

J. Badoz ¹,
A. C. Boccara ¹
D. Fournier ¹

LA PHOTOACOUSTIQUE : une résurrection réussie

La spectroscopie photoacoustique est une méthode de détection thermique du rayonnement lumineux où l'échantillon étudié est partie intégrante du détecteur lui-même. Cette idée, vieille d'un siècle, a suscité depuis une dizaine d'années de nombreuses recherches nouvelles.

Pour mesurer l'échauffement de l'échantillon par le rayonnement lumineux, trois moyens ont principalement été retenus :

- par transfert de chaleur dans le fluide qui baigne l'échantillon, on mesure soit les vibrations mécaniques périodiques induites dans ce fluide (photoacoustique), soit la déflexion d'un faisceau lumineux sonde (effet mirage),
- par étude directe, on détecte piézoélectriquement l'onde de choc mécanique produite lorsque l'onde lumineuse est une impulsion (optoacoustique).

Les limites d'application de ces méthodes ont été précisées : corps très transparents ou très absorbants, échantillons de mauvaise qualité optique...

La dépendance du signal avec les propriétés thermiques a été mise à profit soit pour déterminer celles-ci (chaleur massique, diffusivité thermique), soit pour dresser des images thermiques de l'échantillon.

Il y a un peu plus de cent ans, au cours d'expériences de télécommunications optiques, G.A. Bell découvre fortuitement l'effet photoacoustique.

Un faisceau de lumière modulée (fréquence f) crée, dans un solide absorbant, un échauffement périodique de même fréquence. Cet échauffement produit des vibrations sonores par dilatation du gaz qui baigne le solide. M. Bell détecte ces vibrations à l'aide d'un cornet acoustique...

Après cette découverte de l'effet photoacoustique sur les solides, Tyndall et Röntgen démontrent l'existence du même phénomène directement dans les fluides.

Une expérience de photoacoustique dans un solide

Un solide absorbant, éclairé par un faisceau de lumière modulée (le flux varie à la fréquence $f = \omega/2\pi$) s'échauffe. En régime stationnaire, un écoulement de chaleur s'établit des zones chaudes vers les zones froides. Cet écoulement est la superposition d'un régime permanent et de la propagation d'ondes thermiques fortement amorties (figure 1). Nous ne considérerons, maintenant, que ces ondes qui jouent un rôle prédominant dans l'effet photoacoustique.

L'étude de la détection photoacoustique, ou mieux thermo-optique du rayonnement, comprend donc deux étapes. Une étude thermique d'une part, qui permet de relier les propriétés des ondes thermiques produites à celles du matériau absorbant et du flux

Au cours des années 30, on utilise largement cet effet pour détecter l'absorption infrarouge dans les gaz. Le fonctionnement des détecteurs infrarouges pneumatiques proposés dans les années 50 par Golay et Luft repose sur le même type de phénomène.

Dans les années 70, un renouveau se manifeste pour cette technique appliquée aux fluides [Patel et al (1)], puis aux solides (Rosencwaig). Une théorie simple et opérationnelle, proposée en 1976 par Rosencwaig et Gersho (2) permet, dans le cas des solides, une analyse détaillée des phénomènes.

lumineux incident, une recherche du meilleur moyen de détecter ces ondes d'autre part.

a) Les ondes thermiques

Si l'on suppose que sous l'action du rayonnement incident variable périodiquement $\varphi = \varphi_0 (1 + a \cos \omega t)$ la température de la surface du solide varie aussi périodiquement selon la loi $\Delta T = \Delta T_m \cos(\omega t + \varphi)$, on peut, en utilisant la loi de diffusion de la chaleur aussi bien dans le solide que dans le fluide baignant le solide, déterminer la répartition de la température de part et d'autre

¹ Laboratoire d'optique physique*, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

* E.R. N° 5 du C.N.R.S.

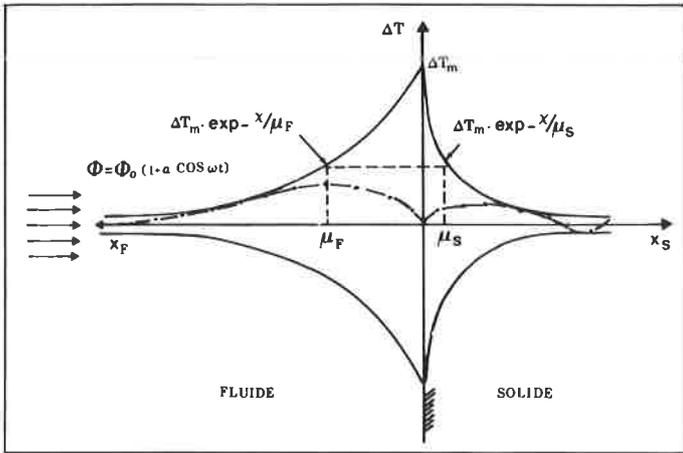


Figure 1. Sous l'action du flux périodiquement variable $\varphi = \varphi_0 (1 + a \cos \omega t)$, la surface du solide s'échauffe. Si l'on ne considère que la partie variable de son élévation de température, celle-ci s'écrit : $\Delta T_m \cdot \cos(\omega t + \varphi)$. Cet échauffement se communique au fluide baignant ce solide et s'y propage sous la forme d'ondes thermiques amorties que l'on peut écrire :

$$\Delta T = \Delta T_m \cdot \exp - x/\mu_f \cdot \cos(\omega t - x/\mu_f)^*$$

où jouent un rôle important : l'amplitude, ΔT_m , de la variation de température de la surface du solide et μ_f la longueur de diffusion thermique du fluide (voir texte). ΔT est tracé en trait — (Si le solide est opaque, une propagation de même type aura aussi lieu dans le solide. C'est le cas de la figure).

* (On a négligé l'angle de phase φ qui apparaît dans l'expression de ΔT_m).

de la surface (figure 1). On trouve que la variation de température de celle-ci se propage dans le fluide (ou dans le solide) comme une onde périodiquement variable dans le temps (avec la même fréquence f que celle du flux incident) et dans l'espace avec une périodicité $2\pi\mu$ où μ est une grandeur caractéristique des propriétés thermiques du fluide (ou du solide). $\mu = (2k/\omega \cdot \rho \cdot C)^{1/2}$ où k est la conductivité thermique, C la chaleur massique et ρ la masse volumique du fluide (ou du solide). On a, par exemple, pour μ les valeurs suivantes :

μ_{mm}	Air	Eau	CCl ₄	Verre	Cuivre
$f = 10 \text{ Hz}$	0,97	0,07	0,05	0,1	2
$f = 1\,000 \text{ Hz}$	0,097	0,007	0,005	0,01	0,2

Ces ondes thermiques, dont l'amplitude maximale est celle de la température de la surface solide, sont fortement amorties (leur amplitude est divisée par 2,7 sur une distance μ) (Voir leur expression figure 1). On peut remarquer que $2\pi\mu$ représente la longueur maximale sur laquelle la chaleur diffuse au cours d'une période $T = 2\pi/\omega$ car la variation de température de la surface ne se fait pratiquement plus sentir dans le fluide (ou à l'intérieur du solide) au-delà de cette distance.

L'étude des ondes thermiques permet de déterminer l'amplitude ΔT_m de variation de la température de la surface du solide qui dépend des propriétés optiques et thermiques de celui-ci. Il faut donc pouvoir relier ΔT_m à ces propriétés que l'on souhaite étudier.

Pour simplifier, on considérera deux cas extrêmes :

- Le rayonnement lumineux est peu absorbé (corps assez transparents) et la chaleur diffuse mal; la longueur de diffusion thermique est faible; nous la supposons très inférieure à la longueur μ_α de décroissance de l'énergie lumineuse (figure 2a). Seule une très faible fraction de l'énergie incidente est absorbée par la première tranche de solide d'épaisseur μ_s et sert à faire varier la

température de la surface (la chaleur ne diffuse pas en une période au-delà de la longueur μ_s et la température de la surface est prise égale à celle de la tranche). Cette énergie, facile à calculer, est donc égale à la capacité calorifique de la tranche multipliée par la variation de température ΔT_m au cours d'une période.

