

La spectrométrie photoacoustique

par Jean-Louis BRISSET,

*Laboratoire de Chimie Analytique
des Processus Industriels, E.S.P.C.I.,
10, rue Vauquelin, 75005 Paris.*

INTRODUCTION.

La spectrométrie photoacoustique (PAS), apparue vers 1975 dans l'arsenal des méthodes d'analyse, est en réalité une technique vieille d'un siècle. L'effet photoacoustique a été découvert par A.-G. BELL vers 1880, à l'occasion d'études portant essentiellement sur le milieu gazeux. Bien que cette découverte ait suscité l'enthousiasme de certains savants renommés, comme TYNDALL ou RÖNTGEN par exemple, elle n'a été considérée pendant longtemps que comme une curiosité de laboratoire, parce que le monde scientifique n'y voyait aucune application possible. Il a fallu attendre un demi-siècle pour que la PAS appliquée aux gaz soit à nouveau examinée, mais ce n'est que depuis 1975, et sous l'impulsion des chercheurs de la Bell Telephone Co, que l'on assiste à un accroissement considérable du nombre des travaux dans cette discipline, qui portent principalement sur les états condensés de la matière. Il semble actuellement que la PAS constitue un moyen d'études des solides, complémentaire et parfois même supérieur aux techniques d'investigation conventionnelles. Nous nous proposons de présenter cette nouvelle méthode en nous attachant essentiellement à l'aspect analytique.

PRINCIPES DE LA PAS.

En quoi consiste l'effet photoacoustique ? Il peut être présenté succinctement comme suit. Considérons un échantillon — une poudre par exemple — disposé dans une cellule en quartz fermée, que l'on irradie par une lumière monochromatique modulée. Selon la longueur d'onde de la radiation incidente, l'échantillon absorbe plus ou moins d'énergie, qui est convertie en chaleur en l'absence de réaction photochimique et de tout phénomène de luminescence. Le solide, alternativement chauffé et refroidi à la fréquence de la modulation, réchauffe et refroidit la mince couche de gaz qui est à son contact. Celle-ci est alors dilatée et comprimée à la même fréquence, ce qui donne naissance à une onde sonore détectable par microphone.

L'intensité du signal recueilli en sortie de microphone est proportionnelle à un produit de plusieurs termes qui caractérisent respectivement le solide étudié, l'environnement gazeux et les conditions expérimentales, soit :

$$I = k \cdot (\alpha / \varrho C_p) \cdot (\gamma \mu_{\text{gaz}}) \cdot (K/T \cdot f) \quad \text{si} \quad \alpha^{-1} > \mu_{\text{sol}},$$

$$I = k \cdot (1/\varrho C_p \mu_{\text{sol}}) \cdot (\gamma \mu_{\text{gaz}}) \cdot (K/T \cdot f) \quad \text{si} \quad \alpha^{-1} < \mu_{\text{sol}},$$

avec ϱ , la densité et C_p , la chaleur spécifique du solide ;

T , la température ; f , la fréquence de modulation ;

α , le coefficient d'absorption du solide ;

μ_{sol} , μ_{gaz} , la longueur de diffusion thermique dans le solide, le gaz.

Comme μ_{sol} dépend de $1/\sqrt{f}$, le signal résultant dépend de la fréquence de modulation en f^{-1} ou $f^{-3/2}$ selon que l'échantillon est bon conducteur ou isolant thermique.

Une théorie mathématique complète a été proposée en 1976 par ROSENCAWIG et GERSHO.

A.-G. BELL ne disposait pas à son époque de l'électronique sophistiquée que nous connaissons, et il opérait avec la lumière solaire comme source, et, comme détecteur, avec soit l'oreille humaine, soit, dans les meilleurs cas, un des microphones qu'il venait juste d'inventer (1876). Il est naturellement préférable de réunir les conditions expérimentales optimales dont nous pouvons disposer aujourd'hui pour réaliser des mesures de PAS. On choisit tout d'abord un échantillon qui absorbe au moins partiellement l'énergie radiante. Puisque l'intensité (et le déphasage) du signal acoustique est en corrélation directe avec la quantité de chaleur absorbée, et donc avec la puissance de la source, on a recours à des sources lumineuses aussi intenses que possible : on emploie actuellement des lampes quartz-halogène de 100 W, ou même des arcs électriques ou des lasers accordables. Par ailleurs, on sélectionne un régime de modulation basse fréquence (30 Hz - 20 kHz) pour obtenir une réponse audible que l'on recueille à l'aide d'un microphone moderne à électret de haute sensibilité. On peut encore, et c'est de pratique courante dans les études les plus récentes, faire appel à une pastille en céramique piézoélectrique pour détecter le signal induit par l'onde lumineuse modulée. Il faut alors stocker l'information, qui est relative à une longueur d'onde donnée. Cette opération est réalisée soit directement à l'aide d'un système enregistreur, soit par l'intermédiaire d'un ordinateur, ce qui implique aussi plusieurs kilogrammes annexes d'électronique.

