

Spectroscopies photo-acoustique et photothermique

par **Allen J. BARD**

Professeur de Chimie à l'Université de Texas à Austin (États-Unis)

Victor A. FISHMAN

Graduate Student à l'Université de Texas à Austin (États-Unis)

et **Tsuguo SAWADA**

Post doctoral Fellow à l'Université de Texas à Austin (États-Unis)

avec le concours de **Jean-Marc WEULERSSE**

Docteur ès science

Ingénieur au Commissariat à l'Énergie Atomique (C.E.A.) à Saclay

La plupart des méthodes spectroscopiques d'analyse étudient, au moyen d'un détecteur de radiation tel un photomultiplicateur, un rayon de lumière après son impact avec l'échantillon à étudier.

Dans les méthodes de spectroscopies photo-acoustique et photothermique, la nature de l'interaction du rayonnement incident avec l'échantillon est déterminée par la mesure de la variation de température dans l'échantillon. Cette mesure est effectuée soit par détection des ondes acoustiques qui prennent naissance dans les phases solides, liquides ou gazeuses en contact avec l'échantillon (**spectroscopie photo-acoustique, SPA**), soit par détection des variations thermiques produites directement dans l'échantillon (**spectroscopie photothermique, SPT**).

Les recherches et les applications de la spectroscopie photo-acoustique étant de beaucoup les plus développées, la plus grande partie de cette étude portera sur ces techniques et, particulièrement, sur leurs applications aux échantillons solides et liquides à haut coefficient d'absorption. La spectroscopie photothermique sera décrite rapidement en conclusion.

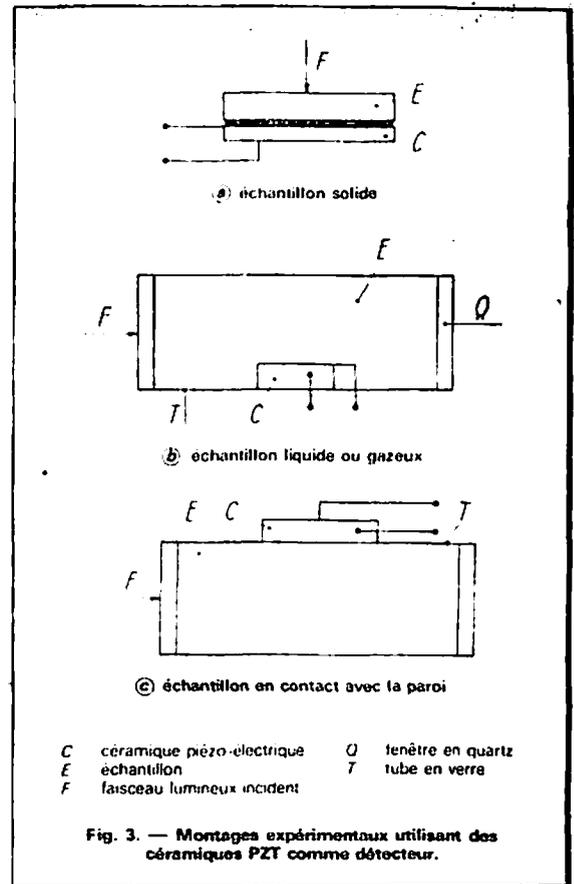
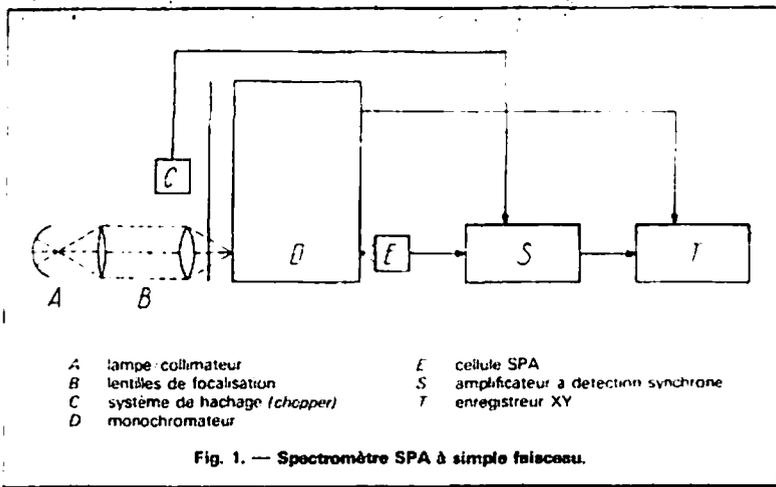
Spectroscopie photoacoustique SPA