On peut alors montrer que ΔT_m est proportionnel à α le coefficient d'absorption et à l'inverse de C_s la chaleur massique du solide.

- Dans l'autre cas (figure 2b; $\mu_\alpha \ll \mu_s$), toute l'énergie incidente est absorbée à l'intérieur de la couche μ_s et, diffusant à l'intérieur de celle-ci, élève sa température et donc celle de la surface.

Le même raisonnement que précédemment permet de montrer que ΔT_m ne dépend plus que des propriétés thermiques (ΔT_m est inversement proportionnel à la racine carrée de C_s et de k_s , la conductivité thermique).

Selon le cas envisagé, on pourra étudier les propriétés optiques du matériau ($\mu_\alpha \gg \mu_s$) ou ses propriétés thermiques ($\mu_\alpha \ll \mu_s$).

Il faut cependant remarquer que le raisonnement précédent s'il conduit aux dépendances correctes de ΔT_m avec les paramètres optiques (α) et thermiques (C_s, k_s) est néanmoins simpliste :

- on a implicitement supposé que le transfert de chaleur du solide au fluide était négligeable devant l'énergie apportée par la lumière au solide.

- on a considéré seulement dans le solide une tranche d'épaisseur μ_s et négligé la contribution du reste du solide; on a, de plus, supposé une diffusion quasi instantanée (à l'échelle de la période de modulation) de la chaleur à l'intérieur d'une tranche μ_s .

b) Comment détecter les ondes thermiques ?

On a vu que les variations de température périodique de la surface du solide ne provoquaient une élévation périodique de température que d'une tranche de fluide au voisinage de celui-ci (épaisseur quelques μ_f).

On peut alors supposer, avec Rosencwaig, que cette tranche de fluide, de gaz par exemple, périodiquement chauffée (et refroidie) se dilate (se contracte) périodiquement. Elle agit alors comme un piston qui comprime (et déprime) le gaz environnant d'une cellule dans laquelle on place l'échantillon. Les vibrations mécaniques ainsi produites sont mesurées par un microphone (voir figure 3). Grâce aux expressions des lois des gaz parfaits, on peut relier aisément les variations de pression du gaz de la cellule (donc le signal délivré par le microphone) à la dilatation de la couche piston,

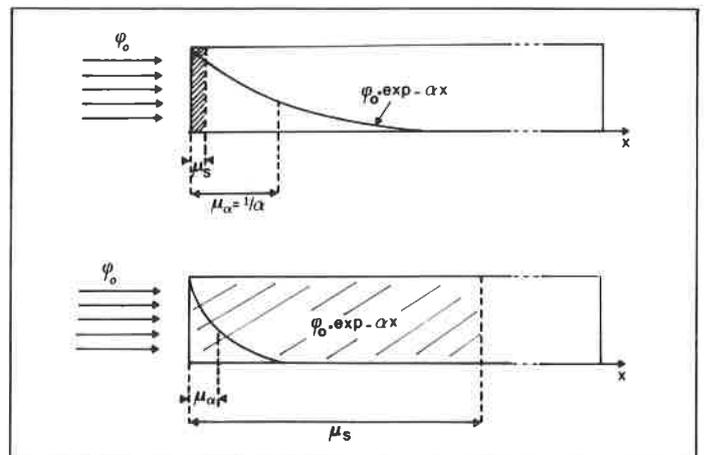


Figure 2. a) La répartition du flux lumineux dans le solide est à un instant donné $\varphi = \varphi_0 \exp - \alpha x$ où α est le coefficient d'absorption du solide. $\mu_\alpha = 1/\alpha$ est la distance pour laquelle le flux voit sa valeur divisée par 2,7.

$\mu_\alpha \gg \mu_s$ la lumière se propage mieux que ne diffuse la chaleur. b) $\mu_s \gg \mu_\alpha$ la chaleur diffuse mieux que ne se propage la lumière.

Dans les deux cas, on a supposé l , la longueur du solide $\gg \mu_s$.

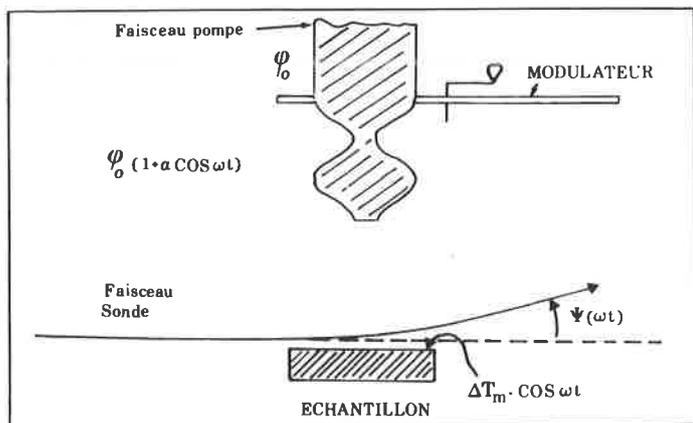


Figure 3. L'échauffement de la surface du solide sous l'action du flux provoque des variations périodiques de volume de la couche de gaz, d'épaisseur $\sim \mu_t$ au voisinage du solide. Cette couche de gaz agit comme un piston et induit des vibrations dans le reste du gaz d'une cellule close (une fenêtre transparente laisse pénétrer le flux incident). L'amplitude de ces vibrations est mesurée par un microphone. La cellule doit être construite avec soin pour éviter, par son intermédiaire, la transmission au microphone des vibrations extérieures. Certains auteurs ont utilisé des cellules « résonnantes » qui amplifient le signal vibratoire, mais les inconvénients d'utilisation (nécessité de stabiliser la fréquence de modulation...) conduisent à son abandon, sauf peut-être pour les études à basse température.

et, par là, aux variations de température de la surface du solide, et par conséquent aux propriétés thermiques et optiques du matériau.

On trouve, pour la valeur M du signal issu du microphone, dans les deux cas extrêmes que nous avons étudiés :

- $\mu_x \gg \mu_s$ $M = M_0 \cdot \alpha / C_s \cdot f^{3/2}$
- $\mu_x \ll \mu_s$ $M = M'_0 \cdot 1/f \cdot (\kappa_s \cdot \rho_s \cdot C_s)^{1/2}$

M_0 et M'_0 sont proportionnels au flux incident ϕ_0 et à l'inverse de l'épaisseur de la cellule (figure 3). On aura tout intérêt à diminuer l le plus possible pour augmenter le signal M. Cependant, les formules précédentes ne sont valables que si $l \gg \mu_t$, ce qui limite le gain possible.

M_0 et M'_0 dépendent aussi des caractéristiques thermiques et des conditions (pression et température) du gaz.

Remarques :

- On pourra distinguer les deux cas par leur dépendance en fonction de la fréquence f de modulation du flux qu'il sera ainsi utile de pouvoir faire varier. On n'oubliera pas alors que la valeur de μ_s dépend de $1/f^{1/2}$ et qu'une étude en fonction de la fréquence peut faire passer d'un régime à $\mu_s > \mu_x$ à l'autre $\mu_s < \mu_x$.
- La plus petite variation ΔT_m de température mesurable est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} degré.

