Réflexions sur la réflexion IR

Jean-Louis Bantignies

LCVN – UM2

Plan

Principe spectroscopie infrarouge expérimentale

Transmission

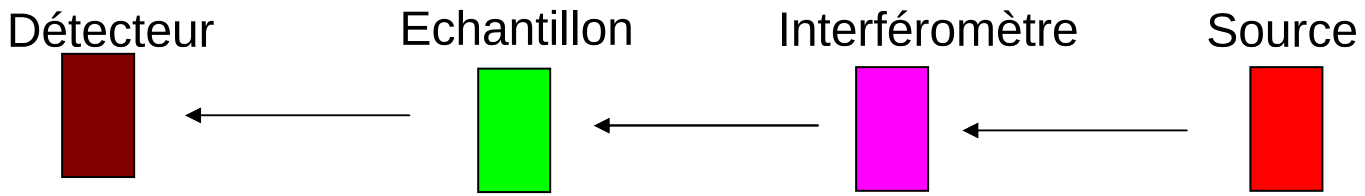
Réflexion externe

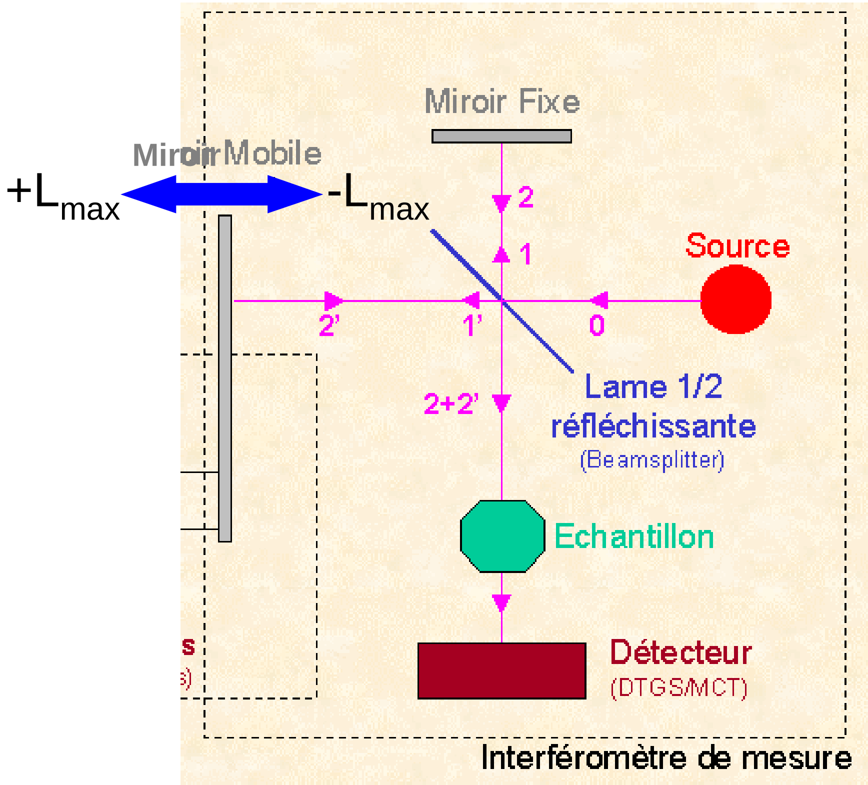
Principe de la réflexion spéculaire

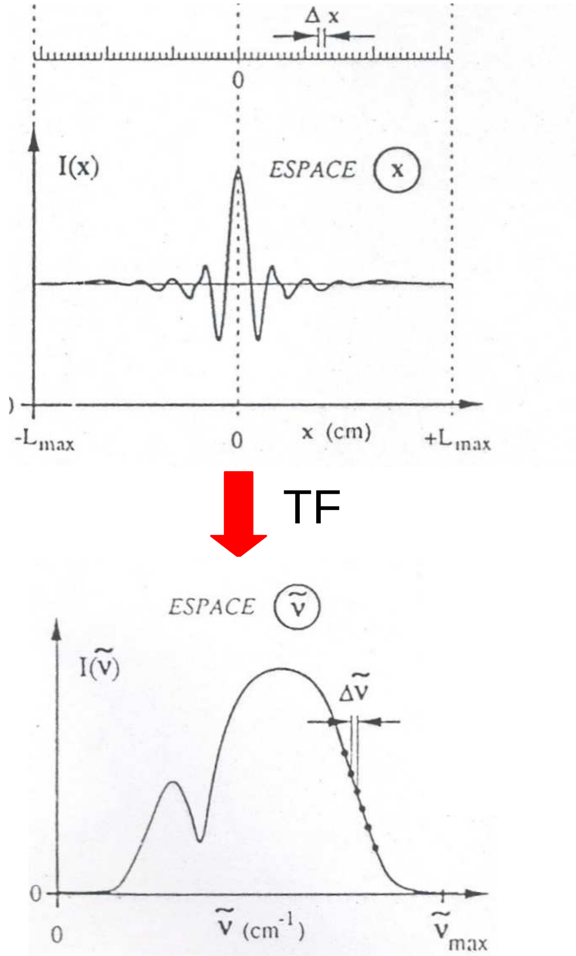
Réflexion totale atténuée

Réflexion diffuse

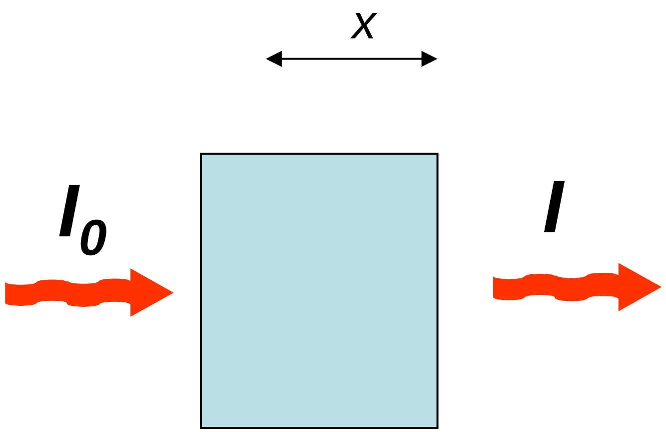
Principe spectroscopie infrarouge expérimentale