Principes.

Les principes de base de la SPA sont les suivants. L'échantillon est placé dans une cellule de petit volume, hermétiquement close

et remplie de gaz; il est irradié par une lumière modulée, très intense et monochromatique. La radiation absorbée par l'échantillon est transformée en chaleur par des phénomènes de désactivation non radiative vers l'état fondamental. La chaleur passe de l'échantillon au gaz qui l'entoure (en général de l'air) dans la cellule, et crée une variation périodique de pression dans le gaz. Cette variation de pression est détectée par un microphone sensible placé dans la cellule. La fréquence du signal émis par le microphone est celle de l'éclairage périodique de

l'échantillon. Une autre solution possible est la détection du signal photo-acoustique par une céramique piézo-électrique (PZT), en contact avec l'échantillon ou couplé avec lui. Le signal émis par le microphone est amplifié, généralement par un amplificateur à détection synchrone (*lock in*), et enregistré. L'intensité du signal SPA dépend de la quantité d'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon. De façon générale, le signal SPA émis par l'échantillon considéré doit être normalisé en fonction de la puissance réelle de la source à la même longueur d'onde.



La cellule SPA représentée à la figure 2 est en aluminium et le support de l'échantillon est amovible, des joints toriques assurant l'étanchéité. Il existe aussi des cellules en plexiglas, en acier inoxydable ou en quartz.

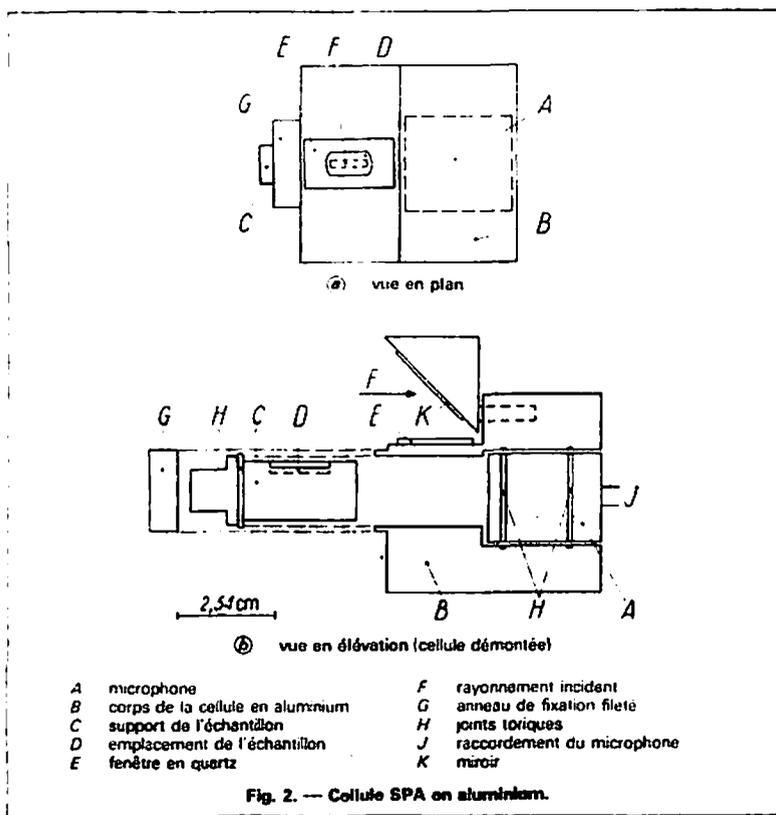
La forme et la configuration particulières des cellules peuvent varier suivant les besoins expérimentaux, mais en général on réalise des cellules dont le volume est le plus petit possible, car le signal SPA produit par l'onde de pression est inversement proportionnel au volume. L'échantillon, solide ou liquide, est placé dans une coupelle. Une très petite quantité suffit; elle doit seulement couvrir la surface de l'image du faisceau de lumière incidente.

