



HAL
open science

Analyse bidimensionnelle du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'anions

Christophe Thibault

► **To cite this version:**

Christophe Thibault. Analyse bidimensionnelle du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'anions. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT: . tel-00443961

HAL Id: tel-00443961

<https://theses.hal.science/tel-00443961>

Submitted on 5 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc

**Analyse bidimensionnelle du transport ionique à travers une
membrane échangeuses d'anions**

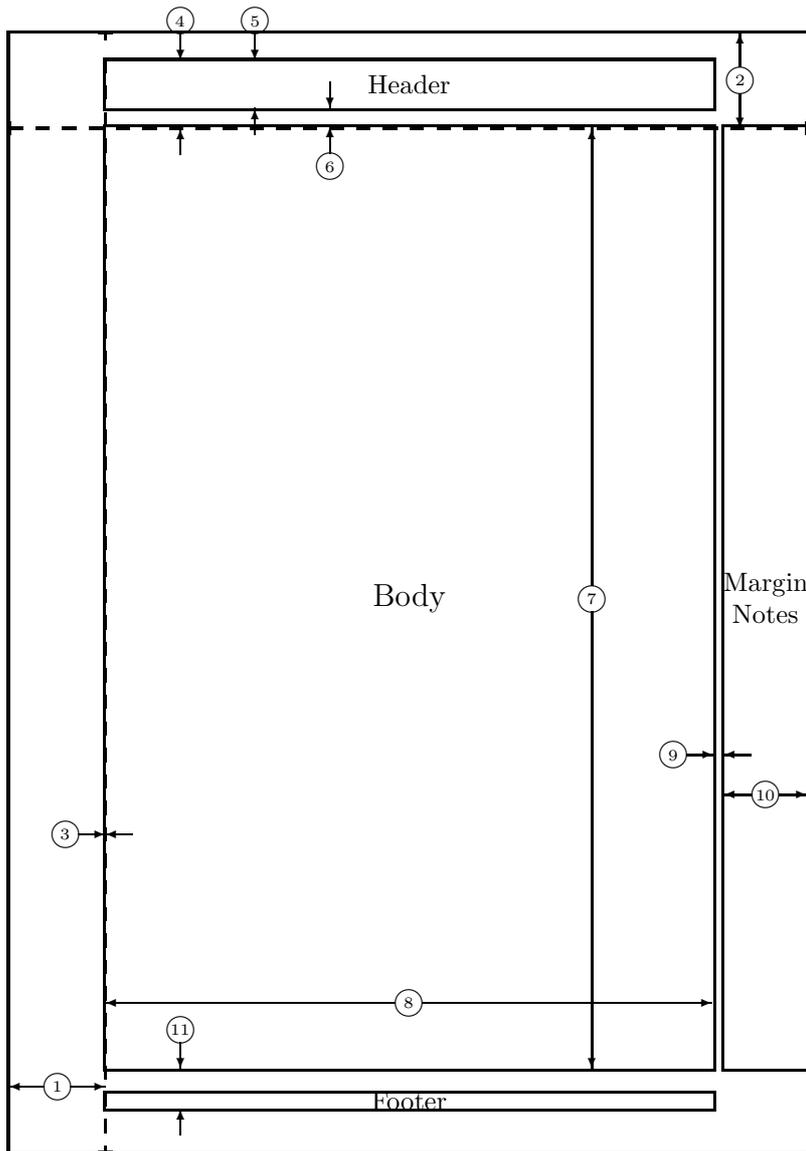
Par Christophe THIBAUT
Soutenance : le 08 juillet 2004

Résumé :

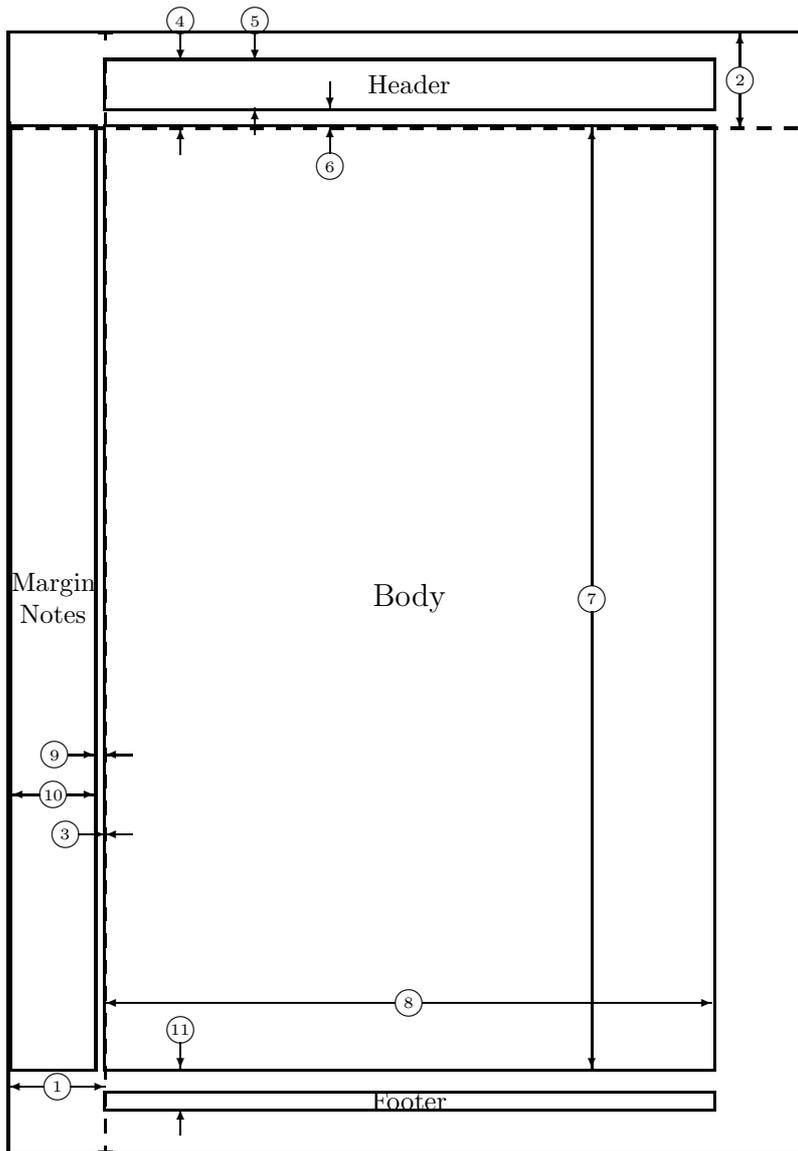
Thèse de Doctorat sur l'étude du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'ions par cartographie par spectroscopie Raman confocale. Le but de ce travail était de déterminer expérimentalement par spectroscopie Raman les profils de concentration dans la membrane et ceci pour les expériences de dialyse et d'électrodialyse. Une cellule de transport et de mesures a été spécialement conçue pour nos besoins. Dans les cas les plus simples, nous avons pu tracer les profils de concentration en fonction des points sondés par le faisceau laser dans la membrane et aussi en fonction du temps. L'établissement d'un état stationnaire a aussi pu être observé. L'autre grande partie de ce travail reposait sur le traitement des données spectrales obtenues. Expérimentalement, on obtient un nombre très important de spectres. Afin de les traiter, nous avons utilisé la technique d'analyse en composantes principales qui un outil statistique puissant de traitement de données. Cet outil permet de savoir comment varient les différents paramètres, au cours des expériences, en analysant un grand nombre de spectres Raman. On peut alors déterminer l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction des paramètres expérimentaux. Plusieurs communications découlent de ce travail dont un article publié dans *Desalination* « Confocal Raman micro-spectroscopy and electrochemical investigation of anion transport through ion-exchange membrane ».

Jury :

John Brunea
Patrice Huguet (directeur)
Victor Nikonenko (Rapporteur)
Gérald Pourcelly (Président)
Laurent Servant (Rapporteur)
Philippe Sizat



- | | | | |
|----|----------------------|----|----------------------------------|
| 1 | one inch + \hoffset | 2 | one inch + \voffset |
| 3 | \oddsidemargin = 0pt | 4 | \topmargin = -51pt |
| 5 | \headheight = 36pt | 6 | \headsep = 14pt |
| 7 | \textheight = 711pt | 8 | \textwidth = 455pt |
| 9 | \marginparsep = 8pt | 10 | \marginparwidth = 62pt |
| 11 | \footskip = 30pt | | \marginparpush = 7pt (not shown) |
| | \hoffset = 0pt | | \voffset = 0pt |
| | \paperwidth = 597pt | | \paperheight = 845pt |



- | | | | |
|----|-----------------------|----|----------------------------------|
| 1 | one inch + \hoffset | 2 | one inch + \voffset |
| 3 | \evensidemargin = 0pt | 4 | \topmargin = -51pt |
| 5 | \headheight = 36pt | 6 | \headsep = 14pt |
| 7 | \textheight = 711pt | 8 | \textwidth = 455pt |
| 9 | \marginparsep = 8pt | 10 | \marginparwidth = 62pt |
| 11 | \footskip = 30pt | | \marginparpush = 7pt (not shown) |
| | \hoffset = 0pt | | \voffset = 0pt |
| | \paperwidth = 597pt | | \paperheight = 845pt |

À mes parents,

à Sara.

IL EST BIEN DIFFICILE DE CROIRE QUE TANT DE MERVEILLES, TANT D'INGÉNIOSITÉ
DANS LE MONDE SOIENT L'EFFET DU HASARD ET DE LA CHIMIE SEULEMENT.

– René Barjavel

Table des matières

Avant-propos	xvii
Remerciements	xix
1 Introduction générale	1
1.1 Positionnement du problème	1
1.2 But de l'étude	2
1.3 Moyens mis en oeuvre	2
2 État de l'art - Analyse <i>in situ</i> des profils de concentration	3
2.1 Interférométrie holographique LASER	3
2.1.1 Principe de la méthode holographique	3
2.1.2 Interprétation des interférogrammes	4
2.2 Microspectroscopie Raman confocale	5
2.3 Justification des moyens mis en oeuvre	5
3 Les membranes échangeuses d'ions - Transport et procédés	7
3.1 Caractéristiques statiques des matériaux échangeurs d'ions	7
3.1.1 Capacité d'échange	8
3.1.2 Gonflement	9
3.1.3 Isotherme d'échange	9
3.1.4 Équilibre de Donnan	10
3.1.5 Potentiel de Donnan	11
3.2 Description du transport de matière dans les systèmes électromembranaires	11
3.3 Modèles	12
3.3.1 Flux ionique dans le modèle de Nernst-Planck	12
3.3.2 Flux ionique dans le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles	13
3.3.3 Flux ionique - Approche quantique - Modèle de Eyring	14
3.3.4 Flux ionique - Approche de Spiegler	15
3.3.5 Continuité de flux - Conservation de la masse	15
3.3.6 Potentiel, champ et charge électrique	16
3.3.7 Courant électrique transportée par les espèces chargées	16
3.4 Exemples	16
3.4.1 Diffusion d'un électrolyte	17
3.4.2 Systèmes bi-ionique	18
3.5 Caractérisation de certaines propriétés de transport des systèmes électromembranaires	21
3.5.1 Conductivité	21

3.5.2	Nombre de transport	21
3.5.3	Permsélectivité	22
3.6	Les procédés électromembranaires classiques	22
3.6.1	Dialyse	22
3.6.2	Électrodialyse	22
4	La spectroscopie Raman	27
4.1	Principes généraux de l'effet Raman	27
4.1.1	L'effet Raman	28
4.1.2	Analyse qualitative et quantitative basée sur l'effet Raman	29
4.2	Montage classique d'un spectromètre Raman	30
4.3	La micro-spectroscopie Raman confocale	30
4.4	Considérations instrumentales	30
4.4.1	Focalisation du faisceau exciteur	30
4.4.2	Faisceaux collectés	31
4.4.3	Microscopie confocale	32
4.5	Choix de la micro-spectroscopie Raman confocale	35
4.6	Avantages comparés : montage classique et confocal	36
5	Analyse des données spectroscopiques	37
5.1	Type de données - Présentation	37
5.2	Ajustement de spectres par différentes fonctions	37
5.2.1	Ajustement de structure de bandes théoriques à des spectres expérimentaux	39
5.3	Analyse factorielle de données spectrales	40
5.3.1	Principes généraux	40
5.3.2	Régression multiple	41
5.3.3	Analyse factorielle de cibles	42
5.3.4	Organisation des données	45
5.3.5	Résumés sur les données	45
5.3.6	Variables engendrées par un tableau de données	47
5.4	Les méthodes d'analyse et les régressions	47
5.4.1	L'analyse en composantes principales	48
5.5	Pré-traitement des données spectrales	50
5.5.1	Ligne de base	50
5.5.2	Normalisation	52
5.5.3	Problèmes de décalage	53
5.5.4	Bruit	53
5.5.5	Outliers - Points aberrants	53
5.6	Listage des fonctions définies pour scilab	54
5.6.1	Éléments d'information - 'fitpolb.sci'	54
5.6.2	Éléments d'information - 'optiplage.sci'	55
5.6.3	Éléments d'information - 'pointslb.sci'	57
5.6.4	Éléments d'information - 'ldbP.sci'	58
5.6.5	Éléments d'information - 'corrautoldb.sci'	58
5.6.6	Éléments d'information - 'filtregaussien.sci'	58
5.6.7	Éléments d'information - 'creeM.sci'	60
5.6.8	Éléments d'information - 'reduitspectre.sci'	60
5.6.9	Éléments d'information - 'traitepur.sci'	61

5.6.10	Éléments d'information - 'traitement.sci'	61
5.6.11	Éléments d'information - 'MAIN.sce'	61
5.6.12	Éléments d'information - 'fitgaussienne.sci'	66
5.6.13	Éléments d'information - 'chercheshift.sci'	66
6	Appareillages	71
6.1	Spectromètre Raman dispersif	71
6.1.1	Source	71
6.1.2	Collection de lumière - Couplage d'un microscope optique	71
6.1.3	Table motorisée de micro-déplacement	77
6.1.4	Système dispersif	77
6.1.5	Pilotage du spectromètre	77
6.1.6	Détecteur CCD (Charge Coupled Device)	80
6.2	Potentiostats	81
6.2.1	Schéma de principe	81
6.2.2	Description	81
6.2.3	Performances	82
6.3	Cellules d'étude des membranes	82
6.3.1	Cellule de conditionnement et nettoyage	82
6.3.2	Cellule de conductivité à électrodes de mesure	83
6.3.3	Cellule de Hittorf	83
6.3.4	Cellule d'étude du transport par effet Raman	84
7	Conditions de l'étude	87
7.1	Choix du matériau échangeur d'ion	87
7.1.1	Caractérisation de la membrane	87
7.1.2	Tests de répétabilité	89
7.1.3	Homogénéité de la membrane	90
7.1.4	Détermination du pK apparent de la membrane	92
7.1.5	Méthode de nettoyage de la membrane AW	94
7.2	Type d'électrolyte mis en oeuvre	96
7.3	Caractérisation de la membrane AW	99
7.3.1	Mesures des nombres de transport	99
7.3.2	Détermination théorique approchée des nombres de transport en fonction des concentrations	102
7.4	Mesures de résistance	105
7.4.1	Généralités sur la spectroscopie d'impédance complexe	105
7.4.2	Mode opératoire	107
7.4.3	Résultats expérimentaux	107
7.4.4	Conclusion	107
8	Résultats expérimentaux sur le transport d'ions	117
8.1	Introduction	117
8.2	Établissement de l'isotherme d'échange	118
8.3	Décalage en fréquence	119
8.4	Utilisation des spectres du silicium Si	120
8.5	Utilisation des spectres du sulfate de sodium Na ₂ SO ₄	120
8.6	Utilisation des spectres du nitrate de sodium NaNO ₃	122
8.7	Étude des spectres de la membrane AW	124

8.8	Différence en fréquence	124
8.9	Autre méthode	124
8.10	Expériences de transport	127
8.10.1	Introduction	127
8.11	Protocole d'expérience	129
8.11.1	Différentes cartographies	130
8.12	Explications raisonnées des expériences de dialyse et d'électro-dialyse . . .	134
8.12.1	Acide sulfurique/Acide nitrique	134
8.13	Expériences de dialyse simple et croisée	135
8.13.1	Membrane AW immergée dans de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique	135
8.13.2	Traitement d'une expérience de dialyse croisée HNO ₃ -NaCl pour une membrane AW	137
8.13.3	Dialyse croisée HNO ₃ -HCl	148
8.13.4	Conclusion	152
8.14	Expériences d'électrodialyse	156
8.14.1	HNO ₃ -H ₂ SO ₄ - membrane équilibrée sous forme acide (HNO ₃) . . .	156
8.14.2	NaNO ₃ -Na ₂ SO ₄ - membrane équilibrée sous forme acide (HNO ₃) . .	157
8.14.3	HNO ₃ -Na ₂ SO ₄ - membrane équilibrée en sulfates	157
8.14.4	Traitement des expériences d'électrodialyse	159
8.14.5	Conclusion	178
Conclusion générale		181
Annexes		183
8.14.6	La radiation électromagnétique	183
8.14.7	Traitement classique de la diffusion Raman de vibration	189
8.14.8	Traitement partiel de la diffusion Raman par la mécanique quantique	192
8.15	Fonctions diverses - Méthode des moindres carrés non-linéaires	199
8.16	Listage des fonctions utilisées pour le traitement des données spectrales . .	201
8.16.1	Fonction ldbP.sci	201
8.16.2	Fonction pointslldb.sci	201
8.16.3	Fonction Optiplage.sci	202
8.16.4	Fonction saturation.sci	202
8.16.5	Fonction reduitspectre.sci	203
8.16.6	Fonction coupesombre.sci	203
8.16.7	Fonction corrautoldb.sci	204
8.16.8	Fonction fitpolb.sci	204
8.16.9	Fonction chercheshift.sci	205
8.16.10	Fonction filtremedian.sci	206
8.16.11	Fonction decomposition.sci	206

Liste des figures

2.1	Schéma du principe d'interférométrie holographique - L1 et L2 : Lasers, M1, M2, M3 et M4 : miroirs et B1, B2 : séparatrices de faisceaux.	4
2.2	Vue schématique d'une cellule électrochimique - Électrolyte polymère entouré de deux électrodes de lithium	5
3.1	Vue schématique d'une membrane ionique	8
3.2	Exemple d'un isotherme d'échange	10
3.3	Profils de concentration pour la diffusion d'un système bi-ionique	19
3.4	Représentation d'une dialyse simple M^+ , X^-	23
3.5	Représentation du principe de dialyse croisée M^+ , X^- et M^+ , Y^-	23
3.6	Principe de l'électrodialyse	24
4.1	Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle	29
4.2	Géométrie de la rétro-diffusion	31
4.3	Demi-ouverture θ'_m pour un échantillon d'indice de réfraction n	32
4.4	Illustration de la discrimination en profondeur	33
4.5	Discrimination en profondeur d'un système classique et d'un système confocal - Schéma simplifié au niveau du séparateur de faisceau	34
5.1	Exemple d'une bande de vibration Raman lors de l'acquisition d'un spectre	38
5.2	Représentation de bandes de vibration Raman lors de l'acquisition d'un spectre et de combinaisons gaussienne-lorentzienne	40
5.3	Projection des vecteurs \mathbf{e}_i sur l'axe Δ	47
5.4	Projection dans un sous-espace de dimension faible	48
5.5	Détermination des facteurs principaux	49
5.6	Représentation d'un spectre Raman constitué de bandes de vibration et d'un polynôme de degré n	52
5.7	Organigramme des différentes fonctions pour le traitement des spectres Raman	54
5.8	Représentation du polynôme d'ajustement $P(x)$ et de ses coordonnées (x_{int}, y_{int})	55
5.9	Superposition des points expérimentaux $[xdat, ydat]$ et du vecteur y_{int} représentant le polynôme d'ajustement.	56
5.10	Représentation de la plage choisie et des indices des abscisses	56
5.11	Représentation des points expérimentaux et du polynôme d'ajustement	58
5.12	Différence y_{corr} entre les points expérimentaux ys et le polynôme $yldb$	59
5.13	Spectre Raman expérimental et spectre Raman corrigé par un filtre gaussien	59
5.14	Spectre expérimental et spectre réduit	60

5.15	Exemple d'un spectre expérimental et d'un spectre réduit dans le cas d'une membrane AW	61
5.16	Superposition du spectre expérimental centré sur 519 cm^{-1} et de son ajustement par fonction gaussienne	67
5.17	Spectres du silicium, de la membrane 'pure', et des solutions de sulfate et de nitrate	67
5.18	Observation d'un décalage (<i>shift</i>) en fréquence	68
5.19	Position supposée du centre de la bande et position estimée du centre de la bande	68
5.20	Représentation d'un spectre de référence et d'un spectre expérimental de nitrate de sodium Na_2SO_4	69
6.1	Vue schématique du système de couplage	72
6.2	Représentation du volume confocal	73
6.3	Définition des différents paramètres pour l'analyse des effets de réfraction sur les divers rayons centraux et marginaux à l'interface air-substrat - Cas particulier pour le point P_1 qui est confondu avec le point focal de l'objectif	75
6.4	Étude de la résolution profondeur en fonction de la profondeur dans la cas du silicium	76
6.5	Représentation de l'intensité en fonction du déplacement en profondeur	77
6.6	Test de confocalité avec l'objectif 100 sur une plaquette de silicium	78
6.7	Test de confocalité avec l'objectif 100 Longue Frontale sur une plaquette de silicium	78
6.8	Test de confocalité avec l'objectif 50lf sur une plaquette de silicium	79
6.9	Test de confocalité avec l'objectif 50 appliqué à la cellule de mesure sur une plaquette de silicium	79
6.10	Montage potentiostatique	81
6.11	Cellule de transport à deux compartiments, utilisée aussi pour le nettoyage des membranes	83
6.12	Cellule utilisée pour les mesures de résistance de membranes	84
6.13	Cellule de Hittorf à deux compartiments	85
6.14	Représentation de la cellule de transport (vue de profil)	85
7.1	Exemple de spectre Raman d'une membrane AMV équilibré dans des solutions d'acide nitrique et d'acide sulfurique	88
7.2	Spectre Raman d'une membrane AW équilibrée dans une solution de NaCl 1M	88
7.3	Bandes caractéristiques des sites échangeurs (greffon à 651 cm^{-1}) et de la matrice polymère à 835 cm^{-1} (élongation symétrique des groupements CF_2)	91
7.4	Tests d'homogénéité en latéral (coefficient de variation : 3%)	91
7.5	Tests d'homogénéité en profondeur (coefficient de variation : 3%)	92
7.6	Obtention du $\text{pK}_i = 2,21$	94
7.7	Représentation de la cellule à deux compartiments - <i>Nettoyage</i> des membranes	95
7.8	Spectres de la membrane AW avant et après électrodialyse $i = 0,03A$ et $t = 600s$	96
7.9	Spectre des ions nitrates à la concentration 1M	97
7.10	Spectre Raman des ions sulfates à la concentration 1M	97
7.11	Spectre Raman des ions H_2PO_4^- à la concentration 1M	98
7.12	Spectre Raman des ions HPO_4^{2-} à la concentration 1M	98

7.13	Spectre Raman des ions PO_4^{3-} à la concentration 1M	99
7.14	Spectres de vibration des ions sulfates et hydrogénosulfates en fonction du pH	100
7.15	Mesure des nombres de transport pour les ions nitrates dans la cellule de Hittorf	101
7.16	Nombres de transport pour les acides sulfurique et nitrique - La partie hachurée correspond pour l'acide sulfurique à la présence des deux espèces HSO_4^- et SO_4^{2-}	102
7.17	Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance dans le plan complexe.	106
7.18	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,001\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$	107
7.19	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,001\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0$	108
7.20	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,001\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 1$	108
7.21	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,01\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$	109
7.22	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,01\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0$	109
7.23	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,01\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 1$	110
7.24	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$	110
7.25	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0$	111
7.26	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 1$	111
7.27	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,5\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$	112
7.28	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,5\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0$	112
7.29	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,5\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 1$	113
7.30	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 1$	113
7.31	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0$	114
7.32	Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$	114
7.33	Valeurs des résistances de la membrane AW en fonction des fractions molaires en nitrates pour différentes concentrations totales	115
7.34	Valeurs de la conductivité de la membrane AW en fonction des fractions molaires en nitrates pour différentes concentrations totales.	115
7.35	Valeurs de la conductivité de la membrane AW en fonction de la concentration totale C_T pour les fractions molaires en nitrates	116
8.1	Représentation des différents isothermes d'échange pour différentes concentrations totales en ions	119

8.2	Représentation du spectre Raman du silicium et des deux bandes a et b . . .	120
8.3	Représentation du spectre Raman de Na_2SO_4 et des bandes a,b,c et d . . .	121
8.4	Représentation du spectre Raman de NaNO_3 et des bandes a, b et c	123
8.5	Représentation du spectre Raman de la membrane AW et de la position des bandes a, b, c, d, e, f, g et h	124
8.6	Représentation de la bande de membrane dans la cellule de transport lors des cartographies	130
8.7	Principe d'une cartographie, (0) point de départ, (1) premier point, (2) sens de la cartographie, (3) retour au premier point	131
8.8	Principe de la cartographie dans le cas de la dialyse simple	132
8.9	Cas d'une dialyse simple avec diffusion des ions nitrates et fuite en proton des protons	132
8.10	Cas d'une dialyse croisée avec diffusion des ions nitrates et sulfates	133
8.11	Déplacement du spot laser lors d'une cartographie dans le cas d'une dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	133
8.12	Cas d'une électrodialyse avec migration des ions nitrates et sulfates sur une membrane AW équilibrée en ions nitrates	134
8.13	Distribution des différentes espèces ioniques de H_2SO_4	135
8.14	Conductivité en fonction de la concentration en acide	136
8.15	Dialyse simple - membrane AW + acide nitrique ou acide sulfurique	136
8.16	Dialyse simple - membrane AW équilibrée sous forme acide nitrique	137
8.17	Dialyse croisée - membrane AW équilibrée sous forme acide HNO_3	137
8.18	Représentation de l'évolution en intensité de la bande caractéristique du NO_3^- à 1045 cm^{-1} en fonction du temps de dialyse	138
8.19	Représentation de tous les spectres enregistrés au cours de l'expérience de dialyse croisée. On notera la présence de spectres saturés et du fond continu de fluorescence	139
8.20	Représentation de tous les spectres après avoir subi un traitement automa- tique de la ligne de base	140
8.21	Représentation des spectres après avoir subi un traitement automatique de la ligne de base et après avoir supprimer les parties antérieures à 500 cm^{-1} et supérieure à 1200 cm^{-1}	140
8.22	Traitement automatique de ligne de base en faisant passer le polynôme par les minima des spectres	141
8.23	Traitement automatique de la ligne de base en ajoutant un filtre médian .	141
8.24	Représentation des spectres non-réduits (en haut) et réduits (en bas) . . .	142
8.25	Représentation du spectre moyen Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$	143
8.26	Représentation de la médiane des spectres Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$	143
8.27	Représentation de l'écart-type sur tous les spectres Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$	144
8.28	Représentation de l'écart au spectre moyen sur tous les spectres Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$	144
8.29	Représentation des deux composantes principales de la matrice de données R dans le cas d'une expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$	145
8.30	Représentation du spectre approchée de la cible de l'acide nitrique pur . .	146
8.31	Représentation du spectre approchée de la cible de la membrane protonée pure	147

8.32	Représentation du profil de concentration des ions nitrates en fonction des différents points sondés et aussi en fonction du temps	147
8.33	Représentation de l'évolution de la concentration pour les ions nitrates . . .	148
8.34	Représentation de l'évolution de la concentration pour la membrane à l'état protonée	149
8.35	Représentation de l'évolution de la concentration pour la membrane à l'état déprotonée	149
8.36	Représentation des deux composantes principales choisies	150
8.37	Evolution de la concentration de l'ion NO_3^- en fonction des points sondés et en fonction du temps	151
8.38	Représentation des deux cibles reconstituées pour le nitrate de sodium et pour la membrane protonée	151
8.39	Evolution de la concentration représentative de l'ion NO_3^- en différents points et en fonction du temps. Augmentation de la concentration en ions NO_3^- jusqu'à l'état stationnaire	152
8.40	Représentation des données statistiques pour l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	153
8.41	Représentation des 4 cibles reconstituées pour l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (cible 1 : spectre pur du HNO_3 , cible 2 : spectre pur pour les ions SO_4^{2-} , cible 3 : spectre pur pour les ions HSO_4^- , et cible 4 : spectre pur de la membrane AW protonée)	154
8.42	Electrodialyse - membrane AW équilibrée sous forme acide H_2SO_4	156
8.43	Electrodialyse - membrane AW équilibrée sous forme acide HNO_3	157
8.44	Electrodialyse - membrane équilibrée sous forme acide HNO_3	158
8.45	Electrodialyse - membrane équilibrée sous forme acide H_2SO_4	158
8.46	Répartition des espèces ioniques avec l'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	159
8.47	Electrodialyse - inversion des polarités	160
8.48	Représentation de l'ensemble des spectres obtenus au cours de l'électrodialyse. Variation en intensité de la bande située vers 980 cm^{-1} caractéristique des ions sulfates.	160
8.49	Grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	161
8.50	Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au début de l'expérience $t_0 = 0$	162
8.51	Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au cours d'un balayage du faisceau laser pendant l'expérience. Augmentation des ions sulfates et disparition des ions nitrates $t_1 > t_0$	163
8.52	Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents pendant le balayage du faisceau laser au cours de l'expérience. Disparition des ions sulfates mais nous constatons que l'intensité de la bande située à 1045 cm^{-1} reste intense $t_2 > t_1$	164
8.53	Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au cours d'un balayage du faisceau laser. Disparition des ions sulfates mais apparition d'ions HSO_4^- vers 1045 cm^{-1} $t_3 > t_2$	165
8.54	Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au cours d'un balayage du faisceau laser. Nous n'avons plus de variation par rapport aux spectres précédents $t_4 > t_3$	166

8.55	Représentation des différents composés purs reconstitués à partir des composantes principales choisies (cible 1 : ions NO_3^- , cible 2 : ions SO_4^{2-} , cible 3 : ions HSO_4^- , et cible 4 : membrane AW protonée)	167
8.56	Evolution de la concentration des ions NO_3^- dans la membrane AW en fonction du temps.	168
8.57	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans la membrane en fonction du temps.	168
8.58	Evolution de la concentration en ions HSO_4^- dans la membrane en fonction du temps	169
8.59	Représentation des grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales obtenues au cours de l'expérience d'électrodialyse.	170
8.60	Représentation de l'ensemble des spectres enregistrés au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	171
8.61	Reconstitution des trois cibles choisies avec les composantes principales au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$. La cible 1 étant caractéristique des ions nitrates, la cible 3 caractéristique des ions sulfates et la cible 5 caractéristique de la membrane protonée	172
8.62	Evolution de la concentration en ions NO_3^- au cours du temps au sein de la membrane	173
8.63	Grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	174
8.64	Ensemble des spectres de l'expérience d'électrodialyse. Evolution des bandes caractéristiques des ions sulfates et nitrates situées vers 980 et 1045 cm^{-1}	175
8.65	Ensemble des spectres de l'expérience d'électrodialyse. Evolution des bandes caractéristiques des deux formes de la membrane AW sous forme protonée (650 cm^{-1}) et sous forme déprotonée (665 cm^{-1}).	176
8.66	Représentation des 5 cibles choisies pour reconstituer les spectres purs pour l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	177
8.67	Evolution de la concentration en ions NO_3^- au cours du temps au sein de la membrane après inversion de la polarité des électrodes.	178
8.68	Evolution de la concentration des deux formes, protonée et déprotonée, de la membrane AW en fonction du temps en un point fixe donné.	179
8.69	Représentation de points expérimentaux et de la fonction aux moindres carrés	199

Liste des tableaux

3.1	Différents types de groupements échangeurs	7
5.1	Abscisses, ordonnées et indices des points contenus dans la plage choisie . .	57
5.2	Abscisses et ordonnées de la ligne de base	57
6.1	Tableau récapitulatif de la résolution en profondeur pour les différents ob- jectifs en fonction du trou	77
7.1	Bandes de vibration caractéristiques de la membrane AW	89
7.2	Tests de répétabilité pour la membrane AW à différents pH	90
7.3	Bandes de vibration l'acide nitrique	96
7.4	Valeurs des nombres de transport pour l'acide sulfurique et l'acide nitrique	101
8.1	Position de la bande de vibration (en cm^{-1}) du silicium servant de référence	121
8.2	Résultats pour les spectres du silicium	121
8.3	Positions des bandes de vibration (en cm^{-1}) du sulfate de sodium	122
8.4	Résultats pour le sulfate de sodium	122
8.5	Positions des bandes de vibration (en cm^{-1}) du nitrate de sodium	123
8.6	Résultats du nitrate de sodium	123
8.7	Positions des bandes de vibrations (en cm^{-1}) de la membrane AW	125
8.8	Positions des bandes de vibration (en cm^{-1}) de la membrane AW	125
8.9	Résultats pour la membrane AW	125
8.10	Différences entre la bande référence du silicium et les bandes du nitrate de sodium	126
8.11	Différences entre la bande référence du silicium et les bandes du sulfate de sodium	126
8.12	Différences entre la bande référence du silicium et les bandes de la mem- brane AW	126
8.13	Position (cm^{-1}) de la bande a pour le silicium, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par <i>chercheshift.sci</i>	127
8.14	Positions (cm^{-1}) de la bande c pour les ions sulfates, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par <i>chercheshift.sci</i>	128
8.15	Positions (cm^{-1}) de la bande b pour les ions nitrates, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par <i>chercheshift.sci</i>	128
8.16	Positions (cm^{-1}) de la bande d pour la membrane AW, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par <i>chercheshift.sci</i>	129

Acronymes

MEI	Membrane échangeuse d'ions
MEC	Membrane échangeuse de cations
MEA	Membrane échangeuse d'anions
CCD	Charge Coupled Devices
PSF	Point-Spread Function
NA	Numerical Aperture
FWHM	Full Width at Half Maximum
UV	Ultra Violet spectroscopy
IR	Infra-Red spectroscopy
ACP	Analyse en composantes principales
SVD	Singular Value Decomposition
PC	Personal Computer
ddp	Différence de Potentiel

Avant-propos

SE TRAVAIL de thèse a débuté à l'Institut Européen des Membranes en octobre 2000. Le but était de mettre au point une méthode permettant de cartographier différents ions dans une membrane échangeuse d'ions au cours du transport ionique ; la technique utilisée étant la spectroscopie Raman confocale. Initialement, des travaux ont été effectués, notamment par Olivier Noguera, afin de déterminer les profils de concentrations des différents espèces ioniques au sein des couches de diffusion. L'étape suivante étant le présent travail, à savoir la détermination des profils de concentration au sein même du matériau polymère au cours du transport ionique. Ce travail pionnier (expérimentalement, aucun profil de concentration au sein d'un matériau n'a été obtenu) m'a permis de me spécialiser dans ma spectroscopie Raman, d'utiliser et apprivoiser, entre autres, des techniques de traitement des données (basées sur l'analyse en composantes principales). Nous avons pris soin de développer nos propres outils de traitement de données sans utiliser des logiciels commerciaux. La raison essentielle, à nos yeux, est que ces logiciels sont de véritables *boîtes noires* pour l'utilisateur. Ce travail peut présenter quelques imperfections, ou certains manques mais il s'agit d'un travail pionnier et novateur. Pour finir, le manuscrit a été rédigé et mis en page exclusivement grâce à GNU-Emacs et L^AT_EX 2_ε.

Remerciements

SOUT D'ABORD, je voudrais remercier le Professeur Louis Cot, Directeur de l'Institut Européen des Membranes à l'époque de mon arrivée en octobre 2000, pour m'avoir accepté au sein du laboratoire. J'adresse aussi mes remerciements aux Professeurs Jean-luc Bribes (mon directeur de thèse pour la première année) et Gérald Pourcelly (animateur du groupe *Caractérisation du transport et procédés membranaires* lors de mon arrivée et actuellement Directeur de l'Institut) pour leur confiance renouvelée.

J'aimerais remercier les membres du jury, rapporteurs et examinateurs, le Professeur Laurent Servant (université Bordeaux 1), le Professeur Victor Nikonenko (Université de Kuban, Russie), et John Brunea (Ingénieur de recherche chez Solvay, Belgique) pour avoir porté un oeil critique sur le présent mémoire et d'y avoir apportés les corrections nécessaires et judicieuses à l'amélioration de ce travail.

Enfin, le travail d'une thèse n'étant possible sans un encadrement, ma profonde gratitude ira vers le Professeur Patrice Huguet, Directeur de thèse, et vers Philippe Sistat, Maître de conférences, qui m'ont encadré et aidé au cours de ces années de thèse. Ils m'ont laissé une totale liberté d'investigation et de recherche tout en étant présent lorsque les problèmes se présentaient. Par ses qualités sans faille en spectroscopie Raman, Patrice Huguet m'a permis de mieux appréhender et de consolider mes connaissances dans ce domaine. Pour sa part, Philippe Sistat, de part son exigence scientifique et ses qualités astucieuses sur le travail théorique a largement contribué à l'élaboration de programmes informatiques lors du traitement mathématique des données spectrales. Qu'ils en soient tous les deux remerciés.

Un remerciement (très) spécial ira pour Eddy Petit, Ingénieur à l'Institut Européen des Membranes, pour ses qualités humaines, son humour, pour sa disponibilité et pour sa compétence qui ne peuvent être remis en cause. Il a toujours été là pour me remonter le moral, pour discuter et un grand merci pour m'avoir fait gagner beaucoup de temps lors des expériences dites *d'électrodialyse* en novembre dernier. C'était aussi mon *sparing-partner* dans le sport pendant ces deux dernières années.

Une thèse, ce n'est pas seulement quelques années passées au sein d'un laboratoire mais c'est aussi la fin d'un long cursus universitaire. Je remercie les personnes, amis ou connaissances que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces années. Elles sont classées par ordre de souvenir : Michel(e) Boissière, Paul 'jolie blonde' Menut, Jean-louis Pascal, Frédéric Favier, Frédéric Gillot, Joël 'John' Grevellec, Fabrice 'Le dingue' Michel (bonne chance pour ton retour dans le midi), Nok, Toy, Nod, Jorge 'Pisko' Lobos, Marcello et Claudia Gonzalez (et le petit Vicente), Cathy Naud (qui m'a beaucoup fait souffrir lorsque l'on enseignait ensemble), Jocelyne 'Antillaise' Etheve, Michel 'Le Sphinx' P., Samuli 'Bouba' Hyvonen, Ludivine Franck-Lacaze, Ramzi 'Frero' Lajimi, Rafik 'Rafitz' Tayeb, ainsi que Ezdine Ferjani, Stéphane 'El Padre' Rochefeuille, Graziala Provenzi, William 'Le Parisien' Orts, Salah Touil, Xavier Lefebvre, Stéphanie Roualdès, Jean-michel 'Pseudo-Voigt' Con-

dre (encore un futur chercheur fou), Martine 'Tinetine' Houarau, etc.

La famille est un
élément essentiel en ce qui concerne
l'équilibre personnel. Un grand merci
pour mes parents qui ont su supporter mes
hauts et mes bas, mes sautes d'humeur
pendant toutes ces études. Pour finir,
une pensée particulière ira à Sara, ma
fiancée, qui m'a apporté tout son
amour et sa patience pendant
ces deux dernières années
(puss puss min
älskling!).
♡

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Positionnement du problème

SES TECHNIQUES [1] séparatives conventionnelles telles que distillation, cristallisation, filtration et extraction par solvant, se sont enrichies d'un groupe de procédés, qui, comme élément principal, utilisent des membranes. Disposées sur le trajet de mélanges chimiques, celles-ci sont capables d'en séparer les constituants, et sont pour cette raison qualifiées de permselectives.

Les membranes sont actuellement utilisées sur une large échelle pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, pour traiter des effluents industriels gazeux ou liquides, et en récupérer éventuellement les constituants valorisables. Pour fractionner, concentrer, purifier des solutions macromoléculaires dans les industries alimentaire et pharmaceutique, pour débarrasser la sang de l'urée et de toxines diverses par exemple. En électrodialyse, les ions d'une solution sont transportés à travers une membrane ionique sous l'effet d'un champ électrique. En dialyse les solutés diffusent à travers une membrane neutre ou chargé sous le seul effet d'une différence de concentration. En osmose inverse et en ultrafiltration le solvant est séparé du soluté sous l'effet d'une différence de pression imposée de part et d'autre d'une membrane micro-poreuse. La perméation de gaz nécessite une membrane dense.

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane est une phase séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, solide ou liquide, ionique ou neutre; son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres. Le transport des espèces dans cette phase (membrane) peut y avoir lieu par diffusion ou convection, induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel et des différences entre les vitesses de transport. Celles-ci sont déterminées par les forces motrices agissant sur les constituants, par leur mobilité et leur concentration dans la phase membranaire. Mobilité et concentration déterminent le flux induit par une force motrice donnée.

Considérons plus précisément le transport ionique. Pour une espèce chimique présente dans un milieu matériel, équilibre et transport peuvent s'interpréter de la manière suivante : l'état d'équilibre correspond aux déplacements aléatoires des molécules, dont les vitesses sont distribuées de manière équiprobable. Lorsque par suite d'un déséquilibre, les vitesses ne sont plus équiprobables, il y a transport. Celui-ci se caractérise par un flux J , ou quantité de matière traversant l'unité de surface normale à la direction du transport pendant l'unité de temps. La connaissance du mécanisme de transfert est une donnée très

importante pour l'étude du transport d'espèces ioniques à travers des membranes.

1.2 But de l'étude

Une membrane ionique n'est pas simplement une zone de diffusion. C'est un matériau, pouvant donner lieu à des interactions chimiques ou/et électrostatiques plus ou moins fortes avec les espèces qui le traversent. Le transport sélectif à travers une membrane présente donc deux aspects : le premier, statique, fait intervenir la structure physique de la membrane, donc sa nature chimique, et celle des espèces transportées; le second, dynamique, est en rapport avec les variables externes qui traduisent le déséquilibre (gradient de pression, concentration, champ électrique, etc.).

Afin de caractériser le transport, devront être déterminés expérimentalement les gradients de concentration à l'intérieur de la membrane. Ces gradients de concentrations devront être obtenus en fonction des coordonnées spatiales. Ce seront de véritables cartographies d'espèces ioniques acquises pendant les phénomènes de transport. Ces données sont essentielles pour l'établissement de l'expression du flux total. En fonction du temps, on pourra vérifier la non-variation des concentrations des espèces transportées à l'état stationnaire (existence d'un état stationnaire caractérisé par la non-variation des espèces). Aussi, cela nous permettra de mieux comprendre les mécanismes de transport et de mieux comprendre le système membrane-solution.

1.3 Moyens mis en oeuvre

Le plan de la thèse s'articulera autour de deux grandes parties :

la première expérimentale étant la caractérisation du transport ionique dans une membrane polymère échangeuses d'anions avec l'établissement des profils de concentration d'espèces chargées à l'intérieur de la membrane. En utilisant la spectroscopie Raman confocale, on pourra cartographier les ions en fonction de ses coordonnées spatiales grâce aux déplacements d'une platine motorisée et aussi en fonction du temps. On obtiendra alors les gradients de concentration des différentes espèces ioniques, essentielles pour l'établissement des relations mathématiques du flux. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe nous permettra d'obtenir les conductivité des membranes, l'obtention de l'isotherme d'échange de la membrane nous sera très précieux pour traiter les données expérimentales. On pourra alors confronter nos résultats expérimentaux aux équations théoriques du transport.

La deuxième partie du travail repose sur le traitement de données spectrales obtenues. Expérimentalement, on obtient un nombre très important de spectres. Afin de les traiter, on utilisera la technique d'analyse en composantes principales qui est un outil statistique de traitement de données. Cet outil nous permettra de savoir comment varient les différents paramètres, au cours des expériences, en analysant un grand nombre de spectres Raman. Ainsi, on déterminera comment évoluent les concentrations des différentes espèces en fonction des paramètres expérimentaux. C'est à dire que l'on pourra reconstituer les profils de concentration au cours des expériences, que ce soit en fonction du temps et/ou en fonction des coordonnées spatiales.

Chapitre 2

État de l'art - Analyse *in situ* des profils de concentration

POUR OBTENIR et étudier des profils de concentrations dans les systèmes membranaires, de nombreuses techniques ont du être mises au point afin de satisfaire les conditions expérimentales. La méthode optique paraît être la plus judicieuse car elle permet de sonder le matériau sans perturber les phénomènes de transport. L'interférométrie holographique Laser semble être une technique de choix pour l'obtention des profils de concentration dans des solutions proche de membranes ou de phases séparatrices..

2.1 Interférométrie holographique LASER

L'étude du transfert de matière à l'interface membrane—solution est extrêmement importante pour divers procédés tels que l'électrodialyse ou l'ultrafiltration. Il se forme en effet au niveau de l'interface des gradients de concentrations qui limitent le transport de matière, et par suite le rendement du procédé (dans la couche de diffusion, nous avons une convection réduite d'où une limitation du transport). La méthode expérimentale qui semble la plus appropriée pour la mesure de gradients de concentration aux interfaces solution—solide est l'interférométrie [2] [3]. Cette technique a donné de bons résultats lors de l'étude des couches de concentration au voisinage d'électrodes. L'inconvénient dû à la complexité des cellules peut être éliminé si on utilise l'interférométrie holographique [4] [5].

2.1.1 Principe de la méthode holographique

Le principe et la mise en oeuvre de l'interférométrie holographique sont donnés, figure 2.1. Soulignons simplement qu'il s'agit d'une méthode différentielle dans laquelle on compare deux états d'un même objet : l'objet à un instant t et ce même objet dans un état de référence convenablement choisi. L'enregistrement de cet état de référence qui reste inchangé tout au long d'une expérience constitue l'originalité de la méthode. Le système de référence qui est mis en mémoire sous forme d'hologramme est la cellule contenant la solution à étudier de composition uniforme. On fait ensuite interférer l'onde restituée par l'hologramme avec l'onde qui traverse la cellule dans laquelle se produit le transfert de matière. On enregistre alors sur un interférogramme un système de franges rendant compte des modifications intervenues dans le liquide par rapport à l'état de référence. L'évolution du phénomène est ainsi suivie en temps réel sur un écran de contrôle.

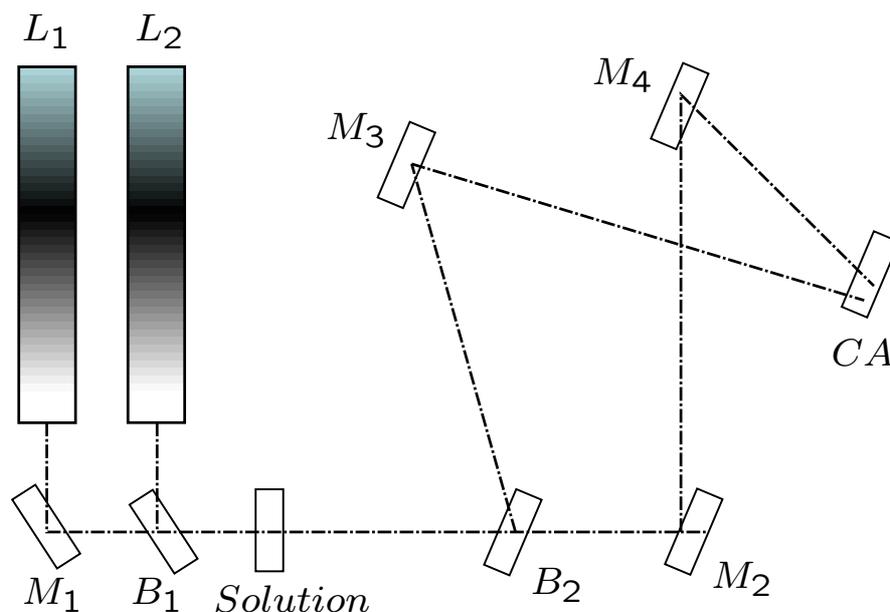


Figure 2.1: Schéma du principe d'interférométrie holographique - \$L_1\$ et \$L_2\$: Lasers, \$M_1\$, \$M_2\$, \$M_3\$ et \$M_4\$: miroirs et \$B_1\$, \$B_2\$: séparatrices de faisceaux.

2.1.2 Interprétation des interférogrammes

Le nombre de franges d'interférence \$k\$ entre deux points de côte donnée est lié à l'écart de l'indice de réfraction \$\Delta n\$ par la relation :

$$k = \frac{e \cdot \Delta n}{\lambda} \quad (2.1)$$

\$e\$ est la longueur du trajet optique dans le liquide, \$\lambda\$ la longueur d'onde de la lumière. Lors de la traversée d'un gradient d'indice de réfraction l'onde lumineuse est plus ou moins déviée selon la longueur du chemin optique et l'importance du gradient.

L'interférométrie holographique permet de déterminer les profils de concentration qui se développent dans un motif élémentaire d'un électrodialyseur [6] [7] [8]. Il est aussi possible d'étudier le mécanisme du transfert à travers les membranes sélectives. Elle permet aussi de mesurer simultanément les profils de concentration d'ions à l'intérieur de la couche de diffusion d'une électrode.

Dans cette expérience, Sanchez [9] [10] place la cellule verticalement de façon à ce que les membranes soient perpendiculaires à la propagation de l'onde lumineuse. L'état de référence est la cellule contenant la solution de KCl en absence de champ électrique. Dans ces deux compartiments sont disposées, à mi-distance des membranes, deux électrodes en or qui délimitent un motif élémentaire d'un électrodialyseur. L'intensité du courant électrique est alors imposée et on suit la variation des couches de concentration, la différence de potentiel aux bornes des électrodes d'or ainsi que la valeur du pH des solutions jusqu'à l'atteinte de l'état stationnaire. On augmente ensuite la valeur de l'intensité et l'on trace ainsi point par point les courbes donnant la variation de l'intensité de courant et du pH des solutions en fonction de la différence de potentiel. De plus, pour chaque point on enregistre un interférogramme ce qui permet de suivre l'évolution du profil de concentration en un lieu bien précis de la cellule.

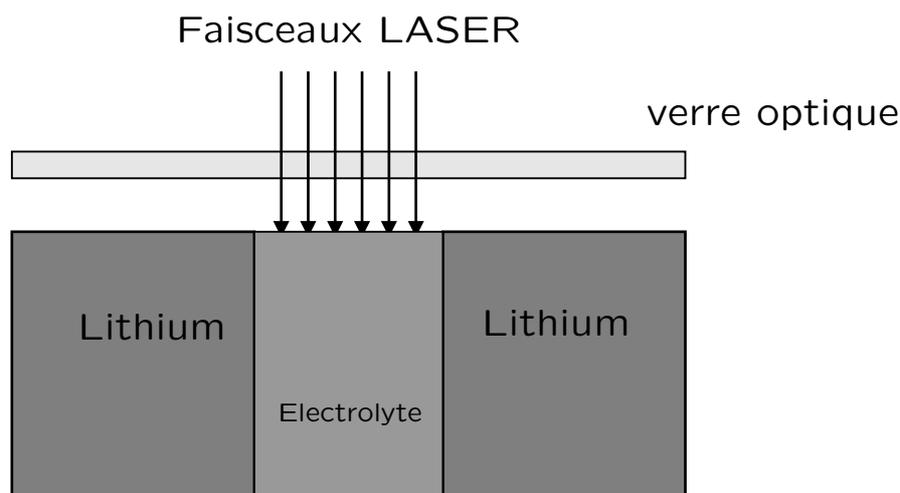


Figure 2.2: Vue schématique d'une cellule électrochimique - Électrolyte polymère entouré de deux électrodes de lithium

2.2 Microspectroscopie Raman confocale

Certains auteurs ont utilisé avec avantage la technique de micro-spectrométrie Raman confocale pour étudier les profils de concentration pour des systèmes proches de la surface d'électrodes [11] [12]. La microspectroscopie Raman confocale est une méthode très efficace qui permet de sonder la composition moléculaire d'échantillons de taille micro-métrique. En outre, on peut obtenir des informations sur la nature et la composition chimique dans les couches de diffusion [13], avec une résolution de l'ordre du micron [14]. Cette technique est largement utilisée pour des études cinétiques de réactions proches d'électrodes, figure 2.2 ou des réactions de polymérisation. La spectroscopie Raman confocale offre de nombreux avantages qui lui permettent d'être utilisée dans tous les domaines tels que la chimie, la physique, la biologie [15] [16] [17] [18] [19].

2.3 Justification des moyens mis en oeuvre

La spectroscopie Raman confocale est la technique qui paraît être la plus efficace pour étudier le transport ionique à l'intérieur d'un matériau échangeur d'ions pourvu que celui-ci soit transparent ou translucide à la lumière visible (le Laser utilisé dans cette étude a une longueur d'onde de 632,8 nm). Grâce à une platine motorisée, l'échantillon peut être déplacé suivant les deux axes X et Y, et permettre ainsi une étude suivant les coordonnées spatiales au sein même du matériau. L'utilisation d'un microscope confocal, couplé au spectromètre Raman, permet de recueillir l'information provenant d'un petit volume de l'échantillon étudié (de l'ordre de quelques dizaines de micron cube). Ce petit volume, caractérisant donc la définition spatiale de notre montage, nous permet d'entreprendre une étude assez fine et précise de l'évolution des concentrations des ions moléculaires présents dans le matériau membranaires.

D'autres méthodes, comme la spectroscopie d'impédance complexe pourront être utilisées conjointement avec la spectroscopie Raman confocale afin de décrire et de caractériser le mieux possible le transport à travers l'échantillon échangeur.

Chapitre 3

Les membranes échangeuses d'ions - Transport et procédés

3.1 Caractéristiques statiques des matériaux échangeurs d'ions

SES MEMBRANES échangeuses d'ions [1] - MEI - sont des matériaux à travers lesquels peut s'établir un transport sélectif d'ions. Les échangeurs d'ions les plus courants sont organiques. Ils sont constitués de chaînes macromoléculaires réticulées formant une structure tridimensionnelle. Sur le réseau ainsi formé sont distribués des groupements fonctionnels ionisables qui sont à la base de la spécificité de la membrane. Si les sites fonctionnels ionisés sont de charge négative, la membrane est appelée échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire, il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Pour assurer l'électroneutralité dans le matériau, les sites ionisés doivent être compensés par un nombre équivalent d'ions mobiles appelés contre-ions. Comme la spécificité d'une membrane n'est jamais parfaite, le matériau membranaire peut être pénétré par une certaine quantité d'électrolyte ; les ions dont la charge est de même signe que les sites échangeurs sont appelés co-ions, figure 3.1.

Quelques groupes échangeurs entrant fréquemment dans la composition des membranes échangeuses d'ions sont proposés dans le tableau 3.1 ci-dessous :

De plus, il existe plusieurs grands types de membranes [20] :

Type de membrane	Groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
MEC	sulfonique SO_3^-	acide fort
	phosphorique PO_3^{2-}	acide faible
	carboxylique CO_2^-	acide faible
	arsenique AsO_3^{2-}	acide faible
MEA	alkylammonium NR_3^+	base forte
	NHR_2^+	base faible
	NH_2R^+	base faible
	vinylpyridinium $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	base faible
	alkylphosphonium PR_3^+	base faible
	alkylsulfonium SR_2^+	base faible

Table 3.1: Différents types de groupements échangeurs

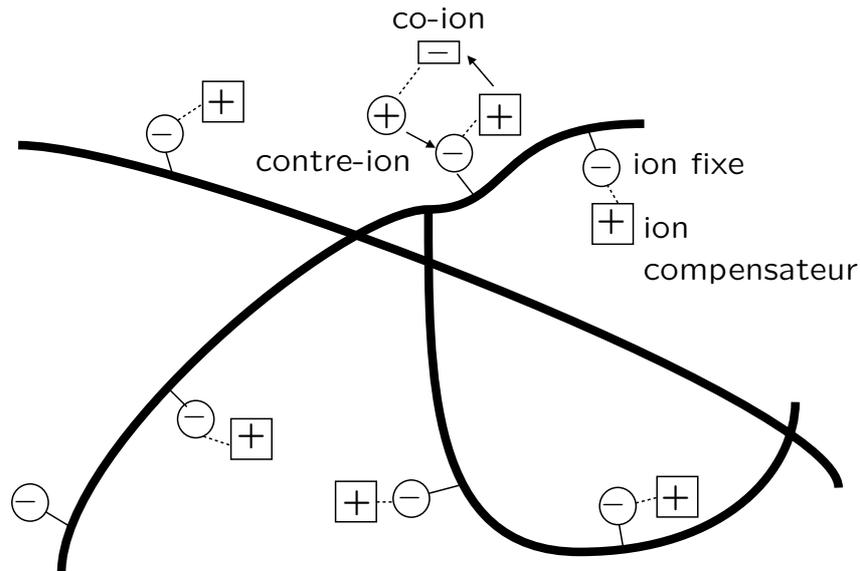


Figure 3.1: Vue schématique d'une membrane ionique

- membranes homopolaires : MEC (membranes échangeuses de cations), MEA (membranes échangeuses d'anions) ;
- membranes bipolaires, composées de deux couches couplées entre elles, une échangeuse de cations et l'autre échangeuse d'anions ;
- membranes mosaïques hétérogènes comprenant des sites chargés positivement et négativement disposés côte à côte, perpendiculairement à la surface ;
- membrane amphotères, possédant à la fois des sites positifs et négatifs entremêlés à l'échelle moléculaire.

3.1.1 Capacité d'échange

Le pouvoir échangeur des membranes peut être caractérisé par la concentration des sites échangeurs fixes. Cependant, comme il n'est pas facile de mesurer cette grandeur, on mesure généralement la capacité d'échange ionique d'une MEI.

La capacité d'échange, notée C_E , définit le nombre de moles de sites ioniques fixes (n_{eq} est le nombre de moles d'équivalents ioniques) par gramme de masse de membrane sèche, $m_{sèche}$:

$$C_E = \frac{n_{eq}}{m_{sèche}} \quad (3.1)$$

Cette grandeur est exprimée en $meq.g^{-1}$.

Suivant les conditions expérimentales, sa valeur peut légèrement varier. De plus, la valeur théorique n'est pas toujours retrouvée par l'expérience car certains sites sont rendus inaccessibles aux contre-ions par l'enchevêtrement des chaînes polymères.

Cette grandeur est référente à la membrane équilibrée sous une forme donnée. Nous utiliserons plus loin la concentration en sites fixes que nous noterons Q , et qui désigne le

nombre de sites échangeurs par unité de volume du milieu supposé homogène à l'échelle de l'étude. (w étant la valence algébrique des sites).

3.1.2 Gonflement

Lorsqu'on plonge une membrane dans une solution aqueuse, celle-ci est soumise à une expansion de volume. La matrice étant hydrophobe (dans notre cas, elle est fortement hydrophobe à cause de la présence de fluor dans la matrice en PTFE), l'eau peut tout de même pénétrer dans la membrane grâce à la présence des sites ioniques qui eux sont fortement hydrophiles. Ceci provoquera le gonflement de la membrane. Le taux de gonflement se définit par le quotient de la masse d'eau contenue à l'intérieur de l'échangeur d'ions, par la masse sèche de ce dernier :

$$T_g = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{sèche}}} \quad (3.2)$$

où m_{humide} est la masse hydratée.

On peut aussi définir le gonflement par le nombre de molécules de solvant par sites ioniques fixes :

$$\lambda = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} \frac{1000}{C_E} \frac{1}{M_{\text{solvant}}} \quad (3.3)$$

où M_{solvant} est la masse molaire de solvant.

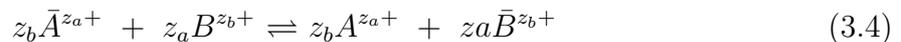
On s'attend à ce que des membranes fortement hydrophiles et peu réticulées soient soumises à une expansion de volume importante lors de leur hydratation.

3.1.3 Isotherme d'échange

Tous les ions n'ont pas un comportement identique vis-à-vis du matériau échangeur d'ions. On peut constater que les membranes se chargent préférentiellement de certains contre-ions au détriment d'autres lorsque la membrane est au contact d'une solution contenant un mélange de ces deux contre-ions.

Il est possible de caractériser cette préférence en comparant deux-à-deux des contre-ions, et en caractérisant la compétition de leur échange du point de vue thermodynamique.

Considérons une membrane échangeuse de cations conditionnée sous la forme A^{z_a+} , placée dans une solution contenant des cations A^{z_a+} et B^{z_b+} dont le co-ion est soumis à une réaction d'échange ionique jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre. Ce nouvel état d'équilibre peut s'exprimer par :



où A^{z_a+} et B^{z_b+} représentent les cations dans la solution et \bar{A}^{z_a+} et \bar{B}^{z_b+} les mêmes entités dans la membrane.

A cet équilibre correspond une constante thermodynamique K_{th} , qui est fonction entre autres des activités de l'ion i , \bar{a}_i et a_i , respectivement dans la membrane et dans la solution :

$$K_{th} = \frac{(a_{A^{z_a+}})^{z_b} (\bar{a}_{B^{z_b+}})^{z_a}}{(\bar{a}_{A^{z_a+}})^{z_b} (a_{B^{z_b+}})^{z_a}} \quad (3.5)$$

Contrairement aux solutions diluées où l'activité peut être assimilée à une concentration, il est difficile d'accéder à sa valeur dans la membrane. Pour cette raison, on préfère définir un coefficient d'affinité K_{aff} , fonction des fractions molaires des espèces :

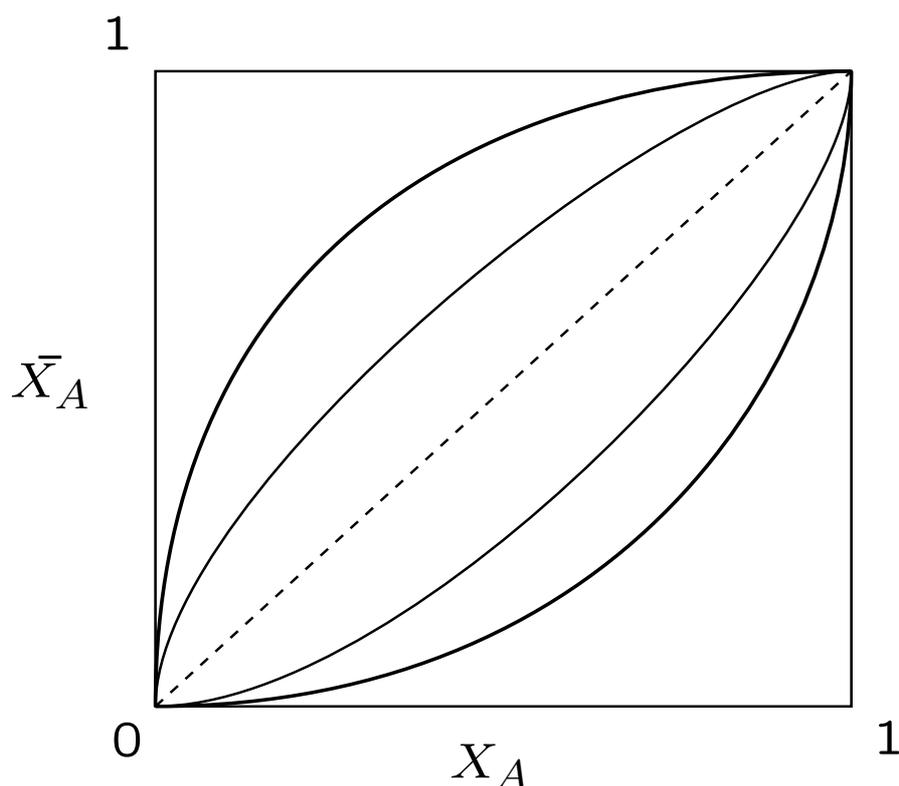


Figure 3.2: Exemple d'un isotherme d'échange

$$K_{aff} = \frac{\bar{X}_{A^{zb+}} X_{B^{za+}}}{X_{A^{zb+}} \bar{X}_{B^{za+}}} \quad (3.6)$$

Souvent, la membrane a tendance à privilégier un cation par rapport à l'autre ; on peut tracer alors l'isotherme d'échange qui représente la fraction ionique équivalent du contre-ion dans la membrane \bar{X}_A , en fonction de la fraction équivalente du contre-ion dans la solution X_A , avec :

$$X_A = \frac{za.m_A}{za.m_A + zb.m_B} \quad (3.7)$$

où m représente la molalité.

Ainsi, on détermine la sélectivité de la membrane, c'est à dire l'affinité d'une espèce ionique pour la membrane par rapport à une autre espèce ionique.

On dit que cette membrane a plus d'affinité pour l'ion A^{za+} quand le graphe représentant \bar{X} en fonction de X est au dessus de la bissectrice, figure 3.2.