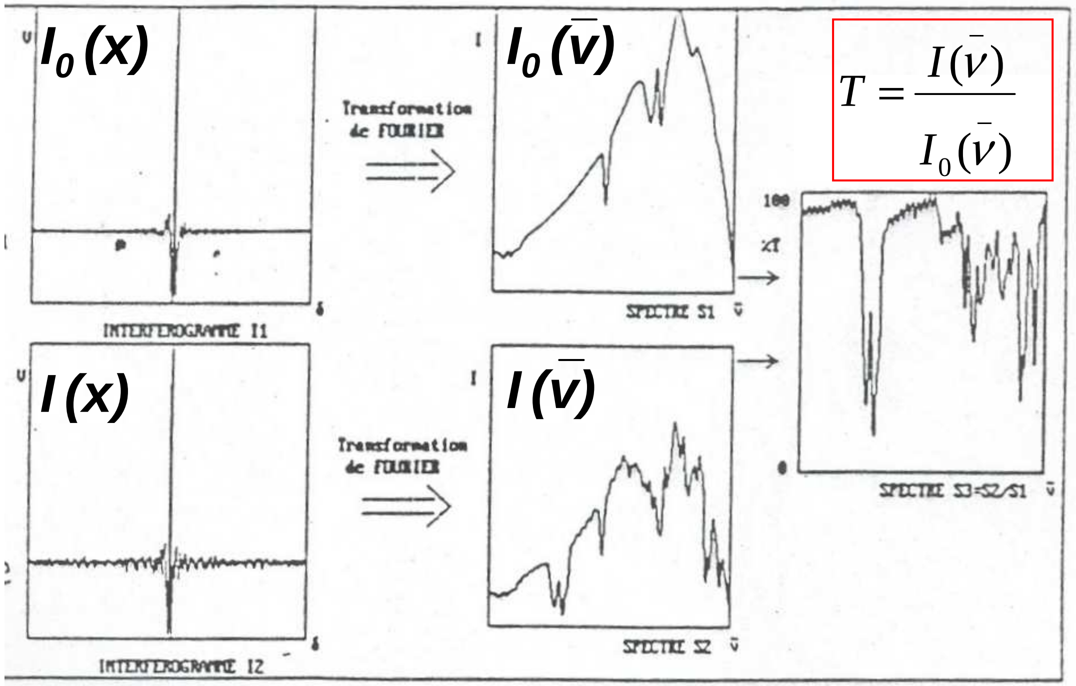


La transmission infrarouge



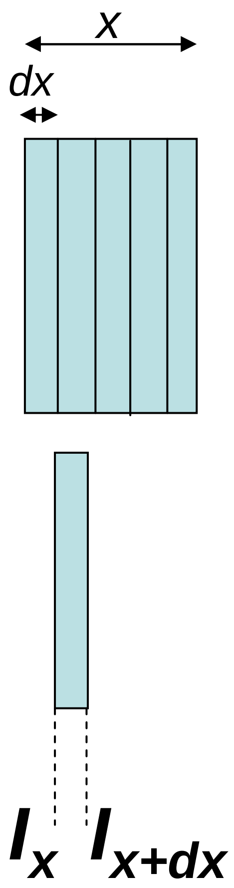
Cas idéal sans réflexion(s)

Transmittance $$T = \frac{I}{I_0}$$



Loi de Beer

Milieu infini



Section *S*

Section efficace de capture

Nombre de particules

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S} = \frac{\mu dn}{S}$$

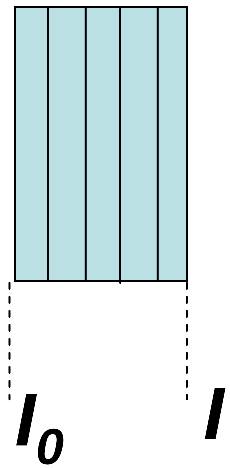
Fraction absorbée

Probabilité capture

Loi de Beer

$$-\int_{I_0}^{I} \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{\mu dn}{S}$$

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{\mu n}{S} = \frac{\mu n x}{V}$$

