

Introduction :

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

Ce nouveau chapitre rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques d'une montmorillonite échangée par les différents métaux alcalins.

1. Diffraction des rayons X (**DRX**).
2. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (**IRTF**).

Diffraction des rayons X (**DRX**):

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [1], il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions.les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de bragg.

Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance interréticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X (souvenez- vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de bragg.

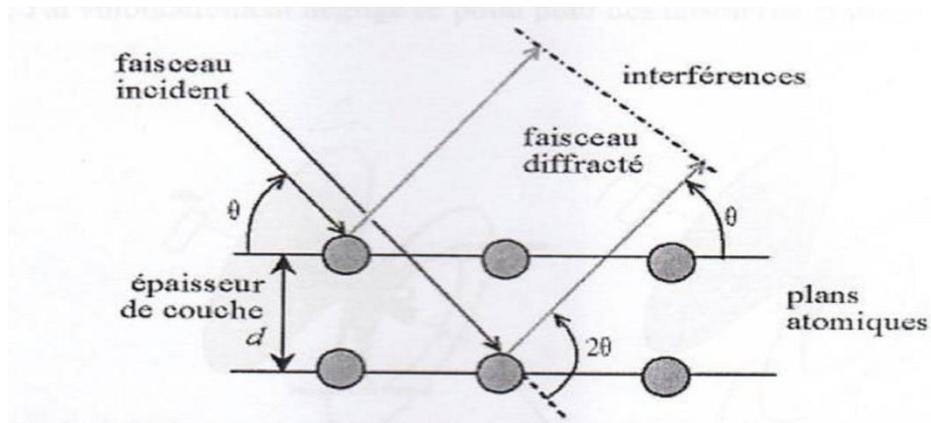


Figure II.1: schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices

Si le faisceau de rayons [2,3] qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.

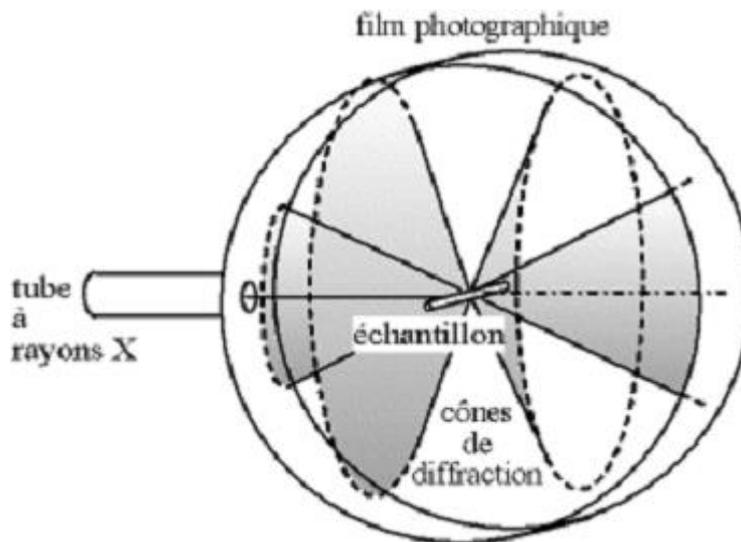


Figure II.2 : Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye Scherrer[4].

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqué l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte d'échantillon.

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

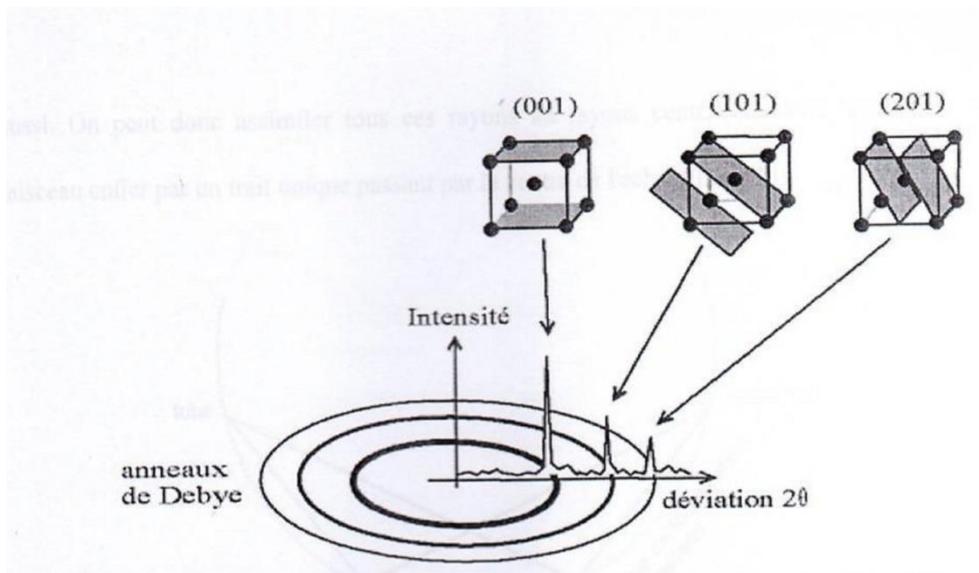


Figure II.3 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident.

