu plus du dixième du volume de la coupelle d'analyse, est comprimée par l'action d'un piston cylindrique coulissant à l'intérieur de cette dernière. Une pression de valeur déterminée est appliquée par la presse dynamométrique et maintenue pendant une minute. Une nouvelle quantité de poudre est alors chargée au-dessus de cette première couche et comprimée à son tour de la même manière. La première strate est ainsi soumise une seconde fois à une contrainte mécanique. Son degré de compactage maximum correspondant à la pression appliquée ayant pourtant déjà été atteint, sa densité ne peut plus être altérée. L'opération est répétée de sorte à obtenir un échantillon de 3 mm d'épaisseur, formé d'une dizaine de couches superposées, suffisamment minces pour que les coefficients K et S puissent y être considérés comme constants. Trois séries de mesures de la réflectance à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ sont ainsi produites en fonction du coefficient global d'absorption par application de pressions de 6.0, 12.0 et 107.5 kgf/cm², respectivement. Dans chaque cas, une pesée du porte échantillon plein permet de déterminer la masse volumique de la poudre comprimée, nécessaire au calcul des valeurs de K_{total} .

Les résultats présentés par la figure 5.18 montrent que les réflectances absolues, dûment corrigées pour les effets de la réflexion de *Fresnel*, augmentent sensiblement lors de l'élévation de la pression de 6 à 12 kgf/cm², pour s'abaisser à nouveau lorsque le compactage est effectué à une pression dépassant 100 kgf/cm².

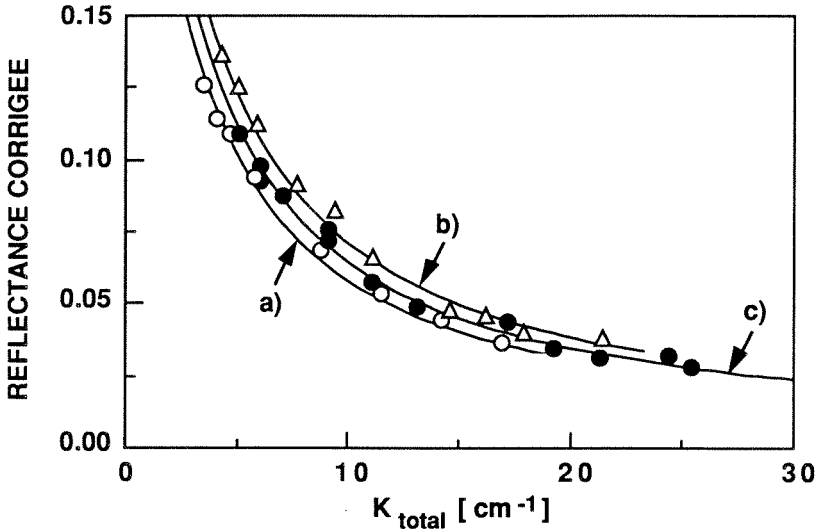


Figure 5.18 Réflectances diffuses absolues d'échantillons de 3 mm de profondeur de mélanges de poudres de *Cab-O-Sil*. Les couches sont préparés sous la forme d'un empilement d'une dizaine de strates minces pré-comprimées sous une pression de a) 6.0 kgf/cm², b) 12.0 kgf/cm² et c) 107.5 kgf/cm². Les courbes continues représentent dans chaque cas le meilleur ajustement possible de l'équation (5.4) du modèle de *Kubelka*.

Pour chaque famille de points expérimentaux, le modèle hyperbolique de *Kubelka* est ajusté avec succès, livrant ainsi les valeurs du coefficient de diffusion S , sans que des profils ne doivent être invoqués. Les résultats de l'ajustement des courbes théoriques aux données empiriques sont reportés au tableau VI, en regard des mesures de la masse volumique des poudres. Celles-ci révèlent pour la plus basse pression déjà une augmentation de la densité de compactage de l'ordre de 40%. Des pressions du double ou de près de 18 fois supérieures augmentent encore

cette densité jusqu'à atteindre plus de deux fois la valeur de la masse volumique naturelle de 120 g/l des supports de *Cab-O-Sil* dérivatisés.

Pression [kgf/cm ²]	ρ [g/l]	S [cm ⁻¹]
~ 0	130	(1.25)
6.0	170	1.30
12.0	220	1.65
107.5	260	1.47

Tableau VI Résultats de l'ajustement dans le modèle de *Kubelka* du coefficient de diffusion S aux données expérimentales de la figure 5.18. La valeur moyenne à pression nulle, indiquée pour comparaison, correspond en fait au cas illustré par la figure 5.16, où des profils des coefficients d'absorption et de diffusion ont pourtant été établis.

A l'image des courbes de réflectance, les coefficients de diffusion ajustés aux mesures s'élevèrent dans un premier temps avec l'augmentation de la densité de compactage, pour finalement diminuer pour la pression appliquée la plus élevée. Un tel comportement peut être expliqué par deux phases de la compression de la poudre lâche de *Cab-O-Sil*. Dans un premier temps, la concentration des centres de diffusion rencontrés par la lumière, et par conséquent le coefficient phénoménologique S, augmentent en relation directe avec la densité du milieu. Le rapprochement des particules entraîne toutefois simultanément un accroissement des points de contact entre elles et donc une diminution du nombre net d'interfaces présentées par la couche. A l'extrême, on sait que des pressions suffisamment élevées sont capables de produire des pastilles translucides. Au delà d'une certaine limite, ce dernier effet devenant prédominant, le pouvoir diffusant de la poudre doit donc effectivement baisser. Le KCl employé communément comme matrice diluante se présente, à l'instar de notre standard de KBr, sous la forme d'une poudre compacte, formée de granules anguleuses. Une pression de l'ordre de 70 à 1000 kgf/cm², appliquée sur la surface d'un tel système ne peut

guère entraîner qu'un réarrangement de la position des grains, qui tendront alors à aligner leurs faces. Seul un comportement correspondant à la deuxième phase de la compression de nos échantillons de *Cab-O-Sil* traitées, où le coefficient de diffusion décroît, doit donc dans ce cas logiquement être observé.³

Les poudres de *LiChrosorb* apparaissent également constituées par des granules anguleuses, que l'on serait tenté de rapprocher de celles des d'halogénures alcalins. Une expérience identique est donc réalisée pour des échantillons de 3 millimètres d'épaisseur de cette silice traitée, également préparés sous forme d'un empilement de couches comprimées individuellement. Les résultats des mesures corrigées de la réflectance absolue, relevées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ pour différentes concentrations du chromophore, sont reportés sur les graphes de la figure 5.19. Les masses volumiques déterminées pour les différents échantillons montrent qu'une densité maximale de 35% environ supérieure à la densité naturelle de la poudre est pratiquement atteinte déjà pour la pression la plus basse. Les coefficients de diffusion obtenus dans chaque cas par ajustement du modèle hyperbolique aux points expérimentaux sont présentés par le tableau VII. Le compactage de la poudre n'évoluant plus en fonction de la pression appliquée au delà de 6 kgf/cm^2 , le paramètre S s'établit à une valeur constante évaluée à $48 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Pression [kgf/cm^2]	ρ [g/l]	S [cm^{-1}]
~ 0	350-370	26.5
6.0	480	48.1
12.0	500	49.2
107.5	500	47.0

Tableau VII Résultats de l'ajustement dans le modèle de *Kubelka* du coefficient de diffusion S aux données expérimentales de la figure 5.19. La valeur moyenne à pression nulle, indiquée pour comparaison, correspond au cas illustré par la figure 5.14, où un simple aplatissement de la surface à la presse a été effectué.

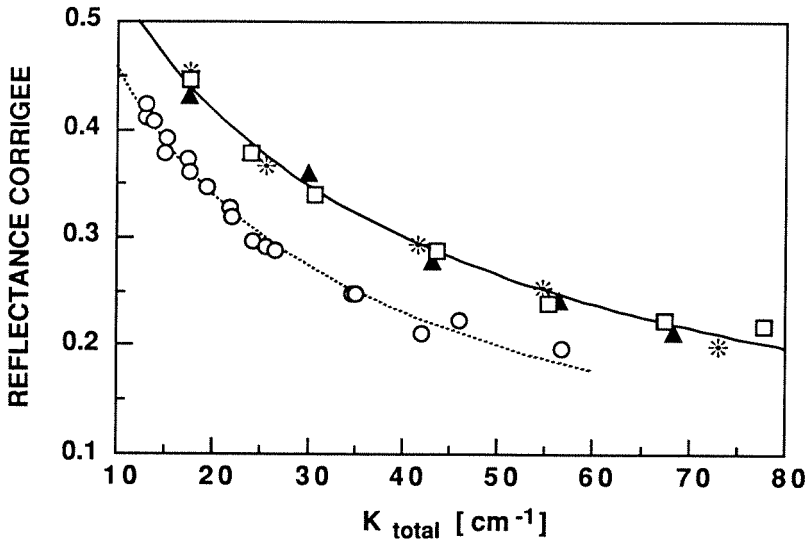


Figure 5.19 Réflectances diffuses absolues d'échantillons de 3 mm de profondeur de mélanges de poudres de *LiChrosorb*. Les couches sont préparées sous la forme d'un empilement d'une dizaine de strates minces comprimées individuellement sous une pression de 6.0 kgf/cm² (—▲—), 12.0 kgf/cm² (—*—) et 107.5 kgf/cm² (—□—). Pour comparaison, les données obtenues à la figure 5.14 pour des poudres non comprimées sont également reportées (---○---). Les courbes représentent les meilleurs ajustements possibles de l'équation (5.4) du modèle de Kubelka.

Pour un taux de compression relativement modeste en comparaison avec ceux obtenus dans le cas de *Cab-O-Sil*, l'amplification par un facteur 2 du coefficient de diffusion peut paraître extrêmement important. A la différence des cristaux d'halogénures alcalins, les particules de *LiChrosorb* présentent une porosité élevée. Celle-ci constitue à l'intérieur même de chaque grain un ensemble d'interfaces susceptibles de disperser la lumière. Un contact plus étroit entre les faces des particules ne diminue donc que de manière négligeable le nombre de centres de diffusion efficaces. Des observations par microscopie électronique, d'autre part, ont laissé entrevoir une certaine fragilité des particules de ce type de silice qui tendent relativement facilement à se briser sous l'effet de

contraintes mécaniques. Une fragmentation possible des granules lors du compactage par application de la pression doit donc être prise en compte, et pourrait se trouver à l'origine de l'élévation considérable du coefficient de diffusion des poudres de *LiChrosorb* comprimées.

La théorie de *Kubelka-Munk* adaptée à la non-idéalité de nos systèmes n'a jusqu'ici été testée que dans le cas des mesures de réflectance. Les solutions hyperboliques générales (5.4) et (5.5) permettent pourtant de considérer simultanément la transmittance diffuse des échantillons. Des couches de 0.13 cm d'épaisseur d'une poudre constituée de mélanges en diverses proportions de silices de *Cab-O-Sil*, traitées respectivement par DMB et DMP.CN, sont préparées dans le porte-échantillon formé par le détecteur photo-pyroélectrique. 10 mg de poudre y sont soumis à chaque fois pendant quelques secondes à une homogénéisation par vibrations. Les spectres de réflectance et de transmittance sont alors enregistrés consécutivement, sans aucune intervention sur les échantillons ou la géométrie optique entre les deux mesures. Après normalisation par les spectres de référence de la poudre de 3 mm d'épaisseur de KBr et du film de PVDF noirci, respectivement, les mesures relevées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ pour différentes concentrations du chromophore CN sont encore corrigées pour l'absorption propre de la silice et les effets de la réflexion de *Fresnel*. Les réflectances et transmittances diffuses absolues obtenues dans ces conditions sont reportées sur le graphe de la figure 5.20. L'ordre de grandeur des incertitudes entachant leur détermination sont comme auparavant estimées à ± 6 et ± 5 %. Les équations des solutions hyperboliques de *Kubelka* (5.4) et (5.5) sont ajustées simultanément pour les deux groupes de points expérimentaux. Les courbes optimales calculées par le programme "PROFIT" apparaissent alors coïncider de manière très satisfaisante avec leurs données respectives. Effectivement improbables dans une couche diffusante d'aussi faible épaisseur dont la surface n'a été soumise à aucune contrainte mécanique, des profils des propriétés optiques n'ont pas cette fois à être invoqués. Le coefficient phénoménologique de diffusion constituant dans ces conditions le seul paramètre d'un système entièrement déterminé, son ajustement aboutit à une valeur de $S = 1.10 \text{ cm}^{-1}$.

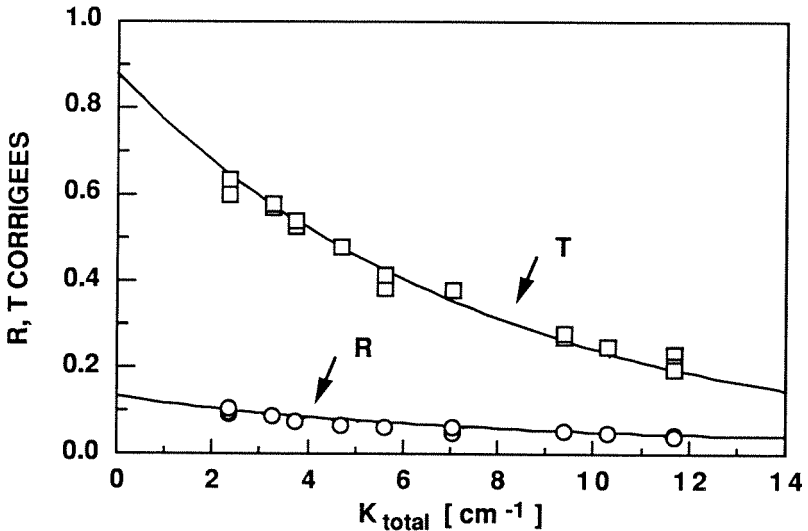


Figure 5.20 Réflectances et transmittances diffuses absolues de couches de 0.13 cm d'épaisseur de mélanges en différentes proportions de poudres de *Cab-O-Sil* recouvertes des substituants de DMB et DMP.CN. Les mesures relevées à $\bar{\nu}=2247\text{ cm}^{-1}$ sont corrigées pour l'effet de la réflexion de *Fresnel*. Les courbes continues représentent le résultat du meilleur ajustement possible des équations (5.4) et (5.5) aux points expérimentaux, obtenu pour un coefficient de diffusion de $S = 1.10\text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas de l'échantillon plus épais de *Cab-O-Sil* pour lequel des profils exponentiels ont été introduits, le coefficient de diffusion $S(z)$ de la lumière à la surface a été déterminé comme étant de $S(d)= B'= 1.50\text{ cm}^{-1}$. Une telle valeur correspond au fond de la couche, où l'effet de la compression se fait le moins sentir, à un paramètre $S(0)= 1.08\text{ cm}^{-1}$. Une remarquable concordance de ce dernier chiffre avec celui obtenu par l'ajustement simultané des fonctions diffuses d'échantillons minces est donc observée, qui doit être indicative de la validité générale des modèles employés.

Une bonne corrélation entre les mesures respectives de réflectance et de transmittance est affichée par la figure 5.20, où celles-ci sont ajustées avec succès pour un coefficient S commun. La compatibilité entre les deux modes de mesures

des fonctions diffuses peut également être testée à l'inverse en comparant les coefficients d'absorption tirés à différentes longueurs d'ondes à partir des spectres d'un seul échantillon. Sur les spectres DRIFT et DTIFT normalisés obtenus à partir d'une couche de 0.13 cm d'une poudre de *Cab-O-Sil* entièrement recouverte du substituant nitrile, les valeurs de R et T sont extraites pour plusieurs nombres d'onde compris entre 2220 et 2280 cm^{-1} , soit sur toute la région spectrale recouvrant le pic caractéristique de l'absorption du groupement fonctionnel cyano. Ces mesures reportées graphiquement sur les courbes théoriques tracées à la figure 5.20 permettent de produire les différentes valeurs du coefficient d'absorption global. Les moyennes, obtenues en effectuant l'opération par trois fois sur des spectres enregistrés indépendamment, sont présentées à la figure 5.21.

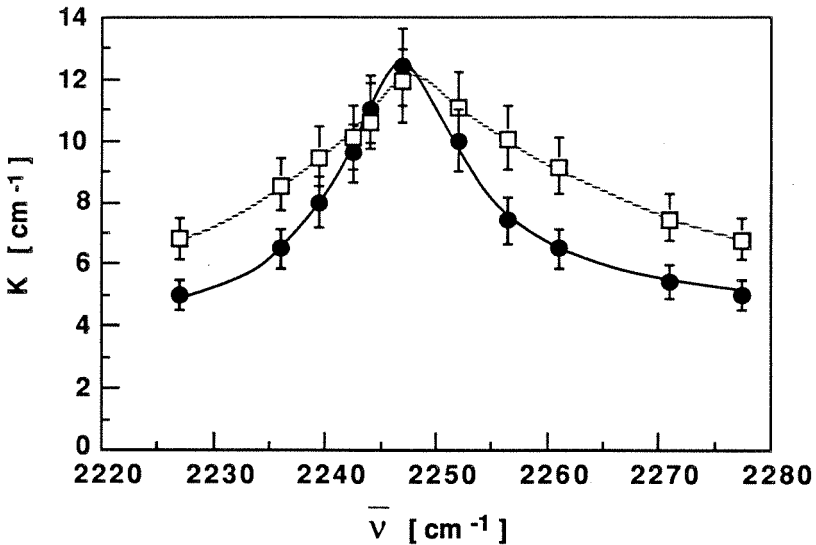


Figure 5.21 Coefficients d'absorption au voisinage du pic caractéristique du groupe CN d'une couche de 0.13 cm d'une poudre de *Cab-O-Sil* traitée jusqu'à saturation de sa surface par l'aminosilane DMP.CN. Les valeurs globales du paramètre phénoménologique sont tirées à partir des spectres de réflectance (●) et de transmittance (□) diffusés normalisés ainsi que des courbes reportées sur le graphe de la figure 5.20.

Si l'on pouvait effectivement s'attendre au vu de la figure 5.20 à un bon recouvrement des spectres du coefficient d'absorption au maximum du pic et à son voisinage immédiat, on peut par contre s'estimer relativement déçu de l'écart observé aux nombres d'ondes inférieurs à 2240 cm^{-1} et supérieurs à 2255 cm^{-1} . Aucune déviation systématique des mesures de la transmittance n'ayant été enregistrée relativement à la théorie aux basses concentrations de chromophore, cet écart doit traduire l'élargissement de la bande caractéristique du groupe fonctionnel CN, déjà relevé sur les spectres DTIFT et discuté dans l'introduction du paragraphe 5.1. Sans que la qualité de la mesure au maximum du pic d'absorption ne paraisse donc devoir être affectée, il est clair que cette perte de résolution doit gêner dans une certaine mesure l'usage des spectres de transmittance dans un but spectroscopique.

5.5 CARACTERISTIQUES DE L'ABSORPTION DES POUDRES

A RECOUVREMENT MIXTE

La variation des propriétés d'absorption du chromophore $\text{C}\equiv\text{N}$ en fonction de son environnement a été évoquée au paragraphe 5.2.1. Des instruments théoriques quantitatifs ont été développés dans ce qui précède et testés avec succès sur les systèmes modèles constitués de mélanges de poudres de silices traitées jusqu'à saturation de leurs surfaces par les aminosilanes DMB et DMP.CN. Quelle qu'ait été la concentration finale des groupes cyano dans le volume global des échantillons, il a été démontré, par le calcul de la concentration des substituants de DMP.CN dans la couche adsorbée, que le chromophore se trouvait de fait dans un milieu très similaire à un liquide qui contiendrait le composé nitrilé à l'état pur. La situation est évidemment différente dans le cas d'une silylation simultanée ou consécutive par les deux aminosilanes sur une même surface d'oxyde. Dans ces conditions, l'environnement du groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ dépend du taux de recouvrement de la silice par le substituant de DMP.CN et de la nature des autres molécules adsorbées sur la même surface.

La figure 5.22 présente en l'occurrence les spectres de réflectance diffuse obtenus à partir de poudres de *LiChrosorb* partiellement recouvertes des substituants du DMP.CN. L'analyse élémentaire appliquée à ces poudres permet de déduire dans chaque cas le taux de recouvrement de la surface par l'organo-silyle, et donc de la fraction des sites hydroxyles de la silice ayant subsisté. L'absorption IR importante de ces groupes OH sur un large domaine spectral entraîne de grandes fluctuations des lignes de base, interdisant la mesure quantitative de réflectances absolues représentatives du seul chromophore CN. Si le maximum du pic d'absorption reporté en a) pour un recouvrement complet s'établit au nombre d'onde $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ qui nous est maintenant familier, on remarque pour des fractions plus faibles des substituants, en même temps que la logique diminution de l'intensité de la bande, un déplacement vers le bleu de celle-ci. A un taux de recouvrement de 0.25, la position du maximum du pic caractéristique du groupe CN se retrouve décalée de 13 cm^{-1} environ à $\bar{\nu} = 2260 \text{ cm}^{-1}$.