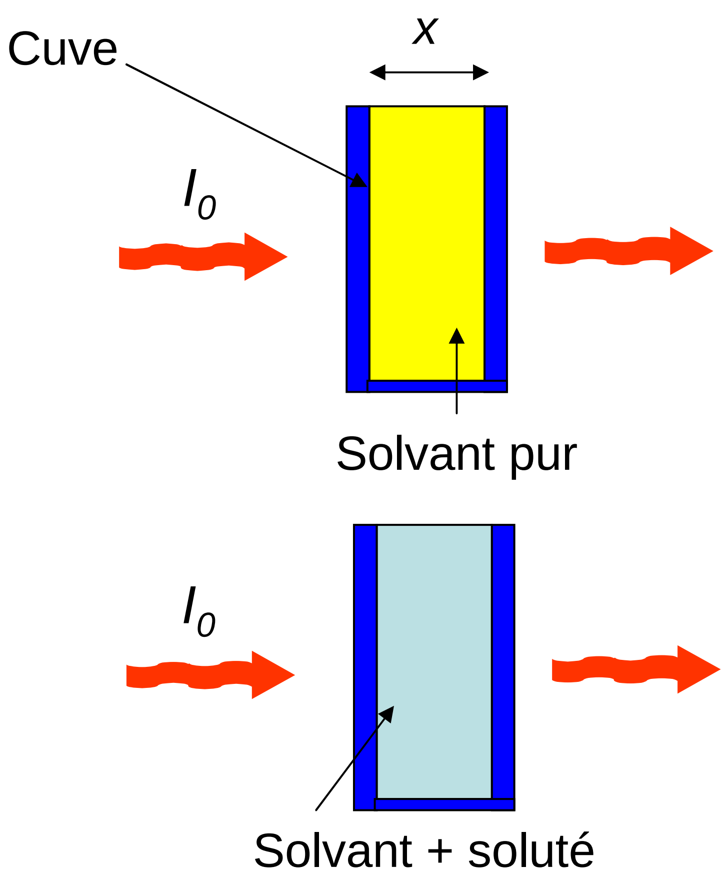


$$-\log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{\mu n x}{2.303V} = A$$

$$A = \frac{\mu c x N}{2.303} = \varepsilon c x$$ **Absorbance**

$$I = I_0 e^{-\mu c x}$$ **Loi de Beer**

Loi de Beer : cas des solutions



Référence

$I_{ref}=I_0(1-R')^2(1-R)^2$

Echantillon

$I=I_{ref}\exp(-\varepsilon c x)$

$$A=\varepsilon c x=\log\left(\frac{I_{ref}}{I}\right)$$

ε coefficient d’absorption molaire
c concentration espèce absorbante
x trajet d’absorption

Limites Loi de Beer

Cas plusieurs espèces absorbantes :

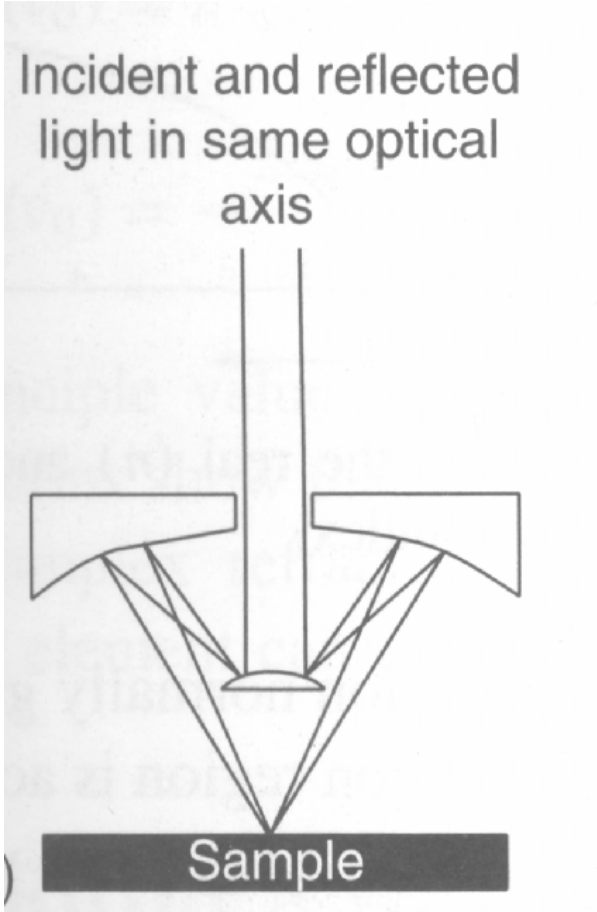
$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_1 c_1 x + \varepsilon_2 c_2 x + \varepsilon_3 c_3 x + \ldots = A_1 + A_2 + A_3 + \ldots = A$$

Vrai : système homogène particules sans interactions …..

Vrai : si le pouvoir réflecteur ne varie pas

=>Marche bien système dilué (<0.01 M)

spectroscopie infrarouge en réflexion



Montage type micro réflexion

spectroscopie infrarouge en transmission (film mince)

Transmission à travers lame mince (sans multiréflexion)

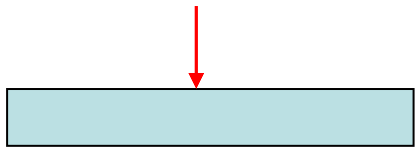
Référence

I_0

(air)

Echantillon

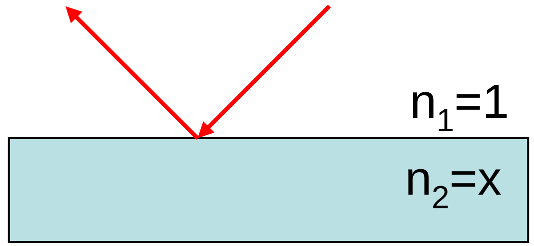
I_0



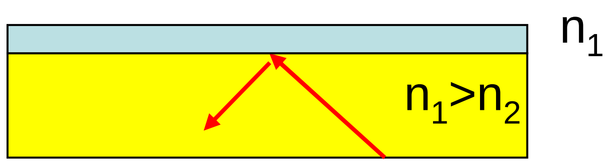
$I = I_0 (1-R)^2 \exp(-\mu c x)$

Mesure expérimentale $$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu c x} (1-R)^2$$