Le schéma de principe d'un appareil monofaisceau de PAS est représenté sur la fig. 1.

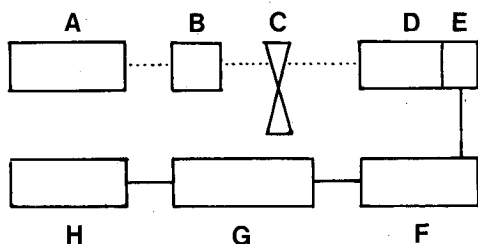


Fig. 1. — Schéma de principe d'un appareil monofaisceau de PAS. A : source lumineuse ; B : monochromateur ; C : modulateur (disque à secteurs) ; D : cellule ; E : détecteur (microphone) ; F : amplificateurs ; G : dispositif de stockage et de traitement des données ; H : enregistreur.

Avec un tel dispositif, on recueille pour chaque longueur d'onde un signal qui correspond aux propriétés thermiques de l'échantillon, et l'ensemble des signaux constitue le spectre PA. Ce spectre doit être normé : on divise chaque valeur de signal par celle qui est propre à la source seule, de sorte que l'on s'affranchit de la structure de la source lumineuse. Cette opération est effectuée aisément sur un appareil à double faisceau, selon un principe largement employé en spectrophotométrie classique par transmission. Dans le cas d'appareils monofaisceaux, on opère numériquement à partir des valeurs préalablement enregistrées du spectre de la source. Cette opération est simple à réaliser avec un micro-ordinateur, ce qui explique que la totalité des appareils commerciaux puissent être équipés d'extensions de ce genre.

Un signal PA est donc caractérisé par trois paramètres : la position (repérée en termes de longueurs d'onde, ou d'énergie de la radiation incidente), l'intensité (relative) et le déphasage par rapport à la modulation.

Le phénomène photoacoustique met en jeu l'énergie absorbée par l'échantillon dans des conditions opératoires données au même titre que la spectrophotométrie classique par absorption : à chaque composé correspond donc un spectre d'énergie caractéristique. On peut prévoir alors une certaine similitude entre le spectre PA d'un échantillon donné pris sous forme pulvérulente et le spectre de réflexion diffuse ; pour la même raison, le spectre d'absorption d'une lame mince n'en diffèrera pas de façon sensible. Par contre, le spectre d'absorption du composé en solution pourra présenter des bandes différentes (autres que celles du solvant) qui seront attribuables aux interactions soluté-solvant. Les exemples du dichromate ou du permanganate illustrent bien ces propos (fig. 2).