3.1.4 Équilibre de Donnan

Considérons un échangeur au contact d'une solution d'électrolyte. Si il y a un déséquilibre en ions entre le matériau échangeur et la solution, il y aura évolution du système jusqu'à ce que l'égalité des potentiels électrochimiques des ions présents dans les deux phases soit atteinte.

3.1.5 Potentiel de Donnan

Supposons une membrane échangeuse de cations en contact avec une solution d'un électrolyte 1:1 A^+B^- . La concentration, dans la membrane, des contre-ions neutralisant les sites fixes est supérieure à celle des mêmes ions dans la solution. Du fait de ce déséquilibre, des cations de l'échangeur ont tendance à migrer par diffusion vers la solution et les anions de la solution vers l'échangeur. Il en résulte une accumulation de charges à l'interface membrane-solution, négatives dans la membrane et positives dans la solution. Ceci entraîne la création d'un potentiel appelé potentiel de Donnan, qui s'oppose à la diffusion ionique de part et d'autre de l'interface, en maintenant les cations dans la membrane et les anions dans la solution. La pénétration de l'électrolyte dans la membrane est limitée ; c'est ce que l'on désigne sous le nom d'exclusion de Donnan. Par définition, les potentiels électrochimiques du cation dans la solution et dans la membrane s'écrivent :

$$\bar{\mu}_A = \mu_A^\circ + RT \ln \bar{a}_A + F\bar{\phi} \quad (3.8)$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A + F\phi \quad (3.9)$$

où $\bar{\mu}_A^\circ$ et μ_A° représentent le potentiel chimique de l'ion A^+ dans la membrane (et en solution), \bar{a}_A et a_A les activités, $\bar{\phi}$ et ϕ les potentiels électriques. En supposant les potentiels chimiques standards identiques dans les deux phases, à l'équilibre, les potentiels électrochimiques s'égalisant, le potentiel de Donnan s'écrit :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A}{\bar{a}_A} \quad (3.10)$$

Le potentiel de Donnan peut aussi s'exprimer en fonction des concentrations en anions B^- :

$$\bar{\phi} - \phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_B}{\bar{a}_B} \quad (3.11)$$

En combinant ces deux équations, on obtient :

$$\frac{a_A}{\bar{a}_A} = \frac{\bar{a}_B}{a_B} \quad (3.12)$$

D'une manière plus générale, pour un électrolyte $A^{z_a+}B^{z_b-}$, on aura :

$$\left(\frac{a_A}{\bar{a}_A}\right)^{z_a-1} = \left(\frac{\bar{a}_B}{a_B}\right)^{z_b-1} \quad (3.13)$$

Dans le cas où les potentiels standards ne sont pas égaux, ce qui est le cas le plus réel, ces relations deviennent :

$$\left(\frac{a_A}{\bar{a}_A}\right)^{\frac{1}{z_a}} = k \left(\frac{\bar{a}_B}{a_B}\right)^{\frac{1}{z_b}} \quad (3.14)$$

3.2 Description du transport de matière dans les systèmes électromembranaires

Hellferich classe les théories classiques des systèmes membranaires en trois groupes distincts. Les groupes diffèrent les uns des autres par rapport aux modèles que l'on utilise [21]. Les théories du **premier groupe** considère la membrane comme une surface discontinue séparée par deux phases adjacentes où s'établissent différentes résistances lors du passage

d'espèces moléculaires ou ioniques. Les forces de transfert des particules à travers la membrane sont les **différences** de potentiels électrochimiques entre les deux phases adjacentes.

Les théories du **deuxième groupe** considère la membrane comme une phase intermédiaire quasi-homogène d'épaisseur finie. Ici, les forces de transfert sont des **gradients** locaux de potentiels chimiques dans la couche. Les phénomènes de convection peuvent aussi contribuer au transport des particules à travers la membrane.

Les théories du **troisième groupe** considèrent la membrane comme une série de barrières énergétiques. La probabilité de trouver une particule est importante aux positions entre les paliers d'activation. Lorsque le nombre de paliers d'activation devient important et la distance entre les différents points est suffisamment petite, nous nous trouvons dans une situation favorable à l'échange d'ions ; ces théories donnent les mêmes résultats que celles du deuxième groupe.

Les théories les plus importantes du second groupe sont basées sur des phénomènes appartenant à la **quasi-thermodynamique** ou à la **thermodynamique des processus irréversibles**. Ici, on peut affirmer que l'approche par la thermodynamique peut être utilisée pour calculer des potentiels de membrane et des potentiels électriques, tandis que la thermodynamique des processus irréversibles détermine les flux de différentes espèces. Cependant, la thermodynamique est restreinte au niveau de systèmes isothermes, tandis que la thermodynamique des processus irréversibles ne l'est pas. La thermodynamique des processus irréversibles de façon plus générale peut être utilisée pour décrire les phénomènes membranaires que ce soit pour le premier ou le second groupe. Un système d'équations pour le calcul des flux d'espèces variées, sous courant électrique, et en présence de sources de chaleur peuvent être établis. Un grand nombre de coefficients de ces équations peuvent être éliminés en utilisant les corrélations d'Onsager. Grâce à cela, il est possible de prédire les phénomènes membranaires à partir d'un nombre limité de mesures. L'interprétation physique des coefficients est utilisée pour l'exploitation des modèles. Les équations de flux permettent d'expliquer un grand nombre des phénomènes membranaires. En utilisant les équations de flux de Nernst-Planck, le traitement diffère dans le sens où les coefficients d'activité et de convection sont inclus.

3.3 Modèles

3.3.1 Flux ionique dans le modèle de Nernst-Planck

Les équations et restrictions peuvent être résumées comme suit :

le flux total \vec{J}_i d'une espèce i arbitraire est composé de trois termes différents : le flux de diffusion $(\vec{J}_i)_{diff}$ causé par le gradient de potentiel chimique des espèces, le transfert électrique $(\vec{J}_i)_{el}$ causé par le gradient de potentiel électrique et le transfert $(\vec{J}_i)_{con}$ causé par la convection. Le flux de diffusion est donc :

$$(\vec{J}_i)_{diff} = -D_i C_i \overrightarrow{grad}(\mu_i) = -D_i (\overrightarrow{grad} C_i + C_i \overrightarrow{grad} \ln(f_i)), \quad (3.15)$$

avec μ_i le potentiel chimique de l'espèce i ; f_i le coefficient d'activité molaire de l'espèce i .

L'équation de transfert électrique est donnée ci-dessous :

$$(\vec{J}_i)_{el} = -u_i z_i C_i \overrightarrow{\text{grad}} \varphi = -D_i z_i C_i \frac{F}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} \varphi \quad (3.16)$$

et le transfert par convection est donnée par :

$$(\vec{J}_i)_{con} = C_i v \quad (3.17)$$

où v est la vitesse de mouvement du centre de gravité. Le flux total est donnée par l'équation ci-dessous en additionnant les différentes parts du flux :

$$\vec{J}_i = (J_i)_{diff} + (J_i)_{el} + (J_i)_{con} \quad (3.18)$$

$$= -D_i \overrightarrow{\text{grad}} C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} \varphi + C_i \overrightarrow{\text{grad}} \ln(f_i) + C_i \vec{v} \quad (3.19)$$

L'équation de flux est appliquée à toutes les espèces mobiles du système. Le nombre d'équations de flux (une équation pour une espèce) est assujetti à la restriction de l'électroneutralité :

$$\sum_i z_i \bar{C}_i + \omega X = 0 \quad (3.20)$$

De plus, les flux sont reliés par la densité de courant

$$I = F \sum_i z_i J_i \quad (3.21)$$

La discussion de chapitre est restreinte par un cas limitant très important : on se place toujours dans le cas d'un état stationnaire ou quasi-stationnaire. Cet état est atteint après un certain temps assez important. Dans l'état stationnaire ou quasi-stationnaire, les concentrations sont indépendantes du temps :

$$\text{div } \vec{J}_i = 0 \quad (3.22)$$

Les équations précédentes constitue la base mathématique pour une traitement quantitatif. Dans les prochains paragraphes, nous traiterons de différents systèmes membranaires.

3.3.2 Flux ionique dans le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles

La loi fondamentale de la diffusion (loi de Fick) a été introduite comme une donnée naturelle, en soulignant son analogie formelle avec d'autres lois physiques. Les termes de transport ont été ajoutés sans justification sur la nature de la force de transport. La diffusion étant par nature un processus irréversible, c'est la thermodynamique des processus irréversibles qui permet d'aborder le problème dans toute sa généralité [22] [23]. La grandeur physique qui caractérise les processus irréversible est la source d'entropie puisque, dans un système qui est le siège de transformations irréversibles, qu'il soit isolé ou ouvert, la variation infinitésimale d'entropie est :

$$dS = \frac{dQ}{T} + \sigma \quad (3.23)$$

où dQ désigne l'échange de chaleur avec le milieu extérieur (thermostat) à la température T et où $sigma$ est le terme de production d'entropie tel que $\sigma > 0$.
Le résultat fondamental de ce calcul est le suivant : la source d'entropie σ peut être mis sous la forme :

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k \quad (3.24)$$

c'est à dire la somme de produit de flux \mathbf{J} par les forces motrices \mathbf{X} correspondants, avec :

\mathbf{J}_q : flux de chaleur

\mathbf{J}_k : flux de constituant k

$\mathbf{X}_q : \nabla(\frac{1}{T})$

$\mathbf{X}_k = \frac{\mathbf{F}_k}{T} - \nabla(\frac{\mu_k}{T})$

où \mathbf{F}_k est la force extérieure appliquée au constituant k (champ électrique par exemple).

La source d'entropie peut alors s'écrire

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^{p-1} \mathbf{J}_k (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_p) \quad (3.25)$$

L'avantage de la thermodynamique des processus irréversibles est de relier les coefficients à des grandeurs mesurables expérimentalement. Elle autorise de plus l'existence de coefficients croisés traduisant l'interdépendance des mouvements des différentes espèces suite à des interactions.

3.3.3 Flux ionique - Approche quantique - Modèle de Eyring

Ce modèle permet de décrire le transport dans la membrane de façon énergétique et statistique. Le déplacement à travers l'échangeur d'ions peut être vu comme le franchissement d'une série de barrière d'énergie.

On peut définir la constante de vitesse k_v correspondant au franchissement d'une barrière de potentiel de la manière suivante :

$$k_v = \frac{k_B T}{h} A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \quad (3.26)$$

avec ΔH^* représentant l'enthalpie d'activation, A est un facteur qui dépend du changement d'entropie et d'un coefficient de transmission. k_B , T , et h ont leur signification habituelle..

Considérons une suite de N barrières disposées à des distances d égales et dont les constantes de vitesse sont homogènes et toutes égales à k_v° . En l'absence de forces extérieures, si la membrane sépare deux milieux de concentration C_{gauche} et C_{droite} , le flux s'écrit alors :

$$J = \frac{dk_v^\circ}{N} (C_{gauche} - C_{droite}) \quad (3.27)$$

Si une force extérieure, prenant localement la valeur F_i au niveau de la i -ième barrière, vient modifier l'énergie nécessaire au franchissement de cette barrière, les coefficients d'échange devront être modifiés comme suit :

$$\vec{k}_{v_i}^{F_i} = \vec{k}_{v_i} \cdot \exp\left(\frac{W_i}{2RT}\right) \quad (3.28)$$

$$\overleftarrow{k}_{v_i}^{F_i} = \overleftarrow{k}_{v_i} \cdot \exp\left(\frac{-W_i}{2RT}\right) \quad (3.29)$$

De nombreuses forces extérieures peuvent engendrer le transfert : champ électrique, gradient de pression, force de friction. En supposant des barrières identiques en dimension et en énergie, on peut retrouver des formes équivalentes à la loi de Fick ou des équations de Nernst-Planck. Un des avantages de la théorie des vitesses absolues est de pouvoir prendre facilement en compte la présence de réactions chimiques.

3.3.4 Flux ionique - Approche de Spiegler

C'est une approche macroscopique du transfert ionique. Elle repose sur une analogie avec la mécanique classique. Les échanges d'énergie entre les espèces lors du mouvement représente les *frottements*. La dissipation sous forme d'énergie thermique est supposée nulle, les *frottements* représentent le pendant macroscopique des interactions moléculaires au niveau microscopique.

L'état énergétique d'une espèce est la somme de différentes énergies potentielles :

$$W_{tot} = W_p + W_T + W_\Phi + \mu_k \quad (3.30)$$

avec W_p dépendant de la pression P , W_T dépendant de la température T , W_Φ dépendant du potentiel électrique et μ_k dépendant de la concentration C_k de l'espèce k . Si l'énergie potentielle de l'espèce k est fonction de la position, il apparaîtra une force motrice généralisée F_k tendant à amener l'ion k vers un état de plus faible énergie potentielle. Pour un transfert isotherme mono-dimensionnel, la force généralisée sera définie par la relation :

$$F_k dx = -dW_{tot}^k = -d\tilde{\mu}_k \quad (3.31)$$

Pour un transport tri-dimensionnel, on pourra l'écrire sous la forme :

$$\mathbf{F}_k = -\overrightarrow{\text{grad}}\tilde{\mu}_k \quad (3.32)$$

La présence d'un état stationnaire pour le transport, sous l'influence d'une force, implique l'existence d'une force d'interaction entre les particules et le milieu dans lequel elles se déplacent. Dans l'état stationnaire, où la vitesse de transfert est constante, la force motrice est compensée par la force d'interaction. Le formalisme de Spiegler permet d'introduire des coefficients de couplage dans les équations de transfert macroscopique d'expression simple.

3.3.5 Continuité de flux - Conservation de la masse

Les équations donnant le flux ionique molaire ne suffisent pas à décrire correctement le transport, il est nécessaire que le bilan des espèces transportées soit vérifié.

Soit un volume V délimité par une surface S , la variation de la quantité de substance M présente à l'intérieur du volume par unité de temps est proportionnelle à l'intégrale du flux de substance traversant la surface :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = - \oint \mathbf{J} d\mathbf{S} \quad (3.33)$$

Sachant que

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \int \frac{\partial \psi}{\partial t} dV \quad (3.34)$$

et en utilisant le théorème de Gauss-Ostrogradsky, on obtient le résultat suivant :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -div \mathbf{J} \quad (3.35)$$

3.3.6 Potentiel, champ et charge électrique

Pour un milieu contenant des ions, il est possible de définir la densité de charge électrique locale existant dans un volume élémentaire. Cette densité locale de charge ρ est égale à la somme des densités de charge de chacune des espèces présentes, soit :

$$\rho = F \sum_{k=1}^N z_k C_k \quad (3.36)$$

où z_k est la valence de l'espèce k et C_k sa concentration, et F le Faraday.

3.3.7 Courant électrique transportée par les espèces chargées

Le déplacement des différentes espèces chargées en solution et dans les membranes est à l'origine d'un courant électrique.

Dans le cas général, c'est à dire dans l'état transitoire et en présence d'une charge d'espace pouvant varier, le courant total est la somme du courant faradique et du courant de déplacement. La densité du courant total égale donc :

$$I = I_F + I_D \quad (3.37)$$

soit,

$$I = F \sum_{k=1}^N z_k J_k + \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (3.38)$$

Le courant de déplacement provient d'une incompatibilité entre le théorème d'Ampère ($div \mathbf{j} = 0$) et le théorème de la conservation de la charge ($div \mathbf{j} = -\frac{d\rho}{dt}$). Pour harmoniser ces deux théorèmes, un deuxième terme fut ajouté par Maxwell correspondant au courant de déplacement ($rot \mathbf{H} = \mathbf{j} + \epsilon \frac{d\mathbf{E}}{dt}$).

3.4 Exemples

Une caractéristique des membranes échangeuses d'ions est la grande différence de perméabilité pour les contre-ions et les co-ions (permsélectivité). Les caractéristiques des flux, l'action du potentiel de diffusion dans la membrane et la permsélectivité des contre-ions sont les clefs de la compréhension des phénomènes de diffusion dans les systèmes membranaires. Dans la solution, les concentrations sont maintenues à un niveau constant si il y a agitation. L'agitation de la solution, cependant, n'affecte par les couches de diffusion de Nernst. La vitesse de diffusion dans la solution d'un coté de la solution à l'autre coté peut être contrôlé par diffusion soit avec une membrane soit avec un film. La migration du solvant à travers la membrane (osmose) est un phénomène extrêmement important.

L'effet sur la diffusion dans des membranes échangeuses d'ions est généralement faible. Par la suite, on considérera les surfaces de la membrane comme planes et parallèles entre elles, ainsi que l'uniformité de la section de la membrane. Tous les flux sont considérés normaux à la surface de la membrane (diffusion uni-dimensionnelle) et constants à l'état d'équilibre.

3.4.1 Diffusion d'un électrolyte

Considérons un système dans lesquels une membrane est placée entre deux solutions contenant le même électrolyte [24] [25]. L'électrolyte diffuse en allant de la solution la plus concentrée à travers la membrane jusqu'à la solution la plus diluée. Nous avons dans ce cas seulement deux espèces d'ions mobiles, un cation et un anion [26] [27] [28] [29] [30] [31]. On insistera sur le fait que l'on considère les phénomènes de convection négligeable. Dans ces conditions, les équations du système sont :

$$J_+ = -\bar{D}_+ \left(\frac{d\bar{C}_+}{dx} + z_+ \bar{C}_+ \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + \bar{C}_+ \frac{d \ln \bar{a}_+}{dx} \right) \quad (3.39)$$

et

$$J_- = -\bar{D}_- \left(\frac{d\bar{C}_-}{dx} + z_- \bar{C}_- \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + \bar{C}_- \frac{d \ln \bar{a}_-}{dx} \right) \quad (3.40)$$

L'équation d'électroneutralité donne :

$$z_+ \bar{C}_+ + z_- \bar{C}_- + \omega Q = 0 \quad (3.41)$$

Sans courant électrique, on peut rajouter cette équation :

$$z_+ J_+ + z_- J_- = 0 \quad (3.42)$$

A l'état quasi-stationnaire, on aura

$$J_+, J_- = Cste \quad (3.43)$$

\bar{C}_+ et \bar{C}_- sont respectivement les concentrations des cations et des anions dans la membrane. ϕ représente le potentiel électrique et \bar{a}_+ (et \bar{a}_-) les coefficients d'activités des différentes espèces dans la membrane. Enfin, ω correspond au signe de la charge de la membrane et Q à la concentration des sites fixes échangeurs dans la membrane.

L'ion possédant la meilleure mobilité se déplace plus rapidement, mais cela produit un champ électrique (potentiel de diffusion) lequel tend à ralentir les ions les plus rapides et à accélérer les plus lents. En utilisant la relation entre les coefficients d'activités \bar{a}_+ et \bar{a}_- et le coefficient d'activité moyen \bar{a}_\pm de l'électrolyte et en introduisant les concentrations relatives $\bar{\chi}_+$ et $\bar{\chi}_-$ définies par

$$\bar{\chi}_+ = \frac{z_+ \bar{C}_+}{Q} \quad (3.44)$$

$$\bar{\chi}_- = -\frac{z_- \bar{C}_-}{Q} \quad (3.45)$$

$$\bar{a}_+^{z_+} \bar{a}_-^{z_-} = \bar{a}_\pm^{z_+ - z_-} \quad (3.46)$$

on obtient l'équation suivante en exprimant le potentiel électrique et en l'injectant dans les équations précédentes et en réorganisant :

$$z_+ J_+ = -\bar{D}_+ Q \frac{a\bar{\chi}_+ - 1 + a\bar{\chi}_+(\bar{\chi}_+ + \omega) \frac{d \ln \bar{a}_+}{d\bar{\chi}_+}}{b\bar{\chi}_+ - 1} \frac{d\bar{\chi}_+}{dx} \quad (3.47)$$

$$= \mathfrak{F}(\bar{\chi}_+) \frac{d\bar{\chi}_+}{dx} \quad (3.48)$$

avec $a = \frac{z_+ - z_-}{wz_-}$ et $b = \frac{z_+ \bar{D}_+ - z_- \bar{D}_-}{wz_- \bar{D}_-}$. En intégrant l'équation précédente, on obtient l'expression suivante du flux à l'intérieur de la membrane :

$$z_+ J_+ = -\frac{1}{d} \int' \mathfrak{F}(\bar{\chi}_+) d\bar{\chi}_+ \quad (3.49)$$

Le profil de concentration $\bar{\chi}_+$ peut être calculé à partir de

$$x(\bar{\chi}_+) = \frac{d \int_{\bar{\chi}_+(x=0)}^{\bar{\chi}_+(x)} \mathfrak{F}(\bar{\chi}_+) d\bar{\chi}_+}{\int_{\bar{\chi}_+(x=0)}^{\bar{\chi}_+(x=d)} \mathfrak{F}(\bar{\chi}_+) d\bar{\chi}_+} \quad (3.50)$$

Grâce aux dernières équations, le flux et le profil de concentration sont fonctions des concentrations $\bar{\chi}_+(x=0)$ et $\bar{\chi}_+(x=d)$ dans la membrane. On peut déterminer à partir des concentrations l'expression de l'équilibre de Donnan :

$$\bar{\chi}_+^{z_-} (\bar{\chi}_+ + \omega)^{z_+} = \left(\frac{C f_{\pm}}{Q f_{\pm}} \right)^{z_+ - z_-} \quad (3.51)$$

Si les concentrations des solutions sont beaucoup petites que celles des groupes ioniques, le phénomène d'exclusion de Donnan des co-ions devient très forte. Avec une membrane échangeuse de cations, l'expression de $\bar{\chi}_+$ approche l'unité tandis que pour une membrane échangeuse d'anions, la valeur approche zéro.

On peut réduire l'expression précédente pour les cas des membranes échangeuses de cations et d'anions :

$$z_+ J_+ (\lim \bar{\chi}_+ \rightarrow 1) = -\bar{\chi}_- \frac{X d\bar{\chi}_+}{dx} \quad (3.52)$$

et

$$z_+ J_+ (\lim \bar{\chi}_+ \rightarrow 0) = -\bar{\chi}_+ \frac{X d\bar{\chi}_+}{dx} \quad (3.53)$$

La vitesse de diffusion est contrôlée par les co-ions. C'est une généralisation de la loi qui veut que la diffusion soit contrôlée par l'espèce minoritaire. Les lois de limitation combinées avec l'expression de l'équilibre de Donnan exprime la dépendance du flux par rapport aux concentrations des solutions, par rapport aux groupes d'échange et à la valence des ions.

3.4.2 Systèmes bi-ionique

Dans ce cas, la membrane se trouve entre deux solutions contenant différents ions mais avec un ion commun dans les deux solutions Y : **AY** — **membrane** — **BY**.

Le flux des co-ions à l'intérieur de la membrane ne peut être négligés [32] dans le cas général. Dans ce cas, il n'y a pas de solutions simples aux équations de flux ; le flux et

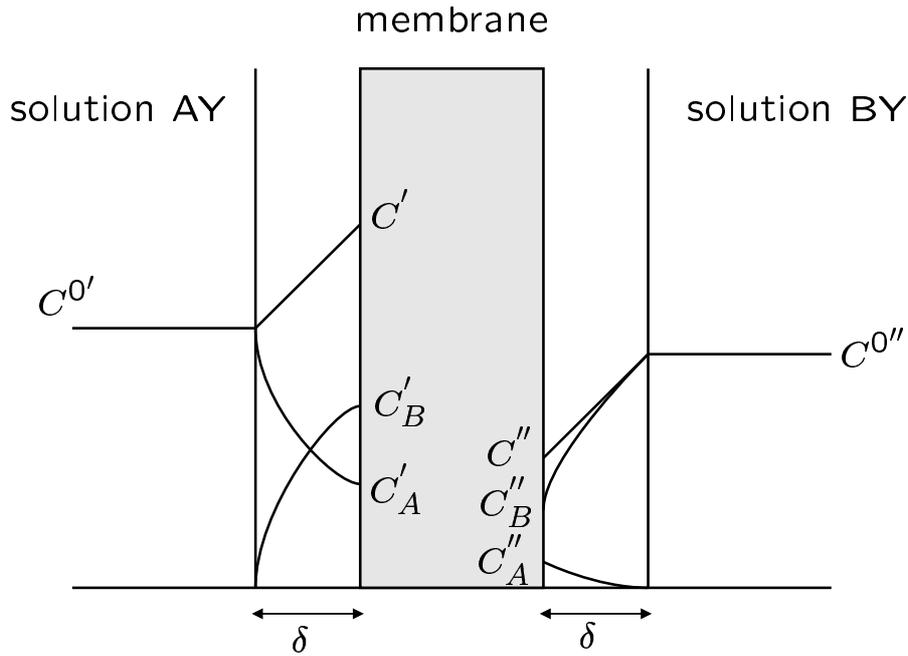


Figure 3.3: Profils de concentration pour la diffusion d'un système bi-ionique

les différents profils de concentration peuvent être calculés à partir de l'intégration des équations générales du flux [33] [34] [35]. Néanmoins, si la concentration dans la solution est plus petite que celle des groupes d'échange, la membrane est permselective pour les contre-ions, le flux des co-ions étant négligeable, figure 3.3. On négligera les effets de convection.

Diffusion à l'intérieur de la membrane Pour ce cas spécifique de deux contre-ions A et B, et lorsque les phénomènes de diffusion et la présence des co-ions sont négligés, on obtient les équations suivantes :

$$J_A = -\bar{D}_A \left(\frac{d\bar{C}_A}{dx} + z_A \bar{C}_A \frac{\mathfrak{F}}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + \bar{C}_A \frac{d \ln \bar{f}_A}{dx} \right) \quad (3.54)$$

et

$$J_B = -\bar{D}_B \left(\frac{d\bar{C}_B}{dx} + z_B \bar{C}_B \frac{\mathfrak{F}}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + \bar{C}_B \frac{d \ln \bar{f}_B}{dx} \right) \quad (3.55)$$

L'équation d'électroneutralité est :

$$z_A \bar{C}_A + z_B \bar{C}_B = -\omega \bar{C}, \quad (3.56)$$

$$z_A J_A + z_B J_B = 0, \quad (3.57)$$

$$J_A, J_B = Cste. \quad (3.58)$$

où \bar{C} est la concentration en contre-ions et w est le signe de la charge des sites de la membrane. A partir de ces équations, le flux d'inter-diffusion et les profils de concentration peuvent être obtenus. En introduisant la fraction ionique \bar{x}_A et \bar{x}_B définies par :

$$\bar{x}_A \equiv \frac{z_A \bar{C}_A}{-\omega \bar{C}} \quad \bar{x}_B \equiv \frac{z_B \bar{C}_B}{-\omega \bar{C}} \quad (3.59)$$

On obtient finalement en combinant les équations précédentes :

$$z_A J_A = -\bar{D}_A \bar{D}_B (-\omega \bar{C}) \frac{\bar{x}_A (z_A - z_B) + z_B - \bar{x}_A (1 - \bar{x}_A) \frac{d \ln K'_{aB}}{d \bar{x}_A}}{\bar{x}_A (\bar{D}_A z_A - \bar{D}_B z_B) + \bar{D}_B z_B} \frac{d \bar{x}_A}{dx} \quad (3.60)$$

$$= \mathfrak{G}(\bar{x}_A) \frac{d \bar{x}_A}{dx} \quad (3.61)$$

En intégrant l'équation précédente en utilisant les conditions limites suivantes $x = 0$, $\bar{x}_A = 1$; et $x = d$, $\bar{x}_A = 0$, on obtient finalement l'équation suivante :

$$z_A J_A = -\frac{1}{d} \int_0^d \mathfrak{G}(\bar{x}_A) d \bar{x}_A \quad (3.62)$$

Le profil de concentration \bar{x}_A ne peut être écrit explicitement. On peut le calculer grâce à

$$x(\bar{x}_A) = \frac{d \int_{\bar{x}_A(x)}^1 \mathfrak{G}(\bar{x}_A) d \bar{x}_A}{\int_0^1 \mathfrak{G}(\bar{x}_A) d \bar{x}_A} \quad (3.63)$$

Les intégrales des deux équations précédentes peuvent être déterminées graphiquement. Cependant, si les quantités \bar{C} , K'_{aB} , \bar{D}_A et \bar{x}_A sont constants par rapport à \bar{x}_A , on peut alors expliciter les équations précédentes :

$$z_A J_A = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (-\omega \bar{C})}{(\bar{D}_A z_A - \bar{D}_B z_B) d} \left(z_A - z_B + \frac{z_A z_B (\bar{D}_A - \bar{D}_B)}{\bar{D}_A z_A - \bar{D}_B z_B} \ln \frac{\bar{D}_A z_A}{\bar{D}_B z_B} \right) \quad (3.64)$$

et

$$x(\bar{x}_A) = d \frac{\bar{x}_A - 1 + \frac{z_A z_B (\bar{D}_A - \bar{D}_B)}{(z_A - z_B) (\bar{D}_A z_A - \bar{D}_B z_B)} \ln \left(\frac{\bar{D}_B z_B}{\bar{D}_A z_A} + \bar{x}_A \left(1 - \frac{\bar{D}_B z_B}{\bar{D}_A z_A} \right) \right)}{\frac{z_A z_B (\bar{D}_A - \bar{D}_B)}{(z_A - z_B) (\bar{D}_A z_A - \bar{D}_B z_B)} \ln \frac{\bar{D}_B z_B}{\bar{D}_A z_A} - 1} \quad (3.65)$$

Dans le cas de contre-ions ayant des valences semblables, on obtient alors :

$$z_A J_A = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (-\omega \bar{C})}{(\bar{D}_A - \bar{D}_B) d} \ln \frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} \quad \bar{D}_A \neq \bar{D}_B \quad (3.66)$$

$$= \frac{\bar{D}_A (-\omega \bar{C})}{d} \quad \bar{D}_A = \bar{D}_B \quad (3.67)$$

et

$$\bar{x}_A(x) = \frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_A - \bar{D}_B} \left[\left(\frac{\bar{D}_B}{\bar{D}_A} \right)^{\frac{x}{d}} - \frac{\bar{D}_B}{\bar{D}_A} \right] \quad \bar{D}_A \neq \bar{D}_B \quad (3.68)$$

$$= 1 - \frac{x}{d} \quad \bar{D}_A = \bar{D}_B \quad (3.69)$$

La fonction $G(\bar{x}_a)$ et les fonctions précédentes ne sont pas fonctions des concentrations des solutions. De plus, le flux et les profils de concentrations sont indépendants des concentrations des solutions. Le flux d'inter-diffusion, en accord avec l'équation précédente

3.5. CARACTÉRISATION DE CERTAINES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES SYSTÈMES ÉL

est proportionnelle à la concentration en équivalent des contre-ions et approximativement proportionnelle à la concentration des groupes ioniques fixes. Enfin, le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. La forme des profils de concentrations dépend grandement du rapport de mobilité $\frac{D_A}{D_B}$ des deux contre-ions de la membrane.

3.5 Caractérisation de certaines propriétés de transport des systèmes électro-membranaires

3.5.1 Conductivité

La résistance d'une membrane est une caractéristique dont la mesure est délicate à obtenir. Par définition, elle est égale au rapport de la tension U au courant I :

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{G} \quad (3.70)$$

où G représente la conductance de la membrane.

A partir de la résistance R , on obtient la valeur de la conductivité σ du matériau étudié, grâce à la relation suivante :

$$\sigma = \frac{d}{RS} = \frac{1}{\rho} \quad (3.71)$$

où d est l'épaisseur de la membrane, S étant sa surface et ρ sa résistivité.

De manière générale, la mesure de la résistance peut s'effectuer avec un système à plusieurs électrodes, la membrane mise ou non en solution, en appliquant préférentiellement la méthode de spectroscopie d'impédance [36] [37] [38].

3.5.2 Nombre de transport

Trois types de nombres de transport [39] [40] sont utilisés pour évaluer les propriétés de sélectivité des membranes échangeuses :

- le nombre de transport effectif t^e où un gradient de concentration et un champ électrique externe sont présents dans le système membranaire ;
- le nombre de transport électrométrique t^{elm} quand il existe une différence de concentration ;
- le nombre de transport migrationnel t^m où seul un champ électrique extérieur est appliqué.

Le nombre de transport effectif t_i^e , d'un ion i exprime la fraction du courant total effectivement transporté par cet ion. Il est défini par la relation suivante :

$$t_i^e = \frac{F|z_i|J_i}{j} \quad (3.72)$$

où J_i est la densité de flux molaire de l'ion i , z_i sa valence et j la densité de courant appliqué.

3.5.3 Permsélectivité

La sélectivité d'une membrane [41] [42] [43] est l'une des propriétés les plus importantes. Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions d'un compartiment à l'autre. La permsélectivité dépend de la nature des électrolytes, de la différence de concentration entre les solutions et de la nature des forces de transfert.

La permsélectivité d'une membrane à un ion donné est caractérisée par l'intermédiaire d'un nombre de transport défini comme étant la fraction du courant transportés par cet ion.

Dans une membrane parfaitement sélective, le nombre de transport des contre-ions est égal à l'unité, tandis que celui des co-ions est nul. La somme des nombres de transport est dans tous les cas :

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3.73)$$

L'expression de la permsélectivité p est donnée par la relation :

$$p = \frac{z(t_m - t_s)}{(1 - z)t_s} \quad (3.74)$$

dans laquelle t_m représente le nombre de transport du contre-ion [44] dans la membrane, t_s le nombre de transport dans la solution, et z représentant la valence de l'ion.

3.6 Les procédés électromembranaires classiques

3.6.1 Dialyse

La dialyse est un procédé grâce auquel des solutés ioniques ou non peuvent être transportés selon leur gradient d'activité, par diffusion à travers une membrane, dont le rôle est d'empêcher le transport convectif du solvant ; celui-ci est toutefois susceptible de diffuser lui aussi, sous l'effet d'une différence de pression osmotique.

3.6.1.1 Dialyse simple

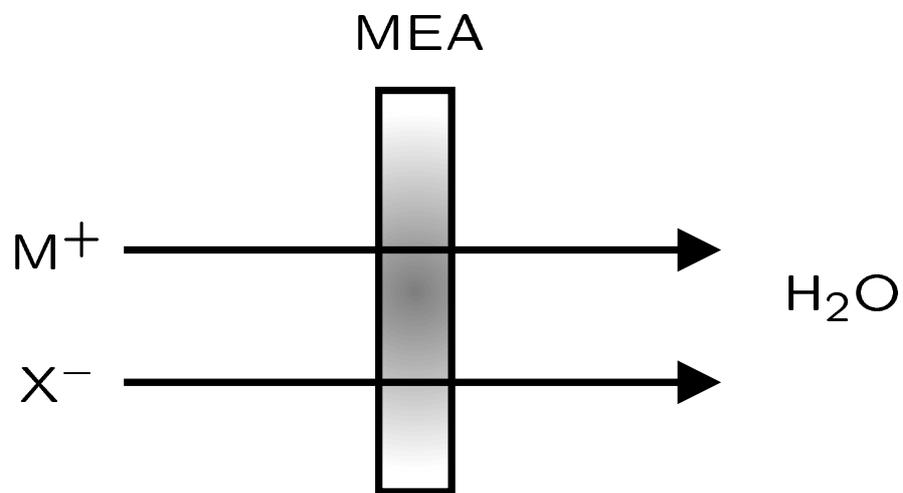
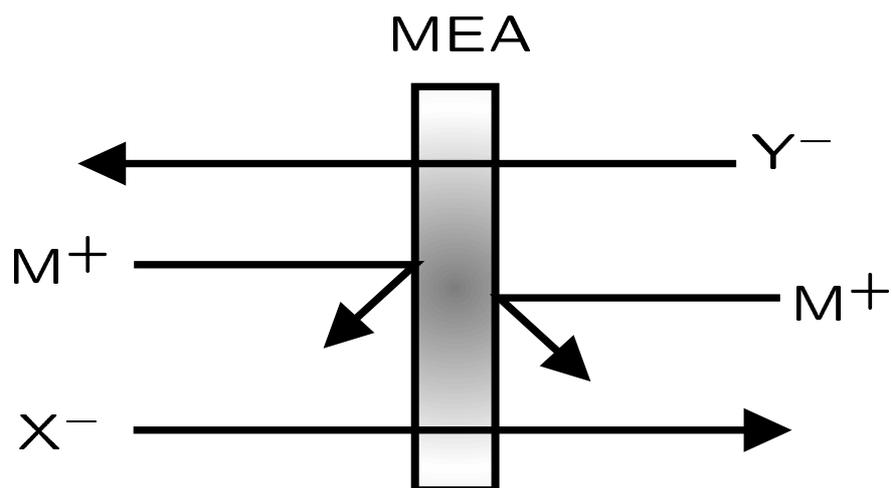
La dialyse simple, figure 3.4, se caractérise par le fait qu'un seul type d'ion est transporté au sein du matériau échangeur. Considérons une membrane échangeuse d'ions, par exemple une membrane anionique, de part et d'autre de la membrane se trouve une solution d'eau pure et une solution d'électrolyte M^+, X^- , alors seul les anions X^- , accompagnés des ions M^+ , passent au travers du matériau échangeur.

3.6.1.2 Dialyse croisée

En ce qui concerne la dialyse croisée, figure 3.5, le principe est le même que pour la dialyse simple sauf que de part et d'autre du matériau échangeur se trouvent deux types d'ions X^- et Y^- . L'ion X^- allant d'un compartiment à l'autre et inversement pour l'ion Y^- .

3.6.2 Électrodialyse

L'électrodialyse est la technique séparative la plus répandue parmi celles qui font intervenir des membranes échangeuses d'ions [45] [46]. Reposant sur un principe connu depuis

Figure 3.4: Représentation d'une dialyse simple M^+ , X^- Figure 3.5: Représentation du principe de dialyse croisée M^+ , X^- et M^+ , Y^-

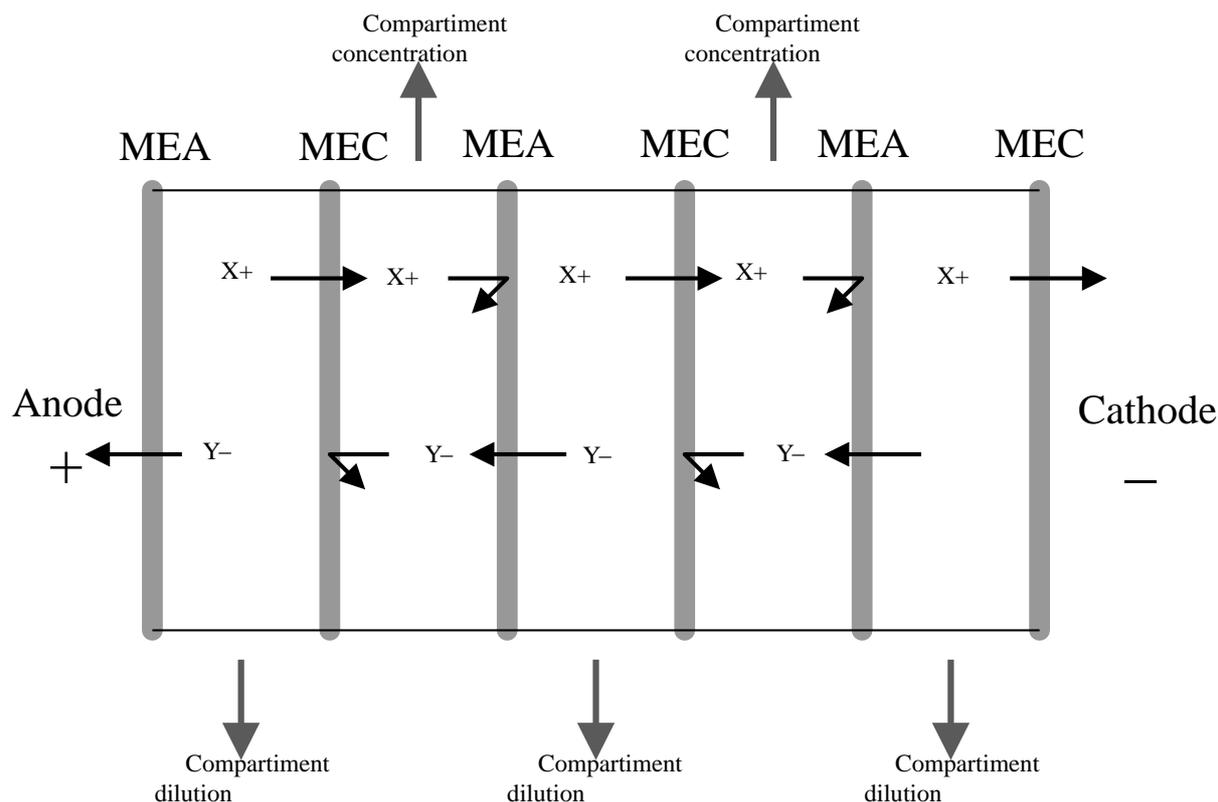


Figure 3.6: Principe de l'électrodialyse

longtemps, l'électrodialyse a d'abord été mise en oeuvre avec des membranes sans grande perméabilité, et a été utilisée pour débarrasser de leurs sels certaines solutions.

L'électrodialyse est une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'action d'un champ électrique.

Lorsqu'une solution ionisée est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode, en traversant respectivement les membranes échangeuses de cations et les membranes échangeuses d'anions. Grâce à une disposition alternée de les membranes échangeuses d'anions, et réciproquement [47] [48].

Il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments de même parité (concentrât) et une diminution dans les compartiments adjacents (diluât). Les compartiments sont alimentés en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue hydraulique. En régime stationnaire, le transport des ions correspond à un courant d'intensité i constante impliquant nécessairement une électrolyse du soluté ou du solvant aux électrodes, qui sont placées aux extrémités du dispositif. Le schéma de principe est représenté sur la figure 3.6

Le dessalement d'eaux saumâtres pour produire de l'eau potable ou ultra-pure et le dessalement de l'eau de mer pour la production de sel représentent les principales applications.

3.6.2.1 Électrodialyse à membranes bipolaires

La membrane bipolaire est un assemblage d'une couche échangeuse d'ions et d'une couche échangeuse de cations. A la jonction de ces deux couches, se produit, sous l'effet d'un

champ électrique suffisamment intense, une dissociation de l'eau qui génère des protons et des ions OH^- . Ces derniers, toujours sous l'effet du champ électrique, migreront dans la couche échangeurs d'anions pour être transférés dans la solution aqueuse. L'avantage de ces membranes est de générer en même temps sur chacune de leurs faces des protons et des ions OH^- issus d'une seule réaction de dissociation de l'eau. Contrairement à l'électro-électrodialyse, les membranes bipolaires permettent de générer des acides et des bases sans dégagement gazeux et sans réaction électrochimique.

3.6.2.2 Désionisation

L'électrodésionisation est un procédé de séparation ionique associant deux procédés : l'échange d'ions et l'électrodialyse.

Ce procédé fut décrit pour la première fois en 1955 par Walters ; puis en 1957 par Kollsman qui déposa deux brevets. La solution à déminéraliser s'écoule dans les compartiments de dilution de l'électrodialyseur, contenant un mélange de résines échangeuses de cations et d'anions. Sous l'effet du champ électrique les ions présents en solutions migrent facilement dans les grains de résines, puis dans les membranes et se concentrent dans les compartiments de concentration. On peut faire de l'électrodésionisation sur résines échangeuses d'ions ainsi que sur textiles échangeurs d'ions.

Chapitre 4

La spectroscopie Raman



LA SPECTROSCOPIE Raman a été découverte en 1929 par Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN. Il fut prix Nobel de Physique en 1930 pour cette découverte.

4.1 Principes généraux de l'effet Raman

La spectroscopie de diffusion Raman [49] est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule (et également rotationnel dans le cas des gaz).

Si l'on néglige les translations d'ensemble, d'énergie très faible, l'état d'une molécule peut se décrire à partir des fonctions d'onde rotationnelle Ψ_{rot} , vibrationnelle Ψ_{vib} et électronique Ψ_{el} qui lui sont associées.

La fonction d'onde globale ψ peut s'écrire en un produit des trois fonctions d'onde correspondantes :

$$\Psi = \Psi_{rot}\Psi_{vib}\Psi_{el} \quad (4.1)$$

On retrouve ainsi que l'énergie E du système est égale à la somme des trois énergies (qui ont des énergies d'ordre de grandeur très différent) :

$$E = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \quad (4.2)$$

Le diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule est donc entièrement déterminé par la connaissance des ces nombres quantiques, J , v , et n (respectivement nombres quantiques de rotation, de vibration, et électronique).

Si une molécule comporte N atomes, son état vibrationnel est déterminé de façon exacte par l'évolution temporelle de chacune des trois coordonnées (x, y, z) associées à chaque atome. $3N$ coordonnées que nous désignerons par $q_i (i = 1, \dots, 3N)$ sont donc nécessaires. Pour chacun de ces mouvements, tous les atomes vibrent en phase et à la même fréquence. Parmi ces $3N$ solutions, 6 sont de fréquences nulles et correspondent aux trois mouvements de rotation et de translation d'ensemble de la molécule.

Le traitement quantique de la molécule polyatomique est analogue à celui de la molécule diatomique. Pour chaque coordonnée normale, on obtient ainsi (voir Annexe pour plus de précisions) :

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) + \text{termes harmoniques} \quad (4.3)$$

Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_o , comportant outre un champ magnétique sinusoïdal, un champ électrique de même fréquence, peut se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation de l'état de polarisation électrique de cette molécule. De la même manière, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge, si ce mouvement modifie le moment dipolaire μ de la molécule. Une vibration de coordonnée normale Q peut absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée $\frac{\partial\mu}{\partial Q}$ est non nulle. Inversement, une vibration polaire peut émettre un champ électromagnétique à la même fréquence. Ce phénomène est appelé émission.

4.1.1 L'effet Raman

La polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \mathbf{P} sous l'effet du champ électrique \mathbf{E} , ce qui s'écrit :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (4.4)$$

où α est un tenseur d'ordre 2, représenté par une matrice symétrique. Si le champ \mathbf{E} oscille à la fréquence ν :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (4.5)$$

et si la molécule vibre à la fréquence ν_v et que cette vibration de coordonnée normale Q fasse intervenir une variation d'un élément α_{ij} du tenseur α , nous pouvons alors écrire :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 Q \quad (4.6)$$

avec $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$.

L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} , proportionnel à P , comporte donc, outre un terme en $\cos(2\pi\nu t)$ qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle diffusion Rayleigh ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes, qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \sim P = (\alpha_{ij})_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_v)t] \quad (4.7)$$

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_v$ et $\nu - \nu_v$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes et Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0$ est non nulle, c'est à dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

Si ν est très grand par rapport à tous les ν_v , le phénomène le plus probable est alors une diffusion pour laquelle le mécanisme peut être décrit, de façon schématique de la manière suivante : lors de l'excitation par le photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel. On montre une nouvelle fois que seuls les niveaux $v - 1$, v et $v + 1$ sont possibles, ce qui amène à une diffusion de photons d'énergie $h\nu$ (diffusion Rayleigh), $h(\nu - \nu_v)$ (diffusion Raman Stokes) et $h(\nu + \nu_v)$ (diffusion Raman

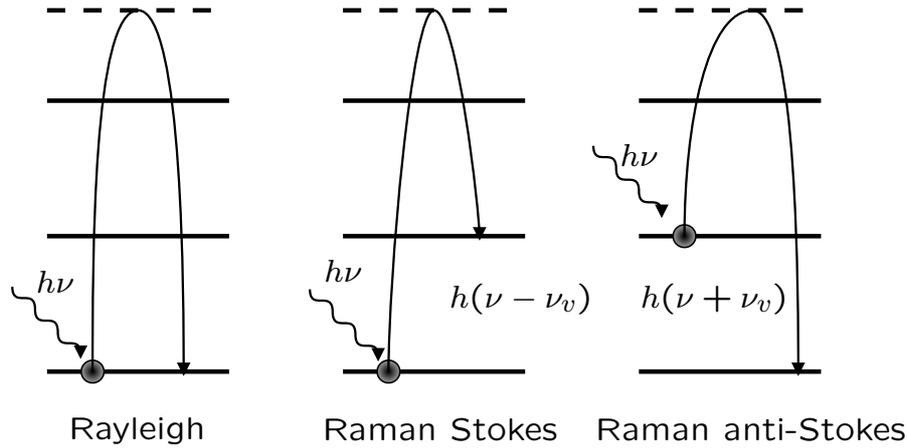


Figure 4.1: Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle

anti-Stokes). La diffusion Rayleigh est la plus probable, alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont défavorisées. Ces phénomènes sont représentés sur la figure 4.1

Quelle que soit la température, le niveau vibrationnel fondamental est toujours plus peuplé que le premier niveau excité (loi de Boltzmann). Donc, la diffusion issue de ce niveau fondamental, qui est proportionnelle à son peuplement, est donc toujours plus intense que celle provenant du premier niveau excité (moins peuplé que le fondamental). Cela explique le fait expérimentalement observé, que les raies Stokes sont plus intense que les raies anti-Stokes.

Le rapport des intensités des raies Stokes I_S et anti-Stokes I_{AS} est déterminé par la relation :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp \left(\frac{-h\nu_v}{RT} \right) \quad (4.8)$$

La connaissance de I_S et I_{AS} pour une vibration donnée peut donc être une bonne mesure de la température de l'échantillon.

4.1.2 Analyse qualitative et quantitative basée sur l'effet Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant aussi bien de mener une étude quantitative qu'une étude qualitative. L'étude qualitative permet de d'obtenir une information concernant les fréquences de vibration, les symétries de vibration, etc. Tandis que l'étude quantitative repose sur le fait que l'intensité du rayonnement diffusé est directement proportionnel à la concentration de l'espèce diffusante :

$$I_{diff} \sim C_{diff}AK \quad (4.9)$$

où A est une constante spécifique du spectre enregistré, K étant la somme des carrés des moments de transition et C_{diff} étant la concentration (ou densité) de l'espèce diffusante.

4.2 Montage classique d'un spectromètre Raman

Une installation de spectroscopie Raman comprend en général :

- Une source LASER dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée ;
- une platine porte-échantillon ;
- une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale ;
- un système d'analyse spectrale ;
- un détecteur de rayonnement très sensible ;
- une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

Selon que cette installation est prévue pour analyser des échantillons de taille relativement grande ou au contraire une quantité microscopique de matière, on parlera respectivement d'installation conventionnelle de macroanalyse ou d'installation de micro-analyse Raman. Ces deux types d'installations diffèrent principalement au niveau de la platine porte-échantillon et du dispositif de collection qui est soit un dispositif équipé d'optiques généralement de faible ouverture numérique pouvant accueillir des objets relativement volumineux, soit au contraire un véritable microscope optique muni d'objectifs à fort grandissement permettant l'observation et l'analyse d'échantillons microscopiques.

Enfin selon le type de détecteur utilisé après les systèmes dispersifs, on parlera soit de spectrométrie monocanale à balayage pour les installations équipées d'un photodétecteur monoélément et de spectroscopie multicanale pour les installations équipées d'un détecteur multiéléments tel que des barrettes de photo-diodes ou les CCD (Charge Coupled Devices).

4.3 La micro-spectroscopie Raman confocale

La micro-spectroscopie Raman ou microscopie Raman a évolué rapidement depuis 1966 lorsqu'il a été démontré par Delhaye et Migeon que l'intensité de la lumière Raman diffusée était indépendante du volume de l'échantillon. Il a été montré expérimentalement que l'intensité globale de diffusion reste constante avec la diminution de la taille de l'échantillon jusqu'aux dimensions déterminées par les limites de la diffraction, donc de la longueur d'onde de l'excitation du laser. Quelques années après, les principes de base de la microscopie Raman ont été définis et deux systèmes de micro-spectromètre furent développés. En travaillant en rétro-diffusion, on récupère la diffusion à 180° de l'excitation.

4.4 Considérations instrumentales

4.4.1 Focalisation du faisceau excitateur

En spectroscopie Raman *conventionnelle*, le faisceau laser excitateur est focalisé sur l'échantillon par une lentille d'une longueur focale de quelques centimètres. La lumière du laser est concentrée à l'intérieur d'un cylindre focal dont les dimensions sont déterminées par les limites de la diffraction, donc de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Il a

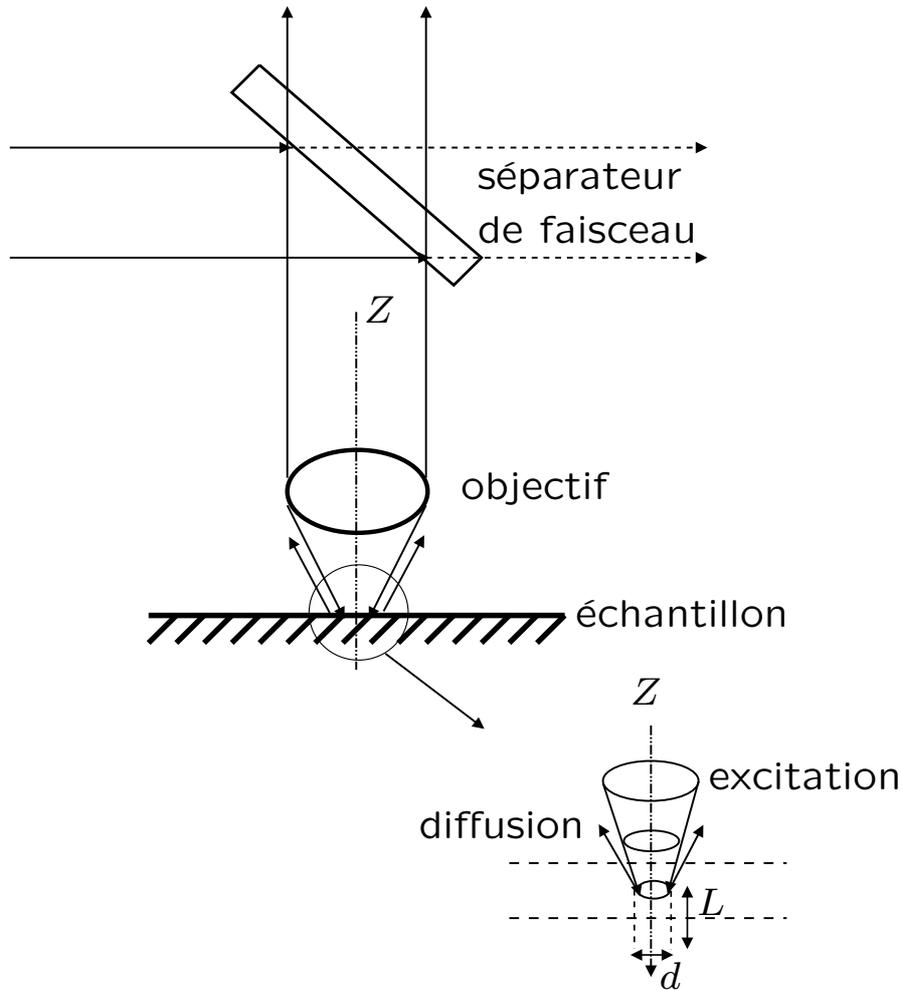


Figure 4.2: Géométrie de la rétro-diffusion

été démontré que l'effet de la focalisation du faisceau laser n'avait pas de conséquence sur la polarisation de l'excitation. Une forte irradiation peut entraîner dans certains cas des dommages graves pour le matériau étudié. La figure 4.2 précise que le volume du cylindre focal (volume responsable de la diffusion Raman), à l'intérieur du matériau étudié, est caractérisée par une longueur L , longueur du *beam waist*, et d diamètres du spot de focalisation.

La résolution spatiale horizontale de l'instrument est une fonction de la longueur d , laquelle est déterminée par la longueur d'onde de l'excitation du laser. La résolution en profondeur est déterminée par la longueur L , quantité qui peut être réduite de façon significative, par l'utilisation d'un microscope confocal. Dans le cas d'un microscope confocal, le faisceau laser est focalisé avec un objectif possédant une grande ouverture.

4.4.2 Faisceaux collectés

En accord avec la théorie semi-classique de Placzek, l'intensité de la lumière Raman diffusée est donnée par :

$$\varphi_s = \varphi_e K |\tilde{e}_s \alpha e_e|^2 d\Omega \quad (4.10)$$

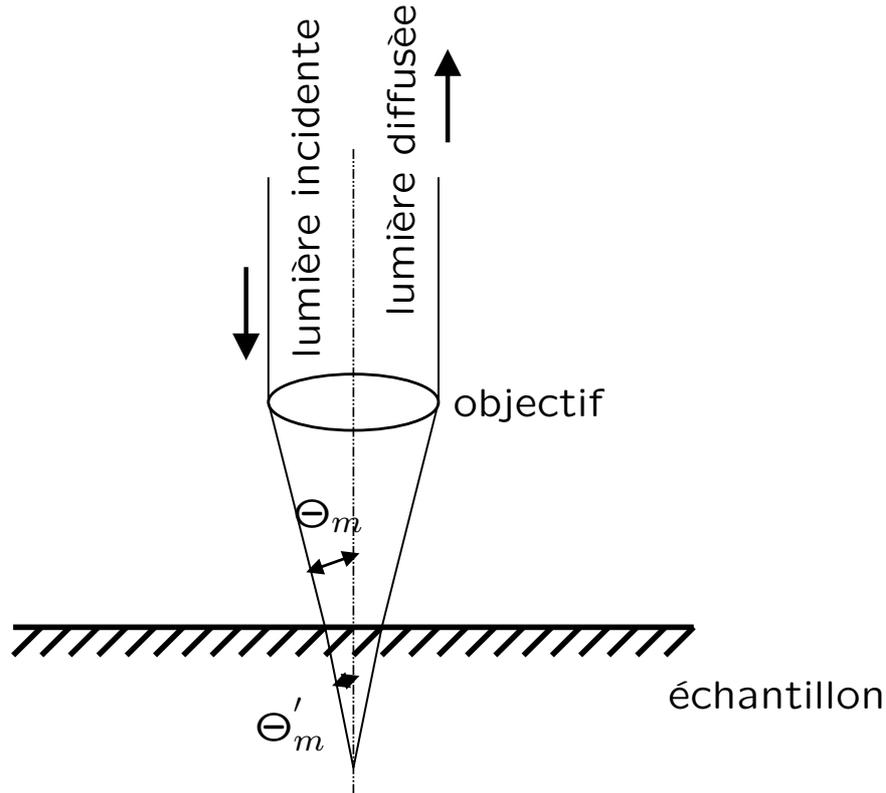


Figure 4.3: Demi-ouverture θ'_m pour un échantillon d'indice de réfraction n

avec $K = \left(\frac{a^2}{4\pi^2}\right)ks^4$, $a = \frac{1}{137}$ et ks étant le nombre d'onde.

L'énergie de diffusion par unité de temps (intensité) dans l'angle solide $d\Omega$ est donnée par φ_s , et φ_e est l'énergie par unité de surface et par unité de temps (irradiance) du rayon incident. Les vecteurs \mathbf{e}_e et \mathbf{e}_s définissent les directions du champ électrique des radiations excitatrices et de diffusion respectivement, et α le tenseur de diffusion. De tels calculs tenant compte des effets de l'objectif sont très complexes et ont été développés originalement par G. Turrell et coll.; il faut impérativement que les conditions suivantes soient satisfaites :

- la surface d'onde issu système de focalisation est aplanétique ;
- la surface de l'échantillon est perpendiculaire à l'axe de révolution du faisceau Laser et au système de focalisation ;
- l'échantillon est homogène et isotrope optiquement ;
- le point de focalisation est situé à une faible distance de la surface.

4.4.3 Microscopie confocale

Les développements majeurs en micro-spectrométrie Raman durant les dernières années sont basés sur l'extension du principe de microscopie confocale. Des déplacements de l'échantillon par rapport au microscope, lequel utilise un laser focalisé limité par le spot de diffraction a été développé dans le but d'améliorer la résolution spatiale. Contrairement au microscope conventionnel où le champ de vision est uniformément illuminé et observé, la

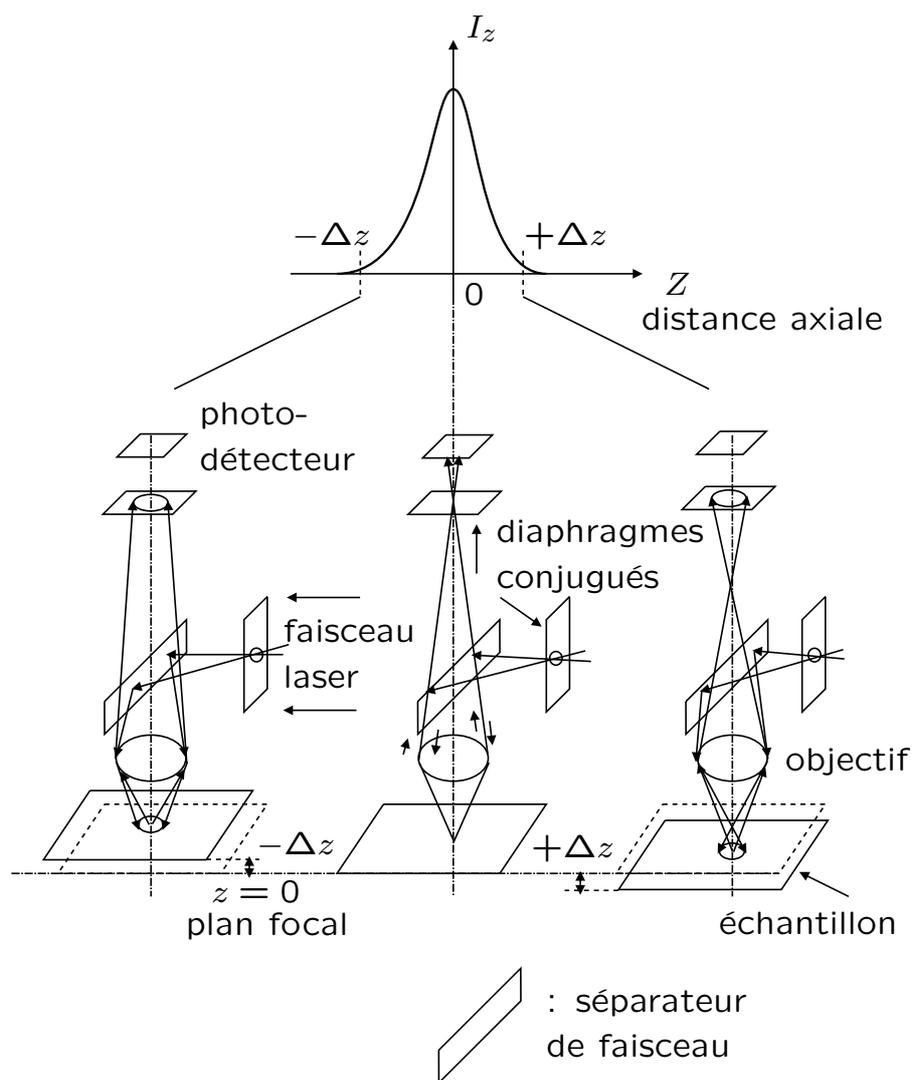


Figure 4.4: Illustration de la discrimination en profondeur

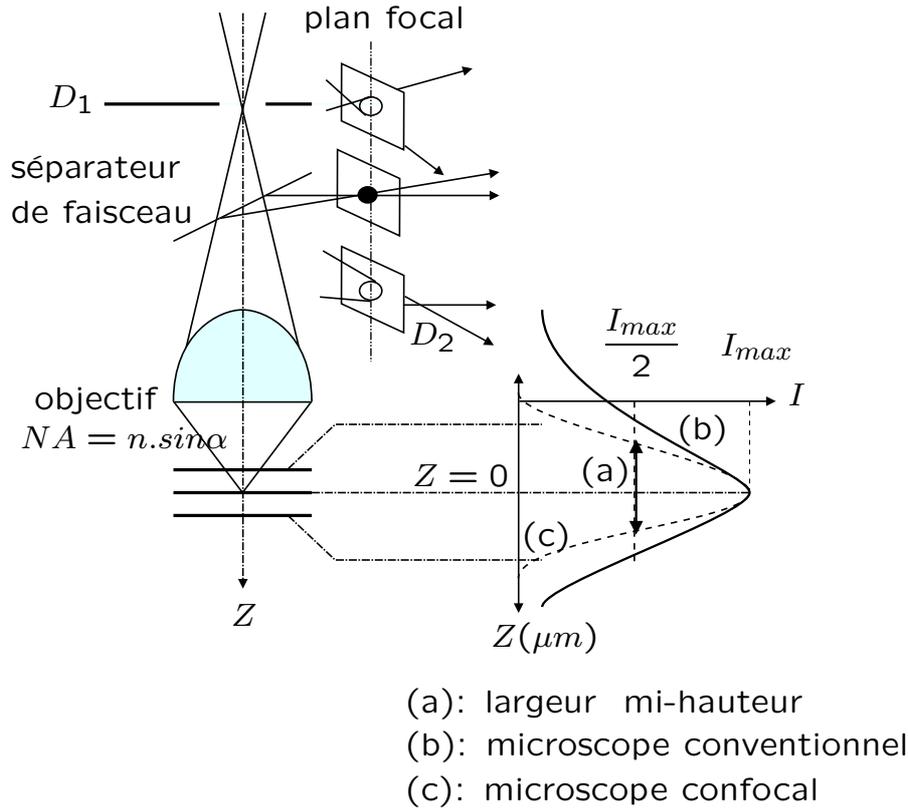


Figure 4.5: Discrimination en profondeur d'un système classique et d'un système confocal - Schéma simplifié au niveau du séparateur de faisceau

configuration confocale bénéficie de l'utilisation d'un filtrage optique (optique conjuguée) utilisant plusieurs diaphragmes. Les avantages de la micro-spectroscopie confocale sont :

- perfectionnement de la résolution latérale. L'intensité de la fonction PSF (*Point-spread Function*) pour un microscope conventionnel est donnée par

$$|h(\nu)|^2 = \left[\frac{2J_1(\nu)}{\nu} \right]^2 \quad (4.11)$$

où $\nu = \frac{2\pi}{\lambda} r \sin \alpha$ est la distance normalisée perpendiculaire à l'axe optique ; $\sin \alpha$ est l'ouverture numérique et J_1 est une fonction de Bessel de premier ordre. Pour le microscope confocale, cela devient :

$$|h(\nu)|^2 = \left[\frac{2J_1(\nu)}{\nu} \right]^4 \quad (4.12)$$

La fonction PSF est limitée par la dimension du disque de diffraction d'Airy pouvant être réduit théoriquement d'un facteur 0,7 ;

- importante amélioration de la discrimination en profondeur, qui permet de compartimenté l'analyse à l'intérieur du matériau. Un calcul complet sur la profondeur de focalisation est donné dans différents articles. Une évaluation de la distribution spatiale de l'irradiance locale dans le volume focal près de la base du faisceau laser,

en prenant en compte l'utilisation d'un objectif à large ouverture, est nécessaire pour évaluer correctement la discrimination en profondeur. La variation d'intensité le long de l'axe près du plan image pour un point objet placé à une distance normalisée u du plan focal de la lentille est donnée par :

$$\varphi(u) = |h_1(u)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{u}{4})}{\frac{u}{4}} \right|^2 \quad (4.13)$$

Pour un microscope confocal, la variation d'intensité dépend des propriétés des lentilles de l'objectif. Le profil d'intensité varie comme suit :

$$\varphi_1(u) = |h_1(u)h_2(u)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{u}{4})}{\frac{u}{4}} \right|^4 \quad (4.14)$$

où $u = (\frac{2\pi}{\lambda})Z\sin^2\lambda$. Une expression approximative de la profondeur de la focalisation ΔZ , a été proposée :

$$\Delta Z \geq \left| \frac{4n\lambda}{2\pi(NA)^2} \right| \quad (4.15)$$

avec NA qui est l'ouverture de l'objectif. Dans tous les cas, il est préférable de déterminer cette valeur expérimentalement.