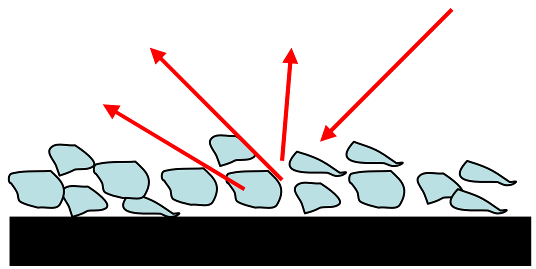
spectroscopie infrarouge en réflexion



Réflexion externe

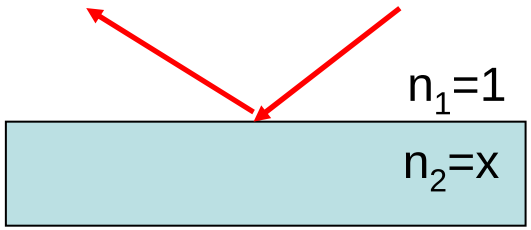


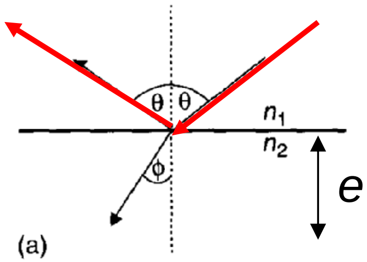
Réflexion interne



Réflexion diffuse

réflexion infrarouge externe





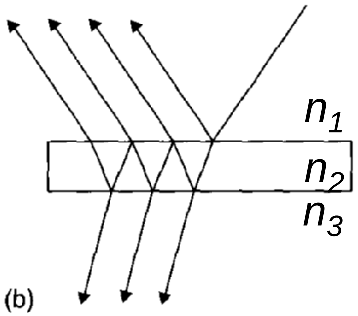
(a)

Réflexion spéculaire (e grand)

Echantillon

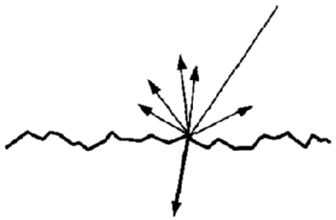
-Réflexion

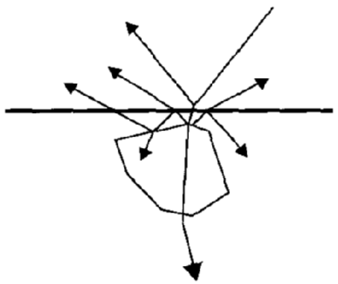
- Réfraction $\dfrac{\sin\theta}{\sin\phi} = \dfrac{n_2}{n_1}$



(b)

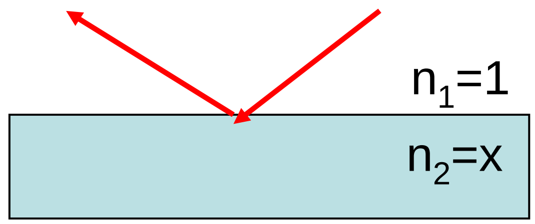
multiRéflexion
(e faible)


(c)


(d)

Réflexion diffuse

réflexion infrarouge externe



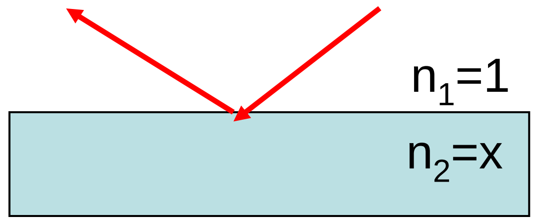
Diffusion off

Perte Absorption

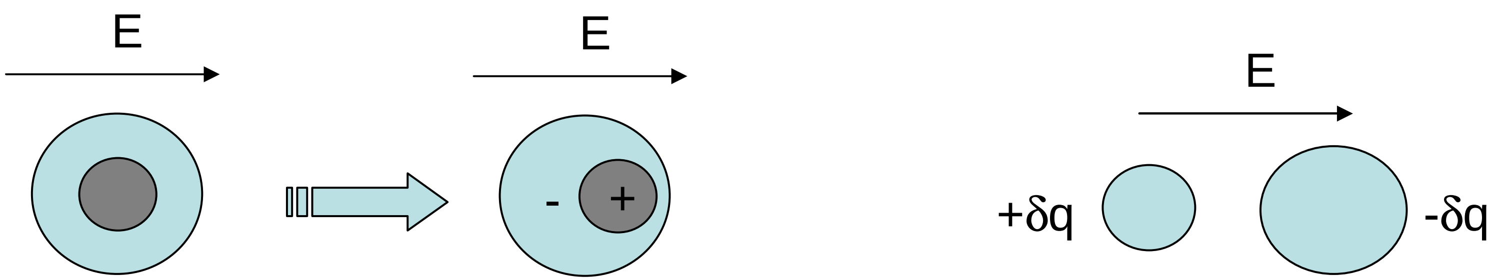
Réflectance $R_m = \dfrac{I}{I_0} = \sum R_{spéculaire} + \sum (R_{diffuse} - (\alpha + \beta))$

Modèle réflexion infrarouge externe idéale

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$$ (Champ Electrique) incident



Matériau homogène, isotrope : $f = qE(t)$

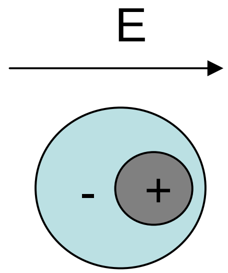


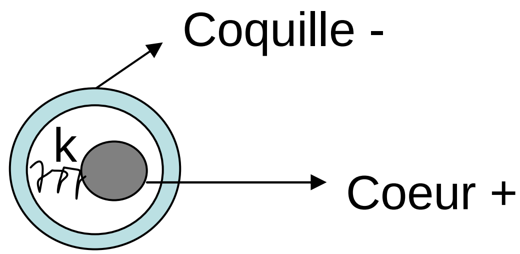
Polarisation électronique

Polarisation ionique, moléculaire…

$$\mu \propto \langle i | \vec{E}.\vec{r} | f \rangle$$

réflexion infrarouge externe





Modèle Cœur /coquille

Chaque coquille subit une force (approximation Born-Oppenheimer) $f = qE(t)$

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} - Kx - qE_0\exp(-i\omega t)$$

$$x(t) = \frac{qE_0\exp(i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\kappa\omega)} = A(\omega)\exp(-i\omega t)$$