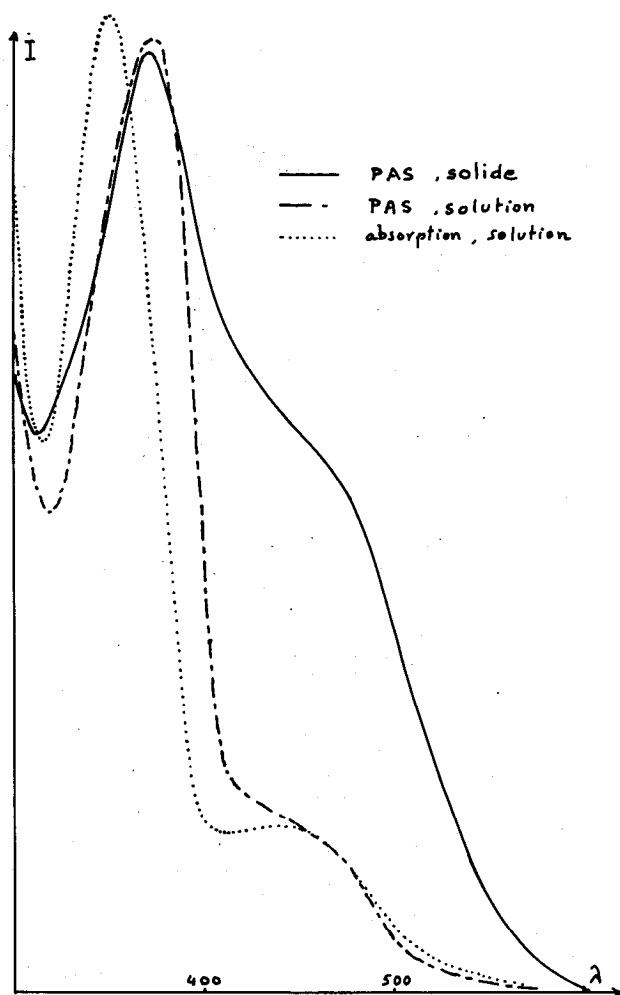


Fig. 2. — Spectres photoacoustiques et optiques de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. En traits pleins, spectre PA du solide ; en traits mixtes, spectre PA du dichromate en solution aqueuse ; en pointillés, spectre de transmission d'une solution aqueuse de dichromate. L'intensité du signal en ordonnées est en unités arbitraires ; les longueurs d'onde, en abscisses, sont exprimées en nanomètres.

L'amplitude du signal PA est en liaison directe avec l'énergie de la source lumineuse : on voit donc l'intérêt de disposer de

sources énergétiques pour extraire du bruit de fond des signaux peu intenses (ou mieux d'utiliser une transformation de FOURIER). Toutes choses étant égales par ailleurs, l'amplitude du signal dépend de la chaleur absorbée par l'échantillon et, partant, de sa granulométrie. Lorsque l'échantillon est en trop grande quantité ou qu'il absorbe trop, il peut y avoir saturation du signal : on peut remédier à ce phénomène en diluant la poudre avec un composé peu absorbant, tel que MgO , BaSO_4 , Al_2O_3 ,... Dans ces conditions, on recueille un signal dont l'intensité dépend de la teneur en espèce absorbante. On peut alors tracer une courbe de calibrage (qui peut être linéaire dans un domaine de concentrations) en vue d'une détermination quantitative.

Le dernier paramètre caractéristique du signal PA est le déphasage par rapport à la modulation. Il intéresse généralement plus les physiciens que les chimistes, dans la mesure où il rend compte de phénomènes divers, tels que les temps de relaxation associés aux processus non radiatifs de dissipation de l'énergie, ou les interactions échantillon-support. Il conduit en outre à la détermination des coefficients d'absorption absolus.

SPECTRES PA.

Par son principe même, la PAS fournit sur les échantillons examinés, qui peuvent être solides (pulvérulents et même, dans certains cas, massifs) ou semi-fluides (gels, pâtes) mais aussi liquides ou gazeux, des renseignements de deux ordres : thermique et énergétique.

a) Paramètres thermiques.

Du fait que l'intensité du signal PA et son déphasage par rapport à la modulation dépendent à la fois de l'épaisseur de l'échantillon et de sa conductivité thermique, il est possible de déterminer par cette technique l'un de ces paramètres dès lors que l'autre est connu. A titre d'exemple, on peut signaler des études de ce genre sur les films de polymères.

Plus subtile sans doute est l'utilisation de la PAS pour mettre en évidence une transition de phase. Le pic de C_p au voisinage de la température de transition correspond très précisément aux variations brusques de l'inverse du signal PA. Les résultats obtenus dans plusieurs cas ont confirmé les données calorimétriques (par exemple MnF_2 à 68 K, CrCl_3 vers 15 K) tout en ne nécessitant qu'une quantité beaucoup plus faible de produit (2 mg de CrCl_3 contre 30 g).

b) Paramètres énergétiques.

Les signaux PA sont liés à l'absorption d'énergie par l'échantillon testé : ils indiquent donc les bandes d'énergie absorbée au

même titre qu'en spectrophotométrie classique par transmission ; l'absorbance révèle les caractéristiques énergétiques du composé étudié dans le milieu considéré. On vérifie en effet que les spectres optiques (par réflexion ou transmission) et photoacoustiques de composés bien connus — Cr_2O_3 par exemple — présentent des bandes d'absorption pour les mêmes énergies (460 et 600 nm), mais la résolution des spectres est médiocre en réflexion diffuse et de bien meilleure qualité tant en PAS qu'en transmission. La spectrométrie PA peut donc traiter les mêmes cas que la spectrométrie par transmission (lame mince solide, solutions) ou par réflexion (sphère de diffusion), mais elle lui est naturellement largement supérieure pour l'étude de composés très fortement diffusants. On peut noter aussi que cette technique ne nécessite, à l'encontre des mesures conventionnelles de réflectance, ni un vide poussé ni une propreté exceptionnelle des surfaces et correspond de ce fait à une mise en œuvre plus aisée.