La définition d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline[5].

Diffractomètre Bragg- Brentano

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans la configuration dite « », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si $2\theta_{hkl}$ est le déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ_{hkl} de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

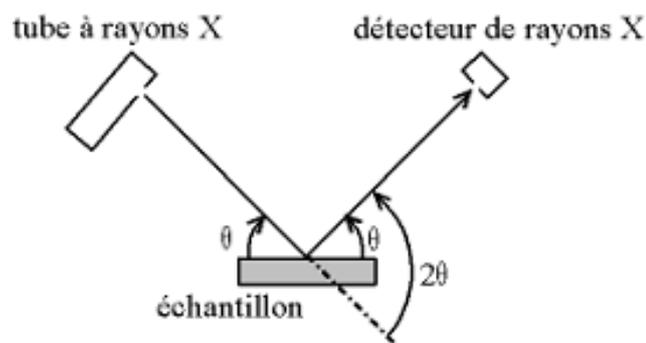


Figure II.4: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Comme le tube à rayon X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit (θ_{hkl} , $2\theta_{hkl}$), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle $2\theta_{hkl}$ avec le même faisceau.

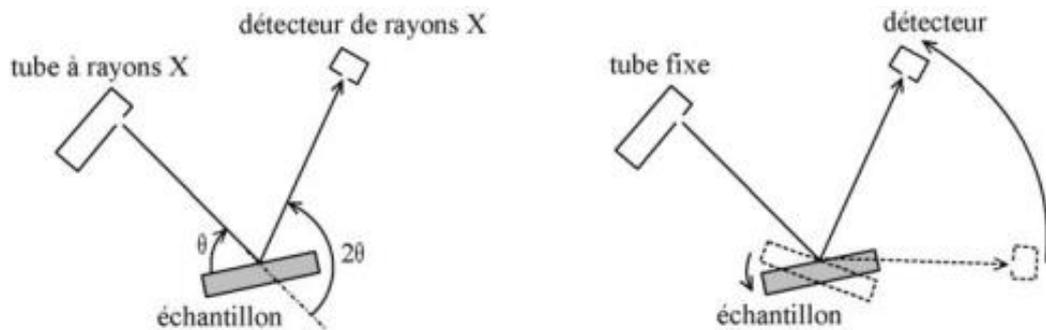


Figure II.5: Montage de θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$.

Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus l'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En effet, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (parafocussing).

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ_{hkl} , $2\theta_{hkl}$) ou pour le tube de rayons X (θ_{hkl} , $2\theta_{hkl}$). ce dispositif s'appelle un « goniomètre », puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



Figure II.6: Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer cancers).

Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans les bases de données (fichier JCPDS) par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

Introduction :

La lumière infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique située dans le domaine de nombres d'onde ($\bar{\nu}$) inférieurs à 12500 cm^{-1} . Ce domaine est sous divisé en trois catégories :

$12500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$: Proche IR

$4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$: IR Moyen

Inférieur à 400 cm^{-1} : IR Lointain

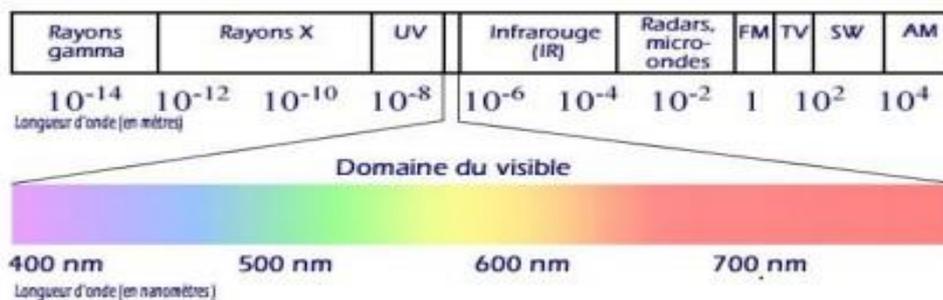


Figure II.7 : Domaine de la lumière Infrarouge.