Mais il existe d'autres moyens que celui découvert par Bell pour étudier les effets photothermiques dans les solides :

- On peut mesurer directement l'élévation de température du solide par la variation de l'émission de rayonnement infrarouge que cette élévation induit. Cette méthode est surtout intéressante dans le cas où l'on souhaite obtenir une image thermique de l'échantillon irradié comme l'ont montré Nordal et Kanstadt (3).
- Si la modulation du flux au lieu d'être harmonique se fait par des impulsions brèves et puissantes, ce que permettent aisément les lasers, l'échauffement brusque du corps irradié provoque une dilatation brutale à l'intérieur de celui-ci, ce qui induit une onde de choc et une multitude de vibrations mécaniques. On peut déceler celles-ci grâce à un détecteur piézoélectrique (qui transforme une variation de pression en un signal électrique). Cette méthode a été d'abord développée par Patel (2) pour l'étude des fluides. Le

récepteur piézoélectrique est alors plongé dans celui-ci (figure 4). La sensibilité peut être excellente dans l'étude des fluides très transparents. Pour les solides, le détecteur piézoélectrique est collé sur ceux-ci. Ce qui est parfois une source de difficulté.

- L'élévation de température de la surface du solide peut aussi être décelée par transfert de chaleur dans un fluide qui la baigne. C'est évidemment le cas de la méthode photoacoustique que nous avons longuement décrite. On peut cependant faire une remarque importante sur la structure des ondes thermiques générées. Si l'on se reporte à la figure 1, on voit que les ondes sont fortement amorties : à un instant donné, la température varie très rapidement sur une courte distance perpendiculairement à la surface. Le gradient de température (variation de température par unité de longueur) est facile à calculer : $dT/dx \sim \Delta T_m / \mu_t$.

Comme l'indice de réfraction d'un fluide dépend fortement de sa température, l'indice du fluide varie donc aussi rapidement avec la distance à la surface du solide. Mais les opticiens savent bien qu'un faisceau lumineux, se propageant dans un milieu d'indice variable, ne suit plus une trajectoire rectiligne. Si, en particulier, le faisceau lumineux est perpendiculaire à la direction de variation spatiale de l'indice (ou gradient d'indice), on a une courbure des rayons lumineux facile à calculer. C'est l'explication d'un phénomène bien connu : le mirage (figure 5). C'est ce phénomène que nous avons utilisé pour mesurer l'amplitude des ondes thermiques, donc la variation ΔT_m de température du solide (figure 6) (4). L'angle de déflexion ψ varie comme ΔT_m la température du solide à laquelle il est proportionnel. L'amplitude de ψ est proportionnelle au coefficient de température de l'incidence de réfraction du fluide dn/dT et à l'inverse de la longueur de diffusion thermique μ_t .

Le faisceau pompe (ou faisceau de « chauffage ») modulé peut être soit un faisceau laser, soit un faisceau lumineux, issus d'un monochromateur ou d'un interféromètre. Le faisceau sonde est avantageusement un faisceau laser (par exemple, issu d'un laser hélium-néon de faible puissance). Le détecteur est un ensemble de deux cellules photovoltaïques contiguës, montées en opposition ou mieux un détecteur à semi-conducteur (par exemple, le modèle SC 25 de United Detector Technology) qui délivre une tension électrique pratiquement indépendante du flux lumineux mais variable avec la position du faisceau qui l'éclaire. Les plus petits angles détectables sont de l'ordre de 10^{-9} radians.

Si le fluide baignant le solide est un gaz, la plus petite variation ΔT_m pratiquement mesurable, est de l'ordre de 10^{-4} degré Celsius. Pour un liquide, dn/dT est plus grand et μ_t plus petit que pour un gaz. La

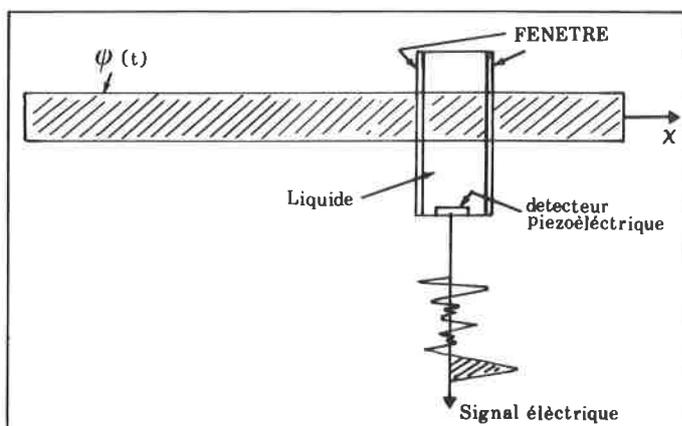


Figure 4. Une onde de pression est produite par le passage de l'onde lumineuse dans le liquide. Un détecteur piézoélectrique la transforme en signal électrique.

Dans le signal électrique, le premier pic, généralement seul exploité, correspond à l'onde de pression. Les autres pics viennent des réflexions multiples de cette onde sur les parois de la cellule modifiées par d'éventuelles résonances. L est la longueur de l'impulsion lumineuse : si τ est sa durée, C la vitesse de la lumière : $L = C \cdot \tau$.

sensibilité est augmentée d'autant. Le plus petit ΔT_m effectivement mesuré est alors de l'ordre de 10^{-7} degré Celsius.

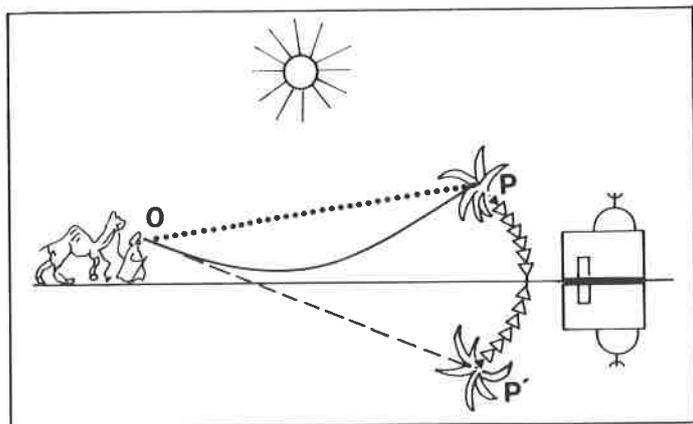


Figure 5. Le soleil chauffe le sable qui, à son tour, chauffe l'air au voisinage du sol. L'indice de réfraction est donc plus faible au voisinage du sol, la vitesse de la lumière y est donc plus grande. Les rayons issus d'un point P de l'objet et passant près du sol ——— mettront le même temps que les rayons directs pour atteindre l'œil de l'observateur. Mais l'observateur habitué à la propagation des rayons lumineux en ligne droite ——— aura l'illusion que les rayons courbés issus de P viennent de P' « image » symétrique de P par rapport au sol. L'observateur verra donc l'objet et son « image ».

2. La photoacoustique et les propriétés optiques des matériaux

Nous avons vu que dans le cas d'un solide plus transparent que bon conducteur de la chaleur ($\mu_a > \mu_s$), le signal photoacoustique (ou l'effet mirage) était proportionnel au coefficient d'absorption α du solide. On peut donc penser à utiliser l'effet photoacoustique pour mesurer α et donc remplacer une expérience classique de spectrométrie. Mais quels sont les avantages ou les inconvénients de cette substitution ?

Une expérience d'absorption classique (figure 7) suppose la mesure des deux flux, incident ϕ_0 et émergent ϕ . Cette mesure est généralement faite avec des détecteurs quantiques (cellules photoélectriques) qui ont un excellent rapport signal/bruit. Mais la mesure est évidemment difficile ou impossible :

- si ϕ est très voisin de ϕ_0 (corps très transparents), la mesure photoacoustique qui n'est sensible qu'à l'énergie réellement absorbée par l'échantillon sera alors très avantageuse;
- si ϕ n'existe pas ou est trop faible : c'est le cas des substances fortement diffusantes ou opaques. Mais nous avons vu précédemment que le signal ne dépendait pas de α , le coefficient d'absorption optique, que dans la mesure où μ_a restait plus grand que μ_s . Si c'est assez souvent le cas avec un matériau très diffusant et peu absorbant, l'étude des matériaux très absorbants nécessitera quelques précautions. On pourra, par exemple, augmenter la

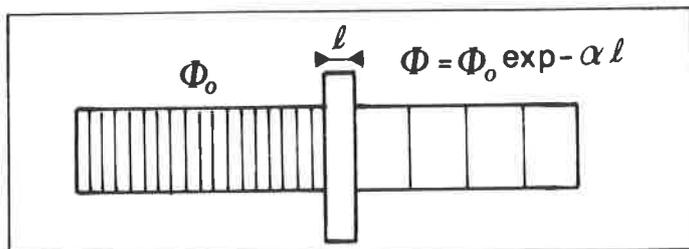


Figure 7. Dans une expérience d'absorption classique, on mesure le flux lumineux incident ϕ_0 et le flux $\phi = \phi_0 \cdot \exp - \alpha l$ ayant traversé l'échantillon, ce qui permet de déterminer α proportionnel à l'absorbance de l'échantillon.