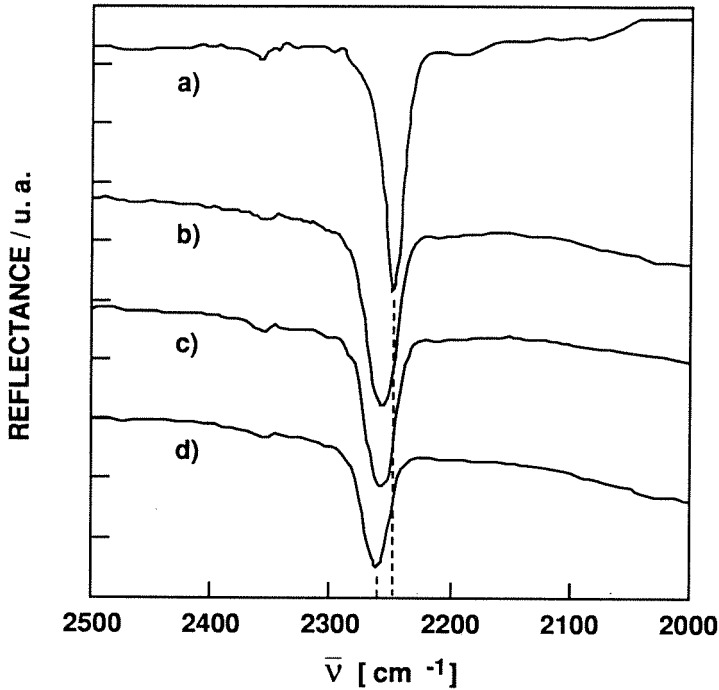


Figure 5.22 Spectres de réflectance diffuse mesurés pour des poudres de silice *LiChrosorb* traitées à différents degrés par l'aminosilane DMP.CN. La position du maximum du pic d'absorption se déplace vers le bleu lorsque le taux de recouvrement diminue selon la séquence: a) 1.0, b) 0.71, c) 0.51, d) 0.25. La position des lignes de base respectives a été fixée arbitrairement.

Ce déplacement vers les plus hautes énergies de la bande d'absorption ne peut évidemment être expliqué par la dilution des molécules porteuses des groupements polaires $-CN$ et doit être attribuée à la formation de liaisons hydrogènes $-C\equiv N \cdots H-O-$ avec les groupes hydroxyles environnants. Un tel effet a déjà été rapporté pour les nitriles aliphatiques en solution dans un solvant protique.⁹ L'effet inductif de l'hydrogène électro-attracteur sur l'azote du groupe nitrile a par

ailleurs également été observé sous la forme d'une nette augmentation de l'intensité de sa bande d'absorption.^{10, 28, 29}

Lorsque la silice est traitée simultanément par les deux amino-silanes jusqu'à saturation de sa surface, plus aucun effet des groupes hydroxyles ainsi éliminés n'est attendu. De fait, une variation de la fraction molaire des substituants de DMP.CN, compensée par la variation complémentaire de ceux de DMB, n'entraîne aucun déplacement visible du pic caractéristique du groupe nitrile qui reste fixé à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$. La polarité de l'environnement des chromophores dans ces conditions étant par contre affectée, on peut s'attendre pour les raisons déjà invoquées au paragraphe 5.2.1 à une augmentation du coefficient d'extinction molaire du radical nitrilé avec sa concentration.

Le graphe de la figure 5.23 montre les réflectances diffuses absolues relevées à $\bar{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ pour des poudres de *LiChrosorb* traitées simultanément par les deux aminosilanes. En dehors de la méthode de silylation, la technique de préparation des échantillons a été conservée rigoureusement identique à celle employée pour les mélanges de poudres. Une correction des mesures de réflectance pour la réflexion de *Fresnel* a été de même effectuée. Les coefficients phénoménologiques d'absorption sont calculés à ce point à partir de la fraction molaire $y(B)$ et du coefficient d'extinction $\epsilon = 27 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, déterminé auparavant pour un recouvrement complet par les substituants de DMP.CN. L'absorption propre de la silice est également prise en compte. L'ajustement du modèle hyperbolique de *Kubelka* à ces données aboutit à un coefficient de diffusion de la lumière $S = 39.7 \text{ cm}^{-1}$, nettement supérieur à la valeur de 26.2 cm^{-1} obtenue à partir des points collectés à la figures 5.14. Un changement de la nature ou de la morphologie des poudres utilisées dans les deux cas pourrait de toute évidence se trouver à la source d'une telle disparité. Ni un changement de la masse volumique des poudres, ni les observations effectuées au microscope électronique ne permettent pourtant de déceler une quelconque altération de l'intégrité des grains ou de leur mode de compactage relativement aux poudres employées plus tôt.

Une comparaison attentive des deux groupes de données reportés sur la figure 5.23 ainsi que des courbes théoriques qui leur ont été respectivement ajustées, révèle une bonne coïncidence aux extrémités ($y(B) = 0$ et $y(B) = 1$) où les échantillons dans les deux cas doivent être effectivement indiscernables.

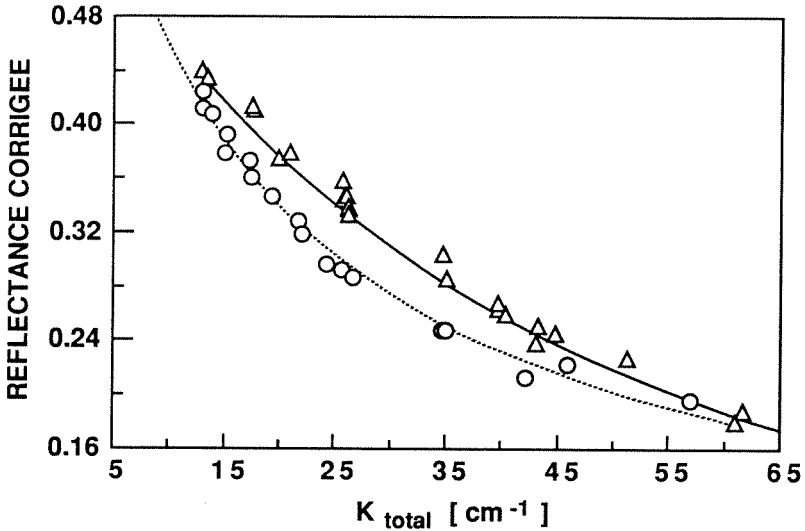


Figure 5.23 Réflectances diffuses, relevées au maximum du pic d'absorption du groupe $-C\equiv N$, pour des échantillons de 0.3 cm d'épaisseur de poudres de *LiChrosorb*, traitées par un mélange des aminosilanes DMB et DMP.CN (—△—). Pour comparaison, les données déjà présentées à la figure 5.14 pour des mélanges en diverses proportions de poudres entièrement recouvertes des deux substituants respectifs sont reportées sur le même graphe (-○-).

Cette observation suggère en réalité l'identité des coefficients de diffusion pour les deux groupes d'échantillons à $S= 26.2 \text{ cm}^{-1}$. Seule dans ces conditions une erreur sur l'évaluation des coefficients K_{total} peut encore être mise en cause. Une variation du coefficient d'extinction du chromophore à la surface des silices à recouvrement mixte en fonction de sa fraction molaire devrait en effet fausser cette détermination et causer l'écart observé. La superposition des deux courbes tracées à la figure 5.23 peut être réalisée en identifiant, à réflectance égale, les coefficients d'absorption à ceux calculés pour le cas des mélanges de poudre. Les véritables coefficients phénoménologiques K étant ainsi déterminés, il est possible de calculer par les expressions (5.1) et (5.3) le coefficient d'extinction molaire correspondant à chaque fraction $y(B)$.

Les résultats de cette opération sont présentés par la figure 5.24. Si pour un recouvrement complet en substituants de DMP.CN, un coefficient d'extinction de $27 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est bien retrouvé, on remarquera que cette valeur chute de manière pratiquement linéaire à $\epsilon = 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ lorsque la fraction molaire du chromophore tend vers zéro. Ce comportement est évidemment à mettre en relation avec l'environnement du groupe $-\text{C}\equiv\text{N}$. Pour $y(\text{B})= 1$, celui-ci implique une importante interaction des groupes nitriles entre eux. Un effet inductif de l'azote électro-négatif sur le carbone électro-défficient d'un groupe voisin tend à améliorer la polarisation de la triple liaison sous sa forme mésomère $-\text{C}^+=\text{N}^-$, caractérisée par une plus forte absorption. Dilué dans les substituants apolaires de DMB, le coefficient d'extinction du chromophore se rapproche de celui que l'on mesure effectivement pour le caprilonitrile en solution dans le n-dodécane ($\epsilon= 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

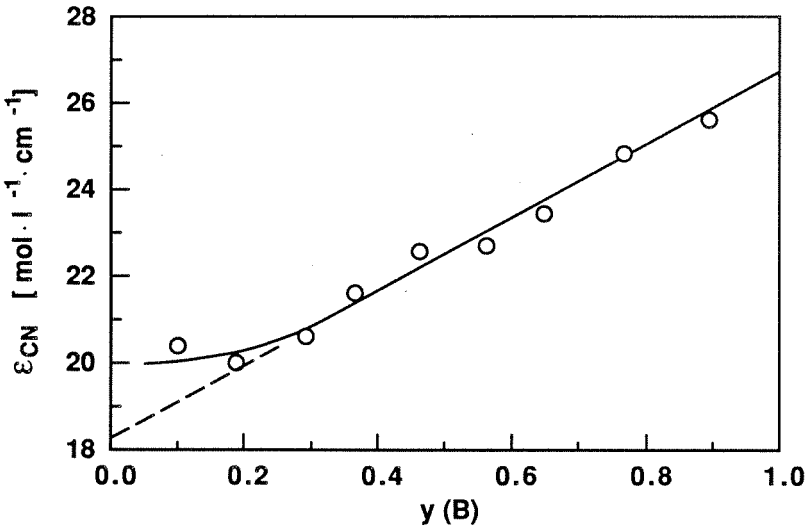


Figure 5.23 Coefficients d'extinction molaires du groupe fonctionnel $\text{C}\equiv\text{N}$ porté par des poudres de *LiChrosorb* à recouvrement mixte (DMB, DMP.CN), caractérisées par différentes fractions molaires $y(\text{B})$ du substituant nitrilé.

REFERENCES DU CHAPITRE 5

- 1) M.P. Fuller et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **50**, 1906 (1978)
- 2) I.M. Hamadeh et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **41**, 682 (1987)
- 3) S.A. Yeboah, S.H. Wang et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **38**, 259 (1984)
- 4) A.A. Christy, J.E. Tvedt, T.V. Karstang et R.A. Velapodi, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 423 (1988)
- 5) R.S.S. Murthy et D.E. Leyden, *Anal. Chem.* **58**, 1228 (1986)
- 6) J.M. Chalmers et M.W. Mackenzie, dans "Advances in Applied Fourier Transform Spectroscopy", M.W. Mackenzie, éd., Wiley, Chichester (1988)
- 7) M.L.E. Teverucht et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **43**, 1492 (1989)
- 8) M. Widmer, Travail de diplôme, Département de Chimie, EPF Lausanne (1987)
- 9) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", vol. 1, Chapman and Hall, London (1975)
- 10) H.W. Thompson et G. Steel, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1451 (1956)
- 11) T. Surles, J.O. Erickson et D. Priesner, *Amer. Lab.* **7**, 3, 55 (1975)
- 12) I.M. Hamadeh, S.A. Yeboah, K.A. Trumbull et P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **38**, 486 (1984)
- 13) C. Depecker, B. Sombret et P. Legrand, *Analisis* **13**, 349 (1985)
- 14) P.J. Brimmer et P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **58**, 2179 (1986)
- 15) D.W. Marquardt, *Chem. Eng. Progr.* **55**, 6, 65 (1959)
- 16) D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 2, 431 (1963)
- 17) C. Daniel et F.S. Wood, "Fitting Equations to Data", Wiley, New York (1980)
- 18) P.P. Infelta, "Non-linear Least Square for Multiple Sets of Data with Partially Common Parameters", Programme HP 200/300, ICP-EPF Lausanne (1988)
- 19) P.J. Brimmer, P.R. Griffiths et N.J. Harrick, *Appl. Spectrosc.* **40**, 258 (1986)
- 20) J.W. Ryde et B.S. Cooper, *Proc. Roy. Soc. London A* **131**, 464 (1931)
- 21) G. Kortüm, "Reflectance Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin (1969); p. 12
- 22) A. Mandelis, F. Boroumand et H. van den Bergh, *Appl. Optics* **29**, 2853 (1990)

- 23) R.C. Weast, éd., CRC Press, Cleveland (1977)
- 24) A. Broese van Groenou, *Powder Technol.* **28**, 221 (1981)
- 25) R.A. Thompson, *Am. Cer. Soc. Bull.* **60**, 237 (1981); **60**, 244 (1981); **60**, 248 (1981)
- 26) J.K. Beddow, "Particulate Science and Technology", Chemical Publishing Co., New York (1980)
- 27) A. Mandelis, manuscript en préparation
- 28) T.L. Brown, *Chem. Rev.* **58**, 581 (1958)
- 29) P. Sensi et G.G. Gallo, *Gazz. Chim.* **85**, 224 (1955)

CHAPITRE 6

ANALYSE DE POUDRES GROSSIERES NON-DILUEES

La méthode de traitement des caractéristiques optiques d'une poudre dépend au premier chef de la relation existant entre la taille des particules la constituant et la longueur d'onde de la radiation. Dans le chapitre précédent, le cas d'échantillons se distinguant par des grains de diamètres nettement inférieurs ou, au plus, comparables à la longueur d'onde de la lumière a été rencontré. Dans ces conditions, le milieu diffusant a pu être caractérisé comme un continuum, dont les propriétés optiques ont été définies par deux paramètres phénoménologiques. L'augmentation de la taille des particules au-delà de la longueur d'onde enlève une grande partie du sens physique qui a prévalu lors de l'établissement du modèle continu utilisé jusqu'ici. Les hypothèses de départ sur lesquelles ce dernier repose n'étant toutefois pas forcément affectées à l'échelle macroscopique du lit de poudre, son application pourrait malgré tout rester envisageable.

L'intérêt des théories non-continues de la réflectance diffuse, introduites au paragraphe 2.2.3, est qu'elle font intervenir des propriétés physiques concrètes du matériau, qui peuvent être déterminées par ailleurs par des méthodes indépendantes. Ainsi, en dehors du coefficient d'absorptivité, seuls le diamètre des particules, l'indice de réfraction du solide ainsi qu'un facteur de probabilité x_u , dépendant de la densité de compactation de l'échantillon, y sont pris en compte. L'absence de constante phénoménologique, dont la détermination passe obligatoirement par un ajustement empirique, autorise la prédiction *ab initio*, par le modèle de *Melamed* par exemple, de la réflectance d'une couche de poudre d'épaisseur suffisante. La théorie "multi-couches", développée lors de cette étude, donne par contre accès à la fois aux fonctions de réflectance et de transmittance diffuses d'un échantillon quelconque. Les expériences réalisées dans le cadre de ce chapitre ont en particulier pour but de cerner les conditions d'application de ce dernier modèle et d'en confronter les résultats avec ceux des autres théories.

6.1 SIMULATION NUMERIQUE DE L'EFFET DES DIFFERENTS PARAMETRES DANS LA THEORIE "MULTI-COUCHES"

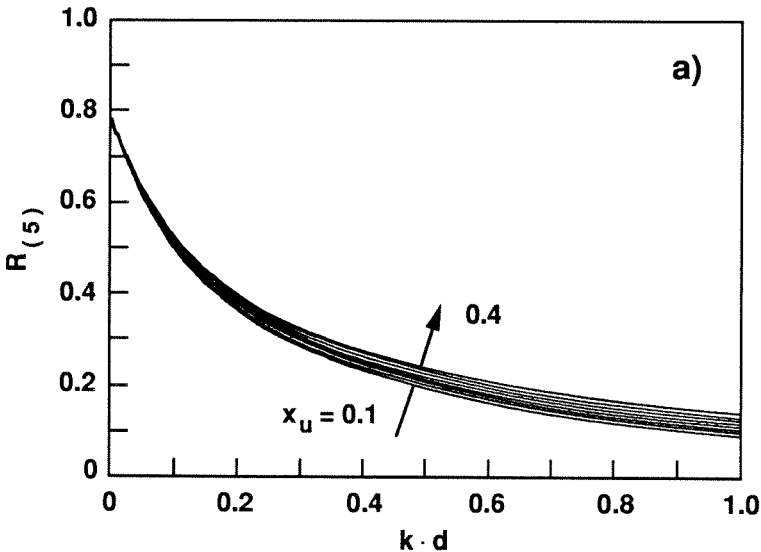
Si dans le modèle continu de *Schuster-Kubelka-Munk* l'influence du coefficient de diffusion sur le comportement des réflectance et transmittance diffuses est relativement clair, l'effet des paramètres entrant en jeu dans la nouvelle théorie discontinue "multi-couches", introduite au paragraphe 2.2.3 c), est très loin d'être évident. Les équations (2.118) et (2.119) restant particulièrement hermétiques, leur calcul numérique pour différentes valeurs de la probabilité x de réflexion en direction de la surface, de l'indice de réfraction du matériau, ainsi que du diamètre des particules devrait permettre la décomposition de l'influence respective de ces trois grandeurs physiques sur les propriétés optiques globales de l'échantillon vis-à-vis de son absorptivité.

Pour ce faire, les différents termes entrant dans la composition de ces deux relations sont évalués numériquement en fonction du produit adimensionnel kd du coefficient d'absorption et du diamètre des particules: Les réflectances spéculaires moyennes \bar{m}_e et \bar{m}_i sont calculées dans un premier temps à partir de l'indice de réfraction grâce aux relations (2.95) et (2.96). La probabilité de réflexion x , déterminée en fonction de la constante x_u et de la variable kd au moyen des équations (2.81), (2.82), (2.83) et (2.99), les termes R^S , T^S , q , J et L peuvent être appréciés par leurs expressions respectives (2.97), (2.98), (2.101), (2.107) et (2.115). La fonction récursive F^T est estimée pour un échantillon d'épaisseur L à partir du nombre de couches de particules superposées $N = L/d$ à l'aide de la relation (2.120), et les valeurs de $R_{(N)}$ et $T_{(N)}$ finalement calculées par les suites (2.118) et (2.119). L'ensemble de ces opérations est rassemblé dans le programme informatique "MULTILAYER", présenté en annexe, et dont l'exécution sous forme compilée est confiée à un micro-ordinateur.

*Melamed*¹ dans son travail rapporte une valeur de la constante $x_u = 0.284$, calculée pour un angle solide de $(2-\sqrt{3}/2)\cdot\pi$ stéradians et correspondant à un assemblage compact de particules sphériques. En fait, la valeur réelle de ce paramètre n'a que peu de signification physique. Dans les travaux précédents, x_u a été fixé empiriquement de sorte à produire le meilleur ajustement des courbes de

réflectance diffuse aux données expérimentales.^{2, 3} L'équation (2.81), au contraire de la relation (2.80), montre que l'angle solide d'interception de la lumière diffusée par une particule absorbante ne peut être pris seul en compte dans la détermination de la probabilité x . Pour une poudre réelle, formée de particules imparfaitement sphériques empilées de manière irrégulière, l'estimation analytique du paramètre x_u devient en outre pratiquement impossible. Dans nos expériences, la signification accordée à la constante x_u sera uniquement celle d'un indicateur relatif de la reproductibilité des conditions de compactation des échantillons de poudres, sa valeur en absolu étant choisie de sorte à assurer le meilleur ajustement de nos modèles aux mesures.

La figure 6.1 montre les résultats obtenus lors de la simulation numérique des fonctions $R_{(N)}$ et $T_{(N)}$ de la grandeur adimensionnelle kd (*l'absorptance*) pour un nombre de couches de particules $N = 5$ et x_u en tant que paramètre variable. Le graphe des courbes reportées en a) ne révèle qu'un faible effet de la variation de x_u sur la réflectance diffuse, inférieur à 10% pour des absorptions élevées, et pratiquement négligeable pour $kd \leq 0.1$.



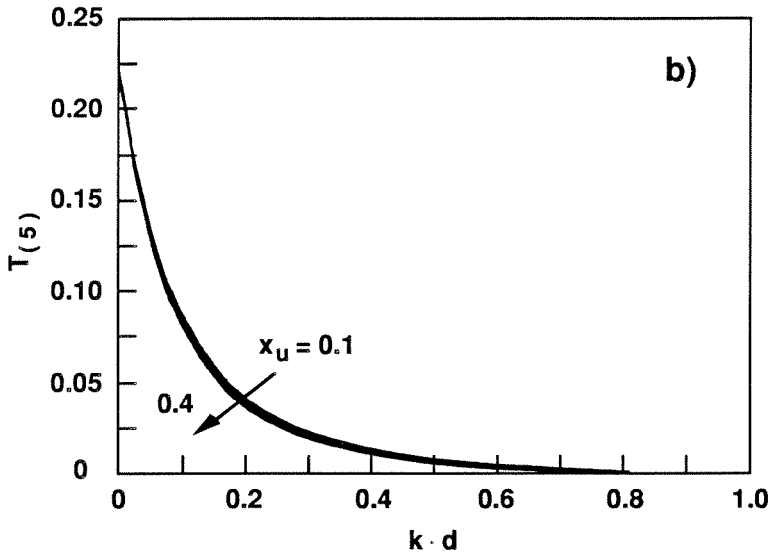


Figure 6.1 Simulations numériques des expressions (2.118) et (2.119) des fonctions $R_{(N)}$ et $T_{(N)}$, respectivement. Les paramètres fixes sont: $N = 5$ et $n = 1.46$. La constante $0.1 \leq x_u \leq 0.4$ est variée par pas de 0.05. a) réflectance diffuse absolue; b) transmittance diffuse absolue.