- les signaux Raman sont extrêmement faibles comparés à l'intensité des radiations (Rayleigh) réfléchies aux interfaces ou par une diffusion d'un échantillon ;
- l'analyse spectrale se fait dans un domaine compris entre 100-4000 cm^{-1} ; la résolution spectrale en micro-spectroscopie Raman est plus importante qu'en absorption ou en fluorescence (typiquement de l'ordre du cm^{-1}).

La section optique du système dépend de la forme de la fonction de discrimination en profondeur, comme sur la figure 4.5. Cette fonction est mesurée par la largeur à mi-hauteur (FWHM : *Full Width at Half Maximum*) de l'intensité Raman en fonction du déplacement axial Z pour un échantillon possédant une épaisseur donnée. En conséquence, la capacité du système confocal à éliminer virtuellement les régions hors du plan focal (*out-of-focus*) de l'échantillon, offre les avantages suivants :

- augmentation du contraste ;
- discrimination d'une région définie dans un échantillon à plusieurs phases ;
- bon rejet de la lumière parasite ;
- rejet du spectre de la matrice lors de l'observation de petites inclusions dans la matrice.

4.5 Choix de la micro-spectroscopie Raman confocale

La micro-spectroscopie Raman confocale est une méthode de choix pour une approche quantitative d'un problème. En effet ici, la finalité du problème est de quantifier la concentration de certains ions (présents ou se déplaçant) à travers une membrane échangeuses

d'ions. L'intensité Raman est proportionnelle à la concentration de l'espèce diffusante dans le volume défini par le faisceau laser excitateur.

$$I_{raman} \propto C_{diff} \quad (4.16)$$

Grâce à cette propriété, on pourra estimer la concentration des ions à l'intérieur de la membrane en fonction des coordonnées spatiales. Le volume étudié, responsable de la diffusion est de l'ordre de $15\mu\text{m}^3$ (pour un objectif X100, NA=0,9 et avec le trou plein ouvert). L'étape suivante de notre étude est le choix de la membrane, support du transport ionique, et du choix des ions qui seront transportés à travers la membrane polymère.

4.6 Avantages comparés : montage classique et confocal

Dans une installation conventionnelle de spectrométrie Raman destinée à l'analyse d'assez grande quantité de substance (macroanalyse), le faisceau laser excitateur est focalisé par une lentille de quelques centimètres de distance focale, ce qui permet d'irradier un volume relativement important d'échantillon sous forme liquide ou une surface assez grande d'un échantillon solide.

Au contraire, dans une installation de micro-analyse Raman, on emploie un microscope optique équipé d'objectifs de très courte distance focale et de grande ouverture numérique pour visualiser l'échantillon et focaliser le faisceau LASER sur la zone à analyser. Le diamètre de la tâche de focalisation est alors limité par les phénomènes de diffraction et dépend donc de la longueur d'onde utilisée.

Le principe de cette méthode est maintenant repris sur toutes les installations de spectrométrie Raman car il permet de réduire le volume et la quantité de matière analysée jusqu'à des dimensions proches des limites imposées par la diffraction. D'autre part, quelques caractéristiques spécifiques font de cette technique un outil unique pour l'investigation de micro-échantillons très divers :

- dans des conditions normales d'excitation, cette technique n'est pas destructrice (si l'échantillon n'est pas absorbant) ;
- on peut l'appliquer à des régions microscopiques situées à l'intérieur d'un matériau transparent (translucide) ;
- dans la plupart des cas, aucun traitement particulier de l'échantillon n'est nécessaire ;
- l'analyse peut être menée à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée et dans des conditions de température et de pression pouvant être modifiée à volonté.

Chapitre 5

Analyse des données spectroscopiques

5.1 Type de données - Présentation

LES DONNÉES à traiter sont issus de spectres Raman. Elles sont représentées par deux vecteurs : un vecteur nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ relatif aux nombre d'ondes du spectre Raman et un vecteur intensité I relatif aux intensités du spectre limités à 65000 (dynamique du détecteur avec un convertisseur 16 bits) en unité arbitraire (nombre de coups), figure 5.1. Dans notre cas, nous avons utilisé une seule fenêtre spectrale équivalent en nombre d'ondes à 1024 valeurs. Ces spectres sont constitués de bandes de vibration caractéristiques des liaisons que ce soit de la membrane elle-même ou des ions transportés à l'intérieur de celle-ci. [49]

5.2 Ajustement de spectres par différentes fonctions

Que ce soient des résultats expérimentaux ou que ce soient des tables, la plupart des fonctions, au sens large, ne nous sont données que pour un ensemble discret de points qui constitue un échantillon. Quel que soit le problème auquel on s'attache, on dispose toujours au départ d'un ensemble fini d'ordonnées correspondant à un ensemble fini d'abscisses, ces deux ensembles appartenant nécessairement à des intervalles finis. Appelons I l'intervalle de définition des abscisses [50]. Ces ensembles de valeurs constituent un échantillon de la fonction $f(x)$ à laquelle nous nous intéressons. Quand nous cherchons à connaître $f(x)$ pour une valeur quelconque appartenant à I , hormis pour les points de l'échantillon, nous dirons que nous effectuons une interpolation [51]. En revanche, quand nous cherchons à obtenir $f(x)$ pour une valeur de x située à l'extérieur de I , nous dirons que nous réalisons une extrapolation. Ces deux problèmes s'abordent de la même façon, mais c'est le calcul d'erreur qui va introduire une différence entre les deux.

En règle générale, la fonction $f(x)$ connue au moyen d'un échantillon de points est continue sur l'intervalle I que nous venons de définir. Il s'ensuit que sur cet intervalle elle peut être approchée uniformément par un polynôme et cela en vertu du théorème de Weierstrass (1815-1897). Du reste, il n'y a pas de difficulté à généraliser cette proposition au cas où l'approximation est réalisée par un système quelconque de fonctions pourvu qu'il soit complet. Les systèmes complets usuels sont : le système de puissances (les polynômes orthogonaux), le système de sinus et des cosinus, les fonctions de Bessel, etc.

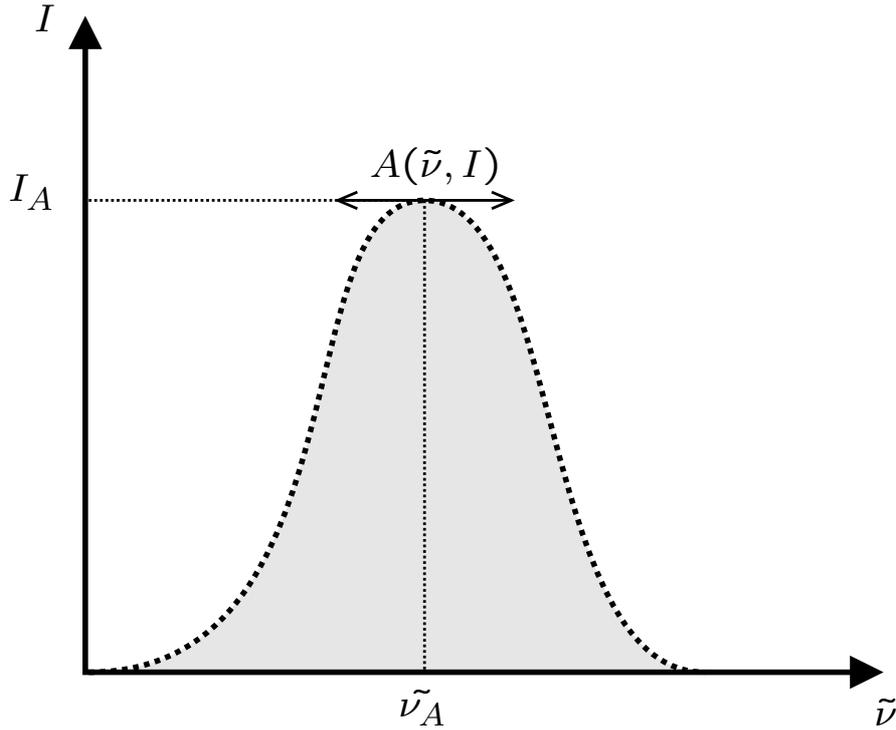


Figure 5.1: Exemple d'une bande de vibration Raman lors de l'acquisition d'un spectre

Du point de vue de l'expérimentation, on peut être conduit à réaliser différents ajustements de fonctions sur les données expérimentales ce pour au moins deux raisons essentielles :

- on peut vouloir modéliser des portions de spectres expérimentaux par des fonctions théoriques (gaussienne, lorentzienne) ;
- on peut vouloir compenser les spectres expérimentaux d'une déviation de la ligne de base.

Dans tous les cas, on peut chercher à faire passer *au plus près* des points expérimentaux (x_i, y_i) une fonction paramétrée f telle que la somme des carrés des écarts en chaque point de cette fonction aux valeurs expérimentales soit minimale.

Si f est la fonction $f(x, \alpha_j)$ où les α_j sont les paramètres, cela veut dire que l'on doit minimiser

$$E^2 = \sum_{k=0}^n \varepsilon_k^2 = \sum_{k=0}^n \left(f(x_k, \alpha_j) - y_k \right)^2 \quad (5.1)$$

que l'on peut écrire encore sous la forme

$$E^2 = \sum_{k=0}^n \left(f_k(\alpha_j) - y_k \right)^2 \quad (5.2)$$

si l'on convient d'écrire $f(x_k, \alpha_j) = f_k(\alpha_j)$. Si les paramètres α_j interviennent dans la fonction f de manière non-linéaire, on se retrouve alors dans le cadre des méthodes dites des moindres carrés non-linéaire (voir Annexe).

5.2.1 Ajustement de structure de bandes théoriques à des spectres expérimentaux

L'effet Raman pour une espèce diffusante conduit généralement du point de vue expérimentale à une intensité diffusée ayant une allure tantôt plutôt gaussienne, tantôt plutôt lorentzienne. Généralement, un mélange des deux. Cette allure gaussienne-lorentzienne est liée à plusieurs raisons expérimentales (distributions des environnements de vibrations considérés, principe d'indétermination de Heisenberg, fonction d'appareil, etc.). Nous savons que l'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle à la concentration d'une espèce diffusante $I_{diff} \propto C_k$. Le but est de faire une combinaison linéaire de fonction gaussienne et lorentzienne pour ajuster les bandes de vibration d'un spectre Raman.

Ces fonctions¹ (et leur combinaisons linéaires) sont bien adaptées pour l'ajustement des courbes en spectroscopie et notamment en spectroscopie Raman. Ces fonctions gaussienne et lorentzienne sont décrites respectivement par les équations suivantes :

$$y = \exp\left(-\frac{(x-p)}{w}\right)^2 \quad (5.3)$$

et

$$y = \frac{1}{1 + 4\left(\frac{x-p}{w}\right)^2} \quad (5.4)$$

On considère une bande de vibration Raman comme étant un mélange de fonctions gaussienne et lorentzienne, figure 5.2 dont les paramètres sont les suivants :

- la hauteur totale des pics au maximum a ;
- le poids gaussienne/lorentzienne g (compris entre 0 et 1) ;
- la valeur centrale p ;
- la largeur à mi-hauteur w .

L'équation générale pour une fonction qui est une combinaison linéaire de fonctions gaussienne et lorentzienne s'écrit :

$$y = a \left[g \cdot \exp\left(-\frac{(x-p)^2}{w^2}\right) + \frac{(1-g)}{1 + 4\frac{(x-p)^2}{w^2}} \right] \quad (5.5)$$

L'ajustement se fait par la méthode des moindres carrés non-linéaires.

Cette méthode permet de connaître la position des bandes, les intensités relatives, la largeur à mi-hauteur et le poids gaussien/lorentzien, ce qui permet de bien caractériser un vibreur isolé. Cependant, lorsque l'on se trouve confronté à un mélange de bandes de vibration contenant les bandes de références (dont on a au préalable déterminé les paramètres), on peut fixer les paramètres caractéristiques de ces bandes de références et ajuster par la méthode des moindres carrés les bandes inconnues.

Bien que séduisante pour des problèmes ponctuels, cette méthode présente des désavantages

¹Mathematics Handbook for Science and Engineering, 4th Edition - Lennart Råde, Bertil Westergren, Springer 1999

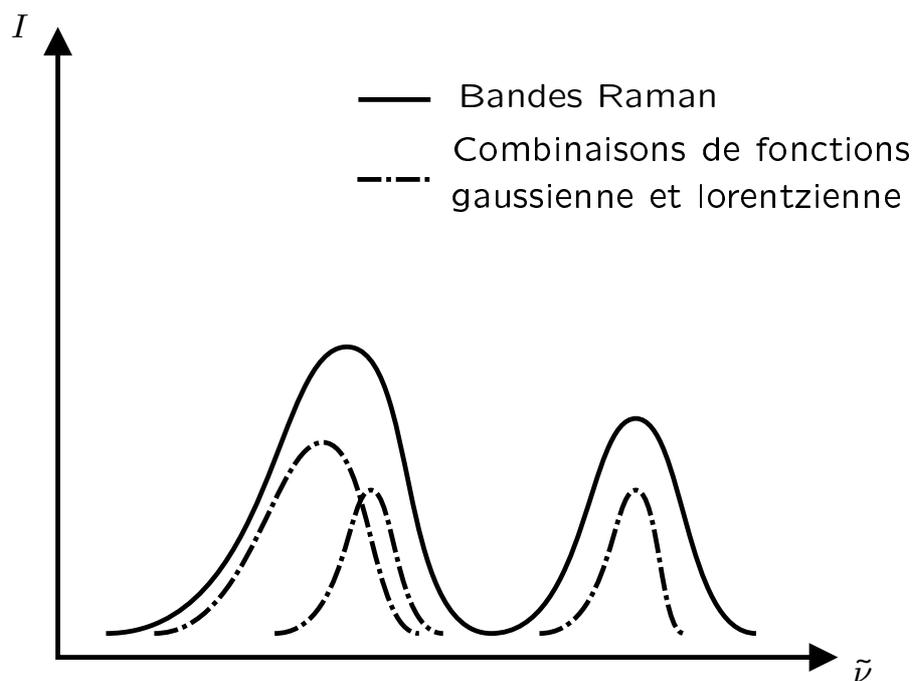


Figure 5.2: Représentation de bandes de vibration Raman lors de l'acquisition d'un spectre et de combinaisons gaussienne-lorentzienne

certaines, lorsque l'on veut traiter un nombre de spectres assez grand. En effet, pour travailler correctement, il faut compenser la déviation de la ligne de base *à la main*, positionner les bandes théoriques (opérations délicates dans le cas de superposition de bandes), etc. Au total, cela représente pour un expérimentateur chevronné environ 1/4 d'heure de travail. Ce temps devient rédhibitoire lorsqu'il faut traiter plus de quelques dizaines de spectres expérimentaux (dans notre cas, on accumule près de 5000 spectres lors d'une cartographie).

Ces différentes raisons nous ont conduits à nous pencher vers des méthodes de traitement de données de type multivariées. La description est faite au chapitre suivant.

5.3 Analyse factorielle de données spectrales

Les méthodes multivariées au rang desquelles l'analyse factorielle appartient se sont de plus en plus répandues ces dix dernières années dans le domaine de l'analyse des données spectrales (U.V., I.R., Raman, chromatographie, etc.) et en analyse chimique.

Ce type de traitement est particulièrement adapté à notre problématique (grand nombre de spectres et recouvrement des bandes vibrationnelles).

5.3.1 Principes généraux

L'analyse factorielle [52] [53] est une méthode puissante pour la description multidimensionnelle de données numériques. Dans l'étude spectrale, pour un nombre d'onde correspond une intensité qui varie en fonction de coordonnées spatiales ou temporelles. Il faut donc analyser les données en tenant compte de leur caractère multi-dimensionnel. L'analyse en composantes principales est alors une méthode particulièrement puissante

pour explorer la structure de ces données [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60].

On organise les données expérimentales en une matrice de données \mathcal{D} qui est représentée par r lignes et c colonnes :

$$\mathcal{D} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & \cdots & d_{1c} \\ d_{21} & \cdots & \cdots & d_{2c} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ d_{r1} & \cdots & \cdots & d_{rc} \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

Chaque donnée de la matrice \mathcal{D} est spécifiée par son positionnement (colonne et ligne) dans la matrice. Le symbole d_{ik} représente une donnée associée à la i ème ligne et la k ème colonne de la matrice. Dans le cadre de phénomènes linéaires causés par n facteurs, on peut décomposer chaque point de la matrice comme étant une combinaison linéaire de produits. Le nombre de termes de la somme, n , est nommé le nombre de facteurs. Théoriquement, cela s'écrit sous la forme :

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^n r_{ij} \cdot C_{jk} \quad (5.7)$$

Dans cette équation, r_{ij} et C_{jk} sont appelés les facteurs. Pour le j ème facteur de la somme, le facteur ligne r_{ij} est associé à la i ème ligne de la matrice de données et le facteur colonne C_{jk} est associé à la k ème colonne de la matrice. La matrice de données peut être décomposée en deux matrices :

$$\mathcal{D} = \mathcal{R}_{abst} \cdot \mathcal{C}_{abst} \quad (5.8)$$

où

$$\mathcal{R}_{abstraite} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & \cdots & \cdots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{r1} & \cdots & \cdots & r_{rn} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

$$\mathcal{C}_{abstraite} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1c} \\ C_{21} & \cdots & \cdots & C_{2c} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{n1} & \cdots & \cdots & C_{nc} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Ces matrices sont appelées *matrices abstraites* car les solutions sont purement mathématiques. Elles renseignent sur le nombre de facteurs à choisir et sur la complexité des données. L'objectif final de l'analyse factorielle est de développer un modèle physique pour les données.

5.3.2 Régression multiple

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible d'exprimer une matrice de données \mathbf{D} (variables dépendantes) comme une combinaison linéaire de variables indépendantes \mathbf{X} .

$$\mathbf{D} = \mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{E} \quad (5.11)$$

où \mathbf{E} est une matrice représentant les erreurs entre la matrice de données \mathbf{D} et la matrice d'ajustement \mathbf{XB} .

5.3.3 Analyse factorielle de cibles

Nous noterons,

- \mathbf{D} la matrice de données brutes ;
- $\overline{\mathbf{D}}$ la matrice de données approchée par la décomposition, c'est à dire l'estimation de \mathbf{D} basée sur l'espace réduit des facteurs ;
- $\hat{\mathbf{D}}$ une matrice constituant une quelconque approximation de \mathbf{D} ;

Notre désir est de décomposer la matrice de données en un produit de matrice de la forme :

$$\mathbf{D} = \mathbf{RC} \quad (5.12)$$

La décomposition en valeurs singulières permet d'écrire la matrice de donnée sous forme d'un produit de trois matrices

$$\mathbf{D} = \mathbf{USV}' \quad (5.13)$$

Si la matrice de données comprend r lignes et c colonnes, et si s est la plus petite de ces deux valeurs, soit $s = \min(r, c)$ alors

$$\begin{array}{ccccc} \mathbf{D} & = & \mathbf{R} & \mathbf{C} & = & \mathbf{U} & \mathbf{S} & \mathbf{V}' \\ r \times c & & r \times s & s \times c & & r \times s & s \times s & s \times c \end{array} \quad (5.14)$$

Après la décomposition, nous ne garderons que le nombre de facteurs nécessaires à une correcte description des données expérimentales. Ce nombre de facteur, que nous appellerons n est tel que $n < s$, où $s = \min(r, c)$.

Nous réalisons les identifications suivantes

$$\mathbf{U} = \mathbf{RS}^{-1} \quad \text{et donc} \quad \mathbf{R} = \mathbf{US} \quad (5.15)$$

$$\mathbf{V}' = \mathbf{C} \quad (5.16)$$

Dans la reconstitution nous distinguons deux jeux de facteurs :

- le jeu primaire où les facteurs sont au nombre de n , permettant au mieux de décrire les données ;
- le jeu secondaire (*null set*) où il reste $(s - n)$ facteurs non nécessaires à une bonne description des données.

L'approximation de la matrice de données nous est fournie par

$$\overline{\mathbf{D}} = \overline{\mathbf{RC}} = \overline{\mathbf{USV}'} \quad (5.17)$$

si l'on explicite le nombre de lignes et colonnes

$$\begin{array}{ccccc} \overline{\mathbf{D}} & = & \overline{\mathbf{R}} & \overline{\mathbf{C}} & = & \overline{\mathbf{U}} & \overline{\mathbf{S}} & \overline{\mathbf{V}'} \\ r \times c & & r \times n & n \times c & & r \times n & n \times n & n \times c \end{array} \quad (5.18)$$

Pour vérifier que les n facteurs sont nécessaires il faut essayer de reconstituer la matrice de données expérimentales à l'aide d'un nombre de facteurs réduits j , puis, augmenter un à un le nombre de facteurs. j doit parcourir les valeurs qui vont de 1 à n et pour chaque valeur on regarde l'adéquation entre l'approximation obtenue $\overline{\mathbf{D}}$ et les données expérimentales \mathbf{D} . Plus j est grand, meilleure est la reproduction.

$$\begin{array}{ccc} \overline{\mathbf{D}} & = & \overline{\mathbf{R}} \quad \overline{\mathbf{C}} \\ r \times c & & r \times j \quad j \times c \end{array} \quad j = 1, \dots, n \quad (5.19)$$

Transformation Après le travail de décomposition nous savons exprimer la matrice de données comme un produit de deux matrices \mathbf{R} et \mathbf{C} . Ces dernières n'ont pas *a priori* de signification physique claire. Nous voudrions montrer que la matrice de données peut s'exprimer sous la forme d'un produit de matrice ayant toutes deux une signification physique simple, par exemple concentrations d'espèces et spectres des espèces pures. Nous cherchons à écrire

$$\overline{\mathbf{D}} = \overline{\mathbf{R}}\overline{\mathbf{C}} = \{\overline{\mathbf{R}}\mathbf{T}\} \{\mathbf{T}^{-1}\overline{\mathbf{C}}\} = \hat{\mathbf{X}}\hat{\mathbf{Y}} \quad (5.20)$$

où \mathbf{T} est une matrice de transformation qui reste à définir, $\hat{\mathbf{X}}$ et $\hat{\mathbf{Y}}$ sont les matrices approchées que l'on obtient et que nous voudrions les plus proches d'une réalité physique, ce que l'on peut exprimer par $\hat{\mathbf{X}} \equiv \mathbf{X}_{\text{physique}}$ et $\hat{\mathbf{Y}} \equiv \mathbf{Y}_{\text{physique}}$.

La matrice de transformation \mathbf{T} permet l'identification suivante

$$\hat{\mathbf{X}} = \overline{\mathbf{R}}\mathbf{T} \quad (5.21)$$

$$\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{T}^{-1}\overline{\mathbf{C}} \quad (5.22)$$

Tout l'art est de déterminer la matrice de transformation \mathbf{T} à partir des données dont nous disposons.

Test de cible Notre matrice de données contient un grand nombre de spectres expérimentaux enregistrés sur des milieux en évolution. Ces spectres de diffusion RAMAN sont formés par des contributions additives liées à chacun des constituants présents. Les contributions individuelles à l'intensité totale sont, rappelons-le, proportionnelles aux nombre de centres diffuseurs présents pour chaque espèce. Si nous soupçonnons une entité de participer aux intensités des spectres nous pouvons réaliser ce que nous appelons un test de cible. Prenons un spectre individuel d'une entité quelconque que nous représentons sous la forme d'un vecteur \mathbf{x} que nous appellerons la cible. Il est possible de définir une transformation individuelle \mathbf{t} permettant d'approcher au mieux ce vecteur (au sens des moindres carrés) en utilisant la décomposition de la matrice de données expérimentales. La meilleure approximation de \mathbf{x} que nous appellerons $\hat{\mathbf{x}}$ se déduira de

$$\overline{\mathbf{R}}\mathbf{t} = \hat{\mathbf{x}} \quad (5.23)$$

où $\overline{\mathbf{R}}$ est l'approximation, résultante de la décomposition, lorsque l'on ne garde que les n premiers facteurs.

Le test que nous avons à accomplir pour savoir si la cible (le spectre pur) \mathbf{x} peut expliquer des variations dans la matrice de données expérimentale est

$$\hat{\mathbf{x}} \stackrel{?}{=} \mathbf{x} \quad (5.24)$$

Si $\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}$ avec une bonne précision la cible est valide et peut être utilisée pour expliquer les données.

Nous pouvons tester plusieurs cibles, pour la l -ième cible, il vient

$$(\overline{\mathbf{R}}\mathbf{t}_l = \hat{\mathbf{x}}_l) \stackrel{?}{=} \mathbf{x}_l \quad (5.25)$$

où le vecteur $\hat{\mathbf{x}}_l$ est appelé le vecteur *prédit* et \mathbf{x}_l le vecteur *test*. Il faut noter que, même si le vecteur cible n'est pas complet, il est possible de le tester.

Quelques expressions utiles pour la transformation et le test de cibles Le vecteur permettant la transformation peut être exprimée de plusieurs manières différentes, plus ou moins utiles selon le contexte. Citons en quelques unes tirées de la référence [61].

$$\mathbf{t}_l = (\overline{\mathbf{R}}'\overline{\mathbf{R}})^{-1}\overline{\mathbf{R}}'\mathbf{x}_l \quad (5.26)$$

$$\mathbf{t}_l = \overline{\mathbf{R}}^+\mathbf{x}_l \quad (5.27)$$

où $\overline{\mathbf{R}}^+$ désigne la matrice pseudo-inverse de \mathbf{R} .

Pour tester la cible, il faut essayer de reconstituer le vecteur cible à l'aide de la transformation. Si, à partir du vecteur \mathbf{x}_l proposé, on peut après transformation exhiber un vecteur $\hat{\mathbf{x}}_l$ suffisamment proche de \mathbf{x}_l , alors le vecteur cible est acceptable. D'après les expressions précédentes, et sachant que $\hat{\mathbf{x}}_l = \overline{\mathbf{R}}\mathbf{t}_l$, il est possible de dériver les formules suivantes fournissant des évaluations du vecteur prédit :

$$\hat{\mathbf{x}}_l = \overline{\mathbf{R}}(\overline{\mathbf{R}}'\overline{\mathbf{R}})^{-1}\overline{\mathbf{R}}'\mathbf{x}_l \quad (5.28)$$

$$= \overline{\mathbf{R}}\overline{\mathbf{R}}^+\mathbf{x}_l \quad (5.29)$$

$$= \overline{\mathbf{U}}\overline{\mathbf{U}}'\mathbf{x}_l \quad (5.30)$$

$$(5.31)$$

Combinaison de cibles Pour pouvoir décrire correctement la matrice de données dans laquelle on a identifié n facteurs importants il faut pouvoir fournir n vecteurs cibles. Si l'on forme une matrice ligne \mathbf{X} à partir du jeu de n vecteurs qui ont passé le test avec succès.

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n] \quad (5.32)$$

il est alors possible de construire une matrice de transformation

$$\mathbf{T} = [\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \dots, \mathbf{t}_n] \quad (5.33)$$

Enfin, pour transformer \mathbf{C} en $\hat{\mathbf{Y}}$, il faut utiliser l'inverse de \mathbf{T} car $\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{C}$. Ce qui nous donne

$$\mathbf{X}\{\mathbf{T}^{-1}\overline{\mathbf{C}}\} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{Y}} = \hat{\mathbf{D}} \stackrel{?}{=} \mathbf{D} \quad (5.34)$$

L'analyse factorielle permet de répondre à des questions chimiques fondamentales. L'intérêt de l'analyse factorielle peut se résumer en plusieurs points :

- les données d'une grande complexité peuvent être analysées : en utilisant une méthode *multi-variables* [62] [61], on pourra travailler sur plusieurs facteurs simultanément ;

- une large quantités de données peuvent être analysée ;
- les données peuvent être simplifiées (notamment une grande partie du bruit peut être retirée).

5.3.4 Organisation des données

Les données expérimentales, comme nous l'avons vu, doivent être regroupées dans une matrice sur laquelle nous effectuerons les divers traitements mathématiques.

Les observations d'un jeu de c spectres pour r longueurs d'ondes sont rassemblées en un tableau rectangulaire \mathcal{X} à r lignes et c colonnes :

$$\begin{bmatrix} x_1^1 & x_2^2 & \cdots & x_1^j & \cdots & x_1^c \\ x_2^1 & x_2^2 & \cdots & x_2^j & \cdots & x_2^c \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_i^1 & x_i^2 & \cdots & x_i^j & \cdots & x_i^c \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_r^1 & x_r^2 & \cdots & x_r^j & \cdots & x_r^c \end{bmatrix} \quad (5.35)$$

Dans une optique purement descriptive, on identifiera une variable à la colonne de \mathcal{X} correspondante : une variable n'est rien d'autre que la liste des r valeurs qu'elle prend sur les r nombre d'onde :

$$x^j = \begin{bmatrix} x_i^j \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_r^j \end{bmatrix} \quad (5.36)$$

On identifiera de même le nombre d'expériences au vecteur \mathbf{e}_i à c composantes :

$$\mathbf{e}_i' = (x_i^1 \quad \cdots \quad x_i^p) \quad (5.37)$$

5.3.5 Résumés sur les données

Des informations importantes pouvant aider à l'interprétation des expériences peuvent être extraites du jeu global des données expérimentales. Quelques résumés principaux sur les données sont donnés ci-dessous.

5.3.5.1 Moyenne arithmétique

La moyenne arithmétique des variables x_i prend la forme :

$$E(x) = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \nu \quad (5.38)$$

Elle renseigne sur la tendance centrale de la variable.

5.3.5.2 Variance et écart-type

Une autre grandeur importante est la variance dont la définition est :

$$\text{Var}(X) = E\left((X - \nu)^2\right) \quad (5.39)$$

La variance est un nombre non-négatif. La racine carré de la variance est appelée écart-type et son expression est :

$$\sigma_x = \sqrt{\text{Var}(X)} = \sqrt{E\left((X - \nu)^2\right)} \quad (5.40)$$

La variance (ou écart-type) est une mesure de la dispersion (ou de la distribution) des valeurs de la variable aléatoire autour de la moyenne ν . Si les valeurs tendent à se concentrer au voisinage de la moyenne, la variance est faible tandis que si les valeurs tendent à se disperser plus loin, la variance est grande.

5.3.5.3 Variables réduites

Soit X une variable aléatoire, nous pouvons définir une variable aléatoire réduite que nous lui associerons et qui s'exprimera :

$$X^* = \frac{X - \nu}{\sigma} \quad (5.41)$$

Une propriété importante de X^* est qu'elle possède une moyenne égale à zéro et une variance de 1. On parle de variable centrée réduite.

5.3.5.4 Centre de gravité

Le vecteur \mathbf{g} des moyennes arithmétiques de chaque variable $\mathbf{g}' = (\bar{x}^1; \bar{x}^2; \dots; \bar{x}^c)$ définit le point moyen du jeu de données, c'est le barycentre du nuage de points. Si on affecte à chaque variable une matrice de poids, il vient

$\mathbf{g} = \mathbf{X}'\mathbf{D}\mathbf{1}$ où $\mathbf{1}$ désigne le vecteur de R^r dont toutes les composantes sont égales à 1. \mathbf{D} étant la matrice de poids (matrice diagonale) de taille r (constitué des p_i valeurs).

Dans notre cas et dans la plupart des cas usuels de poids égaux, on aura alors pour expression de la matrice de poids $\mathbf{D} = \frac{1}{r} \text{textbf{I}}$, \mathbf{I} étant la matrice identité.

5.3.5.5 Inertie

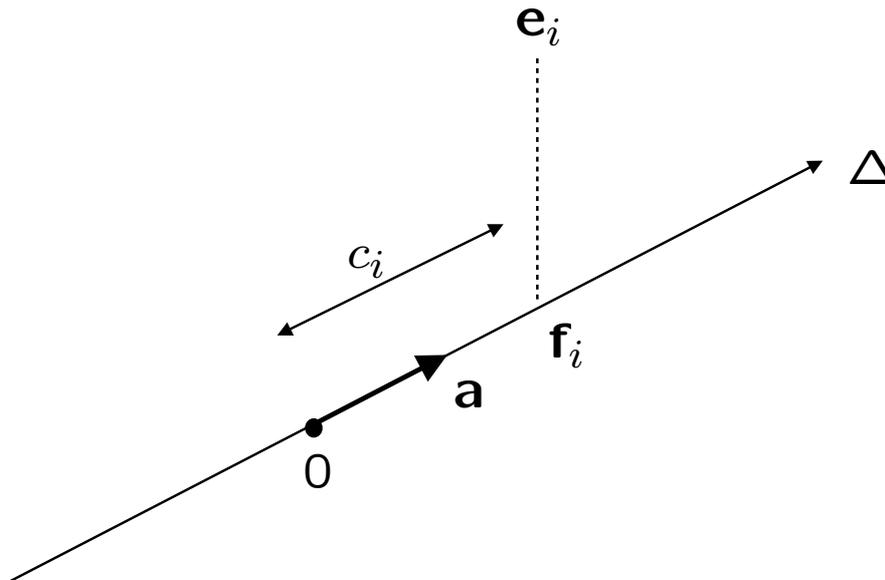
On appelle inertie totale du nuage de points la moyenne pondérée des carrés des distances des points au centre de gravité :

$$I_g = \sum_{i=1}^n p_i (\mathbf{e}_i - \mathbf{g})' \mathbf{M} (\mathbf{e}_i - \mathbf{g}) = \sum_i p_i \|\mathbf{e}_i - \mathbf{g}\|^2 \quad (5.42)$$

L'inertie au point \mathbf{a} quelconque est définie par :

$$I_a = \sum_i p_i (\mathbf{e}_i - \mathbf{a})' \mathbf{M} (\mathbf{e}_i - \mathbf{a}) \quad (5.43)$$

L'inertie est égale au nombre de variables et ne dépend pas de leurs valeurs. \mathbf{M} étant une matrice symétrique de taille c définie positive. En théorie, le choix de la matrice \mathbf{M} dépend de l'utilisateur qui seul peut préciser son expression. En Analyse en Composantes

Figure 5.3: Projection des vecteurs \mathbf{e}_i sur l'axe Δ

Principales (ACP), les matrices choisies sont en nombres réduits : il y a bien sur la matrice identité \mathbf{I} ou la matrice diagonale des inverses des variances.

5.3.6 Variables engendrées par un tableau de données

A une variable \mathbf{x}^j , on peut associer un axe de l'espace représentant les intensités en fonction des r nombres d'ondes F et un vecteur de l'espace représentant les intensités en fonction des expériences E . Considérons un axe Δ de l'espace F engendré par un vecteur unitaire \mathbf{a} et projetons les vecteurs \mathbf{e}_i sur cet axe. La liste des coordonnées c_i représentant les nombre d'ondes sur Δ forme une nouvelle variable, artificielle, \mathbf{c} .

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{bmatrix} = \mathbf{XMa} = \mathbf{Xu} \quad (5.44)$$

en posant $\mathbf{u} = \mathbf{Ma}$. A la variable \mathbf{c} sont donc associés trois êtres mathématiques :

- un axe Δ de F de vecteur unitaire \mathbf{a} ;
- un vecteur \mathbf{c} de E ;
- une forme linéaire \mathbf{u} appelée facteur.

5.4 Les méthodes d'analyse et les régressions

Nous avons vu que le principe de l'analyse factorielle est de traduire un tableau de données dans un espace, sous la forme d'un nuage de points puis de visualiser les nuages obtenus par des projections planes afin d'obtenir le meilleur résultat possible.

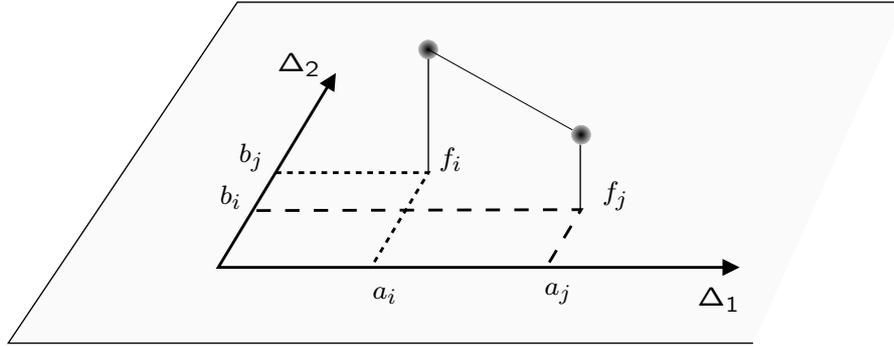


Figure 5.4: Projection dans un sous-espace de dimension faible

5.4.1 L'analyse en composantes principales

5.4.1.1 Projection des variables sur un sous-espace

Le principe de la méthode est d'obtenir une représentation approchée du nuage des r points dans un sous-espace de dimension faible. Ceci s'effectue par projection. Le choix de l'espace de projection s'effectue selon le critère suivant qui revient à déformer le moins possible les distances en projection : le sous-espace de dimension k recherché est tel que la moyenne des carrés des distances entre projections soit la plus grande possible. En d'autres termes, il faut que l'inertie du nuage projeté sur le sous-espace F_k soit maximale.

Géométriquement, notre dessin s'obtiendra en projetant les différents points $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_r$ sur un plan comme le montre la figure 5.3. Il faudra évidemment choisir le plan de projection sur lequel les distances seront en moyenne le mieux conservées : comme l'opération de projection raccourcit les distances $d(\mathbf{f}_i; \mathbf{f}_j) \leq d(\mathbf{e}_i; \mathbf{e}_j)$, on se fixera pour critère de rendre maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{f}_r$. Pour déterminer ce plan que l'on appelle le plan principal, il suffit de trouver au moins deux droites Δ_1 et Δ_2 . Si Δ_1 et Δ_2 sont perpendiculaires, on a :

$$d^2(\mathbf{f}_i; \mathbf{f}_j) = d^2(a_i; a_j) + d^2(b_i; b_j) \quad (5.45)$$

où les \mathbf{a}_i et les \mathbf{b}_i sont les projections des \mathbf{e}_i sur Δ_1 et Δ_2 respectivement.

La moyenne des carrés des distances entre les \mathbf{f}_i est donc égale à la moyenne des carrés des distances entre les a_i plus la moyenne des carrés des distances entre les b_i . La méthode consiste alors à chercher tout d'abord Δ_1 rendant maximale la moyenne des $d^2(a_i; a_j)$ puis Δ_2 perpendiculaire à Δ_1 , rendant maximale la moyenne des $d^2(b_i; b_j)$, figure 5.4.

On peut continuer en dehors du plan et on trouvera alors $\Delta_3, \Delta_4, \dots, \Delta_c$ perpendiculaires entre elles : les Δ_i sont les axes principaux du nuage. En projetant \mathbf{e}_i qui avait pour coordonnées initiales $(x_i^1, x_i^2, \dots, x_i^c)$ sur les axes principaux, on obtient de nouvelles coordonnées $(c_i^1, c_i^2, \dots, c_i^c)$. On construit alors de nouveaux caractères $(\mathbf{c}^1, \mathbf{c}^2, \dots, \mathbf{c}^c)$ que l'on appelle les composantes principales : chaque composante \mathbf{c}^k , qui n'est autre que la liste des coordonnées des r points sur l'axe Δ_k , est une combinaison linéaire des variables initiales :

$$\mathbf{c}^k = u_1^k \mathbf{x}^1 + u_2^k \mathbf{x}^2 + \dots + u_c^k \mathbf{x}^c \quad (5.46)$$

Les coefficients $(u_1^k, u_2^k, \dots, u_c^k)$ forment le k -ième facteur principal \mathbf{u}^k . Tel est le schéma de l'analyse en composantes principales qui est donc une méthode de réduction

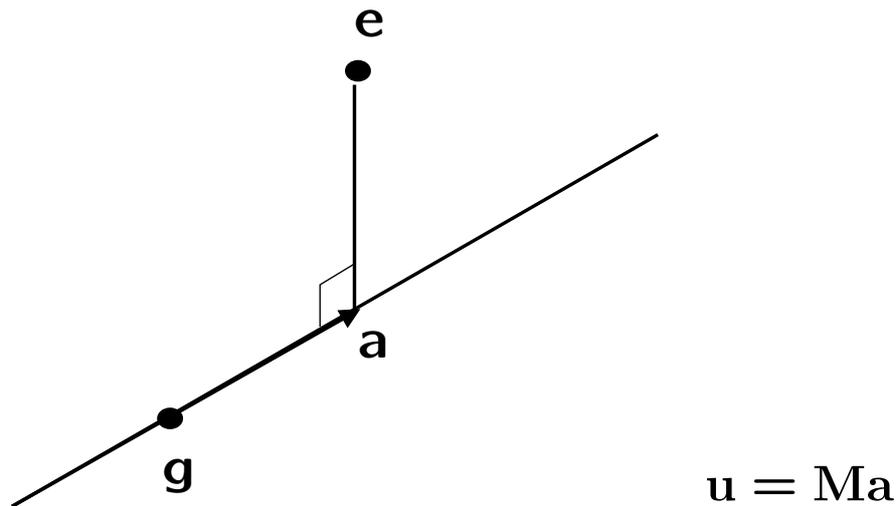


Figure 5.5: Détermination des facteurs principaux

du nombre de variables permettant des représentations géométriques des points et des variables. Cette réduction sera bien-entendu possible si seulement les c variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation non nuls. L'ACP est une méthode *factorielle* car la réduction du nombre des variables ne se fait pas par une simple sélection de certains d'entre eux, mais par la construction de nouvelles variables synthétiques obtenues en combinant les variables initiales au moyen des facteurs. C'est une méthode *linéaire* car il s'agit de combinaisons linéaires.

5.4.1.2 Décomposition en valeurs singulières

La décomposition en valeurs singulières [63] d'une matrice met en évidence une matrice diagonale qui lui est équivalente.

Il s'agit d'une décomposition mathématique d'une matrice en trois matrices dont deux sont orthogonales \mathbf{U} , \mathbf{V} et la troisième diagonale \mathbf{S} . Elle permet de décomposer le jeu de données et de pouvoir l'écrire sous la forme d'un produit matriciel, mais encore elle permet de classer les contributions aux variations expérimentales des différents facteurs (abstraites) par ordre décroissant. Pour toute matrice $A(m \times n)$, il existe deux matrices orthogonales $U(m \times m)$ et $V(n \times n)$, telles que :

$$U^T A V = S_{m \times n} \quad (5.47)$$

où S est diagonale telle que $S = \text{diag}[\sigma_1, \dots, \sigma_p]$, et

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_p \geq 0 \quad (5.48)$$

Les valeurs σ_i sont classées par ordre décroissant.

Les σ_i apparaissant dans ce théorème sont appelées les valeurs singulières de A d'où le nom de la décomposition en valeurs singulières de A sous la forme :

$$A = U S V^T \quad (5.49)$$

Les valeurs singulières non nulles sont les racines carrées des valeurs propres non nulles de la matrice $A^T A$ mais aussi celles de la matrice $A A^T$.

Il existe d'autres méthodes de décomposition mais notre choix s'est porté sur la SVD car son algorithme est implémenté dans la plupart des logiciels mathématiques que nous utilisons [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70] [71] [72].

5.5 Pré-traitement des données spectrales

Avant d'analyser chacun des spectres Raman obtenus [73], un pré-traitement de ces spectres doit être utilisé. Divers paramètres comme la fluorescence peuvent influencer la forme du signal spectral. Ce sont ces paramètres qu'il faut minimiser afin d'obtenir une étude simplifiée des spectres Raman obtenus.

Il faut insister sur le fait que le pré-traitement automatique des données est un facteur prépondérant de réussite dans l'exploitation des données spectrales expérimentales.

5.5.1 Ligne de base

5.5.1.1 Origine

Une soustraction de ligne de base doit être appliquée aux spectres Raman à cause du phénomène de fluorescence qui est additif au signal Raman. A cause de cet effet, l'effet Raman peut être masqué par la fluorescence. La fluorescence est souvent intrinsèque à la molécule examinée, mais elle peut provenir de la matrice dans laquelle la molécule est incluse ou des impuretés.

5.5.1.2 Élimination

Dans le cas où la fluorescence est dû à des impuretés du matériau, une des méthodes peu élégantes pour éliminer la fluorescence consiste à exposer l'échantillon à une illumination prolongée au laser et ne commencer à enregistrer le spectre Raman que lorsque les signaux sont stabilisés. La méthode la plus simple consiste à changer la longueur d'onde du laser excitateur car la fluorescence a des fréquences absolues alors que les fréquences Raman résultent de la différence de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice. En procédant ainsi on peut avoir la chance de rencontrer une fenêtre spectrale sans fluorescence gênante. Notons qu'il existe d'autres phénomènes apparaissant lors de l'obtention de spectre Raman : ce sont les raies cosmiques. Des raies parasites de fréquences aléatoires sont observées souvent lorsque l'enregistrement est long. Ces raies appelées cosmiques peuvent être gommées numériquement [74] [75] comme nous le verrons plus loin.

Pour éliminer ces phénomènes (fluorescence, etc.), on doit déterminer une fonction $g(x)$ passant par certains points du spectre devant approximer le comportement de la fluorescence $f(x)$ que l'on soustraira du fond continu. Les méthodes d'approximation, qui permettent de trouver cette fonction sont de quatre types :

- collocation : on impose à $g(x)$ de coïncider avec $f(x)$ pour un certain nombre de valeurs de la variable x : $g(x_i) = f_j = f(x_j)$, $j = 0, \dots, n$;
- courbes osculatrices (courbes tangentes et présentant la même courbure en leur point d'intersection) : on impose à $g(x)$ de coïncider non seulement avec $f(x)$, mais aussi avec ses n premières dérivées en x_j (deux courbes sont dites osculatrices quand elles sont tangentes et présentant la même courbure en leur point d'intersection) ;

- moindres carrés : $g(x)$ doit non pas passer par les points (x_j, f_j) , mais entre ces points, la condition étant que la somme des carrés des distances des $g(x_j)$ aux f_j soit minimale ;
- min-max : $g(x)$ passe là aussi entre les points (x_j, f_j) , la condition étant que la distance $g(x)$, du point le plus éloigné, soit la plus petite possible.

Nous utiliserons bien sûr la méthode des moindres carrés non-linéaires.

5.5.1.3 Ajustement polynomiaux

Étant donné $f(x)$ définie par les valeurs f_j qu'elle prend en x_0, x_1, \dots, x_n , on remplace $f(x)$ par le polynôme $P_n(x)$ de degré n , passant par les points (x_j, f_j) . On peut écrire $P_n(x)$, figure 5.6 sous la forme :

$$P_n(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (5.50)$$

La condition de collocation $P_n(x_j) = f_j$ aux $n + 1$ points x_j donne :

$$a_0 + a_1x_j + \dots + a_{n-1}x_j^{n-1} + a_nx_j^n = f_j \quad (5.51)$$

Les a_j sont solution d'un système de $n + 1$ équations à $n + 1$ inconnues :

$$\begin{bmatrix} 1 & x_0 & \dots & x_0^{n-1} & x_0^n \\ 1 & x_1 & \dots & x_1^{n-1} & x_1^n \\ \vdots & & & & \vdots \\ 1 & x_n & \dots & x_n^{n-1} & x_n^n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_0 \\ f_1 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} \quad (5.52)$$

La résolution de ce système peut se faire en se servant de différentes méthodes. L'inconvénient de cette méthode provient du fait de l'apparition de fortes oscillations aux bornes du domaine des variables. En conséquence, il est fortement déconseillé d'effectuer des interpolations par les polynômes de degré élevé. Il est donc préférable de subdiviser l'intervalle (a, b) en intervalles plus petits, et d'interpoler ainsi $f(x)$ *par morceaux* en utilisant dans chaque sous-intervalle un polynôme de degré assez faible.

5.5.1.4 Autres : utilisation de polynômes orthogonaux

Le choix de polynômes peut conduire à des systèmes mal conditionnés, dès que le degré du polynôme devient élevé. On préfère alors dans ce cas utiliser un développement en polynômes orthogonaux [76] [77] [78].

Un choix *classique* de polynôme orthogonal sont les suites de polynômes de Tchebychev. Le polynôme de Tchebychev $T_l(y)$ de degré l est défini dans l'intervalle $-1 \leq y \leq 1$. Il se calcule, pour chaque valeur de y , en utilisant la relation de récurrence :

$$T_l(y) = 2yT_{l-1}(y) - T_{l-2}(y), \quad l \geq 2 \quad (5.53)$$

$$T_1(y) = y \quad T_0(y) = 1 \quad (5.54)$$

$f(x)$ est donné par ses valeurs aux points x_j dans (a, b) , $T_l(x)$ est une suite de polynômes orthogonaux dans l'intervalle (A, B) . Il faut ramener les x_j dans l'intervalle (A, B) par un changement de variable :

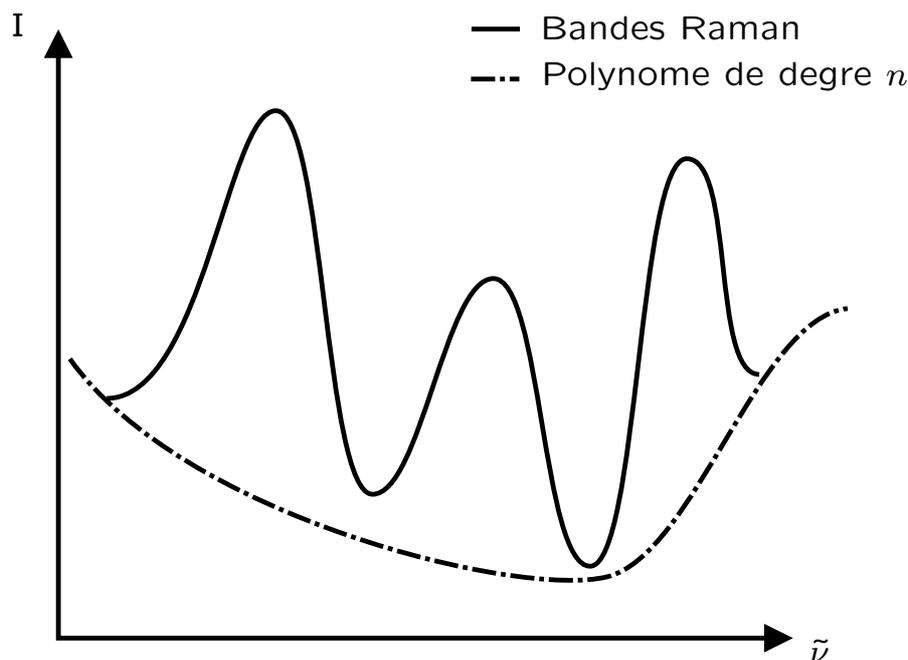


Figure 5.6: Représentation d'un spectre Raman constitué de bandes de vibration et d'un polynôme de degré n

$$y = \frac{(B - A)x + Ab - aB}{(b - a)} \quad (5.55)$$

à chaque $x_j \in (a, b)$ correspond ainsi $y_j \in (A, B)$. On pose alors $f(y_j) = f(x_j) = f_j$, et

$$f(y) = \sum_{k=0}^n a_k T_k(y) \quad (5.56)$$

Ensuite les coefficients a_k sont déterminés au sens des moindres carrés. Le choix des polynômes de Tchebychev nous est apparu judicieux au regard de la douceur de leurs variations au centre de l'intervalle. Le phénomène de fluorescence conduit en effet à des variations très douces de l'intensité en fonction des nombres d'ondes. Les polynômes dits *classiques* de degré élevé ne peuvent garantir cette douceur.

5.5.2 Normalisation

Nous savons que les intensités des spectres Raman sont proportionnelles au temps d'intégration d'obtention de ce même spectre. De ce fait, on doit normaliser chacun des spectres, c'est à dire que l'on divisera l'intensité des spectres par le temps d'intégration. De ce fait, nous aurons des spectres ayant tous des intensités normalisées, c'est à dire comparables.

5.5.3 Problèmes de décalage

5.5.3.1 Origine

La comparaison de spectres Raman d'échantillons pourtant identiques présente souvent des décalages en fréquence [79]. Ils peuvent être dûs à la géométrie de l'optique utilisé, mais aussi au fonctionnement intrinsèque de l'appareil. Les variations de température peuvent influencer sensiblement les décalages en fréquence des bandes du spectre Raman. Nous avons été confronté à des problèmes de stabilité de la température de la pièce d'expérimentation conduisant à des jeux de données où des décalages en nombre d'ondes apparaissent et rendaient le traitement des données impossibles.

5.5.3.2 Élimination

Afin d'éliminer ces décalages en fréquence, nous avons pris le spectre d'un échantillon de silicium qui nous a servi d'étalon. Ensuite, nous avons enregistré les spectres de différents produits qui nous ont servi de référence. On enregistre à nouveau le spectre du silicium pour vérifier qu'il n'y a eu aucun décalage en fréquence. Une fois que l'on a obtenu ces spectres références, il suffira de décaler en fréquence chacun des spectres de la valeur du décalage qui a pour valeur la différence entre le spectre expérimental et le spectre de référence.

5.5.4 Bruit

5.5.4.1 Origine

Lors de l'obtention de spectre Raman, le bruit [80] provient principalement :

- du bruit lié au détecteur (voir Chapitre 6 Appareillages) ;
- du bruit lié à l'existence de raies cosmiques.

5.5.4.2 Élimination

Le bruit de fond observable sur un spectre est difficilement éliminable sans nuire aux pics réellement caractéristiques de l'échantillon. D'une part l'intensité d'un spectre est proportionnelle au temps d'intégration ; d'autre part le bruit lié au capteur croît avec la racine carrée de l'intensité (donc du temps d'intégration). En conséquence : pour augmenter le rapport signal sur bruit, il faut donc augmenter le temps d'intégration d'obtention d'un spectre.

5.5.5 Outliers - Points aberrants

5.5.5.1 Origine

Des raies parasites de fréquences aléatoires apparaissent souvent lorsque l'enregistrement est long. Ce sont des raies cosmiques.

5.5.5.2 Élimination

Ces raies appelées cosmiques peuvent être gommées numériquement (filtre médian par exemple) [81]. Elles peuvent être efficacement filtrées avant qu'elles n'apparaissent sur le

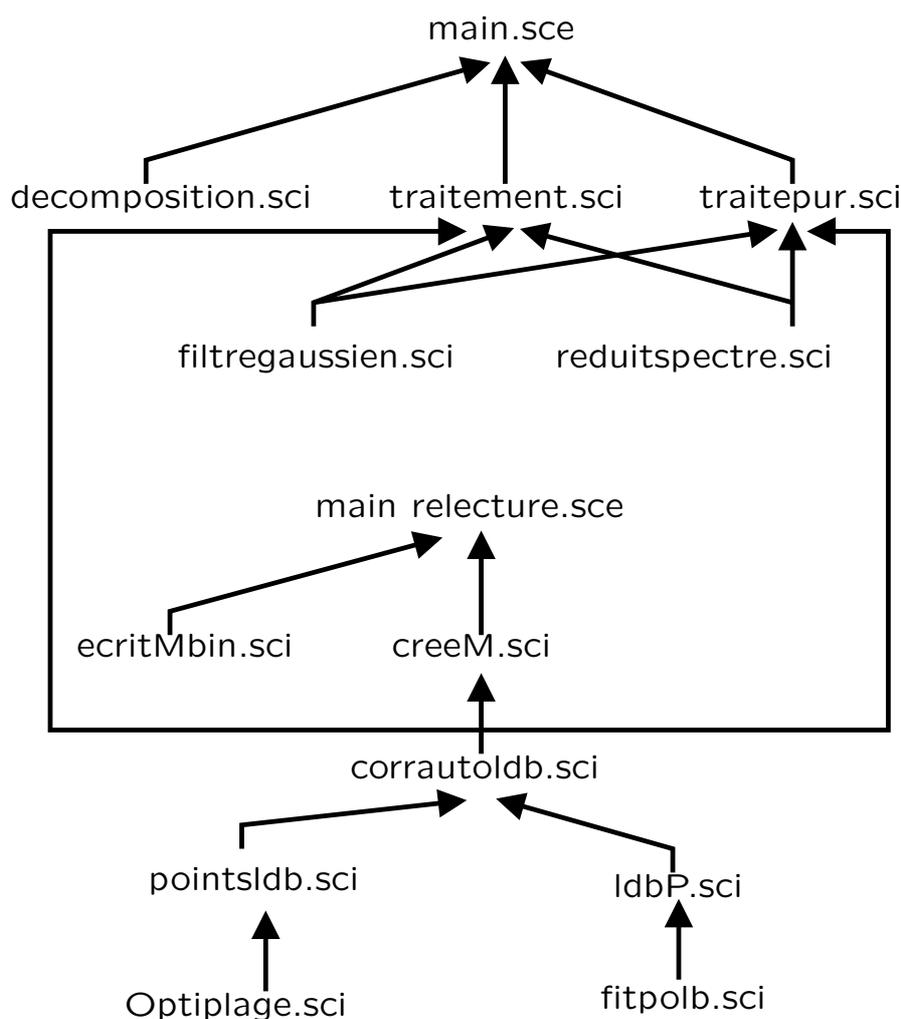


Figure 5.7: Organigramme des différentes fonctions pour le traitement des spectres Raman

spectre Raman par un blindage du laboratoire avec des feuilles de plomb ce qui n'est pas réalisable dans notre laboratoire.

5.6 Listage des fonctions définies pour scilab

Nous allons présenter maintenant les différents programmes utilisés pour traiter les données spectrales lors de nos différentes expériences de transport. Ils sont ordonnés dans l'ordre des problèmes qui se sont présentés à nous lors de cette étude (figure 5.7). Tout d'abord, nous avons constaté la présence de fluorescence lors de l'acquisition des spectres Raman. Pour pouvoir les comparer et les traiter, un ajustement du fond continu par une fonction adaptée a été fait. Nous avons utilisé les polynômes de Tchebychev pour les raisons citées précédemment.

5.6.1 Éléments d'information - 'fitpolb.sci'

On peut approcher une fonction $f(x)$ définie sur l'intervalle $[xdat \ ydat]$ à partir d'une combinaison des fonctions $T_l(\xi)$, de la manière suivante :

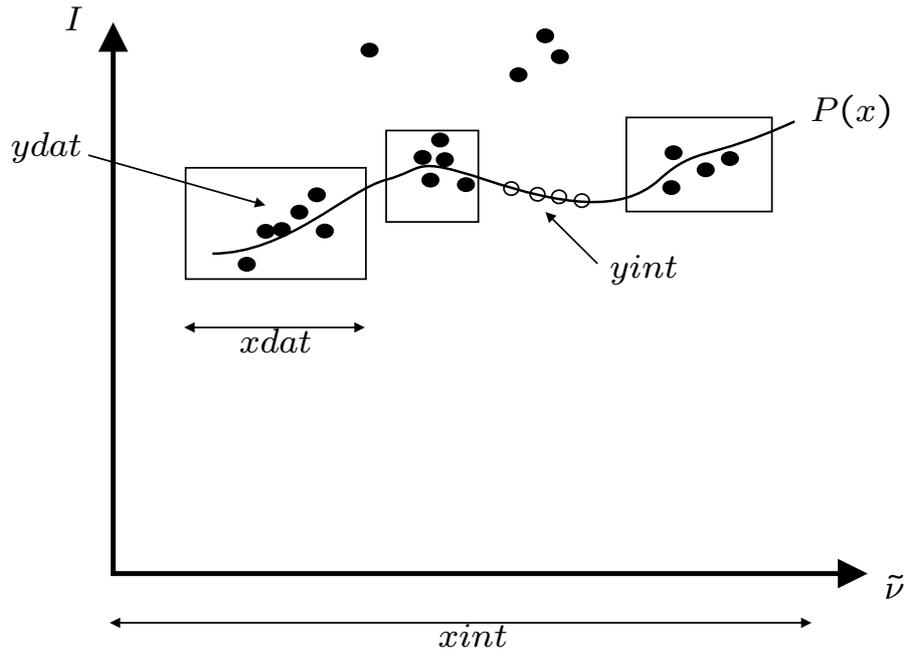


Figure 5.8: Représentation du polynôme d'ajustement $P(x)$ et de ses coordonnées $(xint, yint)$

- on ramène $f(x)$ dans un nouvel intervalle (A, B) par un changement de variable $\xi = \frac{(B-A)x + Ab - aB}{(b-a)}$. On définit alors la fonction $f(\xi)$ définie par $[\xi \ ydat]$;
- on approche $f(\xi)$ par $g(\xi) = \sum_{l=0}^r a_l T_l(\xi)$ et on détermine ensuite les coefficients a_l ;
- on revient alors à la variable x par inversion de l'équation de changement de base $f(x) \simeq g(x) = \sum_{l=0}^r a_l T_l$ avec $x = \frac{(b-a)\xi + aB - Ab}{B-A}$ et on obtient les coefficients du polynôme dans l'intervalle $[xdat \ ydat]$, figure 5.8.

Dans notre exemple figure 5.9, nous avons choisi de représenter les ordonnées $ydat$ des points expérimentaux ainsi que les ordonnées $yint$ du polynôme de Tchebychev.

L'équation du polynôme étant égale à

$$Y_i = a + bX_i + cX_i^2 + dX_i^3$$

Pour un souci de commodité, nous préférons choisir les indices des abscisses. En effet, suivant les spectres Raman, les valeurs des abscisses sont différentes. D'où le choix des indices nous a parus plus judicieux.

5.6.2 Éléments d'information - 'optiplage.sci'

Cette fonction a pour intérêt de déterminer et de rechercher les plages sur lesquelles nous voulons faire passer la ligne de base et de classer les ordonnées par ordre croissant d'intensité. Le but est de faire passer la ligne de base sur des plages ne contenant pas de massifs de pics Raman ou le moins possible de façon à ne pas déformer l'allure du spectre.