L'intérieur de la cellule se trouve en général à température et pression ambiantes. L'échantillon n'est pas altéré par une analyse SPA.

Cellule avec céramique piézo-électrique.

Les dispositifs expérimentaux utilisant des détecteurs piézo-électriques pour l'étude d'échantillons sont représentés sur la figure 3. L'échantillon solide est fixé directement à la céramique avec une colle epoxy (a), ou bien la céramique est soit immergée dans l'échantillon liquide (b), soit plus simplement en contact avec la paroi externe du récipient (c). Le signal piézo-électrique est transmis à un amplificateur différentiel et il est traité de la même façon que le signal venant d'un microphone.

Quand la source de radiation est un laser pulsé (avec des impulsions de l'ordre de la microseconde), l'amplificateur à détection



Appareils et techniques.

Un spectromètre SPA à simple faisceau est représenté sur la figure 1. La source est une lampe de haute intensité (lampe au xénon de 450 à 1000 W) ou un laser, modulés en général par un système de hachage mécanique (*chopper*).

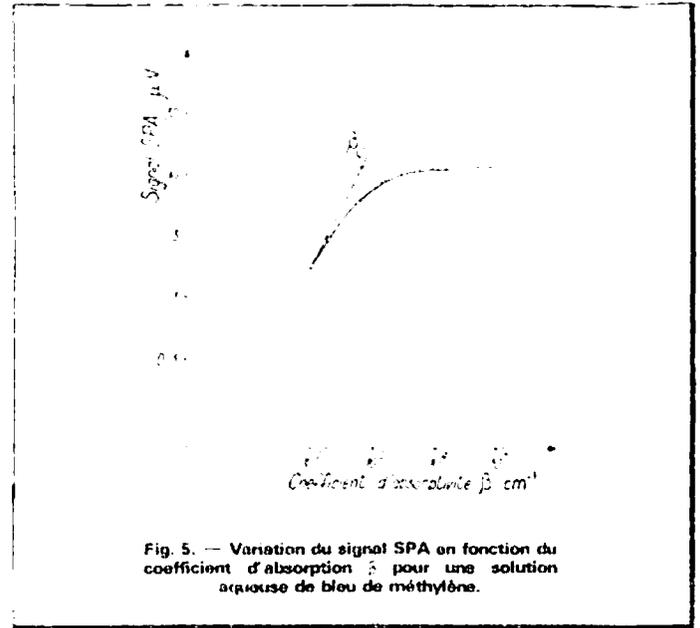
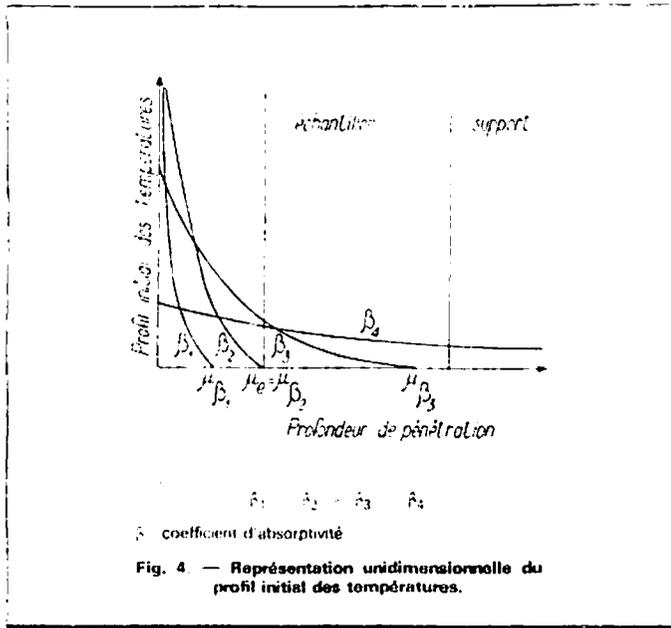
Cellule avec microphone.