Une densité de compactage plus élevée de la poudre doit augmenter la probabilité d'interception de la lumière diffusée sur une particule par ses voisines immédiates et diminuer d'autant la fraction réémise en direction de la surface. Cette variation est donc reflétée par un abaissement de la valeur du paramètre x_u , à laquelle correspondent logiquement sur les graphes respectifs des figures 6.1 a) et b) une diminution de la réflectance et un écart de la transmittance diffuse dans la direction opposée. L'effet d'un changement de x_u est encore moins marqué dans ce dernier cas, du fait de l'absorption par les couches inférieures d'une part substantielle du surcroît de lumière diffusée en direction des côtés et du bas. La faible sensibilité de la transmittance vis-à-vis d'un changement du seul paramètre quasi-arbitraire de la théorie "multi-couches" accorde de ce fait un léger avantage à ce moyen d'analyse pour la spectrométrie quantitative de poudres grossières.

Les graphes des figures 6.2 et 6.3 présentent l'influence de l'indice de réfraction du matériau sur les fonctions diffuses calculées. Les seuls paramètres affectés par une variation de n sont les coefficients de réflexion \bar{m}_e et \bar{m}_i de la surface des particules. La réflectance se révèle particulièrement sensible à la valeur de l'indice de réfraction dans le domaine $1 \leq n \leq 1.2$. Elle apparaît par contre ne varier que très faiblement (<10%) pour des valeurs de n comprises entre 1.2 et 2.0 et toute l'échelle des absorptances d'intérêt expérimental, limitée à $0 \leq kd \leq 1$. Une augmentation de l'indice de réfraction implique un changement dans le même sens de la réflectance $R_{(5)}$, comme une aggravation de la disparité optique à l'interface air/ poudre le laisse prévoir. Le graphique de la figure 6.2 b) indique un accroissement important de la réflectivité pour $kd > 1$, qui représente la limite d'opacité totale pour la plupart des échantillons pulvérulents. Le croisement des courbes calculées pour différentes valeurs de l'indice de réfraction du solide aux absorptances inférieures à l'unité avait déjà été observé dans le traitement original de la théorie de *Melamed*. L'aplatissement des courbes obtenues aux valeurs élevées de la variable kd est dû au fait que la réflectance de l'échantillon opaque tend dans ces conditions vers un minimum correspondant à la réflexion directe par la surface externe des particules superficielles; soit d'après les relations (2.97) et (2.118) :

$$R_{(N)} \approx R^S \approx 2 \times \bar{m}_e \quad (6.1)$$

La figure 6.3 affiche la dépendance de la transmittance diffuse relativement à l'indice de réfraction, dans des conditions identiques à celles prévalant pour la figure 6.2 a). Contrairement au comportement des courbes de réflectance, les valeurs obtenues pour $T_{(N)}$ paraissent très sensibles à celle de l'indice n , sur le domaine s'étendant de $1 \leq n \leq 2$. Alors qu'aucun croisement des graphes des fonctions n'est observé, ces dernières décroissent virtuellement jusqu'à zéro pour $n > 1.8$ et $kd > 0.2$. Il est important de remarquer que la diminution de la transmittance diffuse avec l'absorptance kd est beaucoup plus marquée que l'affaissement correspondant de la réflectance. Il apparaît donc que l'observation par transmittance, plus sensible, peut ici encore être avantageusement employée pour la mesure de faibles variations des spectres d'absorption $k(\lambda)$.

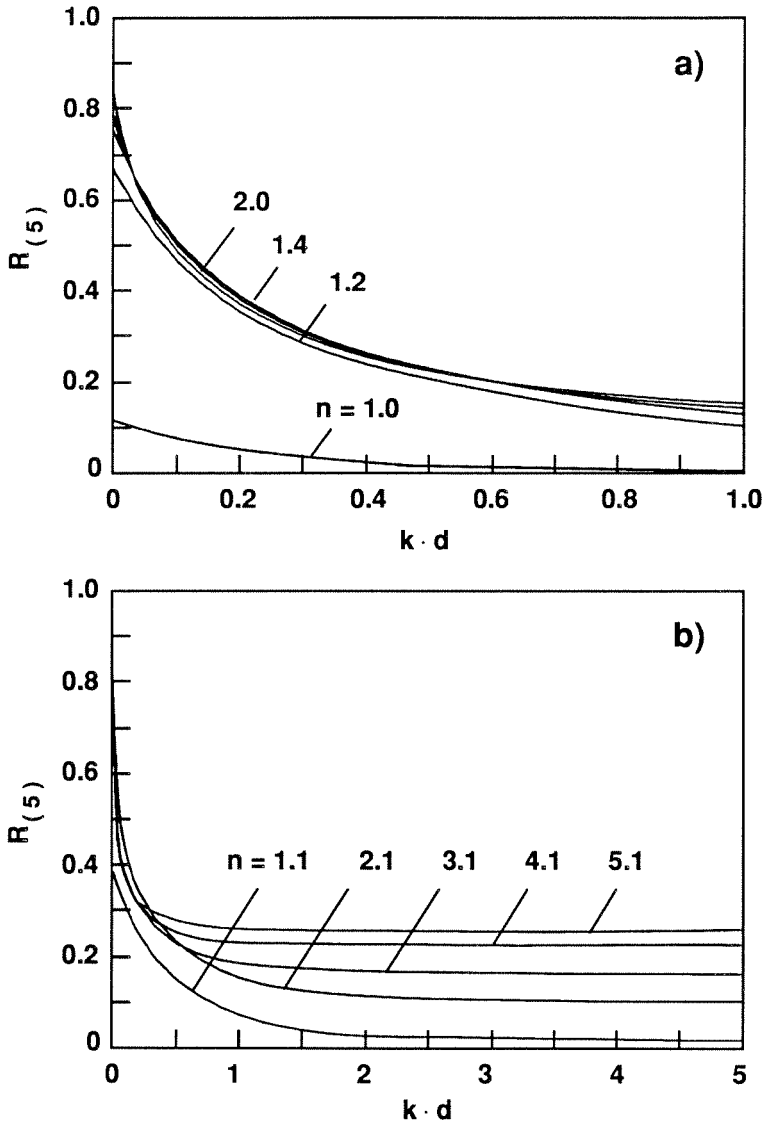


Figure 6.2 Dépendance de la réflectance diffuse relativement à l'indice de réfraction du matériau. $N = 5$, $x_u = 0.284$; a) le paramètre n varie dans le domaine $1.0 \leq n \leq 2.0$ par incréments de 0.2. b) $1.1 \leq n \leq 5.1$.

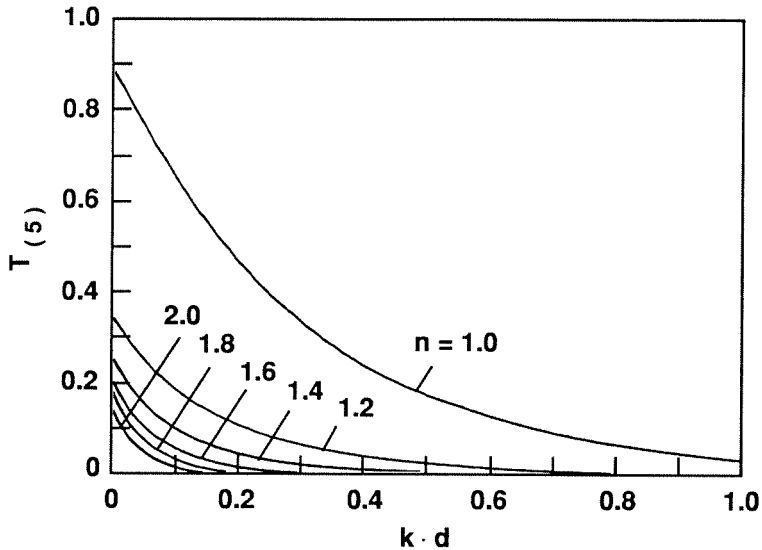


Figure 6.3 Dépendance des fonctions de transmittance diffuse calculées vis-à-vis de l'indice de réfraction n de la poudre. $N = 5$, $x_u = 0.284$; le paramètre n est modifié dans l'intervalle $1.0 \leq n \leq 2.0$ par pas constants de 0.2.

La figure 6.4 représente les différentes fonctions diffuses issues de la simulation numérique effectuée pour un nombre variable de couches de particules constituant un échantillon. L'intervention de la profondeur effective d'une poudre soumise à l'analyse est particulièrement importante pour l'estimation du critère d'épaisseur quasi-infinie d_∞ . La définition énoncée par les auteurs désireux de pouvoir appliquer la relation simplifiée de *Kubelka-Munk*, en a été jusqu'ici l'épaisseur de l'échantillon au delà de laquelle la réflectance diffuse n'est plus altérée. Une telle profondeur, pour laquelle la réflectance atteint sa valeur limite maximale R_∞ devrait en toute logique correspondre à une opacité totale de l'échantillon. Or, une comparaison des graphiques a) et b) indique une sensibilité beaucoup plus importante de la transmittance vis-à-vis des valeurs choisies pour N , sur tout le domaine de la variable kd pris en considération.

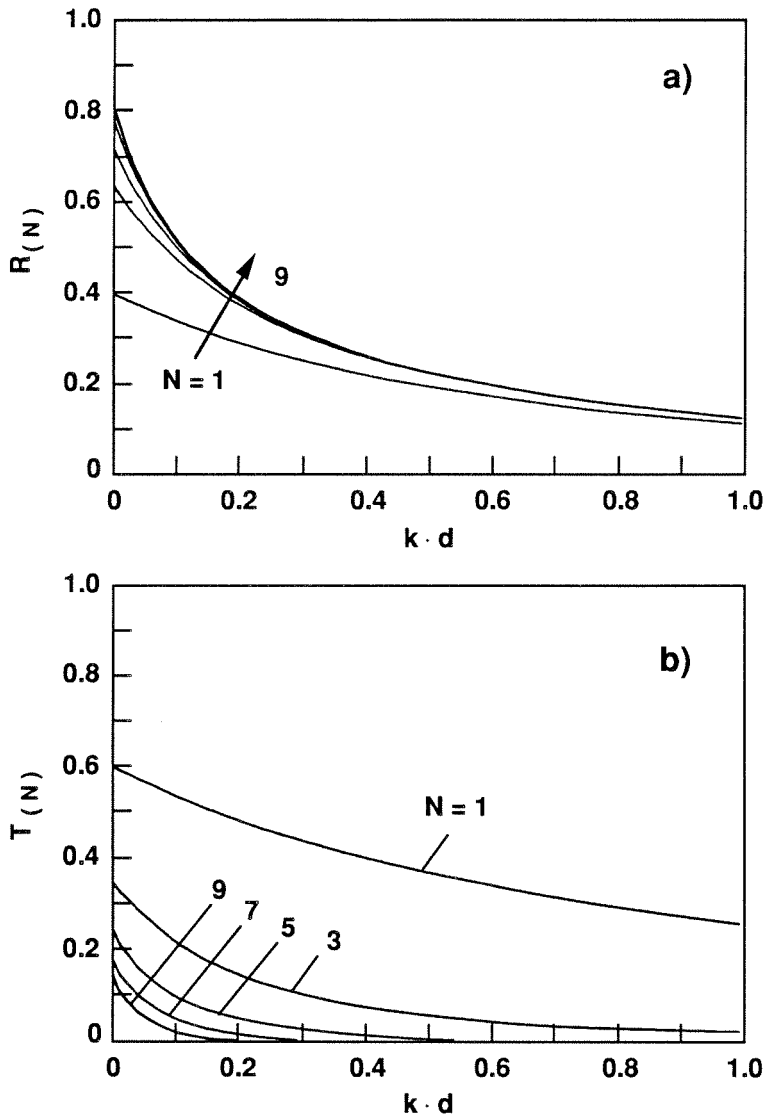


Figure 6.4 Variation des fonctions diffuses calculées relativement au nombre de couches de particules empilées dans une poudre; $n = 1.41$ et $x_u = 0.284$. a) Réflectance diffuse $R(N)$; b) transmittance diffuse $T(N)$.

Une transmission nulle de l'échantillon n'intervient suivant notre modèle que pour des absorptances respectives de 0.6 (5 couches), 0.4 (7 couches) et 0.2 (9 couches) approximativement. La saturation très rapide de la réflectance à sa valeur limite maximale R_{∞} vis-à-vis du paramètre N démontre donc que sa mesure ne constitue qu'un très mauvais critère pour des conditions d'épaisseur quasi-infinie. Elle constitue par contre un avantage lors de la détermination quantitative du coefficient d'absorption k , où la qualité de la mesure au delà de $kd = 0.2$ ne dépend pas de manière cruciale de la profondeur du lit de poudre.

La réflectance diffuse calculée pour un empilement de 35 couches de particules, dont une opacité pratiquement complète peut être attendue, est reportée sur le graphe de la figure 6.5. Pour une absorption nulle ($k = 0$), la réflectance est estimée dans ces conditions à 0.963 et la transmittance par conséquent à 3.7 % seulement. Les paramètres n et x_u choisis sont les mêmes que ceux utilisés par *Melamed* pour l'ajustement de son modèle hybride aux données relevées à partir des spectres de poudres de verre didymium composées de particules de $34 \mu\text{m}$ et de $128 \mu\text{m}$ de diamètre respectivement.¹ Bien que la profondeur effective des échantillons utilisés dans ce cas ne soit pas connue, la déviation des valeurs expérimentales obtenues aux basses absorptances ($kd < 0.04$) avait été expliquée en partie par le défaut des poudres de se conformer au critère d'épaisseur quasi-infinie postulé par la théorie. Le graphe de la figure 6.5 semble confirmer cette hypothèse: Tout ajustement du modèle "multi-couches" aux mêmes données aboutit en effet à des réflectance $R_{(N)}$ ($kd \rightarrow 0$) inférieures à l'unité. La corrélation apparaît alors comme excellente dans le régime de transparence partielle, fatal à la théorie de *Melamed*. Aux absorptances plus élevées, cette dernière s'avère par contre capable de décrire la réalité avec une précision accrue. Toutefois, la constante x_u ayant été maintenue à une valeur de 0.284 par souci de comparaison avec le travail antérieur, de meilleurs ajustement entre les points mesurés et le nouveau modèle pourraient être obtenus sur tout le domaine de kd dans une certaine mesure par un accroissement de ce paramètre à un niveau approximatif de 0.5. Une telle valeur n'est pas compatible avec une forme sphérique des particules; elle pourrait donc être indicatrice d'une configuration anguleuse ou même tabulaire des miettes obtenues par broyage et tamisage du verre de didymium.

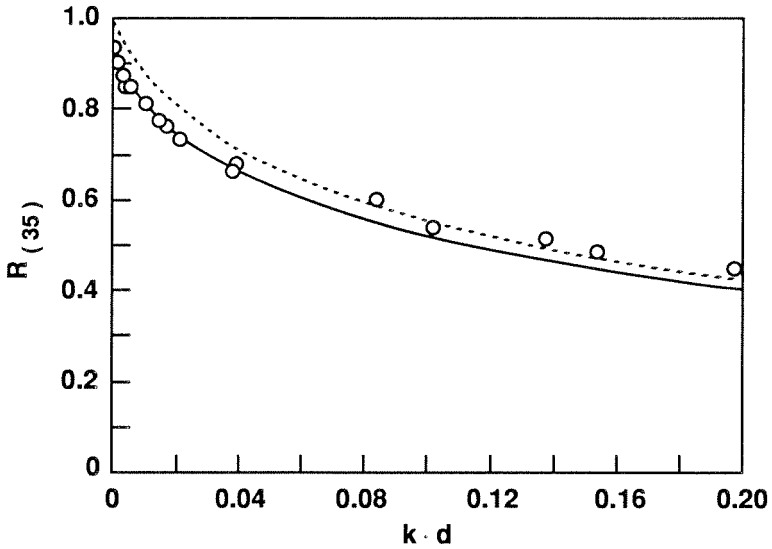


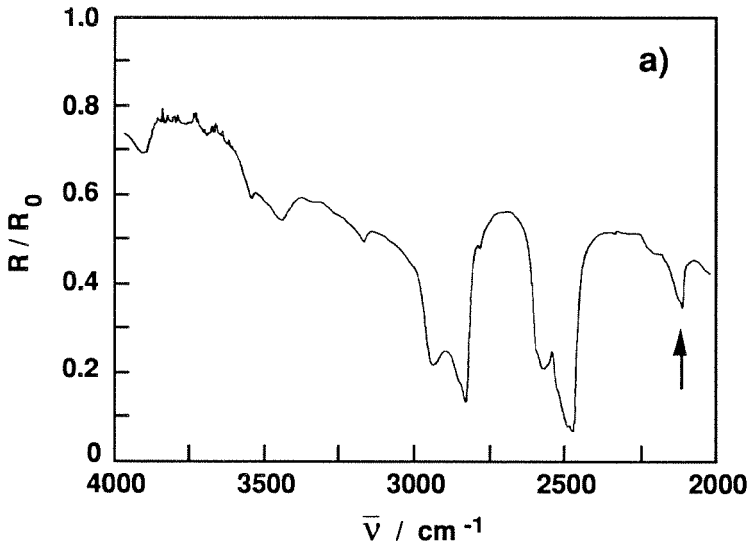
Figure 6.5 Réflectance diffuse calculée par le modèle "multi-couches" pour un échantillon se rapprochant des conditions d'épaisseur quasi-infinie: $N = 35$, $n = 1.55$, $x_u = 0.284$ (courbe continue); pour comparaison, le meilleur résultat obtenu par ajustement de la théorie de Melamed est représenté par la courbe en pointillé. Les points expérimentaux, empruntés à la référence ¹ et représentés par les cercles, ont été mesurés pour un verre de didymium réduit en une poudre grossière, composée de particules de 128 μm de diamètre.

6.2 EPREUVE EXPERIMENTALE DES MODELES QUANTITATIFS

Les échantillons choisis pour effectuer les expériences de spectroscopie quantitative dans cette partie de notre étude sont constitués de poudres minérales de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Ce matériau possède la plupart des propriétés requises pour l'évaluation expérimentale de la théorie discontinue "multi-couches": Une bande infra-rouge de faible intensité, centrée à un nombre d'onde de 2115 cm^{-1} et bien discernable, le caractérise en particulier. Aucune saturation de l'absorption n'y est observée, même pour les épaisseurs les plus importantes. Des grains de formes aléatoires et de diamètres bien définis sont obtenus sans difficulté par broyage et tamisage sélectif. Plusieurs échantillons sont ainsi séparés et classés selon le domaine de taille des particules les composant. Dans tous les cas, ces dimensions excèdent la longueur d'onde maximale de la radiation, soit $\lambda = 5 \mu\text{m}$ à 2000 cm^{-1} . Des lits de faible profondeur destinés à la mesure de la transmittance diffuse (DTIFT) peuvent être préparés dans le porte-échantillon formé par le détecteur photo-pyroélectrique. Des prises de 7 à 14 mg du matériau sont ainsi disposées sur l'élément sensible de PVDF préalablement noirci, et soumis à une vibration mécanique, de sorte à obtenir des couches régulières de 150 à 300 μm d'épaisseur. L'uniformité des propriétés optiques des échantillons est testée par la mesure de spectres de réflectance FTIR en différents endroits de la surface exposée et peut être jugée comme très satisfaisante, aucun effet d'agglomération de telles poudres grossières ne semblant devoir intervenir.

Une bande d'absorption infra-rouge aux alentours de 2300 cm^{-1} a déjà été rapportée pour une suspension de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, et attribuée à l'eau de cristallisation.⁴ La poudre employée dans notre cas ayant été préparée par traitement thermique de NaHCO_3 à 250°C pendant 90 minutes, les conditions semblent exclure toute présence d'eau au sein des particules, tout comme le démontre par ailleurs l'absence dans les spectres de l'absorption caractéristique dans la région de $\bar{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$. Bien que l'origine exacte du pic de faible intensité, centré à 2115 cm^{-1} , ne soit pas en définitive très claire, elle doit probablement être imputée à une combinaison de bandes de fréquences plus élevées, propres au minéral.

Les réflectance et transmittance diffuses des poudres sont enregistrées de manière séquentielle, de sorte à pouvoir optimiser la vitesse de déplacement du miroir de l'interféromètre dans les deux cas respectifs. La première est normalisée relativement à la réflectance unité d'une couche d'épaisseur quasi-infinie de KBr, alors que la seconde l'est par rapport à la mesure P²ES appliquée au film de PVDF, recouvert d'une couche de suie de l'ordre de 100 μm , du porte-échantillon vide. Les résultats obtenus pour une poudre de carbonate de sodium composée de particules de tailles comprises entre 80 et 100 μm , soit de 16 à 20 fois supérieures à la longueur d'onde maximale de la radiation d'analyse, sont présentés par la figure 6.6. Les spectres mesurés ont été numérisés et les valeurs des fonctions diffuses relevées à différents nombres d'onde pour la bande d'absorption centrée à $\bar{\nu} = 2115 \text{ cm}^{-1}$, sans qu'aucune correction de la ligne de base ne soit appliquée. Les absorptances kd peuvent ainsi être calculées pour chacun de ces points à partir de graphes théoriques, comparables à ceux exhibés par les figures 6.1 et 6.4, et le spectre des coefficients d'absorption absolus $k(\lambda)$ déterminé par ajustement des paramètres x_u et N jusqu'à l'obtention d'une coïncidence des valeurs tirées des mesures DRIFT et DTIFT respectives.