La plage choisie aura comme expression celle du vecteur **plage** = $[\nu_{min} \ \nu_{max}]$. En sortie, nous aurons les valeurs des abscisses et des ordonnées de la plage choisie ainsi que

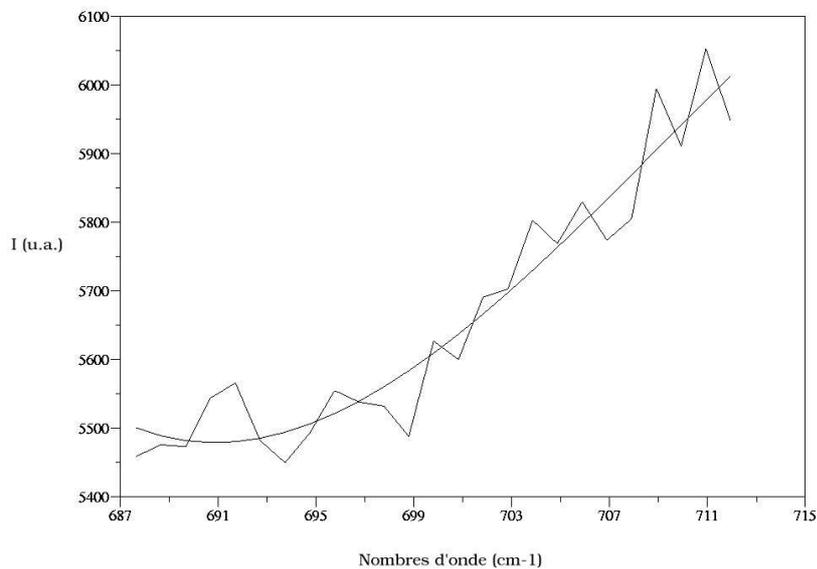


Figure 5.9: Superposition des points expérimentaux $[x_{dat}, y_{dat}]$ et du vecteur y_{int} représentant le polynôme d'ajustement.

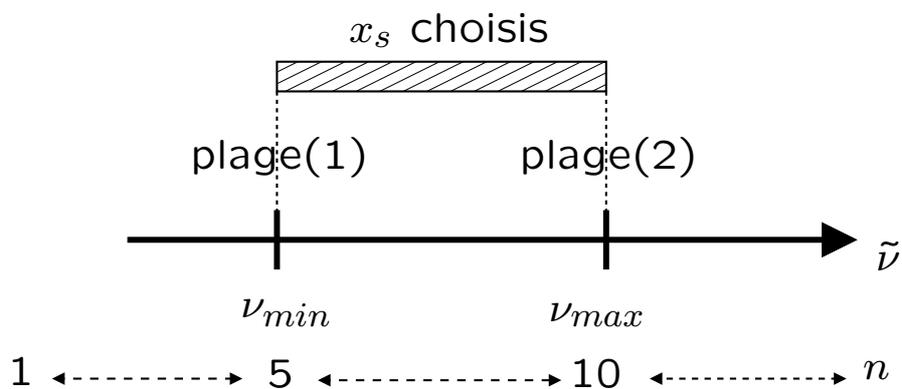


Figure 5.10: Représentation de la plage choisie et des indices des abscisses

x_{opti}	y_{opti} par ordre croissant	ind_{opti}
738.15	5580	674
736.135	5591	676
700.818	5600	711
726.069	5600	686
744.182	5618	668
725.059	5628	687
746.192	5629	666
724.05	5630	688
729.088	5636	683
735.131	5644	677

Table 5.1: Abscisses, ordonnées et indices des points contenus dans la plage choisie

x_{pldb}	y_{pldb}	ind_{pldb}
562.636	5220	846
558.497	5224	850
556.422	5235	852
551.243	5266	857
578.142	5270	831
738.15	5580	674
736.135	5591	676
700.818	5600	711
726.069	5600	686
744.182	5618	668
892.044	5088	519
889.105	5106	522
894.988	5109	516
895.962	5123	515
897.921	5126	513

Table 5.2: Abscisses et ordonnées de la ligne de base

les indices des abscisses (ou des ordonnées) des points contenus dans la plage $[\nu_{min} \ \nu_{max}]$, figure 5.10.

Dans cet exemple, nous avons choisi une plage comprise entre 700 et 780 cm^{-1} en prenant 10 points à l'intérieur avec des abscisses comprises entre $xs = [377.794 \ 1377.88]$ représentant tout le spectre, tableau 5.1.

5.6.3 Éléments d'information - 'pointsldb.sci'

Grâce à cette fonction, on pourra déterminer les abscisses et les ordonnées des points où passera la ligne de base (x_{pldb}, y_{pldb}) dans les intervalles que nous aurons définis. Aussi, pour chaque point sera associé son indice parmi toutes les composantes du vecteur d'origine xs . Voici un exemple où nous avons choisi trois intervalles $[550 \ 580]$, $[700 \ 780]$ et $[860 \ 900]$, tableau 5.2. Nous avons choisi de retenir seulement cinq points dans chaque intervalle dans un souci de clarté.

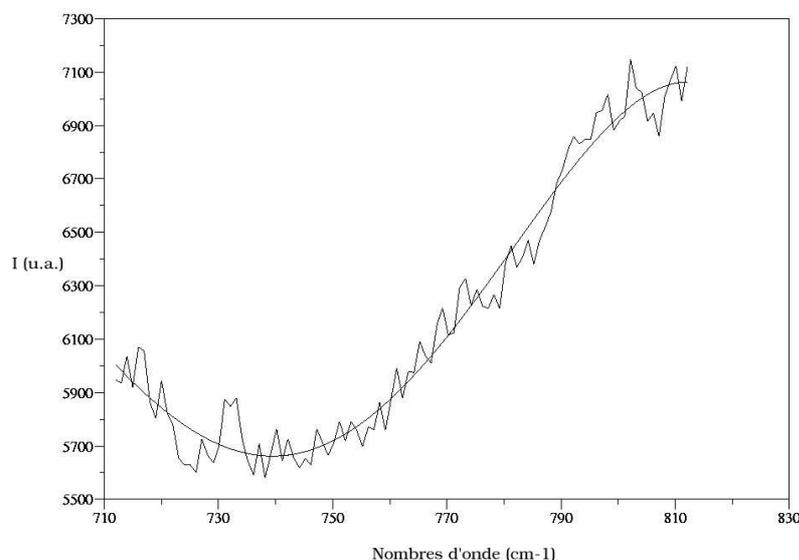


Figure 5.11: Représentation des points expérimentaux et du polynôme d'ajustement

5.6.4 Éléments d'information - 'ldbP.sci'

Ce programme utilise de façon sous-jacente la fonction 'fitpolb.sci' pour déterminer le polynôme orthogonal obtenu au sens des moindres carrés. En donnant les indices à travers lesquels nous voulons faire passer le polynôme, on obtient finalement l'équation caractéristique du polynôme, les valeurs *yldb* correspondant à l'ordonnée de la ligne de base et *ycorr* correspondant à la différence entre l'ordonnée du spectre et l'ordonnée de la ligne de base.

Une fois que les abscisses sont classées par leur indice et que le choix des intervalles (où passera la ligne de base) a été décidé, nous utilisons le script suivant.

5.6.5 Éléments d'information - 'corrautoldb.sci'

Ce script utilise de façon sous-jacente les deux fonctions 'pointslldb.sci' et 'ldbP.sci'. En donnant les abscisses et les ordonnées d'un spectre, et en ayant sélectionné les plages sur lesquelles on voulait faire passer la ligne de base (grâce à la fonction 'pointslldb.sci') -matrice *plages*-, on indiquera aussi le nombre de points que l'on retiendra dans chaque intervalle ainsi que le degré du polynôme, on obtiendra en sortie les valeurs suivantes : *xpldb* étant les abscisses des points retenues pour faire passer la ligne de base (*ypldb* étant les ordonnées), et *indpldb* étant les valeurs des indices de chaque point (*xpldb*, *ypldb*). Comme on utilise la fonction 'ldbP.sci', on obtiendra également les valeurs de *yscorr*, figure 5.11, figure 5.12.

5.6.6 Éléments d'information - 'filtregaussien.sci'

Cette fonction a comme rôle de *lisser* le spectre pour éliminer les points aberrants et les phénomènes de bruit inhérent à l'obtention d'un spectre Raman.

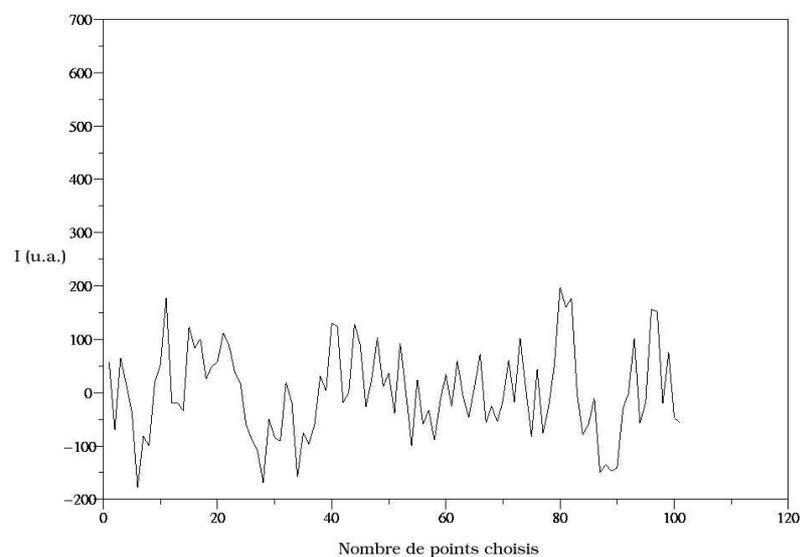


Figure 5.12: Différence $ycorr$ entre les points expérimentaux ys et le polynôme ylb

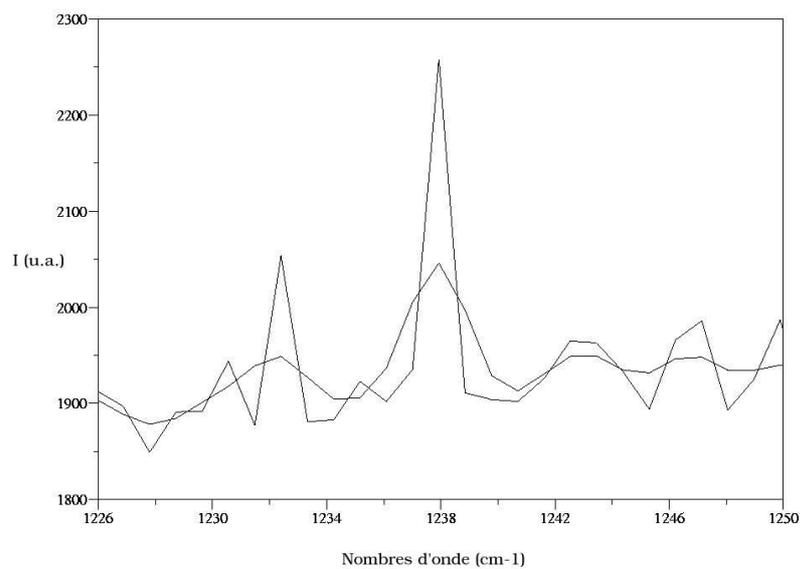


Figure 5.13: Spectre Raman expérimental et spectre Raman corrigé par un filtre gaussien

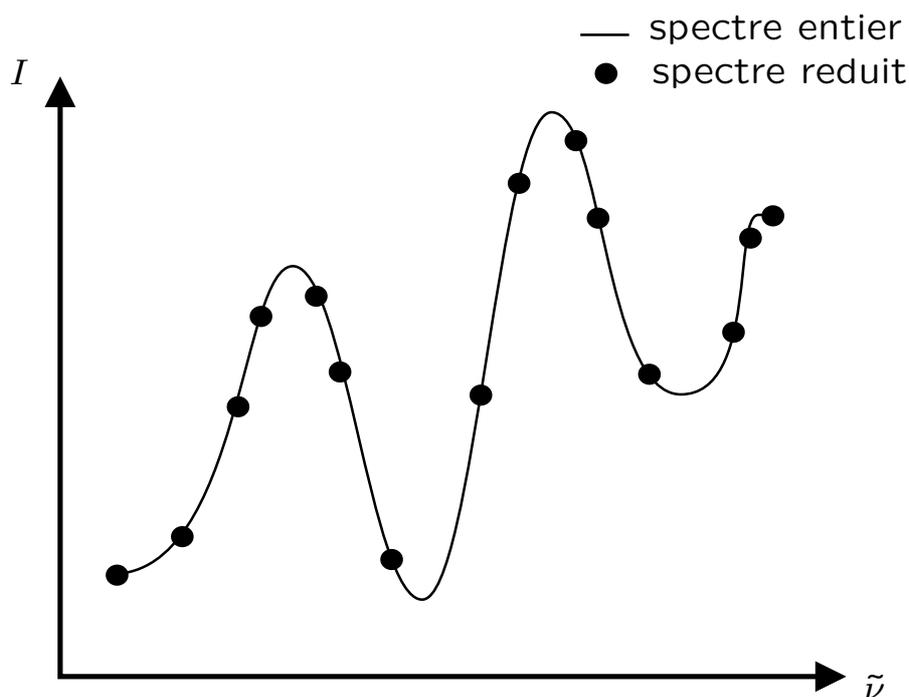


Figure 5.14: Spectre expérimental et spectre réduit

Si on applique un masque (vecteur) de type médian, on observera un *lissage* du spectre expérimental ce qui pour but d'éliminer les points aberrants et d'atténuer le bruit observé. Ceci est représenté sur la figure 5.13

5.6.7 Éléments d'information - 'creeM.sci'

Cette fonction récapitule différentes fonctions décrites précédemment comme le filtre médian (`filtregaussien.sci`), le choix des points sur lesquels passe la ligne de base (`optiplage.sci`, `pointslb.sci`), la soustraction de la ligne de base (`fitpolb.sci`, `ldbP.sci`, `corrautoldb.sci`).

Pour des raisons de taille des vecteurs analysés, il semble préférable de pratiquer une réduction de spectre pour faciliter leurs analyses.

5.6.8 Éléments d'information - 'reduitspectre.sci'

C'est l'intérêt de la fonction `'spectrereducit.sci'`. Une schématisation est proposée sur la figure 5.14. Les spectres Raman expérimentaux obtenus sont constitués de 1024 composantes. Par exemple, on va réduire les composantes du vecteur à 201 composantes. Voici sur la figure 5.15 la représentation d'un spectre expérimental à 1024 composantes et la superposition d'un spectre réduit avec 201 composantes.

Les deux fonctions suivantes ont pour rôle de traiter respectivement les spectres purs (spectres Raman des composés distincts et de la membrane seule) et des spectres expérimentaux lors des différentes cartographies.

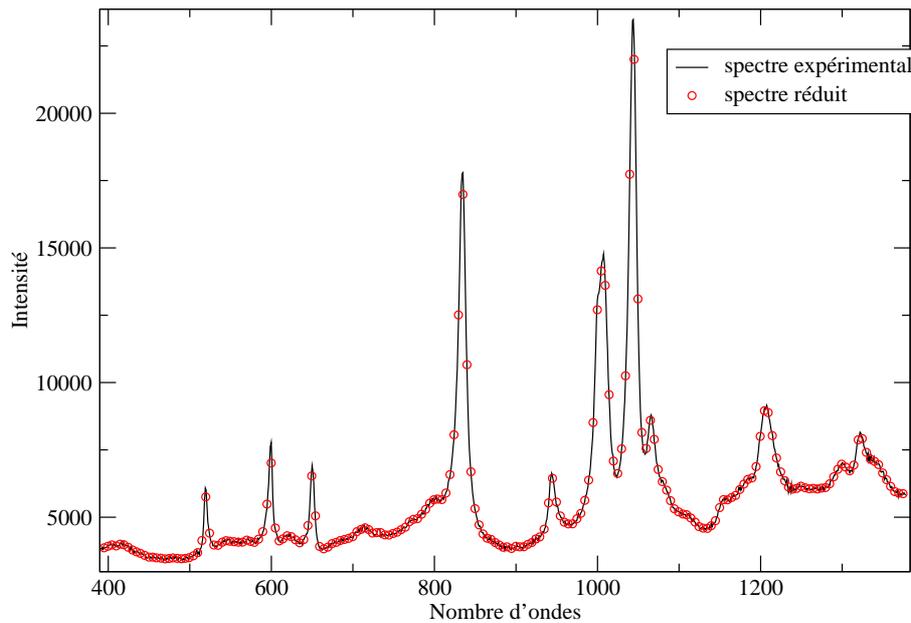


Figure 5.15: Exemple d'un spectre expérimental et d'un spectre réduit dans le cas d'une membrane AW

5.6.9 Éléments d'information - 'traitepur.sci'

Cette fonction reprend les fonctions précédentes afin d'analyser et de traiter spécifiquement les spectres purs des différents composants. Cette fonction 'prépare' les spectres dans l'optique des projections des composantes *abstraites* sur les vecteurs des spectres *purs*. Elle reprend les fonctions précédentes - filtre gaussien, réduction de spectre, correction par ligne de base, choix de la plage sur laquelle passera les polynômes d'interpolation - et on obtiendra en sortie les plages de nombres d'ondes réduits ainsi que la matrice contenant toutes les intensités réduites pour chacun des composants purs.

5.6.10 Éléments d'information - 'traitement.sci'

Cette fonction reprend les mêmes fonctions que la fonction *traitepur.sci*, la seule différence venant du fait que cette fonction *traitement.sci* traite exclusivement les spectres expérimentaux. Une fois que le traitement des données spectrales a été effectué, la prochaine étape a été de décomposer en valeurs singulières la matrice de données.

5.6.11 Éléments d'information - 'MAIN.sce'

```
clear ; stacksize (50000000) ;
//=====
// LIBRAIRIE
5 // Recrée si ce n'est déjà fait la librairie de fonction utilisée en
// spectroraman
//=====

mask_fonctions="fonctions/*.sci";
liste_fonctions=listfiles(mask_fonctions);
```

```

10 genlib("ramanlib", "fonctions", %f, %t);
    ramanlib=lib("fonctions/");

    //=====

15 // Lecture et enregistrement des fichiers de configuration
    //=====

    [okcontinue, omanip, nmanip, osplit, nsplit, dossier, prefixe, separateur,
      extension]=config_lecture();
    [liste, indicesF]=...
      liste_lecture(okcontinue, omanip, nmanip, osplit, nsplit, dossier, prefixe,
20      separateur, extension);
    [cibles, fcibles, repcible, ncomp]=config_cibles();
    [reptions]=config_options();
    if (reptions(2)) then [plagelddb, degre, npoint]=config_ldb(); end;

25 //=====

    // Lecture des données expérimentales
    //=====

    [NU, A, longueur]=lisspectres(liste);
    [NUc, Teible, longueur]=lisspectres(fcibles);
30 //=====

    // Vérification des tailles des données
    //=====

35 if NUc~=NU,
    disp(' Il y a un problème de compatibilité de nombre d\'ondes ');
    error("SORTIE DU PROGRAMME...");
end;
clear NUc;
40 //=====

    // Elimination des spectres satures
    //=====

    [A, col_elimine, sat]=saturation(A, 64875);
45 //=====

    // Elimination de la ligne de base
    //=====

50 // Pour les données
if (reptions(2)) then
    Acorr=zeros(A); // initialisations
    yLDB=zeros(A); // initialisations
55 for k=1:size(A, 'c'),
    [ycorr, yldb, xpldb, ypldb, indpldb, polynome]=...

```

```

        corrautoldb(NU,A(:,k),plagelddb ,npoint ,degre);
        Acorr(:,k)=ycorr;
        yLDB(:,k)=yldb;
60     end;
        else Acorr=A;
end;

65 // Pour les cibles
Tciblecorr=zeros(Tcible);
if (repopoptions(2)) then
    for k=1:size(Tcible, 'c'),
        [ycorr, yldb, xpldb, ypldb, indpldb, polynome]=...
70         corrautoldb(NU, Tcible(:,k), plagelddb, npoint, degre);
        Tciblecorr(:,k)=ycorr;
    end;
end;

75 //=====

// Recherche des décalages par le pic le plus haut
// normalisation éventuelle par la hauteur du pic le plus haut
//=====

if (repopoptions(1)) then
80     hmax=max(Acorr, 'r');
    numes=zeros(A(1,:)); wgauss=numes; hgauss=numes; // initialisations à
        zéro
    for k=1:size(A, 'c'),
        p=chercheshift(NU', Acorr(:,k), 840, 15, 10);
        numes(k)=p(3);
85     wgauss(k)=p(2); // w=sqrt(4*log(2)/wgauss)
        hgauss(k)=p(1);
        Acorr(:,k)=Acorr(:,k)/p(1); // normalisation....
    end;
xset("window", 11); xbascc();
90 xsetech([0, 0.0, 1, 0.5]);
    histplot(15, hgauss);
    xtitle("Repartition des hauteurs de la bande la plus haute");
xsetech([0, 0.5, 1, 0.5]);
    histplot(15, hmax);
95     xtitle("Repartition des hauteurs de la bande la plus haute");
end;

//=====

// Elimination de zones "inutiles" dans le spectre
100 zonedecoupe=[0 500; 1200 1e6];
    [Ac, Nuc]=coupesombre(Acorr, NU, zonedecoupe);
    [Tciblecorr, Nuc]=coupesombre(Tciblecorr, NU, zonedecoupe);

//=====

105 // Réduction des données expérimentales
//plagered=[501; 545; 600; 710; 745; 885; 905; 1115; 1135; 1199];
plagered=linspace(Nuc($), Nuc(1), 201)';
[Ac, Nucr]=reduitdonnees(Ac, Nuc, plagered);
[Tcibr, Nucr]=reduitdonnees(Tciblecorr, Nuc, plagered);
110

```

```

[U,S,V,ciblebar ,erreurable]=test_cible(Acr,3,Tcibr)

//=====
// Décomposition en valeurs singulières
115 //=====

//timer();
//[U,S,V]=svd(Acorr);
//svdtime=timer();
//write(%io(2),["Décomposition svd (" + string(size(Acorr,'r')) + "x" + string(
    size(Acorr,'c')) + ") en : " + string(svdtime) + " s" " -----
    "]);
120
// Les matrices U et V sont orthogonales => U'=U-1
//I1=V*V';
//I2=V'*V;
//I3=U*U';
125 //I4=U'*U;
//

//=====

130 // Tracé des racines des valeurs propres dans l'ordre décroissant
//=====

//xset("window",10); xbase();
//plot(diag(S)); xtitle("racine carrée des valeurs propres (classées)");
135
//=====

// Essais de reconstitution des données expérimentales
//=====

//xset("window",0); xbase();
140 //for k=1:6,
// Dbar=U(:,1:k)*S(1:k,1:k)*V(:,1:k)';
// plot2d(NU,Dbar(:,30));
// xtitle("Essai de reconstitution des donnees experimentales");
//end;
145
//=====

// Quelques affichages statistiques
//=====

150 //xset("window",1);
//xbase();
//xsetech([0.0, 0.0, 0.5, 0.5]);
// plot2d(NU,mean(Acorr,'c'));
// xtitle("moyenne","nombre d'onde","I");
155 //xsetech([0.0, 0.5, 0.5, 0.5]);
// plot2d(NU,median(Acorr,'c'));
// xtitle("mediane","nombre d'onde","I");
//xsetech([0.5, 0.0, 0.5, 0.5]);
// plot2d(NU,st_deviation(Acorr,'c'));

```

```

160 // xtitle("ecart-type","nombre d'onde","I");
//xsetech([0.5, 0.5, 0.5, 0.5]);
// plot2d(NU,(mean(Acorr,'c')-median(Acorr,'c'))./median(Acorr,'c'));
// xtitle("ecart relatif entre moyenne et mediane","nombre d'onde","I");

165
//=====
// Somme des valeurs absolues des écarts au spectre moyen
// -> doit former des bandes identifiables
//=====

170 //Somme=sum(abs(Acorr-mean(Acorr,'c')*ones(1,size(Acorr,'c'))),'c');

//xset("window",2);
//xbasc();
//xsetech([0.0,0.0, 1, 0.5]);
175 // plot2d(NU,mean(Acorr,'c'));
// xtitle("moyenne","nombre d'onde","I");
//xsetech([0.0,0.5, 1, 0.5]);
// plot2d(NU,Somme);
// xtitle("somme des valeurs absolues des ecarts","nombre d'onde","I");

180 //xset("window",3);
//xbasc();
// plot2d(NU,Acorr-mean(Acorr,'c')*ones(1,size(Acorr,'c')));
// xtitle("Spectres centres = ecarts au spectre moyen");

185
//=====

// Tracé des spectres virtuels de la base abstraite
// 6 premières composantes
//=====

190 //xset("window",4); xbasc();
// plot2d(NU,U(:,1:4));
// xtitle("Tracé des 4 premières composantes");
//xset("window",5);
// xbasc();
195 // plot2d(V(1:4,:));
// xtitle("Tracé des 4 premières composantes");

//R=U*S; clear U, S;
200 //C=V'; clear V;

// Test d'unicité

205 // Test d'unité

```

Ce programme reprend les différentes fonctions comme `filtregaussien.sci`, `reduitspectre.sci`, `traitement.sci` (pour les spectres expérimentaux), `traitepur.sci` (pour les spectre purs), et `decomposition.sci`. Une fois que tous les spectres ont subi ce pré-traitement, il effectue la décomposition en valeurs singulières. L'expérimentateur doit alors valider le nombre de composantes principales qu'il juge nécessaire. Nous obtenons donc des matrices réduites et le programme essaie de reconstituer à partir d'elles les cibles (en fait, les spectres des espèces pures). Si les spectres reconstitués sont proches de ceux des spec-

tres, nous pouvons alors valider ce résultat et remonter à la matrice de transformation T nous permettant de déterminer les différentes matrices X et Y , respectivement matrice des spectres des espèces pures et matrice des évolution de concentration des différentes espèces.

En marge des programmes précédents, nous avons été confrontés à des problèmes de décalage en fréquence lors de l'acquisition des spectres Raman pendant les expériences de cartographie. Les deux programmes suivants ont comme objet d'ajuster un pic caractéristique d'un spectre par une gaussienne et d'évaluer le décalage entre la valeur théorique et la valeur trouvée par ajustement.

5.6.12 Éléments d'information - 'fitgaussienne.sci'

Nous cherchons ici à déterminer une fonction gaussienne paramétrée de la forme $y = p(1) \cdot \exp(p(2)(x - p(3))^2)$ qui servira à ajuster le spectre expérimental. En entrée, on indiquera les abscisses et les ordonnées du spectre expérimental puis on rajoutera les paramètres de la gaussienne : $p(1)$, $p(2)$, et $p(3)$ sous la forme du vecteur $\mathbf{p0}$.

$$\mathbf{p0} = [p(1); p(2); p(3)]$$

Dans notre cas, nous nous intéresserons au spectre du silicium possédant une bande caractéristique à 519 cm^{-1} représentée par la figure 5.16. De plus, la soustraction de la ligne de base n'est pas nécessaire ce qui facilite le traitement pour l'ajustement d'une fonction gaussienne.

En analysant le spectre expérimental, on peut déterminer les différents paramètres du vecteur $\mathbf{p0}$. Le vecteur a donc comme composantes :

$$\mathbf{p0} = \begin{bmatrix} p(1) = I_{max} \\ p(2) = \frac{4 \ln(2)}{w^2} \\ p(3) = \nu_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 53616 \\ 0,24998 \\ 519,01 \end{bmatrix}$$

Voici la représentation du spectre expérimental et de son ajustement par une fonction gaussienne.

Voici les résultats obtenus par ajustement d'une fonction gaussienne. Le vecteur \mathbf{p} a pour expression : $\mathbf{p} = [49653 \ 0,159 \ 519,038]$ et l'équation de la gaussienne sera alors :

$$y = 49653 \cdot \exp(0,159 \cdot (x - 519,038)^2)$$

5.6.13 Éléments d'information - 'chercheshift.sci'

Nous avons vu antérieurement que lors des expériences en spectroscopie Raman, nous étions exposé à des problèmes de décalage en fréquence (*shifts*). Pour palier à ce problème, nous avons mis au point ce programme pour déterminer ce décalage en fréquence.

En prenant des spectres références de différents composés, nous obtenons les nombres d'ondes de référence, c'est à dire sans décalage en fréquence apparent. On se servira de ces spectres pour déterminer les nombres d'ondes références (ν_0), figure 5.6.13.

Une fois que l'on a déterminé la valeur de ν_0 , on peut évaluer le décalage en fréquence (figure 5.18 grâce à la fonction 'chercheshift.sci' couplée à la fonction 'fitgaussienne.sci'. Grâce aux spectres de référence, on détermine la valeur de ν_0 qui est la position supposée du centre de bande. C'est la position théorique, telle qu'elle devrait être pour chaque spectre. Ensuite, on choisie le nombre de points de part et d'autre du maximum I_{max} , et

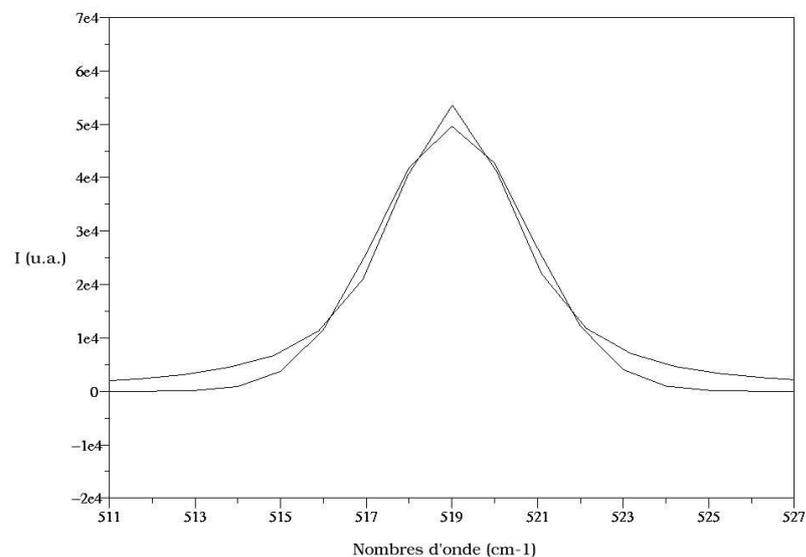


Figure 5.16: Superposition du spectre expérimental centré sur 519 cm^{-1} et de son ajustement par fonction gaussienne

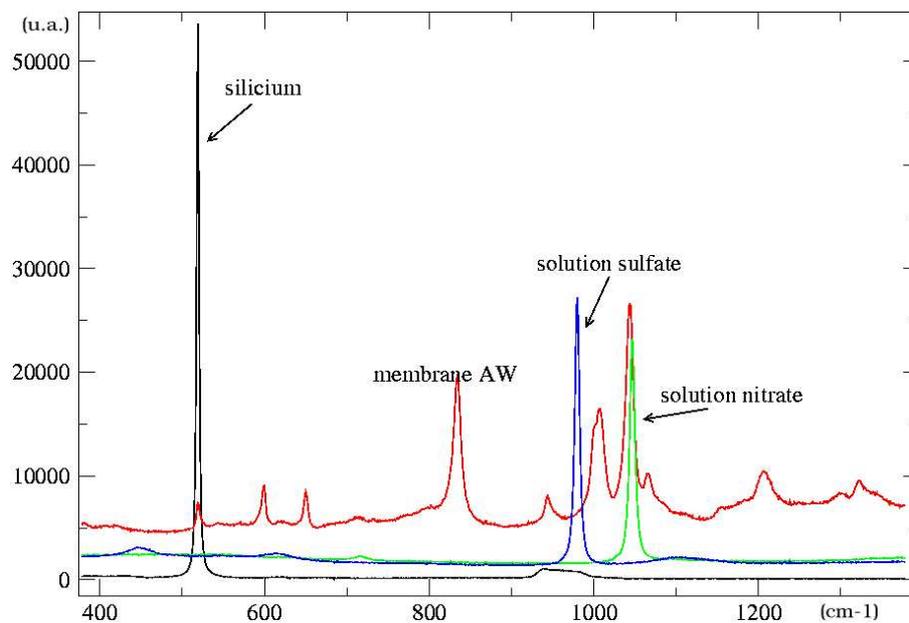


Figure 5.17: Spectres du silicium, de la membrane 'pure', et des solutions de sulfate et de nitrate

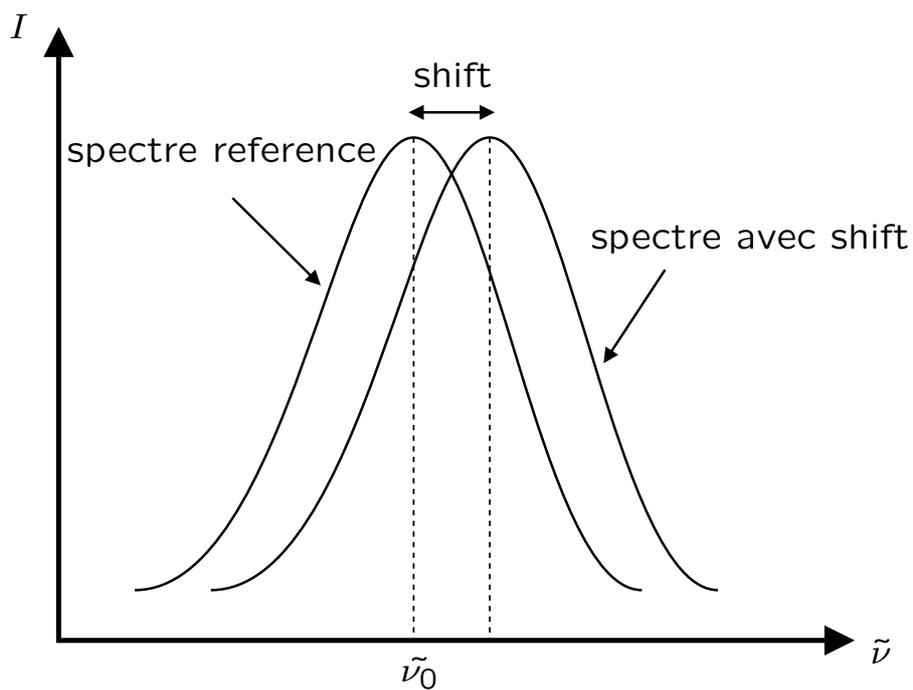
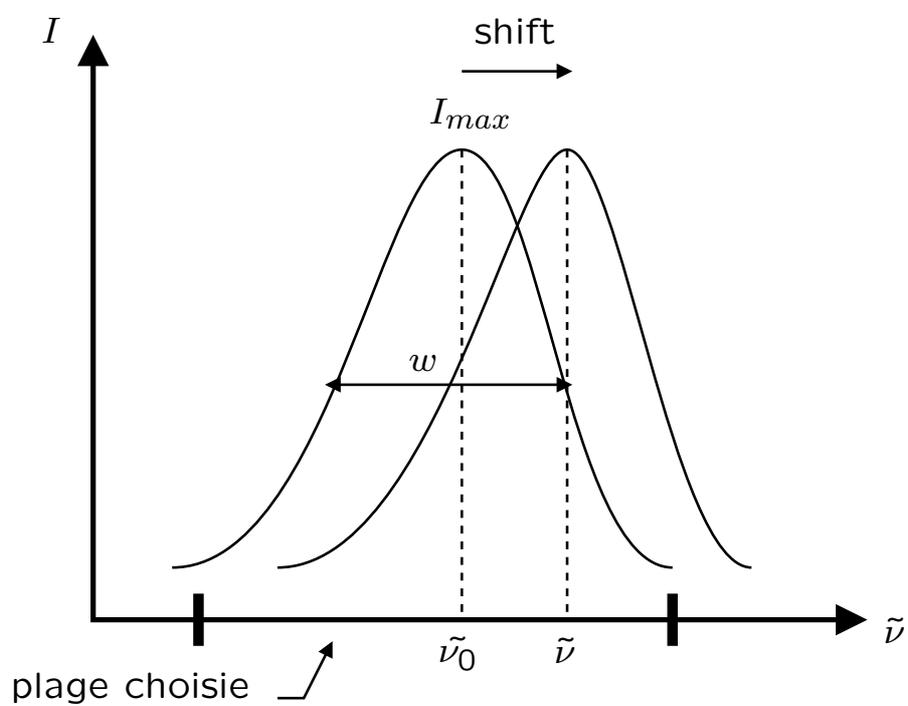
Figure 5.18: Observation d'un décalage (*shift*) en fréquence

Figure 5.19: Position supposée du centre de la bande et position estimée du centre de la bande

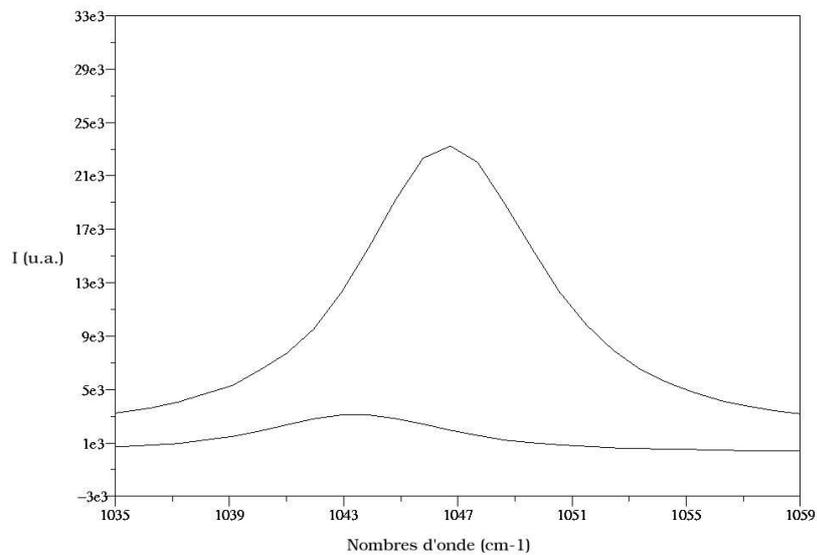


Figure 5.20: Représentation d'un spectre de référence et d'un spectre expérimental de nitrate de sodium Na_2SO_4

la largeur à mi-hauteur w , figure 5.19. On obtiens alors en sortie les valeurs des paramètres estimée et de la position estimée la plus probable du centre de bande. En prenant l'exemple d'une solution de nitrate de sodium et connaissant la valeur référence $\nu_0 = 1046.74 \text{ cm}^{-1}$, on va calculer le *décalage* comme le montre la figure 5.20. Les paramètres déterminées du vecteur \mathbf{p} sont :

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} 2859 \\ 0,0270 \\ 1043,59 \end{bmatrix}$$

La valeur de la position estimée la plus probable du centre de la bande pour ce spectre se situe donc à $1043,59 \text{ cm}^{-1}$, ce qui signifie qu'il existe un **décalage** qui est vaut $3,15 \text{ cm}^{-1}$.

Chapitre 6

Appareillages

6.1 Spectromètre Raman dispersif

UN SPECTROMÈTRE Raman est constitué de cinq parties essentielles : la source ; partie collection (microscope) ; déplacement du point focal sur/dans l'échantillon (table motorisée) ; le spectromètre en lui-même (système dispersif) ; et le détecteur.

6.1.1 Source

La source connecté à notre spectromètre est un laser de type He-Ne. Les LASER à gaz continus sont les plus utilisés car ils délivrent une grande densité d'énergie et un rayonnement monochromatique nécessaires pour produire un effet Raman aisément observable à partir de petits échantillons. Il faut souligner qu'au point focal, le diamètre du faisceau sera non nul, car limité par les effets d'aberration et de diffraction ; il présentera une forme cylindrique (*waist*), dont le diamètre d et la longueur effective L ou résolution axiale (profondeur de champ) seront fonctions de λ_0 (nm), f (focale) et D (diamètre initial), à savoir ¹ :

$$d = \frac{4\lambda_0 f}{\pi D} \quad (6.1)$$

et

$$L = \frac{\pi d^2}{\lambda_0} = \frac{16\lambda_0 f^2}{\pi D^2} \quad (6.2)$$

Le gaz est constitué soit d'atomes neutres (Laser à Hélium-Néon), soit d'ions (Laser à Argon-Krypton). Dans le premier cas, la longueur d'onde de la raie excitatrice est 632,8 nm et la puissance maximale d'une centaine de mW ; dans le second cas, de nombreuses raies excitatrices sont disponibles et la puissance auto-régulée peut être comprise entre quelques mW et plusieurs Watts.

6.1.2 Collection de lumière - Couplage d'un microscope optique

Évidemment, le couplage d'un microscope optique de grande qualité (grande ouverture numérique) avec un spectromètre très lumineux impose quelques précautions expérimentales à respecter lors des mesures d'intensité Raman, même avec un échantillon non absorbant.

¹chapitre IV : la spectroscopie Raman

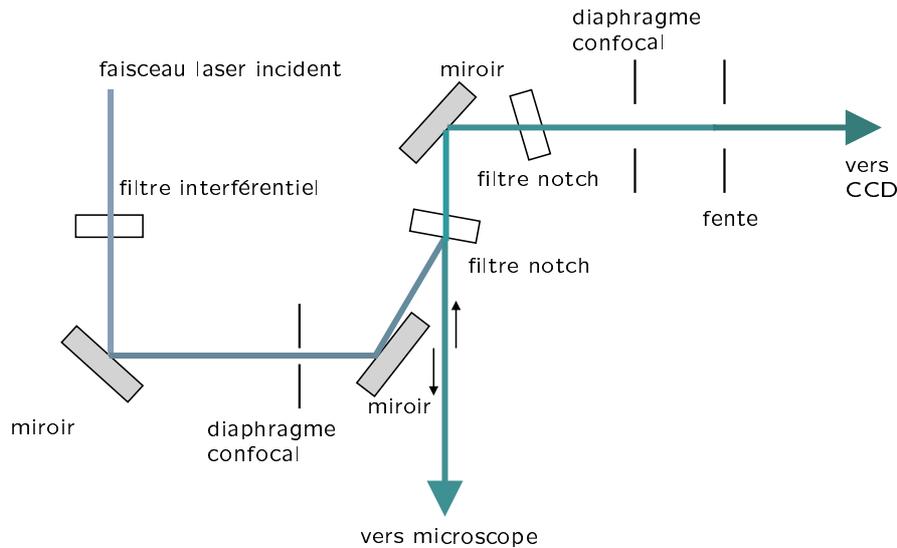


Figure 6.1: Vue schématique du système de couplage

Le trajet optique d'éclairage d'un échantillon par un faisceau laser met en jeu une lame dichroïque semi-transparente, filtre *notch*, un objectif de microscope et un réglage minutieux de la surface de l'échantillon sur la platine du microscope (figure 6.1). Ainsi, diverses contraintes expérimentales existent à ces trois niveaux :

- propriétés du filtre Notch ;
- choix de l'objectif ;
- propriété de transparence et qualité de surface de l'échantillon.

6.1.2.1 Le filtre Notch

Son but est d'éliminer la diffusion élastique (ou Rayleigh) qui est beaucoup plus intense que la diffusion Raman.

6.1.2.2 Choix de l'objectif

En premier lieu, il faut rappeler que l'ouverture numérique (ON ou NA) d'un objectif est définie à partir d'un angle maximum de demi-ouverture :

$$NA = n \sin(\theta_m) \quad (6.3)$$

et l'augmentation de NA va de pair avec l'augmentation du pouvoir séparateur de l'objectif (y), ou encore du diamètre minimum ($D = 2y$) du spot lumineux limité par les phénomènes de diffraction, ce que l'on peut estimer par :

$$y = \frac{0,61\lambda_0}{NA} \quad (6.4)$$

et

$$D = 2y = \frac{1,22\lambda_0}{NA} \quad (6.5)$$

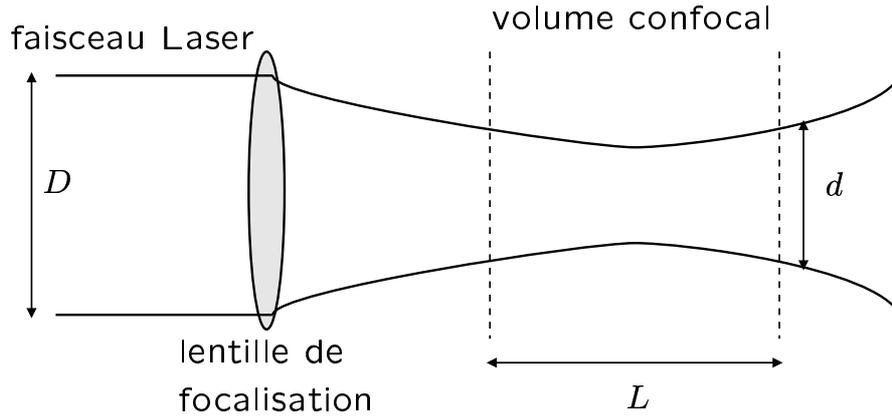


Figure 6.2: Représentation du volume confocal

Le choix d'un objectif va donc déterminer en grande partie la distribution de l'intensité incidente et l'intensité diffusée collectée sera proportionnelle à :

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi(1 - \cos \Theta_m)}{4\pi} = \frac{1 - \cos \Theta_m}{2} \quad (6.6)$$

Selon que l'échantillon sera opaque ou transparent, un même objectif n'aura donc pas les mêmes performances.

Travaillant avec un objectif *Olympus LMPlanFI*, de grossissement 50, d'ouverture numérique $NA = 0,5$ et de distance focale $f = 10,6$ mm, $\lambda_0 = 632,818$ nm, on aura alors comme résolution radiale :

$$y = \frac{0,61\lambda_0}{NA} = 0,77 \mu m \quad (6.7)$$

et

$$D = 2y = \frac{1,22\lambda_0}{NA} = 1,54 \mu m \quad (6.8)$$

D représente le diamètre minimum du spot lumineux limité par les phénomènes de diffraction.

Cette valeur de D sera toujours plus importante que la valeur réelle du *waist* mais permet de juger approximativement de la valeur d du cylindre (voir figure 6.2).

$$L = \frac{\pi d^2}{\lambda_0} \approx \frac{4\lambda_0}{NA^2} \approx 10 \mu m \quad (6.9)$$

D'où le volume du *waist* apparenté à un cylindre pourra être approché par :

$$V = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 L = 20 \mu m^3 \quad (6.10)$$

6.1.2.3 Cas d'un échantillon transparent

Si le faisceau pénètre dans l'échantillon, il faut alors tenir compte de l'indice de réfraction n qui modifie le trajet optique selon la relation de Fresnel :

$$\sin \Theta'_m = \frac{1}{n} \sin \Theta_n \quad (6.11)$$

Les rayons marginaux ne vont plus converger à la même position que les rayons paraxiaux et ceci va introduire une aberration sphérique longitudinale.

6.1.2.4 Possibilités de sectionnement optique

Nous venons de voir que la microspectrométrie Raman peut être utilisée efficacement pour étudier de très petits échantillons, de faibles volumes, voire des inclusions à l'intérieur d'un échantillon transparent [82] [83]. Toutefois, grâce à l'application des techniques de microscopie confocale, nous allons montrer que les résolutions radiales, et surtout axiales (en profondeur) peuvent être améliorées, afin de travailler aux limites de la diffraction. En effet, en raison de la forme particulière du *waist* du faisceau Laser dans l'échantillon, situé dans le plan focal objet du microscope, on va s'ingénier à ne recueillir que la lumière Raman diffusée à travers un diaphragme ajustable, lui-même placé dans le plan confocal image du microscope. Pour cela, on filtre le faisceau à l'entrée et on le diaphragme à la sortie, pour ne recueillir que l'information provenant du plan focal : **les deux diaphragmes sont dits confocaux, ils sont optiquement conjugués au point source dans le plan objet, si bien que la lumière provenant du plan focal sera entièrement reçue par le détecteur.** En outre, toute lumière émise depuis un point n'appartenant pas à ce plan focal sera éliminée.

Normalement, ceci devrait permettre de sélectionner différentes zones dans l'échantillon, à des profondeurs de pénétrations variables, c'est à dire de réaliser du sectionnement optique en profondeur.

Par la suite, nous allons montrer que les performances en sectionnement axial d'un microscope Raman confocal [84] découlent de simples règles d'optique géométrique et, qu'en utilisant différentes combinaisons d'objectif et de diaphragme, on peut mettre à profit ces qualités pour étudier des systèmes multicouches.

6.1.2.5 Effets de la réfraction sur la résolution en profondeur

Il s'agit maintenant de démontrer qu'avec des objectifs à sec la position et la profondeur de focalisation augmente de façon dramatique à cause des effets de réfraction, lorsque l'on focalise la Laser en profondeur à l'intérieur d'un échantillon [85].

En accord avec les indications reportées sur la figure 6.3, on définit pour l'objectif du microscope la focale f , l'ouverture numérique $NA = \sin(\Theta_{max})$ et pour le rayon marginal $\tan(\Theta_{max}) = \frac{r_{max}}{f}$. On en déduit alors :

$$r_{max} = f \frac{\sin(\Theta_{max})}{\cos(\Theta_{max})} = f \frac{NA}{(1 - NA^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (6.12)$$

On peut déterminer la valeur de z_k (profondeur dans le matériau du faisceau par rapport à l'origine qui est la surface de ce matériau) :

$$z_k(\text{point } P_k) = \frac{y_k}{\tan(\Theta_t)} = \frac{\Delta \cdot \tan(\Theta_i)}{\tan(\Theta_t)} \quad (6.13)$$

En posant $m = \frac{r_k}{r_{max}}$, qui est un rayon normalisé compris entre 0 et 1, on en déduit les côtes des points de focalisation en fonction de Δ (distance entre la surface du matériau et le plan focal), m , NA et n :

$$z_m = nz_0 M = nz_0 \left(1 + m^2 \left(\frac{NA^2(n^2 - 1)}{n^2(1 - NA^2)} \right) \right)^{\frac{1}{2}} = nz_0 (1 + m^2[X])^{\frac{1}{2}} \quad (6.14)$$

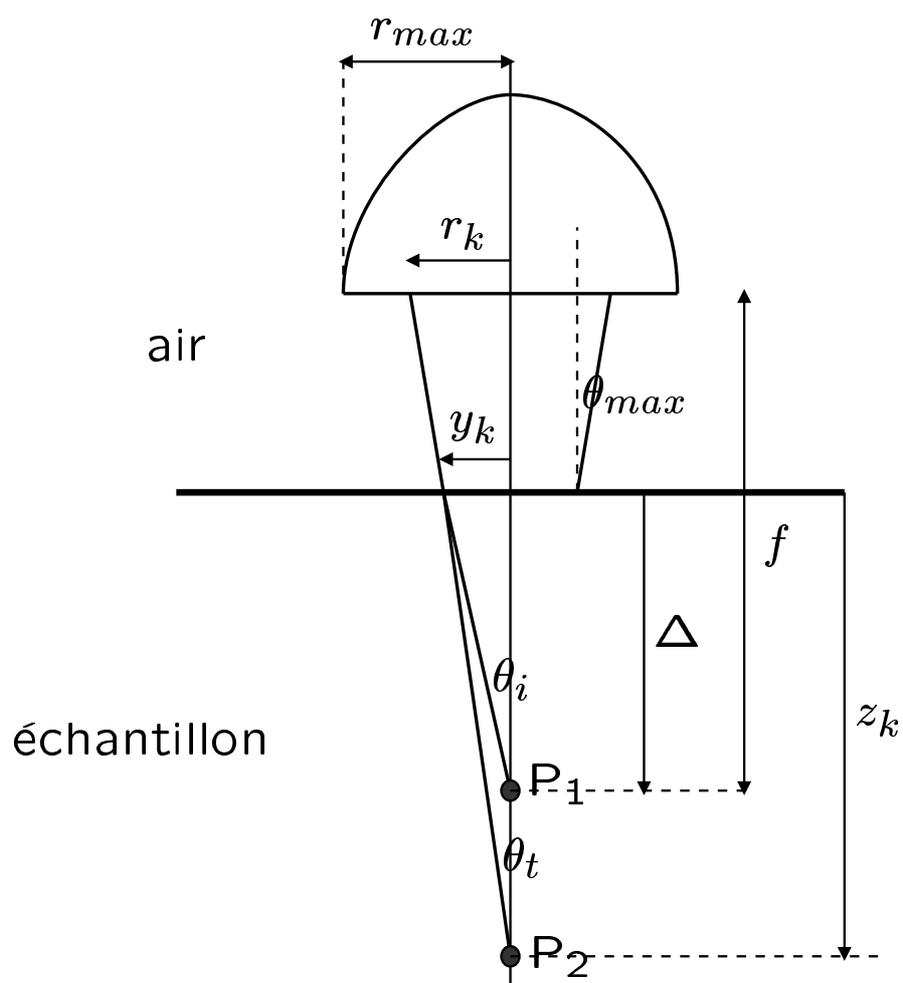


Figure 6.3: Définition des différents paramètres pour l'analyse des effets de réfraction sur les divers rayons centraux et marginaux à l'interface air-substrat - Cas particulier pour le point P_1 qui est confondu avec le point focal de l'objectif

où X est un paramètre dépendant seulement de l'échantillon d'indice n et de l'objectif d'ouverture numérique NA . M étant le grandissement de l'objectif.

Il est alors intéressant de définir la **résolution en profondeur** (qui est la différence entre le faisceau pour $m = 0$ et le faisceau pour $m = 1$), figure 6.4, par :

$$DR = (z_{m=1} - z_{m=0}) = \Delta \left(\left(\frac{NA^2(n^2 - 1)}{(1 - NA^2)} + n^2 \right)^{\frac{1}{2}} - n \right) \quad (6.15)$$

Dans notre cas, avec l'objectif 50 ($NA = 0,5$, $f = 10,6$ mm), on aura pour la valeur de r_{max} :

$$r_{max} = 10,6 \frac{0,5}{(1 - 0,5^2)^{\frac{1}{2}}} \approx 6,1 \text{ mm} \quad (6.16)$$

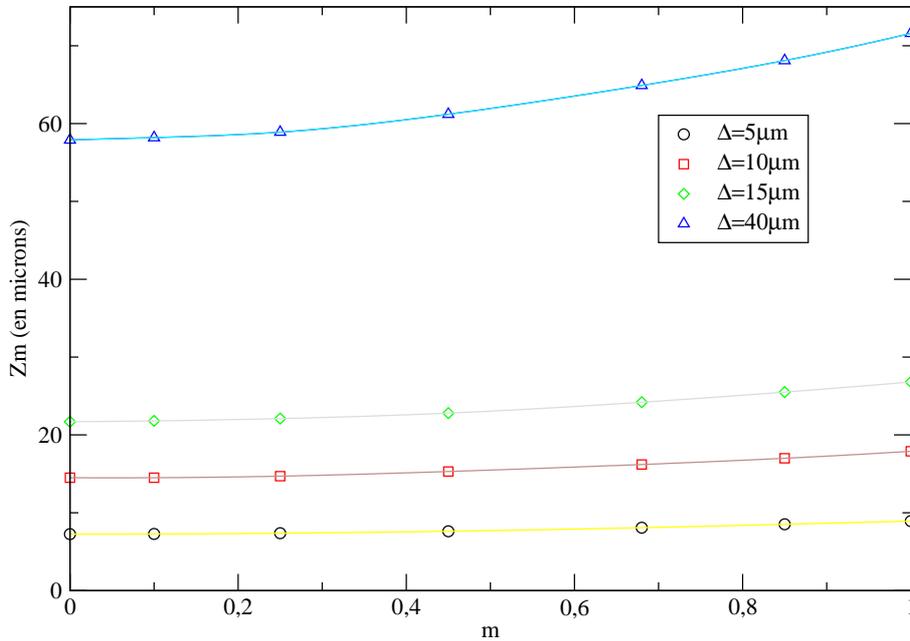


Figure 6.4: Étude de la résolution profondeur en fonction de la profondeur dans la cas du silicium

On peut alors tracer grâce à ces équations théoriques l'allure de l'évolution de la variable z_m (profondeur du faisceau dans le matériau par rapport à la surface du matériau) en fonction de m , pour des valeurs de Δ (différence entre la surface du matériau et le plan focal de l'objectif, c'est à dire la profondeur de travail dans l'échantillon) différentes. En pratique, la résolution axiale d est définie comme étant la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale du signal Raman lorsqu'un échantillon transparent est déplacé le long de l'axe optique Z , représenté par la figure 6.5.

Pour déterminer la résolution axiale d , on vérifie de façon expérimentale la profondeur focale sur un échantillon opaque (wafer de silicium). Nous avons aussi réalisé des tests de confocalité pour notre système. L'intensité normalisée (de la bande à 520 cm^{-1}) est tracée en fonction du déplacement relatif de la surface du wafer de silicium le long de l'axe optique. Bien entendu, tout dépend de l'objectif choisi et de l'ouverture du diaphragme (figures 6.6, 6.7, 6.8, 6.9). Les résultats de ces tests sont indiqués dans le tableau 6.1.

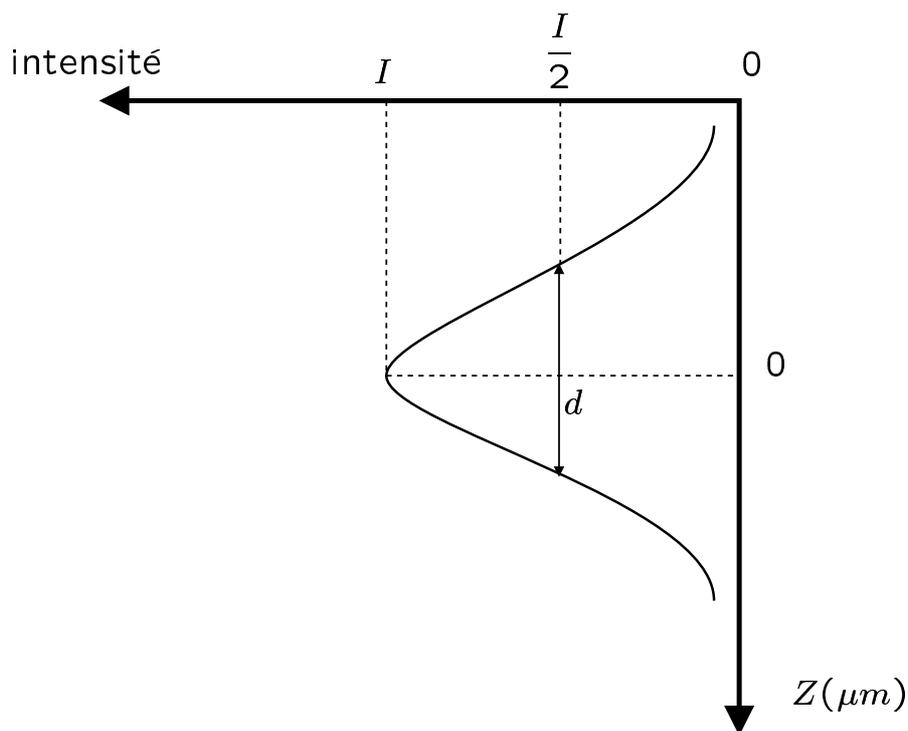


Figure 6.5: Représentation de l'intensité en fonction du déplacement en profondeur

Trou (μm)	Objectif 100	Objectif 100LF	Objectif 50lf	Objectif 50LF+Cellule
100	2,4 μm	2 μm	5,9 μm	-
200	2,4 μm	3,1 μm	6,9 μm	37,5 μm
500	3,8 μm	4,7 μm	14 μm	55 μm
915	-	-	-	70 μm

Table 6.1: Tableau récapitulatif de la résolution en profondeur pour les différents objectifs en fonction du trou

6.1.3 Table motorisée de micro-déplacement

Elle est directement pilotée par le logiciel Labspec. Elle a été calibrée pour notre système et pour nos séries d'objectifs. Elle permet en outre un déplacement manuel dans le sens de la profondeur et un déplacement motorisé dans les sens X et Y.

6.1.4 Système dispersif

Il est constitué de deux réseaux 1800 et 300 traits par mm dont les fenêtres spectrales sont respectivement de 1200 cm^{-1} et 7000 cm^{-1} pour un centre de champ à 1000 cm^{-1} et une excitatrice à 632nm. Enfin, la distance focale du spectromètre est de l'ordre de 300 mm.

6.1.5 Pilotage du spectromètre

Le pilotage du spectromètre se fait par un ordinateur de type PC. Nous utilisons le logiciel Labspec comme interface entre l'ordinateur et le spectromètre et pour traiter certaines

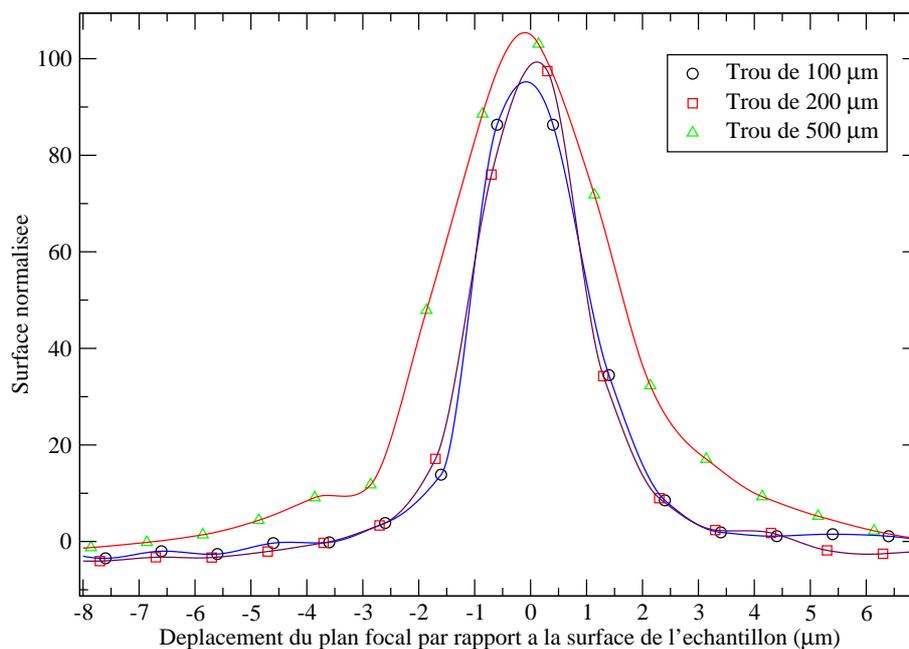


Figure 6.6: Test de confocalité avec l'objectif 100 sur une plaquette de silicium

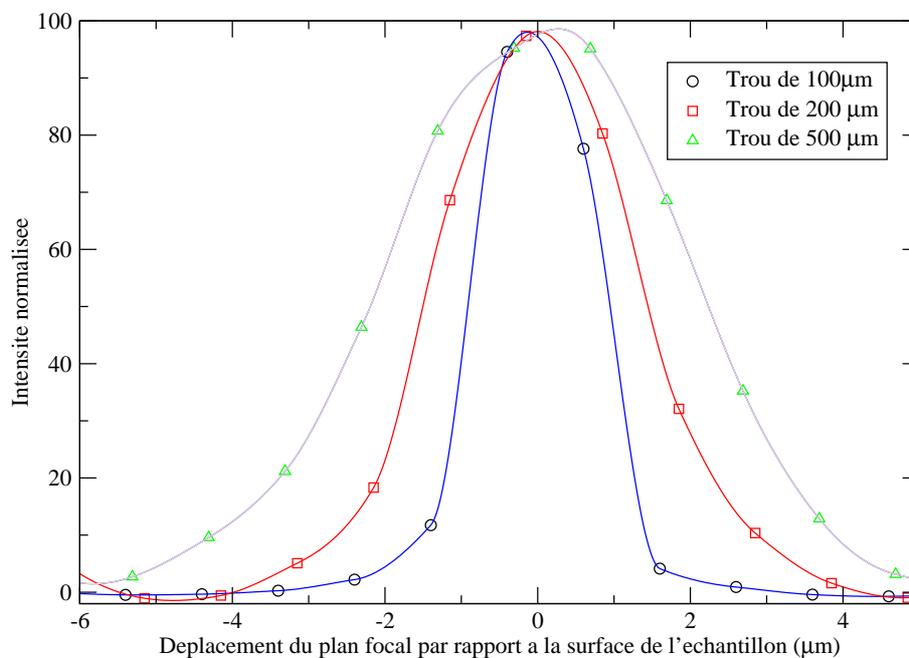


Figure 6.7: Test de confocalité avec l'objectif 100 Longue Frontale sur une plaquette de silicium

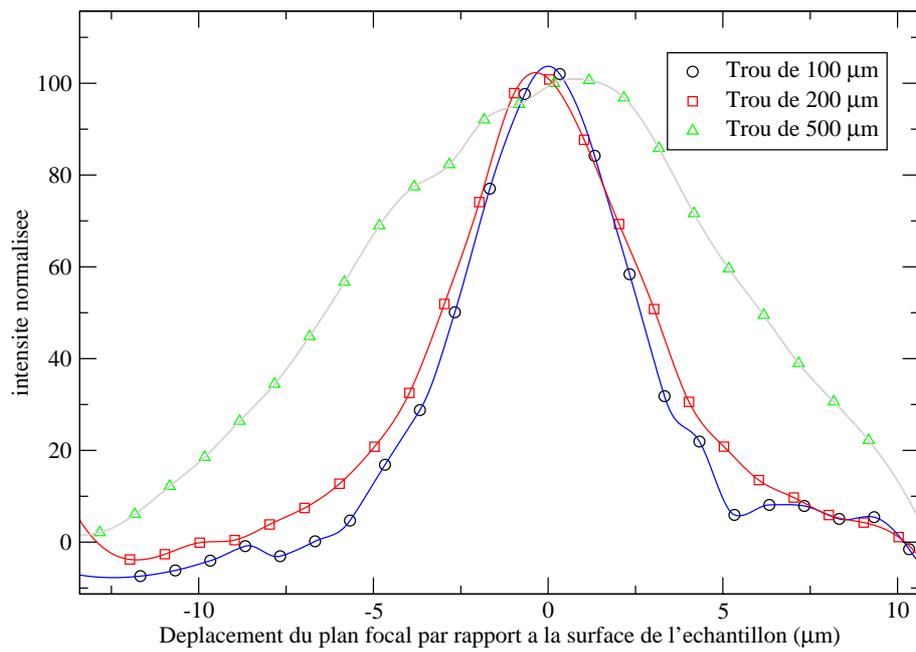


Figure 6.8: Test de confocalité avec l'objectif 50lf sur une plaquette de silicium

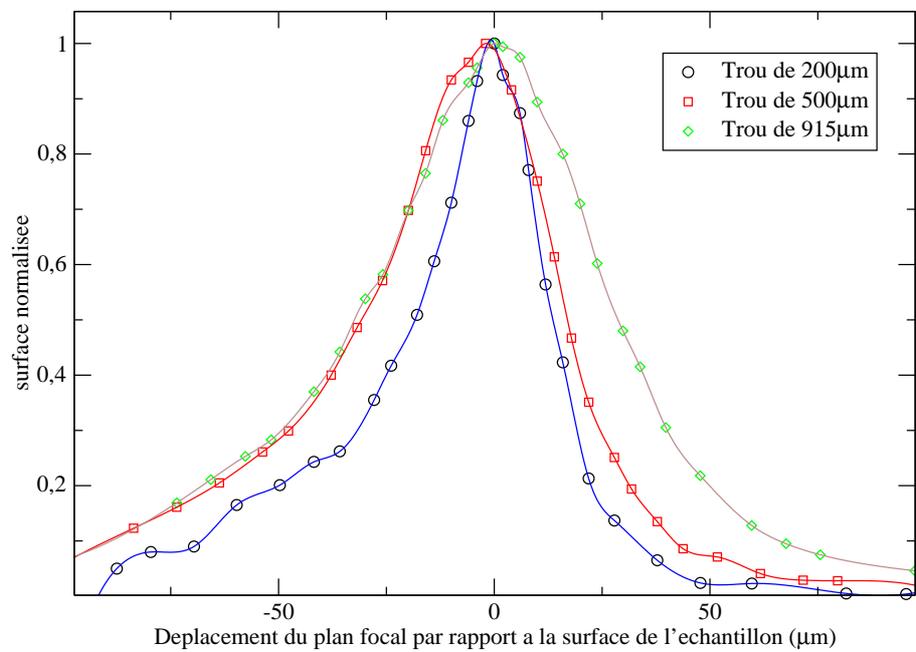


Figure 6.9: Test de confocalité avec l'objectif 50 appliqué à la cellule de mesure sur une plaquette de silicium

données.