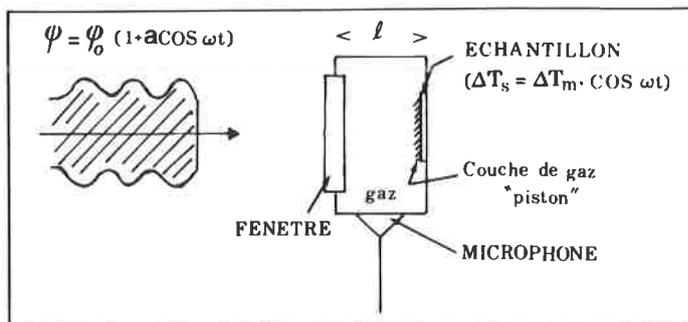


Figure 6. Le faisceau lumineux pompe, modulé, chauffe le solide ($\Delta T_m \cos \omega t$). Un fin faisceau lumineux sonde se propage parallèlement à la surface chauffée (à une distance $\leq \mu_l$). Il est dévié par effet mirage d'un angle ψ . Cet angle est proportionnel au gradient d'indice (donc de température). Comme celui-ci varie périodiquement dans le temps comme la température, il en est de même de ψ . Les détecteurs de position de faisceaux actuels permettent de détecter des variations ψ aussi petites que 10^{-9} radians ($6 \cdot 10^{-8}$ degrés).

Il faut aussi souligner un avantage important de cette méthode qui diminue, ou même supprime, l'influence de la lumière parasite diffusée par l'échantillon (et réabsorbée par les parois, le microphone), source importante de perturbation dans la méthode photoacoustique.

fréquence de modulation (μ_s varie comme $\omega^{-1/2}$) (figure 8). Si l'échantillon opaque est une poudre, on peut aussi la diluer dans une substance transparente (Freeman et al., 1980).

a) Cas des substances très transparentes

Il suffit d'augmenter la puissance lumineuse de la source pour

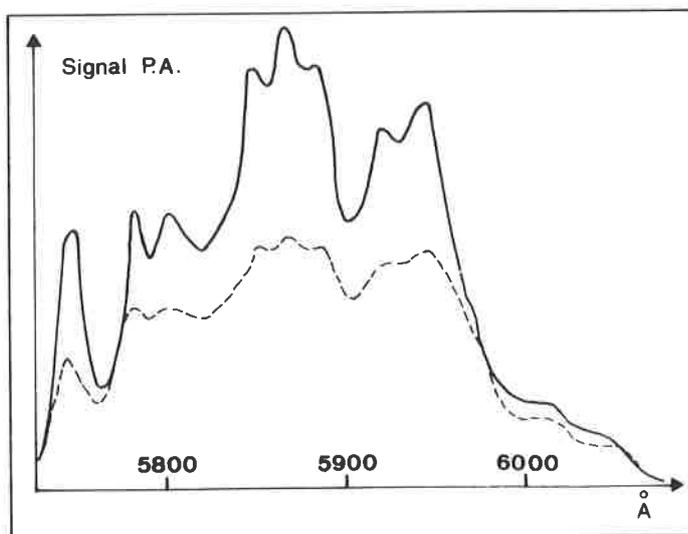


Figure 8. Spectre photoacoustique d'un cristal épais (3 mm) de $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ totalement absorbant (éclairé avec une puissance lumineuse de 1 W, il ressortirait 1 photon par siècle). Le spectre tracé avec une fréquence de modulation de 3 000 Hz ——— est très voisin de celui obtenu directement par absorption classique sur un cristal très mince ($30 \mu\text{m}$). A basse fréquence ——— le spectre est très déformé car la condition $\mu_s < \mu_a$ n'est alors plus réalisée.

augmenter le signal d'autant et, par conséquent, le rapport signal sur bruit. En effet, contrairement aux détecteurs photoélectriques utilisés en spectrophotométrie et dont le bruit dépend du flux lumineux, le « détecteur » photoacoustique possède un bruit propre indépendant de ce flux.

On a ainsi, par la méthode mirage, déterminé l'absorption de polluants gazeux en très faible teneur dans l'air (quelques parties par milliard d'éthylène) ou la très faible absorption de couches réfléchissantes destinées à des miroirs lasers: pour un watt d'énergie incidente, seuls quelques nanowatts sont absorbés dans la couche (5).

Par la méthode piézoélectrique, Patel et Tam (6) ont pu déterminer avec une précision et une exactitude bien supérieures aux déterminations antérieures, le coefficient d'absorption de l'eau et de l'eau lourde entre 14 500 et 22 000 cm^{-1} (α varie de quelques 10^{-4} à quelques 10^{-2} cm^{-1}).

Par la même méthode, ils ont déterminé la très faible absorption dans le visible due aux harmoniques d'ordre élevé (jusqu'à 8^e) de la vibration d'élongation de la liaison CH du benzène (figure 9). Ils ont de même étudié l'absorption simultanée de deux photons (absorption non linéaire) dans la transition électronique du benzène ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ située vers 40 000 cm^{-1} (figure 10).

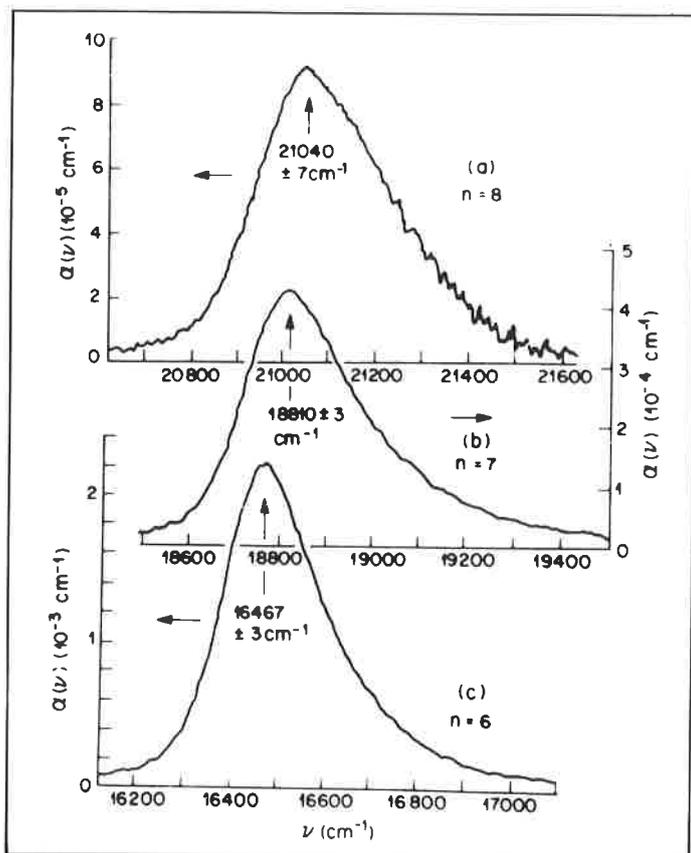


Figure 9. La vibration des liaisons C-H du benzène produit une absorption de lumière dans l'infrarouge vers $\sigma_1 = 3\,032 \text{ cm}^{-1}$. Cette oscillation n'est cependant pas parfaitement sinusoïdale. Elle contient des harmoniques d'ordre 2, 3... n qui produisent des absorptions à des fréquences approximativement 2, 3... n fois plus élevées. Patel et Tam ont, pour la première fois, pu mesurer l'absorption due aux harmoniques d'ordre $n = 6, 7$ ou 8 de cette vibration malgré la faiblesse de l'absorption correspondante (voir ordonnées). L'absorption décroît fortement avec l'ordre de l'harmonique puisque α_{max} qui vaut 10^3 cm^{-1} pour la vibration fondamentale n'est plus que de 1 cm^{-1} pour l'harmonique 3 et $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour le 8^e harmonique.