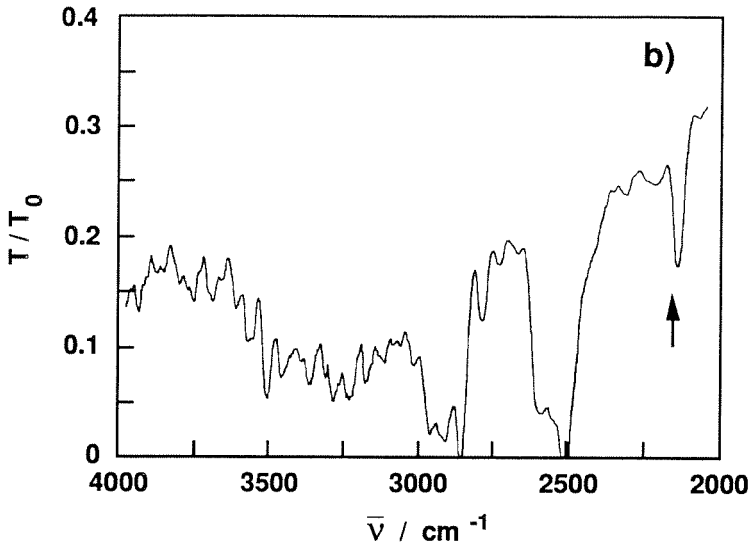


Figure 6.6 Spectres normalisés de réflectance (a) et de transmittance (b) diffusés mesurés pour des poudres de Na_2CO_3 . Taille nominale des particules: $d = 80\text{-}100 \mu\text{m}$; résolution spectrale: 4 cm^{-1} ; nombres de spectres accumulés: 250 (DRIFT) et 45 (DTIFT); vitesses de balayage du miroir de l'interféromètre: $v = 0.5 \text{ cm/s}$ (DRIFT) et 0.03 cm/s (DTIFT). Les flèches signalent le pic utilisé par la suite dans l'analyse quantitative.

Le diamètre effectif des particules peut être déterminé par le rapport $d = L/N$ de l'épaisseur des échantillons et du nombre de couches ainsi ajusté. Sa comparaison avec l'estimation tirée du tamisage de la poudre permet, par vérification de la compatibilité interne du processus, une évaluation de la capacité du modèle employé à décrire les données expérimentales. Ce procédé unique de combinaison des deux équations de la réflectance et de la transmittance permet l'identification des deux inconnues x_u et N de la théorie discontinue. Dans toutes les expériences réalisées avec les échantillons de poudres grossières de carbonate de sodium, le nombre de couches superposées N , provenant des ajustement théoriques, s'est trouvé correspondre parfaitement à la valeur déterminée indépendamment à

partir de la mesure directe du diamètre des particules et de la profondeur de l'échantillon.

Les figures 6.7 et 6.8 montrent le résultat de ces opérations, menées pour des échantillons de profondeurs respectives équivalente à $L = 300 \pm 30$ et $150 \pm 20 \mu\text{m}$. Des nombres de couches $N = 4$ et $N = 2$ sont obtenus respectivement par ajustement du modèle aux données expérimentales et des diamètres effectifs des particules $\langle d \rangle = L/N = 75 \pm 10 \mu\text{m}$ déterminés dans ces conditions pour les deux cas. Cette dernière grandeur coïncide approximativement avec l'échelle de tailles de 80 à 100 μm , fixée par les dimensions des mailles du tamis.

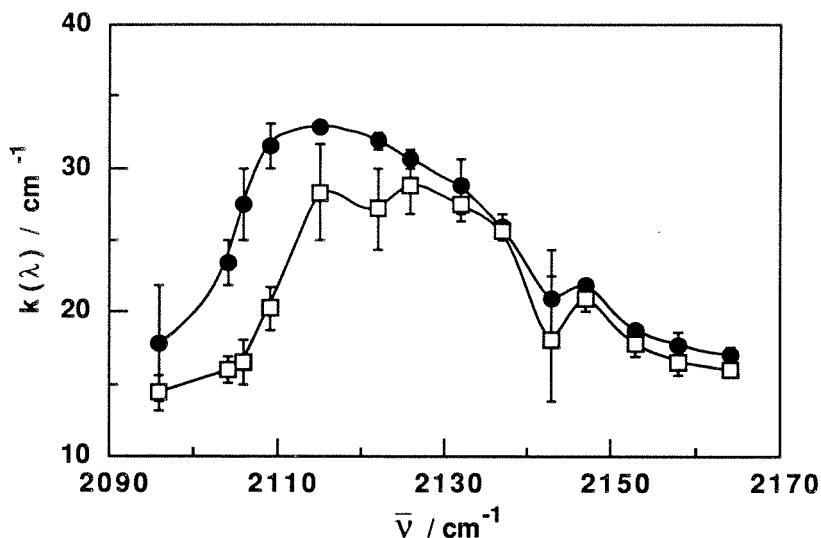


Figure 6.7 Spectres des coefficients d'absorption absolus correspondant à la bande sélectionnée dans les spectres originaux respectivement de réflectance (—●—) et de transmittance diffuses (—□—) de la figure 6.6. Les paramètres utilisés dans les équations (6.2) et (6.3) et obtenus pour meilleur ajustement sont : $N = 4$, $x_u = 0.5$ et $n = 1.46$. Les barres d'erreurs indiquent les déviations enregistrées entre deux groupes de mesures effectuées à plusieurs jours d'intervalle avec différents échantillons d'une épaisseur de $300 \pm 30 \mu\text{m}$, préparés à partir de 14 mg de poudre de Na_2CO_3 .

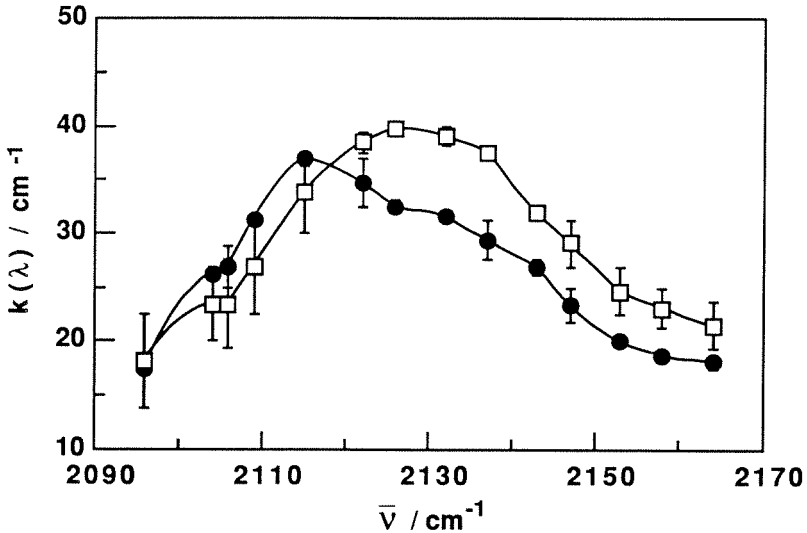


Figure 6.8 Spectres des coefficients d'absorption absolu $k = f(\lambda)$ obtenus à partir du modèle "multi-couches" et des mesures de réflectance (—●—) et de transmittance diffuses (—□—), appliquées à un échantillon de 7 mg de poudre de carbonate de sodium disposée en un lit homogène de $150 \pm 20 \mu\text{m}$ d'épaisseur. En dehors d'un nombre de couches ajusté à $N = 2$, les autres conditions sont identiques à celles indiquées pour la figure 6.7.

Compte tenu de l'incertitude entachant la détermination de l'épaisseur des couches de poudre, les coefficients d'absorption calculés par ce moyen sont estimés devoir correspondre aux valeurs réelles à 10% près. L'indice de réfraction $n = 1.46$ choisi représente une moyenne des valeurs rapportées dans la littérature pour le carbonate de sodium ($n = 1.535$) et la forme hydratée $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1.405$).⁵ Dans cet intervalle ($1.4 < n < 1.55$), la sensibilité des courbes de réflectance et de transmittance relativement à la valeur de l'indice n est relativement faible, les variations des fonctions $R(k)$ et $T(k)$ n'excédant pas 5%. De même, la valeur du paramètre x_u n'est en aucune manière critique. Un recouvrement acceptable des spectres issus des mesures DRIFT et DTIFT peut en effet être observé pour un large domaine d'ajustement compris entre $x_u = 0.4$ et $x_u = 0.7$; le meilleur résultat étant obtenu pour une constante égale à 0.5.

La figure 6.7 montre une remarquable coïncidence des courbes dérivées des mesures respectives effectuées par réflectance et transmittance diffuses de la poudre de carbonate de sodium. Pour le meilleur ajustement des paramètres, la différence maximale enregistrée est de l'ordre de 10% dans la partie de basse énergie des spectres ($\bar{\nu} = 2090\text{-}2115 \text{ cm}^{-1}$). Une telle erreur commise sur le calcul du coefficient d'absorption $k(\lambda)$ correspond typiquement à l'incertitude entachant la détermination dans ces expériences du diamètre effectif $\langle d \rangle$ des particules.

La figure 6.8 semble par contre afficher un déplacement vers le bleu du pic d'absorption mesuré par spectroscopie de transmittance d'une douzaine de cm^{-1} relativement au spectre DRIFT. Cet effet hypsochrome trouve probablement son origine dans la nature de l'onde thermique du signal photo-pyroélectrique à partir duquel est généré le spectre DTIFT. Pour un nombre d'onde $\bar{\nu} = 2115 \text{ cm}^{-1}$, la fréquence de modulation de l'intensité de l'interférogramme dans ce dernier cas est donnée par la vitesse de déplacement $v = 0.03 \text{ cm/s}$ du miroir mobile : ⁶

$$f = 2 \bar{\nu} \cdot v = 127 \text{ Hz} \quad (6.2)$$

La longueur de diffusion thermique à l'intérieur de l'échantillon dans ces conditions peut être exprimée par la relation : ⁷

$$\mu_s(f) = (\alpha_s / \pi f)^{1/2} , \quad (6.3)$$

dans laquelle α_s [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] représente la diffusivité thermique de la poudre. Bien qu'aucune valeur de ce dernier coefficient n'ait pu être trouvée dans la littérature pour le carbonate de sodium, celui-ci est estimé en fonction des données disponibles pour des poudres de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\alpha_s = 1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) ⁸ et de carbonate de calcium CaCO_3 ($\alpha_s = 1.56 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) ⁹ comme étant de l'ordre de $\alpha_s(\text{Na}_2\text{CO}_3) \equiv 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Une telle valeur de la diffusivité implique une longueur de diffusion thermique de $\mu_s(127 \text{ Hz}) = 19 \text{ }\mu\text{m}$. Une profondeur du lit de poudre de $150 \pm 20 \text{ }\mu\text{m}$ représente à peine 7 à 9 fois cette distance. Une contribution directe au signal pyroélectrique de la diffusion thermique dû à l'échauffement de l'échantillon peut ainsi s'ajouter à l'effet P²ES normal ressenti au sein de la couche de suie recouvrant l'élément sensible et produire une légère distorsion des spectres de transmittance. Le problème est inexistant pour une épaisseur de $300 \text{ }\mu\text{m}$ de poudre, dont le comportement thermique doit être complètement dissocié de la

réponse directe du film de PVDF à la radiation transmise.¹⁰ De très petites ondulations du spectre de phase FTIR-P²ES ($\Delta\phi < 4^\circ$) dans le voisinage immédiat du pic DTIFT entre 2050 et 2300 cm^{-1} ont été observées dans le cas de l'échantillon mince. Ces oscillations, inversées par rapport à la structure des pics d'absorption, sont totalement absentes sur les spectres de phase enregistrés par réflectance diffuse et confirment l'origine photo-thermique du déplacement spectral observé.¹¹

La figure 6.9 présente les spectres d'absorption d'un lit de poudre de Na_2CO_3 de $150 \pm 30 \mu\text{m}$ d'épaisseur et caractérisé par des particules tamisées de taille nominale comprise cette fois entre 30 et 60 microns. La concordance des valeurs obtenues pour le coefficient $k(\lambda)$ relativement à celles reportées sur les figures 6.7 et 6.8 est relativement bonne.

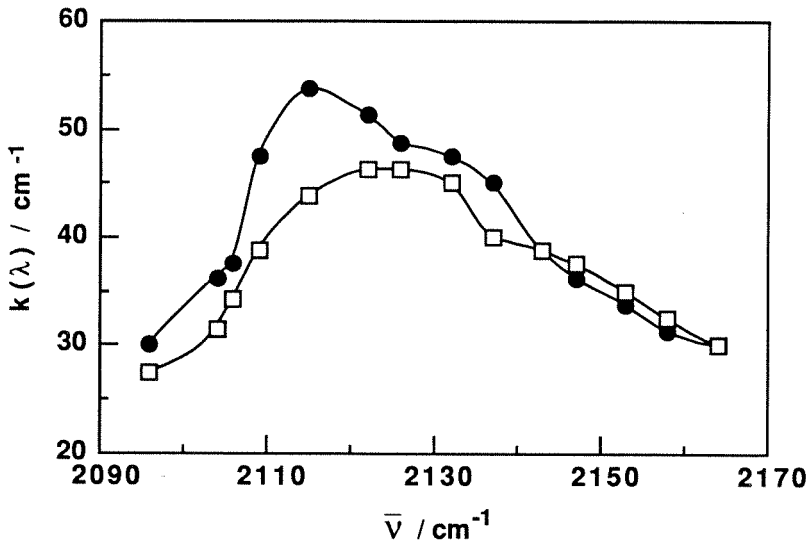


Figure 6.9 Spectres des coefficients d'absorption absolus, calculés théoriquement à partir des mesures FTIR de la réflectance (-●-) et de la transmittance (-□-) diffuses d'un échantillon de 7 mg d'une poudre de carbonate de sodium, constituée de particules calibrées de diamètre compris entre 30 et 60 μm et disposé en une couche de $150 \pm 30 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les paramètres utilisés dans les équations (2.118) et (2.119) sont : $N = 4$, $x_{11} = 0.1$ et $n = 1.46$.

Compte tenu de l'importante différence de géométrie séparant les deux types d'échantillon, un écart de l'ordre de 15% peut en effet être jugé satisfaisant.

Du fait de la réflectance réduite caractérisant les particules de plus faibles dimensions, la sensibilité théorique de la fonction $R_{(N)}$ envers le paramètre x_u se trouve significativement accrue dans ces nouvelles conditions. La marge d'ajustement, pour laquelle est assurée une bonne coïncidence des spectres issus des mesures DRIFT et DTIFT respectives, est en conséquence restreinte pour cette constante à l'intervalle $0.05 < x_u < 0.15$. Un déplacement du spectre généré par les mesures P²ES vers les plus hautes énergies est à nouveau observé relativement aux résultats obtenus à partir de la détermination de la réflectance diffuse. Le meilleur recouvrement des deux courbes est réalisé par l'introduction, dans les expressions (2.118) et (2.119) des fonctions $R_{(N)}$ et $T_{(N)}$ du modèle "multi-couches", des paramètres: $N = 4$ et $x_u = 0.1$. L'estimation du nombre de couches permet d'aboutir à un diamètre effectif $\langle d \rangle = 37.5 \pm 7.5 \mu\text{m}$, compatible avec les dimensions nominales des particules. La valeur de la constante x_u tirée de l'ajustement est très nettement réduite par rapport au cas de grains de plus grande taille. De par la définition même de cette fraction de l'angle solide 4π , dans laquelle la lumière diffusée sur un centre est réémise vers la surface de l'échantillon sans être interceptée par les particules adjacentes de la même couche, cet effet devrait être indicatif d'une densité de compaction plus élevée de la poudre la plus fine. La comparaison des équations (2.80) et (2.81), et plus particulièrement encore des termes $2x_u$ et $[1 + \exp(-kd)] \cdot x_u$ apparaissant respectivement au dénominateur, montre qu'une diminution du diamètre d implique une convergence des deux expressions de la probabilité x . Plutôt que d'être caractéristique d'un changement de géométrie, l'abaissement apparent de la fraction d'angle x_u ajustée dans le modèle "multi-couches" pourrait par conséquent également refléter un rapprochement par rapport au cas d'une diffusion isotrope de la lumière.

Des expériences ont également été réalisées sur des poudres de Na_2CO_3 étalées en lits de profondeur quasi-infinie. Le spectre représenté par la figure 6.10 correspond à la mesure de la réflectance diffuse appliquée selon la procédure conventionnelle à un échantillon formé de particules de 80-100 μm de diamètre.⁶

Dans ce cas pourtant, le critère d'épaisseur quasi-infinie est établi pour la première fois par l'absence de transmittance diffuse mesurable de l'échantillon pulvérulent. Le pic d'absorption choisi dans le spectre du carbonate de sodium étant d'intensité relativement faible, aucun effet de saturation n'est observé pour une couche du matériau non-dilué atteignant pourtant 3 mm d'épaisseur. Le résultat obtenu est conforme à ceux reportés dans les figures 6.7 à 6.9. Une reproductibilité de l'ordre de 10-15 % des valeurs du coefficient d'absorption absolu de Na_2CO_3 est assurée d'une poudre à l'autre. Ce degré de concordance est obtenu par ajustement du paramètre x_u à une fraction égale à 0.5, qui est la même que celle obtenue auparavant; indiquant de la sorte une similitude des densités de compactation des poudres de différentes profondeurs ainsi que des éventuels profils de concentration de l'absorbeur dans la profondeur du lit.

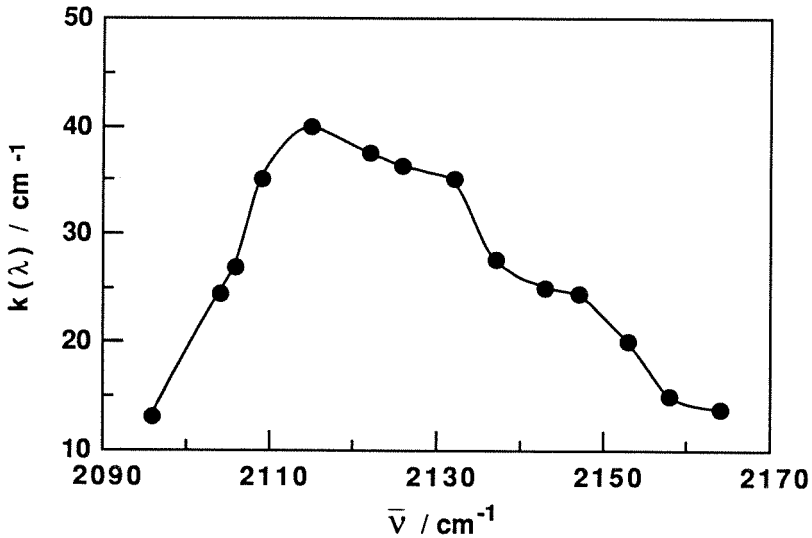


Figure 6.10 Spectre des coefficients d'absorption absolus calculés à partir de la relation théorique (2.118) et de l'analyse par réflectance diffuse d'un échantillon de 140 mg de poudre de Na_2CO_3 , d'épaisseur quasi-infinie ($L=3$ mm) et formée de particules de 80 à 100 μm de diamètre. Les paramètres ajustés par comparaison avec les résultats précédents sont $N = 37$ et $x_u = 0.5$. L'indice de réfraction reste fixé à $n = 1.46$.

La théorie discontinue des réflectance et transmittance diffuses de l'empilement "multi-couches" repose sur quelques hypothèses physiques importantes. La première de celles-ci, implicitement contenue dans l'expression (2.82) de la fraction de la lumière transmise lors de la traversée d'une particule solide, est que le coefficient d'absorption k doit y être constant sur tout la longueur du diamètre de propagation. Le modèle d'autre part ne peut être rigoureusement valable que dans la limite $d \gg \lambda$ d'une taille des particules largement supérieure à la longueur d'onde de la lumière d'analyse. Les résultats expérimentaux présentés jusqu'ici pour un matériau simple démontrent que la théorie offre effectivement une bonne représentation des spectres du coefficient d'absorption, au moins jusqu'à un diamètre des particules égal à 38 microns; soit approximativement de l'ordre de 8 fois la longueur d'onde de la radiation à $\bar{\nu} = 2115 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 4.7 \text{ }\mu\text{m}$).

Des spectres de réflectance et de transmittance diffuses d'un échantillon de silice de type *LiChroprep*, dérivatisée jusqu'à saturation de sa surface par l'aminosilane DMP.CN, sont enregistrés et traités de manière identique à ceux du carbonate de sodium. Les tailles des particules constituant une telle poudre sont nominalemeent comprises entre 25 et 40 μm , soit près de 7 fois la longueur d'onde ($\bar{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow \lambda \cong 4.4 \text{ }\mu\text{m}$) au maximum du pic d'absorption caractéristique du groupe fonctionnel cyano. De même ordre de grandeur que celles des poudres de carbonate de sodium les plus fines utilisées précédemment, elles devraient donc à première vue être suffisantes pour satisfaire au critère $d \gg \lambda$, nécessité par l'application du modèle discontinu "multi-couches".