Solution Particulière

réflexion infrarouge externe

Moment dipolaire $P(t) = Nqx(t) = NqA(\omega)\exp(i\omega t)$

Constante diélectrique

Vecteur induction électrique $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (1+\chi)\vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$

Champ excitateur

Réponse du milieu

Permittivité diélectrique relative

$$n = \sqrt{\varepsilon_r}$$

$$\sqrt{1+\chi} = n$$

$$n^2 - 1 = \chi$$

Susceptibilité diélectrique

$$\chi(t)\varepsilon_0 E(t) = P(t)$$

$$\chi(t) = \frac{P(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \frac{Nqx(t)}{\varepsilon_0 E(t)}$$

$$\boxed{\chi(\omega) = n^2 - 1 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\kappa\omega)}}$$

réflexion infrarouge externe

Susceptibilité diélectrique

$$\chi(\omega) = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\kappa\omega)} = n^2 - 1$$

$\left|\omega_0^2 - \omega^2\right| >> \kappa\omega$ χ(ω) réel =>milieu transparent => indice de réfraction réel

$\omega_0^2 \approx \omega^2$ χ(ω) complexe =>milieu absorbant : résonance

Indice de réfraction complexe

$$n = \underbrace{n'(\omega)}_{\text{Indice de réfraction}} + i\underbrace{k(\omega)}_{\text{Coefficient d'absorption}}$$

$$n^2 - 1 = \chi$$

réflexion infrarouge externe

Dans le cas d'un milieu peu absorbant (gaz)

$$\chi(\omega) = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\kappa\omega)} = n^2 - 1$$

$$n' \approx 1$$

$$k \to 0$$

$$\chi = n^2 - 1 = (n+1)(n-1) \approx 2(n'-1) + i2k$$

$$n' = 1 + \frac{\left(Nq^2/\varepsilon_0 m\right)\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \kappa^2\omega^2}$$

$$k = \frac{\left(Nq^2/\varepsilon_0 m\right)\kappa\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \kappa^2\omega^2}$$

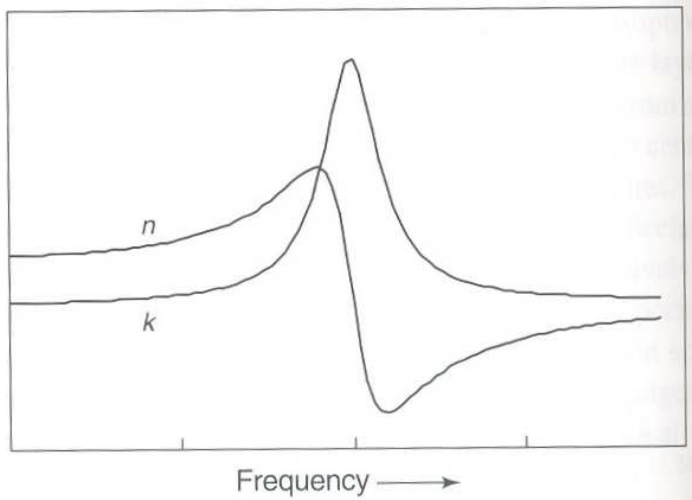


Figure 3. Dispersion curves for the real (n) and imaginary (parts of the complex refractive index.

réflexion infrarouge externe

Résumé cas particulier « modèle de Lorentz «

-1 oscillateur ;

-Approximation milieu dilué homogène

Cas général

-Plusieurs oscillateurs

- Relations compliquées

$$\chi = n^2 - 1 = (n+1)(n-1)$$

$$\chi = (n'+ik+1)(n'+ik-1)$$

$$n'^2 - k^2 - 1 = \mathrm{Re}$$

$$n'k = \mathrm{Im}$$

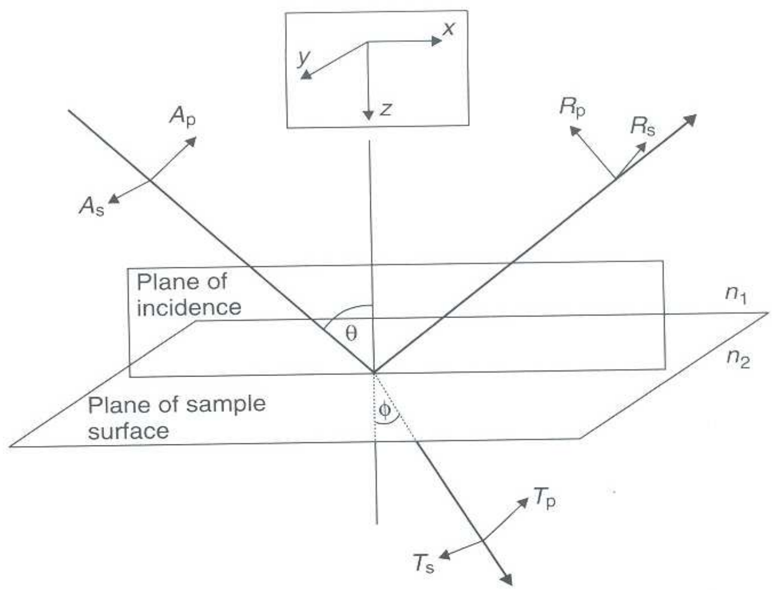
Possibilité utilisation des relations d'inversion de Kramers Kronig