Figure reproduite avec l'autorisation des auteurs. Extraite de C. K. N. Patel et A. C. Tam (*Rev. of Mod. Phys.*), 1981 (6).

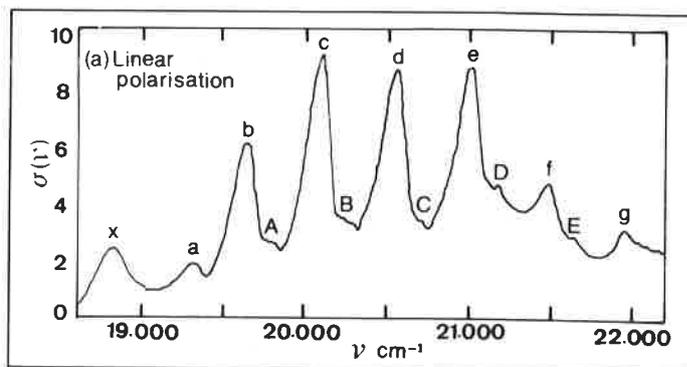


Figure 10. L'absorption simultanée de deux photons au cours d'une transition électronique est un phénomène très peu probable. L'absorption correspondante est très faible. On peut cependant l'accroître en utilisant un faisceau de lumière intense (l'énergie absorbée est proportionnelle (au carré de l'intensité incidente). Patel et Tam ont pu étudier l'absorption à deux photons correspondant à la transition ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ du benzène dont l'absorption est particulièrement faible. Le pic X observé correspond au 7^e harmonique de la vibration CH du benzène (voir figure 9) ($\alpha_{\text{max}} \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

Les ordonnées sont les sections efficaces d'absorption en $10^{-52} \text{ cm}^4 \text{ sec moléculaires}^{-1} \text{ photons}^{-1}$.

Figure reproduite avec l'autorisation des auteurs. Extraite de C. K. N. Patel et A. C. Tam (*Rev. of Mod. Phys.*), 1981 (6).

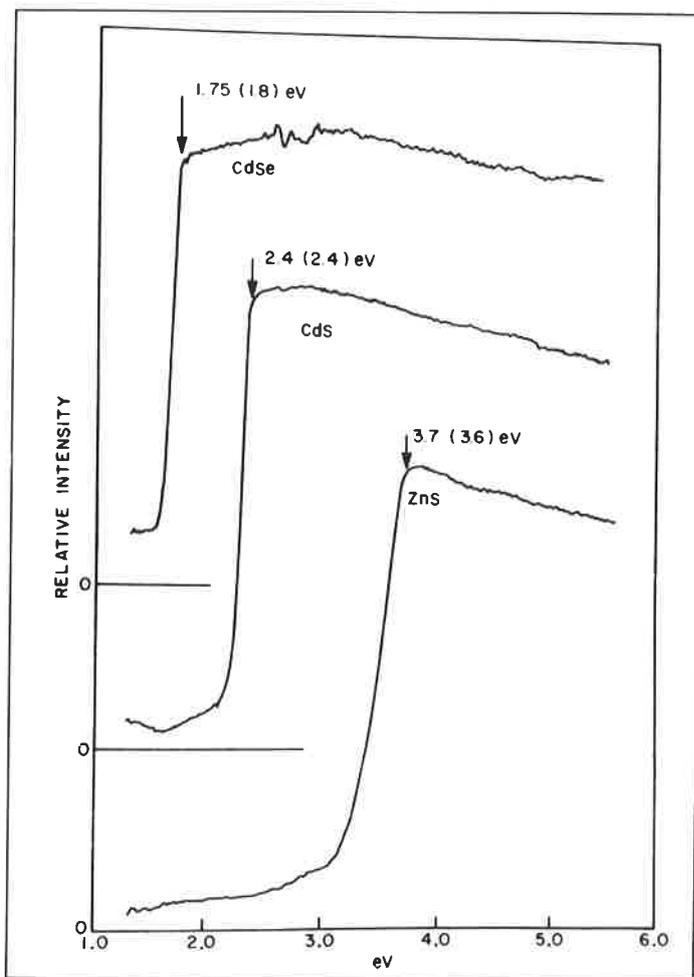


Figure 11. Spectres d'absorption pris sur des poudres de semi-conducteurs à la température ambiante. L'énergie du « gap » est comparée à celle déterminée par la réflexion diffuse (chiffres entre parenthèses).

Figure reproduite avec l'autorisation de A. Rosencwaig et de John Wiley and Sons et extraite de : « Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, J. Wiley and Sons Inc., 1981.

b) Cas des substances opaques ou fortement diffusantes

Elles donnent d'autres exemples d'application de la détection photoacoustique.

Rosenzweig a ainsi tracé le spectre d'absorption de semi-conducteurs sous forme de poudres (figure 11). De nombreux spectres de poudres de Terres rares ont été déterminés comme celui de la figure 12.

Les « objets » biologiques bruts peuvent être étudiés directement (7). Citons, à titre d'exemple, l'étude du cycle photochimique d'une bacterio rhodopsine contenue dans des fragments de la membrane de « *Halobacterium halobium* » en suspension dans l'eau (8). Le signal photoacoustique mesuré en fonction de la fréquence de modulation de la lumière excitatrice est reporté figure 13. Pour interpréter un tel résultat, on peut, sur l'exemple schématisé d'un système à deux niveaux (figure 14a) voir l'influence respective de ω , la fréquence de modulation de l'excitation lumineuse et de k , la vitesse de dégradation de l'énergie d'excitation en chaleur.

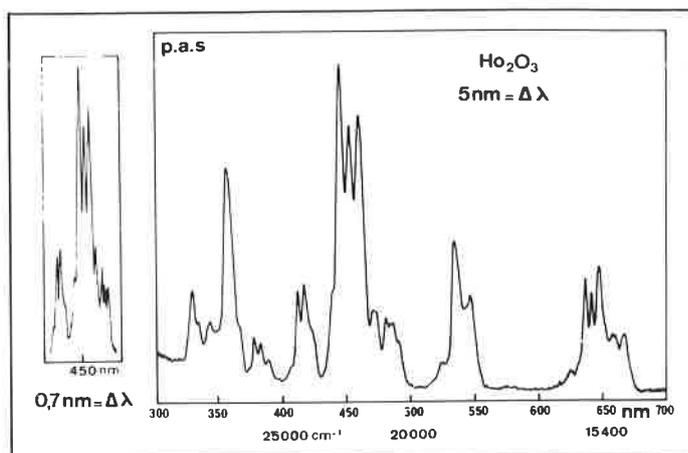


Figure 12. Spectre d'un échantillon d'oxyde d'holmium en poudre pris à l'aide d'un spectromètre double faisceau « séquentiel » (Plichon et Le Liboux, 1982). Le monochromateur très ouvert ($f/2$) a un réseau de 15 cm de diamètre, la source est une lampe à arc à xénon (450 W). Le temps de mesure total est de 26 minutes (constante de temps 1 s); la fréquence de modulation est de 39 Hz.