Une cellule SPA pour échantillons liquides et solides est représentée sur la figure 2 et décrite en détail ci-après.

Le signal venant du détecteur est transmis à un amplificateur à détection synchrone qui reçoit également le signal de référence modulé de la source périodique.

Dans le spectromètre à simple faisceau, la compensation de la variation de puissance de la source est réalisée en corrigeant le signal SPA de la source par le spectre de puissance photo-acoustique obtenu à partir du noir de carbone. Le spectre de la source est souvent mis en mémoire numériquement et la normalisation est réalisée de façon automatique. En raison de la haute stabilité des sources de radiations actuelles, cette méthode est en général tout à fait satisfaisante.

Il existe également des spectromètres à deux faisceaux dans lesquels la correction est réalisée en temps réel. Ces spectromètres utilisent un diviseur de faisceaux et une seconde cellule SPA ou un détecteur thermique à réponse rapide (par exemple un détecteur pyro-électrique) qui fournit le signal de référence SPA.



synchrone est remplacé par un intégrateur à porte (*box car*) ou un moyenneur de signaux transitoires.

Dans le cas d'un échantillon gazeux, le microphone est plus souvent utilisé que la céramique piézo-électrique. Il est placé à l'intérieur d'une cellule de gaz, traversée par la lumière.

Comparaison.

Une comparaison entre microphones et céramiques piézo-électriques montre que ces dernières peuvent être utilisées dans une plus large bande de fréquences, pouvant atteindre plusieurs mégahertz et à des températures allant jusqu'à la température de Curie de la céramique utilisée, qui est en général de plusieurs centaines de degrés. La céramique étant moins sensible que le microphone aux variations de l'air ambiant et au bruit intérieur, il n'est pas nécessaire que l'enceinte soit étanche à l'air, et, de plus, la céramique peut être immergée directement dans un liquide.

Théorie.

Le signal SPA est produit par l'absorption d'ondes électromagnétiques par l'échantillon. Quand ce phénomène a lieu, des ondes élastiques (acoustiques) prennent naissance dans l'échantillon. Comme on l'a dit précédemment, ces ondes acoustiques peuvent être décelées au moyen d'une céramique piézo-électrique fixée à l'échantillon.

Le signal SPA détecté par le microphone n'est pas l'onde acoustique qui a été produite dans l'échantillon solide par absorption de la lumière. Ce que détecte le microphone, c'est le changement de pression dans le gaz entourant l'échantillon, causé principalement par le changement de température du gaz au contact de ce dernier. Ainsi, l'amplitude du signal SPA dépend à la fois des propriétés optiques et des propriétés thermiques de l'échantillon.

Le profil initial de température dans l'échantillon, produit par l'absorption à l'interface échantillon/gaz, dépend du coefficient d'absorptivité β (en cm^{-1}) (fig. 4). En l'absence de phénomène luminescent ou photochimique, toute la lumière absorbée est convertie en chaleur. La distribution initiale de températures coïncide alors avec le profil d'absorption. La profondeur de pénétration de la lumière est représentée par :

$$\mu_p = \frac{1}{\beta}$$

Pour les échantillons transparents ($\mu_p >$ épaisseur de l'échantillon), la distribution initiale de températures atteint le support de l'échantillon. Ainsi, selon les propriétés thermiques de l'échantillon, les propriétés du matériau qui constitue le support peuvent aussi contribuer au signal SPA observé. Les changements de température qui résultent de l'absorption de la lumière dépendent de la diffusivité thermique de l'échantillon, α_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$):

$$\alpha_e = \frac{k_e}{\rho_e C_e}$$

avec k_e conductivité thermique ($\text{cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$),
 ρ_e densité (g/cm^3),
 C_e capacité thermique massique ($\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$).