Au delà d'une profondeur de 400 μm , le lit de poudre n'exhibant plus aucune transmission mesurable, une épaisseur optimale de l'échantillon de silice de l'ordre de $300 \pm 30 \text{ }\mu\text{m}$ a été choisie de sorte à produire des spectres de transmittance de qualité suffisante. Le graphe de la figure 6.11 représente le meilleur recouvrement des spectres $k(\lambda)$ obtenus à partir des mesures DRIFT et DTIFT respectives dans ces conditions et de l'évaluation des équations (2.118) et (2.119). L'indice de réfraction du matériau a été assimilé à celui de la silice pure et fixé à $n = 1.46$.¹² Le nombre de couches $N = 10$, ajusté dans le modèle, livre un diamètre effectif des particules $\langle d \rangle = L/N \cong 30 \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$, compatible avec le domaine de leurs dimensions nominales. La figure montre toutefois que, même pour des valeurs irréalistes du paramètre ajusté x_u , aucune correspondance des spectres dérivés des

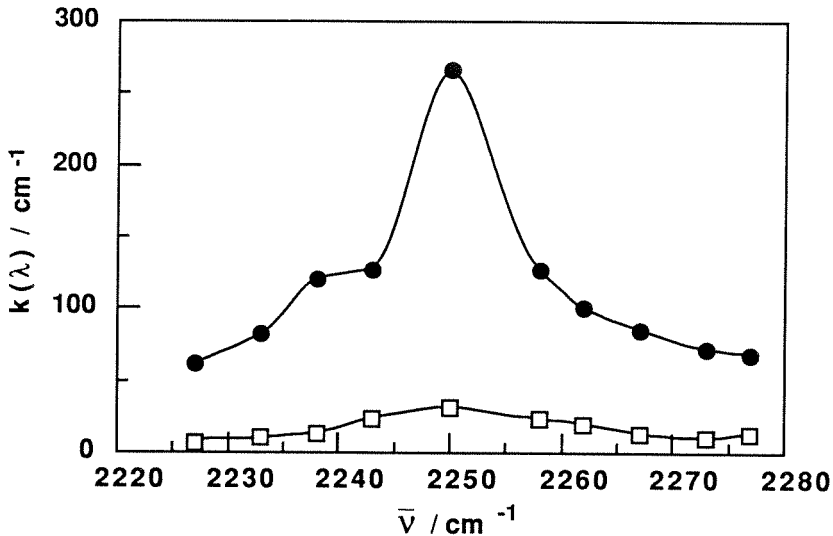


Figure 6.11 Spectres des coefficients d'absorption absolus calculés à partir des mesures de réflectance (—●—) et transmittance (—□—) diffuses d'une poudre de silice *LiChroprep* dérivatisée jusqu'à saturation de sa surface par l'aminosilane DMP.CN. L'épaisseur de la couche de poudre est de $300 \pm 30 \mu\text{m}$. Le diamètre nominal des particules est de $d = 25\text{-}40 \mu\text{m}$. Les paramètres ajustés au mieux dans les expressions (2.118) et (2.119) sont $N = 10$, $x_u = 0.01$ et $n = 1.46$.

mesures de réflectance et de transmittance ne peut être trouvée; dénonçant par là l'échec du modèle théorique employé.

Une détermination indépendante du coefficient d'absorption caractéristique de l'échantillon par la méthode utilisée au chapitre précédent aboutit à une constante $k(2250 \text{ cm}^{-1}) = k_{\text{silice}} + k_{\text{CN}}$ de l'ordre de 35 cm^{-1} , pratiquement confondue avec la valeur de $k = 32 \text{ cm}^{-1}$ calculée à partir du spectre DTIFT. Si la transmittance expérimentale semble ainsi être relativement bien décrite par la relation (2.119), la réflectance et donc la diffusivité des poudres apparaissent en comparaison comme largement sous-estimées par le modèle. La morphologie poreuse des grains de silice et la distribution non homogène de l'absorbeur, principalement localisé en surface, sont effectivement en violation manifeste des hypothèses sur lesquelles

repose la théorie discontinue. La multiplication des interfaces constituées par des pores de dimensions de 100 à 1000 fois inférieures à la longueur d'onde devant très vraisemblablement dans cette situation être à l'origine de sa faille partielle.

Cette déficience d'une description discontinue devrait impliquer pour des poudres formées de particules poreuses de grande dimensions un comportement proche de celui d'un véritable continuum optique. Ce cas de figure peut être simplement testé par l'application aux mêmes mesures de la réflectance et de la transmittance diffuses des équations hyperboliques généralisées (2.63) et (2.64) de *Kubelka-Munk*. La figure 6.12 représente graphiquement le meilleur résultat obtenu dans ces conditions.

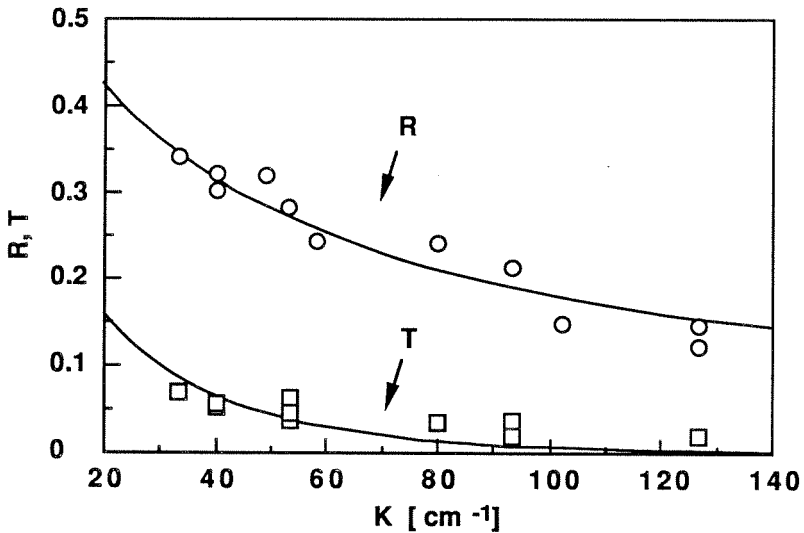


Figure 6.12 Ajustement des fonctions théoriques, calculées à partir des équations hyperboliques de *Kubelka-Munk*, aux points relevés à différents nombres d'onde sur les spectres DRIFT (—○—) et DTIFT (—□—) d'une couche de poudre de silice semblable à celle décrite par la légende de la figure 6.11. L'amplitude des coefficients d'absorption K , reportés en abscisse, et une valeur du coefficient de diffusion $S = 27 \text{ cm}^{-1}$ constituent les meilleurs ajustements de ces paramètres.

Les coefficients phénoménologiques d'absorption K et de diffusion S , propres à assurer simultanément la meilleure correspondance des courbes théoriques de réflectance et de transmittance aux points expérimentaux respectifs, sont de cette façon soumis à une tentative d'évaluation. Alors qu'un coefficient de diffusion de $S = 27 \text{ cm}^{-1}$ est obtenu, la valeur maximale de la variable K , correspondant au pic d'absorption à $\bar{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1}$, ainsi trouvée comme étant de l'ordre de 126 cm^{-1} livre un coefficient d'absorption absolu $k(2250 \text{ cm}^{-1}) = K/2 \cong 63 \text{ cm}^{-1}$, près de deux fois supérieur à notre attente. Le modèle phénoménologique continu semble donc souffrir à son tour de difficultés d'application au cas particulier des grandes particules poreuses de *LiChroprep* dérivatisées en surface.

En absence de toute transmission de l'échantillon et de profils des coefficients macroscopiques d'absorption et de diffusion, peu plausibles pour une couche mince de grandes particules, la réflectance diffuse d'un lit de poudre de profondeur quasi-infinie devrait satisfaire aux prédictions de la relation simplifiée de *Kubelka-Munk*. Des mélanges en diverses proportions de poudres de *Lichroprep*, traitées jusqu'à saturation de leur surface par les aminosilanes respectifs DMP.CN et DMB, sont soumis à l'analyse sous forme de couches de $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La fraction pondérale de la silice modifiée par le substituant nitrilé est variée de la sorte entre 2.5 et 100 %. Les valeurs relevées sur les spectres DRIFT au sommet du pic d'absorption à $\bar{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ sont reportées à la figure 6.13 après normalisation par la réflectance de la poudre de KBr habituelle et traitement selon l'expression (2.61). La relation linéaire observée sur le graphe de la fonction $\mathcal{F}(R_\infty)$ par rapport à la fraction pondérale $w(B)$, et donc à la concentration du chromophore -CN, indique effectivement la validité de la présomption de l'homogénéité du coefficient de diffusion S et de la proportionnalité $k \propto w(B) \propto [-\text{CN}]$. L'ordonnée à l'origine non-nulle de la droite obtenue sur le graphique de la figure 6.13 correspond à l'absorption propre du substrat de silice. Le coefficient k caractéristique des groupes cyano connu, celui du support de *LiChroprep* peut être indirectement estimé à partir de celui-ci à une valeur de $k_{\text{silice}} \cong 10 \text{ cm}^{-1}$.

L'excellente conformation des mesures de la réflectance R_∞ aux prédictions de la théorie continue simplifiée tend à démontrer que la détermination de la transmittance seraient en fait plus particulièrement à l'origine des problèmes rencontrés lors de l'ajustement des deux modèles complets. Les incertitudes

entachant les très faibles valeurs enregistrées ainsi que l'évaluation de l'épaisseur du lit diffusant ne peuvent fournir une explication suffisante; seules des transmittance 4 à 5 fois plus élevées et une profondeur double permettraient en effet d'obtenir un résultat satisfaisant. Aucune des deux théories discontinue ou continue mises à l'épreuve ne semble donc capable, dans le cas précis du système intermédiaire constitué par un chromophore fixé à la surface de grandes particules de silice poreuse, d'offrir une modélisation fiable de la transmittance diffuse. Des problèmes d'agrégation des grains de poudre ayant été observés à plusieurs reprises pour des échantillons de silice *LiChroprep* silylée, les difficultés rencontrées dans l'ajustement des modèles pourraient également être dues à des inhomogénéités des propriétés optiques à l'échelle macroscopique, de sorte qu'aucune conclusion définitive quant à la valeur respective des théories ne peut être finalement émise.

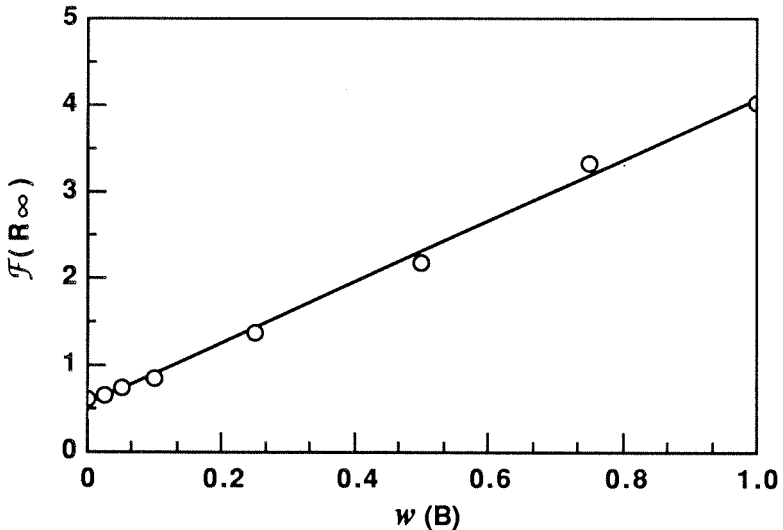


Figure 6.13 Graphe de la fonction simplifiée (2.61) de *Kubelka-Munk*, calculée à partir de la mesure de la réflectance diffuse d'échantillons caractérisés par différentes fractions pondérales de silice *LiChroprep* traitée avec DMP.CN. L'épaisseur quasi-infinie de la couche est de 400 μm .

La théorie de *Kubelka-Munk*, par sa nature phénoménologique attachée à deux constantes macroscopiques, devrait pouvoir s'accommoder de discontinuités optiques à l'échelle de la longueur d'onde de la radiation d'analyse, à la condition que celles-ci soient réparties de manière homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Il est donc intéressant de tester l'approche continue aux cas d'échantillons caractérisés sans équivoque par des particules de grande taille. Le modèle représenté par les équations hyperboliques (2.63) et (2.64) est appliqué dans ce but aux mesures effectuées sur la poudre grossière pure de carbonate de sodium, disposée en une couche de 300 μm d'épaisseur et composée de particules de diamètre compris entre 80 et 100 μm .

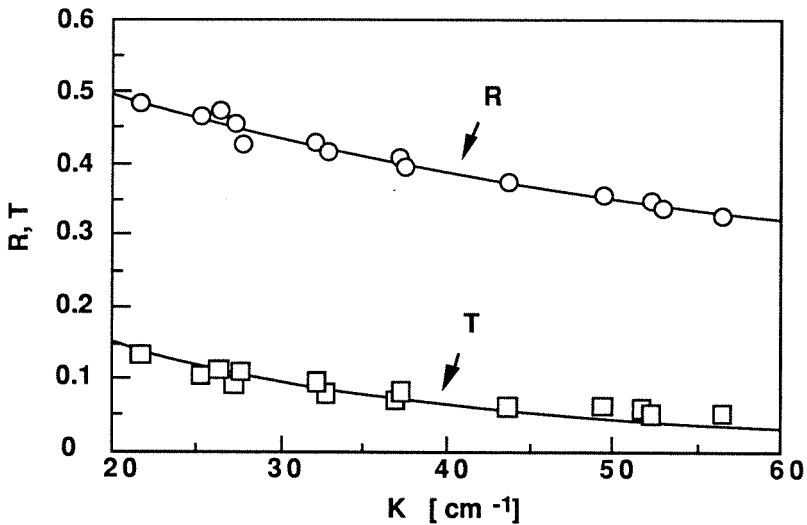


Figure 6.14 Ajustement des fonctions théoriques, calculées à partir des équations hyperboliques (2.63) et (2.64), aux points relevés à différents nombres d'onde sur les spectres DRIFT (—○—) et DTIFT (—□—) d'une poudre grossière de carbonate de sodium. La couche diffusante est caractérisée par une profondeur de 300 μm et composée de particules de taille comprise entre 80 et 100 μm . L'échelle des coefficients d'absorption K , reportés en abscisse, et une valeur du coefficient de diffusion $S = 83 \text{ cm}^{-1}$ constituent les meilleurs ajustements possibles de ces paramètres phénoménologiques.

Les valeurs expérimentales de la réflectance et de la transmittance diffuses sont tirées des spectres utilisés pour le calcul des résultats présentés à la figure 6.7. Les coefficients d'absorption pour chaque nombre d'onde sont fixés dans les deux cas à la même valeur, de sorte à assurer ainsi un recouvrement à priori parfait des spectres DRIFT et DTIFT. L'échelle absolue des coefficients d'absorption phénoménologiques K est alors ajustée en même temps que la constante de diffusion S de sorte à obtenir la meilleure coïncidence possible des courbes théoriques avec les données empiriques. Le graphique de la figure 6.14 décrit le résultat de l'ensemble de la procédure effectuée par le programme informatique "PROFIT".

Une excellente concordance des réflectances et transmittances diffuses calculées et des points obtenus par la mesure est observée. Tandis qu'une constante de diffusion optimale égale à $S = 83 \text{ cm}^{-1}$ est extraite de l'ajustement, la valeur maximale du coefficient d'absorption absolu de l'échantillon, correspondant au sommet de son pic infra-rouge caractéristique centré à $\bar{\nu} = 2115 \text{ cm}^{-1}$, est ainsi déterminée comme étant de $k = K_{\text{max}} / 2 = 28 \text{ cm}^{-1}$. Ce dernier chiffre coïncide remarquablement avec les valeurs déterminées par application du modèle discontinu "multi-couches" et reportées à la figure 6.7. Seules les valeurs de la transmittance relevées au maximum d'absorption s'écartent légèrement des prédictions théoriques. Cette observation accrédite l'hypothèse faite plus tôt d'une erreur positive systématique commise sur la mesure de cette fonction et qui serait due à une contribution au signal photo-pyroélectrique de la conduction thermique à travers la poudre. Le résultat enregistré de la sorte peut être jugé en tous les cas comme des plus satisfaisants. Il démontre la capacité du modèle phénoménologique continu à décrire avec un égal succès les propriétés optiques macroscopiques d'un échantillon, que celui-ci soit caractérisé par des particules fines ou de dimensions largement supérieures à la longueur d'onde de la lumière.

REFERENCES DU CHAPITRE 6

- 1) N.T. Melamed, *J. Appl. Phys.* **34**, 560 (1963)
- 2) A.L. Companion, dans "Applied Spectroscopy", vol. 4, p. 221, Plenum Press, New York (1965)
- 3) A. Mandelis, F. Boroumand et H. van den Bergh, *Appl. Opt.* **29**, 2841 (1990)
- 4) R.A. Nyquist et R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})", Academic Press, New York (1971); spectre no. 58, p. 77
- 5) "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed.", R.C. Weast, éd., CRC Press, Cleveland OH (1974); p. B-137
- 6) P.R. Griffiths et J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", Wiley-Interscience, New York (1986); chap. 1
- 7) H.S. Carslaw et J.C. Jaegger, "Conduction of Heat in Solids, 2nd ed.", Clarendon, Oxford (1959); chap. 2.6
- 8) J.J. Freeman et R.M. Freidman, *J. Phys. Chem.* **84**, 315 (1980)
- 9) I. Williams, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 154 (1923)
- 10) A. Mandelis et M.M. Zver, *J. Appl. Phys.* **57**, 4421 (1985)
- 11) M. Choquet, G. Rousset et L. Bertrand, *Can. J. Phys.* **64**, 1081 (1986)
- 12) "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed.", R.C. Weast, éd., CRC Press, Cleveland, OH (1974); p. B-133

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS

Le but fixé pour ce travail a été la mise en oeuvre de la spectroscopie infrarouge d'échantillons solides pulvérulent sur le plan quantitatif. Dans un premier temps, la technique de réflectance diffuse, relativement sensible et largement répandue dans les laboratoires analytiques pour la mesure qualitative de spectres de poudres, a été appliquée. Très vite, les lacunes tant théoriques que pratiques de la méthode se sont fait sentir dans le cas de la spectrométrie de systèmes non-idéaux. L'étude a par conséquent été orientée vers une adaptation des modèles théoriques, propre à assurer une meilleure description des données expérimentales, ainsi qu'en direction d'une extension des capacités de la technique à des conditions de travail considérées jusqu'ici comme fatales à son application.

L'introduction d'un détecteur photo-pyroélectrique, comportant pour élément sensible une feuille de PVDF positionnée au contact du fond de l'échantillon, a permis pour la première fois la mesure combinée de la transmittance et de la réflectance diffuses d'une couche de poudre. L'échec de l'application de la très populaire relation simplifiée de *Kubelka-Munk* en tant que modèle de la réflectance de nos échantillons non-dilués a été clairement mise en évidence. Des corrections des mesures, capables de tenir compte de l'absorption résiduelle des poudres ainsi que des effets inévitables causés par la réflexion de *Fresnel*, se sont montrées dans certains cas suffisantes pour que les solutions hyperboliques de *Kubelka* puissent leur être appliquées. Dans les conditions générales toutefois, une adaptation de la théorie à la présence d'inhomogénéités des propriétés optiques des échantillons s'est avérée nécessaire.

Le modèle ainsi développé a été appliqué au cas des mesures de réflectance et de transmittance diffuses absolues de couches de silices contenant diverses concentrations d'un substituant nitrile. Une détermination indépendante des coefficients macroscopiques d'absorption ayant pu être effectuée, l'ajustement des autres paramètres indéterminés des relations théoriques a permis l'obtention de la

valeur du coefficient phénoménologique de diffusion de la lumière. La différence notable enregistrée entre les deux types de silices utilisées, soit $S= 1.10 \text{ cm}^{-1}$ pour le *Cab-O-Sil* et $S= 26.2 \text{ cm}^{-1}$ pour le *LiChrosorb*, a permis de relier les propriétés optiques des poudres à leur morphologie. Cette dernière est également apparue comme d'importance primordiale dans la définition de la réflectivité de *Fresnel* des poudres ainsi que dans la modification de leur comportement lors d'une compression.

Les outils théoriques développés grâce aux systèmes modèles constitués de mélanges de poudres de silice entièrement recouvertes des substituants des aminosilanes DMB et DMP.CN ont été employés dans la mesure du coefficient d'extinction molaire du chromophore -CN à la surface de supports à recouvrement mixte. Dans cet exemple d'application, les résultats ont dévoilé pour la première fois de manière quantitative la dépendance de l'absorption du groupe fonctionnel nitrile vis-à-vis de son environnement.

Une nouvelle théorie discontinue "multi-couches" des fonctions optiques diffuses d'échantillons constitués de particules de taille plus importante que la longueur d'onde d'analyse a été mis au point. Son intérêt réside particulièrement dans sa capacité unique à décrire à partir de constantes physiques concrètes la réflectance aussi bien que la transmittance diffuses de couches de poudres grossières. Tout comme dans le cas des théories phénoménologiques continues, le mode de mesure par transmittance s'est révélé nettement plus sensible à l'épaisseur du lit diffusant, et ceci particulièrement dans des conditions proches d'une opacité totale. La validité du nouveau modèle a été testée pour différents systèmes représentés par des poudres de carbonate de sodium et de silice de type *LiChroprep* dérivatisée.

La mesure de la transmittance diffuse par le détecteur mis au point au cours de ce travail, malgré les services inestimables qu'elle a d'ores et déjà fournis, apparaît encore souffrir de quelques défauts de jeunesse. Si la perte de résolution due au temps de réponse important caractérisant l'élément photo-pyroélectrique doit pouvoir trouver aisément une solution au niveau du spectromètre FTIR, quelques précautions pratiques s'avéreront nécessaires pour éviter la transmission au film détecteur de signaux thermiques parasites.

La spectrométrie FTIR combinée de réflectance et de transmittance diffuses constitue sans doute une méthode extrêmement puissante pour l'analyse de milieux diffusant la lumière. L'ensemble des méthodes et des modèles théoriques généraux, mis au point grâce à des systèmes modèles éloignés de l'idéalité, devrait permettre l'analyse quantitative dans des cas réels, en s'affranchissant des limites sévères imposées jusqu'ici par l'emploi de relations trop restreintes.

REMERCIEMENTS

Ma gratitude est acquise à Messieurs les Professeurs Ervin sz. Kováts et Hubert van den Bergh, mes directeurs de thèse, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie Technique de L'EPFL où cette étude a été effectuée, ainsi que pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués en de multiples occasions.

Mes remerciements vont également au Professeur Andreas Mandelis de l'Université de Toronto avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer au delà des neuf mois de son séjour académique à Lausanne.

