

Figure 2.

and the crystal did not decompose. When a similar crystal was examined in air, decomposition occurred rapidly under the same conditions.

Within the same sample of goethite were many very small ($< 1 \mu\text{m}$) crystals of goethite in suspension. When exposed to the laser, the crystals appeared to become « trapped » within the laser beam presumably due to convection currents. These crystals remained in motion which likely enhanced their thermal stability. This effect may be useful in analyzing suspensions.

For particles which react with water, a low fluorescent immersion oil may be used instead of water. Figure 3 is the spectrum of a $20 \mu\text{m}$ crystal of ammonium carbonate immersed in an oil-glass cell. Comparison with the spectrum of the oil (figure 4) reveals distinct peaks at $180, 1030$ and 1045 cm^{-1} due to the crystal. In air the sample rapidly decomposes during analysis. The spectral interferences of the oil become more of a problem when the sample produces a weaker spectrum. Fortunately, the oil itself is a fairly weak Raman scatterer and « windows » are also present in the spectrum where no interfering oil peaks exist.

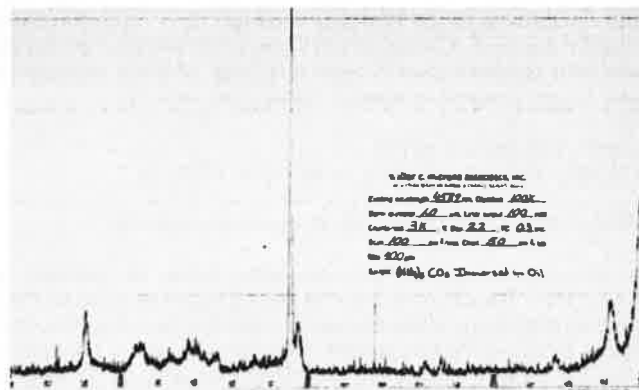


Figure 3.

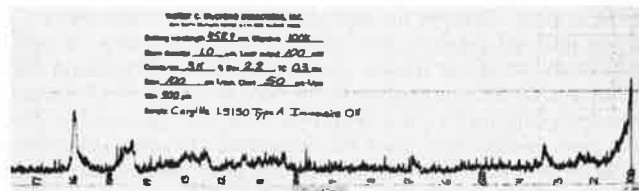


Figure 4.

This immersion technique may be used with the objectives which are supplied with the Mole. Oil and water immersion objectives are also available for this type of analysis eliminating the need of a coverslip.

Acknowledgments

The author wishes to thank Bob Muggli and Howard Humecki for many fruitful discussions and for reviewing this manuscript.

Bibliography

- H. S. Bennett and G. J. Rosasco, Heating microscopic particles with laser beams, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 640.
- W. C. McCrone and J. G. Dely, Particle Atlas Vol. I, Edition 2, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI (1973).
- G. J. Rosasco and E. S. Etz, The Raman Microprobe: a new analytical tool, *Research/Development*, 1977, **28**, 20.
- A. S. Teetsov, Techniques of Small Particle Manipulation, *Microscope*, 1977, **25**, 103.

Réactions en phase solide

par M^{me} M. C. Dhamelincourt-Deneufeglise, (C.N.R.S, Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, 59650 Villeneuve d'Ascq, France)

Solid phase reactions

Numerous reactions between solids were studied using vibrational spectroscopy. Up to the present, this technique provided only a net indication of the total reaction. The Raman microprobe permits precise

observation of the reaction products formed at the interface due to the spatial resolution of the technique.

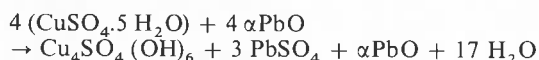
The reaction between copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) and lead oxide (PbO) at ambient temperature is used as an illustration.

Les réactions solide-solide suivies par spectrométrie Raman sont habituellement réalisées par contact intime des réactifs sous forme de poudres. Les spectres obtenus ne donnent alors qu'un résultat global et ne permettent pas de suivre le développement des produits de la réaction à l'interface même des réactifs.

La microsonde Mole, de par sa capacité à analyser de très petits volumes d'échantillons, nous a paru particulièrement bien adaptée pour suivre les réactions au niveau de cet interface.

Nous avons suivi la réaction à température ambiante de l'oxyde de

plomb PbO avec le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Cette réaction a été étudiée par M. E. Garcia-Clavel et M. I. Tejedor (1). Les réactifs étaient sous forme de poudre avec une taille de grain inférieure à 60 μm . Ils ont proposé le schéma réactionnel suivant :



à partir d'études en R.X., A.T.D. et thermogravimétrie.