Un grand nombre de composés ont été examinés par PAS : il est naturellement hors de propos (et d'intérêt nul) d'en présenter la liste exhaustive. Nous nous limiterons à quelques exemples choisis pour illustrer champ d'application et performances de la méthode.

Parmi les composés isolants, les oxydes apparaissent comme un exemple de choix, et ce sont ceux des terres rares qui ont été le mieux étudiés. Divers spectres, dont celui de Ho_2O_3 , figurent dans la brochure publicitaire d'un constructeur et mettent bien en évidence les qualités de résolution de l'appareil proposé (fig. 3). Les spectres PA d'autres oxydes (oxydes de cuivre CuO , Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oxydes d'or ou d'aluminium), préparés par dépôt sur la surface d'une électrode, ont été également présentés dans la littérature, ce qui illustre la possibilité d'examiner par PAS des états de surface, en complément d'autres méthodes d'investigation telles que l'ellipsométrie.

Le domaine d'application de la PAS ne se limite pas aux isolants. Les études menées sur des poudres de semi-conducteurs (par exemple : CdS , ZnS , GaP ou GaAs) ont permis d'en déterminer les « gaps » avec une précision remarquable et de confirmer les données de la littérature puisque l'écart entre les valeurs ne dépasse pas 0,1 eV (fig. 4).

Les métaux — qui sont conducteurs par excellence — peuvent aussi fournir des spectres PA à condition d'être finement pulvérisés ou que la surface soit suffisamment dépolie de sorte que le pouvoir réflecteur du matériau se trouve fortement diminué. Toutefois, le fort coefficient d'absorption des métaux empêche d'en obtenir le spectre d'absorption, et le spectre PA présente pour une énergie donnée, un artéfact important lié à la perte de réflectance et caractéristique de l'élément considéré.

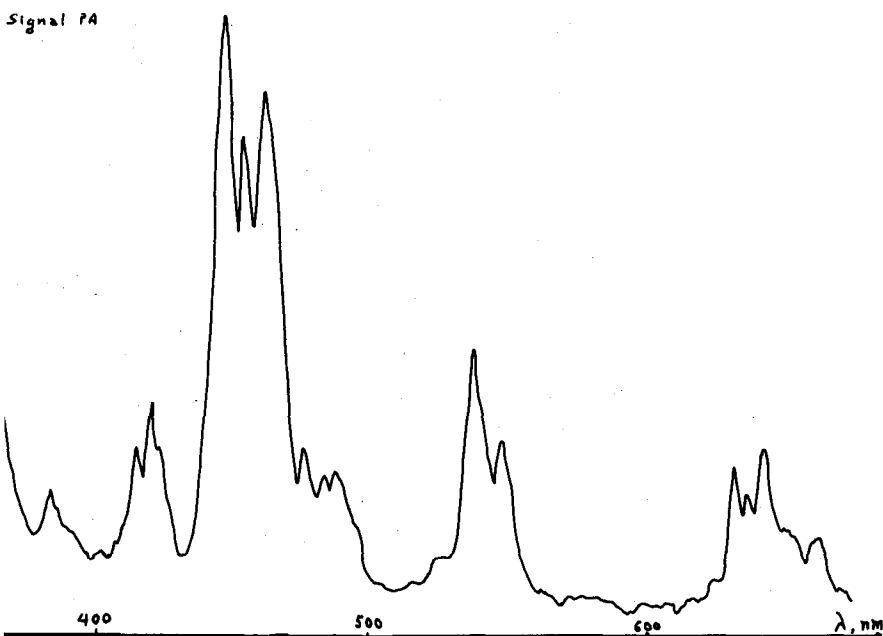


Fig. 3. — Spectre PA d'oxyde d'holmium (Ho_2O_3) en poudre. Unités arbitraires en ordonnées.

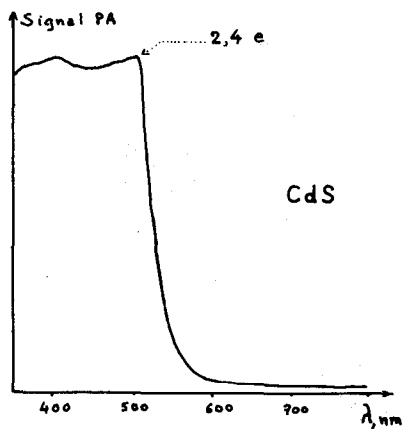


Fig. 4. — Spectre PA, en unités arbitraires d'un semi-conducteur, le sulfure de cadmium. Le « gap » est bien visible vers 510 nm (2,4 eV).