Les conseils et les suggestions de plusieurs chercheurs du Laboratoire m'ont été très précieux dans l'avancement de ce travail; que les Drs. Herbert Solka, Jim Highfield, Laszlo Jelinek et György Fóti en soient ici chaleureusement remerciés.

Ma reconnaissance est également due aux Drs. Philippe Schneider et Roland Cloux pour la synthèse des aminosilanes employés dans nos expériences, ainsi qu'à Monsieur Luc Boudreau de la firme Bomem Inc., dont l'attachement à la résolution des problèmes techniques liés à l'appareillage et la sympathie ont largement débordé du cadre de sa tâche.

Je tiens aussi particulièrement à remercier Madame Charlotte Abed et Mademoiselle Michèle Hämmerli pour leur disponibilité et leur constante bonne humeur. Mes collègues du Laboratoire de Chimie Technique avec lesquels j'ai entretenu de bonnes relations d'amitié et de travail, ainsi que les collaborateurs des ateliers de mécanique et d'électronique de l'Institut de Chimie-Physique et de soufflage de verre du Département de Physique ne sont évidemment pas oubliés.

Je sais gré au Fond National Suisse de la Recherche Scientifique et à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne pour leur support matériel indispensable.

Enfin et surtout, je remercie ici le Dr. Jacques Moser pour la lecture critique qu'il a effectuée du manuscrit de ce mémoire, pour son enthousiasme et son appui constant, tant moral que scientifique, tout au long de ce travail de thèse.

ANNEXES

'PROFIT'

```
1 REM 'PROFIT' VERSION 2.3. F. & J. MOSER-BOROUMAND. 1989-1990
2 REM -----
3 REM Optimisation des paramètres phénoménologiques caractérisant un lit réfléchissant par
4 REM application d'une méthode de Marquardt modifiée d'ajustement non linéaire à l'approche
5 REM numérique des équations hyperboliques de Kubelka-Munk des n strates quasi-
6 REM différentielles. Les profils des coefficients K et S dans la profondeur sont ajustables par
7 REM des fonctions exponentielles, gaussiennes, de puissance ou polynomiales ( 3e degré max.).
8 REM Les résultats obtenus sont stockés dans le presse-papier en vue d'une utilisation ultérieure
9 REM par un logiciel graphique de type 'Cricket-Graph' par exemple.
10 REM Code-source MS-QuickBASIC de l'application compilée 'PROFIT 2.3'.
11 REM -----
12
13 Init:
14 OPTION BASE 1
15 CALL TEXTSIZE (10)
16 DIM DK(50),DR(50),DT(50),PAJ(11),QP(12),D(1000),CK(1000),S(1000)
17 DIM TK(50),TR(50),TT(50)
18 CLS
19 PRINT : PRINT
20 PRINT " ";
21 CALL TEXTFACE(4)
22 PRINT "PROGRAMME 'PROFIT'"
23 CALL TEXTFACE(0)
24 PRINT
25 PRINT " Optimisation des parametres d'un lit réfléchissant par application"
26 PRINT " d'une méthode de Marquardt de fit non linéaire à l'approche numérique"
27 PRINT " de l'équation de Kubelka-Munk des n strates quasi-différentielles."
28 PRINT : PRINT : PRINT
29 PRINT " QUEL EST LE NOM DU FICHIER DANS LEQUEL SONT VOS DONNEES ?"
30 PRINT " TAPER SIMPLEMENT RETURN POUR EN CREER UN NOUVEAU."
31 PRINT
32 INPUT FICHIERS$
33 IF FICHIERS$="" THEN Dataintro
34 OPEN "I",#2,FICHIERS$
35 INPUT #2 , JP%
36 FOR I=1 TO JP%
37 INPUT #2, DK(I),DR(I),DT(I)
38 NEXT I
39 FOR I=1 TO 12
40 INPUT #2, QP(I)
41 NEXT I
42 CLOSE #2
43 GOTO Datamodif
44
45 Dataintro:
46 PRINT : PRINT " INTRODUIRE LE NOM DU NOUVEAU FICHIER DE DONNEES"
47 PRINT
48 INPUT FICHIERS$
49 CLS
50 PRINT : PRINT
51 PRINT " INTRODUIRE LES VALEURS DE K,R ET T DES POINTS EXPERIMENTAUX DANS CET
52 ORDRE."
53 PRINT " TAPER SIMPLEMENT 'RETURN' CHAQUE FOIS QU'UNE DONNEE N'EST PAS
54 DISPONIBLE."
```

'PROFIT'

```
55 PRINT " TERMINER L'INTRODUCTION EN TAPANT DEUX FOIS ' RETURN '."
56 PRINT: PRINT
57 JP%=0
58 PRINT " No.", "K [ cm-1 ]", "R [ - ]", "T [ - ]"
59 PRINT
60 FOR I=1 TO UBOUND (DK)
61   JP%=JP%+1
62   PRINT I,
63   INPUT: "", DK(JP%)
64   PRINT "",
65   INPUT: "", DR(JP%)
66   IF DK(JP%)=0 AND DR(JP%)=0 THEN Finintro
67   PRINT "",
68   INPUT "", DT(JP%)
69 NEXT I
70 Finintro:
71   JP%=JP%-1
72   OPEN "O", #1, FICHIERS$
73   WRITE #1, JP%
74   FOR I=1 TO JP%
75     WRITE #1, DK(I), DR(I), DT(I)
76   NEXT I
77   CLOSE #1
78   GOTO Datamodif
79
80 Datamodif:
81   CLS
82   CALL TEXTSIZE(9)
83   CALL Tri (DK(), DR(), DT(), JP%)
84   PRINT: PRINT
85   CALL TEXTFACE(4)
86   PRINT " No.", "K [ cm-1 ]", "R [ - ]", "T [ - ]"
87   CALL TEXTFACE(0)
88   PRINT
89   FOR I=1 TO JP%
90     PRINT I, DK(I), DR(I), DT(I)
91   NEXT I
92   PRINT
93   PRINT " INTRODUIRE LE No. DU POINT A MODIFIER OU A AJOUTER."
94   PRINT " TAPER SIMPLEMENT 'RETURN' LORSQUE TOUT EST OK."
95   PRINT
96   INPUT NUMERO%
97   IF NUMERO%=0 THEN Datastore
98   IF NUMERO%>JP% THEN
99     JP%=JP%+1
100    NUMERO%=JP%
101  END IF
102  PRINT
103  PRINT " K(*,NUMERO%,*), R(*,NUMERO%,*), T(*,NUMERO%,*) = ?"
104  INPUT DK(NUMERO%), DR(NUMERO%), DT(NUMERO%)
105  GOTO Datamodif
106
107 Datastore:
108  OPEN "O", #3, FICHIERS$
```

'PROFIT

```

109 WRITE #3, JP%
110 FOR I=1 TO JP%
111     TK(I)=DK(I)
112     TR(I)=DR(I)
113     TT(I)=DT(I)
114 NEXT I
115 ERASE DK,DR,DT
116 DIM DK(JP%),DR(JP%),DT(JP%)
117 FOR I=1 TO JP%
118     DK(I)=TK(I)
119     DR(I)=TR(I)
120     DT(I)=TT(I)
121     WRITE #3, DK(I),DR(I),DT(I)
122 NEXT I
123 ERASE TK,TR,TT
124 CLOSE #3
125
126 Prototypes:
127 CLS
128 CALL TEXTSIZE(10)
129 PRINT:PRINT
130 PRINT " ";
131 CALL TEXTFACE(4)
132 PRINT "CHOISIR L'UN DES TYPES DE PROFILS SUIVANTS POUR"
133 CALL TEXTFACE(0)
134 PRINT " ";
135 CALL TEXTFACE(4)
136 PRINT "LES COEFFICIENTS K ET S DANS LA PROFONDEUR DU LIT : "
137 PRINT
138 CALL TEXTFACE(0)
139 PRINT " (1) EXPONENTIEL :  $K(Z) = C + B \exp[-A(1-Z/d)]^n$ "
140 PRINT "  $S(Z) = C' + B' \exp[-A'(1-Z/d)]^n$ "
141 PRINT
142 PRINT " (2) GAUSSIEN :  $K(Z) = C + B \exp[-A(1-Z/d)^2]^n$ "
143 PRINT "  $S(Z) = C' + B' \exp[-A'(1-Z/d)^2]^n$ "
144 PRINT
145 PRINT " (3) PUISSANCE :  $K(Z) = C + B (1-Z/d)^A$ "
146 PRINT "  $S(Z) = C' + B' (1-Z/d)^A$ "
147 PRINT
148 PRINT " (4) POLYNOMIAL :  $K(Z) = D + C (1-Z/d) + B (1-Z/d)^2 + A (1-Z/d)^3$ "
149 PRINT "  $S(Z) = D' + C' (1-Z/d) + B' (1-Z/d)^2 + A (1-Z/d)^3$ "
150 PRINT:PRINT
151 INPUT PROT%
152 SELECT CASE PROT%
153     CASE 1
154         PROK$="K(Z)= C + B EXP [-A(1-Z/d)]^n"
155         PROS$="S(Z) = C' + B' EXP [-A'(1-Z/d)]^n"
156     CASE 2
157         PROK$="K(Z)= C + B EXP [-A(1-Z/d)^2]^n"
158         PROS$="S(Z) = C' + B' EXP [-A'(1-Z/d)^2]^n"
159     CASE 3
160         PROK$="K(Z) = C + B*(1-Z/d)^A"
161         PROS$="S(Z) = C' + B''(1-Z/d)^A"
162     CASE 4

```

'PROFIT

```
163     PROK$="K(Z) = D + C (1-Z/d) + B (1-Z/d)^2 + A (1-Z/d)^3"
164     PROS$="S(Z) = D' + C' (1-Z/d) + B' (1-Z/d)^2 + A (1-Z/d)^3"
165     GOTO Parapoly
166     CASE ELSE
167     GOTO Prototypes
168     END SELECT
169
170 Parametres:
171     CLS
172     PRINT
173     PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE K [ cm-1 ] : "; PROK$
174     PRINT " (1) A = ";QP(1);
175     IF PROT%>4 THEN PRINT " [-]" ELSE PRINT
176     PRINT " (2) C = ";QP(2)
177     PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE S [ cm-1 ] : ";PROS$
178     PRINT " (3) A' = ";QP(3);
179     IF PROT%>4 THEN PRINT " [-]" ELSE PRINT
180     PRINT " (4) B' = ";QP(4)
181     PRINT " (5) C' = ";QP(5)
182     PRINT " AUTRES PARAMETRES : "
183     PRINT " (6) EPAISSEUR DU FILM d = ";QP(6);" [ cm]"
184     PRINT " (7) REFLECTANCE DU FOND = ";QP(7);" [-]"
185     PRINT " (8) INCREMENT FRACTIONNEL DE L'EPAISSEUR = ";QP(8)
186     PRINT " LIMITES DE VARIATION ET BORNES DU GRAPHE : "
187     PRINT " (9) K moyen [ cm-1 ] : DE ";QP(9);" A ";QP(10)
188     PRINT
189     PRINT
190     PRINT " INTRODUIRE LE No. DU PARAMETRE A MODIFIER."
191     PRINT " TAPER SIMPLEMENT ' RETURN ' SI TOUT EST OK."
192     PRINT
193     INPUT NOP%
194     CLS: PRINT : PRINT
195     SELECT CASE NOP%
196     CASE 0
197     GOTO Paramafiter
198     CASE 1
199     PRINT:PRINT
200     PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE A(K) ";
201     IF PROT%>4 THEN PRINT " [-]" ELSE PRINT "[ cm-1]"
202     PRINT
203     INPUT QP(1)
204     CASE 2
205     PRINT:PRINT
206     PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE C(K) [ cm-1 ]":PRINT
207     INPUT QP(2)
208     CASE 3
209     PRINT:PRINT
210     PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE A'(S) ";
211     IF PROT%>4 THEN PRINT " [-]" ELSE PRINT "[ cm-1]"
212     PRINT
213     INPUT QP(3)
214     CASE 4
215     PRINT:PRINT
216     PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE B'(S) [ cm-1 ]":PRINT
```

'PROFIT

```
217     INPUT QP(4)
218     CASE 5
219     PRINT:PRINT
220     PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE C'(S) [ cm-1 ]":PRINT
221     INPUT QP(5)
222     CASE 6
223     PRINT:PRINT
224     PRINT " INTRODUIRE LA NOUVELLE EPAISSEUR DU FILM [ cm ]":PRINT
225     INPUT QP(6)
226     CASE 7
227     PRINT:PRINT
228     PRINT " INTRODUIRE UNE NOUVELLE VALEUR DE LA REFLECTANCE DU FOND [ - ]"
229     PRINT
230     INPUT QP(7)
231     CASE 8
232     PRINT:PRINT
233     PRINT " INTRODUIRE UN NOUVEL INCREMENT FRACTIONNEL ( > 1E-3)":PRINT
234     INPUT QP(8)
235     CASE 9
236     PRINT:PRINT
237     PRINT " INTRODUIRE LES NOUVELLES LIMITES DE VARIATION DE K moyen : MIN,
238 MAX"
239     PRINT
240     INPUT QP(9), QP(10)
241     END SELECT
242     GOTO Parametres
243
244 Paramafiter:
245     IF QP(8)=0 THEN QP(8)=.1
246     IF PROT%=2 THEN QP(1)=ABS(QP(1))
247     OPEN "A",#1,FICHER$
248     FOR I=1 TO 12
249     WRITE #1, QP(I)
250     NEXT I
251     CLOSE #1
252     CLS
253     PRINT: PRINT
254     PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE K [ cm-1 ]: ";PROK$
255     PRINT " (1) A ";
256     IF PROT%>4 THEN PRINT " [-]" ELSE PRINT ""
257     PRINT " (2) C "
258     PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE S [ cm-1 ]: ";PROS$
259     PRINT " (3) A";
260     IF PROT%>4 THEN PRINT " [-]" ELSE PRINT ""
261     PRINT " (4) B' "
262     PRINT " (5) C' "
263     PRINT " AUTRES PARAMETRES : "
264     PRINT " (6) EPAISSEUR DU FILM d"
265     PRINT " (7) REFLECTANCE DU FOND Rg"
266     PRINT : PRINT
267     PRINT " INTRODUIRE UN A UN LES NUMEROS DES PARAMETRES A AJUSTER."
268     PRINT " TERMINER L'INTRODUCTION EN TAPANT ' RETURN ' UNE FOIS DE PLUS."
269     PRINT: PRINT
270     PRINT " PARAMETRES :";
```

'PROFIT'

```
271 FLAG=0
272 FLAGCOUR=0
273 FOR I=1 TO 7
274     INPUT;"  ",NOP
275     IF NOP=0 AND FLAG=1 THEN Misenmat
276     IF NOP=-1 THEN
277         FLAGCOUR=1
278         NOP=1
279     END IF
280     IF NOP>7 OR NOP<1 THEN Paramafiter
281     PAJ(I)=NOP
282     FLAG=1
283 NEXT I
284
285 Parapoly:
286 CLS
287 PRINT
288 PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE K [ cm-1 ]: ";PROK$
289 PRINT " (1) A = ";QP(1)
290 PRINT " (2) B = ";QP(2)
291 PRINT " (3) C = ";QP(3)
292 PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE S [ cm-1 ]: ";PROSS$
293 PRINT " (4) A' = ";QP(4)
294 PRINT " (5) B' = ";QP(5)
295 PRINT " (6) C' = ";QP(6)
296 PRINT " (7) D' = ";QP(7)
297 PRINT " AUTRES PARAMETRES : "
298 PRINT " (8) EPAISSEUR DU FILM d = ";QP(8);" [ cm]"
299 PRINT " (9) REFLECTANCE DU FOND = ";QP(9);" [ - ]"
300 PRINT "(10) INCREMENT FRACTIONNEL DE L'EPAISSEUR = ";QP(10)
301 PRINT " LIMITES DE VARIATION ET BORNES DU GRAPHE : "
302 PRINT "(11) K moyen [ cm-1 ]: DE ";QP(11);" A ";QP(12)
303 PRINT
304 PRINT
305 PRINT " INTRODUIRE LE No. DU PARAMETRE A MODIFIER."
306 PRINT " TAPER SIMPLEMENT ' RETURN ' SI TOUT EST OK."
307 PRINT
308 INPUT NOP%
309 CLS: PRINT : PRINT
310 SELECT CASE NOP%
311     CASE 0
312         GOTO Parapolyfit
313     CASE 1
314         PRINT:PRINT
315         PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE A(K) [ cm-1 ]":PRINT
316         INPUT QP(1)
317     CASE 2
318         PRINT:PRINT
319         PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE B(K) [ cm-1 ]":PRINT
320         INPUT QP(2)
321     CASE 3
322         PRINT:PRINT
323         PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE C(K) [ cm-1 ]":PRINT
324         INPUT QP(3)
```

'PROFIT'

```
325 CASE 4
326 PRINT:PRINT
327 PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE A'(S) [ cm-1 ]":PRINT
328 INPUT QP(4)
329 CASE 5
330 PRINT:PRINT
331 PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE B'(S) [ cm-1 ]":PRINT
332 INPUT QP(5)
333 CASE 6
334 PRINT:PRINT
335 PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE C'(S) [ cm-1 ]":PRINT
336 INPUT QP(6)
337 CASE 7
338 PRINT:PRINT
339 PRINT " INTRODUIRE LE NOUVEAU PARAMETRE D'(S) [ cm-1 ]":PRINT
340 INPUT QP(7)
341 CASE 8
342 PRINT:PRINT
343 PRINT " INTRODUIRE LA NOUVELLE EPAISSEUR DU FILM [ cm ]":PRINT
344 INPUT QP(8)
345 CASE 9
346 PRINT:PRINT
347 PRINT " INTRODUIRE UNE NOUVELLE VALEUR DE LA REFLECTANCE DU FOND [ - ]"
348 PRINT
349 INPUT QP(9)
350 CASE 10
351 PRINT:PRINT
352 PRINT " INTRODUIRE UN NOUVEL INCREMENT FRACTIONNEL ( > 1E-3 )":PRINT
353 INPUT QP(10)
354 CASE 11
355 PRINT:PRINT
356 PRINT " INTRODUIRE LES NOUVELLES LIMITES DE VARIATION DE K moyen : MIN,
357 MAX"
358 PRINT
359 INPUT QP(11), QP(12)
360 END SELECT
361 GOTO Parapoly
362
363 Parapolyfit:
364 IF QP(10)=0 THEN QP(10)=.1
365 OPEN "A",#1,FICHER$
366 FOR I=1 TO 12
367 WRITE #1, QP(I)
368 NEXT I
369 CLOSE #1
370 CLS
371 PRINT: PRINT
372 PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE K [ cm-1 ]: ";PROK$
373 PRINT " (1) A "
374 PRINT " (2) B "
375 PRINT " (3) C "
376 PRINT " PARAMETRES DU PROFIL DE S [ cm-1 ]: ";PROSS$
377 PRINT " (4) A"
378 PRINT " (5) B "
```

'PROFIT'

```
379 PRINT " (6) C:"
380 PRINT " (7) D:"
381 PRINT " AUTRES PARAMETRES : "
382 PRINT " (8) EPAISSEUR DU FILM d"
383 PRINT " (9) REFLECTANCE DU FOND Rg"
384 PRINT : PRINT
385 PRINT " INTRODUIRE UN A UN LES NUMEROS DES PARAMETRES A AJUSTER."
386 PRINT " TERMINER L'INTRODUCTION EN TAPANT 'RETURN' UNE FOIS DE PLUS."
387 PRINT: PRINT
388 PRINT " PARAMETRES :",
389 FLAG=0
390 FLAGCOUR=0
391 FOR I=1 TO 9
392 INPUT;" ",NOP
393 IF NOP=0 AND FLAG=1 THEN Misenmat
394 IF NOP=-1 THEN
395 FLAGCOUR=1
396 NOP=1
397 END IF
398 IF NOP>9 OR NOP<1 THEN Parapolyfit
399 PAJ(I)=NOP
400 FLAG=1
401 NEXT I
402
403 Misenmat:
404 CLS
405 REM Mise en matrices des données et des paramètres
406 ADDPARM%=I-1
407 IF FLAGCOUR=1 THEN
408 NR=1
409 GOTO Seul
410 END IF
411 PRINT : PRINT
412 PRINT " ";
413 CALL TEXTFACE(4)
414 PRINT "CHOISIR ENTRE LES OPTIONS SUIVANTES : "
415 CALL TEXTFACE(0)
416 PRINT
417 PRINT " AJUSTEMENT DES PARAMETRES D'APRES LES DONNEES DE "
418 PRINT
419 PRINT " (1) R UNIQUEMENT"
420 PRINT " (2) T UNIQUEMENT"
421 PRINT " (3) R ET T A LA FOIS"
422 PRINT
423 INPUT NR
424 Seul: SELECT CASE NR
425 CASE 3
426 NUMSET=2
427 NUMPARM=2*ADDPARM%
428 NUMPOINTS=2*JP%
429 FLAG1%=0
430 FLAG2%=0
431 FOR I=1 TO JP%
432 IF DR(I)<>0 THEN FLAG1%=1
```