La profondeur de la diffusion thermique, qui dépend de la modulation de fréquence f , est donnée par la formule :

$$\mu_e = \left(\frac{\alpha_e}{\pi f} \right)^{1/2}$$

Cette profondeur μ_e représente l'épaisseur qui, dans l'échantillon, correspond à la pénétration du flux de chaleur dans la couche de gaz environnant, et, ainsi, aux variations de pression détectées par le microphone.

L'amplitude du signal SPA augmente avec β , puisque la distribution initiale de chaleur pénètre plus profondément dans la couche

thermiquement active, suivant la définition de μ_e .

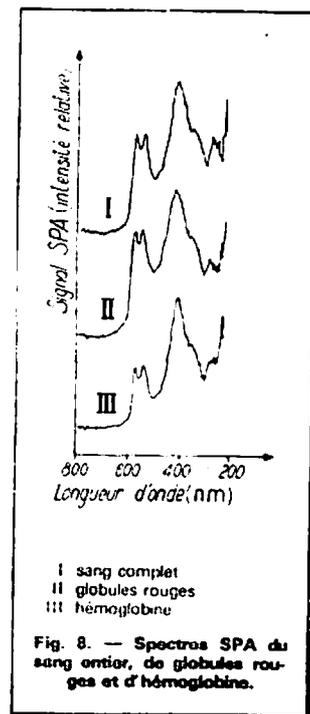
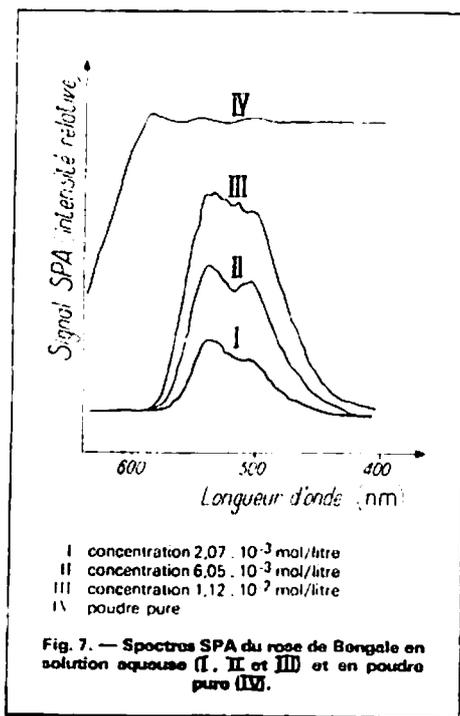
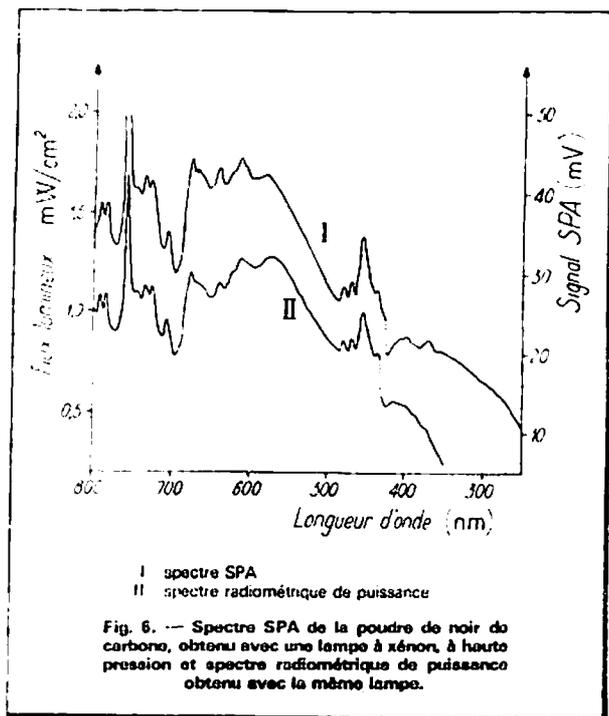
Dans le cas où la distribution initiale de température se trouve située entièrement dans la couche active thermiquement ($\mu_e >$ épaisseur de l'échantillon), il y a saturation du signal SPA qui n'est plus proportionnel à β . La figure 5 représente la variation du signal SPA en fonction de β pour une solution aqueuse colorée au bleu de méthylène. Dans ce cas, on estime que les propriétés thermiques de l'échantillon sont celles du solvant et les propriétés optiques celles du colorant. Le palier pour la valeur de β la plus élevée, (β_c) correspond à l'effet de saturation.