Une autre classe de composés fortement diffusants et d'intérêt considérable est constituée par les cristaux liquides. ROSENCWAIG a montré, sur une série d'exemples, l'existence de corrélations entre la position de la bande d'absorption et certaines propriétés moléculaires telles que les températures de cristallisation ou de transformation en liquide isotrope.

ETUDES DE SURFACES.

L'étude des surfaces constitue un élargissement très récent du domaine d'utilisation de la PAS. Cette technique rend compte de l'état physique d'une surface, tel que la présence de fissures ou d'inclusions sur un matériau massif. Ainsi, l'exploration d'une certaine aire par des balayages parallèles (ce qui nécessite un dispositif expérimental particulier) permet-elle de détecter le contour de fissures ou d'inclusions larges de 25 μm environ qui est rendu par l'exaltation du signal PA sur l'enregistrement XY. D'une manière analogue, la PAS peut apporter des renseignements sur les qualités d'un revêtement mince, c'est-à-dire sur sa plus ou moins grande homogénéité.

Il est également possible d'examiner *in situ* des électrodes et d'enregistrer les spectres PA d'espèces transitoires (par exemple lors de la réduction du bromure d'heptylviologène) ou non (oxydes métalliques) formées à la surface de l'électrode sous forme de films. Ceci permet d'en préciser les caractéristiques et apporte des informations sur le mécanisme de la cinétique à l'électrode complémentaires de celles obtenues par les techniques électrochimiques ou spectroélectrochimiques.

L'examen des espèces adsorbées ou chimisorbées sur des supports divers constitue encore un domaine de choix pour la PAS. Les applications sont très prometteuses dans la mesure où se trouvent impliqués tous les processus catalytiques dont l'intérêt technique (et économique) est de premier ordre.

A titre d'exemple, on a étudié par PAS des composés fixés ou des groupements greffés sur silice (chromatographie en couche mince, gel de silice) pour lesquels les techniques optiques classiques sont inopérantes du fait du pouvoir diffusant élevé du support. On a ainsi établi un parallèle avec les résultats d'IR : lors de la réaction avec le triméthylchlorosilane, les spectres évoluent de façon analogue. Dans certains cas également, une étude cinétique préliminaire a pu être réalisée, et on trouve dans la littérature des courbes donnant l'intensité du signal PA (pour une énergie incidente donnée) en fonction du temps, dont l'allure est absolument identique aux graphes de cinétique classique.

ETUDES DE DESEXCITATION.

Un matériau irradié par une radiation électromagnétique passe à un état énergétique excité. Le retour à l'état fondamental s'effectue avec ou sans émission de rayonnement. La PAS a été employée pour analyser les cas de fluorescence et de phosphorescence, ainsi que pour l'étude de substances et de réactions photochimiques.

La désexcitation d'un composé fluorescent s'effectue principalement par émission de photon : de ce fait, la PAS ne paraissait pas devoir être une méthode bien adaptée à ce type d'étude. Pourtant, sa haute sensibilité permet d'obtenir les spectres de composés fluorescents qui présentent toutes les bandes d'énergie, qu'elles correspondent ou non à des bandes de fluorescence. De plus, l'addition de certaines impuretés se traduit par l'exaltation des bandes de fluorescence propres dans le spectre optoacoustique, ce qui explique que la PAS constitue un excellent moyen de détection de ces bandes. On a établi ainsi la similitude des spectres de fluorescence (excitation) et PA des sels d'uranyle, tandis que le spectre d'émission fluorescente était reporté vers les longueurs d'onde plus grandes. Les rendements quantiques des processus mis en jeu ont aussi été déterminés à partir des mesures de PAS.

Par ailleurs, la PAS se prête à l'examen de réactions photochimiques, qu'elles aient lieu ou non *in situ*. Les exemples d'études de colorants ou d'espèces transitoires créées au cours de l'irradiation de colorants photosensibles (tels que l'éosine γ) fixés sur des semi-conducteurs sont de plus en plus nombreux dans la littérature, ce qui indique que la PAS apparaît comme une méthode bien adaptée pour compléter les études d'électrochimiluminescence.

APPLICATIONS DIVERSES.