Réflexion infrarouge spéculaire à angle variable

Par application des relations de continuité

Relations de Fresnel

⇒Coefficients de réflexion entre onde transmise et réfléchie



$$\rho_p = -\frac{\tan(\theta-\phi)}{\tan(\theta+\phi)}$$

$$\rho_s = -\frac{\sin(\theta-\phi)}{\sin(\theta+\phi)}$$

En incidence normale (ou quasi normale)

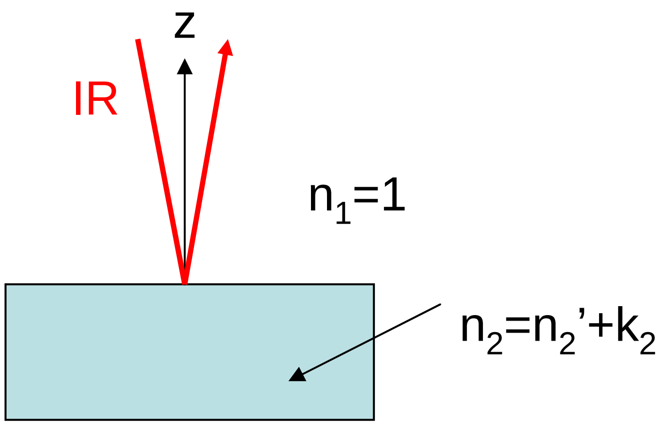
=> θ ≈ 0 => $\rho = -\frac{\theta-\phi}{\theta+\phi} = -\frac{\theta(1-n_1/n_2)}{\theta(1+n_1/n_2)} = -\frac{(n_2-n_1)}{(n_2+n_1)}$

En incidence normale le coefficient de réflexion ne dépend pas des angles $\rho = \frac{(n_1-n_2)}{(n_2+n_1)}$

Réflexion spéculaire quasi normale

Mesure de la Réflectance *R(ω)*
Spéculaire quasi normale

$$\boxed{R(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}}$$



<u>Relation entre Réflectance *R(ω)* et coefficient de réflexion *ρ(ω)*</u>

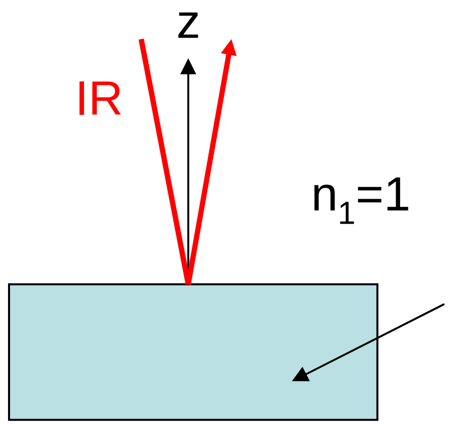
Réflectance $$R(\omega) = \left|\rho(\omega)\right|^2$$

$$\sqrt{R(\omega)} = \rho(\omega)e^{-i\theta}$$

$$\boxed{n = n'(\omega) + ik(\omega)}$$

Coefficient de Réflexion $$\rho(\omega) = \sqrt{R(\omega)}e^{i\theta} = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_2 + n_1)}$$

Réflexion spéculaire quasi normale



En incidence normale

$$\rho(\omega) = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_2 + n_1)} = \frac{(1-(n'_2+ik_2))}{(1+n'_2+ik_2))} = \frac{(1-n'^2_2-k_2^2-2ik_2)}{(1+n'_2)^2+k_2^2}$$

Indice de réfraction

$$n_2' = |\rho|\cos\theta = \frac{1-n'^2_2-k_2^2}{(1+n'_2)^2+k_2^2}$$

Coefficient d'absorption

$$\kappa_2 = |\rho|\sin\theta = \frac{-2k_2}{(1+n'_2)^2+k_2^2}$$

<u>Problème</u> :
Déterminer $\theta(\omega)$!!!

Utilisation des relations de Kramers -Kronig

$$\rho(\omega) = \sqrt{R(\omega)}e^{i\theta}$$

<u>Résumé du Problème</u> :

$$n_2' = |\rho|\cos\theta$$

$$\kappa_2 = |\rho|\sin\theta$$

Le calcul de (1) l'indice de réfraction n'(ω)
(2) du coefficient d'absorption $\kappa(\omega)$

Nécessite la connaissance de
la Réflectance R(ω) : connue !!!
de la phase de diffusion <u>$\theta(\omega)$ Inconnue</u> !!!

Utilisation des relations de Kramers –Kronig (KKT)

Les relations de Kramers-Kronig

Pour une perturbation causale

$$Q(\omega) = Q'(\omega) + iQ''(\omega)$$

$$Q''(\omega) = KKT(Q'(\omega)) = \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{Q'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