Afin de visualiser le point de focalisation dans le matériau, nous utilisons une caméra ce qui nous permet de voir où nous focalisons le faisceau laser dans le matériau. Une fonction du logiciel “Adjustement” permet, sur une seule fenêtre spectrale d’examiner le spectre de diffusion et donc d’estimer la qualité du couplage optique, le niveau de fluorescence, etc.. En fonction de ces indications, il est possible alors de définir les paramètres d’acquisition du spectre, temps d’intégration et accumulations notamment.

Pour l’enregistrement d’une cartographie complète, donc plusieurs balayages d’une même ligne de l’échantillon, nous nous sommes fixé une durée d’une heure pour un simple passage. Cette durée, 1 heure, est notre base de temps. Toutes les heures, nous enregistrons le spectre de diffusion Raman provenant du même point de l’échantillon. En fonction du nombre de points du balayage, 10, 20 ou 30, du temps d’intégration et du nombre d’accumulations, la durée effective d’acquisition des spectres est toujours inférieure à 1 heure. Le temps restant non utilisé pour l’acquisition a été mis à profit pour ajouter un délai entre l’acquisition de chaque point. Pour profiter au maximum de ce délai, nous avons demandé à la société Jobin-Yvon (Groupe Horiba) d’apporter une modification au niveau du logiciel. Ce délai, ajustable, est introduit dans la procédure d’enregistrement après le déplacement de la table XY pour l’acquisition d’un nouveau point, et avant le lancement de l’acquisition elle-même. Pendant ce laps de temps, l’échantillon est illuminé et, comme nous l’avons cité précédemment, le fond de fluorescence en général diminue. L’introduction de ce temps de pose permet donc d’améliorer le rapport signal sur bruit et de conserver un pas temporel constant. Nous tenons à remercier ici la société Jobin-Yvon pour la compréhension de notre problème et la rapidité avec laquelle elle a pu apporter une solution.

6.1.6 Détecteur CCD (Charge Coupled Device)

Il fut développé dans les années 80. Sa sensibilité et sa rapidité de lecture en font l’élément qui a permis le développement à une échelle industrielle de la spectroscopie Raman, notamment pour le contrôle en ligne. Formé d’une couche de silicium photosensible continue, et divisé en pixels par une grille d’électrodes déposées sur la face avant de la surface photosensible. Chaque pixel est un puit quantique (la particule se trouve confinée dans des niveaux d’énergies représentatifs du puit quantique) créée par l’application d’une tension sur une électrode. Un photon incident provoque la création d’un photo-électron, qui se trouve piégé dans un pixel. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel adjacent à cause de la modification des tensions appliquées sur la grille d’électrode. Ainsi le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents.

En utilisation à basse température, le bruit noir (effet dû au fait de la probabilité non nulle qu’à un électron de passer de la bande de valence à la bande conduction et cette probabilité augmente bien sûr avec la température) est extrêmement faible : cela constitue sans doute le plus grand avantage de ces détecteurs. Ce détecteur est donc capable de mesurer de faibles signaux Raman et de reproduire des spectres avec un excellent rapport signal/bruit.

Comme nous l’avons vu précédemment, un CCD possède un bruit qui peut avoir des origines différentes :

- bruit noir vu précédemment ;
- bruit de lecture : c’est principalement le bruit qui résulte de l’amplification et de la conversion analogique/numérique du signal. Compte-tenu de ce bruit, il est

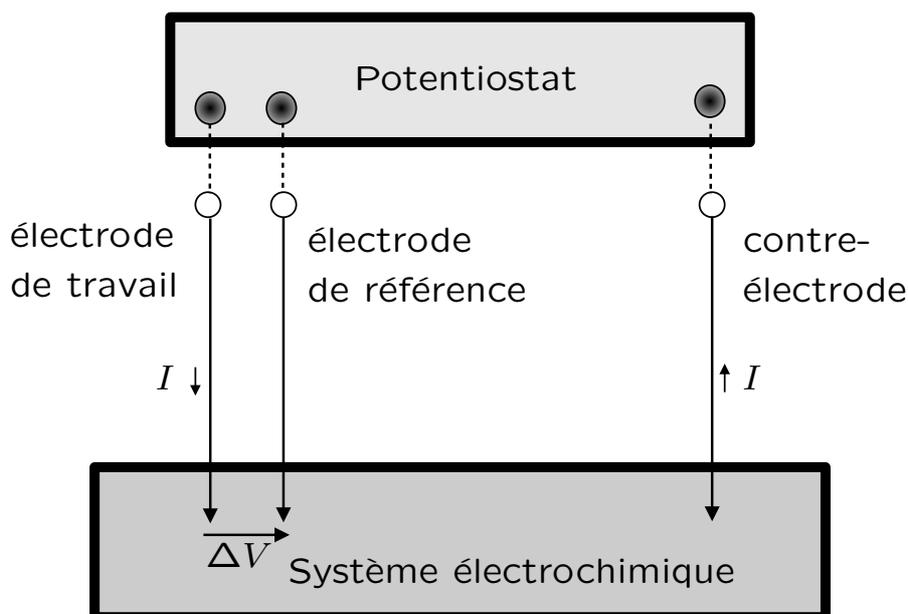


Figure 6.10: Montage potentiostatique

plus intéressant d'intégrer un signal pendant longtemps que de moyennner plusieurs acquisitions ;

- bruit du signal (vu précédemment) : intrinsèque au signal et donc inévitable, ce bruit est proportionnel à la racine carré de l'intensité du signal.

6.2 Potentiostats

L'étude des transferts électromembranaires requiert un contrôle parfait des tensions et courants appliqués. Un potentiostat est un appareil couramment utilisé en électrochimie. Il permet de réguler le courant traversant un système depuis son électrode de travail vers sa contre-électrode de manière à ce que la *ddp* existant entre l'électrode de référence et l'électrode de travail soit constante et égale à une valeur de consigne ΔV fixé par l'expérimentateur, comme le montre la figure 6.10.

Cependant, bien que très utilisé pour l'étude des réactions aux électrodes, ce montage n'est pas très bien adapté à celle des membranes. On lui préfère le montage dit *galvanostatique*. La *ddp* à maintenir constante est alors la *ddp* aux bornes d'un résistor de résistance ohmique R . La gamme de courant explorée est alors directement donnée par la loi d'ohm.

6.2.1 Schéma de principe

6.2.2 Description

Nous avons utilisé dans notre étude deux types de potentiostat-galvanostat. Les deux modèles proviennent de la société *Ecochimie*.

Ce sont l'autolab *PGstat20* et l'autolab *PGstat100*. Le potentiostat-galvanostat *PGstat* est piloté par l'intermédiaire d'un PC sur lequel sont stockés les données après acquisition. Le potentiostat-galvanostat peut être utilisé dans un montage à deux électrodes. Le potentiel V électrique est alors mesuré entre les deux électrodes qui permettent également

l'injection du courant dans le système.

Plus classiquement, l'appareillage peut faire l'objet d'un montage à trois électrodes, avec une électrode de travail, une électrode auxiliaire et une électrode de référence. La tension de consigne peut être fi.

Bien que ce type de montage soit le plus répandu, il n'est pas bien adapté aux mesures sur des membranes et on lui préfère plutôt le montage à quatre électrodes.

6.2.3 Performances

En ce qui concerne le *PGstat20*, les signaux appliqués sont fournis par un convertisseur digital-analogique où ils sont codés sur 12 bits. Dans le sens opposé, les signaux enregistrés passent aux travers un convertisseur analogique-digital donnant un résultat sur 12 bits.

Du point de vue électrique, on note quelques caractéristiques générales du *PGstat20* :

- impédance d'entrée (sans amplificateur différentiel) : $10^{12}\Omega$
- impédance d'entrée (avec amplificateur différentiel) : $10^{12}\Omega$
- gammes de courant : 1nA - 1A en 9 gammes
- ddp max entre les électrodes de champ : 15V
- ddp max entre les électrodes sondes : 10V

Considérons maintenant le modèle *PGstat100* qui est très performant sur la recherche dans des solutions ayant de faibles conductivités. Il possède une haute résolution et est limitée à 250mA.

Il possède une gamme de potentiel de 10V, la résolution du potentiel est de $150\mu V$ et la résolution du potentiel mesuré est de 300 ou $30\mu V$. La gamme de courant est comprise entre 10nA et 100mA avec 8 gammes de courant.

Le module *FRA* est une extension de l'autolab. Il est utilisé lors de mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique et possède un domaine de fréquence compris entre $10\mu Hz$ à 1MHz. Les mesures d'impédance peuvent être accomplies en appliquant soit une onde sinusoïdale, soit un signal multi-sinusoïdal.

6.3 Cellules d'étude des membranes

Dans notre étude, nous avons utilisé différentes cellules adaptées aux conditions expérimentales particulières dont voici les descriptions.

6.3.1 Cellule de conditionnement et nettoyage

Pour conditionner et nettoyer les membranes, l'utilisation de cette cellule s'est avérée judicieuse pour l'élimination des impuretés responsables en partie de la fluorescence lors de l'acquisition des spectres en spectroscopie Raman.

Elle comporte deux compartiments de solution, chacun d'une capacité de 100 mL. Le corps de la cellule, figure 6.11 est en plexiglas ce qui permet de voir la solution par transparence et de détecter d'éventuels changements de couleur ou bien la formation de bulles. Deux électrodes planes d'injection de courant sont situées aux deux extrémités de la cellule. Deux électrodes sondes peuvent compléter le dispositif. Elles sont constituées

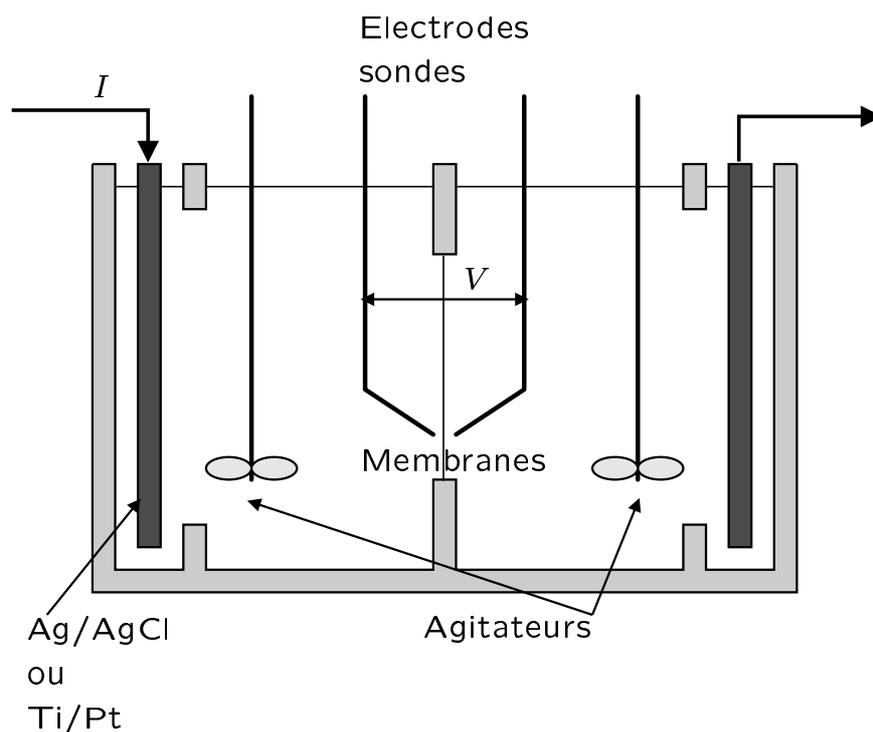


Figure 6.11: Cellule de transport à deux compartiments, utilisée aussi pour le nettoyage des membranes

de fils métalliques contenus dans des capillaires soudés. La surface de membrane exposée est délimitée à l'aide d'un double joint *Viton* dans lequel des découpes circulaires de diamètre donnée ont été aménagés.

En outre, les compartiments de solution ne peuvent pas être renouvelés avec cette cellule, il peut donc y avoir de légères variations de concentrations si la quantité de courant qui traverse la cellule est trop élevée.

6.3.2 Cellule de conductivité à électrodes de mesure

Afin d'effectuer des mesures de résistance, on utilisera cette cellule qui est constituée de deux joints toriques en *Viton* assurant l'étanchéité du système entre les deux blocs de *Teflon*. Le courant est amené dans le mercure par des fils de platine plongeant soutenus par des bouchons de *teflon*. Il faut aussi noter que ce sont les mêmes électrodes qui servent à la mesure de la *ddp* et à l'injection du courant comme indiquée sur la figure 6.12.

De plus, il n'y a pas de problème d'interface entre la membrane et les électrodes de mercure du fait de l'état liquide du mercure.

6.3.3 Cellule de Hittorf

Le cellule utilisée est constituée de deux compartiments en *teflon* (voir 6.13). Pour assurer l'étanchéité des compartiments, la membrane est placée entre deux joints *Viton*.

Le compartiment cathodique, d'une capacité de 200mL, contient une solution donnée, alors que le compartiment anodique est d'une capacité de 20mL. Le compartiment anodique a un volume faible par rapport à celui du compartiment cathodique, dans le but d'obtenir de plus grandes variations de concentration et donc une plus grande précision.

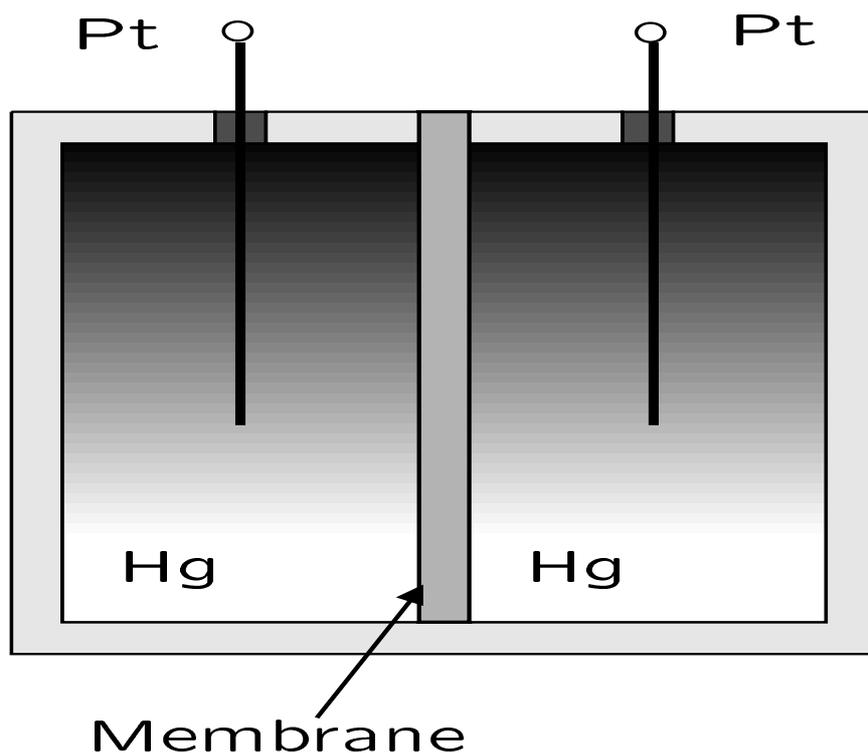


Figure 6.12: Cellule utilisée pour les mesures de résistance de membranes

Aussi, des pales d'agitation en verre assurent l'homogénéité des solutions. Les électrodes en titane platiné sont reliées à un générateur de courant délivrant un courant d'intensité constante contrôlée.

6.3.4 Cellule d'étude du transport par effet Raman

La détermination des profils de concentration par spectroscopie Raman confocale nous a obligé à mettre au point une cellule de transport optimisée pour ces mesures. Avant de décrire la cellule de transport, les conditions étaient d'obtenir une cellule ayant une épaisseur faible afin de l'inclure dans le dispositif confocal du spectromètre, et d'avoir la membrane mise à plat à l'intérieur de la cellule, c'est à dire perpendiculaire au faisceau du laser afin d'étudier le mieux possible l'évolution des concentrations.

La cellule est constituée de quatre compartiments contenant chacun une solution. La nature des solutions peut être différente dans chaque compartiment, ce qui augmente les combinaisons d'ions pouvant être étudiées du point de vue du transport. Dans chaque compartiment se trouve une électrode afin d'imposer un courant électrique entre différents compartiments dans la perspective d'expériences en électrodialyse. La membrane quant à elle est mise à plat et se trouve immergée à ses bords dans les solutions contenues dans les compartiments.

Au dessus de la membrane est posée une plaque de verre optique qui épouse totalement la surface de la membrane. Un joint est placé sous la membrane pour rendre étanche les différents compartiments.

L'axe du laser est perpendiculaire à la surface de la membrane. La hauteur de la platine de microscope est ajustée pour que le point de focalisation se situe au milieu de l'épaisseur du matériau. La platine du microscope est motorisée ce qui permet un déplacement de la

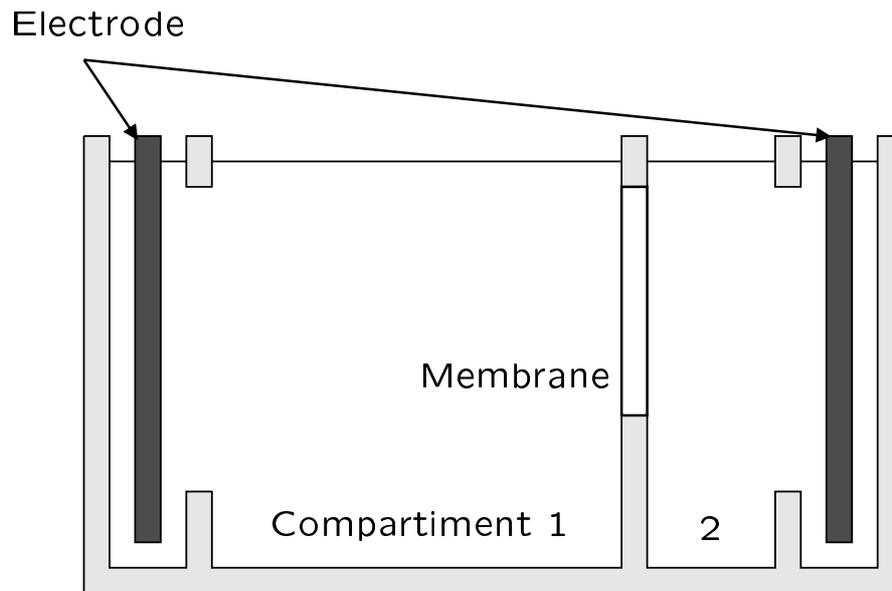


Figure 6.13: Cellule de Hittorf à deux compartiments

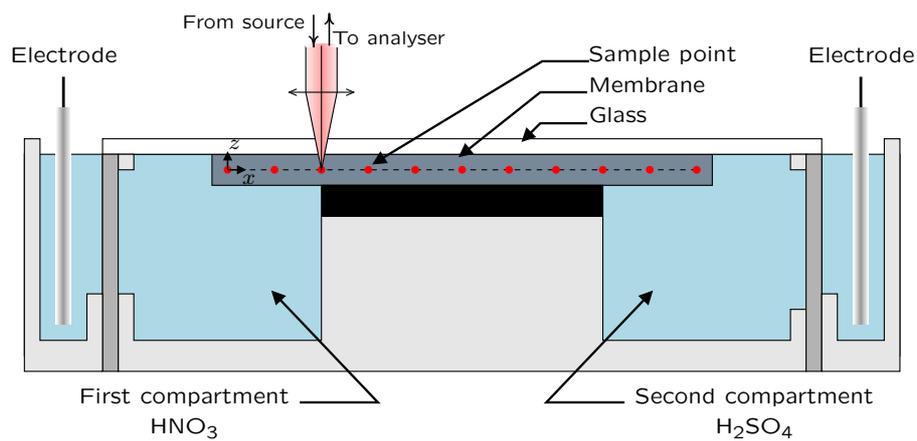


Figure 6.14: Représentation de la cellule de transport (vue de profil)

cellule selon les axes horizontaux x et y .

La figure 6.14 donne une représentation schématique de la cellule de transport.

Chapitre 7

Conditions de l'étude

7.1 Choix du matériau échangeur d'ion

UNE FOIS QUE le choix des ions en solution est fixé, il faut faire le choix d'une membrane dont on veut étudier les propriétés de transport. Évidemment, le type de membrane échangeuses d'ions sera une membrane échangeuses d'anions car il existe une grande variété d'anions moléculaires détectables par spectroscopie Raman. Il faut que la membrane ait une bonne tenue mécanique et qu'elle soit transparente. Il faut aussi qu'elle soit homogène, que ce soit en profondeur et en latéral et que si possible les bandes de vibration caractéristiques des différents ions ne se chevauchent pas avec celles de la membrane pure.

De plus, le choix de la membrane doit prendre aussi en compte les problèmes de fluorescence, problème inhérent dans l'étude des polymères. Le choix de la membrane AMV (figure 7.1) aurait pu être le choix idéal mais la présence d'une trame à l'intérieur de la membrane pose un problème d'interprétation et d'homogénéité des intensités lors de l'obtention des spectres Raman. Pour toutes ces raisons, la membrane AW devient le meilleur choix pour différentes raisons :

- elle possède une bonne tenue mécanique ;
- elle est transparente ;
- elle est très peu de fluorescente ;
- et elle est homogène, que ce soit en latéral ou en profondeur.

Sur la figure 7.2 est présenté le spectre *pur* d'une membrane AW équilibrée dans une solution de NaCl 1M :

7.1.1 Caractérisation de la membrane

La membrane AW présente des bandes caractéristiques pour les formes protonées et pour les formes déprotonées qui sont bien définies et séparées. C'est une membrane qui provient de chez *Solvay* et dont la composition est la suivante :

- une matrice d'éthylène tétrafluoroéthylène ;
- un greffon de poly-4-vinylpyridine ;
- le réticulant est le divinylbenzène.

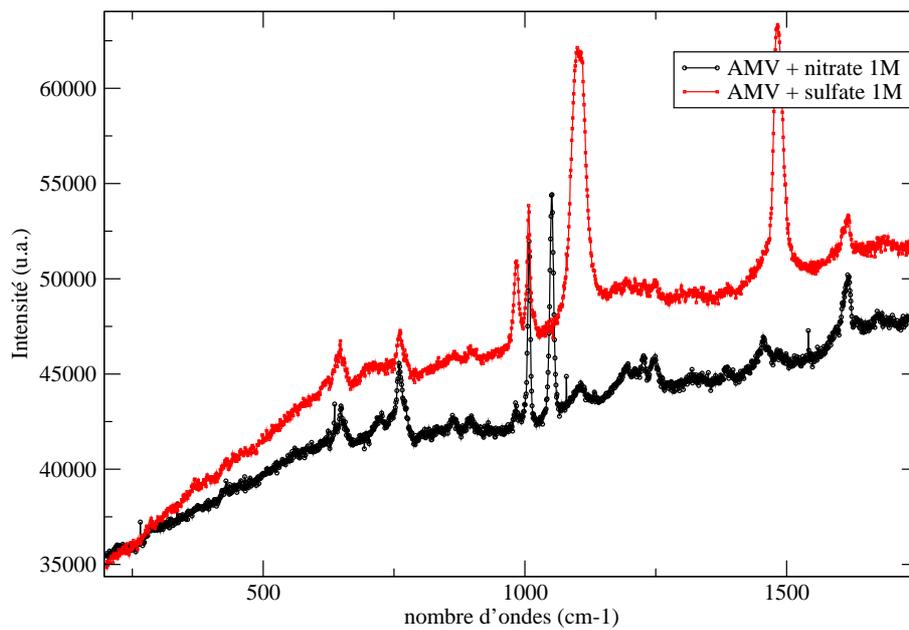


Figure 7.1: Exemple de spectre Raman d'une membrane AMV équilibré dans des solutions d'acide nitrique et d'acide sulfurique

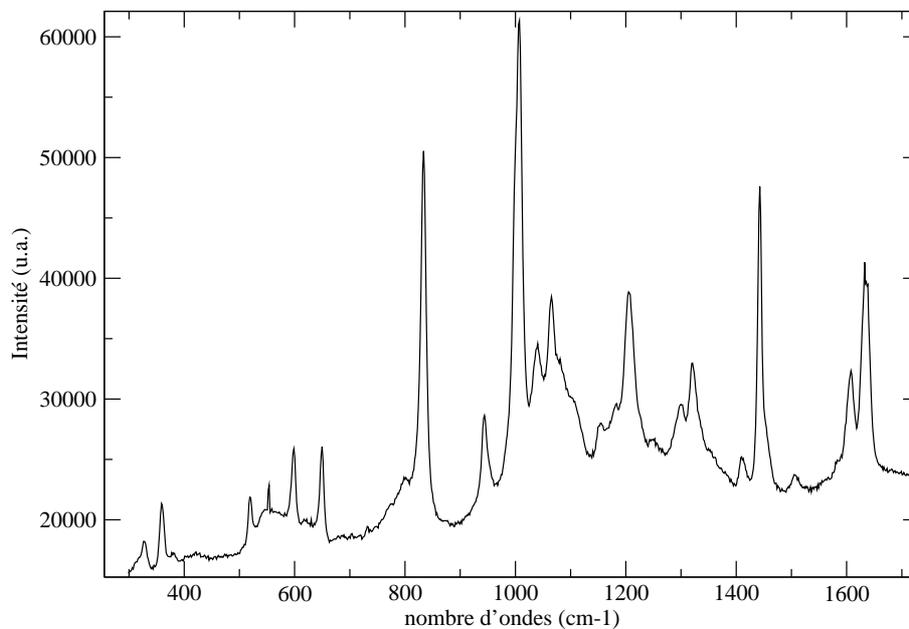


Figure 7.2: Spectre Raman d'une membrane AW équilibrée dans une solution de NaCl 1M

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attributions
330	Vib. de torsion des CF_2 de la matrice polymère
360	Vib. de déformation symétrique des CF_2
520	Vib. de balancement des CF_2 de matrice polymère
590	Vib. de déformation symétrique des CF_2 de la matrice
651	Déformation du cycle $P4PV^+$
665	Déformation du cycle P4PV
835	Vib. d'élongation symétrique des CF_2
950	Vib. d'élongation des C-C
1010	Vib. de déformation plane des CH du cycle benzénique
1040	Vib. d'élongation C-C de la matrice polymère
1299	Vib. de déformation antisymétrique des CF_2 de la matrice
1325	Vib. de hochement des CH_2 de la matrice polymère
1445	Vib. de déformation symétrique des CH_2
1604	Vib. d'élongation des C-C du P4VP
1641	Vib. d'élongation des C-C du $P4VP^+$

Table 7.1: Bandes de vibration caractéristiques de la membrane AW

Le tableau 7.1 récapitule les principales bandes de vibrations de la membrane AW sous sa forme déprotonée et sous sa forme protonée dans le domaine spectral de 300 cm^{-1} à 1700 cm^{-1} .

7.1.2 Tests de répétabilité

Pour une bonne exploitation des résultats statistiques de mesures spectroscopiques, le premier paramètre que nous voulons étudier est la répétabilité de la mesure. Nous avons mesuré l'intensité de la bande de vibration caractéristique du site échangeur et d'une bande caractéristique de la matrice que nous appellerons I_{ref} . L'intensité des bandes mesurées est l'aire décrite sous la courbe après correction de la ligne de base. Nous avons déterminé les rapports R_1 et R_2 pour chaque spectre en laissant le faisceau laser focalisé en un même point, c'est à dire sans toucher au montage expérimental. Le montage optique étant rigoureusement le même. Le seul paramètre pouvant varier est l'intensité du Laser. En formant le rapport d'intensité entre deux bandes de vibration dans un même enregistrement, on s'affranchit de ce dernier problème. Les expressions des rapports sont les suivants :

$$R_1 = \frac{I_{pyr+}}{I_{ref}} \quad (7.1)$$

et

$$R_2 = \frac{I_{pyr}}{I_{ref}} \quad (7.2)$$

avec I_{pyr+} et I_{pyr} respectivement, l'intensité du pic du site échangeur à l'état complètement protonée et l'intensité du pic du site échangeur à l'état déprotoné. La grandeur I_{ref} représente l'intensité du pic pris comme référence (pic à 835 cm^{-1}).

Dans le tableau 7.2 sont représentées les valeurs des coefficients de variation C (rapport

[h] Test de répétabilité	100.C(R ₁) (%)	100.C(R ₂) (%)
pH=1,5	2,24	5,57
pH=1,5	2,88	5,85
pH=2,5	4,64	3,78

Table 7.2: Tests de répétabilité pour la membrane AW à différents pH

de la racine carrée de la variance sur la moyenne) pour la membrane équilibrée à différents pH.

$$C = \frac{\sigma(R)}{E(R)} \quad (7.3)$$

La valeur de ce rapport nous renseigne sur la répétabilité de la mesure. Ceci nous donne une indication sur la qualité de la chaîne de mesure. De plus, on remarque que la qualité de la mesure dépend essentiellement de l'intensité de la mesure et donc du rapport signal/bruit. En effet, à pH=1,5, l'intensité de la bande caractéristique des sites protonés est plus importante que celle des sites déprotonés et l'on constate que le coefficient de variation est nettement plus faible. À pH=2,5, la tendance est inversée. Le coefficient pour les sites déprotonés est plus faible que celui des sites protonés. D'une manière plus générale, en ce qui concerne la répétabilité de la mesure, les coefficients de variation seront d'autant plus petit que l'intensité des pics seront élevés. Cela est lié en grande partie à la nature du bruit associé au détecteur (voir Chapitre 6).

7.1.3 Homogénéité de la membrane

La méthode expérimentale pour l'étude en profondeur consiste à déplacer le point de focalisation du Laser dans l'épaisseur du matériau (approximativement de la surface supérieure à la surface inférieure de la membrane). Pour l'homogénéité latérale, on place le point de focalisation à l'intérieur du matériau, approximativement au milieu, et on effectue des déplacements de quelques dizaines de microns. De plus, les tests d'homogénéité sont faits sur une membrane protonée (à pH=1,5), en sondant un volume diffusant de l'ordre de 20 μm^3 .

Comme nous l'avons vu précédemment, les sites échangeurs possèdent deux bandes caractéristiques, une à 651 cm^{-1} due aux sites pyridine à l'état protoné, et une autre à 665 cm^{-1} due aux sites pyridine à l'état déprotoné. La figure 7.3 présente un exemple de spectre de la membrane AW sous la forme protonée. La matrice, possède une bande caractéristique à 835 cm^{-1} due à l'élongation symétrique des groupements CF_2 .

Ci-dessous sont représentés les résultats des tests *d'homogénéités* en fonction des coordonnées spatiales, que ce soit en latéral ou en profondeur. Le coefficient de variation est de l'ordre de 3%, pour les tests en latéral et en profondeur.

Ces tests démontrent une excellente homogénéité du matériau (voir les figures 7.4 et 7.5). Dans les conditions expérimentales précisées plus haut (pH=1,5), les intensités mesurées et comparées sont celles du pyridinium Pyr+ et de la matrice I_{ref} et correspondant à un coefficient de variation de l'ordre de 3%.

Ce coefficient de variation est exactement du même ordre de grandeur que celui que nous avons déterminé pour la répétabilité de la mesure. La conclusion qui s'impose ici est donc que le matériau étudié est parfaitement homogène, ou autrement dit, qu'avec notre chaîne de mesure nous ne pouvons pas détecter d'inhomogénéité dans ce matériau.

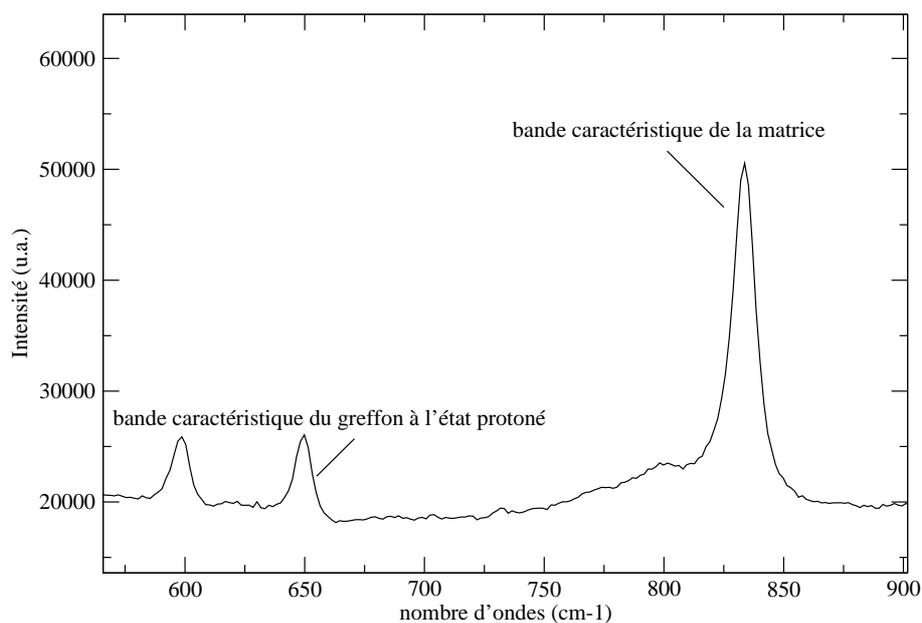


Figure 7.3: Bandes caractéristiques des sites échangeurs (greffon à 651 cm^{-1}) et de la matrice polymère à 835 cm^{-1} (élongation symétrique des groupements CF_2)

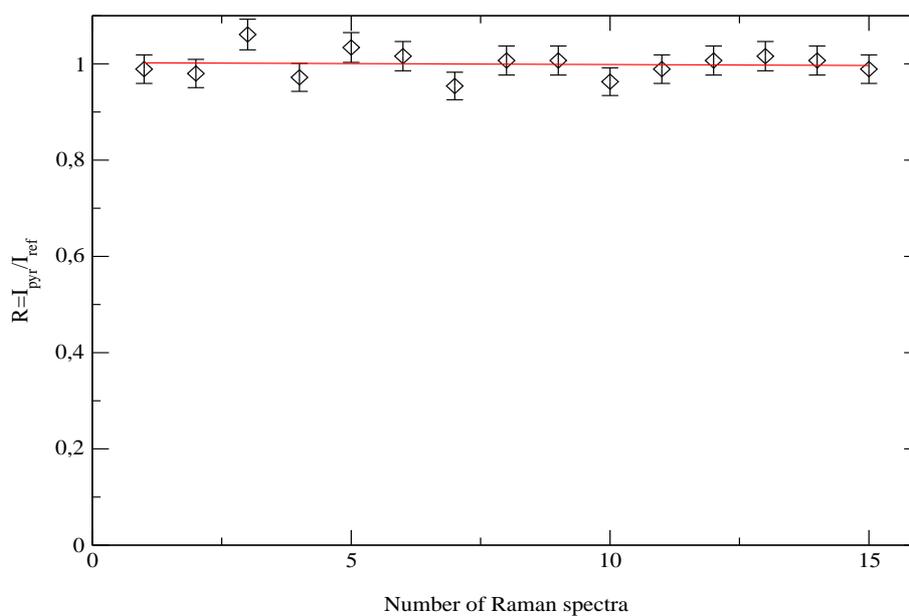


Figure 7.4: Tests d'homogénéité en latéral (coefficient de variation : 3%)

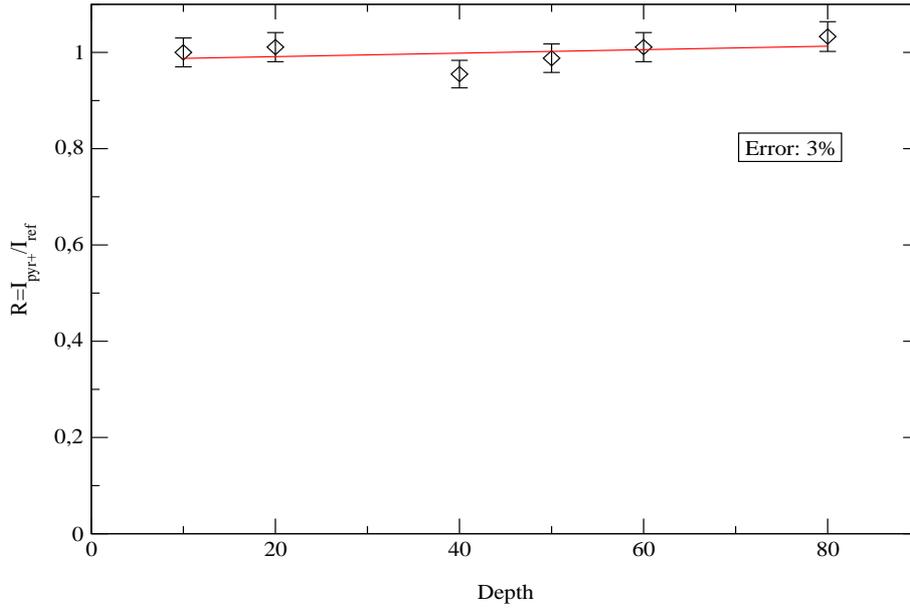


Figure 7.5: Tests d'homogénéité en profondeur (coefficient de variation : 3%)

7.1.4 Détermination du pK apparent de la membrane

Aux faibles valeurs de pH, les membranes AW sont totalement protonées. Avec l'accroissement du pH, les bandes Raman relative à la poly-4-vinylpyridine apparaissent progressivement aux dépens des bandes du groupement poly-4-vinylpyridinium qui voient évidemment leur intensité diminuer.

Nous savons que l'intensité des sites protonés peut s'écrire :

$$I_{pyr+} = A_1 \cdot k_1 \cdot [Pyr+] \quad (7.4)$$

et pour les sites déprotonés :

$$I_{pyr} = A_2 \cdot k_2 \cdot [Pyr] \quad (7.5)$$

L'expression de l'intensité est fonction d'une variable A_i , coefficient du couplage optique, d'une constante k_i , proportionnelle au carré des moments de transition et de la densité en centre diffusant. Si on fait le rapport de ces intensités, on obtient :

$$\frac{I_{pyr}}{I_{pyr+}} = \frac{A_2 k_2 [Pyr]}{A_1 k_1 [Pyr+]} \quad (7.6)$$

Afin de s'affranchir des variables et des constantes, on introduira une référence interne qui sera une bande de vibration caractéristique de la membrane comme nous l'avons vu précédemment. En faisant le rapport des intensités des sites protonés et déprotonés par rapport à une bande de référence, on s'affranchira des variables A_i .

$$\frac{I_{pyr}}{I_{ref}} = \frac{A_1 k_1 [Pyr]}{A_1 k' [Ref]} = \frac{k_1 [Pyr]}{k' [Ref]} \quad (7.7)$$

et

$$\frac{I_{pyr+}}{I_{ref}} = \frac{A_2 k_2 [Pyr+]}{A_2 k' [Ref]} = \frac{k_2 [Pyr+]}{k' [Ref]} \quad (7.8)$$

De plus, comme la membrane est homogène, si on fait le rapport des deux expressions précédentes, on aura un rapport qui sera directement proportionnel au rapport des concentrations des sites déprotonés et protonés.

$$\frac{I_{pyr}}{I_{pyr+}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[Pyr]}{[Pyr+]} \quad (7.9)$$

Pour déterminer le rapport des constantes $\frac{k_1}{k_2}$, on prendra la membrane à l'état entièrement protoné $[Pyr+]_{prot}$ puis la membrane entièrement déprotonée $[Pyr]_{deprot}$. En considérant que la membrane est homogène, on peut alors écrire : $[Pyr] + [Pyr+] = [w]$. La concentration $[Pyr+]_{prot}$ pour la membrane à l'état protoné est égal à la concentration totale en sites fixes w , soit $[Pyr+]_{prot} = w$. De même, on aura la concentration $[Pyr]_{deprot}$ pour la membrane à l'état déprotoné qui est égale à la concentration totale en sites fixes, c'est à dire $[Pyr]_{deprot} = w$. L'équation précédente se transformant alors en :

$$\frac{I_{Pyr,deprot}}{I_{Pyr+,prot}} = \frac{k_1}{k_2} = k \quad (7.10)$$

Grâce à cette relation, nous pourrons alors déterminer le rapport des constantes $\frac{k_1}{k_2}$. Nous pouvons décrire le caractère acido-basique des sites échangeurs d'ions au travers de l'équation bilan $Pyr+ + H_2O = Pyr + H_3O^+$ où la constante d'équilibre est donnée par $K_a = \frac{[Pyr][H_3O^+]}{[Pyr+]}$. Si on note α le coefficient de dissociation des sites et w étant la concentration totale en sites fixes, il vient $[Pyr] = \alpha w$ et $[Pyr+] = (1-\alpha)w$. Pour une solution électrolytique, la relation liant le pH de la solution et son pK_a intrinsèque est l'équation d'Henderson-Hasselbalch [86] s'écrit :

$$pH = pK_i + n \cdot \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (7.11)$$

avec pK_i désignant le pK intrinsèque (à $\alpha = 0,5$) des chaînes greffées et n un paramètre déterminé en vue d'ajuster les couples de valeurs expérimentales (α, pH) à partir de la relation précitée. On considère que le pH dans la solution est égal au pH dans la membrane. Pour les polyélectrolytes que sont les membranes échangeuses d'ions, tous les sites n'ont pas exactement le même K_a car ils ne sont pas identiquement accessibles et leur environnement direct est également variable. On a alors :

$$\log\left(\frac{[pyr+]}{[pyr]}\right) = \log(R) = \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) = \frac{1}{n}(pK - pH) \quad (7.12)$$

qui conduit à une relation linéaire entre $\log(R)$ et le pH.

Les résultats reposent sur l'étude faite sur dix échantillons d'une membrane AW équilibrée à différents pH (de 1,5 à 3). Il suffit alors de tracer la droite $\log R$ en fonction du pH pour déterminer la valeur du pK intrinsèque pK_i quand R tend vers 1 (pour $\alpha = 0,5$).

Si l'on définit R comme étant le rapport des intensités des sites protonés et déprotonés et en tenant compte de la constante k , on obtient :

$$R = \frac{I_{pyr+}}{I_{pyr} \cdot k} = \frac{[Pyr+]}{[Pyr]} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (7.13)$$

La relation d'Henderson-Hasselbalch, vue précédemment, relie la valeur de R au pH . Tout d'abord, la premier paramètre à déterminer est le calcul de la constante k . Pour cela, on prend les spectres Raman dans un état complètement protoné ($pH = 1$) et un

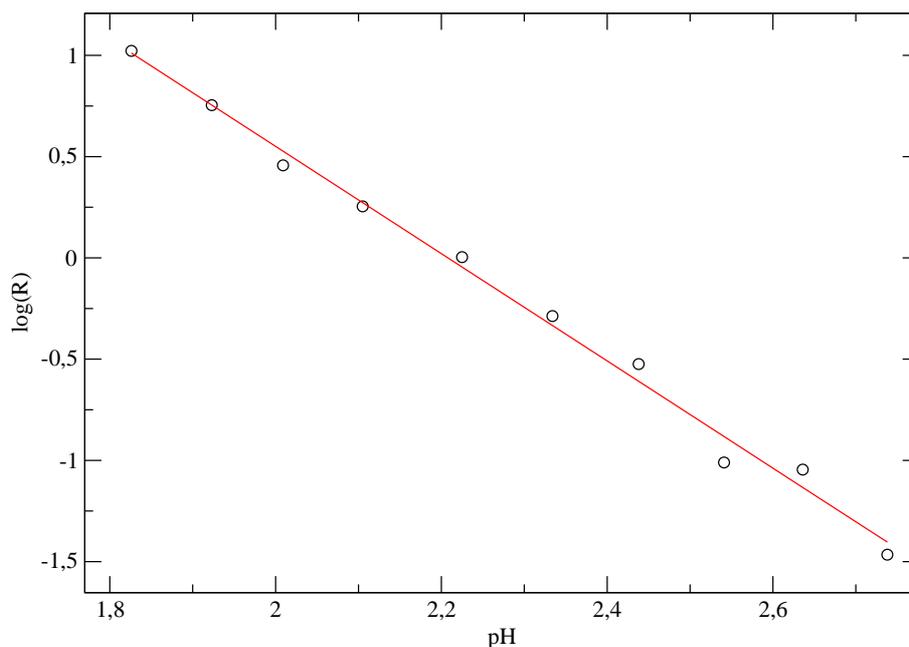


Figure 7.6: Obtention du $pK_i = 2,21$

autre dans un état complètement déprotoné ($pH = 4 - 5$). Bien entendu, on suppose que tous les sites peuvent être déprotonés ou protonés. Il suffit alors de déterminer les rapports R_1 et R_2 pour déterminer cette valeur (dans notre cas, cette valeur sera égale à $k = 1,404$). D'après l'équation écrite précédemment, on a $pK_i = pH$ quand la valeur de R tend vers 1. Il suffit alors de tracer la droite entre le pH et le $\log(R)$ pour déterminer le pK lorsque $\log(R)$ tend vers zéro (voir la figure 7.6).

La valeur recherchée du pK intrinsèque lorsque la valeur $\log R = 0$ est approximativement de $pK_i = 2.21$.

7.1.5 Méthode de nettoyage de la membrane AW

Afin d'éliminer un maximum d'impuretés à l'intérieur de la membrane, impuretés responsables en grande partie de la fluorescence, nous avons mis au point un protocole de nettoyage de celle-ci.

Avant les expériences de dialyse ou d'électrodialyse, on a prit soin de nettoyer la membrane. Nous avons constaté en spectroscopie Raman confocale l'existence d'une fluorescence importante lors de l'acquisition de spectres due à des impuretés se trouvant à l'intérieur du matériau. Afin de remédier et probablement éliminer au mieux ce problème de fluorescence, nous avons fait subir à la membrane une électrodialyse, ce qui a pour effet de faire passer à travers elle un flux d'espèces ioniques et de solvant important permettant d'entraîner et de faire sortir un maximum d'impuretés contenues dans le matériau membranaire. La cellule utilisée comporte deux compartiments de solution, chacun d'une capacité de 100mL. Le corps de la cellule est en plexiglas, ce qui permet de voir la solution par transparence et de détecter d'éventuels changements de couleur ou de formation de bulles. Deux électrodes planes d'injection de courant sont situées aux extrémités de la cellule. Elles peuvent être en argent chloruré ou en titane platiné. La surface de la membrane est délimitée à l'aide d'un joint double en *Viton* dans lequel des découpes circulaires

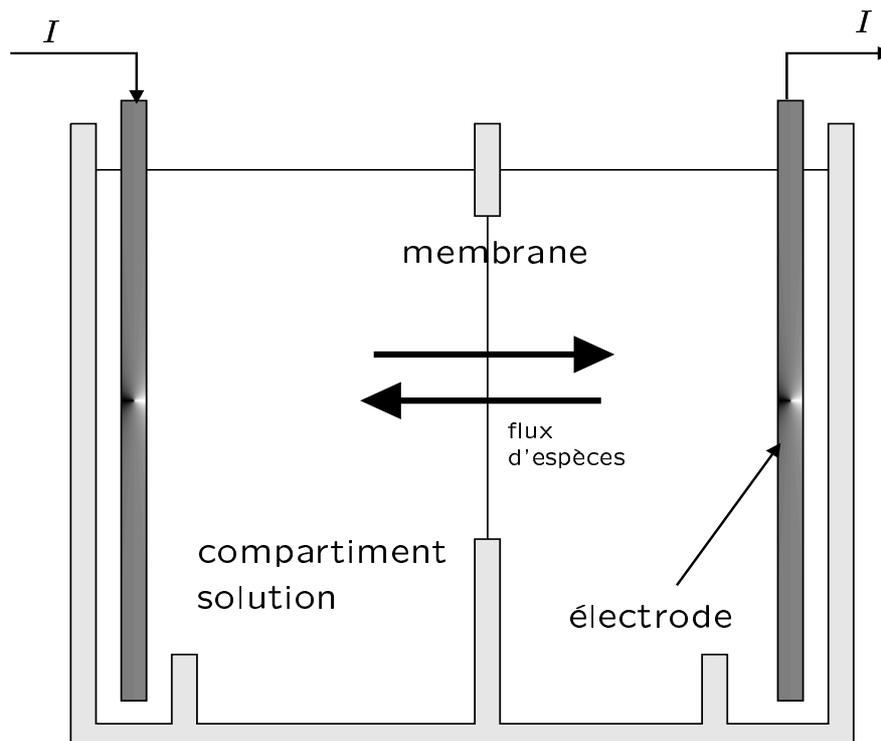
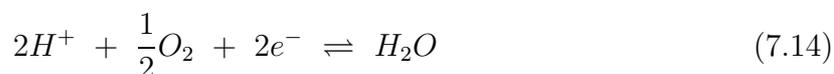


Figure 7.7: Représentation de la cellule à deux compartiments - *Nettoyage* des membranes

de diamètre donné ont été aménagées.

Le schéma de la cellule utilisée pour le nettoyage des membranes est représentée sur la figure 7.7. Dans chaque compartiment à solution, nous avons utilisé une solution d'acide chlorhydrique 0,1M.

Remarque L'électrodialyse est une technique électromembranaire qui combine le transport d'ions à travers des membranes sélectives et des réactions d'hydrolyse qui ont lieu au niveau des électrodes. Les réactions observées aux électrodes sont les suivantes si l'on utilise une anode en Ti/Pt :



et une cathode en Ti/Pt :



Nous avons utilisé un courant approximativement égal à 0,03–0,05A ce qui ramené à la surface de la membrane équivaut à une densité de courant de l'ordre de $j = 25A.m^{-2}$. Une fois que l'on a fait subir à la membrane la traversée d'un courant i pendant un certain temps t , nous l'avons équilibrée dans une solution d'HCl pendant 48h afin que tous les sites soient échangés par des ions chlorures. Sur la figure 7.8 est représenté deux spectres de la membrane AW équilibrée sous acide chlorhydrique ($1Mol.L^{-1}$). On remarque la différence importante entre un spectre de la membrane obtenue avant électrodialyse et le spectre de la membrane après un nettoyage de ses impuretés par électrodialyse.

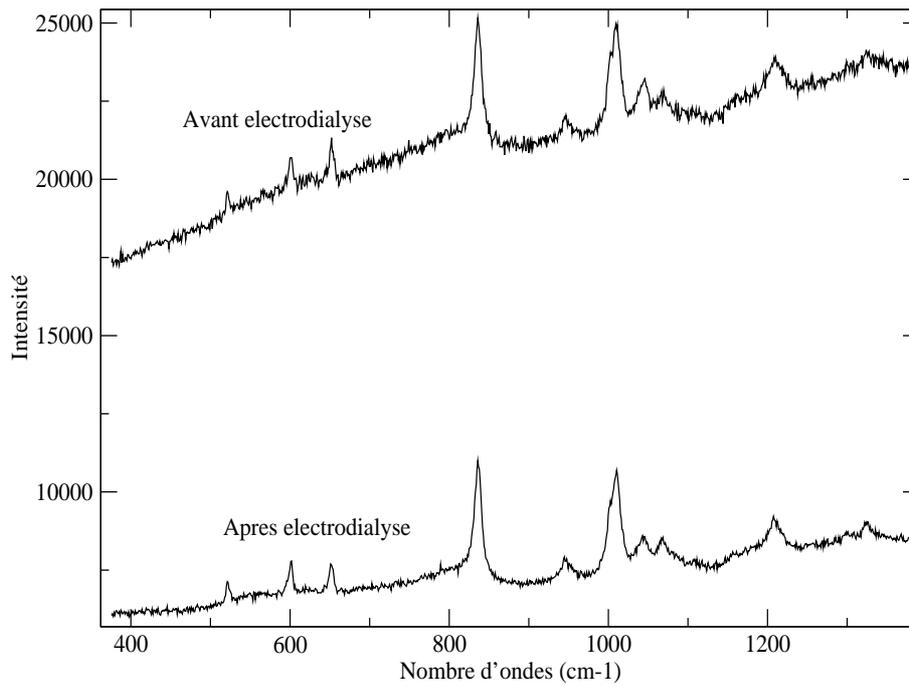


Figure 7.8: Spectres de la membrane AW avant et après électrodialyse $i = 0,03A$ et $t = 600s$

Positions bandes (cm^{-1})	Symétrie
1050	ν_1 ($a1'$)
830	ν_2 ($a2''$)
716	ν_4 (e')

Table 7.3: Bandes de vibration l'acide nitrique

7.2 Type d'électrolyte mis en oeuvre

Le choix des ions, pour le transport, est un choix décisif dans notre étude. En effet, ce sont eux dont nous étudierons le transport à travers la membrane. En listant le nombre d'anions et de cations moléculaires, nous nous sommes rendu compte que l'étude par spectroscopie Raman serait plus aisée sur des membranes échangeuses d'anions. En effet, le nombre d'anions moléculaires, donc détectable par effet Raman, est plus important que le nombre de cations moléculaires. Pour l'intérêt de l'étude, on choisira plusieurs types d'ions, un monovalent, un divalent et un trivalent. Le choix de l'ion mono-valent s'est porté sur l'ion nitrate NO_3^- [87] [88] [89] [90] (figure 7.9), pour le di-valent l'ion sulfate SO_4^{2-} (figure 7.10) et pour le tri-valent, le phosphate PO_4^{3-} (figures 7.11, 7.12 et 7.13). Ces ions ont une bonne réponse en diffusion Raman et possèdent des bandes de vibration caractéristiques et bien définies [91] [92] [93]. Les figures 7.10, 7.9, 7.11, 7.12, 7.13 représentent les spectres des ions choisis précédemment.

Pour les ion nitrates, d'après Irish et Booker [94], les bandes caractéristiques de vibration sont aux nombres de trois et sont résumés sur le tableau 7.2 :

En ce qui concerne les ions sulfates, une bande spécifique aux ions hydrogéo-sulfates se présente vers 1050 cm^{-1} et une bande caractéristique des ions sulfates à 981 cm^{-1} [95]

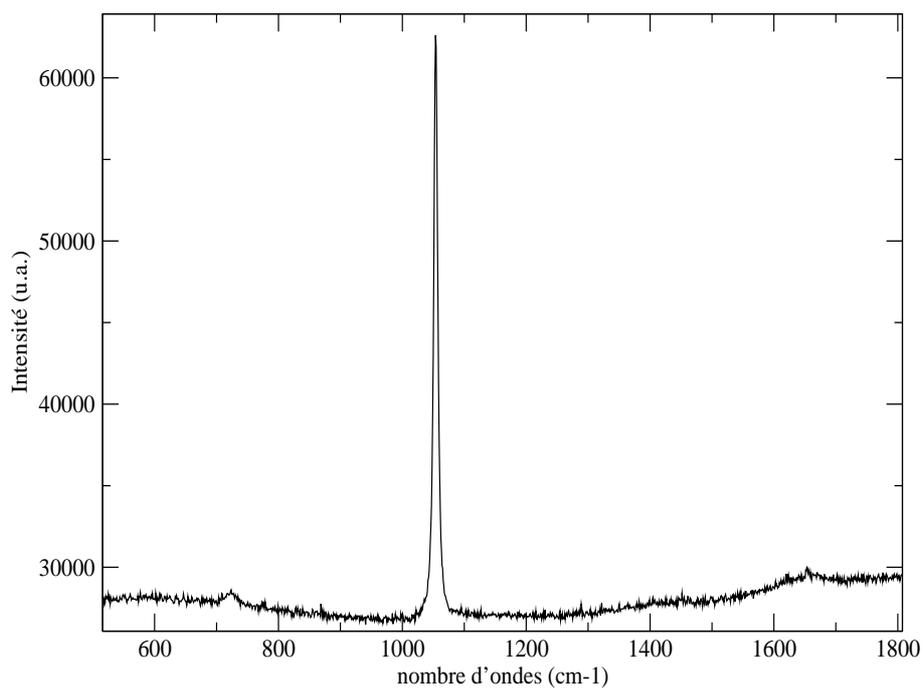


Figure 7.9: Spectre des ions nitrates à la concentration 1M

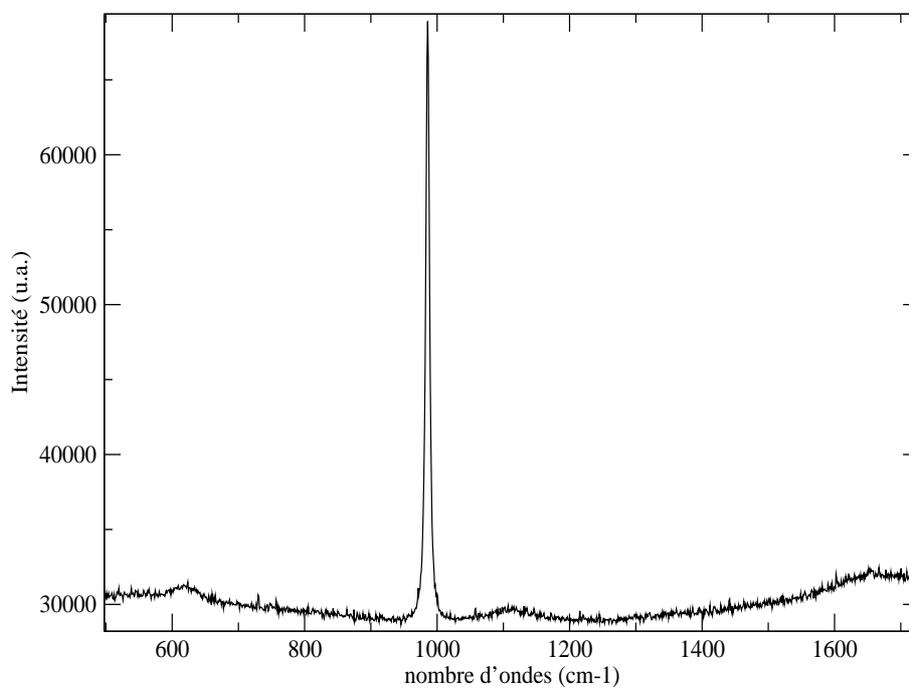


Figure 7.10: Spectre Raman des ions sulfates à la concentration 1M

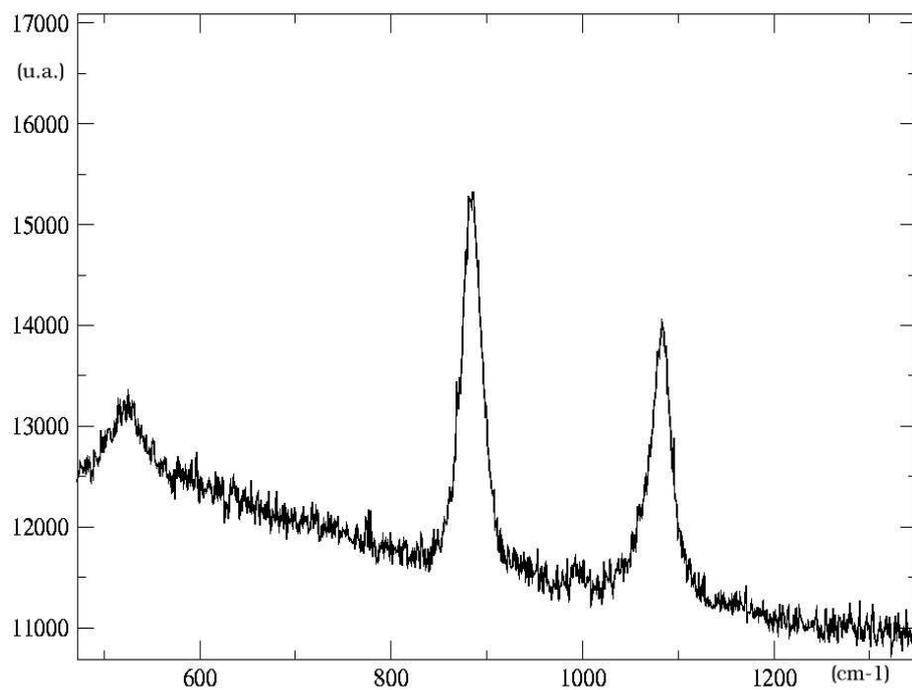


Figure 7.11: Spectre Raman des ions H_2PO_4^- à la concentration 1M

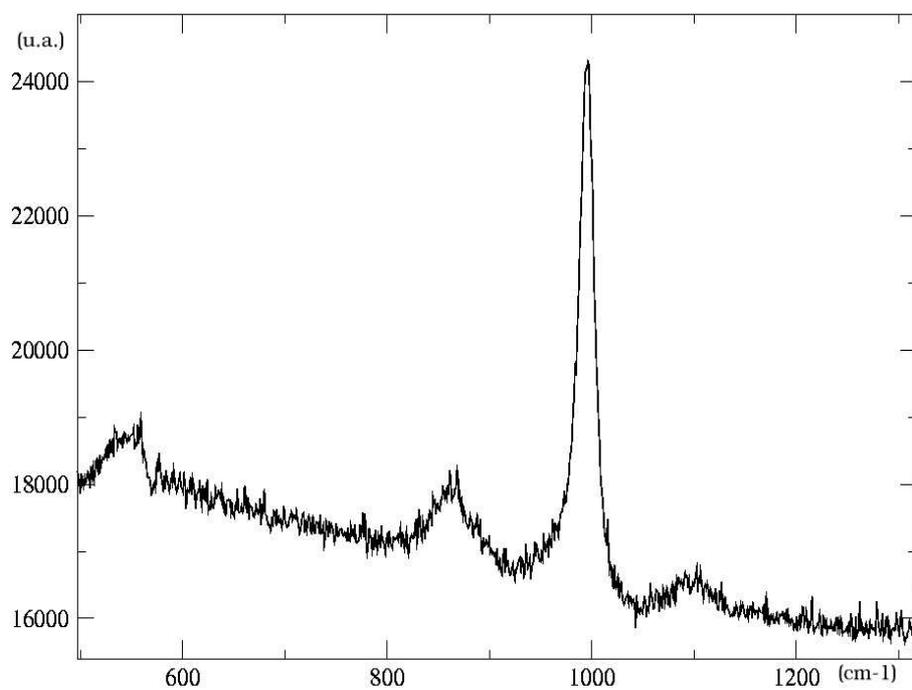


Figure 7.12: Spectre Raman des ions HPO_4^{2-} à la concentration 1M

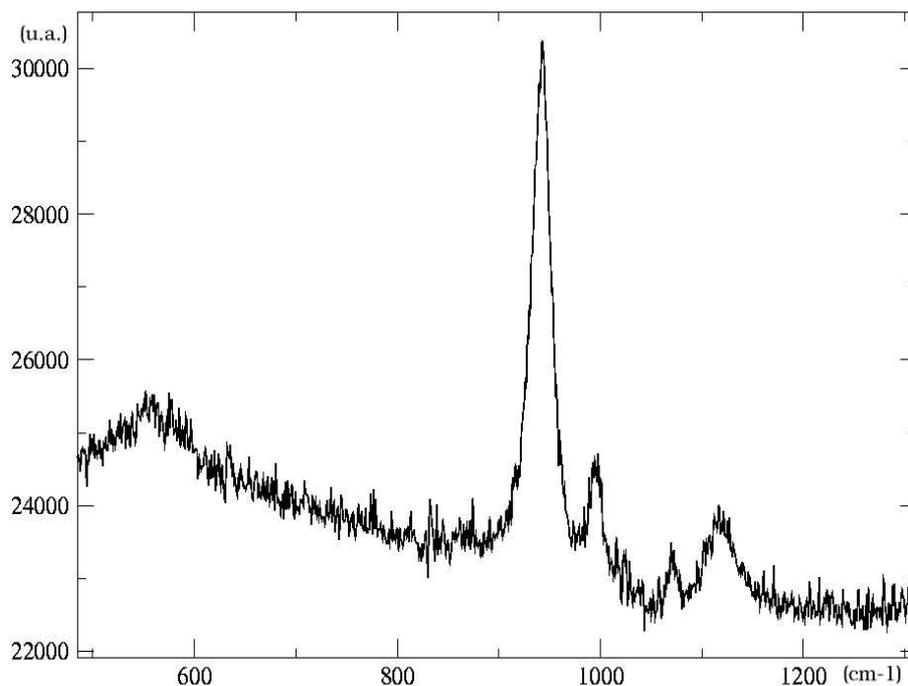


Figure 7.13: Spectre Raman des ions PO_4^{3-} à la concentration 1M

(figure 7.14).