Il est également intéressant de souligner la variation du signal SPA en fonction de la fréquence. Pour un échantillon opaque du point de vue optique ($\mu_p <$ épaisseur de l'échantillon) et épais du point de vue thermique ($\mu_e <$ épaisseur de l'échantillon), le signal SPA est proportionnel à $f^{3/2}$. La saturation apparaît ($\mu_e \geq \mu_p$) à de plus faibles fréquences d'éclairement. A ces conditions, le signal SPA est proportionnel à f^{-1} .

Applications.

Les techniques spectro-acoustiques SPA utilisant des radiations dans l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet, ont été appliquées à une grande variété d'échantillons solides et liquides, comprenant des semi-conducteurs en poudre, des verres, des produits pharmaceutiques et biologiques.

Plusieurs applications sont décrites ci-après. La substance de référence habituelle pour évaluer les performances d'un spectromètre est la poudre de noir de carbone dont le comportement est proche de celui d'un corps noir. Le spectre SPA du noir de carbone est très voisin du spectre radiométrique de



puissance d'un système à lampe monochromatique (fig. 6).

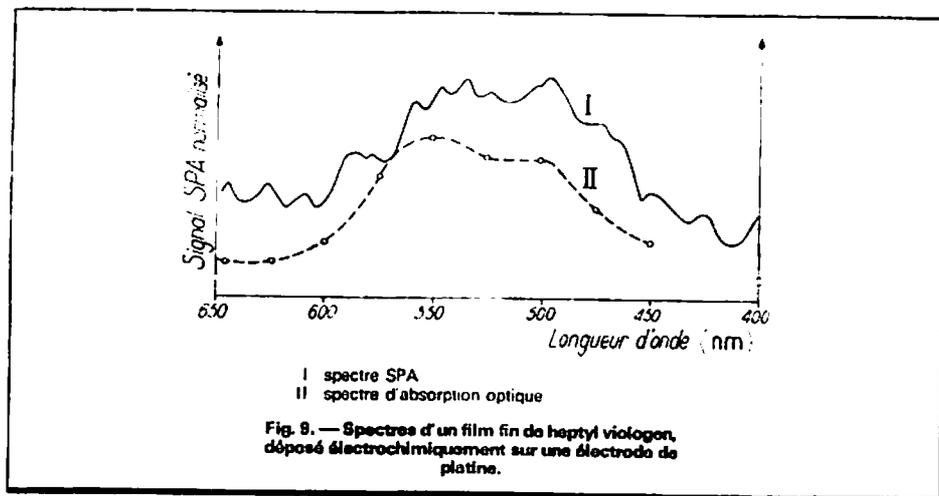
Un exemple frappant de l'effet de saturation est montré sur la figure 7. Les spectres représentés (I, II, III) correspondent à des concentrations croissantes de solutions aqueuses de colorant rose de Bengale. Le spectre (IV) est obtenu avec de la poudre pure de colorant. La perte de finesse spectrale causée par la saturation thermique dans le spectre (III) est évidente. Le spectre de la poudre pure (IV) est complètement saturé et ne montre pas le moindre détail spectral.