Si un système absorbant (état fondamental N_0) est éclairé par de la lumière modulée $\varphi = \varphi_0 (1 + a \cos \omega t)$, on peut montrer aisément (figure 14b) que N , la population de l'état excité, est de la forme :

$$N = C^{te} \left[\frac{k}{k^2 + \omega^2} \cdot \cos \omega t + \frac{\omega}{k^2 + \omega^2} \cdot \sin \omega t + \frac{1}{k} \right]$$

où k est la vitesse de désexcitation thermique du système ($1/k = \tau$, la durée de vie du niveau excité pour le processus considéré).

La quantité de chaleur dégagée dans le système par unité de temps est proportionnelle à $N \cdot k$, le nombre de transitions de désexcitation effectuées par seconde par le système. Le signal photoacoustique est proportionnel à la partie variable à la fréquence ω de cette quantité de chaleur.

Le signal en phase avec la modulation a ainsi pour expression :

$$S_{PA} = \delta_0 \cdot \frac{k^2}{k^2 + \omega^2}$$

dont la variation de l'amplitude avec ω est représentée sur la figure 14c. Cette amplitude décroît lorsque la fréquence croît. Pour $\omega = k$, elle ne vaut que la moitié de sa valeur pour les fréquences très basses. On peut, par exemple sur la courbe 12, déceler 4 processus dont les constantes de temps sont respectivement $\tau_1 \sim 0,5$ milliseconde, $\tau_2 = 1$ ms, $\tau_3 = 2$ ms, $\tau_4 \simeq 5$ ms (Pour une fréquence f_1 de 300 Hz environ, on est dans le cas où $k_1 = \omega_1 = 2 \pi f_1$).

On peut remarquer que le processus le plus lent est endothermique (figure 13) (Le signal augmente lorsque ce processus se bloque).

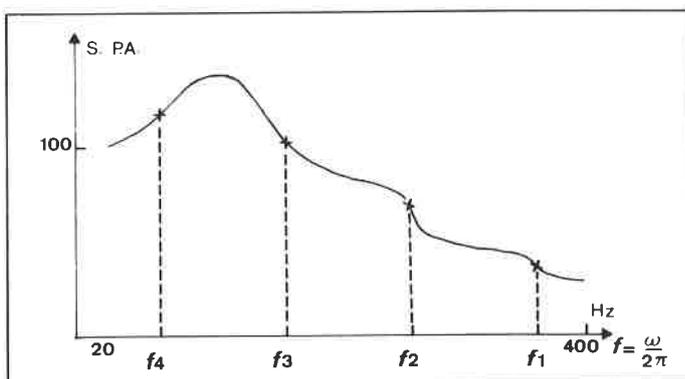


Figure 13. Le signal photoacoustique S_{PA} en unités arbitraires est mesuré en fonction de la fréquence de modulation f , du faisceau lumineux d'excitation. On a fait varier f entre 20 et 400 Hz environ. On observe sur la courbe 4 points d'inflexion $f_1 \dots f_4$ qui correspondent à des modifications dans la cinétique de désexcitation des molécules.

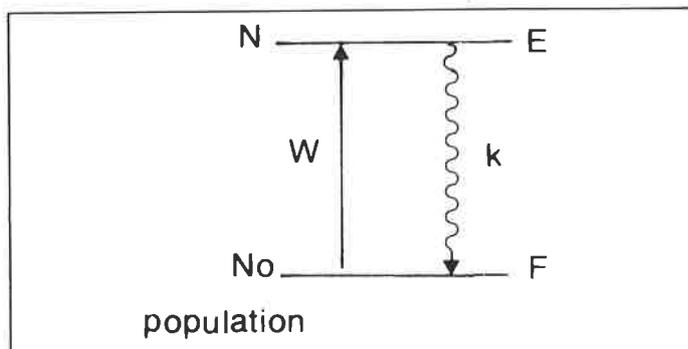


Figure 14a. Sous l'action d'un flux lumineux absorbé W molécules passent, par seconde, de l'état fondamental F à l'état excité E (W est proportionnel au flux excitateur). Nous supposons que les molécules excitées perdent uniquement leur énergie en se transformant en chaleur. k est la vitesse de désexcitation. Si N est la population de l'état excité, le nombre de molécules passant, par seconde, de l'état excité à l'état fondamental, est nk . La population de l'état excité N se calcule aisément en écrivant que le système est à l'équilibre : W le nombre de transitions d'excitation est égal à kN , le nombre de désexcitations par seconde, d'où $N = W/k$.

La méthode photoacoustique est aussi bien adaptée à des études de surfaces ou d'interfaces. Elle permet en effet de séparer les contributions de volumes et de surface, et d'opérer sur des surfaces brutes.

L'étude de la photoisomérisation du thioindigo (9), déposé sur une surface d'alumine, a permis de mettre en évidence les conditions de la transformation du *trans* thioindigo en son isomère *cis* sous irradiation lumineuse. La transformation *trans* → *cis* ne s'opère que si le thioindigo est déposé en couche très mince (épaisseur moyenne inférieure à une monocouche) (figure 15) révélant l'influence fondamentale de la surface.

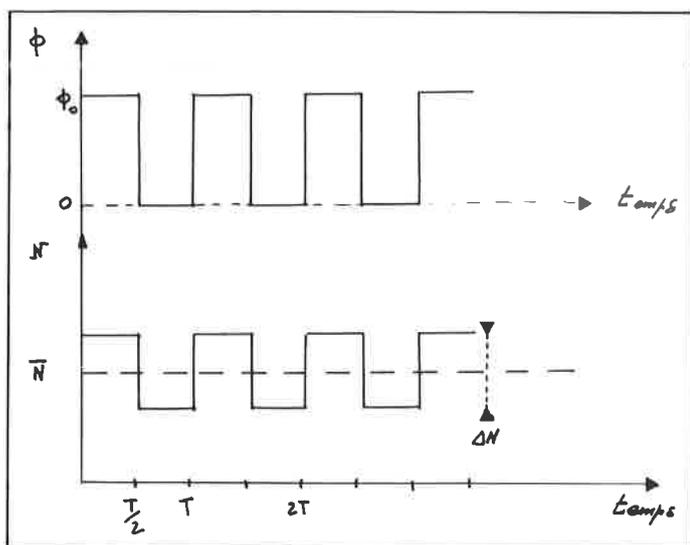


Figure 14b. Si le flux lumineux ϕ excitateur est variable (par exemple varie entre ϕ_0 et 0 avec une période T), la population de l'état excité variera autour d'une valeur moyenne \bar{N} , aisément calculable selon le raisonnement de la figure 14a. Au cours d'une période T , le nombre de molécules excitées est $W \cdot \frac{T}{2}$ (l'éclairement ne dure que $T/2$ dans le cas de la figure) au cours de cette période, le nombre de molécules qui se désexcitent est en moyenne : $\bar{N} \cdot k \cdot T$.

$$\bar{N}kT = W \cdot T/2 \Rightarrow \bar{N} = W/2k$$

Mais cette population fluctue autour de \bar{N} . Les fluctuations ΔN sont grandes si le nombre de molécules excitées pendant une demi période est grand devant la population moyenne \bar{N} .

Soit $W \cdot T/2 \gg \bar{N} = W/2k \Rightarrow T \gg 1/k$
ou encore $\omega = 2\pi/T \ll k$.

Les fluctuations seront petites dans le cas contraire (on arrive au même résultat avec l'équation exacte).

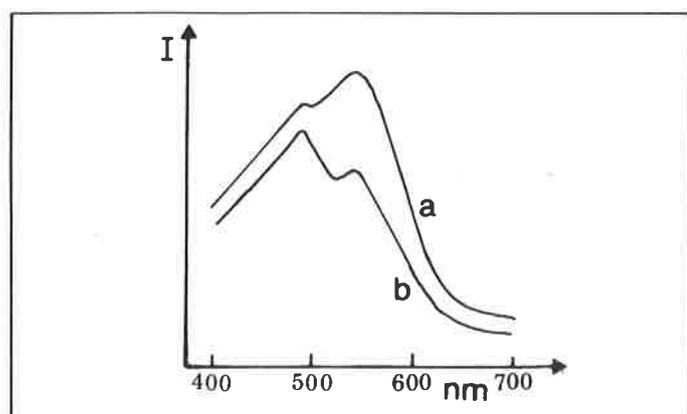


Figure 15. A : spectre photoacoustique d'une couche de thioindigo déposé sur une surface d'alumine.