Nos échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ à la surface desquelles ont été inclus de petits cristaux d'oxyde de plomb (quelques dizaines de microns). Le sulfate de cuivre finement broyé est d'abord pastillé sous une pression de 150 kg/cm^2 et la planéité de la surface est contrôlée. Des cristaux d'oxyde de plomb sont ensuite déposés sur cette surface et une pression de l'ordre de 100 kg/cm^2 est appliquée pour inclure des cristaux dans la matrice de sulfate. Les cristaux d'oxyde de plomb ont la forme d'un losange et nous vérifions au microscope que l'interface est net. La réaction qui se produit est lente et nous pouvons la suivre visuellement car elle se traduit par l'apparition et l'évolution d'une zone intermédiaire plus sombre autour des grains de PbO. Après un temps de l'ordre de 15 mn, l'évolution n'est plus perceptible. Nous avons alors enregistré chaque fois le spectre au centre du grain de PbO, celui de la zone intermédiaire et celui de la matrice juste au-delà de cette zone. (Figures 1 et 2.)

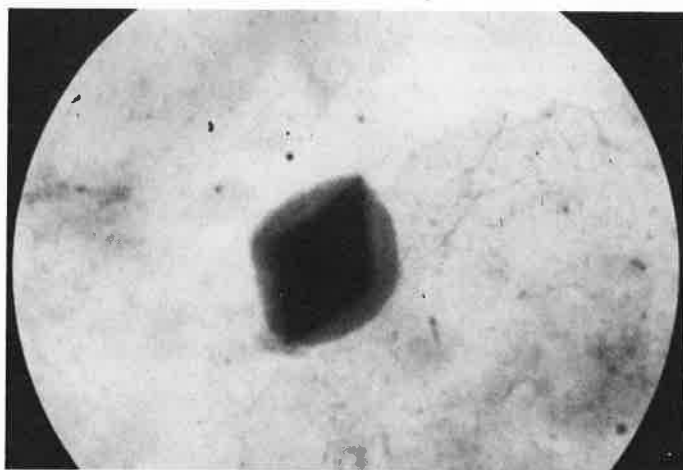


Figure 1.

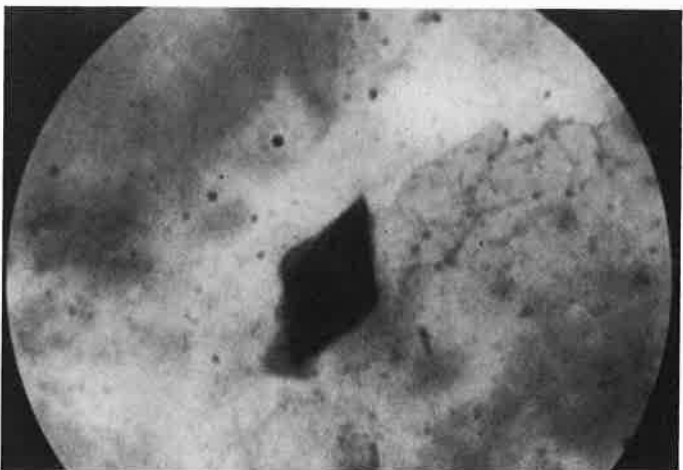


Figure 2.

Le spectre de la zone intermédiaire par contre est totalement différent des deux précédents. Nous avons constaté sur de nombreuses expériences que nous enregistrons deux spectres différents pour cette zone sans corrélation avec la taille ou la forme du grain de PbO. Ils sont parfaitement reproductibles et montrent que la réaction s'effectue selon deux schémas réactionnels distincts. Les spectres sont différents de ceux de PbO, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 anhydre, PbSO_4 . (Figures 3 et 4.)