En résumé, notre étude a porté sur des solutions de nitrates, sulfates et phosphates avec deux cations différents : le proton et l'ion sodium.

7.3 Caractérisation de la membrane AW

Nous avons choisi de mesurer quelques propriétés de transport des membranes AW afin de déterminer certains paramètres importants à notre étude, réalisée en parallèle, par spectroscopie Raman. Le premier de ces paramètres est le nombre de transport.

7.3.1 Mesures des nombres de transport

Dans un premier temps, des échantillons de membranes (d'une surface de 16 cm^2) ont été mis à l'équilibre dans des solutions de différentes concentrations en acide nitrique ou en acide sulfurique. La gamme des normalités choisies est la suivante : 1,2N - 1N - 0,5N - 0,3N - 0,1N.

On prélève environ 200 mL de solution d'acide de même concentration que la solution d'équilibre de la membrane, que l'on introduit dans le compartiment donneur et un volume de l'ordre de 20 mL, que l'on introduit dans le compartiment receveur. La polarité des électrodes impose un déplacement des anions du compartiment donneur au compartiment receveur, schématisé par la figure 7.15. Le courant appliqué a été réglé de manière à être proportionnel à la concentration initiale selon la loi $0,3A$ pour 1N.

Le nombre de transport des nitrates n'est cependant pas égal à 1 car des protons peuvent passer à travers la membrane car ils sont soumis à une force électrique opposée. Cette fuite est relativement importante car les protons sont de petites tailles et sont très mobiles.

Les bilans de matière dans les différents compartiments sont les suivants :

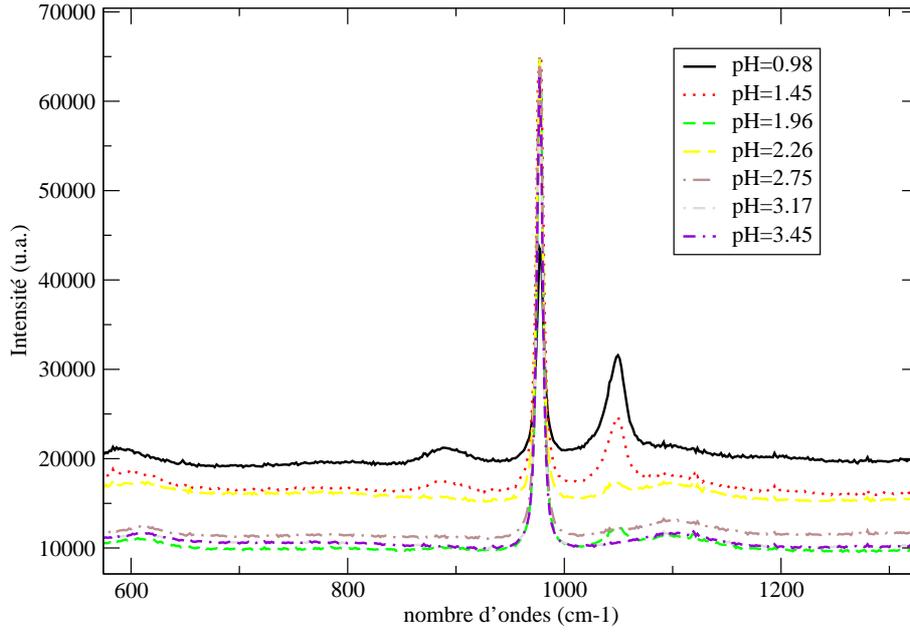


Figure 7.14: Spectres de vibration des ions sulfates et hydrogénosulfates en fonction du pH

- dans le compartiment donneur : des protons disparaissent par réduction à la cathode et des nitrates disparaissent en traversant la membrane ;
- dans le compartiment receveur : des nitrates arrivent à la membrane et des protons se forment à l'anode par oxydation du solvant.

On a donc une augmentation de la concentration d'acide dans le compartiment receveur. On en déduit l'équation suivante :

$$\frac{\partial n_{NO_3^-}}{\partial t} = J_{NO_3^-} \quad (7.16)$$

Sur un temps Δt , on observe $\Delta n(NO_3^-)$:

$$\frac{\Delta n_{NO_3^-}}{\Delta t} = J_{NO_3^-} \quad (7.17)$$

$$\frac{\Delta C_{NO_3^-} V}{\Delta t} = J_{NO_3^-} \quad (7.18)$$

d'où le nombre de transport $t_{NO_3^-}$:

$$t_{NO_3^-} = \frac{J_{NO_3^-} F}{I_{moy}} = \frac{\Delta C_{NO_3^-} V F}{\Delta t I_{moy}} \quad (7.19)$$

Les résultats pour l'acide nitrique et l'acide sulfurique sont regroupés dans le tableau 7.3.1.

Si on observe les différentes courbes 7.16 correspondantes aux nombres de transport des nitrates et des sulfates, il est visible que ces nombres diminuent lorsque la concentration augmente. Ceci s'explique en tenant compte du phénomène de fuite en proton à travers

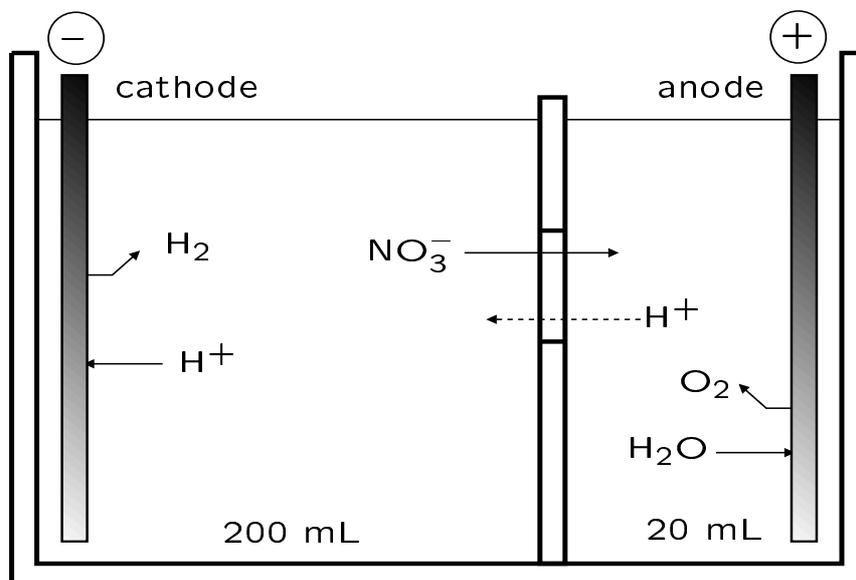


Figure 7.15: Mesure des nombres de transport pour les ions nitrates dans la cellule de Hittorf

$C(\text{eq/L}) \text{HNO}_3$	$t_{\text{NO}_3^-}$	incertitude absolue
0,0282	0,98	0,01
0,1028	0,93	0,01
0,3142	0,86	0,01
1,0325	0,70	0,01
1,0894	0,65	0,01
$C(\text{eq/L}) \text{H}_2\text{SO}_4$	$t_{\text{SO}_4^{2-}}$	incertitude absolue
0,0320	0,86	0,01
0,1030	0,64	0,01
0,2863	0,63	0,01
0,788	0,49	0,01
1,175	0,47	0,01

Table 7.4: Valeurs des nombres de transport pour l'acide sulfurique et l'acide nitrique

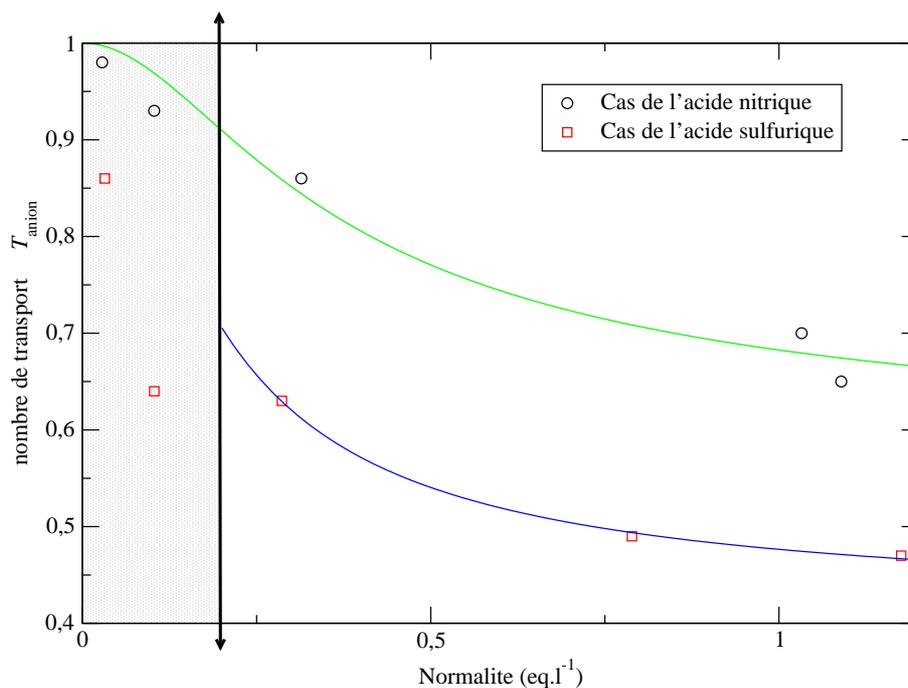


Figure 7.16: Nombres de transport pour les acides sulfurique et nitrique - La partie hachurée correspond pour l'acide sulfurique à la présence des deux espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} .

la membrane. En effet, le courant n'est plus seulement transporté par les nitrates (ou les sulfates) mais aussi par les protons.

Donc plus la concentration en acide est élevée, plus il y a de protons dans la solution, ce qui favorise ce phénomène de fuite et qui est donc à l'origine de la diminution du nombre de transport, la membrane présentant toujours un défaut de permselectivité aux fortes concentrations. En effet, pour les fortes concentrations, l'équilibre de Donnan ne permet plus une forte exclusion des protons.

On remarque aussi que les nombres de transport pour les ions sulfates sont plus faibles que ceux des ions nitrates.

7.3.2 Détermination théorique approchée des nombres de transport en fonction des concentrations

Nous nous proposons d'étudier l'évolution des nombres de transports avec la concentration en faisant l'approximation que le transport migrationnel est majoritaire à travers la membrane. En outre, nous allons évaluer les flux ioniques par les équations de Nernst-Planck sous leur forme utilisable en solutions diluées, cette dernière approximation est faite en connaissance de cause.

Considérons les acides suivant H_2SO_4 et HNO_3 , et le flux de migration représenté par l'équation :

$$J_k = z_k D_k \frac{F}{RT} C_k E \quad (7.20)$$

La densité de courant a pour expression :

$$I = F \sum_k z_k J_k \quad (7.21)$$

$$= F \sum_k z_k^2 D_k \frac{F}{RT} C_k E \quad (7.22)$$

$$= \frac{F^2}{RT} \left(\sum_k z_k^2 D_k C_k \right) E \quad (7.23)$$

Sachant que pour un type d'ion k , on a :

$$I_k = z_k J_k F \quad (7.24)$$

et

$$T_k = \frac{I_k}{I} = \frac{z_k F J_k}{I} \quad (7.25)$$

Les nombres de transport peuvent donc se mettre sous la forme :

$$T_k = \frac{z_k^2 \frac{F^2}{RT} D_k C_k E}{E \sum_j z_j^2 \frac{F^2}{RT} D_j C_j} = \frac{z_k^2 D_k C_k}{\sum_j z_j^2 D_j C_j} \quad (7.26)$$

Nous faisons l'approximation que les nombres de transport effectifs peuvent être approché par les nombres de transport de migration évalués en l'absence de gradient de concentration dans la membrane.

En prenant en compte l'équilibre de Donnan en l'absence de transport, le potentiel chimique de l'ion k s'écrira :

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln C_k + z_k F \phi \quad (7.27)$$

On peut aussi définir les équations d'électro-neutralité en dehors et dans la membrane :

$$\sum_k z_k C_k = 0 \quad (7.28)$$

$$\left(\sum_k z_k C_k \right) + \omega = 0 \quad (7.29)$$

avec ω représentant la capacité d'échange, comme définie précédemment, de la membrane. On peut avoir $\omega < 0$ pour les membranes échangeuses de cations et $\omega > 0$ pour les membranes échangeuses d'anions. L'approximation faite est la suivante, nous pouvons traiter le contenu de la membrane comme une solution virtuelle diluée avec $a_i \approx C_i$.

Au pH considéré, la membrane a sa capacité d'échange ω égale à sa capacité d'échange maximale. Les équations de conservation de masse nous indiquent que :

$$[H^+] = [NO_3^-] = C \quad \text{en solution;} \quad (7.30)$$

$$[\bar{H}^+] - [\bar{NO}_3^-] + \omega = 0 \quad \text{dans la membrane} \quad (7.31)$$

On note ici avec une barre les quantités prises dans la membrane et sans barre en solution. A l'équilibre, nous aurons égalité des potentiels électrochimiques dans la solution et dans la membrane

$$RT \ln \frac{C_k}{\bar{C}_k} + z_k F(\phi - \bar{\phi}) = 0 \quad (7.32)$$

$$\frac{1}{z_k} \ln \left(\frac{C_k}{\bar{C}_k} \right) = \frac{F(\phi - \bar{\phi})}{RT} = \ln \left(\frac{C_k}{\bar{C}_k} \right)^{\frac{1}{z_k}} \quad (7.33)$$

On pose dans le cas de l'acide nitrique l'indice 1 pour les ions H^+ , l'indice 2 pour les ions NO_3^- . On aura alors

$$\left(\frac{C_1}{\bar{C}_1} \right) = \left(\frac{\bar{C}_2}{C_2} \right) \quad (7.34)$$

Sachant que $C_1 = C_2 = C$ et $\bar{C}_1 + \omega = \bar{C}_2$. On trouve en conclusion l'expression des concentrations en espèces 1 et 2 dans la membrane :

$$\bar{C}_1 = -\frac{\omega}{2} + \sqrt{\frac{\omega^2}{4} + C^2} \quad (7.35)$$

et

$$\bar{C}_2 = \frac{\omega}{2} + \sqrt{\frac{\omega^2}{4} + C^2} \quad (7.36)$$

d'où pour l'espèce (2)

$$T_2 = \frac{\bar{D}_2 \bar{C}_2}{\bar{D}_1 \bar{C}_1 + \bar{D}_2 \bar{C}_2} \quad (7.37)$$

L'expression du nombre de transport en fonction de la concentration sera alors :

$$T_2(C) = \frac{\frac{\bar{D}_2}{D_1} (1 + \sqrt{1 + 4\frac{C^2}{\omega^2}})}{(-1 + \sqrt{1 + 4\frac{C^2}{\omega^2}}) + \frac{\bar{D}_2}{D_1} (1 + \sqrt{1 + 4\frac{C^2}{\omega^2}})} \quad (7.38)$$

Un ajustement paramétré des courbes expérimentales par cette loi est possible (voir figure 7.17). Seuls deux paramètres numériques sont nécessaires. En posant comme paramètres $a_0 = \frac{\bar{D}_2}{D_1}$ et $a_1 = \frac{4}{\omega^2}$, on obtiendra alors l'expression suivante :

$$T_2(C) = \frac{a_0(1 + \sqrt{1 + a_1 C^2})}{(-1 + \sqrt{1 + a_1 C^2}) + a_0(1 + \sqrt{1 + a_1 C^2})} \quad (7.39)$$

En ajustant au sens des moindres carrés les points expérimentaux (pour l'acide nitrique) par l'expression théorique ci-dessus, les paramètres obtenus ont les valeurs ci-dessous :

$a_0 = 1,35$ et $a_1 = 17,78$.

On peut en conclure, à la vue de ces résultats, que le proton se déplace plus rapidement que l'ion nitrate (rapport des coefficients de diffusion) et que la capacité d'échange ω à pour valeur $0,47 \text{ mol.L}^{-1}$. Ces valeurs semblent plausibles.

Pour l'acide sulfurique, l'ajustement est plus complexe (voir figure 7.17) ; il faudrait tenir compte du pka de la deuxième acidité de cet acide. De manière générale aux faibles concentrations en acide, donc pH plus élevé, la membrane commence à perdre son caractère

échangeur d'anion car son pKa est de l'ordre de 2,2 (pour la membrane AW11). Cependant, nous remarquons que nous avons travaillé à des faibles valeurs de pH allant de pH=0,23 à pH=1,75, ce qui signifie que dans cette gamme de pH, l'espèce majoritaire est l'espèce HSO_4^- . Nous faisons donc l'approximation que seule l'espèce HSO_4^- est présente, ce qui simplifie considérablement les calculs. Nous nous retrouvons comme dans le cas précédent, seulement avec deux espèces présentes (un anion et un cation). L'expression du nombre de transport en fonction de la normalité a donc la même expression que précédemment.

L'allure de la courbe théorique est représentée sur la figure 7.17. Nous avons limité le tracé de la courbe à une zone où seulement la forme HSO_4^- prédomine. En effet, pour les faibles concentrations, nous sommes en présence de la forme HSO_4^- mais aussi de la forme SO_4^{2-} . Le tracé de la courbe avec l'équation théorique déterminée précédemment ne peut plus être envisagée. Aussi, nous ne prendrons pas le risque d'interpréter les valeurs des différents paramètres obtenus.

7.4 Mesures de résistance

7.4.1 Généralités sur la spectroscopie d'impédance complexe

L'utilisation du courant continu provoque des surtensions de concentration et de polarisation de charges d'espace aux électrodes qui perturbent les mesures de conductivité. L'utilisation de courant alternatif évite ces difficultés dans la mesure où les fréquences utilisées sont suffisamment élevées pour que l'effet de polarisation aux électrodes soit négligeable.

Il faut remarquer cependant, que les mesures effectuées à une fréquence fixe ne sont pas satisfaisantes car il est impossible de connaître *a priori* la fréquence de mesure adéquate : celle-ci dépend de la nature du matériau, de sa conductivité, des électrodes utilisées ainsi que de la température. La méthode de mesure de la résistance électrique à fréquence fixe fait partie des protocoles normalisés de caractérisations des membranes. Cette méthode convient bien pour la comparaison des membranes mais peut induire de fortes erreurs pour les mesures absolues. Actuellement, la méthode de mesure la plus prisée est la spectroscopie d'impédance ¹.

Cette méthode, couramment utilisée en électrochimie des liquides, a été appliquée pour la première fois aux électrodes solides par J.E. Bauerle (1969). Elle permet de séparer et identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes [96] [97] [98] [99]. Rappelons que l'impédance électrique $\mathbf{Z}(w)$ d'un élément de circuit est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $U = U_0 \exp(iwt)$ au courant résultant $I = I_0 \exp(iwt + \Phi)$. $\mathbf{Z}(w)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|\mathbf{Z}|$ et sa phase Φ , ou en coordonnées cartésiennes par :

$$\mathbf{Z}(w) = \text{Re}(\mathbf{Z}) + i\text{Im}(\mathbf{Z}) = \mathbf{Z}' + \mathbf{Z}'' \quad (7.40)$$

où $\text{Re}(\mathbf{Z}) = \mathbf{Z}'$ et $\text{Im}(\mathbf{Z}) = \mathbf{Z}''$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance $\mathbf{Z}(w)$.

Les relations entre ces différentes grandeurs sont les suivantes :

$$|\mathbf{Z}|^2 = \text{Re}^2(\mathbf{Z}) + \text{Im}^2(\mathbf{Z}) = (\mathbf{Z}')^2 + (\mathbf{Z}'')^2 \quad (7.41)$$

¹voir Thèse de Philippe Sizat

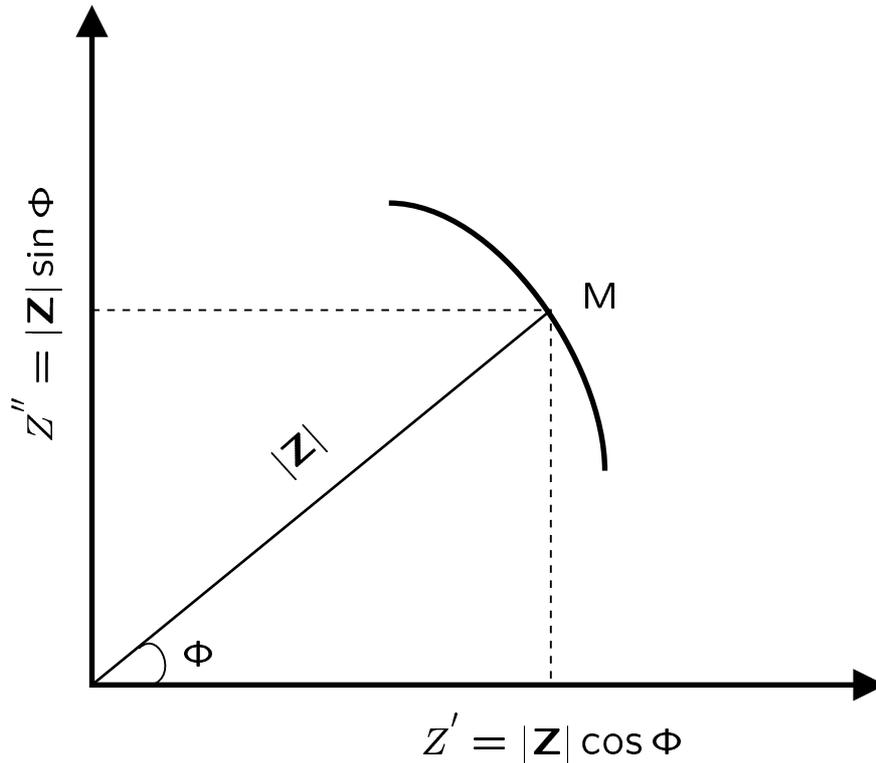


Figure 7.17: Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance dans le plan complexe.

$$\Phi = \text{Arctg} \frac{Z'}{Z''} \quad (7.42)$$

$$Z' = |Z| \cos \Phi \quad (7.43)$$

et

$$Z'' = |Z| \sin \Phi \quad (7.44)$$

Si la pulsation w varie, l'extrémité M du vecteur d'impédance \mathbf{Z} décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (comme le représente la figure 7.17). Si plusieurs impédances \mathbf{Z}_k sont en série, l'impédance complexe totale \mathbf{Z} est telle que :

$$\mathbf{Z} = \sum_k \mathbf{Z}_k \quad (7.45)$$

On définit de même l'admittance $Y(w) = \frac{1}{\mathbf{Z}(w)}$ et la même règle s'applique aux admittances dans le cas des connexions en parallèle :

$$Y = \sum_k Y_k \quad (7.46)$$

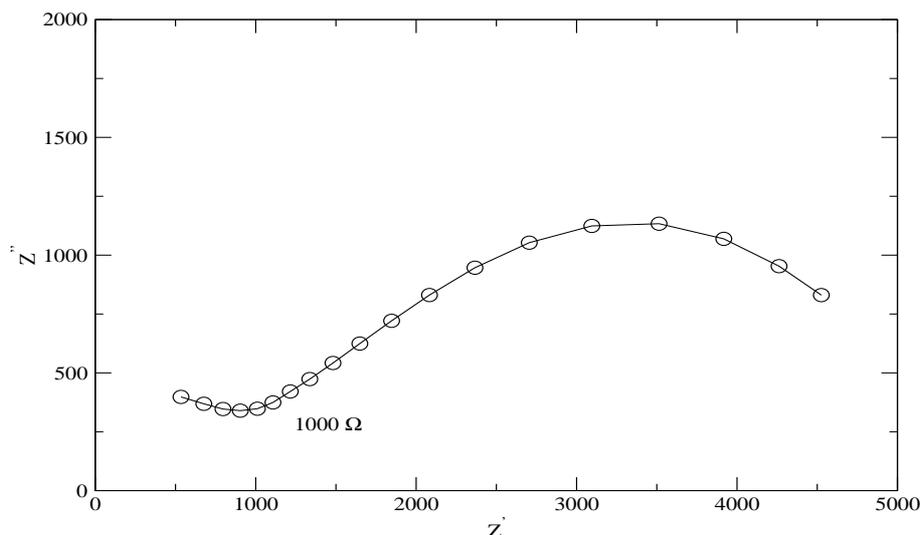


Figure 7.18: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,001\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$

7.4.2 Mode opératoire

Afin de caractériser les membranes et de déterminer leur résistance, nous avons utilisé la cellule à électrodes de mercure. Ce type d'électrode est très bien adapté à l'étude des membranes car il permet au liquide d'épouser parfaitement la surface de la membrane qui n'est, bien entendu, jamais parfaitement plane.

Avant de mettre la membrane dans la cellule, nous avons pris soin de l'essuyer légèrement afin de ne pas avoir de solution au contact avec les électrodes de mercure. Il faut l'essuyer légèrement mais ne pas la dessécher car sinon, la valeur de la résistance sera faussée.

7.4.3 Résultats expérimentaux

Des spectres d'impédance correspondants aux différentes concentrations d'équilibrage sont reportés sur les figures suivantes (figure 7.18 à figure 7.32).

Nous avons mesuré la résistance de plusieurs membranes équilibrées dans différents mélanges binaires constitués d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Les fractions molaires ont pour valeur 0 , $\frac{1}{2}$, et 1 . Nous avons utilisé des solutions de concentration totale (en ions sulfates et nitrates) allant de $0,001\text{N}$ (pour la plus diluée) à 1N (pour la plus concentrée). Nous avons représenté sur la figure 7.33 les valeurs des résistances en fonction des fractions molaires en ions nitrates. De plus, nous avons tracé les valeurs de conductivité 7.34 en fonction de la fraction molaire en ions nitrates. Enfin, nous avons représenté les valeurs de la conductivité en fonction des concentrations totales (pour une fraction molaire donnée).

7.4.4 Conclusion

Tout d'abord, on remarque que plus la normalité totale est grande, plus la résistance est faible. Ce qui signifie, que la membrane est beaucoup plus conductrice lorsqu'elle est équilibrée avec de fortes concentrations en ions. Nous constatons aussi que la membrane est beaucoup plus conductrice lorsque la solution d'équilibrage est majoritairement constituée d'ions nitrates.

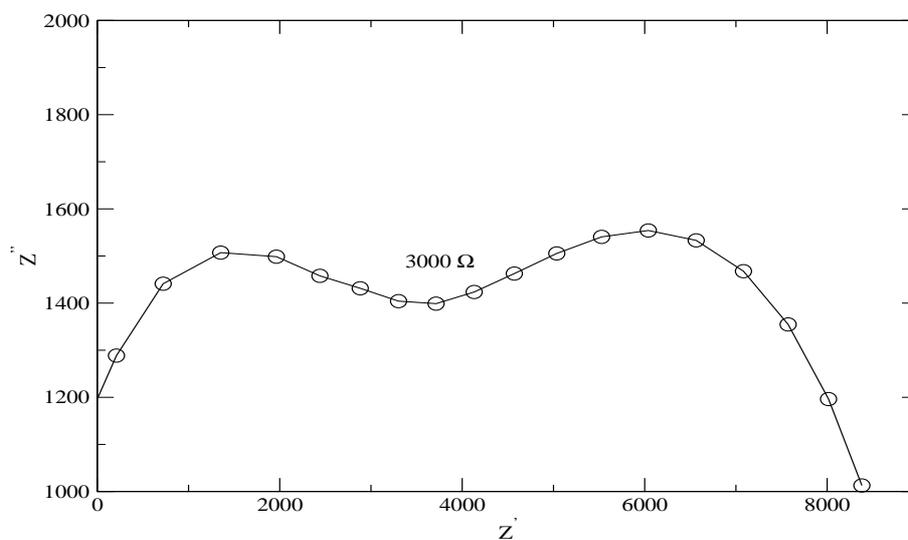


Figure 7.19: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,001N$ et $X_{NO_3^-} = 0$

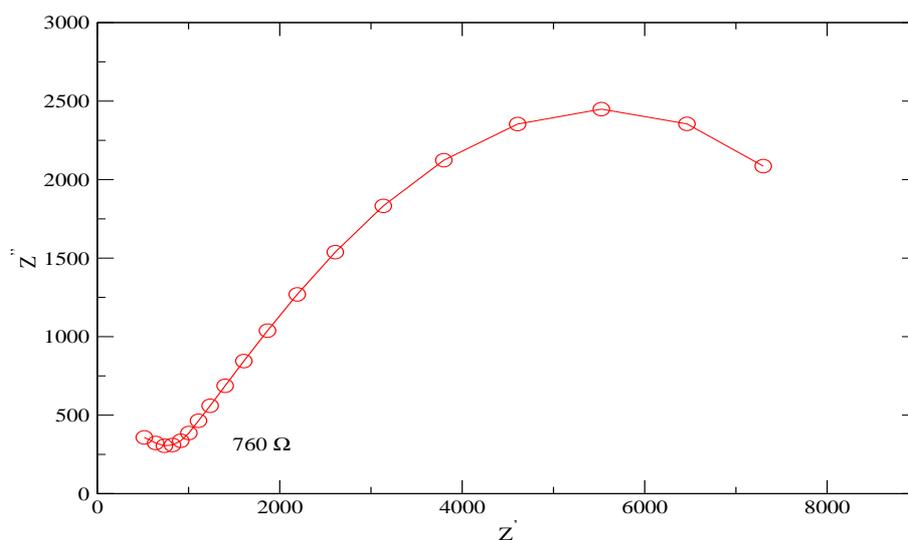


Figure 7.20: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,001N$ et $X_{NO_3^-} = 1$

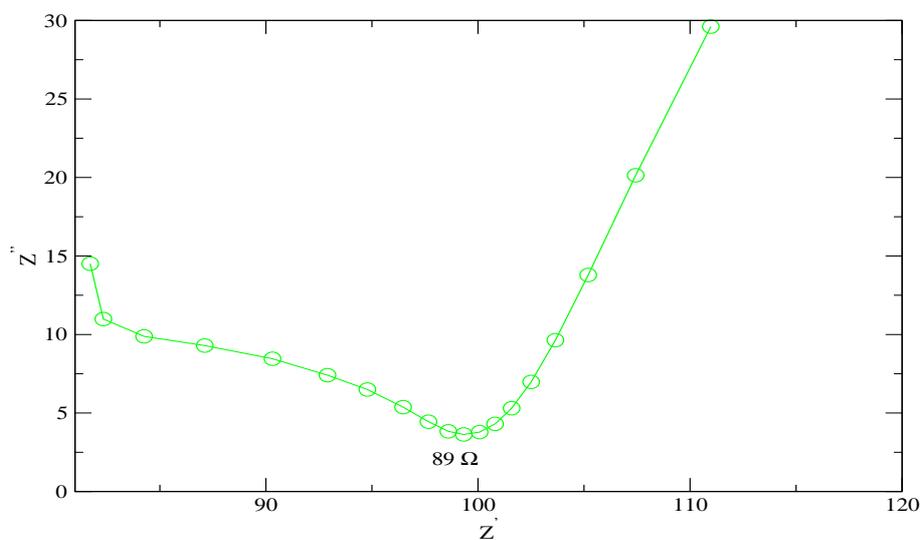


Figure 7.21: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,01N$ et $X_{NO_3^-} = 0,5$

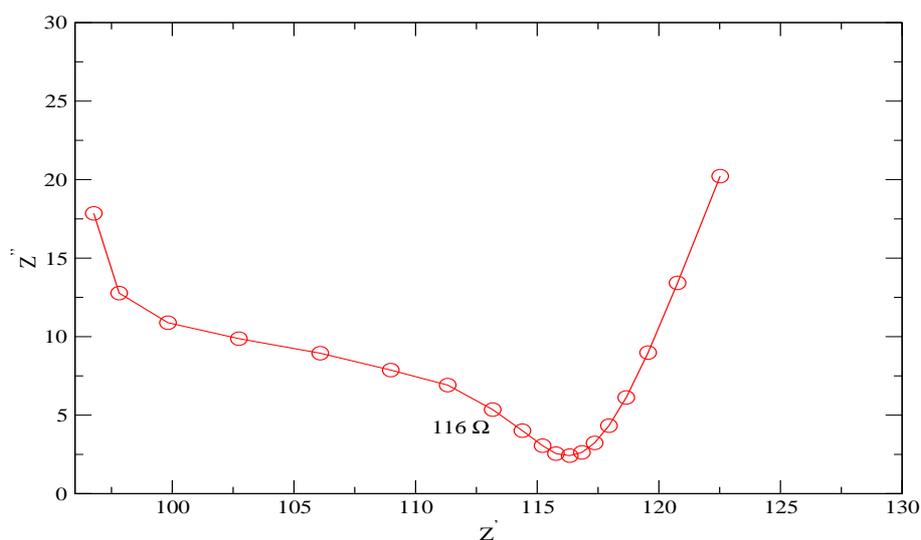


Figure 7.22: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,01N$ et $X_{NO_3^-} = 0$

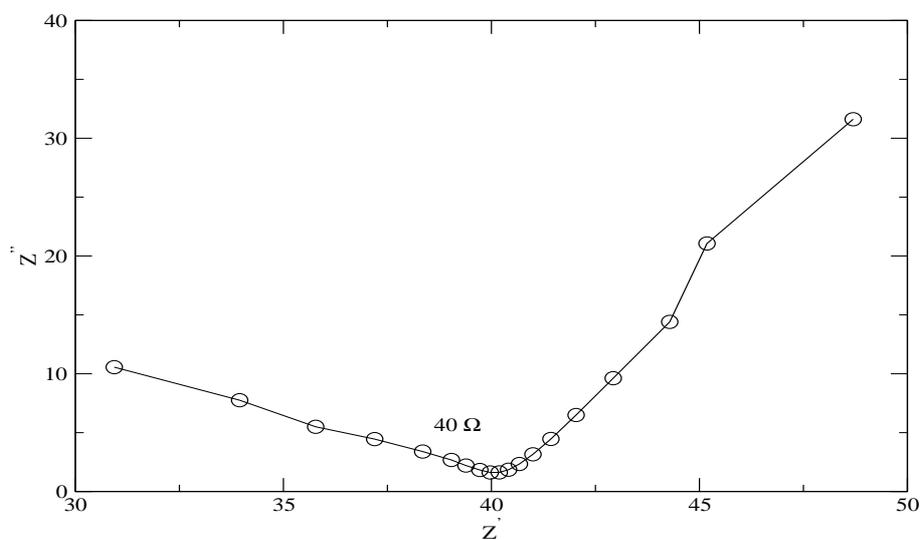


Figure 7.23: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,01N$ et $X_{NO_3^-} = 1$

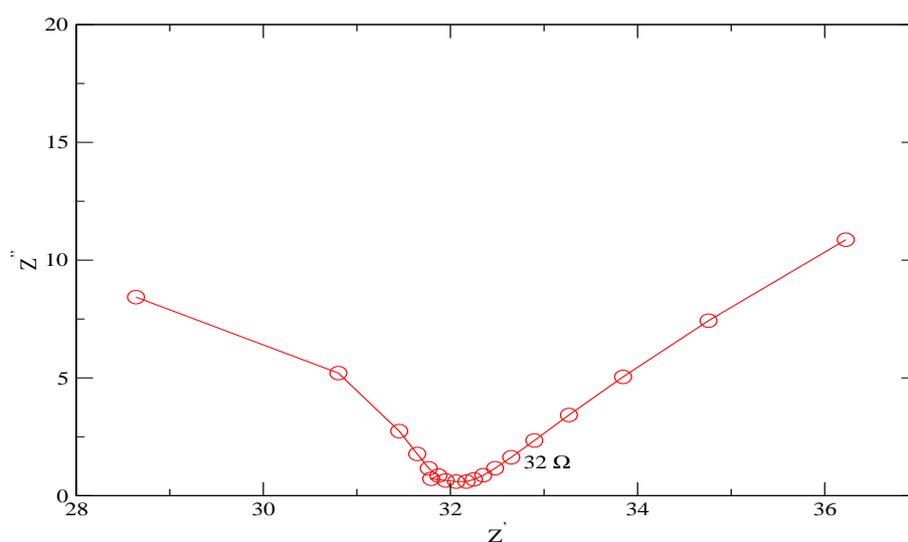


Figure 7.24: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,1N$ et $X_{NO_3^-} = 0,5$

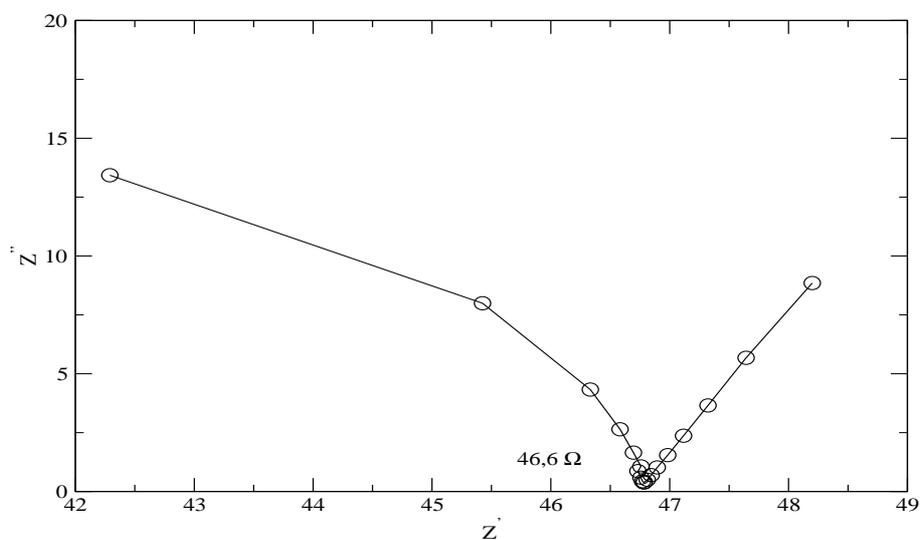


Figure 7.25: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,1N$ et $X_{NO_3^-} = 0$

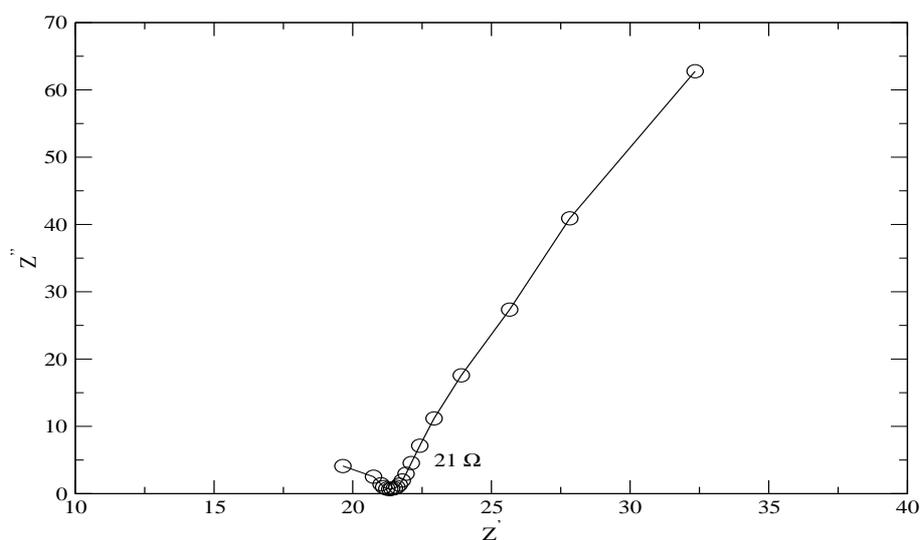


Figure 7.26: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,1N$ et $X_{NO_3^-} = 1$

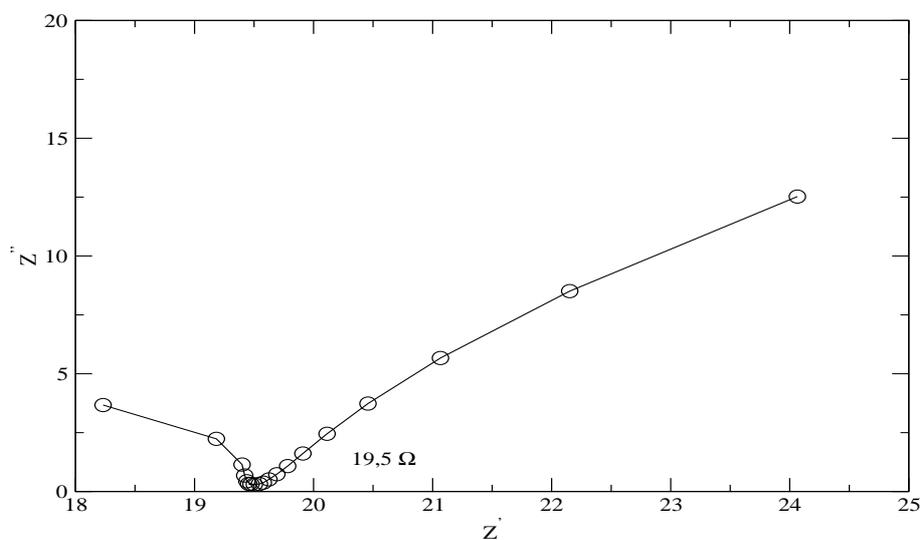


Figure 7.27: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,5N$ et $X_{NO_3^-} = 0,5$

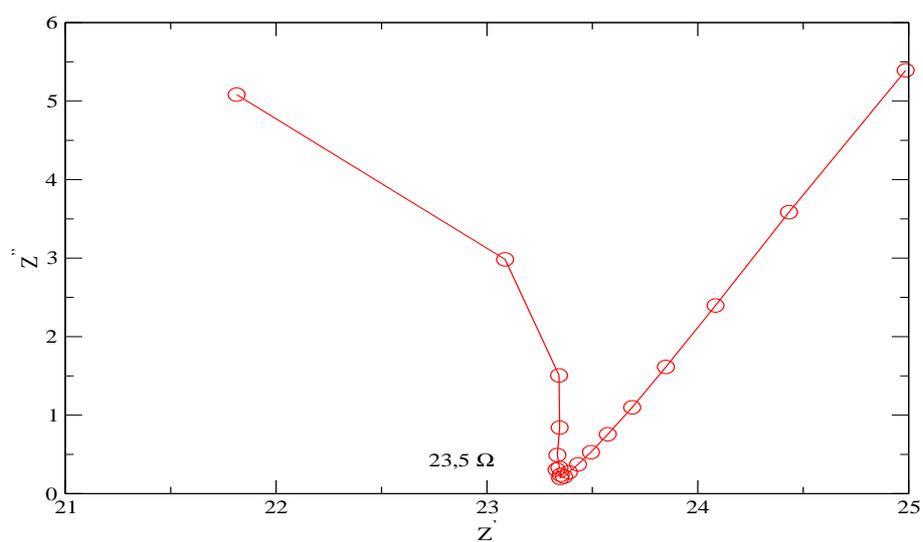


Figure 7.28: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,5N$ et $X_{NO_3^-} = 0$

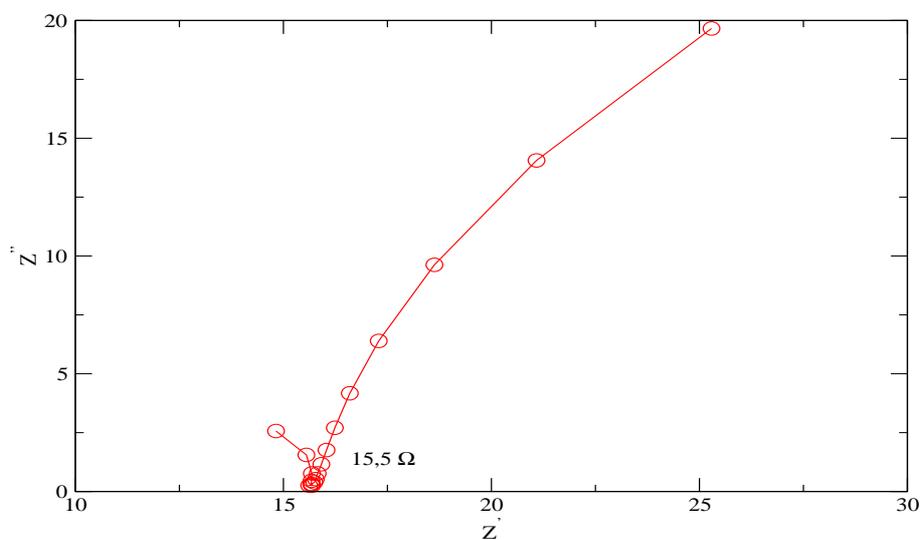


Figure 7.29: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 0,5N$ et $X_{NO_3^-} = 1$

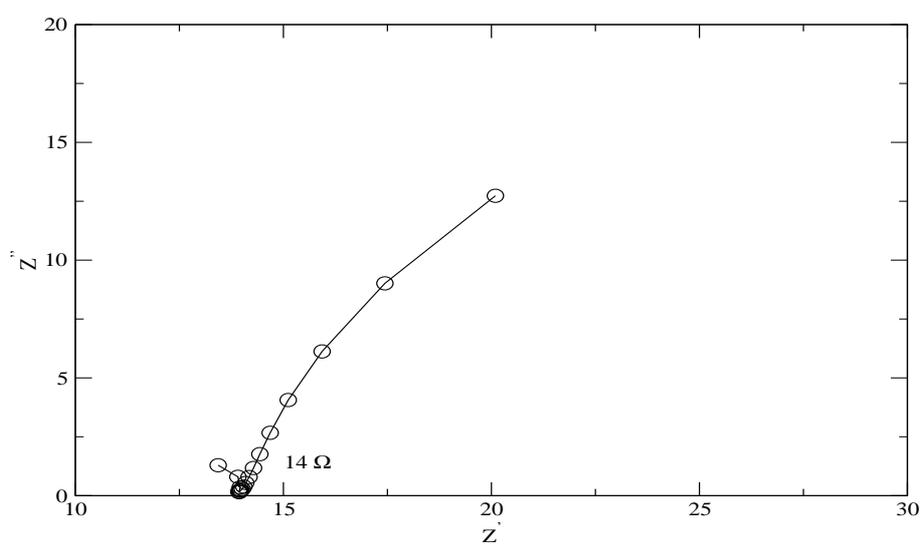


Figure 7.30: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 1N$ et $X_{NO_3^-} = 1$

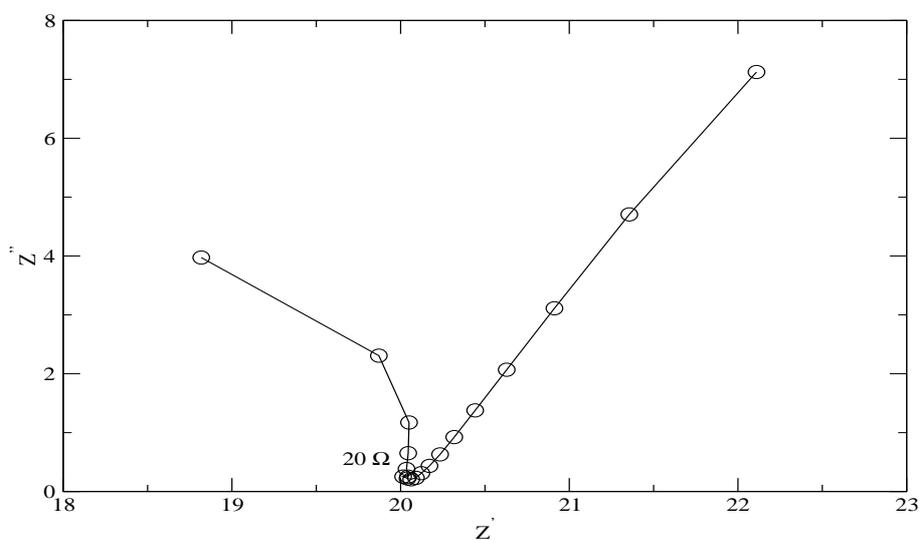


Figure 7.31: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0$

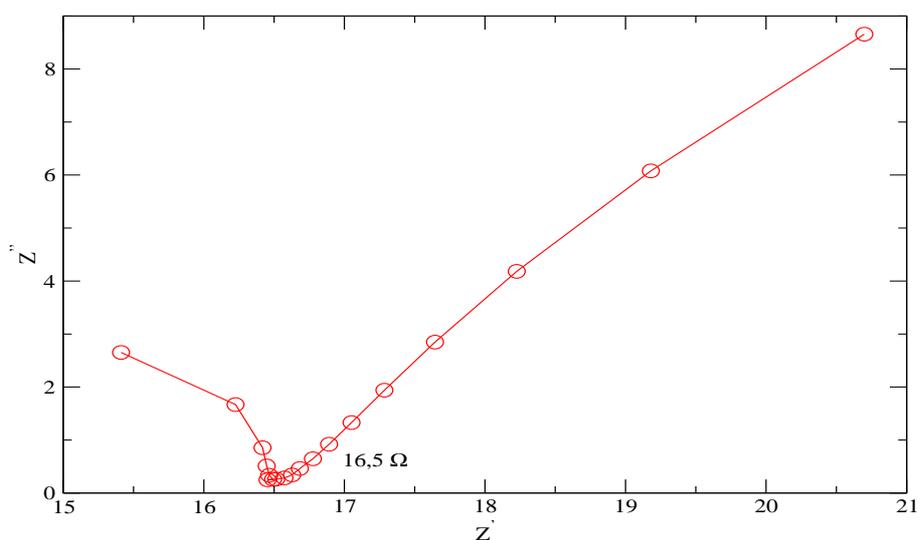


Figure 7.32: Spectre d'impédance de la membrane AW dans la cellule de mercure pour $C_T = 1\text{N}$ et $X_{\text{NO}_3^-} = 0,5$

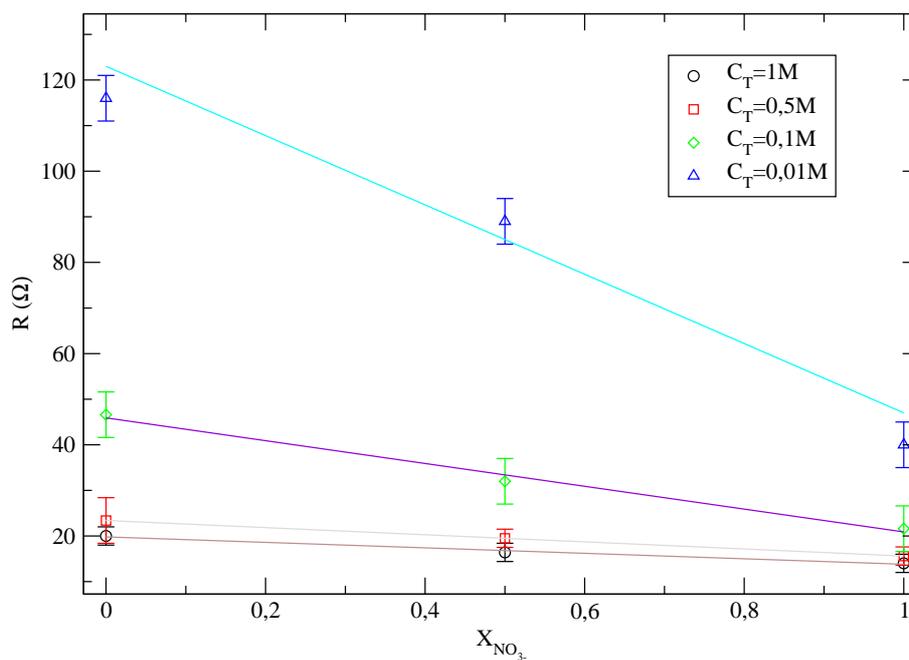


Figure 7.33: Valeurs des résistances de la membrane AW en fonction des fractions molaires en nitrates pour différentes concentrations totales

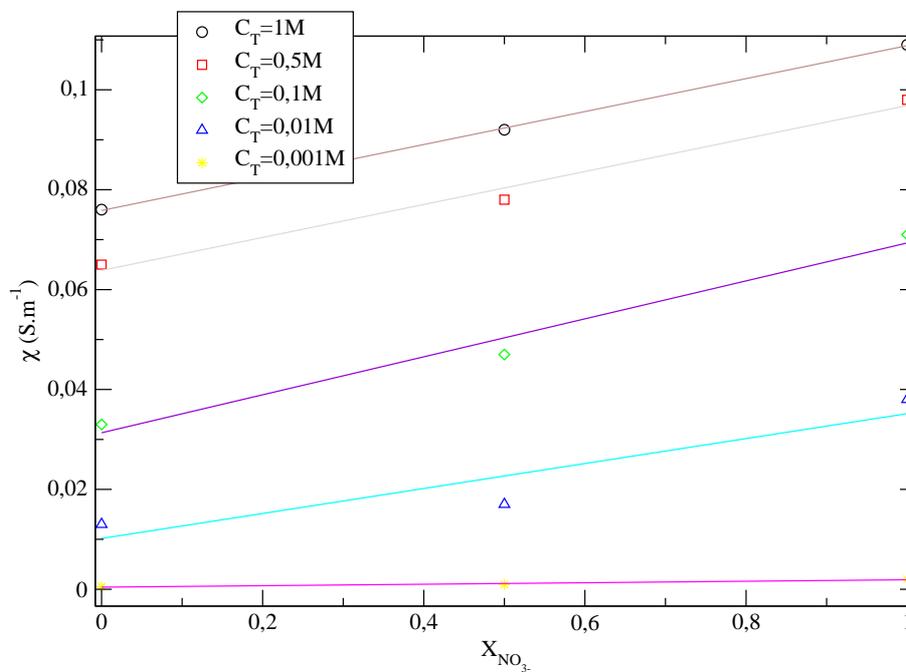


Figure 7.34: Valeurs de la conductivité de la membrane AW en fonction des fractions molaires en nitrates pour différentes concentrations totales.

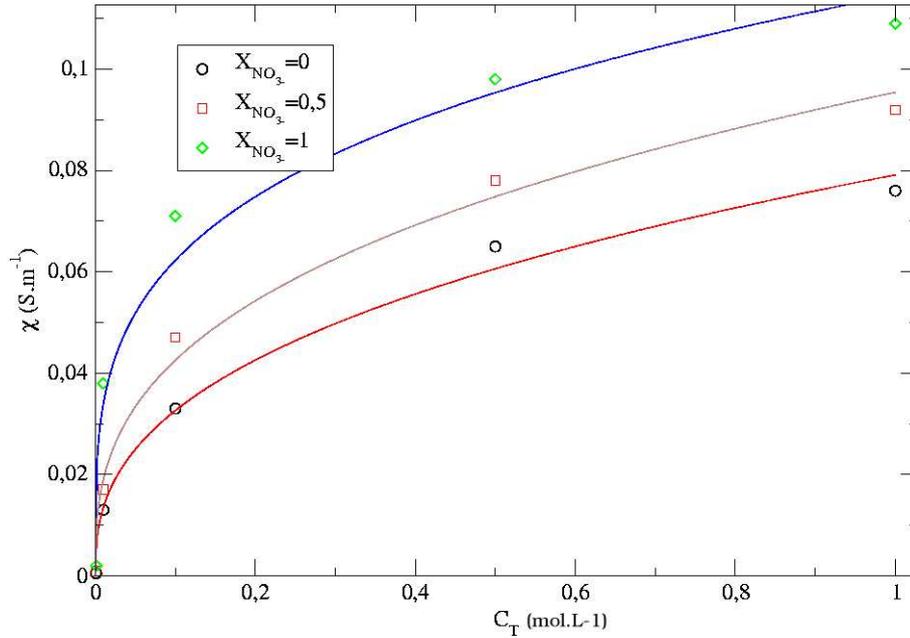


Figure 7.35: Valeurs de la conductivité de la membrane AW en fonction de la concentration totale C_T pour les fractions molaires en nitrates

De plus, nous pouvons en conclure l'augmentation de la conductivité en fonction de la fraction molaire en ions nitrates et aussi en fonction de la concentration totale. La membrane AW apparaît plus conductrice en présence d'ions nitrates que d'ions sulfates.

Grâce à l'obtention des différentes valeurs de conductivité, nous avons pu remonter directement aux valeurs des coefficients de diffusion des différents ions (nitrates et sulfates). En effet, si l'on exprime l'expression du flux en considérant uniquement les ions soumis à l'action du champ électrique, nous pouvons alors écrire :

$$\mathbf{J}_i = -\frac{D_i}{RT} z_i F C_i \cdot \mathbf{grad} \phi \quad (7.47)$$

et

$$\mathbf{J}_{tot} = \sum_i \mathbf{J}_i \quad (7.48)$$

On peut alors relier (relation de Nernst-Einstein) les expressions de la conductivité χ_i à son coefficient de diffusion D_i . La conductivité de la phase membranaire est par ailleurs fournie par la relation :

$$\chi = F \sum_i z_i C_i u_i \quad (7.49)$$

avec u_i étant la mobilité des porteurs de charges.

Pour un seul contre-ion, il est possible de calculer à l'aide des différentes relations le coefficient de diffusion du contre-ion i ; le résultat se mettant alors sous la forme :

$$D_i = K t_i \frac{RT}{z^2 F^2 C_i} \quad (7.50)$$

avec t_i représentant le nombre de transport par migration de l'espèce i dans la membrane AW.

Chapitre 8

Résultats expérimentaux sur le transport d'ions

8.1 Introduction



LE FLUX TOTAL de déplacement d'une espèce chargée est caractérisé par l'expression

:

$$(\mathbf{J}_i)_{tot} = (\mathbf{J}_i)_{diff} + (\mathbf{J}_i)_{el} + (\mathbf{J}_i)_{conv} \quad (8.1)$$

Si on néglige la convection, le flux total s'écrit sous la forme :

$$(\mathbf{J}_i)_{tot} = (\mathbf{J}_i)_{diff} + (\mathbf{J}_i)_{el} \quad (8.2)$$

et

$$(\mathbf{J}_i)_{tot} = -D_i \left(\mathbf{grad}C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \mathbf{grad}\phi + C_i \mathbf{grad} \ln(f_i) \right) \quad (8.3)$$

Afin de caractériser ce flux, nous avons besoin de connaître certaines valeurs caractéristiques :

- D_i qui est le coefficient de diffusion propre de l'espèce chargée i ;
- $\mathbf{grad}C_i$ qui représente les gradients de concentration en fonction des coordonnées spatiales de l'espèce i dans la membrane ;
- $\mathbf{grad}\phi$ qui représente le gradient de potentiel en fonction des coordonnées spatiales dans la membrane.

A l'état stationnaire ou quasi-stationnaire, les concentrations sont indépendantes du temps d'où :

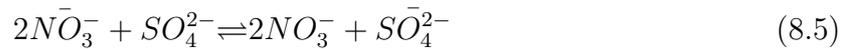
$$\mathit{div}\mathbf{J}_i = 0 = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (8.4)$$

Nous allons donc déterminer les paramètres nécessaires à l'établissement du flux.

8.2 Établissement de l'isotherme d'échange

L'isotherme d'échange permettra de connaître la fraction molaire de l'ion i en solution et nous renseigne sur la différence de transport des ions dans la membrane.

Quand un matériau échangeur d'ions est placé au contact d'une solution d'électrolytes contenant des contre-ions différents, un état d'équilibre est atteint au bout du temps de contact suffisamment long. Cet état d'équilibre est caractérisé thermodynamiquement par l'égalité des potentiels électrochimiques d'une même espèce répartie dans la solution et le matériau échangeur d'ions. Quand la membrane AW initialement sous forme nitrate est plongé dans un mélange $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$, l'échange conduisant à cet état d'équilibre correspond à la relation :



En l'absence d'espèces sorbées dans la membrane, seuls les anions NO_3^- et SO_4^{2-} équilibrent les sites échangeurs d'ions. Ainsi, le nombre total de sites échangeurs ω est égal à la somme des quantités d'équivalents de SO_4^{2-} et NO_3^- entrés dans la membrane. Si l'on désigne par \bar{n}_k le nombre de mole de l'espèce k , ω la capacité d'échange en nombre d'équivalent pouvant être présent dans la membrane, nous pouvons alors écrire l'égalité suivante :

$$\omega = 2n_{\text{SO}_4^{2-}} + n_{\text{NO}_3^-} \quad (8.6)$$

L'isotherme d'échange est défini par la relation entre la fraction équivalente d'une espèce dans la membrane et la fraction équivalente du même ion dans la solution. Pour l'ion nitrate, il vient :

$$X_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_{\text{NO}_3^-}}{n_{\text{NO}_3^-} + 2n_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (8.7)$$

$$\bar{X}_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_{\text{NO}_3^-}}{n_{\text{NO}_3^-} + 2n_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (8.8)$$

En fixant la concentration totale C_T à diverses valeurs, on fera varier les proportions entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Tout d'abord, la membrane sera équilibrée pendant 48h dans une solution d'acide nitrique de concentration C_T . Puis on mettra les membranes dans les différentes solutions binaires pendant 48h. Pour finir, on rincera les membranes à l'eau afin d'éliminer les ions situés dans les espaces interstitiels.

Afin de doser les ions NO_3^- et SO_4^{2-} à l'intérieur de la membrane et de déterminer leur teneur, nous avons utilisé la spectroscopie Raman confocale. Nous avons donc enregistré les spectres de la membrane équilibrée dans des solutions de différentes concentrations totales et pour les différentes fractions molaires.

Sur les enregistrements obtenus, le travail consiste à intégrer le pic caractéristique de l'ion sulfate à 980 cm^{-1} , ainsi que le pic de référence caractéristique de la membrane situé à 830 cm^{-1} . La spectroscopie Raman ne donnant que des intensités relatives, on doit déterminer le rapport des intensités du pic des sulfates sur le pic de la membrane, et ceci pour chaque spectre obtenu. Une fois le rapport calculé, nous devons le multiplier par un facteur de normalisation. Ce facteur est le rapport d'intensité précédemment défini où la membrane est exclusivement équilibrée par des ions sulfates. On obtient alors un jeu de valeurs compris entre 0 et 1 de fraction molaire dans la membrane, soit $\bar{X}_{\text{SO}_4^{2-}}$.