B : Le spectre de la même couche après 2 h d'illumination avec une lumière de longueur d'onde $>$ à 550 nm. Le pic à 470 nm n'apparaît dans ce spectre que si la couche est assez mince (épaisseur moyenne inférieure à $1/2$ monocouche). Ce pic attribué à l'isomère *cis* montre que celui-ci ne se forme que pour les molécules en interaction directe avec la surface d'alumine.

Figure publiée avec l'autorisation des auteurs (9) : H. Breuer et al in *Appl. Optics*, 1982.

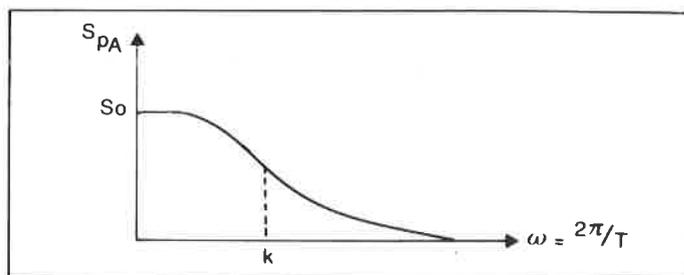


Figure 14c. La chaleur dégagée par désexcitation est proportionnelle au nombre $N \cdot k$ de transitions de l'état excité vers l'état fondamental. Si le flux excitateur varie périodiquement, cette chaleur varie comme la population N de l'état excité (figure 14b). Comme le signal photoacoustique S_{PA} est proportionnel à la partie variable de la chaleur dégagée, il sera proportionnel aux fluctuations ΔN de la population excitée. Il suivra donc les mêmes lois que ΔN avec la fréquence de modulation du flux lumineux.

Des études préliminaires (10) de colorants adsorbés sur des sphères de silice laissent penser que le dosage direct d'espèces adsorbées est possible.

L'effet mirage se prête bien à l'étude in situ d'une électrode au cours d'un cycle électrochimique. La surface de l'électrode n'a pas besoin d'être préparée optiquement. On peut actuellement déceler le dépôt d'une épaisseur équivalente à $1/10$ de couche monoatomique (dépôt de Cu sur Pt (11)).

* *

Les études d'absorption optique par la méthode photoacoustique sont très séduisantes puisqu'elles permettent d'aborder des problèmes difficiles, voire insolubles par les méthodes classiques. Des résultats qualitatifs spectaculaires ont été obtenus, mais l'exploitation quantitative a parfois rencontré des difficultés :

Nous avons vu que le signal photoacoustique était proportionnel à la fois au coefficient d'absorption que l'on cherche à mesurer en spectrophotométrie, mais aussi à l'inverse de la chaleur spécifique de l'échantillon. Or, le dosage d'un élément nécessite la constitution d'échantillons témoins de teneur connue en élément à doser. Il faut donc, non seulement connaître cette teneur dans des témoins, ce qui est un problème commun à l'étalonnage de toute méthode quantitative, mais s'assurer que la chaleur spécifique des différents témoins reste bien constante à la précision près, requise pour le dosage.

On doit remarquer aussi que la grandeur physique directement liée au coefficient d'absorption est la variation de la température de la surface de l'échantillon. Mais celle-ci est mesurée par l'intermédiaire d'un transfert thermique entre le solide étudié et le fluide qui le baigne. Ce transfert est influencé par la granulométrie de l'échantillon (dans le cas d'une poudre par exemple). Par ailleurs, les réflexions multiples de la lumière qui induisent un accroissement apparent de l'absorption joueront également un rôle comme dans le cas de la spectrophotométrie par réflexion diffuse.

Il faut noter enfin que la méthode photoacoustique ne peut pas remplacer une mesure d'absorption classique qui utilise des cellules photoélectriques. Celles-ci ont en effet des performances très supérieures à une cellule photoacoustique (ou à effet mirage) qui sont des détecteurs thermiques. On a cherché à pallier cet inconvénient par l'emploi de lasers accordables, mais la faible étendue spectrale balayable en réduit parfois l'utilité. Une meilleure solution consiste à utiliser la spectrométrie par transformation de Fourier (12, 13).

On sait en effet que la spectrométrie par transformation de Fourier apporte une amélioration considérable lorsque le bruit du récepteur est indépendant du flux lumineux qui l'atteint. C'est le cas des détecteurs thermiques dont le récepteur photoacoustique ou photothermique est un exemple. Avec les cellules photoélectriques qui présentent un bruit proportionnel à la racine du flux lumineux qu'elles reçoivent — bruit shot — on peut montrer que la transformée de Fourier ne présente pas les mêmes avantages.

Un interféromètre dont les caractéristiques optiques ont été spécialement adaptées au détecteur photoacoustique, puis photothermique, [effet mirage (13)] a montré le gain considérable obtenu (figures 16 et 17).

Si la spectrophotométrie photothermique devait se développer, la transformée de Fourier pourrait en être la solution d'avenir.

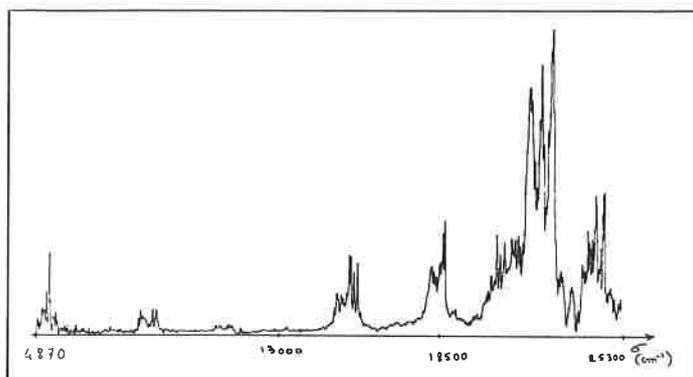


Figure 16. Spectre d'une poudre d'oxyde d'holmium obtenue avec interféromètre à transformation de Fourier (20). Le temps de mesure est de 7 minutes; la résolution constante de 16 cm^{-1} . L'intervalle spectral étudié va de $4\,870$ à $25\,300\text{ cm}^{-1}$ ($20\,430\text{ cm}^{-1}$).

3. Les mesures thermiques

L'inconvénient que présente, pour la spectrométrie, la dépendance du signal photoacoustique avec les propriétés thermiques de l'échantillon, peut être évidemment mise à profit pour étudier celles-ci.

- Le signal photoacoustique varie comme l'inverse de la chaleur spécifique. Nous avons ainsi étudié la variation de celle-ci lors d'une transition de phase. Cette détermination a sur les méthodes calorimétriques classiques l'avantage de ne nécessiter que de très faibles quantités de substance (1 mg contre plusieurs grammes dans les études calorimétriques (figure 18) (14).

- Nous avons vu (figure 2b) que dans un solide échauffé en surface par une lumière modulée, la longueur de diffusion thermique, μ_s , donc la température de la surface et par conséquent le signal photoacoustique, dépendaient de la fréquence de modulation. Mais l'expression obtenue alors supposait implicitement que les dimensions du solide étaient grandes devant μ_s . Lorsque μ_s devient voisin de la longueur du matériau, Lepoutre et Charpentier ont remarqué que la propagation thermique était modifiée de même que l'expression de la température de la surface, donc du signal photoacoustique. La détermination de la fréquence de changement de régime du signal pour laquelle $\mu_s = l$ permet de déterminer μ_s ,

Figure 18. En trait plein, la variation de la chaleur spécifique du MnF_2 avec la température au cours de la transition phase paramagnétique \rightarrow phase antiferromagnétique déterminée par calorimétrie sur quelques grammes de substance. En pointillé, l'inverse du signal photoacoustique obtenu avec environ 1 mg de MnF_2 .