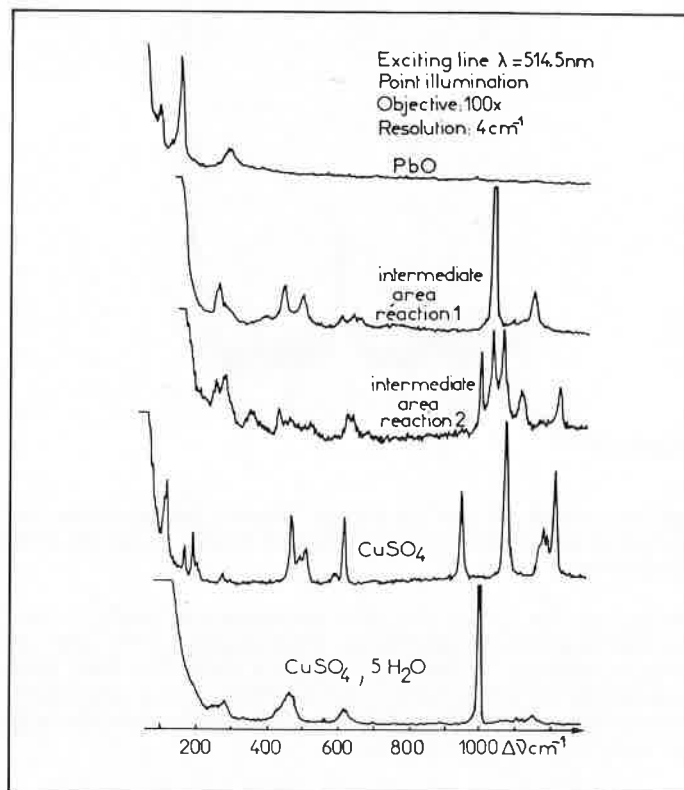


Figure 3.

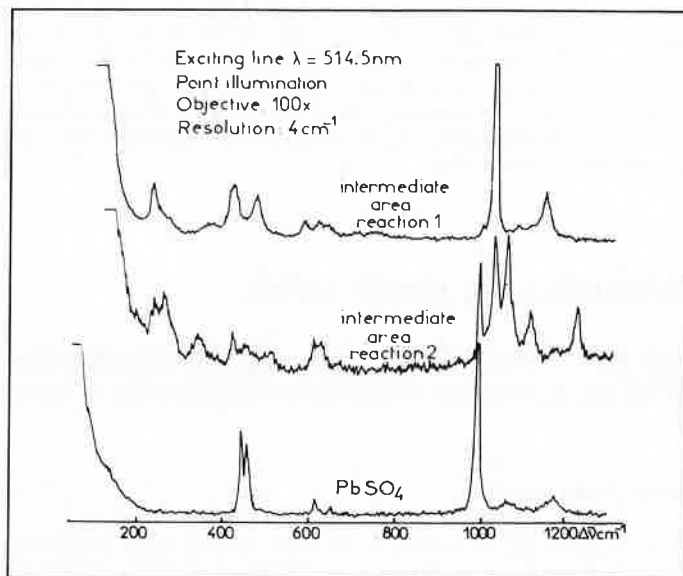


Figure 4.

Ces résultats ne semblent pas en accord avec ceux de M. E. Garcia-Clavel car, dans aucun des deux cas, nous n'avons mis en évidence la présence de PbSO_4 . La position des raies dans les zones 400, 600 et 1 000 cm^{-1} suggère la présence de sulfates mixtes : ces spectres sont en cours d'interprétation afin de déterminer les schémas réactionnels.

Une autre possibilité intéressante pour l'étude de réactions en phase

Les spectres du grain et de la matrice sont, pour chaque grain de PbO examiné, respectivement caractéristiques de PbO et $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

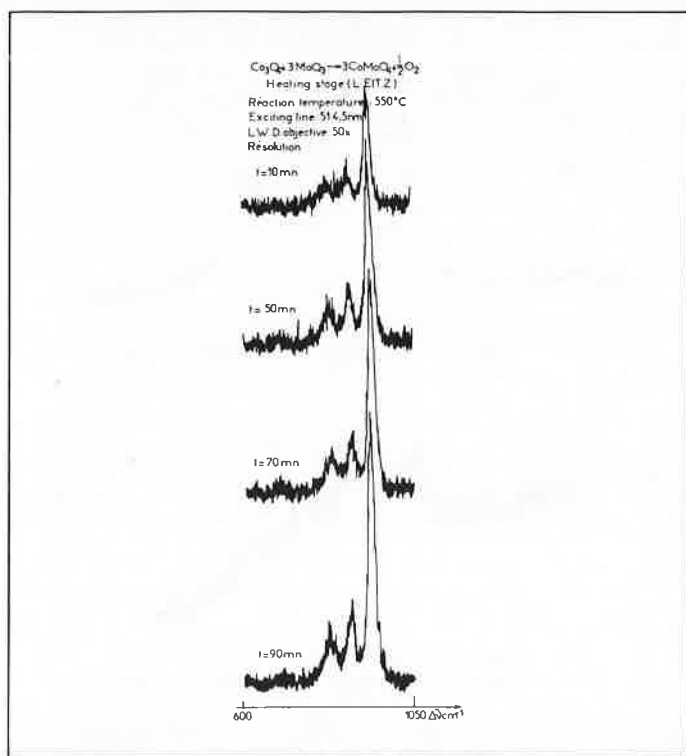
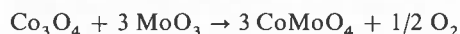