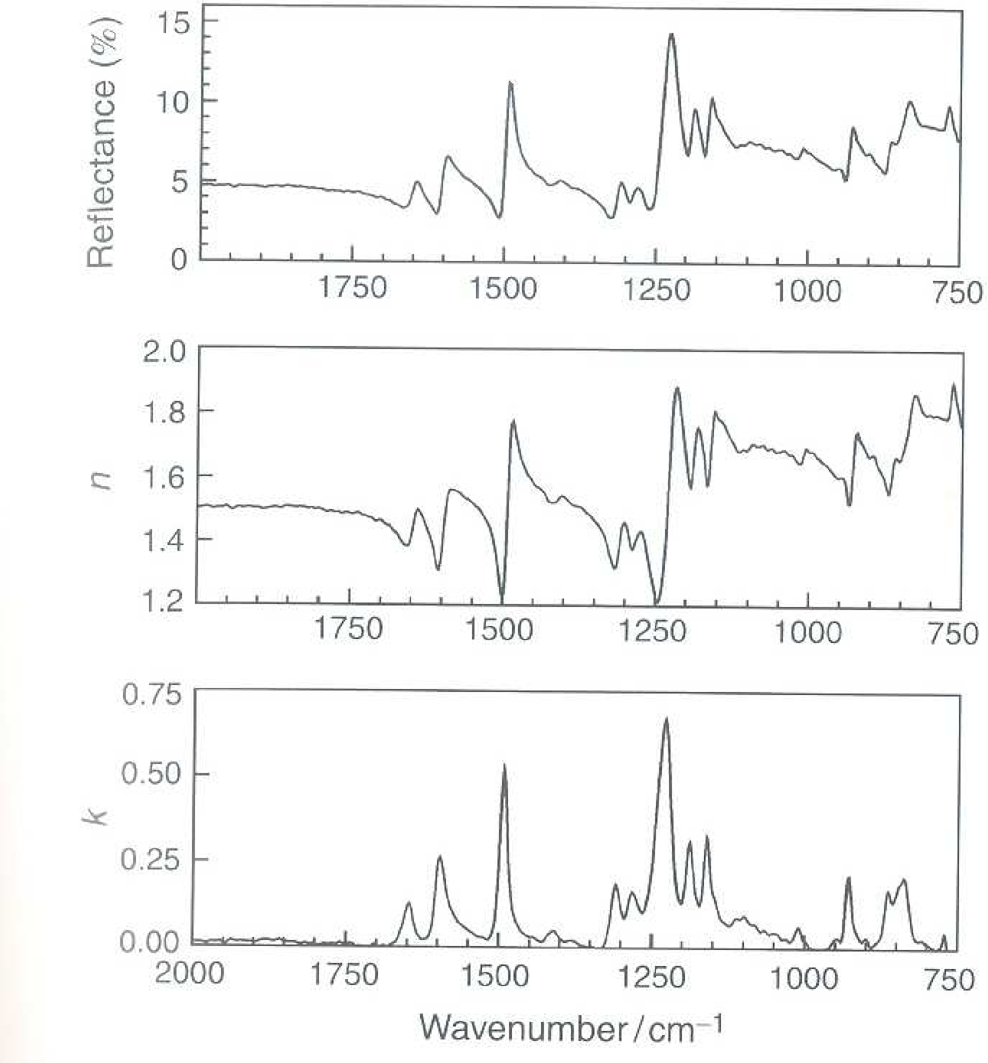
$$Q(\omega) = KKT(Q''(\omega)) = -\frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{Q''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega$$

$$\rho(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta}$$

$$Z(w) = \ln(\rho(\omega)) = \frac{1}{2}\ln(R(\omega)) + i\theta$$

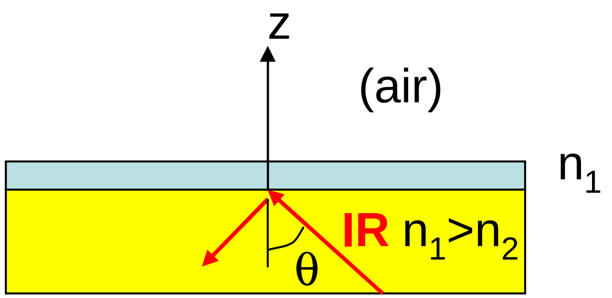
$$\theta(\omega) = KKT\left(\frac{\ln R}{2}\right) \Rightarrow$$ θ(ω) connue

Réflexion spéculaire quasi normale



Microscopie IR (incidence quasi normale) : Spectre Polymer PEEK

Réflexion totale atténuée (ATR)



Réflexion interne

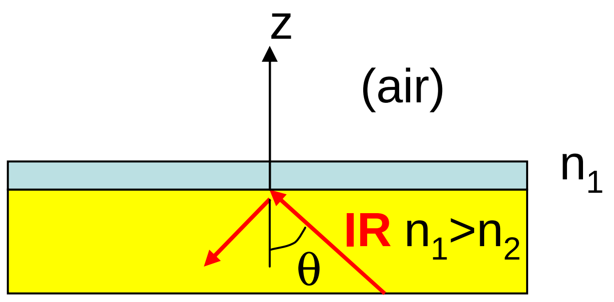
$$\frac{\sin\theta}{\sin\phi} = \frac{n_2}{n_1}$$

Angle critique θ_M $\quad \sin\theta_M = \frac{n_2}{n_1}$ Onde totalement réfléchie

$$E = E_0 e^{-\gamma z}$$

$$\gamma = \frac{2\pi\sqrt{(\sin^2\theta - n^2{}_{21})}}{\lambda_1}$$

Réflexion totale atténuée (ATR)



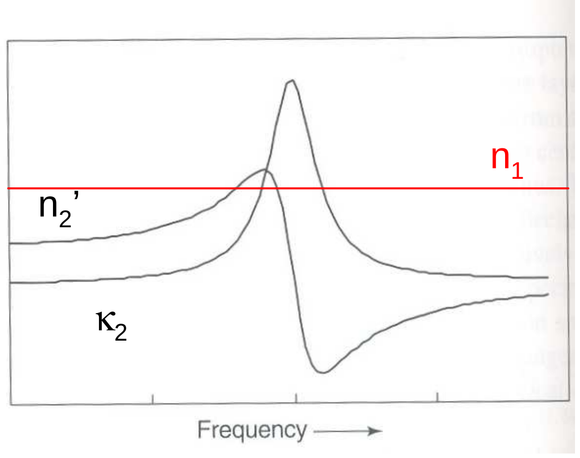
Réflexion interne

La profondeur de pénétration d_p
définie telle que $E= E_0\exp(-1)$

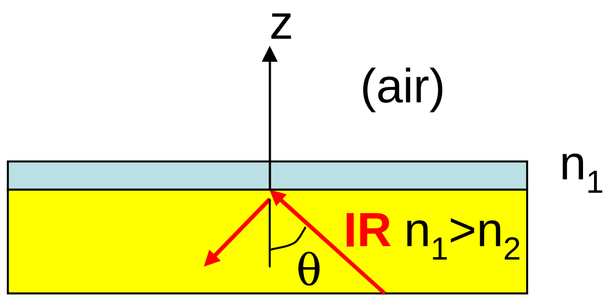
$$E = E_0 e^{-\gamma d_p} = E_0 e^{-1}$$