L'application de la SPA à des échantillons biologiques est illustrée par la figure 8, qui représente les spectres SPA de sang complet, globules rouges et hémoglobine. Des études sur d'autres échantillons biologiques ont été réalisées, et des développements prometteurs continuent dans ce domaine.

La SPA convient bien à la détermination de spectres d'absorption de films de faible épaisseur sur des supports optiquement opaques. La figure 9 montre le spectre SPA, in situ, d'un film de heptyl viologène sur une électrode en platine. Une étude comparable a été faite sur des films de faible épaisseur d'oxyde de tungstène. Ces films sont détectables à une épaisseur de 13 nm environ avec l'électrode plongée dans le solvant.

Autres possibilités expérimentales.

Les techniques dans lesquelles le capteur de pression est placé en contact avec la substance à étudier donnent également lieu à des applications aussi bien pour des gaz que pour des liquides ou des solides.



Gaz.

Le microphone est placé dans le gaz à l'intérieur d'une cellule traversée par la lumière. La géométrie de ce type de cellule et la sensibilité des microphones ont été améliorées progressivement. On arrive maintenant à détecter des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^{-10} cm^{-1} en un passage de la lumière sur de petites cellules de $10 \times 1 \times 1 \text{ cm}$ [l. b. 7]. La source lumineuse est un laser continu accordable de 100 mW. Une telle méthode peut être utilisée pour doser des traces de gaz (par exemple 10^{-10} torr de NO). On peut aussi faire des analyses isotopiques en faisant des rapports de signaux d'absorption sur des raies isotopiques [l. b. 8].

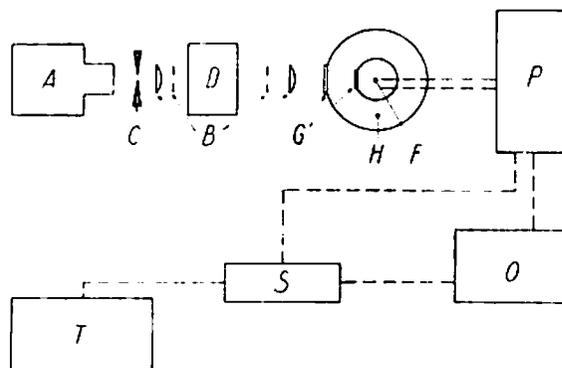
Une absorption même très faible de la lumière par les fenêtres peut échauffer le gaz et créer un signal parasite qui limite la sensibilité de la méthode.

Liquide.

Des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^{-6} cm^{-1} peuvent être mesurés en utilisant une céramique piézo-électrique immergée dans le liquide ou en contact avec la paroi externe du récipient [l. b. 9].

Solide.

Avec un montage tel que celui décrit à la figure 3 a (p. 2) dans lequel l'échantillon solide est relié au capteur par une colle époxy, on peut mettre en évidence des échauffements du solide de l'ordre de 10^{-3} °C . De plus, en focalisant la lumière incidente sur une toute petite surface de solide, on peut étudier des propriétés optiques et thermiques très localisées. Un balayage du faisceau incident sur l'échantillon permet une véritable microscopie. La résolution spatiale peut atteindre le micromètre [l. b. 10].



- | | | | |
|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| A | lampe au xénon de 2 500 W | H | bain |
| B | lentilles de focalisation et fentes | O | oscillateur |
| C | système de hachage (chopper) | P | pont différentiel alternatif |
| D | monochromateur | S | amplificateur à détection synchrone |
| F | cellule SPT | T | enregistreur à plume |
| G | fenêtres optiques | | |

Le thermistor de l'échantillon et le thermistor de référence forment les deux bras d'un pont de Wheatstone.