'PROFIT'

```

433         IF DT(I) <= 0 THEN FLAG2%=1
434     NEXT I
435     IF FLAG1%=0 OR FLAG2%=0 THEN
436         CLS
437         GOTO Misenmat
438     END IF
439     CASE ELSE
440         NUMSET=1
441         NUMPARM=ADDPARM%
442         NUMPOINTS=JP%
443     END SELECT
444
445 Redim:
446     DIM A(NUMPARM,1),B(NUMPARM,1),YOBS(NUMPOINTS,1),VAR(NUMPOINTS,1)
447     DIM MJACOB(NUMPOINTS,NUMPARM),MJACOB1(NUMPARM,NUMPOINTS),S2(1)
448     DIM TRUPARM(NUMPARM,1),RAT(NUMPARM,1),ERREURS(NUMPOINTS,1))
449     DIM A1(NUMPARM,1),VARIANCE1(NUMPARM,NUMPARM),TRUPARM1(NUMPARM,1),
450     DIM PARAM$(12),XPOINTS(NUMPOINTS),COURBEX(51),COURBER(51),COURBET(51)
451     DIM VARIANCE(NUMPARM,NUMPARM),YCALC(NUMPOINTS,1),ERRPC(NUMPOINTS)
452     DIM Erreur(NUMPOINTS,1)
453     SELECT CASE PROT%
454         CASE 1,2,3
455             PARAM$(1)="A(K) ":PARAM$(2)="C(K) ":PARAM$(3)="A'(S) ":PARAM$(4)="B'(S) "
456             PARAM$(5)="C'(S) ":PARAM$(6)="d [cm]":PARAM$(7)="Rg [-]"
457         CASE 4
458             PARAM$(1)="A(K) ":PARAM$(2)="B(K) ":PARAM$(3)="C(K) ":PARAM$(4)="A'(S) "
459             PARAM$(5)="B'(S) ":PARAM$(6)="C'(S) ":PARAM$(7)="D'(S) ":PARAM$(8)="d [cm]"
460             PARAM$(9)="Rg [-]"
461     END SELECT
462     FOR I=1 TO ADDPARM%
463         TRUPARM(I,1)=QP(PAJ(I))
464     NEXT I
465     IF NR=3 THEN
466         FOR I=1 TO ADDPARM%
467             TRUPARM(I+ADDPARM%,1)=QP(PAJ(I))
468         NEXT I
469     END IF
470     FOR I=1 TO JP%
471         VAR(I,1)=DK(I)
472         YOBS(I,1)=DR(I)
473         IF NR=2 THEN YOBS(I,1)=DT(I)
474     NEXT I
475     IF NR=3 THEN
476         FOR I=1 TO JP%
477             VAR(I+JP%,1)=DK(I)
478             YOBS(I+JP%,1)=DT(I)
479         NEXT I
480     END IF
481     IF FLAGCOUR=1 THEN Courbe
482
483 Marquardt:
484     REM Ajustement non-linéaire par moindres-carrés pour plusieurs sets de
485     REM données contenant des paramètres partiellement communs ( adapté de P. Infelta )
486     CLS

```

'PROFIT'

```
487 CALL TEXTSIZE(9)
488 PRINT : PRINT
489 PRINT " # "; SSQ "; " SPEED";
490 FOR J=1 TO ADDPARM%
491   PRINT " ";PARAM$(PAJ(J));
492 NEXT J
493 PRINT: PRINT
494 CALL ChangeCursor (4)
495 NUL=0
496 ITER=0
497 CALL Egalmat (MJACOB(),NUL)
498 GOSUB Residus
499 CALL Termat (ERREURS(),ERREURS(),Erreur())
500 SSQ=0
501 FOR I=1 TO UBOUND (Erreur,1)
502   SSQ=SSQ+Erreur(I,1)
503 NEXT I
504 AINCR=.01
505 ON BREAK GOSUB Interrupt
506 FLAGINT=0
507 BREAK ON
508 ON ERROR GOTO Interr
509
510 Iterations:
511 ITER=ITER+1
512 GOSUB Residus
513 GOSUB Numjacob
514 GOSUB Deltavar
515 GOSUB Newparm
516 GOTO Iterations
517
518 Newparm:
519 CALL Divmat (A(),TRUPARM(),RAT())
520 AMINI=RAT (1,1)
521 AMAXI=RAT (1,1)
522 FOR I=2 TO UBOUND (RAT,1)
523   IF RAT(I,1)<=AMINI THEN AMINI=RAT(I,1)
524   IF RAT(I,1)>=AMAXI THEN AMAXI=RAT(I,1)
525 NEXT I
526 IF ABS(AMINI)>ABS(AMAXI) THEN ABSMAX=ABS(AMINI) ELSE ABSMAX=ABS(AMAXI)
527 IF ABSMAX<.5 THEN SPEED=1 ELSE SPEED=.5/ABSMAX
528 FOR M=1 TO NUMPARM
529   A1(M,1)=A(M,1)
530 NEXT M
531 CALL Multmat (A1(),SPEED,A())
532 FOR M=1 TO NUMPARM
533   TRUPARM1(M,1)=TRUPARM(M,1)
534 NEXT M
535 CALL Addmat (TRUPARM1(),A(),TRUPARM())
536 Sortie:
537 GOSUB Residus
538 CALL Termat (ERREURS(),ERREURS(),Erreur())
539 SSQ=0
540 FOR I=1 TO UBOUND (Erreur,1)
```

'PROFIT'

```
541     SSQ=SSQ+Erreur(I,1)
542     NEXT I
543     PRINT USING "####";ITER,
544     PRINT USING "#####.####";SSQ,
545     PRINT USING "#####.####";SPEED,
546     FOR J=1 TO ADDPARM%
547         PRINT USING "#####.####";TRUPARM(J,1),
548     NEXT J
549     PRINT
550     IF SPEED>=1 AND ABSMAX<.002 THEN Printresults
551     RETURN
552
553     Deltavar:
554     CALL Trammat (MJACOB(),MJACOB1())
555     CALL Prodmat (MJACOB1(),MJACOB(),VARIANCE1())
556     CALL Invmat (VARIANCE1())
557     CALL Prodmat (MJACOB1(),ERREURS(),B())
558     CALL Prodmat (VARIANCE1(),B(),A())
559     RETURN
560
561     Numjacob:
562     FOR J=1 TO NUMPARM
563         TRUPARM(J,1)=TRUPARM(J,1)*(1+AINCR)
564         IF ABS(TRUPARM(J,1))<.001 AND PROT%<=2 THEN TRUPARM(J,1)=-TRUPARM(J,1)
565         FOR I=1 TO NUMPOINTS
566             GOSUB Fonction
567             MJACOB(I,J)=(VALEUR-YCALC(I,1))/(AINCR*TRUPARM(J,1))
568         NEXT I
569         TRUPARM(J,1)=TRUPARM(J,1)/(1+AINCR)
570     NEXT J
571     RETURN
572
573     Residu:
574     FOR I=1 TO NUMPOINTS
575         GOSUB Fonction
576         YCALC(I,1)=VALEUR
577         ERRPC(I)=100*(YCALC(I,1)/YOBS(I,1)-1)
578     NEXT I
579     CALL Sousmat (YOBS(),YCALC(),ERREURS())
580     RETURN
581
582     Fonction:
583     REM Calcul de R et T par application du modèle des n strates quasi-différentielles
584     REM à la résolution numérique des équations hyperboliques de Kubelka-Munk
585     FOR N=1 TO ADDPARM%
586         QP(PAJ(N))=TRUPARM(N,1)
587     NEXT N
588     Z=0
589     R1=0
590     T1=1
591     SOMS=0
592     SELECT CASE PROT%
593     CASE 1
594         KSURF=(VAR(I,1)-QP(2))*QP(1)/(1-EXP(-QP(1)))+QP(2)
```

'PROFIT

```
595     NC=1/QP(8)
596     EPAIS=QP(6)
597     RFOND=QP(7)
598     CASE 2
599         NC=1/QP(8)
600         EPAIS=QP(6)
601         RFOND=QP(7)
602         PISQ=SQR(3.1415926#)
603         ASQ=SQR(QP(1))
604         CALL Erf (ASQ,ERFU,ERFUC)
605         KSURF=2*(VAR(1,1)-QP(2))*ASQ/PISQ/ERFU+QP(2)
606     CASE 3
607         KSURF=(VAR(1,1)-QP(2))*(QP(1)+1)+QP(2)
608         NC=1/QP(8)
609         EPAIS=QP(6)
610         RFOND=QP(7)
611     CASE 4
612         KSURF=VAR(1,1)/(1+QP(1)/4+QP(2)/3+QP(3)/2)
613         IF FLAGCOURBE=1 AND KSURF<0 THEN
614             KSURF=0
615             FLAGWARN=1
616         END IF
617         NC=1/QP(10)
618         EPAIS=QP(8)
619         RFOND=QP(9)
620     END SELECT
621     FOR F=1 TO NC+1
622         Z=Z+EPAIS/NC
623         GOSUB Profils
624         SOMS=SOMS+S(F)
625         D(F)=EPAIS/NC
626         GOSUB Kubelka
627     NEXT F
628     SELECT CASE PROT%
629         CASE 1
630             SMOYEN=QP(4)*(1-EXP(-QP(3)))/QP(3)+QP(5)
631         CASE 2
632             ASQ=SQR(QP(3))
633             CALL Erf (ASQ,ERFU,ERFUC)
634             SMOYEN=QP(4)/2*PISQ/ASQ*ERFU+QP(5)
635         CASE 3
636             SMOYEN=QP(4)/(QP(3)+1)+QP(5)
637         CASE 4
638             SMOYEN=QP(4)/4+QP(5)/3+QP(6)/2+QP(7)
639     END SELECT
640     SMOYNUM=(SOMS-S(NC+1))/NC
641     ERRNUM=ABS(SMOYNUM-SMOYEN)/SMOYEN
642     SUFF$="( SUFFISANT )"
643     IF ERRNUM>.01 THEN SUFF$="( INSUFFISANT ! )"
644     SELECT CASE NR
645         CASE 1
646             VALEUR=R1
647         CASE 2
648             VALEUR =T1
```

'PROFIT

```
649     CASE 3
650     IF I<=JP% THEN VALEUR=R1 ELSE VALEUR=T1
651 END SELECT
652 RETURN
653
654 Profils:
655 REM Profils des coefficients K et S dans la profondeur z du lit diffusant :
656 SELECT CASE PROT%
657     CASE 1
658         CK(F)=QP(2)+(KSURF-QP(2))*EXP(-QP(1)*(1-Z/QP(6)))
659         S(F)=QP(5)+QP(4)*EXP(-QP(3)*(1-Z/QP(6)))
660     CASE 2
661         CK(F)=QP(2)+(KSURF-QP(2))*EXP(-QP(1)*(1-Z/QP(6))^2)
662         S(F)=QP(5)+QP(4)*EXP(-QP(3)*(1-Z/QP(6))^2)
663     CASE 3
664         IF Z>QP(6) THEN Z=QP(6)
665         CK(F)=QP(2)+(KSURF-QP(2))*(1-Z/QP(6))^QP(1)
666         S(F)=QP(5)+QP(4)*(1-Z/QP(6))^QP(1)
667     CASE 4
668         CK(F)=KSURF*(1+QP(3)*(1-Z/QP(8))+QP(2)*(1-Z/QP(8))^2+QP(1)*(1-Z/QP(8))^3)
669         S(F)=QP(7)*(1+QP(6)*(1-Z/QP(8))+QP(5)*(1-Z/QP(8))^2+QP(4)*(1-Z/QP(8))^3)
670 END SELECT
671 RETURN
672
673 Kubelka:
674 REM Solution hyperbolique des équations de Kubelka-Munk
675 IF F=NC+1 THEN
676     R=RFOND
677     T=1-RFOND
678     GOTO Addfinale
679 END IF
680 IF S(F)<=0 THEN
681     IF S(F)=0 THEN S(F)=D(F)*1E-30
682     S(F)=ABS(S(F))
683 END IF
684 AK=1+CK(F)/S(F)
685 BK=SQR((CK(F)/S(F))^2+2*CK(F)/S(F))
686 RINF=AK-BK
687 SD=S(F)*D(F)
688 X=BK*SD
689 IF RINF<=0 THEN
690     R=0
691     T=1
692     GOTO Rnulla
693 END IF
694 IF RINF=1 THEN
695     R=SD/(SD+1)
696     T=1-R
697 ELSE
698     R=(EXP(SD*(1/RINF-RINF))-1)/(1/RINF*EXP(SD*(1/RINF-RINF))-RINF)
699     T=BK/(EXP(X)*(AK+BK)/2+EXP(-X)*(BK-AK)/2)
700 END IF
701 Rnulla:
702 IF CK(F)=0 THEN T=1-R
```

'PROFIT'

```
703 DENOM=1-(R1*R)
704 Addfinale:
705 REM Modèle des n strates quasi-différentielles
706     R1=R1+(R*T1^2)/DENOM
707     T1=T1*T/DENOM
708 RETURN
709
710 Interrupt:
711 BEEP
712 FLAGINT=1
713 GOTO Printresults
714 Interr:
715 BEEP
716 FLAGINT=2
717 GOTO Printresults
718 RETURN
719
720 Printresults:
721 REM Impression des résultats de l'optimisation des paramètres
722 BREAK OFF
723 INITCURSOR
724 CLS
725 SELECT CASE FLAGINT
726     CASE 1
727         ON ERROR GOTO 0
728         CALL TEXTFACE(1)
729         PRINT " OPTIMALISATION INTERROMPUE PAR L'UTILISATEUR"
730         PRINT " APRES";ITER-1;"ITERATIONS !"
731         CALL TEXTFACE(0)
732     CASE 2
733         CALL TEXTFACE(1)
734         PRINT " OPTIMALISATION INTERROMPUE PAR UNE ERREUR FATALE "
735         PRINT " APRES";ITER-1;"ITERATIONS !"
736         CALL TEXTFACE(0)
737     CASE ELSE
738         ON ERROR GOTO 0
739         PRINT
740         CALL TEXTFACE(4)
741         PRINT " OPTIMALISATION MENE A TERME APRES ";ITER;" ITERATIONS ."
742     END SELECT
743 CALL TEXTFACE(0)
744 PRINT
745 PRINT " PROFILS AJUSTES : ",PROK$
746 PRINT " ----- ",PROS$
747 PRINT
748 CALL TEXTFACE(4)
749 PRINT "PARAMETRE"," OPTIMUM",
750 SELECT CASE NR
751     CASE 1
752         PRINT "OPTIMALISATION SUR R UNIQUEMENT"
753     CASE 2
754         PRINT "OPTIMALISATION SUR T UNIQUEMENT"
755     CASE 3
756         PRINT "OPTIMALISATION SUR R ET T A LA FOIS"
```

'PROFIT'

```
757 END SELECT
758 CALL TEXTFACE(0)
759 PRINT
760 FOR J=1 TO ADDPARM%
761   PRINT " ";PARAM$(PAJ(J)),TRUPARM(J,1),
762   IF J=1 THEN PRINT "      SSQ = ";SSQ ELSE PRINT ""
763 NEXT J
764 PRINT
765 CALL TEXTFACE(4)
766 PRINT "AUTRES PARAMETRES : "
767 CALL TEXTFACE(0)
768 PRINT
769 IF PROT%=4 THEN LIMITE=9 ELSE LIMITE =7
770 FOR I=1 TO LIMITE
771   IF I=LIMITE-2 THEN
772     PRINT"S moyen",SMOYEN
773     PRINT"Strates",NC;" ";SUFF$
774   END IF
775   FOR J=1 TO ADDPARM%
776     IF PAJ(J)=I THEN Deja
777   NEXT J
778   PRINT PARAM$(I),QP(I)
779   Deja:
780   NEXT I
781   PRINT
782   PRINT " DESIREZ-VOUS SAUVEGARDER CES RESULTATS ( O/N/C ) ";
783   INPUT RS
784   IF RS="N" OR RS="n" THEN Fini
785   IF RS="C" OR RS="c" THEN Courbe
786
787   Printer:
788   REM Impression des résultats complets sur papier
789   CLS
790   CALL TEXTSIZE(10)
791   LOCATE 18,2
792   PRINT " IMPRESSION EN COURS.   PATIENCE S.V.P. ...."
793   OPEN "LPT1:PROMPT" FOR OUTPUT AS #2
794   CALL ChangeCursor (4)
795   PRINT #2,"
796   PRINT #2, " DONNEES DU FICHIER ";FICHER$;"
797   PRINT #2, " _____ "
798   SELECT CASE FLAGINT
799     CASE 1
800       PRINT #2,"
801       CALL TEXTFACE(1)
802       PRINT #2, " OPTIMALISATION INTERROMPUE PAR L'UTILISATEUR"
803       PRINT #2, " APRES";ITER-1;"ITERATIONS !"
804       CALL TEXTFACE(0)
805     CASE 2
806       BEEP
807       PRINT #2,"
808       CALL TEXTFACE(1)
809       PRINT #2, " OPTIMALISATION INTERROMPUE PAR UNE ERREUR FATALE "
810       PRINT #2, " APRES";ITER-1;"ITERATIONS !"
```

'PROFIT

```
811     CALL TEXTFACE(0)
812     CASE ELSE
813     PRINT #2,"
814     PRINT #2," OPTIMALISATION MENE E A TERME APRES ";ITER;" ITERATIONS ."
815 END SELECT
816 PRINT #2,"
817 PRINT#2," PROFILS AJUSTES : ";PROK$
818 PRINT#2," ----- ";PROSS$
819 PRINT#2,"
820 CALL TEXTFACE(4)
821 PRINT #2,"PARAMETRE"," OPTIMUM",
822 SELECT CASE NR
823     CASE 1
824     PRINT #2,"OPTIMALISATION SUR R UNIQUEMENT"
825     CASE 2
826     PRINT #2,"OPTIMALISATION SUR T UNIQUEMENT"
827     CASE 3
828     PRINT #2,"OPTIMALISATION SUR R ET T A LA FOIS"
829 END SELECT
830 CALL TEXTFACE(0)
831 PRINT #2,"
832 FOR J=1 TO ADDPARM%
833     PRINT #2," ";PARAM$(PAJ(J)),TRUPARM(J,1),
834     IF J=1 THEN PRINT #2,"    SSQ = ";SSQ ELSE PRINT #2,"
835 NEXT J
836 PRINT #2,"
837 CALL TEXTFACE(4)
838 PRINT #2,"AUTRES PARAMETRES ."
839 CALL TEXTFACE(0)
840 PRINT #2,"
841 FOR I=1 TO LIMITE
842     IF I=LIMITE-2 THEN
843     PRINT#2,"S moyen",SMOYEN
844     END IF
845     FOR J=1 TO ADDPARM%
846     IF PAJ(J)=I THEN Dejav
847     NEXT J
848     PRINT #2, PARAM$(I),QP(I)
849 Dejav:
850     NEXT I
851     PRINT #2,"STRATES",INT(NC);"    Err. num. = ";
852     PRINT #2, INT(ERRNUM*10000)/100;" %";"    ";SUFF$
853     PRINT #2,"
854     CALL TEXTFACE(4)
855     PRINT #2,"K MOYEN ", " Y OBS.", " Y CALC.", "    ERREUR %"
856     CALL TEXTFACE(0)
857     PRINT #2,"
858     FOR I=1 TO NUMPOINTS
859     PRINT #2,VAR(I,1),YOBS(I,1),INT(YCALC(I,1)*1000)/1000,INT(ERRPC(I)*100)/100
860     NEXT I
861     PRINT #2,"": PRINT #2,"
862     PRINT #2,"-----"
863     CLOSE #2
864
```


'PROFIT

```
865 Courbe:
866 REM Calcul d'une courbe complète à partir des paramètres optimisés et
867 REM chargement du presse-papier en vue d'un transfert à Cricket-Graph.
868 INITCURSOR
869 CLS
870 PRINT : PRINT:PRINT: PRINT : PRINT: PRINT
871 PRINT * CALCUL D'UNE COURBE COMPLETE ET CHARGEMENT DU PRESSE-PAPIER *
872 PRINT * EN VUE D'UN TRANSFERT VERS L' APPLICATION ' CRICKET-GRAPH '.*
873 PRINT : PRINT : PRINT
874 CALL TEXTFACE(1)
875 CALL ChangeCursor (4)
876 PRINT * PATIENCE S.V.P. *;
877 FLAGCOURBE=1
878 FOR I=1 TO NUMPOINTS
879     XPOINTS(I)=VAR(I,1)
880 NEXT I
881 ERASE VAR
882 DIM VAR(55,1)
883 IF PROT%=4 THEN
884     BORNE2=QP(12)
885     BORNE1=QP(11)
886 ELSE
887     BORNE1=QP(9)
888     BORNE2=QP(10)
889 END IF
890 PAS=(BORNE2-BORNE1)/50
891 OPEN "CLIP:" FOR OUTPUT AS #1
892 STARTT=TIMER
893 FOR I=1 TO 51
894     VAR(I,1)=BORNE1+(I-1)*PAS
895     PRINT *;
896     GOSUB Fonction
897     COURBEX(I)=VAR(I,1)
898     COURBER(I)=R1
899     COURBET(I)=T1
900     JJ=I
901     IF I>=JP% THEN JJ=JP%
902     REM Clipboard Kmoyen,Rcalc,Tcalc,Kmoyen (points),Robs(points),Tobs(points)
903     WRITE #1,COURBEX(I),COURBER(I),COURBET(I),XPOINTS(JJ),DR(JJ),DT(JJ)
904     IF FLAGWARN=1 AND FLAGOK<>1 THEN GOSUB Warning
905 NEXT I
906 CLOSE #1
907 ENDT=TIMER
908 COMPUT=ENDT-STARTT
909 IF FLAGCOUR=1 THEN
910     CALL TEXTFACE(0)
911     CALL INITCURSOR
912     PRINT : PRINT:PRINT:PRINT
913     PRINT * TEMPS DE CALCUL DE LA COURBE : *;COMPUT*;" s"
914     PRINT:PRINT
915     PRINT * TAPER SIMPLEMENT 'RETURN' POUR RECOMMENCER*
916     PRINT
917     INPUT; DUMMY
918 END IF
```