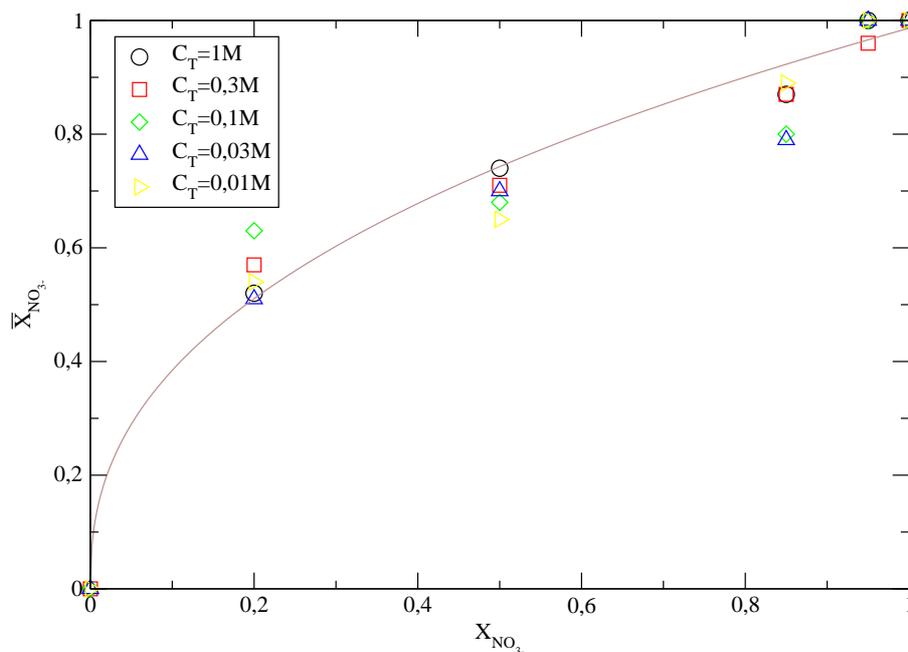


Figure 8.1: Représentation des différents isothermes d'échange pour différentes concentrations totales en ions

La gamme de concentration s'étend de 1M à $10^{-2}M$. Les fractions molaires seront exprimées en fonction des ions nitrates et ont comme valeur 0 ; 0,05 ; 0,15 ; 0,8 ; 1 et ceci pour chaque valeur de C_T .

La figure 8.1 présente l'isotherme d'échange de l'ion NO_3^- pour les différentes concentrations.

Après avoir déterminé les différents paramètres caractéristiques de la membrane, nous avons entrepris l'étude des profils de concentration au sein de ce matériau. Cependant de nombreux problèmes (listés au chapitre Traitement des données : fluorescence, ligne de base, points aberrants, décalage en fréquence, etc.) apparaissent lors de l'acquisition des spectres Raman et notamment au cours des expériences de cartographie. Tout d'abord, nous devons connaître la position exacte des bandes des spectres Raman, afin de recentrer ces bandes au vu d'un éventuel décalage.

8.3 Décalage en fréquence

Le traitement des spectres enregistrés lors d'une cartographie peut être fortement compliqué par la présence d'un éventuel décalage en fréquence. Ces décalages seront d'autant plus fréquent que le temps global d'acquisition d'une cartographie sera long. Ceux-ci peuvent être provoqués par des variations de température à l'intérieur de la salle de spectroscopie ou par un défaut de repositionnement du réseau du spectromètre lui-même.

Nous avons étudié tout d'abord le spectre du silicium qui nous servira de référence en fréquence. Nous avons étudié ensuite le spectre du sulfate de sodium Na_2SO_4 et du nitrate de sodium $NaNO_3$ ainsi que le spectre de la membrane AW. Dans la littérature, la position de la bande du silicium se situe à environ 520 cm^{-1} . La position de cette bande va nous servir de référence en fréquence.

L'information recherchée sera la position en fréquence de chacune des bandes caractéristiques

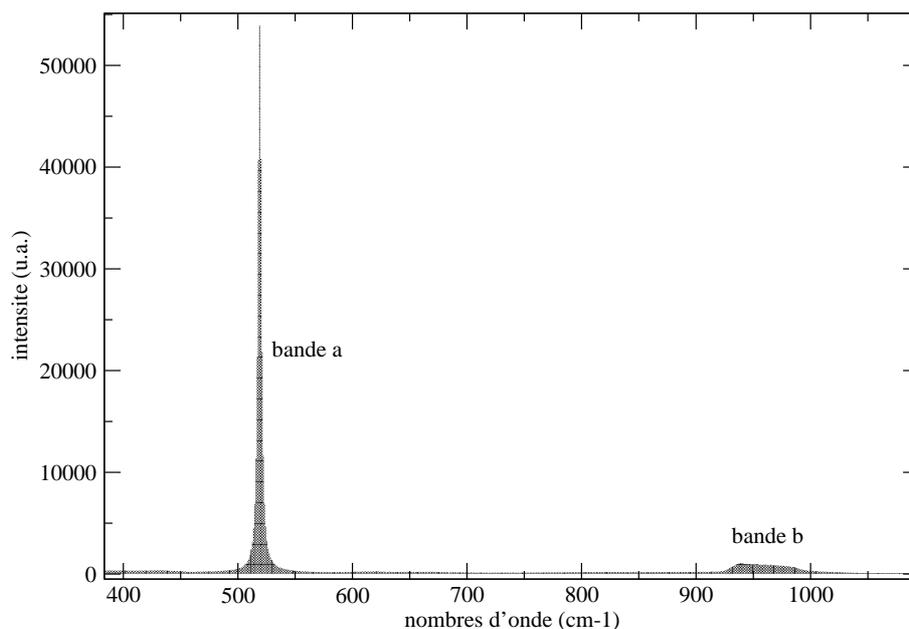


Figure 8.2: Représentation du spectre Raman du silicium et des deux bandes a et b

des spectres. Nous utiliserons la méthode de déconvolution en gaussienne-lorentzienne à l'aide du logiciel Labspec qui nous fournit l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur des bandes vibrations. Nous pourrons ainsi calculer aisément la moyenne et l'écart-type afin de faire une étude statistique du décalage en fréquence. Une fois que nous aurons les positions de chacune des bandes de vibration pour chacun des composés, nous pourrons réajuster tous les spectres à partir de ces valeurs exactes.

8.4 Utilisation des spectres du silicium Si

Dans cette étude, nous avons pris treize spectres du silicium en centrant la fenêtre spectrale sur 900 cm^{-1} . Le spectre possède deux bandes ; une bande très intense et distincte vers 520 cm^{-1} et une autre beaucoup moins définie vers 956 cm^{-1} (figure 8.2).

Les résultats, position de la bande de vibration, sont donnés dans le tableau 8.4.

Afin de caractériser ce décalage en fréquence, nous déterminerons la valeur moyenne, son écart-type ainsi que sa variance.

La valeur moyenne de la position de la bande est à $519,036\text{ cm}^{-1}$. On remarquera les faibles valeurs concernant la déviation standard et la variance. Ces résultats sont résumés dans le tableau 8.4.

8.5 Utilisation des spectres du sulfate de sodium Na_2SO_4

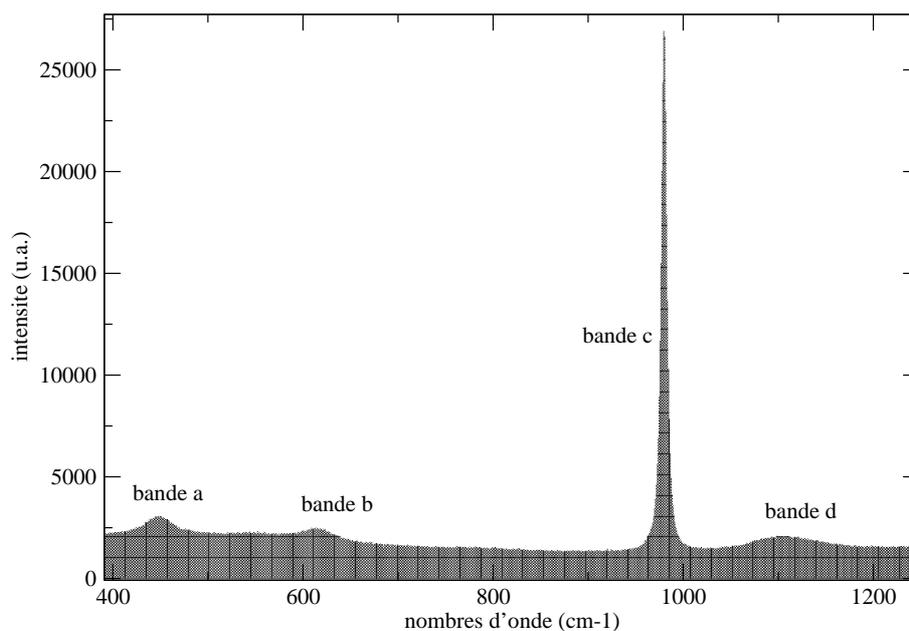
Comme précédemment, nous avons étudié treize spectres du sulfate de sodium à la concentration 1M. La fenêtre spectrale est toujours centrée sur 900 cm^{-1} et le temps d'acquisition de 60 secondes. Les spectres nous montrent l'existence de trois bandes moyennement définies (à 448 , 613 et 1106 cm^{-1}) et sur l'existence d'une bande intense et bien définie située vers 980 cm^{-1} (voir figure 8.3).

N° du spectre	Position bande a
1	519,036
2	519,028
3	519,024
4	519,016
5	519,016
6	519,021
7	519,02
8	519,018
9	519,018
10	519,024
11	519,021
12	519,016
13	519,018

Table 8.1: Position de la bande de vibration (en cm^{-1}) du silicium servant de référence

Attribution bande	Moyenne (cm^{-1})	Ecart-type (cm^{-1})	Variance (cm^{-2})
a	519,037	0,0524	0,00275

Table 8.2: Résultats pour les spectres du silicium

Figure 8.3: Représentation du spectre Raman de Na_2SO_4 et des bandes a,b,c et d

N° du spectre	Position bande a	bande b	bande c	bande d
1	447,998	612,803	979,785	1104,97
2	448,286	613,215	979,801	1104,99
3	448,262	613,217	979,819	1106,23
4	448,382	613,524	979,835	1106,47
5	448,27	613,436	979,85	1106,16
6	448,103	613,373	979,849	1105,93
7	448,098	613,564	979,853	1105,74
8	448,104	613,175	979,868	1106,32
9	447,742	613,321	979,865	1105,97
10	448,268	613,902	979,877	1105,18
11	448,601	613,525	979,879	1105,79
12	448,459	613,601	979,888	1106,18
13	448,106	613,565	979,897	1105,87

Table 8.3: Positions des bandes de vibration (en cm^{-1}) du sulfate de sodium

Attribution bande	Moyenne (cm^{-1})	Ecart-type (cm^{-1})	Variance (cm^{-2})
a	448,206	0,2179	0,0474
b	613,401	0,2677	0,0717
c	979,851	0,0336	0,0011
d	1105,831	0,4958	0,2458

Table 8.4: Résultats pour le sulfate de sodium

Le tableau 8.5 donne les positions de ces différentes bandes.

Le tableau 8.5 regroupe leur valeur moyenne, leur variance et leur écart-type.

On notera les faibles valeurs de la variance et de l'écart-type pour les bandes a, b, et c. Concernant la bande d, les valeurs de la variance et de la déviation standard sont plus élevées car cette bande de vibration est moins bien défini (plus grande largeur à mi-hauteur). La bande c est fine et bien définie, d'où sa variance et son écart-type sont plus petits.

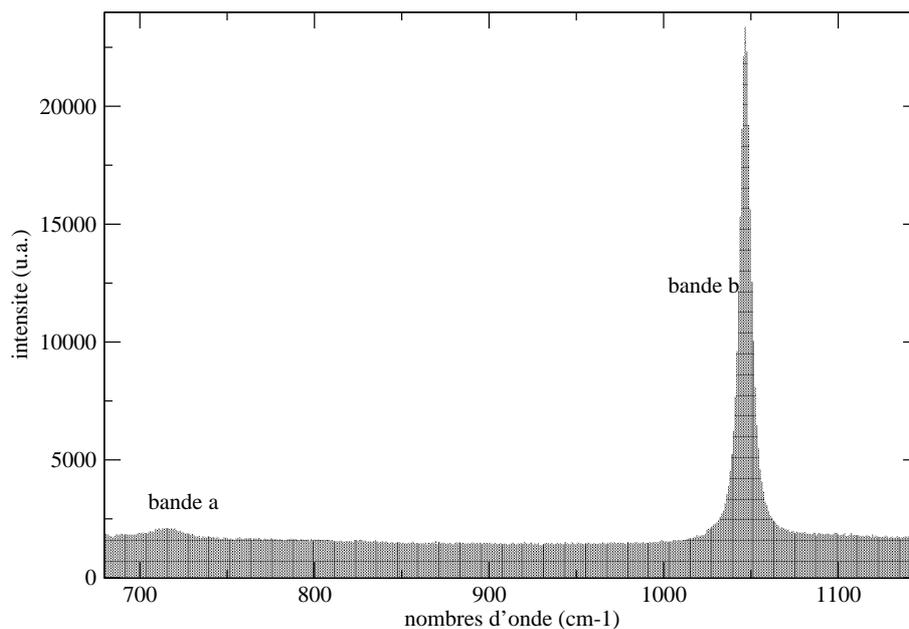
8.6 Utilisation des spectres du nitrate de sodium NaNO_3

Pour le nitrate de sodium, nous avons procédé de la même façon que précédemment. Nous observons deux bandes dont une bande très intense située vers 1045 cm^{-1} . L'autre bande, beaucoup moins intense est située quand à elle vers 715 cm^{-1} . Tout ceci est représentée sur la figure 8.4.

Pour cette étude, nous avons enregistré treize spectres, avec un temps d'acquisition de soixante secondes (tableau 8.6).

Les résultats des positions pour les deux bandes de vibration visibles sur la figure 8.4 sont résumés sur le tableau 8.6.

Les valeurs moyennes des deux bandes sont, pour la bande a : $716,039 \text{ cm}^{-1}$ et pour la bande b : $1046,813 \text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons constater que pour la bande b, l'écart-type et la variance sont du même ordre de grandeur que ceux pour le sulfate de sodium.

Figure 8.4: Représentation du spectre Raman de NaNO_3 et des bandes a, b et c

N° du spectre	Position bande a	bande b
1	716,457	1046,73
2	716,04	1046,75
3	715,977	1046,75
4	716,074	1046,77
5	716,051	1046,77
6	715,867	1046,79
7	716,071	1046,79
8	716,327	1046,79
9	716,112	1046,82
10	715,847	1046,83
11	715,99	1046,85
12	715,829	1046,85
13	716,317	1046,87

Table 8.5: Positions des bandes de vibration (en cm^{-1}) du nitrate de sodium

Attribution bande	Moyenne (cm^{-1})	Ecart-type (cm^{-1})	Variance (cm^{-2})
a	716,039	0,1974	0,0389
b	1046,813	0,053	0,0028

Table 8.6: Résultats du nitrate de sodium

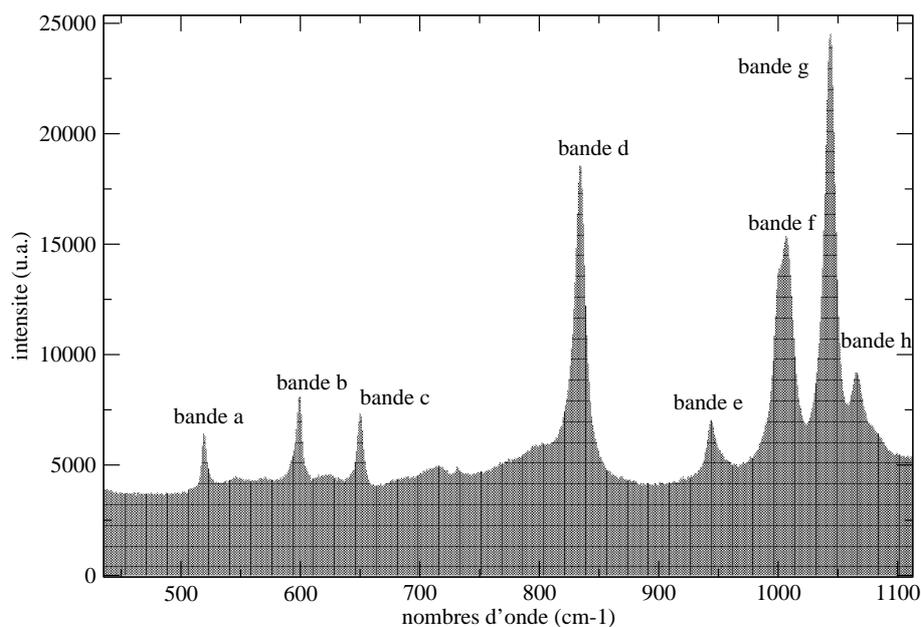


Figure 8.5: Représentation du spectre Raman de la membrane AW et de la position des bandes a, b, c, d, e, f, g et h

8.7 Étude des spectres de la membrane AW

La membrane a été conditionnée dans une solution d'acide nitrique 1M. Elle possède de nombreuses bandes significatives qui sont étiquetées grâce aux lettres de l'alphabet a, b, c, d, e, f, g, et h (tableaux 8.7 et 8.7). Elles sont représentées sur le spectre Raman de la membrane AW (figure 8.5).

Les valeurs moyennes de positions des différentes bandes sont données dans le tableau 8.7. On remarquera la faible valeur relative des valeurs de l'écart-type et de la variance, ce qui signifie la très bonne répétabilité de l'expérience.

8.8 Différence en fréquence

Afin de réaliser le recentrage des spectres expérimentaux, on doit déterminer les valeurs des différences entre la bande de silicium qui sera la référence et les autres bandes des différents composés.

On prendra comme valeur référence la valeur moyenne du silicium, c'est à dire $519,037 \text{ cm}^{-1}$ (tableaux 8.8, 8.8 et 8.8).

8.9 Autre méthode

Précédemment, nous avons fait appel au logiciel Labspec pour déconvoluer en gaussienne-lorentzienne les bandes Raman des différents spectres afin de déterminer les positions moyennes de chacune des bandes de vibrations des composés étudiés.

Dans cette partie, nous allons comparer les valeurs obtenues grâce aux programmes *fit-gaussienne.sci* et Labspec (tableaux 8.9, 8.9, 8.9 et 8.9). Nous avons obtenu les valeurs

N° de spectre	Position bande a	bande b	bande c	bande d
1	519,603	598,884	650,084	833,841
2	519,647	598,94	650,099	833,864
3	519,553	598,956	650,11	833,863
4	519,561	598,961	650,131	833,859
5	519,565	598,959	650,078	833,856
6	519,6	598,937	650,104	833,853
7	519,673	598,876	650,083	833,838
8	519,626	598,921	650,11	833,886
9	519,588	598,917	650,089	833,823
10	519,546	598,93	650,08	833,842
11	519,633	598,984	650,124	833,826
12	519,614	598,925	650,168	833,848
13	519,622	598,943	650,144	833,851

Table 8.7: Positions des bandes de vibrations (en cm^{-1}) de la membrane AW

N° de spectre	Position bande e	bande f	bande g	bande h
1	944,673	1005,21	1043,35	1067,91
2	944,711	1005,15	1043,31	1067,27
3	944,848	1005,18	1043,29	1067,69
4	944,717	1005,1	1043,28	1067,65
5	944,805	1005,06	1043,25	1067,8
6	944,695	1005,02	1043,27	1067,89
7	944,577	1004,78	1043,32	1066,74
8	944,515	1004,72	1043,24	1064,7
9	944,783	1004,99	1043,24	1067,85
10	944,733	1004,95	1043,24	1066,84
11	944,734	1004,95	1043,26	1067,95
12	944,736	1004,88	1043,24	1067,08
13	944,82	1004,9	1043,24	1068,12

Table 8.8: Positions des bandes de vibration (en cm^{-1}) de la membrane AW

Attribution bande	Moyenne (cm^{-1})	Ecart-type (cm^{-1})	Variance (cm^{-2})
a	519,602	0,0386	0,0014
b	598,933	0,0301	0,0009
c	650,108	0,0274	0,0007
d	833,85	0,0167	0,0002
e	944,719	0,0929	0,0086
f	1004,991	0,1495	0,0223
g	1043,271	0,0364	0,0013
h	1067,345	0,9105	0,8291

Table 8.9: Résultats pour la membrane AW

Attribution des bandes	Différence (cm ⁻¹)
a	-70,831
b	94,364
c	460,814
d	586,794

Table 8.10: Différences entre la bande référence du silicium et les bandes du nitrate de sodium

Attribution des bandes	Différences (cm ⁻¹)
a	197,002
b	527,776

Table 8.11: Différences entre la bande référence du silicium et les bandes du sulfate de sodium

Attribution des bandes	Différences (cm ⁻¹)
a	0,565
b	79,896
c	131,071
d	314,813
e	425,682
f	485,954
g	524,234
h	548,308

Table 8.12: Différences entre la bande référence du silicium et les bandes de la membrane AW

N° de spectre	Position bande a(1)	Position bande a(2)
1	519,036	519,038
2	519,028	519,030
3	519,024	519,023
4	519,016	519,017
5	519,016	519,017
6	519,021	519,022
7	519,02	519,021
8	519,018	519,018
9	519,018	519,027
10	519,024	519,024
11	519,021	519,022
12	519,016	519,016
13	519,018	519,018
moyenne	519,021	519,022
écart-type	0,0057	0,0062

Table 8.13: Position (cm^{-1}) de la bande a pour le silicium, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par *chercheshift.sci*

moyennes pour chaque bande de vibration.

On remarque que la précision sur les résultats est très supérieure à la précision nécessaire pour cette étude. La moyenne et l'écart-type sont tout à fait similaires ce qui semble logique car les deux programmes font appel au même algorithme.

8.10 Expériences de transport

8.10.1 Introduction

Le but de ces expériences est de caractériser le transport ionique dans les membranes échangeuses d'ions en obtenant les profils de concentration des ions transportés.

Plusieurs types d'expériences peuvent être envisagées : la dialyse simple ou croisée faisant simplement appel à la diffusion due aux gradients de concentration mais aussi l'électrodialyse. En appliquant un courant aux électrodes de part et d'autre de la membrane, on obtiendra en plus de la diffusion, le phénomène de migration des espèces ioniques.

Pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé la cellule de transport dont nous avons décrit le principe précédemment. La dialyse simple consiste à remplir un compartiment avec une solution électrolytique et de l'autre l'autre compartiment avec de l'eau. Pour la dialyse croisée, l'eau est remplacé par une solution contenant un autre électrolyte. Les ions de même signe présents dans chacun des deux compartiments diffusent alors en sens contraire.

En ce qui concerne l'électrodialyse, nous avons d'un côté un compartiment rempli avec l'électrolyte migrant à travers la membrane et dans l'autre compartiment une solution électrolytique assurant la conduction électrique.

N° de spectre	Positions bande c(1)	Positions bande c(2)
1	979,785	979,789
2	979,801	979,810
3	979,819	979,820
4	979,835	979,837
5	979,85	979,854
6	979,849	979,851
7	979,853	979,855
8	979,868	979,872
9	979,865	979,867
10	979,877	979,881
11	979,879	979,882
12	979,888	979,892
13	979,897	979,897
moyenne	979,85	979,85
écart-type	0,034	0,033

Table 8.14: Positions (cm^{-1}) de la bande c pour les ions sulfates, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par *chercheshift.sci*

N° du spectre	Positions bande b(1)	Positions bande b(2)
1	1046,73	1046,782
2	1046,75	1046,806
3	1046,75	1046,801
4	1046,77	1046,819
5	1046,77	1046,821
6	1046,79	1046,833
7	1046,79	1046,840
8	1046,79	1046,841
9	1046,82	1046,877
10	1046,83	1046,881
11	1046,85	1046,886
12	1046,85	1046,894
13	1046,87	1046,910
moyenne	1046,80	1046,85
écart-type	0,044	0,040

Table 8.15: Positions (cm^{-1}) de la bande b pour les ions nitrates, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par *chercheshift.sci*

N° du spectre	Positions bande d(1)	Positions bande d(2)
1	833,841	833,873
2	833,864	833,869
3	833,863	833,870
4	833,859	833,885
5	833,856	833,867
6	833,853	833,870
7	833,838	833,889
8	833,886	833,873
9	833,823	833,873
10	833,842	833,865
11	833,826	833,853
12	833,848	833,872
13	833,851	833,872
moyenne	833,85	833,87
écart-type	0,017	0,008

Table 8.16: Positions (cm^{-1}) de la bande d pour la membrane AW, (1) obtenu par le logiciel Labspec et (2) obtenu par *chercheshift.sci*

8.11 Protocole d'expérience

Les résultats de cartographie sont obtenus à l'aide du spectromètre Raman confocal LABRAM 1B. L'intérêt d'un système confocal est qu'il permet d'observer un petit volume de l'échantillon et de discriminer la diffusion provenant du reste de l'échantillon. Le montage optique permet d'analyser de petites zones à l'intérieur du matériau et cartographier en fonction des coordonnées spatiales les différentes zones de la membrane polymère.

Le spectromètre est piloté par le logiciel Labspec (v.3.01c). Ce logiciel permet, entre autre, de quadriller l'intérieur du matériau afin de faire une cartographie. A cause des problèmes de fluorescence, inhérent à l'étude des membranes, nous avons demandé à la société Jobin-Yvon de modifier le logiciel, afin d'inclure au système une temporisation (*delay*) avant la prise des spectres. Le principe du *delay* est d'exciter un point du matériau pendant un temps t ajustable puis d'effectuer ensuite l'acquisition du spectre. Pendant ce temps t , la zone illuminée par le laser est excitée. L'intensité du phénomène de fluorescence décroissant avec le temps, l'intensité de la fluorescence aura fortement chuté, voire disparue.

Le quadrillage de la membrane est effectué grâce à la table motorisée qui permet un déplacement en X et Y . On peut ainsi cartographier des surfaces à l'intérieur du matériau. En réglant la hauteur de la table motorisée et donc la distance de l'objectif au matériau, on pourra travailler aussi en profondeur. On peut choisir différents paramètres de la cartographie, les formes que l'on désire - des lignes mais aussi des formes géométriques (cercle, carré, etc.) - mais aussi le nombre de points de la cartographie. De plus, la distance entre chaque point peut, elle aussi, être paramétrée. Les paramètres géométrique de la cartographie établis, il reste à déterminer ceux de l'acquisition.

Tout d'abord, on fixera le centre de champ spectral à 900 cm^{-1} et ceci pour toutes les cartographies. Cette valeur nous permet de visualiser correctement toutes les bandes intéressantes (de la membrane et des ions transportés) mais nous permet surtout de garder constante la largeur de la fenêtre spectrale, ce qui est essentiel dans le traitement

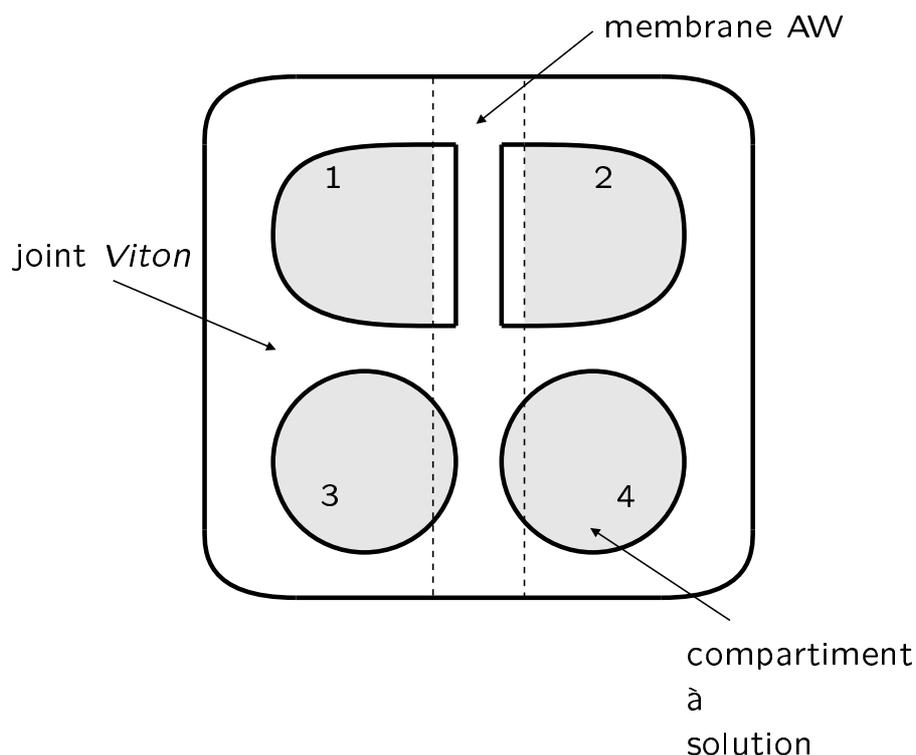


Figure 8.6: Représentation de la bande de membrane dans la cellule de transport lors des cartographies

des données.

La membrane, quant à elle, est placée dans la cellule de transport décrite précédemment (figure 8.6). Elle est découpée en une fine bande d'une largeur à peine supérieure au joint placé au-dessous d'elle. Les bords trempent dans les différentes solutions. Bien entendu, on étudiera la zone de la membrane correspondant à la largeur du joint *Viton* (d'une largeur variable, de 2 ou 3 mm). On déterminera la largeur du joint grâce au spot laser. Une fois la largeur de l'étude déterminée, on calculera le nombre de points voulu pour la cartographie (avec un pas constant de $100\mu\text{m}$).

Le faisceau laser est focalisé au centre de l'épaisseur du matériau. Nous définissons les limites à gauche et à droite par rapport au point central. La platine motorisée parcourra la largeur de la membrane en prenant un spectre à chaque point pour chaque intervalle prédéfini (figure 8.7).

Le résultat obtenu est présenté sous la forme de fichier incrémenté par un numéro. Ce fichier incorpore tous les spectres pour une seule série de points. Par exemple, si nous avons sélectionné une ligne de dix points, nous aurons un fichier contenant dix spectres. Afin d'obtenir chaque spectre séparément, un *split* des spectres est nécessaire. On obtient finalement un spectre pour chaque point sélectionné.

8.11.1 Différentes cartographies

8.11.1.1 Dialyse simple

Pour débiter, nous avons effectué différentes expériences de dialyse simple. L'expérience consiste à fixer le faisceau laser en un point et à enregistrer la diffusion d'une espèce moléculaire chargée en ce point en fonction du temps. Afin de réaliser cette expérience,

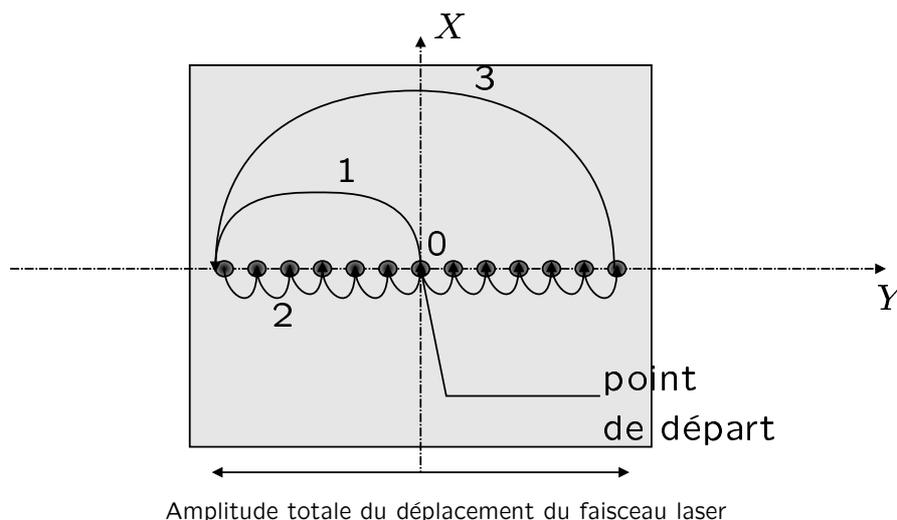


Figure 8.7: Principe d'une cartographie, (0) point de départ, (1) premier point, (2) sens de la cartographie, (3) retour au premier point

nous avons rempli les compartiments à gauche et à droite de la membrane respectivement avec de l'eau pure et de l'acide nitrique 1M (figure 8.8).

Le spot laser sera fixe et focalisé dans l'épaisseur de la membrane (représenté par la figure 8.9). En fonction du temps, nous avons observé la diffusion des ions NO_3^- à l'intérieur de la membrane. Seuls les gradients de concentration sont responsables de la diffusion de ces ions NO du compartiment rempli en acide nitrique jusqu'au compartiment rempli en eau pure.

8.11.1.2 Dialyse croisée

Le principe de la dialyse croisée est assez proche de la dialyse simple, sauf que l'eau pure contenue dans un des compartiments est remplacé par une solution électrolytique contenant un autre type d'espèce chargée (figure 8.10).

Nous avons fait plusieurs expériences de dialyse croisée avec les couples d'espèces suivants :

HNO_3/HCl ; HNO_3/NaCl ; NaNO_3/HCl ; $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$. Prenons par exemple le couple d'espèce $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (figure 8.11).

Due à la différence des potentiels chimiques des deux espèces, la diffusion a lieu de part et d'autre de la membrane. Les ions nitrates NO_3^- et les ions sulfates SO_4^{2-} diffusant dans des sens contraires. La dialyse s'arrêtant lors de l'égalisation des potentiels chimiques de chaque espèce dans les deux compartiments.

Pendant le phénomène de dialyse l'équilibre peut être représenté par l'équation ci-dessous :



La membrane doit être équilibrée avec un type d'ion utilisé pour les expériences de dialyse, par exemple les ions NO_3^- .

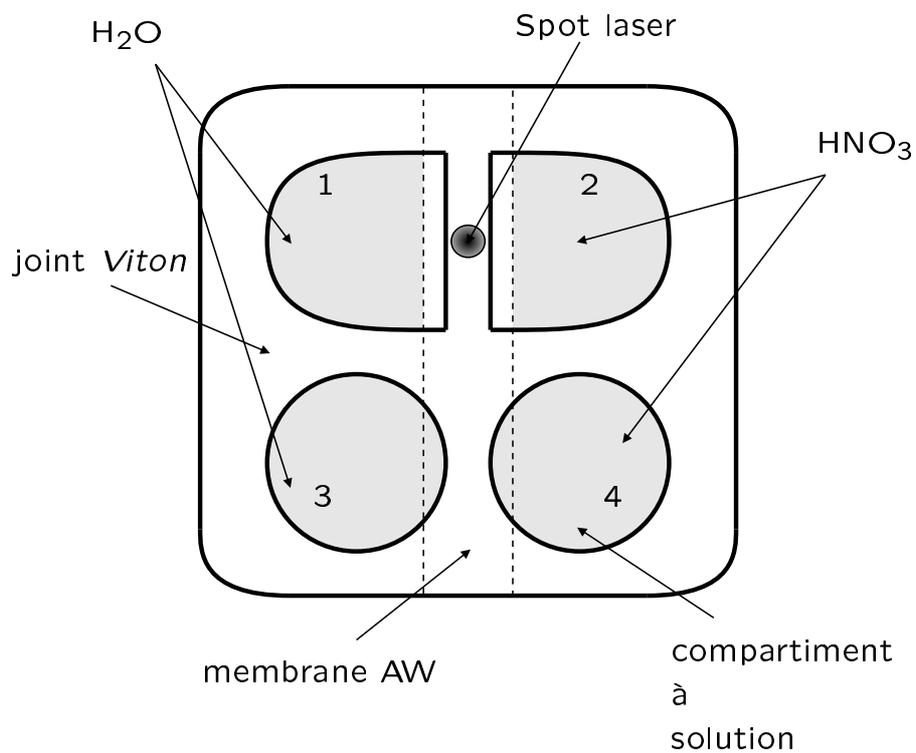


Figure 8.8: Principe de la cartographie dans le cas de la dialyse simple

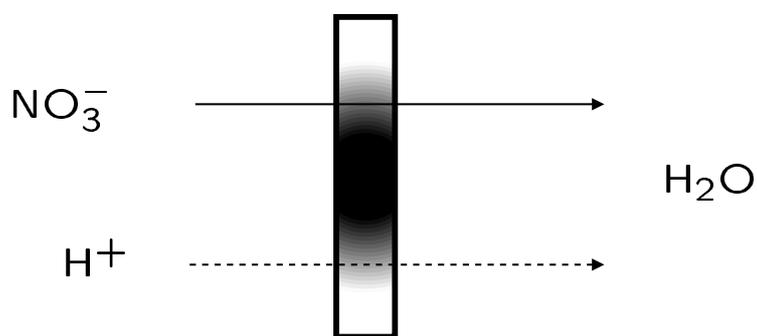


Figure 8.9: Cas d'une dialyse simple avec diffusion des ions nitrates et fuite en proton des protons

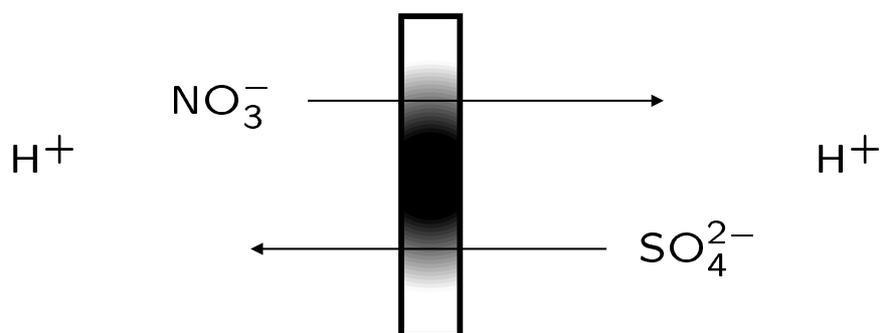


Figure 8.10: Cas d'une dialyse croisée avec diffusion des ions nitrates et sulfates

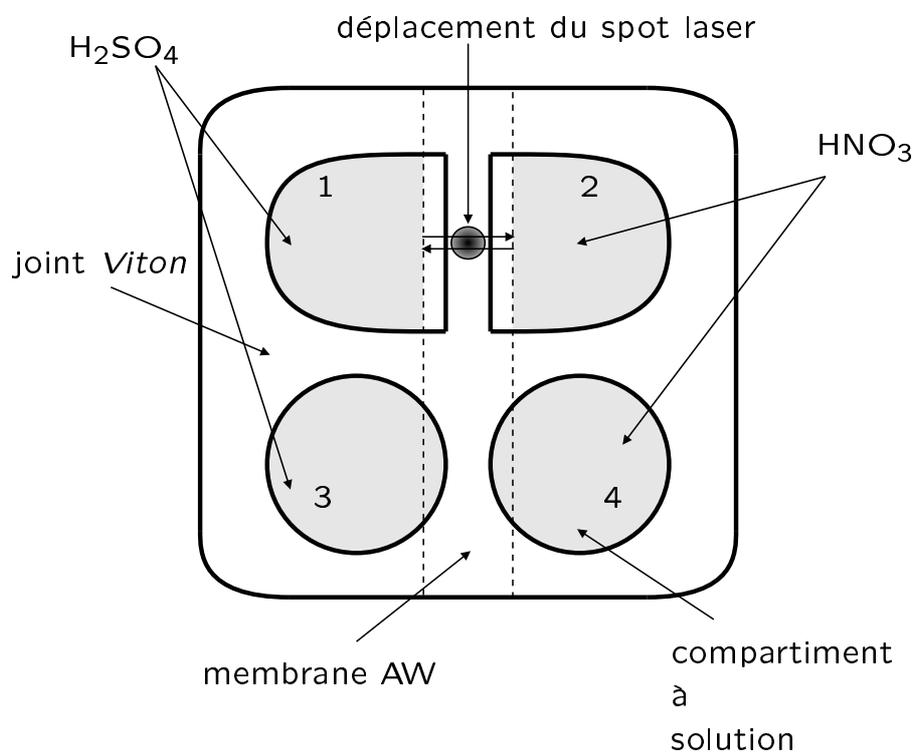


Figure 8.11: Déplacement du spot laser lors d'une cartographie dans le cas d'une dialyse croisée HNO_3 - H_2SO_4

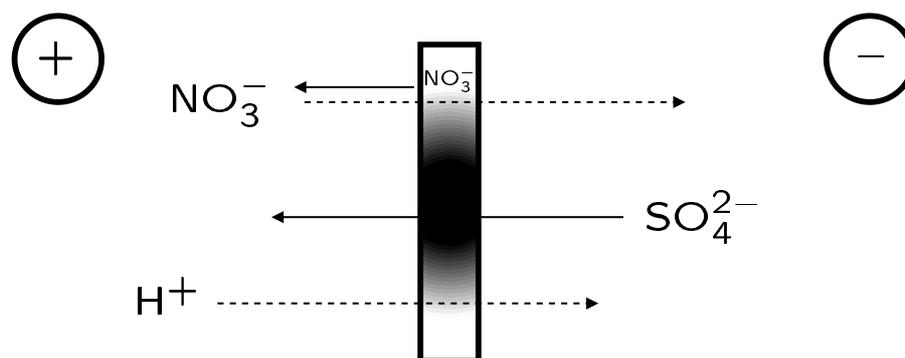


Figure 8.12: Cas d'une électrodialyse avec migration des ions nitrates et sulfates sur une membrane AW équilibrée en ions nitrates

8.11.1.3 Electrolyse

L'ajout d'une différence de potentiels aux bornes de la cellule permet d'observer la migration des espèces ioniques à travers la membrane échangeuses d'ions.

La figure 8.12 présente un schéma de principe de l'électrodialyse avec comme espèce l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide nitrique HNO_3 . Les espèces chargées négativement (NO_3^- ; SO_4^{2-}) se dirigent vers l'électrode de signe positif tandis que les espèces chargées positivement (H^+) iront vers l'électrode négative.

Du fait de son caractère échangeur d'anions, la membrane ne laissera passer que les ions de charge négative (SO_4^{2-}). Les protons H^+ resteront bloqués par la membrane sauf si on travaille en milieu acide concentré ; nous aurons alors le phénomène de fuite en protons à travers la membrane. Une faible quantité de protons traversera alors la membrane.

8.12 Explications raisonnées des expériences de dialyse et d'électro-dialyse

8.12.1 Acide sulfurique/Acide nitrique

Au cours des nombreuses expériences de transport, nous avons été amené à utiliser deux types d'acides : l'acide nitrique HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4 [100] [101] [102].

L'acide nitrique est un acide fort, donc totalement dissocié. Il possède un $\text{pK}_a = -1,8$. En ce qui concerne l'acide sulfurique, c'est un diacide qui possède un $\text{pK}_{a2} = -4,0$ et un $\text{pK}_{a1} = 2,0$. Sa première acidité est totale, c'est à dire que l'espèce H_2SO_4 n'existe pas, on trouve donc en solution deux espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} [103] [104] [105].

Par exemple, pour une concentration totale $C_T = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on aura une proportion de 10% en SO_4^{2-} et de 90% en HSO_4^- en solution. Plus la concentration en H_2SO_4 est élevée, plus il y a de HSO_4^- . Au contraire, plus la solution est faiblement concentrée, plus la proportion en SO_4^{2-} est importante. Ces résultats sont présentés sur la figure 8.13 donnant la distribution des différentes espèces.

Pour avoir une idée plus précise des phénomènes de transport dans la membrane, on peut déterminer la conductivité de la membrane en fonction de la concentration en acide sulfurique et en acide nitrique. On peut représenter la conductivité de la membrane en

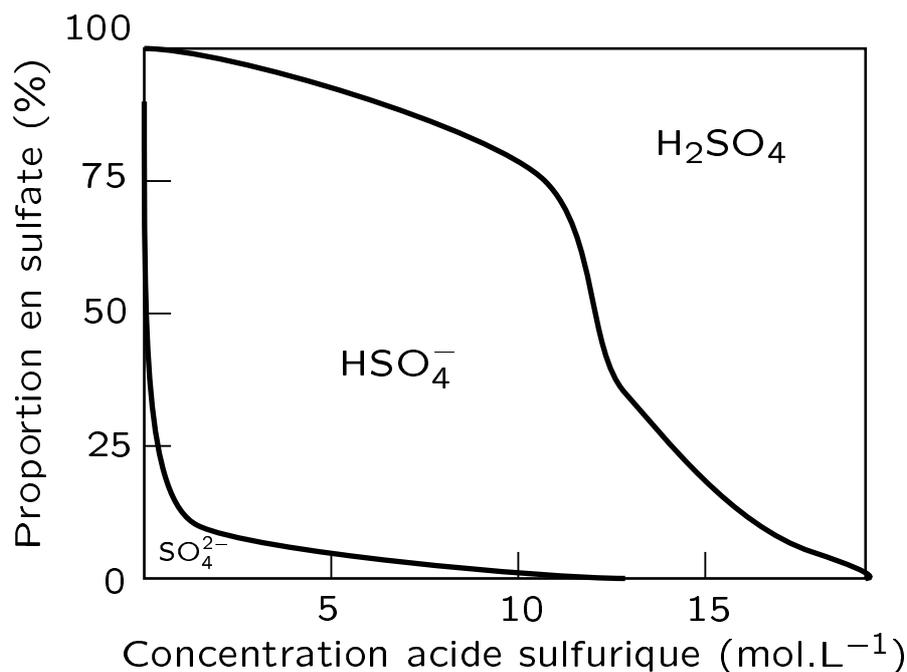


Figure 8.13: Distribution des différentes espèces ioniques de H₂SO₄

fonction de la concentration de la solution externe en acide (sulfurique ou nitrique) comme sur la figure 8.14.

A la vue des deux courbes, la conductivité avec de l'acide sulfurique est plus faible que la conductivité de la membrane avec de l'acide nitrique.

Plus la concentration est importante en acide sulfurique (proportion beaucoup plus importante en HSO₄⁻ qu'en SO₄²⁻ en solution), plus la conductivité augmente.

8.13 Expériences de dialyse simple et croisée

8.13.1 Membrane AW immergée dans de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique

Nous sommes dans le cas d'une dialyse simple, donc le transport se fait uniquement grâce aux gradients de concentration, différence de concentration entre le compartiment acide et le compartiment contenant l'eau pure (schématisé par la figure 8.15).

Les anions traversent la membrane AW ainsi que les protons pour conserver l'électroneutralité dans les différentes solutions. Prenons l'exemple d'une membrane AW équilibrée sous forme acide avec de l'acide nitrique HNO₃. Tous les sites échangeurs de la membrane sont sous forme acide, les contre-ions étant les anions NO₃⁻. Si on met dans un compartiment de l'acide sulfurique et de l'eau pure dans l'autre, on aura alors le mécanisme représenté par la figure 8.16.

A priori, les ions sulfates et hydrogénosulfates vont diffuser vers le compartiment contenant seulement de l'eau pure tandis que pour des raisons d'électroneutralité, les ions nitrates iront dans le compartiment contenant la solution d'acide sulfurique. Lors de l'expérience, on s'attend donc à voir la décroissance des ions nitrates dans la membrane en fonction du temps et de la position et à l'augmentation des ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ dans la membrane.

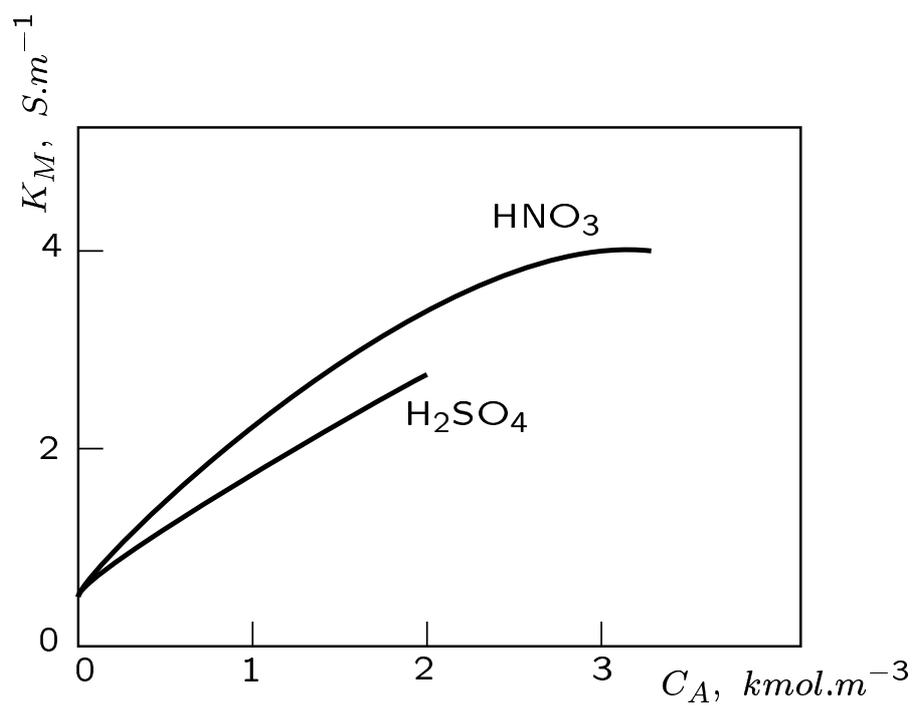


Figure 8.14: Conductivité en fonction de la concentration en acide

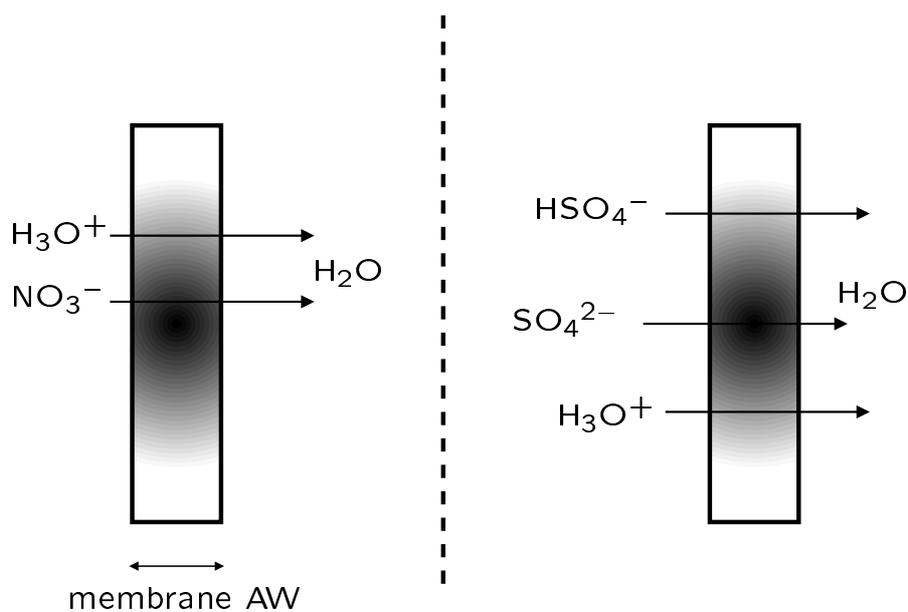


Figure 8.15: Dialyse simple - membrane AW + acide nitrique ou acide sulfurique

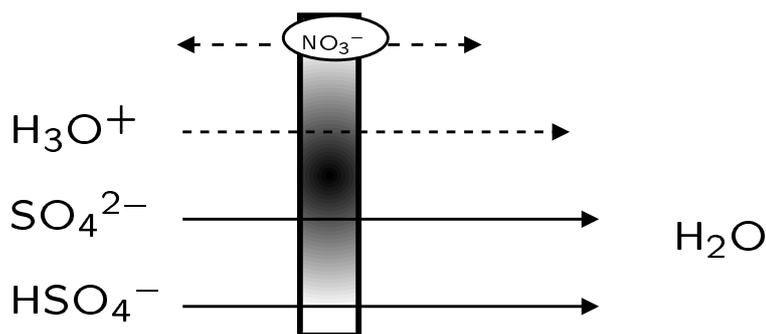
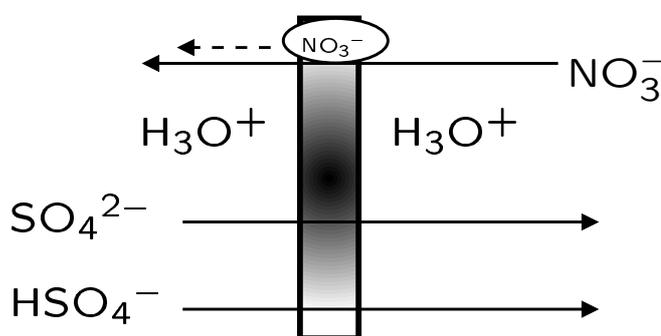


Figure 8.16: Dialyse simple - membrane AW équilibrée sous forme acide nitrique

Figure 8.17: Dialyse croisée - membrane AW équilibrée sous forme acide HNO₃

Les différentes espèces diffuseront dans des sens opposés au cours du temps. Les protons aussi vont se déplacer jusqu'au compartiment contenant seulement de l'eau pure, toujours, pour des raisons d'électroneutralité.

Dans le cas d'une dialyse croisée, avec une membrane équilibrée au préalable avec des ions nitrates NO_3^- , avec un compartiment de gauche remplie d'acide sulfurique et un compartiment de droite contenant de l'acide nitrique HNO_3 , nous aurons le comportement suivant (figure 8.17).

Comme dans le cas précédent, nous aurons les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- qui diffuseront vers le compartiment des ions nitrates, tandis que les ions nitrates diffuseront dans le sens opposés aux ions sulfates et hydrogéné-sulfates.

A priori, avec cette configuration, les protons resteront dans leur compartiment respectif. Pour en être certain, on peut travailler à concentration égale en H_3O^+ dans les deux compartiments, pour ne pas avoir de problème de fuite en protons.

8.13.2 Traitement d'une expérience de dialyse croisée HNO₃-NaCl pour une membrane AW

Dans cette expérience de dialyse croisée, la membrane AW a été préalablement équilibrée dans une solution d'acide nitrique HNO_3 . Les compartiments ont été remplis respectivement par une solution d'acide nitrique HNO_3 1M et par une solution de chlorure de sodium NaCl 1M. Par diffusion des espèces ioniques de part et d'autre de la membrane,

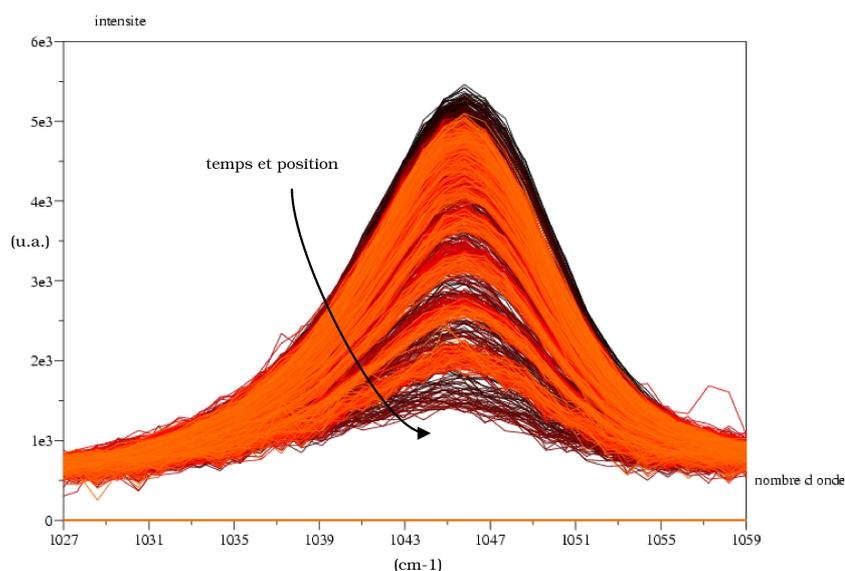


Figure 8.18: Représentation de l'évolution en intensité de la bande caractéristique du NO_3^- à 1045 cm^{-1} en fonction du temps de dialyse

nous nous attendons à la disparition des ions NO_3^- au profit des ions Cl^- (voir figure 8.18). En spectroscopie Raman, seules les espèces moléculaires peuvent être étudiées. Les ions Cl^- ne sont donc pas décelables dans la membrane. L'augmentation des ions Cl^- au sein du matériau ne sera observée que par la diminution conjointe des ions NO_3^- et donc par la diminution en intensité de sa bande caractéristique située à 1045 cm^{-1} en spectroscopie Raman.

Comme dans toutes nos expériences de transport au sein de la membrane AW, nous avons enregistré dix points pour étudier le transfert ionique en fonction du temps. Les données spectrales sont traitées par une analyse multivariable.

8.13.2.1 Traitement des données spectrales

Tout d'abord, les spectres ont subi un pré-traitement pour estimer la ligne de base, nous avons choisi différentes plages du spectre et un certain nombre de points dans chaque plage sur lesquelles nous avons fait passer cette ligne de base. Comme nous l'avons vu précédemment, les polynômes orthogonaux de Tchebychev possèdent une certaine douceur qui permettent un très bon ajustement de la ligne de base des différents spectres. Nous avons représenté ci-dessous les spectres avant et après soustraction de la ligne de base. On remarque le fond important de fluorescence sur certains spectres avant la soustraction de la ligne de base et l'efficacité des polynômes de Tchebychev, ceux-ci permettant de ramener proprement tous les spectres sur un même niveau. Nous pouvons remarquer sur la figure la présence de spectres saturés que nous avons éliminé de façon automatique (figure 8.19). Dès qu'un point d'un spectre dépasse la valeur 64875 (limite de saturation du détecteur), il est automatiquement éliminé.

Nous avons constaté plusieurs problèmes notamment aux hautes fréquences dus à la

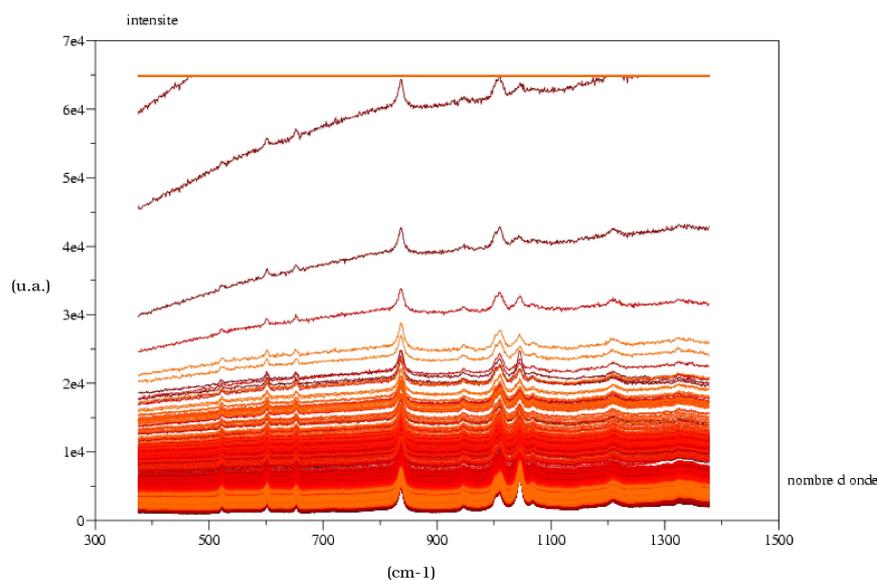


Figure 8.19: Représentation de tous les spectres enregistrés au cours de l'expérience de dialyse croisée. On notera la présence de spectres saturés et du fond continu de fluorescence

compensation de la ligne de base (figure 8.20).

Afin de simplifier le problème et ainsi d'améliorer le traitement des données expérimentales, nous avons décidé de couper deux parties du spectre où aucune information (et surtout aucune variation) n'est présente (voir figure 8.21).

Les deux parties éliminées sont celles situées avant 500 cm^{-1} et après 1200 cm^{-1} dans le spectre. Un gain de temps lors des calculs a été obtenu. De plus, la méthode que nous avons utilisé pour le choix des points était mal appropriée car elle choisissait de faire passer le polynôme par les minima du spectre.

En effet, sur les spectres Raman ayant un fort bruit, nous avons constaté qu'après avoir soustrait la ligne de base, il y avait un décalage (en intensité) entre les spectres les plus *bruités* et les spectres les moins *bruités* (figure 8.22). Pour résoudre ce problème, nous avons préféré utiliser un filtre médian pour choisir les points par lesquels faire passer les polynômes de Tchebychev (voir la figure 8.23). Nous constatons une nette amélioration et la réduction du décalage en intensité entre les spectres après la soustraction de la ligne de base.

Une réduction du nombre de points des spectres a aussi été ajoutée (et a été effective pour chaque traitement) pour une plus grande rapidité de calcul et aussi pour réduire la présence du bruit. Nous avons observé que cette réduction (si elle reste raisonnable) n'affectait pas le traitement ultérieur des données. Dans notre exemple, nous nous sommes limités à une réduction sur 200 points (illustrée sur la figure 8.24).

La dernière étape du traitement des données est la décomposition en valeurs singulières et l'obtention de la matrice T de transformation qui nous permettra de remonter aux spectres purs de chacune des espèces et à leurs profils de concentration. Ajoutée à cela, une étude statistique donnant le spectre moyen, les spectres centrés ainsi que leur écart-

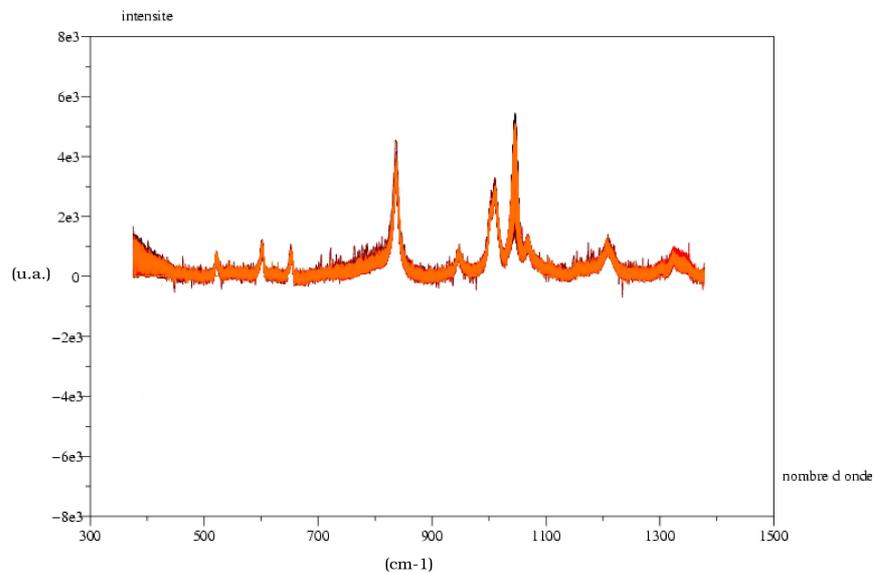


Figure 8.20: Représentation de tous les spectres après avoir subi un traitement automatique de la ligne de base

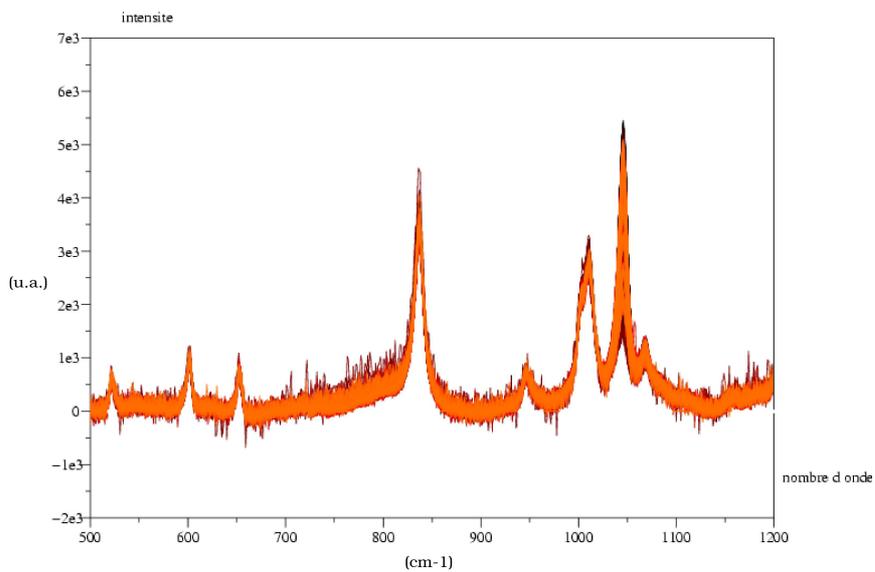


Figure 8.21: Représentation des spectres après avoir subi un traitement automatique de la ligne de base et après avoir supprimé les parties antérieures à 500 cm^{-1} et supérieure à 1200 cm^{-1}

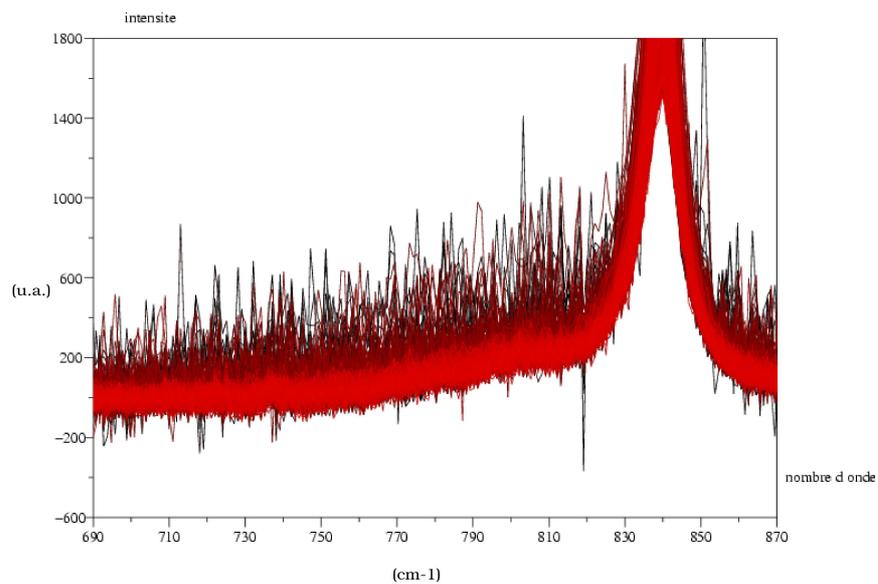


Figure 8.22: Traitement automatique de ligne de base en faisant passer le polynôme par les minima des spectres

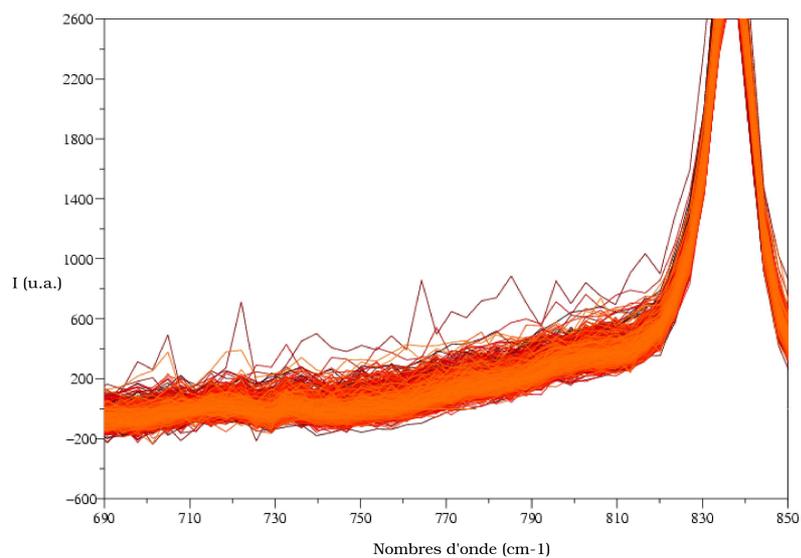


Figure 8.23: Traitement automatique de la ligne de base en ajoutant un filtre médian

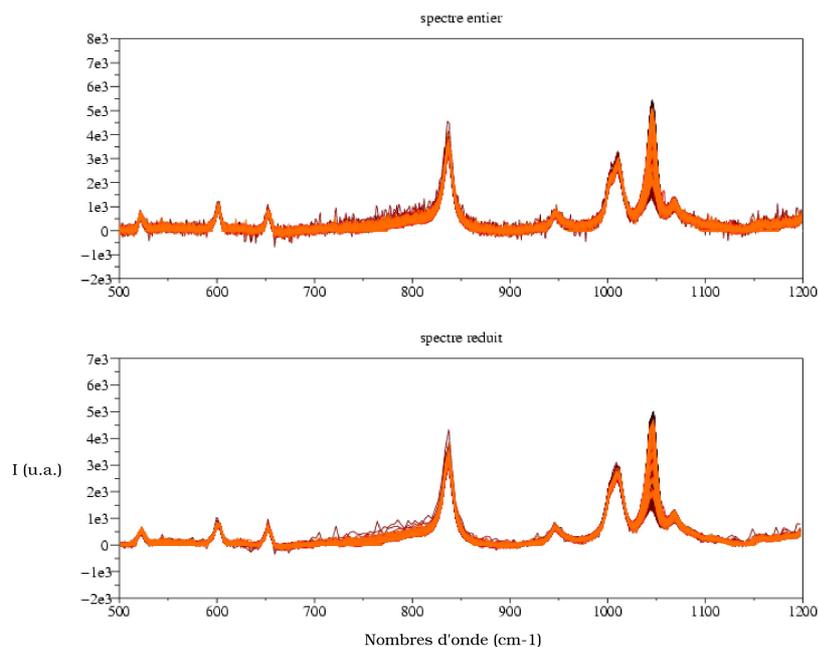


Figure 8.24: Représentation des spectres non-réduits (en haut) et réduits (en bas)

type a été réalisé pour obtenir une meilleure compréhension des phénomènes.