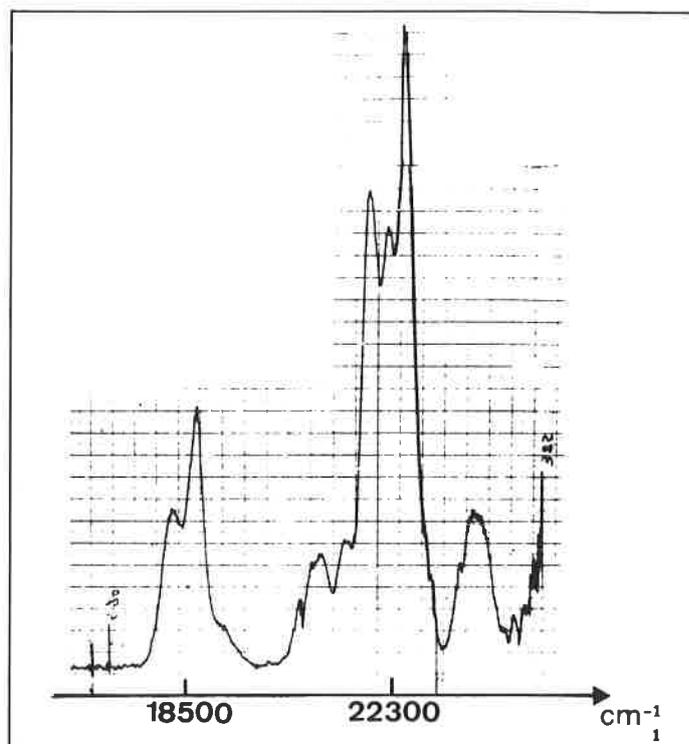
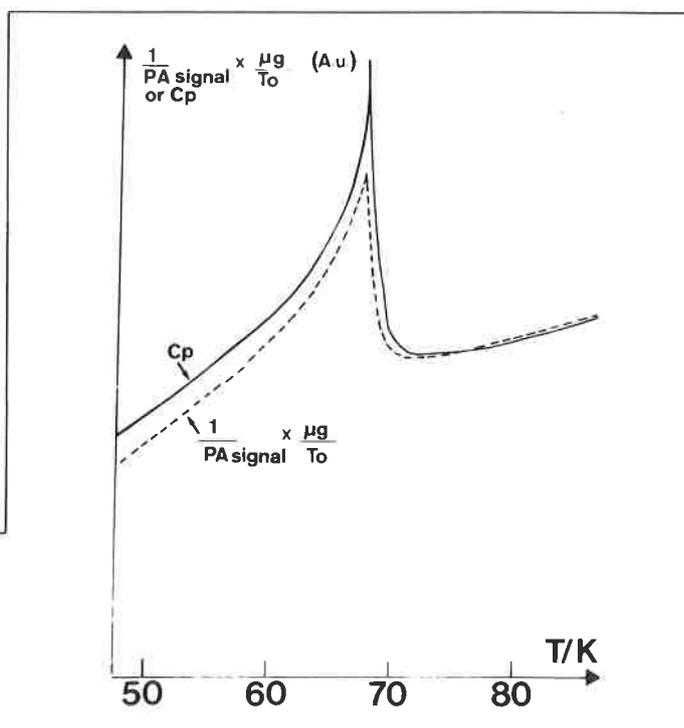


Figure 17. Le même échantillon est étudié avec un monochromateur à réseau (source à xénon de 450 W). L'intervalle spectral étudié n'est que de $7\,300\text{ cm}^{-1}$; la durée de l'enregistrement a été de 30 minutes et la résolution (64 cm^{-1} à $25\,300\text{ cm}^{-1}$, 50 cm^{-1} à $22\,300\text{ cm}^{-1}$ et 34 cm^{-1} à $18\,500\text{ cm}^{-1}$) est bien plus mauvaise que celle du spectre de TF. Pourtant, le monochromateur utilisé était un des plus performants du marché : ouverture $f/2$, le diamètre du réseau de 15 cm était bien supérieur à celui des miroirs de l'interféromètre.

donc la diffusivité thermique du matériau proportionnelle à son carré (15).



4. Conclusion

La renaissance de la méthode photoacoustique ou photothermique de détection du rayonnement lumineux a suscité un intérêt considérable parmi les spécialistes de l'étude des interactions de la lumière et de la matière.

En spectrophotométrie d'absorption, par exemple, cette méthode peut apporter des solutions aux cas difficiles posés par les matériaux soit très transparents (le plus petit coefficient d'absorption décelable est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} cm^{-1}), soit très opaques ou très diffusants. On peut ainsi espérer étudier certains phénomènes sur

des échantillons « bruts » (cycle photochimique sur des fragments de cellules d'êtres vivants, adsorption à la surface de poudres minérales; dépôts sur une électrode au cours d'un cycle électrochimique...).

Le signal photoacoustique qui dépend aussi des paramètres thermiques de l'échantillon: chaleur massique et diffusivité thermique, permet d'atteindre ceux-ci sur des quantités de matière souvent plus faible que par calorimétrie.

Bibliographie

- (1) C. K. N. Patel et A. C. Tam, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**, 467.
- (2) A. Rosenzweig et A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 64.
- (3) P. E. Nordal et S. O. Kanstad, *Physica Scripta*, 1979, **20**, 659.
- (4) A. C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36** (2), 130.
- (5) W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 1333.
- (6) C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, 1981, **53**, 517.
- (7) T. A. Moore, § Photoacoustic spectroscopy and related techniques applied to biological material in Smith: Photochemical and Photobiological Review, Vol. 7 sous presse 1983.
- (8) H. Garty, D. Cahen, S. Roy Caplan, *Biochem. and Biophys. Res. Comm.*, 1980, **97**, 200.
- (9) H. D. Breuer, H. Jacob, G. Düster, *Appl. Opt.*, 1982, **21**, 41.
- (10) V. Plichon, D. Lelievre, M. Le Liboux, D. Fournier, J. L. Cecile, and S. Boissay, *Anal. Chim. Acta.*, 1982, **138**, 349.
- (11) J. P. Roger, D. Fournier and A. C. Boccara, 33^e Congrès de la Société Internationale d'Électrochimie, Lyon 1982.
- (12) M. M. Farrow, R. K. Brunham, E. M. Eyring, *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**, 735.
- (13) D. Debarre, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 4281.
- (14) C. Pichon, M. Le Liboux, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Phys. Letters*, 1979, **35**, 435.
- (15) F. Lepoutre, P. Charpentier, A. C. Boccara and D. Fournier, 2nd meeting on photoacoustic spectroscopy, Berkeley 1981.



GILSON

CL ou CLHP
analytique semi prép ou
préparative sous gradient
système GILSON constitué par :

- 1 formeur de gradients avec micro ordinateur Apple 2, lecteur de disquettes, écran vidéo permettant la construction du gradient, logiciel gradient, bibliothèque de mémorisation de gradients.
- 1 module de service (visualisation des pressions et pressions mini et maxi de sécurité).
- 2 modules de pompage à micro-processeur modèle 302 ou 303 permettant la réalisation du gradient (5 $\mu\text{l}/\text{mn}$ à 100 ml/mn - 0-700 Bars)
- 1 module détecteur 254.280 nm avec cellule de mesure analytique ou préparative.
- 1 collecteur universel à micro processeur modèle 201 permettant le fractionnement en temps, gouttes ou pics, par suivi de la pente vraie (tous les pics ou pics choisis et programmés)

Ensemble pour
CL ou CLHP
sous gradient



GILSON France un constructeur français à votre service
72, rue Gambetta 95400 VILLIERS LE BEL Tél: (3) 990-54-41