Fig. 10. — Montage expérimental pour spectrographie SPT.

Spectroscopie photothermique SPT

Le schéma général de l'appareil de spectroscopie photothermique est représenté sur la figure 10. Un thermistor en contact avec l'échantillon constitue un bras d'un pont de Wheatstone et est sensible aux changements de température provenant de l'absorption de la lumière par l'échantillon. Un thermistor de référence, placé près de l'échantillon, mais n'étant pas en contact avec lui, et situé en dehors de la trajectoire du rayon lumineux, constitue le second bras du pont et compense les dérives en température et en tension. Les temps de réponse des thermistors étant généralement assez longs, les fréquences employées en SPT sont assez basses.

Les applications de la SPT sont comparables à celles de la SPA. L'appareillage est un peu plus simple mais, actuellement, la sensibilité est un peu plus faible que celle de la SPA.

Conclusion

L'application de la spectroscopie photoacoustique SPA aux échantillons solides et liquides connaît un développement important depuis 1973. Cette technique peut être utilisée pour une large gamme d'échantillons et donner, au moins, des informations qualitatives sur les propriétés de volume et de surface. Une difficulté majeure dans l'application de la SPA à l'analyse quantitative est le

fait que l'amplitude du signal dépend à la fois des propriétés optiques et des propriétés thermiques de l'échantillon. Une autre difficulté est l'influence sur le signal SPA de la forme sous laquelle se présente l'échantillon : par exemple, les poudres donnent en général un signal plus intense que les particules de grandes dimensions ou les mono-cristaux. Par ailleurs, l'effet de saturation pose un problème avec les matériaux à haut pouvoir d'absorption. Cependant, les études théoriques sur la SPA ne sont pas achevées et leur développement peut aider à trouver des solutions à ces problèmes. La possibilité d'appliquer cette technique à de nombreux produits (par exemple catalyseurs, peau, feuilles minces), qui sont difficiles à étudier par d'autres voies, et la disponibilité, depuis peu, d'instruments commerciaux permettent de penser que de nombreuses applications vont voir le jour.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. GRAY (R.C.), FISHMAN (V.A.) et BARD (A.J.). — *A simple sample cell for photoacoustic spectroscopy*. Analytical Chem. (USA) 49 1977 p. 897.
2. ROSENCAWIG (A.) et GERSHO (A.). — *Theory of the photoacoustic effect*. Appl. Physics (USA) 47 1976 p. 64.
3. ADAMS (M.J.), KING (A.A.) et KIRKBRIGHT (G.F.). — *Analytical photoacoustic spectroscopy*. The Analyst (GB) 101 1976 p. 73.
4. PAO (Y.H.). — *Optoacoustic spectroscopy and detection*. 1977 Academic Press.
5. FARROW (M.M.), BURNHAM (R.K.), AUZANNEAU (M.), OLSEN (S.L.), PURDIE (N.) et EYRING (E.M.). — *Piezoelectric detection of photoacoustic signals*. Appl. Optics (USA) 17 1978 p. 1093.
6. BRILMYER (G.H.), FUJISHIMA (A.), SANTHANAM (K.S.V.) et BARD (A.J.). — *Photothermal spectroscopy*. Analytical Chem. (USA) 49 1977 p. 2 057.
7. PATEL (C.K.N.) et KERL (R.J.). — *A new optoacoustic cell with improved performance*. Appl. Physics Letters (USA) 30 1977 p. 578.
8. SCHNELL (W.) et FISHER (G.). — *Optics Letters* 2 67 (1978).
9. PATEL (C.K.N.) et TAM (A.C.). — *Optoacoustic spectroscopy of liquids*. Appl. Physics Letters (USA) 34 1979 p. 467.
10. ROSENCAWIG (A.). — *Intern. Laboratory* (USA) sept.-oct. 1979 p. 37-43.