'PROFIT

```
919
920 Fini:
921   INITCURSOR
922   CLS
923   CLEAR
924   GOTO Init
925
926 Warning:
927   CLS
928   PRINT:PRINT:PRINT
929   BEEP
930   CALL TEXTFACE(1)
931   PRINT " ATTENTION ! ":PRINT
932   PRINT " LA FONCTION AJUSTEE ABOUTIT A DES VALEURS NEGATIVES"
933   PRINT " DES COEFFICIENTS K ET/OU S POUR Kmoyen -> 0."
934   PRINT:PRINT
935   CALL TEXTFACE(0)
936   PRINT " CHOISIR UNE DES DEUX OPTIONS SUIVANTES :":
937   PRINT
938   PRINT " (0) TERMINER LE CALCUL ET LE TRANSFERT DANS LE PRESSE-PAPIER"
939   PRINT " (1) ANNULER LE CALCUL DE LA COURBE"
940   INPUT ANSCOURBE%
941   IF ANSCOURBE%=1 THEN
942     CLOSE #1
943     GOTO Fini
944   END IF
945   CLS
946   PRINT : PRINT:PRINT: PRINT : PRINT: PRINT
947   PRINT " CALCUL D'UNE COURBE COMPLETE ET CHARGEMENT DU PRESSE-PAPIER "
948   PRINT " EN VUE D'UN TRANSFERT VERS L' APPLICATION 'CRICKET-GRAPH '."
949   PRINT : PRINT : PRINT
950   CALL TEXTFACE(1)
951   CALL ChangeCursor (4)
952   PRINT " PATIENCE S.V.P. ";
953   FLAGOK=1
954   RETURN
955
956 END
957
958 REM -----
959 REM Ensemble de sous-programmes utilitaires mathématiques (matrices, tri, erf)
960 REM -----
961
962 SUB Invmat (Matrice(2)) STATIC
963   SHARED ID
964   REM Inversion de matrice carrée par la méthode du pivot
965   DEFINT I-K
966   FOR K=1 TO UBOUND(Matrice)
967     D=Matrice(K,K)
968     IF D=0 THEN ID=1: GOTO FinR
969     Matrice (K,K)=1
970     FOR J=1 TO UBOUND(Matrice)
971       Matrice(K,J)=Matrice(K,J)/D
972     NEXT J
```

'PROFIT'

```
973     FOR I=1 TO UBOUND(Matrice)
974     IF I=K THEN FinL
975     D=Matrice(I,K)
976     Matrice(I,K)=0
977     FOR J=1 TO UBOUND(Matrice)
978     Matrice(I,J)=Matrice(I,J)-D*Matrice(K,J)
979     NEXT J
980 FinL:
981     NEXT I
982     NEXT K
983 FinR:
984 END SUB
985
986 SUB Egalmat(A(2),SCAL) STATIC
987 REM Egalisation de tous les termes d'une matrice à un scalaire
988 DEFINT I-J
989 FOR I=1 TO UBOUND (A,1)
990     FOR J=1 TO UBOUND (A,2)
991     A(I,J)=SCAL
992     NEXT J
993 NEXT I
994 END SUB
995
996 SUB Addmat (A(2),B(2),C(2)) STATIC
997 REM Addition de matrices C=A+B
998 DEFINT I-L
999 FOR J=1 TO UBOUND (A,2)
1000     FOR I=1 TO UBOUND(A,1)
1001     C(I,J)=A(I,J)+B(I,J)
1002     NEXT I
1003 NEXT J
1004 END SUB
1005
1006 SUB Sousmat (A(2),B(2),C(2)) STATIC
1007 REM Soustraction de matrices C=A-B
1008 DEFINT I-L
1009 FOR J=1 TO UBOUND (A,2)
1010     FOR I=1 TO UBOUND(A,1)
1011     C(I,J)=A(I,J)-B(I,J)
1012     NEXT I
1013 NEXT J
1014 END SUB
1015
1016 SUB Multmat (A(2),SCAL,C(2)) STATIC
1017 REM Routine de multiplication d'une matrice A par un scalaire C= s*A
1018 DEFINT I-L
1019 FOR J=1 TO UBOUND (A,2)
1020     FOR I=1 TO UBOUND (A,1)
1021     C(I,J)=A(I,J)*SCAL
1022     NEXT I
1023 NEXT J
1024 END SUB
1025
1026 SUB Termat (A(2),B(2),C(2)) STATIC
```

'PROFIT

```
1027     REM Multiplication terme à terme de deux matrices A et B
1028     REM de dimensions identiques : C= A . B
1029     DEFINT I-L
1030     FOR J=1 TO UBOUND(A,2)
1031         FOR I=1 TO UBOUND(A,1)
1032             C(I,J)=A(I,J)*B(I,J)
1033         NEXT I
1034     NEXT J
1035 END SUB
1036
1037 SUB Divmat (A(2),B(2),C(2)) STATIC
1038     REM Division terme à terme de deux matrices A et B
1039     REM de dimensions identiques : C= A / B
1040     DEFINT I-L
1041     FOR J=1 TO UBOUND(A,2)
1042         FOR I=1 TO UBOUND(A,1)
1043             C(I,J)=A(I,J)/B(I,J)
1044         NEXT I
1045     NEXT J
1046 END SUB
1047
1048 SUB Prodmat (A(2),B(2),C(2)) STATIC
1049     REM Routine de multiplication de matrices C= A x B de dimensions
1050     REM respectives LA x KA et LB x KB, avec obligatoirement KA=LB
1051     DEFINT I-K
1052     FOR I=1 TO UBOUND (A,1)
1053         FOR J=1 TO UBOUND (B,2)
1054             P=0
1055             FOR K=1 TO UBOUND (B,1)
1056                 P=P+A(I,K)*B(K,J)
1057             NEXT K
1058             C(I,J)=P
1059         NEXT J
1060     NEXT I
1061 END SUB
1062
1063 SUB Trammat (A(2),C(2)) STATIC
1064     REM Transposition de la matrice A
1065     DEFINT I-L
1066     FOR J=1 TO UBOUND (A,2)
1067         FOR I=1 TO UBOUND (A,1)
1068             C(J,I)=A(I,J)
1069         NEXT I
1070     NEXT J
1071 END SUB
1072
1073 SUB Tri (DK(1),DR(1),DT(1),JP%) STATIC
1074     REM Tri des données par ordre croissant de K par une méthode 'bulle'
1075     DEFINT I,J
1076     FOR I=1 TO JP%-1
1077         FOR J=I+1 TO JP%
1078             IF DK(I)>=DK(J) THEN
1079                 DRP=DR(I)
1080                 DKP=DK(I)
```

'PROFIT'

```
1081         DTP=DT(I)
1082         DK(I)=DK(J)
1083         DR(I)=DR(J)
1084         DT(I)=DT(J)
1085         DK(J)=DKP
1086         DR(J)=DRP
1087         DT(J)=DTP
1088     END IF
1089     NEXT J
1090 NEXT I
1091 END SUB
1092
1093 SUB Erf (X, A, B) STATIC
1094     REM Calcul de la fonction d'erreur gaussienne par series infinies
1095     IF X<=0 THEN Xnul
1096     PISQ= SQR(3.1415926#)
1097     T1=.00001
1098     XCAR=X*X
1099     IF X>1.5 THEN Erfc
1100     S3=X
1101     T4=X
1102     I%=0
1103     WHILE T4>T1*S3
1104         I%=I%+1
1105         H3=S3
1106         T4=2*T4*XCAR/(1+2*I%)
1107         S3=T4+H3
1108     WEND
1109     A=2*S3*EXP(-XCAR)/PISQ
1110     B=1-A
1111     GOTO Retour
1112 Xnul:
1113     A=0
1114     B=1
1115     GOTO Retour
1116 Erfc:
1117     REM Calcul de la fonction d'erreur complémentaire par série finie
1118     T5=12
1119     V=.5/XCAR
1120     U=1+V*(T5+1)
1121     FOR J%=T5 TO 1 STEP -1
1122         S3=1+J%*V/U
1123         U=S3
1124     NEXT J%
1125     B=EXP(-XCAR)/(X*S3*PISQ)
1126     A=1-B
1127 Retour:
1128     END SUB
```


'MULTILAYER'

```
1 REM ' MULTILAYER ' VERSION 1.2. FARNAZ MOSER-BOROUMAND. 1989-1990
2 REM -----
3 REM Calcul numérique des fonctions de la réflectance et de la transmittance diffusées d'un
4 REM échantillon relativement à son absorptance kd selon un modèle théorique discontinu
5 REM original (A. Mandelis et al.). Les paramètres tels que le nombre de couches N de par-
6 REM ticules superposées, l'indice de réfraction du matériau et la fraction angulaire xu
7 REM peuvent être variés par pas discrets. Les points des courbes simulées sont stockés
8 REM dans le presse-papier en vue d'une utilisation ultérieure par un logiciel graphique de
9 REM type 'Cricket-Graph'.
10 REM Code-source MS-QuickBasic de l'application compilée 'MULTILAYER 1.2'.
11 REM -----
12
13 DIM D(20,200) ,FTB(2000) ,BPROD(2000)
14 FLAG1=0
15 AMIN=0 : AMAX=1 : PMIN=1 : PMAX=5 : AHIGH=1 : ALOW=0 : NPTS=100
16 N=1 : ANR=SQR(2) : XU=.284
17 100 CLS
18 PRINT: PRINT
19 PRINT* (1) NUMBER OF PARTICLE LAYERS : N = ";N
20 PRINT* (2) REFRACTION INDEX : n1 = ";ANR
21 PRINT* (3) REFLEXION PROBABILITY: XU =";XU
22 IF FLAG1=1 THEN 300
23 PRINT* (4) HORIZONTAL GRAPH LIMITS : Kd = ";AMIN;" TO ";AMAX
24 PRINT* (5) VERTICAL GRAPH LIMITS R,T=";ALOW;" TO ";AHIGH;"
25 PRINT : PRINT
26 PRINT* ENTER # OF PARAMETER YOU WANT TO CHANGE. HIT RETURN WHEN OK."
27 Y1=0
28 INPUT Y
29 PRINT: PRINT
30 IF Y=0 THEN 250
31 IF Y=1 THEN 200
32 IF Y=2 THEN 220
33 IF Y=3 THEN 225
34 IF Y=4 THEN 230
35 IF Y=5 THEN 240
36 GOTO 100
37 200 PRINT* ENTER A NEW VALUE OF N": INPUT N : GOTO 100
38 220 PRINT* ENTER A NEW VALUE OF n1 ":INPUT ANR:GOTO 100
39 225 PRINT* ENTER A NEW VALUE OF XU ":INPUT XU:GOTO 100
40 230 PRINT* ENTER NEW Kd GRAPH LIMITS (LEFT,RIGHT)":INPUT AMIN,AMAX:GOTO 100
41 240 PRINT* ENTER NEW VERTICAL GRAPH LIMITS (LOW,HIGH)":INPUT ALOW,AHIGH
42 GOTO 100
43 250 FLAG1=1
44 GOTO 100
45
46 290 REM Routine d'évaluation numérique des coefficients de réflexion me et mi
47 REM -----
48 ANR2=ANR*ANR
49 ANRP2=(ANR2+1)*(ANR2+1)
50 ANRM2=(ANR2-1)*(ANR2-1)
51 ANR3=ANR2*ANR
52 ANR4=ANR3*ANR
53 ANR6=ANR4*ANR2
54 ANR8=ANR6*ANR2
```

'MULTILAYER'

```
55      Z1=LOG(ANR)
56      Z2=LOG((ANR+1)/(ANR-1))
57      Z3=(ANR2+1)*(ANR2+1)*(ANR2+1)
58      Z4=1/ANR2
59      Z5=2*ANR/ANRP2
60      Z6=(ANR2-8*ANR/3+2-1/3/ANR2)/2/ANRM2
61      Z7=(ANR6-8*ANR4+6*ANR2+1/ANR2)/(2*ANRP2*ANRM2)
62      Z8=Z1*8*ANR2*(ANR4+1)/Z3/ANRM2
63      Z9=Z2*ANRM2/Z3
64      AM1=1-Z4-Z5+Z6+Z7+Z8-Z9
65      X1=(ANR4-8/3*ANR3+2*ANR2-1/3)/2/ANRM2
66      X2=(ANR8-8*ANR6+6*ANR4+1)/2/ANRM2/ANRP2
67      X3=Z1*8*ANR4*(ANR4+1)/ANRM2/Z3
68      X4=Z2*ANR2*ANRM2/Z3
69      X5=2*ANR3/ANRP2
70      AME=X1+X2+X3-X4-X5
71      RETURN
72
73 300  Y2=0: FLAG2=0:PRINT :PRINT
74      PRINT" ENTER # OF THE PARAMETER TO BE VARIED. IF NONE, JUST HIT RETURN."
75      INPUT Y2
76      IF Y2=0 THEN FLAG2=1
77      IF Y2> 3 THEN 100
78      PARAM=Y2
79      IF FLAG2=1 THEN 500
80      PRINT
81 400  PRINT" ENTER LIMITS AND MODE OF VARIATION OF PARAMETER #";PARAM
82      PRINT" IN THE FORM : min, max, step (20 DIFFERENT VALUES AT MOST)."
```


'MULTILAYER'

```
109     CLS : PRINT :PRINT
110 550 PRINT " CALCULATING CURVE #"
111 555 IF PARAM<>2 THEN GOSUB 290
112     IF PARAM=0 THEN 600
113     I=0
114     OPEN "CLIP:" FOR OUTPUT AS #1
115     FOR APAR=PMIN TO PMAX +PST/10 STEP PST
116     I=I+1
117     IF FLAGP<>1 THEN PRINT I
118     IF PARAM=2 THEN 560
119     IF PARAM=1 THEN 558
120     XU=APAR
121     PARAM$="XU"
122     GOTO 600
123 558 N=APAR
124     PARAM$="N"
125     GOTO 600
126 560 ANR=APAR
127     PARAM$="n1"
128     GOSUB 290
129 600 NCURV=NCURV+1
130     IST=(AMAX-AMIN)/100
131     J=0
132     FLAGK=0
133     IF FLAGN<>1 THEN 603
134     AKD=0
135     GOTO 604
136 603 FOR AKD=AMIN TO AMAX+IST/10 STEP IST
137 604 J=J+1
138     IF AKD>=.015 THEN 606
139     AM=1-2*AKD/3+4*AKD*AKD/15 : GOTO 610
140 606 AM=2/AKD/AKD*(1-((AKD+1)*EXP(-AKD)))
141 610 T=(1-AMI)*AM/(1-AMI*AM)
142     IF XU=0 THEN X=0 ELSE X=XU/(1-(1-2*XU)*T)
143     DENOM=1-AMI*AMI*AM*AM
144     RUS=2*X*AME+AM*AM*(1-AMI)*AMI*(1-2*X*AME)/DENOM
145     RUB=(1-AMI)*AMI*AM*AM/DENOM
146     TAS=(1-AMI)*(1-2*X*AME)*AM/DENOM
147     TABB=(1-AMI)*AM/DENOM
148     AQ=X*AME+(1-X*AME)*RUB
149     AP=(1-X)*AME+(1-(1-X)*AME)*RUB
150     AJ=(1-(1-X)*AME)*TABB
151     AKK=(1-X*AME)*TABB
152     BPROD(0)=1
153     FTB(0)=0
154     FOR ZZ=1 TO N-1
155         FTB(ZZ)=FTB(ZZ-1)/(1-AQ*FTB(ZZ-1))*AKK*AJ+AP
156         BPROD(ZZ)=BPROD(ZZ-1)*(1-AQ*FTB(ZZ))
157     NEXT ZZ
158     BSOM=0
159     FOR BM=1 TO N-1
160         BSOM=BSOM+(AJ*AKK)^(BM-1)/(1-AQ*FTB(BM))/BPROD(BM-1)/BPROD(BM-1)
161     NEXT BM
162     RN=RUS+AQ*AJ*TAS*BSOM
```

'MULTILAYER'

```
163      TN=TAS*AKK^(N-1)/BPROD(N-1)
164      IF Y3=1 THEN 1000
165      IF Y3=2 THEN 1020
166      IF Y3=3 THEN 1030
167      IF Y3=4 THEN 1040
168      IF Y3=5 THEN 1050
169      IF Y3=6 THEN 1060
170      IF Y3=7 THEN 1070
171      IF Y3=8 THEN 1080
172      IF Y3=9 THEN 1090
173      IF Y3=10 THEN 1100
174 1000 CALC=AQ:DISP$="AQ":GOTO 1150
175 1020 CALC=AP:DISP$="AP":GOTO 1150
176 1030 CALC=AJ:DISP$="AJ":GOTO 1150
177 1040 CALC=AKK:DISP$="AKK":GOTO 1150
178 1050 CALC=RUS:DISP$="RUS":GOTO 1150
179 1060 CALC=TAS:DISP$="TAS":GOTO 1150
180 1070 CALC=RUB:DISP$="RUB":GOTO 1150
181 1080 CALC=TABB:DISP$="TABB":GOTO 1150
182 1090 CALC=RN:DISP$="RN":GOTO 1150
183 1100 CALC=TN:DISP$="TN":GOTO 1150
184 1150 IF FLAGN<>1 THEN 1190
185      IF FLAGK<>0 THEN 1180
186      NORM = CALC
187      FLAGK=1 : J=J-1
188      GOTO 603
189 1180 CALC=CALC/NORM
190 1190 D(NCURV,J)=CALC
191      WRITE #1, APAR, AKD, CALC
192 1200 NEXT AKD
193      IF PARAM=0 THEN 1300
194      NEXT APAR
195 1300 CLOSE #1
196      FLAG1=0
197
198 1400 REM Routine graphique
199      REM -----
200      CLS
201      SHOWPEN
202      PICTURE ON
203      LINE (85,10)-(785,510),B
204      AKD1=(AMAX-AMIN)/NPTS
205      FX=700/(AMAX-AMIN)
206      FY=500/(AHIGH-ALOW)
207      FOR J=1 TO NCURV
208      XY=INT(AKD1*FX+85)
209      YX=510-INT(FY*(D(J,2)-ALOW))
210      PRESET (XY,YX)
211      FOR I=0 TO NPTS
212      AKD=(AMAX-AMIN)/NPTS*I+AMIN
213      XX=INT(AKD*FX+85)
214      YY=510-INT(FY*(D(J,I+1)-ALOW))
215      LINE-(XX,YY)
216      NEXT I
```

'MULTILAYER'

```
217     NEXT J
218     FOR L=145 TO 715 STEP 70
219     PRESET (L,510)
220     LINE(L,510)-(L,504)
221     NEXT L
222     FOR K=60 TO 460 STEP 50
223     PRESET (85,K)
224     LINE (85,K)-(91,K)
225     NEXT K
226     FOR L=0 TO 5
227     ALAB=(AMAX-AMIN)/5*L+AMIN
228     XL=15+28*L
229     CALL TEXTSIZE (9)
230     CALL TEXTFACE(32)
231     LOCATE 45,XL
232     PRINT USING "#.###";ALAB
233     NEXT L
234     FOR K=0 TO 5
235     BLAB=AHIGH-(AHIGH-ALOW)/5*K
236     YL=K*8+2
237     LOCATE YL,12
238     PRINT USING "#.###";BLAB
239     NEXT K
240     CALL TEXTSIZE (12)
241     CALL TEXTFACE (0)
242     LOCATE 18,3
243     PRINT DISP$
244     LOCATE 35,53
245     PRINT "Kd"
246     PICTURE OFF
247     INPUT DUMMY
248     GOTO 100
249     END
```


CURRICULUM VITAE

Nom : MOSER- BOROUMAND JAZI Farnaz
Née le : 23 avril 1961 à Téhéran
Originaire de : Röthenbach i. E. (BE) et d'Iran

Instruction

- 1971 – 1977 Etudes secondaires supérieures, Marjan High-School, Téhéran.
Obtention du diplôme d'études en branche Mathématiques.
- 1977 – 1978 Etudes universitaires à l'Université Industrielle d'Ispahan.
Première année complète en division Chimie.
- 1980 – 1981 Cours de Mathématiques Spéciales, Ecole Polytechnique Fédérale
de Lausanne (CMS).
- 1981 – 1985 Cycle d'études complet à l'EPFL, section Chimie.
- 1985 – 1986 Travail de diplôme effectuée sous la direction du Professeur
M. Grätzel dans le domaine de la photo-électrochimie des
semi-conducteurs.
- 1986 Diplôme d'Ingénieur-chimiste EPFL.
- 1986 – 1991 Thèse de doctorat menée au Laboratoire de Chimie Technique
de l'EPFL sous la direction du Professeur E. sz. Kováts, dans le
domaine général de la chimie analytique instrumentale.
Assistanat de cours et de travaux pratiques en chimie générale et
analytique.

Publications

- 1) F. Boroumand & A.J. McEvoy, *J. Electroanal. Chem.* 209, 395 (1986)
"Photointercalation of hydrogen in p-type tungsten diselenide"
- 2) F. Boroumand & A.J. McEvoy, *Hydr. Energy Prog.* 1, 320 (1986)
"Intercalation of hydrogen in transition metal dichalcogenide semi-conductors"
- 3) A. Mandelis, F. Boroumand, H. Solka, J. Highfield & H. van den Bergh, *Appl. Spectrosc.* 40, 132 (1990)
"Fourier transform infrared photopyroelectric spectroscopy of solids: a new technique"
- 4) A. Mandelis, F. Boroumand & H. van den Bergh, *Appl. Opt.* 29, 2853 (1990)
"Quantitative diffuse spectroscopy of large powders: the Melamed model revisited"
- 5) A. Mandelis, F. Boroumand & H. van den Bergh, *Spectrochim. Acta A* (1991), in press
"Quantitative diffuse reflectance and transmittance spectroscopy of loosely packed powders"