$$d_p = \frac{1}{\gamma} = \frac{\lambda_1}{2\pi\sqrt{(\sin^2\theta - n^2{}_{21})}}$$

$$\sin\theta_M = \arcsin\left(\frac{n_2(\omega)}{n_1(\omega)}\right)$$



Réflexion totale atténuée (ATR)



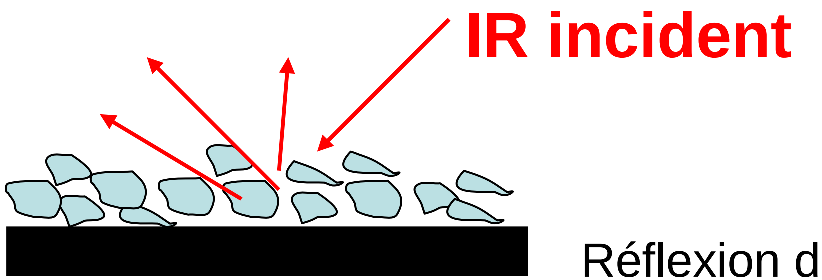
Réflexion interne

Mesure expérimentale : Réflectance $$R(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = e^{-\mu d_e}$$

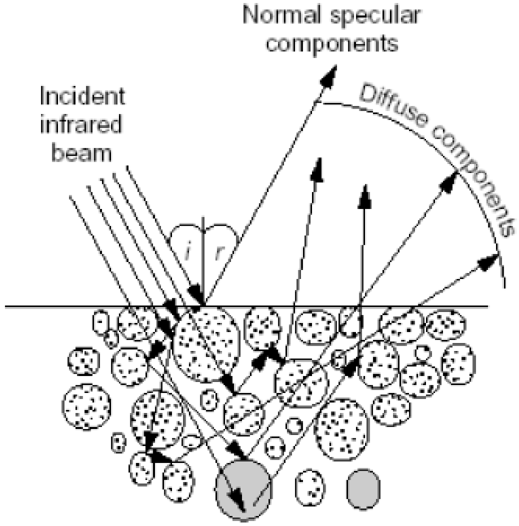
Pour N réflexions $$R(\omega) = R(\omega)^N$$

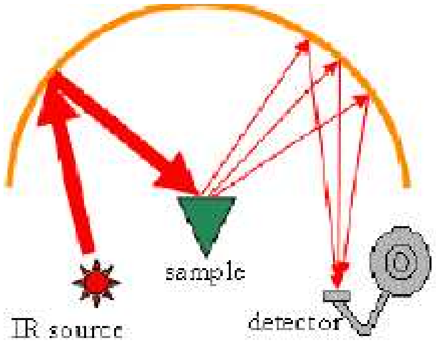
Réflexion diffuse

DRIFTs : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy

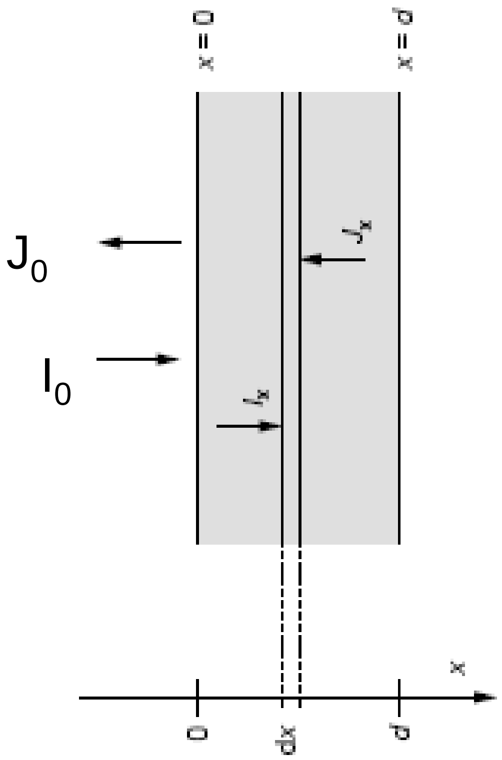


Réflexion diffuse





Réflexion diffuse



Coefficient d'absorption

Facteur de diffusion

$$\frac{dI}{dx} = -KI(x) - SI(x) + SJ(x)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -KJ(x) - SJ(x) + SI(x)$$

$$R_\infty = \frac{J(0)}{I(0)} \qquad T_\infty = 0$$

Milieu opaque à l'infini

Fonction de Kabulka-Munk

$$\boxed{\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty)}$$

Réflexion diffuse

Analyse quantitative : Milieu opaque à l'infini et S=constante

Fonction
de Kabulka-Munk

Coefficient
d'absorption

Facteur
de diffusion incohérente

$$K = f(R_\infty).S$$

$$2.303.\varepsilon(\overline{\nu})c = f(R_\infty).S$$

Réflexion diffuse

Mesure expérimentale de réflectance relative

$$r_\infty = \frac{R_\infty(éhantillon)}{R_\infty(référence)} = \frac{Jech/Iincident}{Jref/Iincident} = \frac{Jech}{Jref}$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-r_\infty)^2}{2r_\infty} = f(r_\infty)$$