Le panorama des applications de la PAS qui viennent d'être présentées succinctement serait incomplet si l'on ne mentionnait des exemples liés aux sciences de la vie. Ceux-ci se multiplient dans la littérature spécialisée : nous nous limiterons à deux illustrations.

Les spectres PA de feuilles vertes montrent nettement l'existence des diverses bandes caractéristiques de la matière végétale (bande Soret à 420 nm ; bande des caroténoïdes vers 450 - 550 nm ; bandes des chlorophylles vers 600 - 700 nm).

Dans le domaine médical, il est également possible de mettre en évidence l'effet dû au traitement de certaines surfaces par divers médicaments : l'exemple de l'épiderme de cobaye traité par

un agent antibactérien mais très photosensible est, à ce titre, le plus significatif.

Dans ces conditions encore, l'intérêt de la PAS comme méthode d'analyse apparaît clairement dans la mesure où elle permet de s'affranchir d'autres techniques délicates — notamment des extractions — et de travailler sur des quantités réduites de substance.

PERFORMANCES.

On ne saurait conclure ce panorama succinct des possibilités d'application de la PAS sans mentionner quelques-unes des performances essentielles. Il est inutile de s'étendre sur la facilité de mise en œuvre de la méthode, qui constitue cependant un avantage notable. L'autre avantage sur toutes les autres méthodes spectrales, qui a d'ailleurs été signalé, est la possibilité d'employer la PAS sur des échantillons fortement diffusants. Enfin, le chimiste ne dispose que d'un nombre réduit de techniques d'analyse pour les poudres, et celui-ci accroît la collection.

L'analyse quantitative a deux volets : le seuil de détection et la détermination quantitative.

Les limites de détection pour des éléments métalliques engagés dans des complexes solides sont très variables. On détecte par exemple 20 ng de mercure (en équivalent métal), soit 2 ou 25 fois moins que par réflexion diffuse ou par extraction. La limite de détection de composés organiques a également fait l'objet d'études particulières, en raison d'une application possible à la chromatographie en couches minces. A titre d'exemple, on donne un seuil de 4,4 μg de fluorescéine adsorbée sur silice par gramme de support.

La PAS s'applique également aux solutions et aux suspensions, et les limites de détection sont, semble-t-il, encore améliorées du fait de l'emploi des détecteurs piézoélectriques qui tend à se généraliser. Une suspension de thallium peut être détectée à raison de 2,5 ppb, ce qui est comparable aux possibilités offertes par l'absorption atomique. Le cadmium est décelable par PAS à 0,02 ng cm^{-3} , soit à un seuil 200 fois plus faible que ce que permettent la colorimétrie et l'absorption atomique classique. Le baryum (sous la forme de BaSO_4) est décelable à 0,03 $\mu\text{g cm}^{-3}$, soit 100 fois la limite de détection par turbidimétrie.

La détection de solutés a également été étudiée et l'on envisage d'adapter la PAS en sortie de colonne de chromatographie liquide à haute pression (HPLC) à la place d'un détecteur UV classique. Les résultats publiés indiquent qu'avec l'emploi de cellules très particulières de volume restreint (20 μl), on parvient à un seuil de détection 25 fois inférieur à celui d'un détecteur UV.

La dernière facette de l'analyse est la détermination quantitative ; en spectrométrie, on opère souvent en se référant à des courbes de calibrage qui sont linéaires dans les meilleures conditions. Ce cas est réalisé pour divers cations métalliques tels que Al, Cu, Ni, Pd,... et l'on a trouvé des variations linéaires du signal PA à longueur d'onde donnée pour des zones variées de la teneur en métal, soit par exemple 0,03 μg - 0,6 μg pour Al ou 0,2 μg - 9,5 μg pour Pd.

Ces résultats ne sont que partiels et la technique est jeune. Il faudra attendre sans doute une petite décade avant que la PAS ne soit d'un emploi aussi banal que la spectrophotométrie classique et il est très probable que les progrès technologiques auront alors accru sensiblement les performances des appareils disponibles sur le marché.

DOCUMENTATION

A. ROSENCWAIG et A. GERSHO. — *J. Appl. Phys.*, 47, 64 (1976).

M.-J. ADAMS, A.-A. KING et G.-F. KIRKBRIGHT. — *Analyst* 101, 73 et 553 (1976).

A. ROSENCWAIG. — *Advances in Electronic and Electron Physics*, Vol. 46, p. 207, Academic Press, New-York (1978).