Principe :

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\bar{\nu})$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale, $\bar{\nu}$ nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmittance (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

Pour rappel, les relations entre les diverses grandeurs sont présentées par (**l'équation II.2**)

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu / c \quad (\text{II.2})$$

Où : $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1})

λ est la longueur d'onde (exprimée en μm)

ν est la fréquence (exprimée en Hz ou s^{-1})

c est la vitesse de la lumière (3.10^8 ms^{-1})

Ces techniques sont basées sur le fait que chaque liaison chimique dans un échantillon absorbe les radiations infrarouges à des fréquences Caractéristiques. L'analyse chimique quantitative repose sur la loi de **Beer-Lambert** :

$$A_i = \epsilon_i \cdot l \cdot C_i \quad (\text{II.3})$$

Cette loi exprime la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance A_i (déterminée grâce à la hauteur ou à l'aire du pic) et les trois paramètres que sont l'absorptivité ϵ_i de la solution absorbant la lumière, l'épaisseur l de la cellule de mesure et la concentration C_i de l'espèce chimique analysée[6].

Pour interpréter le spectre infrarouge, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques. Pour le domaine IR, les transitions d'énergie observées sont de types vibrationnels ou rotationnels. On peut en fait distinguer trois régions principales:

- ❖ **Zone des fonctions (4000-1500 cm^{-1})** : C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'élongation.
- ❖ **Empreinte digitale (1500-1000 cm^{-1})**: Il s'agit d'une région complexe comportant de nombreux petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement interprétables, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule. Il est donc possible d'identifier cette dernière par comparaison directe de son empreinte digitale .
- ❖ **Région de faible énergie (1000-400 cm^{-1})**: A ces énergies, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

Description d'un spectromètre IRTF :

Un spectromètre comporte quatre parties essentielles.

- une source lumineuse : le global est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C. Il rayonne un spectre continu entre 1000 et 250 cm^{-1} [7].
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour l'IRTF.
- Un système de présentation de l'échantillon : ce système dépend de la technique spectroscopique employée. Pour l'étude, des accessoires de transmission et de réflexion totale atténuée (ATR) ont été utilisés.
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles : le spectromètre utilisé comporte un détecteur MCT (principalement en tellure de mercure-cadmium). Il est constitué d'un monocristal en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77 °K)[8].

Suite à cette description succincte du spectromètre IRTF, il semble intéressant de donner un schéma du spectromètre et de l'interféromètre de Michelson .

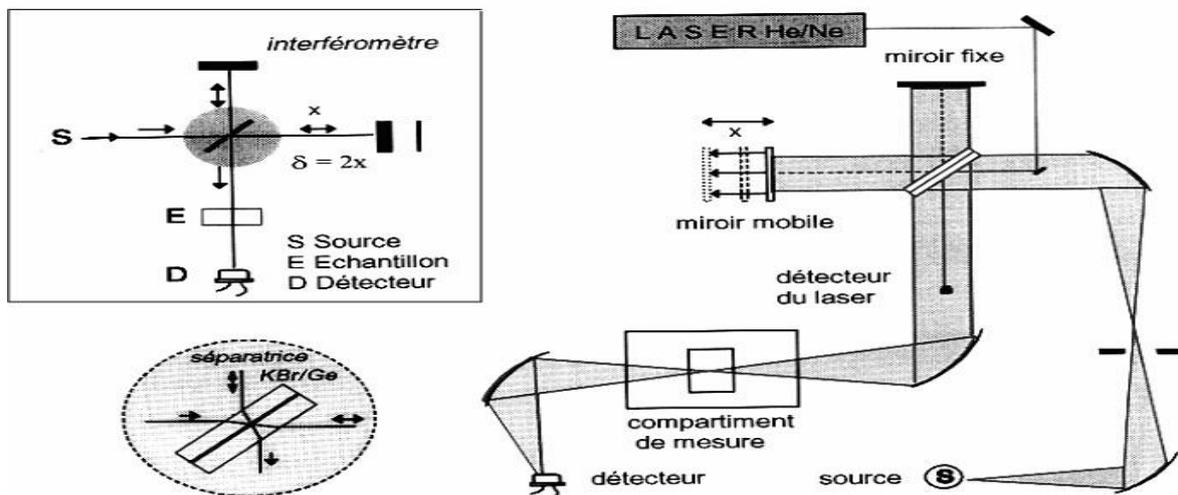


Figure II.8: Spectromètre IRTF.