Figure 5.

solide est l'utilisation d'une platine chauffante. A titre d'exemple, nous présentons la réaction entre le trioxyde de molybdène (MoO_3) et l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) (2). Cette réaction se fait selon le schéma réactionnel :



Dans ce cas, nous avons utilisé des cristaux de MoO_3 , d'une taille de 50 μm environ, enrobés de grains de Co_3O_4 dont la taille était de l'ordre de quelques microns. Cette réaction s'effectue à la température de 550 °C. Nous avons rapidement porté l'échantillon à cette température. Nous avons suivi l'apparition des raies caractéristiques de CoMoO_4 dans le domaine de fréquence 600 – 1 060 cm^{-1} en effectuant 16 cycles de balayage pendant une durée de 2 heures 40 minutes. (Figure 5). Les spectres enregistrés sont effectivement ceux de la phase α qui est la phase stable de CoMoO_4 à cette température.

Ces exemples laissent prévoir que l'utilisation de la Mole pour l'étude de réactions en phase solide permettra une approche spectroscopique plus fine, car elle autorise l'observation de la réaction au contact même des réactifs. Dans certains cas, l'utilisation du mode image permettrait d'obtenir la distribution spatiale des produits de la réaction.

Bibliographie

- (1) M. E. Garcia-Clavel, M. I. Tejedor-Tejedor, *Anales de Quimica*, 1976, 72, 349 et 355.
- (2) E. Payen, dans ce fascicule, page 60.

Utilisation de la microsonde Raman pour la spectrométrie des films minces

par M^{me} H. Royer et R. Dupeyrat

(Université P. et M. Curie, Département de recherches physiques, Laboratoire associé au CNRS n° 71, 4, place Jussieu, Tour 22, 75230 Paris Cedex 05, France)

The use of the Raman microprobe for thin film spectroscopy

Raman spectroscopy is one of the techniques used to determine molecular structure in thin films. Raman microprobe enables to measure the radiation scattered by films whose thickness is on the order of 10 nanometers. However, these measurements can only be

performed where the film itself was used as a resonant cavity for the irradiation, or by utilizing the resonant Raman effect (i.e. measure the Raman scattering neon on absorption band).

L'utilisation des méthodes spectrométriques infrarouges (1, 2) d'études des films minces, déjà ancienne, est toujours actuelle (3).

L'utilisation de la microsonde Raman pour l'étude des films minces ou des interfaces pose un problème que ne doivent pas masquer les résultats obtenus sans modification de l'appareillage dans le cas où, les matériaux étant absorbants, on bénéficie de l'exaltation de la diffusion due à la résonance.

Nous avons proposé de partir des résultats obtenus dans l'étude des matériaux massifs ou en grains pour lesquels nous pouvons admettre que la limite inférieure des spectres utilisables correspond à un volume de 1 micron cube, encore faut-il que ce micron cube soit à peu près cubique (13).

L'étude des films est intéressante pour des épaisseurs inférieures au micron (de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires), souvent de l'ordre de la dizaine de nanomètres, quelquefois de l'ordre de nanomètre.

Si l'on admet que, dans les mêmes conditions d'éclairage, il faudrait le même volume de matière, le tableau suivant donne l'ordre de grandeur de la surface qu'il faudrait conjuguer, de la fente du monochromateur et le facteur multiplicatif par lequel il faudrait multiplier la puissance du laser.

| e(nm) | S(μ^2) | D(μ) | P _(mw) |
|-------|--------------|------------|-------------------|
| 0,5 | 2 000 | 50 | × 2 000 |
| 20 | 50 | 7 | × 50 |

Cette remarque préliminaire montre qu'il faut :

- changer quelque chose dans l'appareil pour l'optimiser,
- tenter d'accroître la densité d'énergie dans le film.

L'utilisateur ne peut pas facilement modifier l'appareillage ; par contre, l'accroissement de la densité d'énergie est à sa portée. Pour cela, il