8.13.2.2 Choix du nombre de composantes principales

Comme nous l'avons vu au chapitre "Traitement des données", la matrice T est validée en comparant les spectres des espèces *pures* et les spectres reconstitués (qui sont des propositions). L'écart entre les spectres doit être, bien-entendu, le plus faible possible et idéalement nul. Finalement, la matrice T obtenue, on peut alors déterminer les profils de concentration pour chacune des espèces ainsi que leur spectre. Afin de déterminer le nombre de composantes nécessaires, nous avons, entre autre, étudié la matrice des valeurs propres S . Ses composantes sont classées par ordre décroissant et correspondent à l'importance de chacune des composantes principales. Plus le poids de la valeur propre est grand, plus la composante principale correspondante a de l'importance. Pour avoir une idée de l'évolution de certaines variables, nous pouvons tracer le spectre moyen d'une expérience (figure 8.25).

Grâce à ce spectre, on peut déjà remarquer si il y a des évolutions. Une autre étude statistique peut être faite en traçant la médiane (figure 8.26), l'écart-type (figure 8.27) ainsi que l'écart relatif au spectre moyen (figure 8.28). Nous pouvons remarquer de façon évidente la présence d'une évolution à 1045 cm^{-1} de la bande caractéristique de l'ion nitrate. En outre, tout le reste du spectre reste relativement constant, ce qui semblerait indiquer qu'une seule espèce varie au cours de l'expérience de dialyse, l'ion NO_3^- . Nous constatons aussi la non-présence de déprotonation apparente des sites échangeurs de la membrane AW. A priori, nous n'aurons donc pas de variation en intensité de la membrane (à 650 et 670 cm^{-1}) au cours de l'expérience.

En effet, l'écart-type nous permet de caractériser les variations entre les spectres enregistrés lors de l'expérience et le spectre moyen. Lors de cette expérience, *à priori*, seule

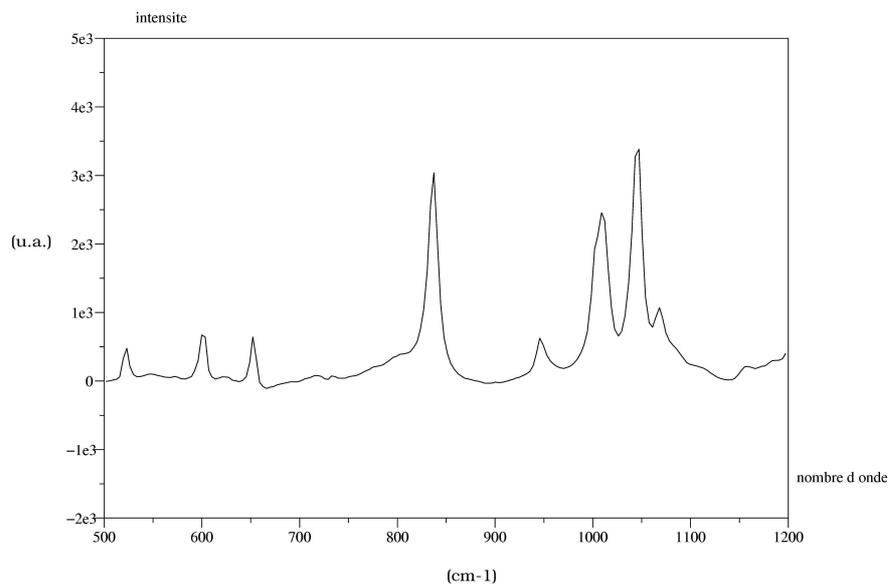


Figure 8.25: Représentation du spectre moyen Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$

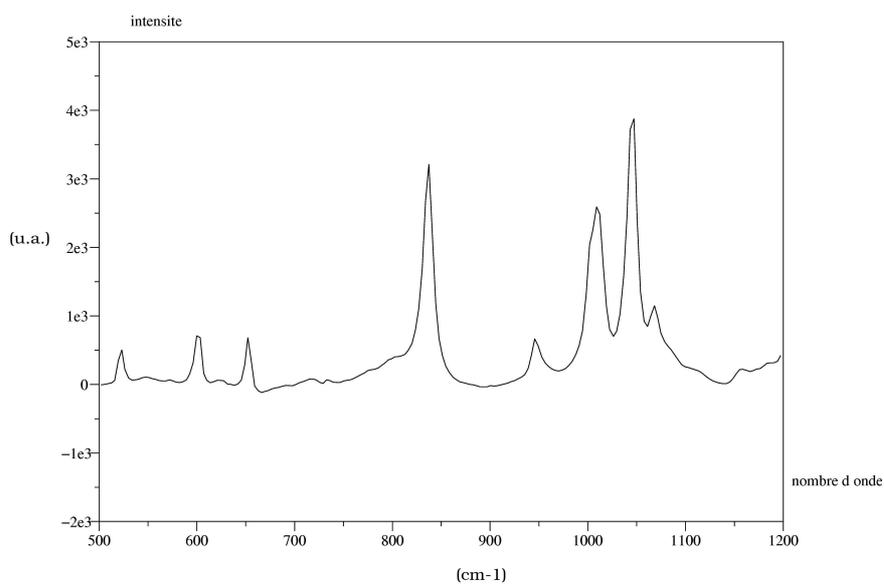


Figure 8.26: Représentation de la médiane des spectres Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$

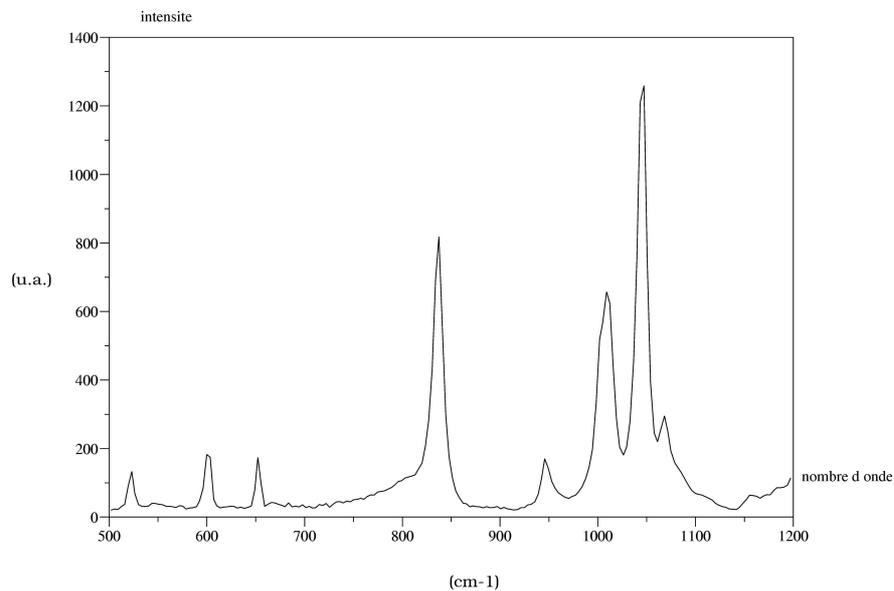


Figure 8.27: Représentation de l'écart-type sur tous les spectres Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$

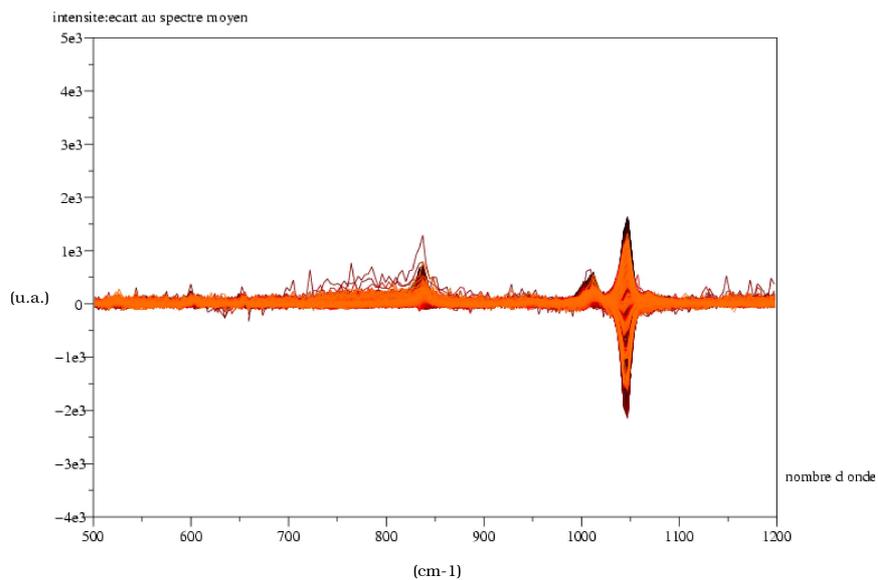


Figure 8.28: Représentation de l'écart au spectre moyen sur tous les spectres Raman lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$

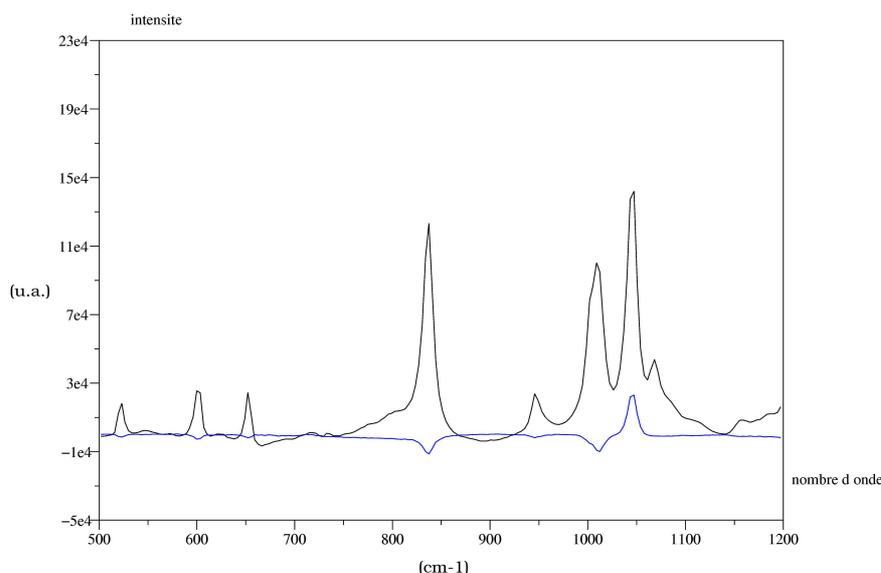


Figure 8.29: Représentation des deux composantes principales de la matrice de données R dans le cas d'une expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$

la variation de l'intensité Raman pour les ions NO_3^- est observée. Nous pouvons le remarquer très nettement en traçant le graphe de l'écart-type. Aussi en traçant la somme des valeurs absolues des écarts au spectre moyen, on retrouve des bandes identifiables du spectre. Les variations de chacune des espèces se détachent mieux de l'ensemble du spectre avec cette représentation et nous permettent de mieux définir la possible présence d'une espèce diffusante dans le matériau.

8.13.2.3 Décomposition en valeurs principales

Une fois que nous avons représenté ces données statistiques, nous pouvons nous faire une idée plus précise du nombre de composantes à choisir pour effectuer la décomposition en valeurs singulières de notre matrice de données. *A priori*, à la vue de nos résultats, nous avons choisi seulement deux composantes (une pour l'acide nitrique et une pour la membrane) permettant d'expliquer toutes les variations des spectres au cours de l'expérience de dialyse. Si l'on soupçonne une variation de la membrane due à sa déprotonation, nous pouvons rajouter une troisième composante et faire l'étude (comme précédemment) pour comparer les résultats.

Nous pouvons d'ores et déjà tracer les deux composantes principales constitutives de la matrice \bar{R} (tracées sur la figure 8.29) et \bar{C} (matrices abstraites sans réel sens physique). Comme nous l'avons vu précédemment (voir chapitre "Traitement des données"), le but est de déterminer les matrices X et Y (respectivement matrices des espèces pures et des concentrations de chacune des espèces) par le biais d'une matrice de transformation T (obtenue par la méthode des moindres carrés), après validation du test de cible, en déterminant la matrice pseudo-inverse de la matrice \bar{R} ($T = \bar{R}^+ X$). La connaissance de la matrice T est très importante pour la détermination de la matrice Y (matrice de la

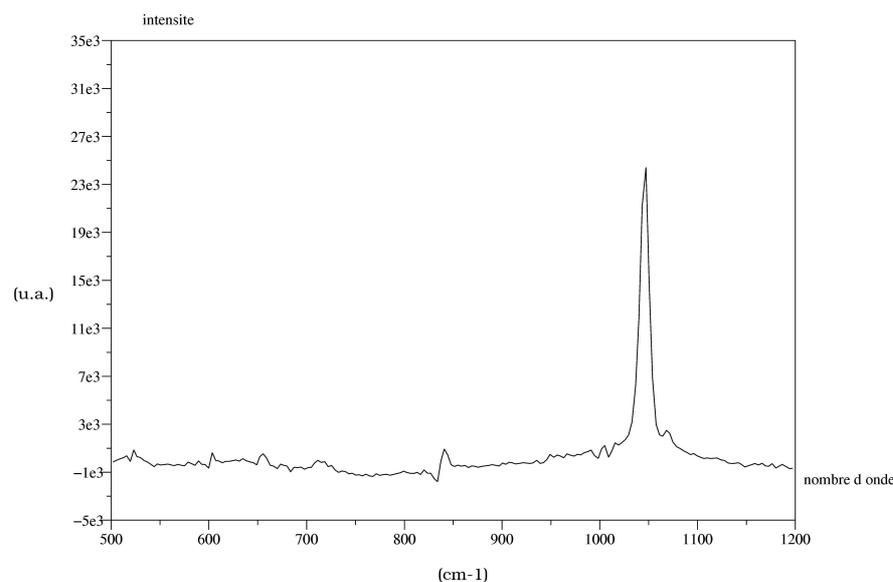


Figure 8.30: Représentation du spectre approchée de la cible de l'acide nitrique pur

concentration des espèces diffusantes) obtenue par la relation $Y = T^{-1}\bar{C}$. La matrice Y (comme la matrice de données originelle) est organisée suivant les différents points analysés et suivant l'ordre des passages successifs lors de l'expérience.

Nous pouvons représenter les deux approximations \bar{x} (figures 8.30 et 8.31) des deux vecteurs cibles (respectivement le spectre pur des ions nitrates et le spectre pur de la membrane).

Nous avons cherché une solution au sens des moindres carrés, c'est à dire telle que soit minimisée la norme de l'écart $x - \bar{R}t$ (voir chapitre "Traitement des données"). Si la différence entre l'approximation et la cible est minimale, alors nous pouvons valider le choix des cibles. Ensuite, nous déterminons le vecteur de transformation \mathbf{t} constitutif de la matrice T . Il est déterminé à partir de la pseudo-inverse de la matrice \bar{R} grâce à la relation $\mathbf{t} = (\bar{R}'\bar{R})^{-1}\bar{R}'\mathbf{x}$. Une fois que nous avons déterminé les deux vecteurs de transformation, nous pouvons construire la matrice T de transformation.

8.13.2.4 Détermination des profils de concentration

Calculons la matrice des concentrations T par la relation $Y = T^{-1}\bar{C}$. La matrice des concentrations Y est constituée par la succession des résultats au cours de chaque passage du faisceau laser. Nous avons représenté la concentration de chaque espèce en fonction de chaque point analysé et pour un temps donné. On peut voir l'évolution des concentrations des espèces en fonction du point analysé sur la largeur étudiée (représentée sur la figure 8.32) et aussi en fonction du temps d'expérience.

8.13.2.5 Autres choix du nombre de composantes

Le choix du nombre de composantes est délicat et une étude préliminaire (comme décrite précédemment) est nécessaire. Bien entendu, plus le nombre de composantes est grand,

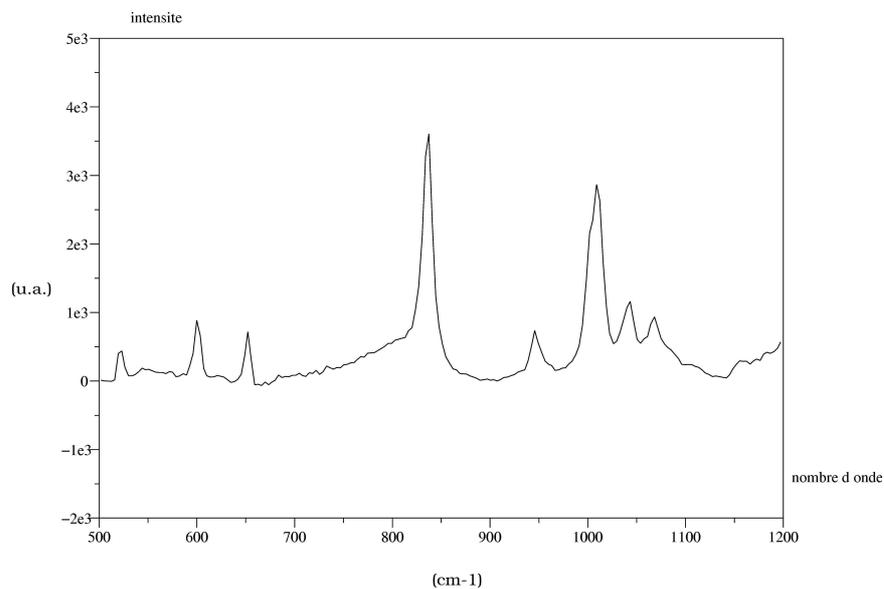


Figure 8.31: Représentation du spectre approché de la cible de la membrane protonée pure

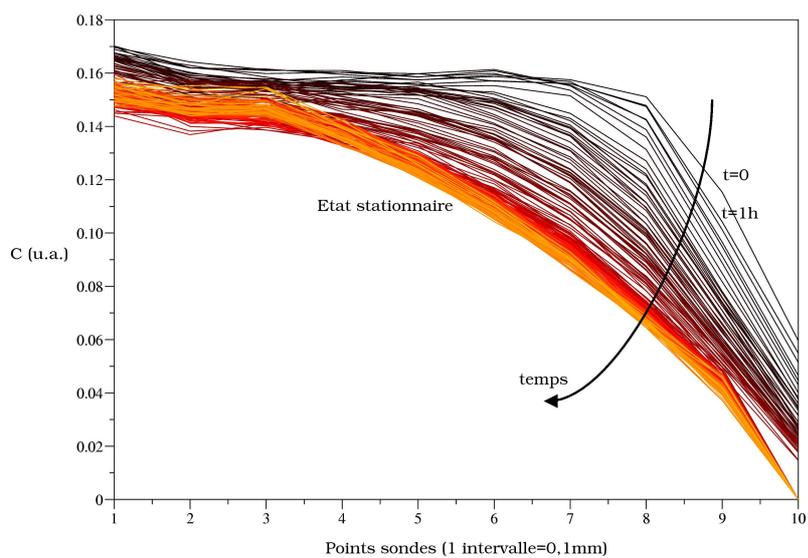


Figure 8.32: Représentation du profil de concentration des ions nitrates en fonction des différents points sondés et aussi en fonction du temps

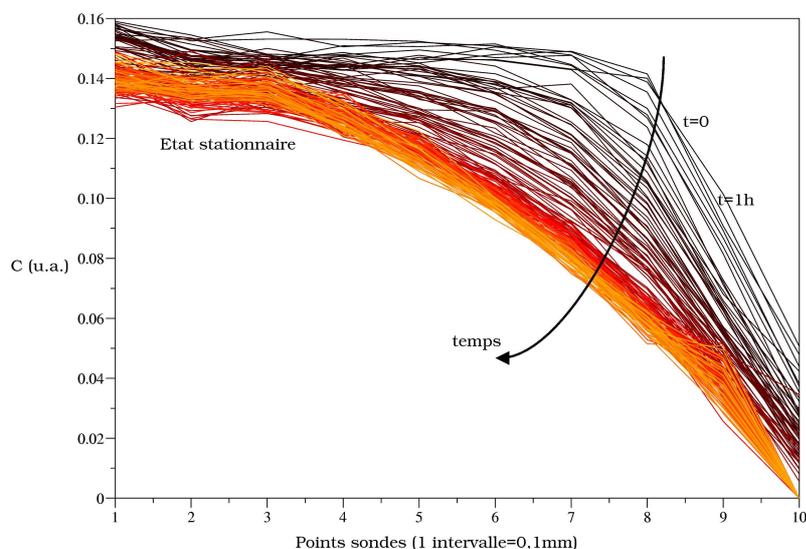


Figure 8.33: Représentation de l'évolution de la concentration pour les ions nitrates

plus les spectres expérimentaux sont faciles à recalculer.

Pour l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$, on pourrait soupçonner l'apparition d'un gradient de pH au cours de tant une composante principale de plus. On a donc une composante pour les ions nitrates, une composante pour la membrane protonée et une dernière pour la membrane déprotonnée. Dans ce cas précis, la matrice T est formée par trois vecteurs de transformation. Si on trace les profils de concentration (au nombre de trois dans ce cas précis), on retrouve pour la première composante (pour les ions nitrates) l'évolution des concentrations (figure 8.33) semblable à celle trouvée lorsque nous avons choisi seulement deux composantes. Enfin, les deux autres évolutions (pour la membrane protonée : figure 8.34 et déprotonnée : figure 8.35) semble être constante, ce qui prouve la non-présence d'un gradient de pH au cours de l'expérience de dialyse.

En conclusion, le choix du nombre de composantes semblent être délicat mais une étude préliminaire semble indispensable pour sa détermination. Bien entendu, le choix du nombre de composantes nécessaire à décrire l'ensemble du système doit être le plus petit possible.

Voyons maintenant le traitement des autres expériences de dialyse croisée que nous avons effectuées avec la membrane AW.

8.13.3 Dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-HCl}$

Nous avons effectué deux autres expériences de dialyse croisée semblables à la précédente. Dans le premier cas, nous avons équilibré une membrane AW dans une solution d'acide nitrique puis effectué une dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-HCl}$. Dans l'autre cas, la membrane a été équilibrée dans une solution d'acide chlorhydrique puis nous avons étudié le transport entre deux solutions d'acide chlorhydrique et d'un sel NaNO_3 .

Comme nous avons décrit en détail le processus de traitement des données spectrales pour

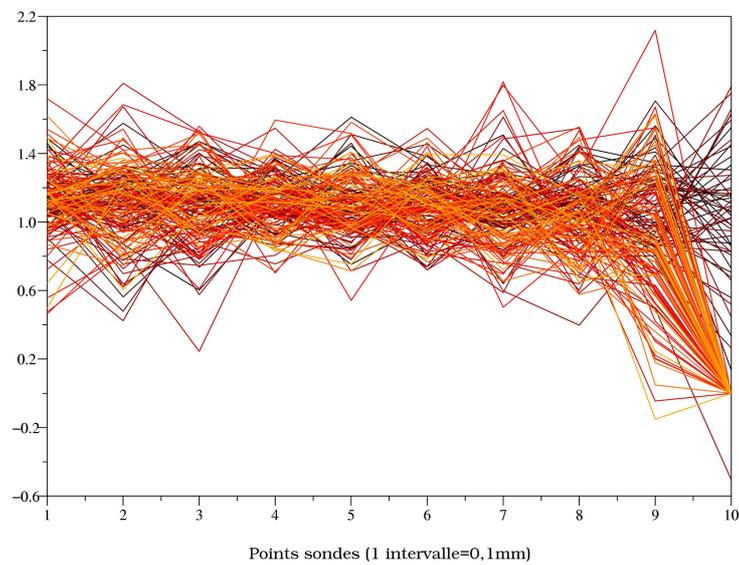


Figure 8.34: Représentation de l'évolution de la concentration pour la membrane à l'état protonée

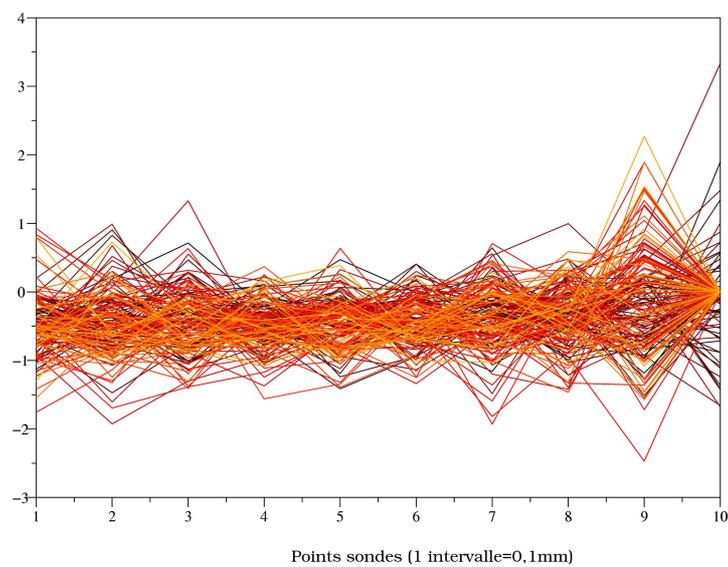


Figure 8.35: Représentation de l'évolution de la concentration pour la membrane à l'état déprotonée

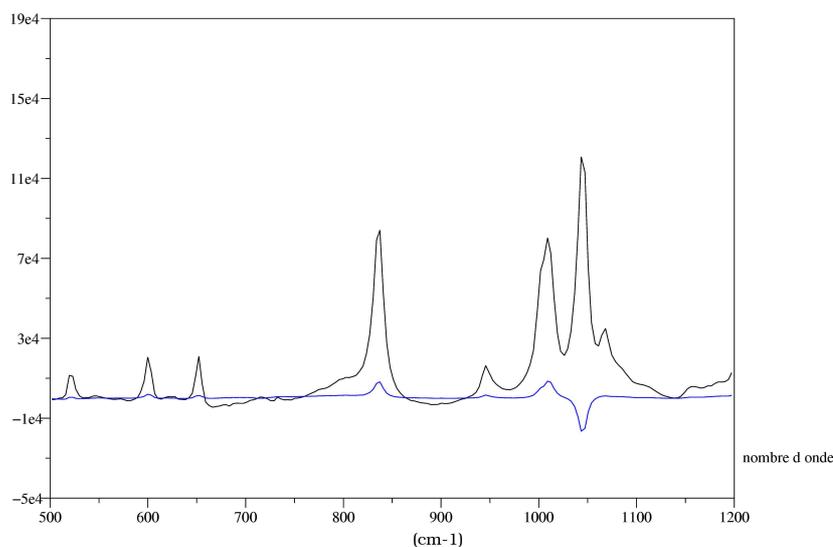


Figure 8.36: Représentation des deux composantes principales choisies

l'expérience de dialyse $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$, nous nous appliquerons à donner à partir de maintenant seulement les résultats importants et caractéristiques de chacune des expériences. Pour la première dialyse, nous avons retenu seulement deux composantes après une étude statistique des données. Une pour l'acide nitrique et l'autre pour la membrane protonée ont été prises en compte (voir la figure 8.36).

Nous avons représenté sur la figure 8.37 l'évolution de la concentration de l'ion NO_3^- en fonction des points sondés et en fonction du temps.

La membrane étant équilibrée au départ par des ions nitrates, nous remarquons la diminution de sa concentration en fonction des points sondés (en partant de la droite vers la gauche). De plus, nous remarquons sa décroissance en fonction du temps de dialyse. Ceci prouve bien l'échange entre les ions chlorures qui rentrent dans la membrane à la place des ions nitrates.

Pour la deuxième expérience de dialyse, la membrane a été équilibrée au préalable dans une solution d'acide chlorhydrique. L'échange d'ions s'effectuant au cours de la dialyse entre les ions Cl^- (qui sont dans la membrane et qui en sortiront) et les ions NO_3^- qui rentreront dans le matériau.

Nous avons représenté (figure 8.38) pour cette expérience les deux cibles reconstituées après la décomposition en valeurs singulières.

Au final, nous obtenons comme profil de concentration pour les ions NO_3^- la représentation de la figure 8.39.

Préalablement, la membrane a été équilibrée sous forme HCl . Nous pouvons remarquer l'augmentation de la concentration en ions NO_3^- au cours du temps jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire. On remarquera aussi (dans la partie droite du profil de concentration) une concentration importante en ions nitrates due au temps de remplissage de la cellule et de manipulation (réglage sur la table motorisée et programmation du logiciel du spectromètre). Idéalement, la concentration sur l'ensemble des points devrait être nulle (membrane équilibrée entièrement avec de l'acide chlorhydrique).

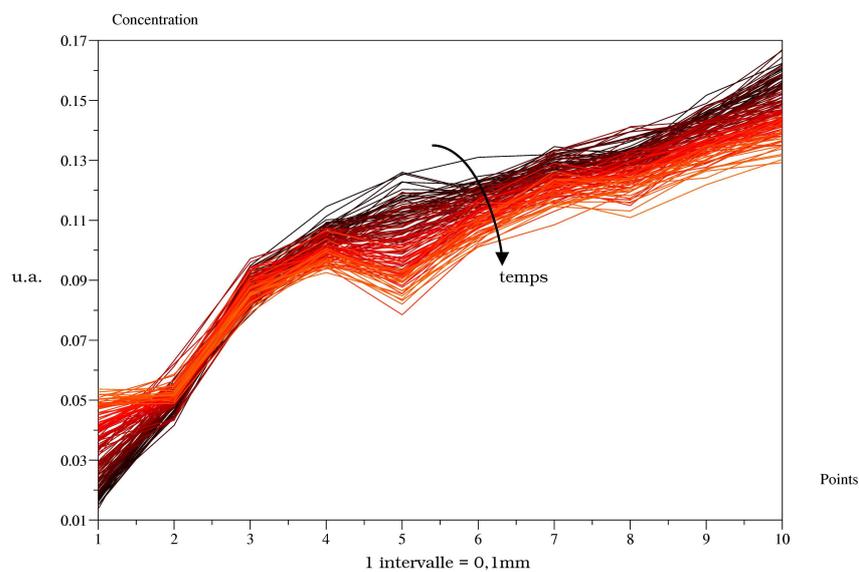


Figure 8.37: Evolution de la concentration de l'ion NO_3^- en fonction des points sondés et en fonction du temps

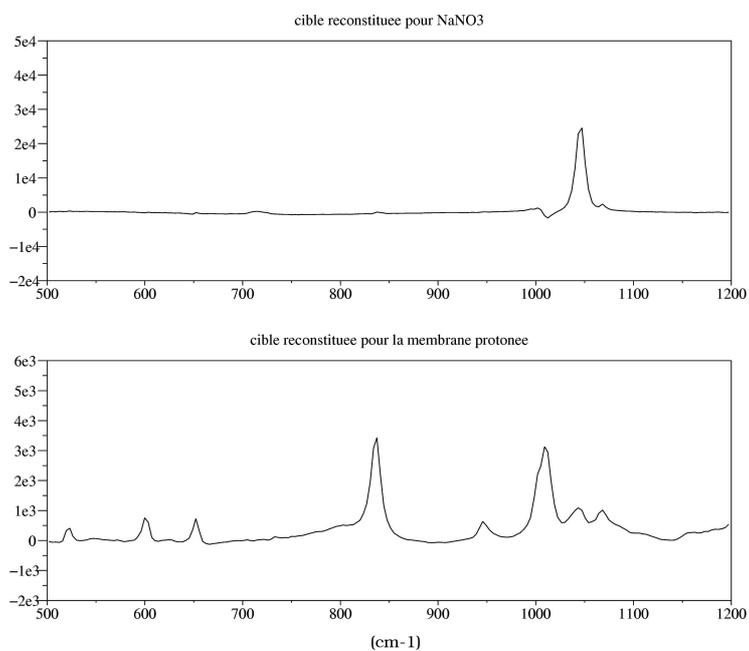


Figure 8.38: Représentation des deux cibles reconstituées pour le nitrate de sodium et pour la membrane protonée

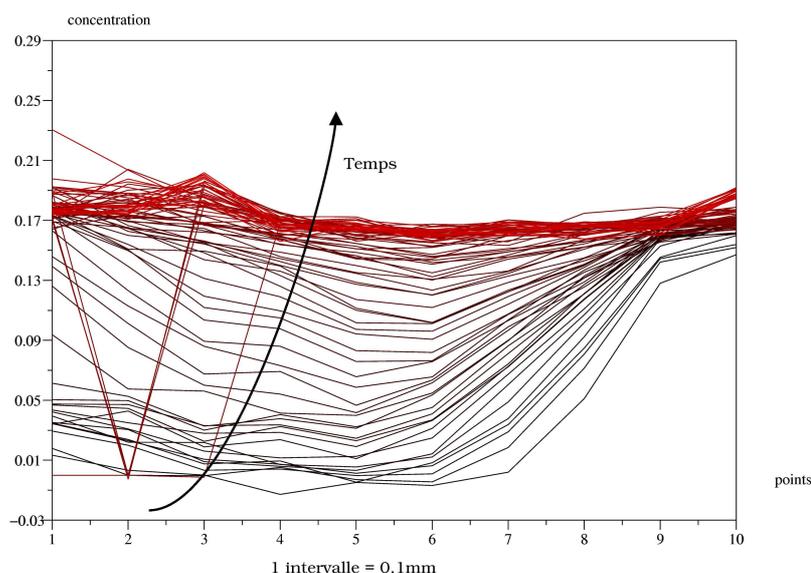


Figure 8.39: Evolution de la concentration représentative de l'ion NO_3^- en différents points et en fonction du temps. Augmentation de la concentration en ions NO_3^- jusqu'à l'état stationnaire

8.13.3.1 Dialyse croisée HNO_3 - Na_2SO_4

Cette dialyse croisée met en jeu l'échange entre les ions nitrates et les ions sulfates. Nous avons choisi de retenir 4 composantes principales lors de la décomposition. Une contribution pour les ions nitrates, une pour la membrane, et deux autres pour les ions sulfates et hydrogénosulfates. La dernière contribution pour les ions hydrogénosulfates peut avoir une importance dans le cas de recombinaison entre des ions sulfates et des protons à l'intérieur de la membrane ; mais ceci n'est qu'une hypothèse. Nous avons représenté les différentes grandeurs statistiques nécessaires à la compréhension des phénomènes de transport lors de l'expérience (figure 8.40).

Si nous traçons maintenant les quatres cibles reconstituées, nous remarquons qu'aucune ne parvient à rendre fidèlement les cibles d'origines (figure 8.41).

En étudiant l'écart au spectre moyen (et son écart-type), nous observons la présence d'une variation à ces nombres d'ondes. La décomposition ne nous permet pas d'observer les profils de concentrations des ions NO_3^- et SO_4^{2-} dans la membrane. Le choix du nombre de composantes (et donc de la matrice réduite \bar{R}) ne nous permet pas d'obtenir les spectres reconstitués des produits purs de façon convenable. Plusieurs raisons peuvent être évoquées comme la difficulté à voir les ions sulfates dans la membrane (intensité Raman faible). Le choix de la méthode de traitement (reconstitution des cibles) peut être mis en cause. En effet, d'autres méthodes peuvent être envisagées. Méthodes qui peuvent être plus sensibles à certaines variations et plus adaptées à nos données.

8.13.4 Conclusion

En conclusion, le choix du nombre de composantes semblent être délicat mais une étude préliminaire semble indispensable pour sa détermination. Bien entendu, le choix du nom-

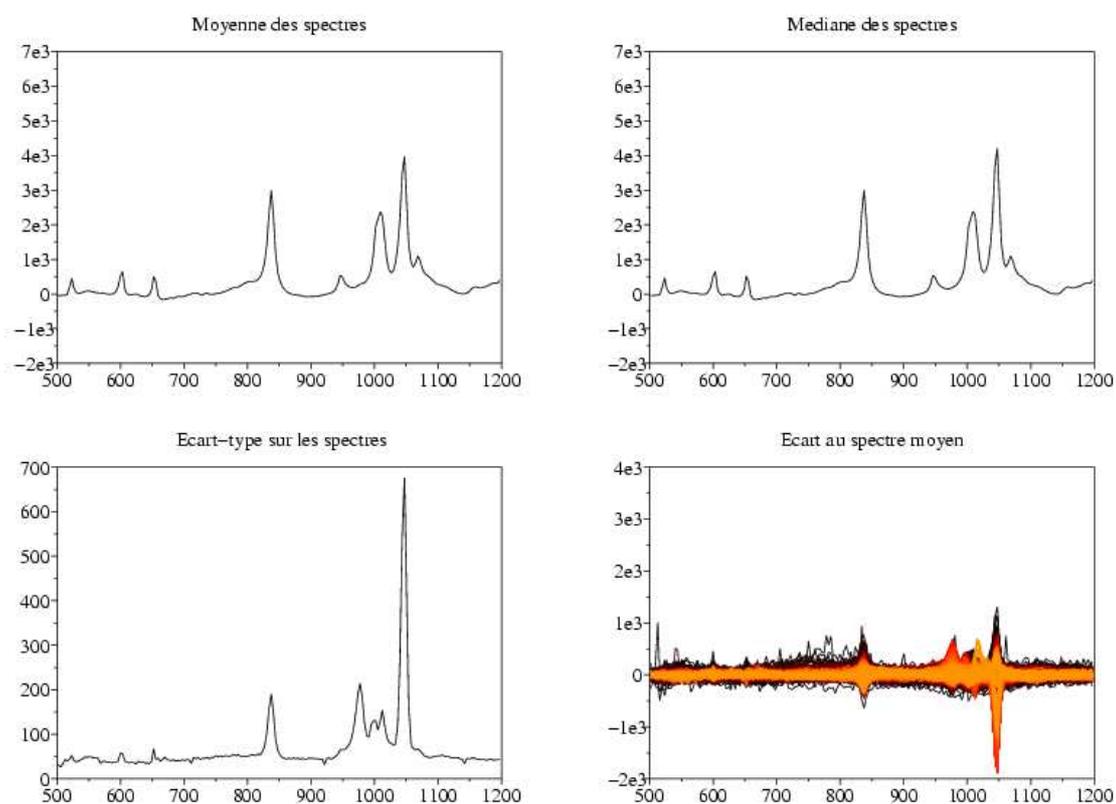


Figure 8.40: Représentation des données statistiques pour l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$

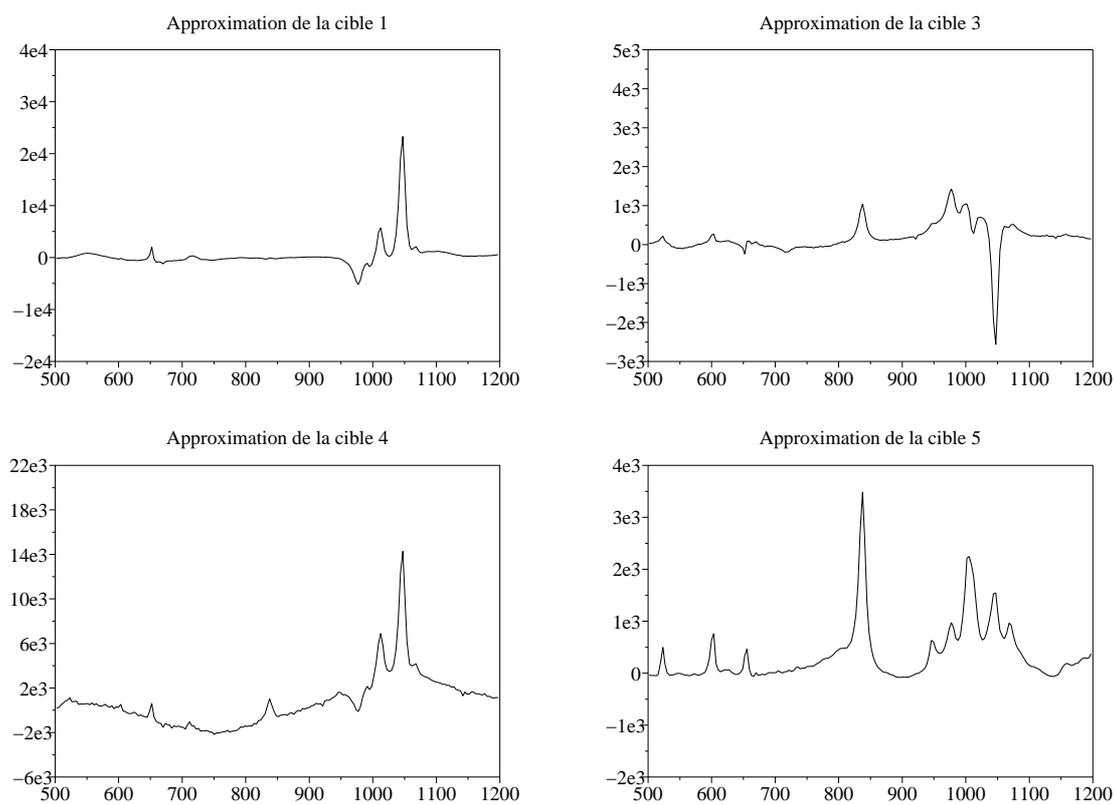


Figure 8.41: Représentation des 4 cibles reconstituées pour l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (cible1 : spectre pur du HNO_3 , cible 2 : spectre pur pour les ions SO_4^{2-} , cible 3 : spectre pur pour les ions HSO_4^- , et cible 4 : spectre pur de la membrane AW protonée)

bre de composantes nécessaires à décrire l'ensemble du système doit être le plus petit possible.

En ce qui concerne les profils de concentration obtenus lors de l'expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-NaCl}$, nous en concluons la disparition des ions nitrates au profit des ions chlorures, ainsi que l'instauration d'un régime stationnaire à partir d'un certain temps de diffusion. On constate aussi que la disparition des ions nitrates a lieu dès le premier passage du faisceau laser. Cela est du, en fait, au temps de remplissage de la cellule et de son montage sur la platine motorisée ; l'échange entre les ions dans la membrane s'effectuant pendant ces manipulations longues et minutieuses. Idéalement, on devrait avoir une concentration constante de gauche à droite pour les ions nitrates pour la première expérience. La forme des profils de concentration semblent semblables à ce que nous attendions, c'est à dire à une membrane ayant ses sites totalement équilibrés avec des ions NO_3^- . Lorsque le temps de diffusion à travers la membrane augmente, le dégradé de couleur s'éclaircit symbolisant la disparition des ions NO_3^- au profit des ions chlorures Cl^- . Aussi le regroupement des profils à partir d'un certain temps est synonyme de l'atteinte de l'état stationnaire.

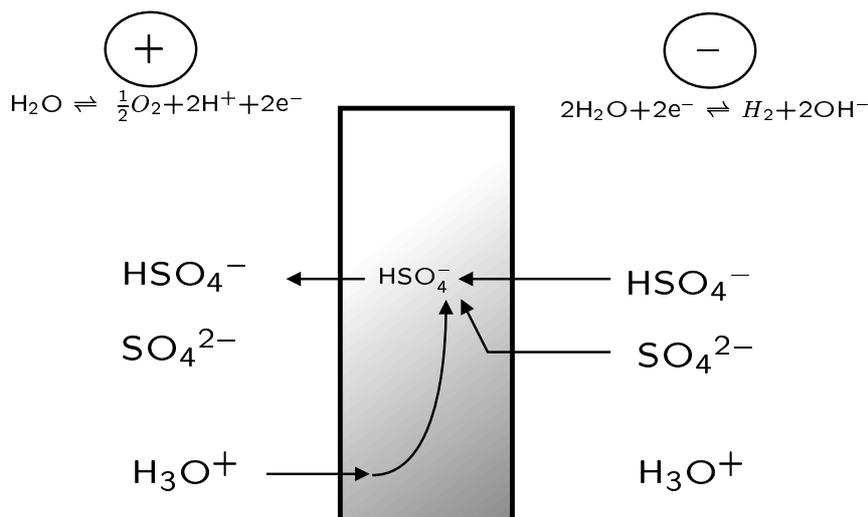
Nous avons de plus observé qu'à l'extrémité droite de la membrane (au point numéro 10), la concentration en ions NO_3^- était nulle, ce qui signifie que tous les sites, à cet endroit, sont équilibrés avec des ions Cl^- à l'état stationnaire. Ceci prouvant bien la migration des ions Cl^- dans la membrane et la disparition des ions NO_3^- .

Prenons l'autre expérience de dialyse croisée $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ (avec une membrane AW équilibrée avec une solution d'HCl), nous constatons l'augmentation de la concentration en ions NO_3^- au cours du temps jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire (symbolisé par le dégradé de couleur allant du noir au rouge vif). Nous avons vu aussi (dans la partie droite du profil de concentration) une concentration importante en ions nitrates du au temps de remplissage de la cellule et de manipulation (réglage sur la table motorisée et programmation du logiciel du spectromètre). Dans le cas idéal, la concentration sur l'ensemble des points devrait être nulle (membrane AW équilibrée entièrement avec de l'acide chlorhydrique). A l'état stationnaire, et dans ce cas, la concentration en ions NO_3^- semble quasi-constante en fonction des coordonnées spatiales (points sondés). L'obtention des profils de concentration en fonction des coordonnées spatiales équivaut à déterminer le terme $\text{grad}C_i$ dans l'expression du flux total.

Enfin, nous nous sommes rendus compte que la méthode utilisée (tests de cibles), dans certains cas, ne donnait pas les résultats escomptés.

Une des explications possibles peut venir de la méthode utilisée pour évaluer la matrice de transformation. Etant novices dans l'analyse en composantes principales et en chimométrie en générale, nous nous sommes placés dans le cas le plus imple, à nos yeux, qui consiste à tester les cibles (les spectres des composés purs) afin de valider la matrice de transformation. La méthode des tests de cibles (voir chapitre 4) est une technique qui permet de déterminer, individuellement, les concentrations et les spectres des composés variant au cours de nos expériences.

Cependant, d'autres méthodes existent lorsque l'efficacité du test de cibles s'avère insuffisante. Des méthodes telles que EFA (Evolving Factor Analysis), PLS (Partial least-square), ou RAFA (Rank Annihilation Factor Analysis) [61] peuvent être utilisées. Elles supposent cependant, la connaissance de certaines contraintes spécifiques au problème étudié (par exemple un équilibre chimique ou cinétique). On pourra aussi utiliser la PLS lorsque le nombre de facteurs est plus important que le nombre de cibles.

Figure 8.42: Electrodesorption - membrane AW équilibrée sous forme acide H_2SO_4

Nos connaissances en la matière ne nous ont malheureusement pas permis, pour l'instant, d'utiliser ces méthodes mais qui pourront l'être dans l'avenir.

8.14 Expériences d'électrodialyse

Nous allons, dans cette partie, décrire les phénomènes de transport, dans le cas où l'on impose une différence de potentiel, de part et d'autre, de la membrane. Outre l'augmentation du transport des ions à travers la membrane par rapport aux expériences de dialyse, nous allons voir que l'addition d'une différence de potentiel peut faire apparaître des différences dans les mécanismes de transport des différents ions dans la membrane.

Prenons le cas le plus simple, c'est à dire celui d'une membrane équilibrée avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Dans notre gamme de travail, les concentrations en H_2SO_4 sont telles que nous avons une majorité d'ions HSO_4^- en solution.

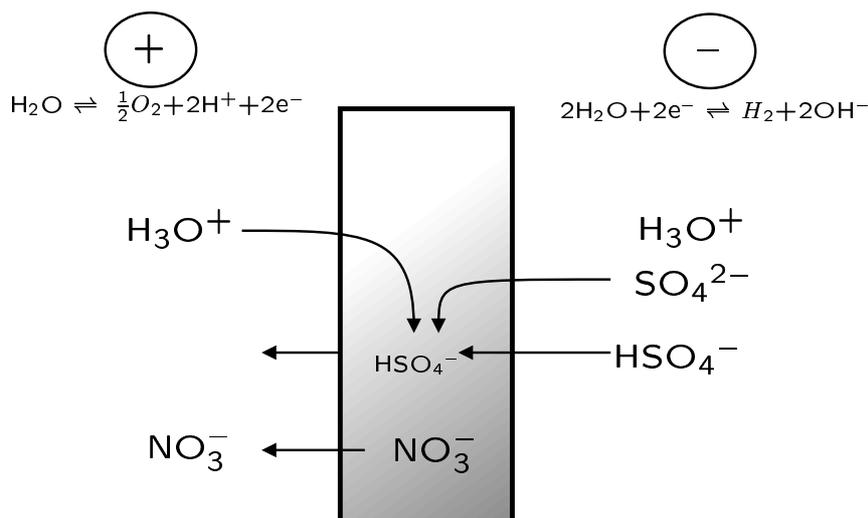
Le principe est schématisé par la figure 8.42.

Une fuite en protons peut s'établir du matériau échangeur vers la cathode. En ce qui concerne les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- , ils traversent la membrane en direction de l'anode. Les protons traversent donc la membrane dans un sens opposé à celui emprunté par les anions.

Suite à cette fuite en proton, les ions sulfates SO_4^{2-} peuvent se recombinaison, à l'intérieur de la membrane, pour donner des ions hydrogène-sulfates HSO_4^- . Cette recombinaison ne se produira pas pour l'acide nitrique que l'on peut considérer comme totalement dissocié. Voyons maintenant différentes expériences de transport sous courant électrique.

8.14.1 HNO_3 - H_2SO_4 - membrane équilibrée sous forme acide (HNO_3)

Dans cet exemple, la membrane a été préalablement équilibrée sous forme acide avec de l'acide nitrique (figure 8.43). Tous les sites échangeurs sont protonés et équilibrés par les ions NO_3^- . Le but de cette expérience sera de transporter les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- à travers

Figure 8.43: Electrodialyse - membrane AW équilibrée sous forme acide HNO_3

la membrane.

Les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- traversent la membrane vers l'anode, tandis que les protons traverseront la membrane (fuite en protons) vers la cathode. Les ions NO_3^- , quand à eux, sortent de la membrane, pour laisser place aux ions HSO_4^- et SO_4^{2-} .

Au tout début, les ions SO_4^{2-} (minoritaires en solution) et les ions HSO_4^- migreront à travers la membrane. En spectroscopie Raman, on s'attend donc à observer les deux formes d'ions (SO_4^{2-} et HSO_4^-) et d'observer parallèlement la disparition des ions NO_3^- de la membrane.

Cependant, à cause de la fuite en protons, on peut s'attendre à une recombinaison des ions H^+ et SO_4^{2-} en ions hydrogéno-sulfates HSO_4^- . Plus les protons progressent dans la membrane, plus les ions SO_4^{2-} se recombinent au profit des ions HSO_4^- . Au bout d'un certain temps, tous les sites seront équilibrés avec des ions HSO_4^- .

8.14.2 NaNO_3 - Na_2SO_4 - membrane équilibrée sous forme acide (HNO_3)

Dans ce cas, la membrane est toujours équilibrée sous forme acide, grâce à de l'acide nitrique HNO_3 . Tous les sites échangeurs sont donc équilibrés par des ions NO_3^- (site protonés).

Nous sommes dans le cas le plus simple, c'est à dire que seuls les ions SO_4^{2-} migreront à travers la membrane et iront dans le même sens que les ions NO_3^- , c'est à dire vers l'anode (figure 8.44). En spectroscopie Raman, on s'attend à voir uniquement l'augmentation de concentration des ions SO_4^{2-} et la disparition progressive des ions nitrates NO_3^- .

8.14.3 HNO_3 - Na_2SO_4 - membrane équilibrée en sulfates

Nous avons changé, pour la première fois, le type d'acide utilisé pour équilibrer la membrane. Nous avons choisi l'acide sulfurique H_2SO_4 à la concentration 1M. Un compartiment contiendra de l'acide nitrique 1M et l'autre compartiment le sel Na_2SO_4 de même concentration 1M.

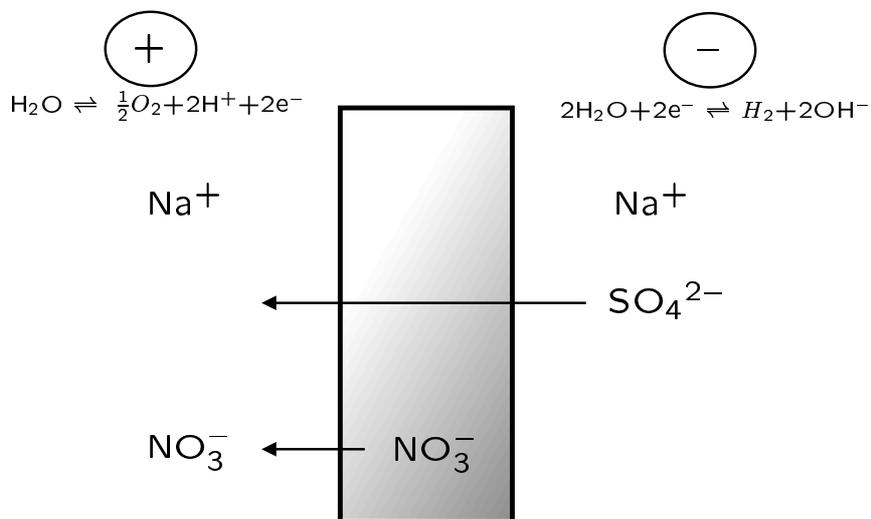


Figure 8.44: Electrodialyse - membrane équilibrée sous forme acide HNO_3

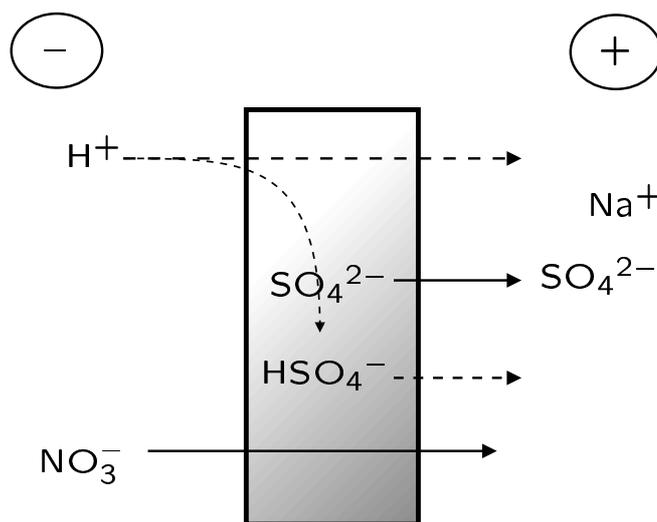


Figure 8.45: Electrodialyse - membrane équilibrée sous forme acide H_2SO_4

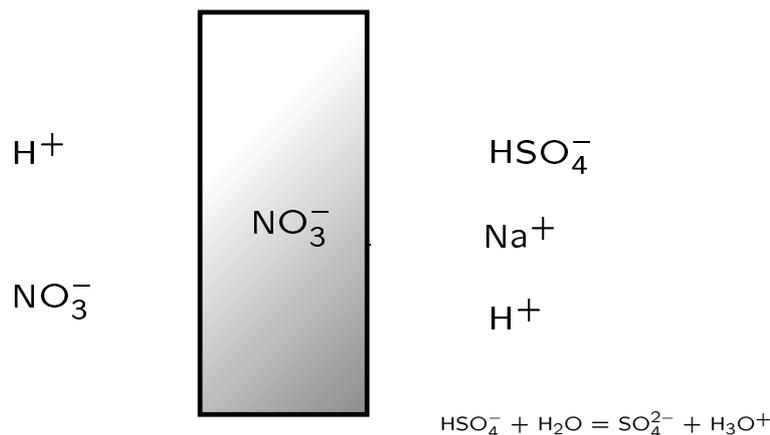


Figure 8.46: Répartition des espèces ioniques avec l'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$

Les ions, responsables de l'équilibre, SO_4^{2-} et HSO_4^- , iront vers l'anode et seront remplacés progressivement par des ions nitrates NO_3^- (figure 8.45). Nous aurons aussi, une diffusion de protons, vers le compartiment sodé. A l'état stationnaire, nous aurons comme situation :

- une membrane équilibrée complètement sous forme acide avec des ions NO_3^- ;
- dans le compartiment de droite, la présence d'ions HSO_4^- en majorité en solution.

Voici schématisé la membrane et la répartition des espèces dans les différents compartiments sur la figure 8.46.

Si on inverse la polarité, on aura alors disparition des ions NO_3^- dans la membrane au profit des ions hydrogéné-sulfates HSO_4^- qui équilibreront au fur et à mesure les sites laissés vacants par les ions NO_3^- (figure 8.47).

8.14.4 Traitement des expériences d'électrodialyse

Après avoir vu le principe des expériences d'électrodialyse que nous avons réalisées, nous allons maintenant traiter les données spectrales obtenues et les confronter aux différentes hypothèses émises précédemment.

8.14.4.1 Traitement de l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$

Dans cette expérience, nous avons équilibré la membrane AW dans une solution d'acide nitrique. Tous les sites échangeurs sont donc équilibrés sous forme acide par les ions NO_3^- . De part et d'autre de la membrane, nous avons deux solutions d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Si nous traçons tous les spectres enregistrés au cours de cette expérience, nous observons les variations d'intensité vers 980 cm^{-1} pour les ions sulfates et 1040 cm^{-1} pour les ions nitrates (figure 8.48).

Pour mieux comprendre les différentes variations apparaissant au cours de l'expérience, nous avons tracé les principales grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales (figure 8.49).

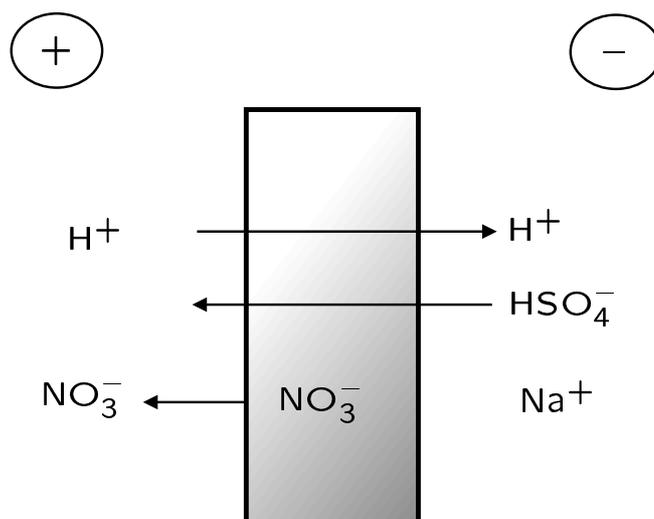


Figure 8.47: Electrolyse - inversion des polarités

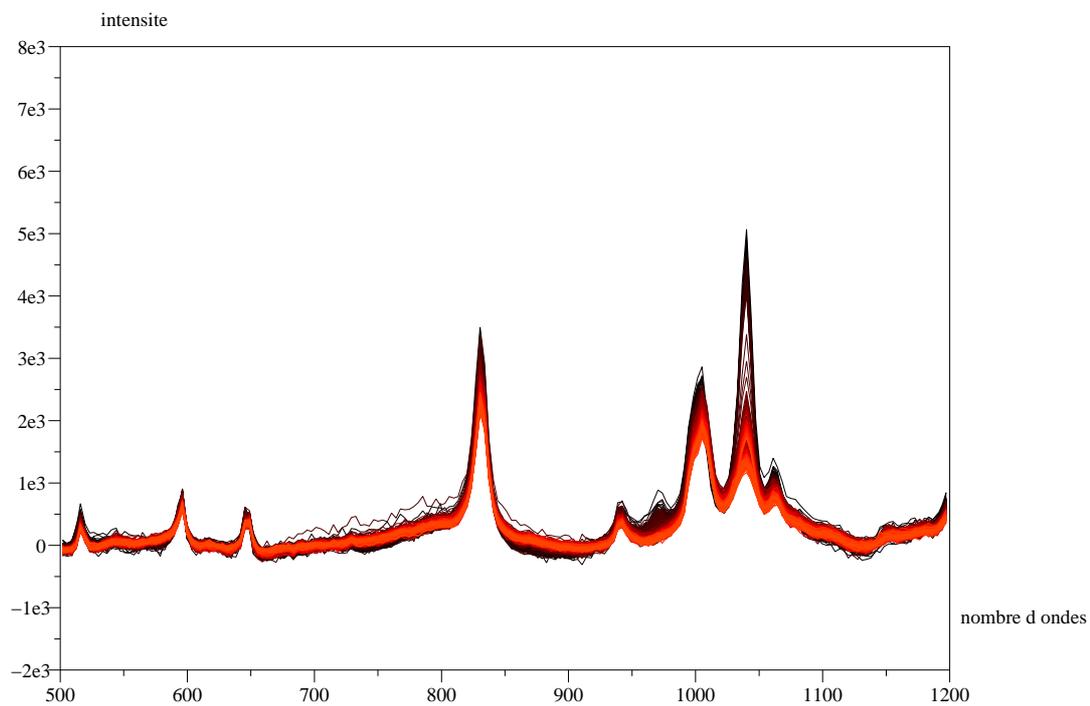


Figure 8.48: Représentation de l'ensemble des spectres obtenus au cours de l'électrolyse. Variation en intensité de la bande située vers 980 cm^{-1} caractéristique des ions sulfates.

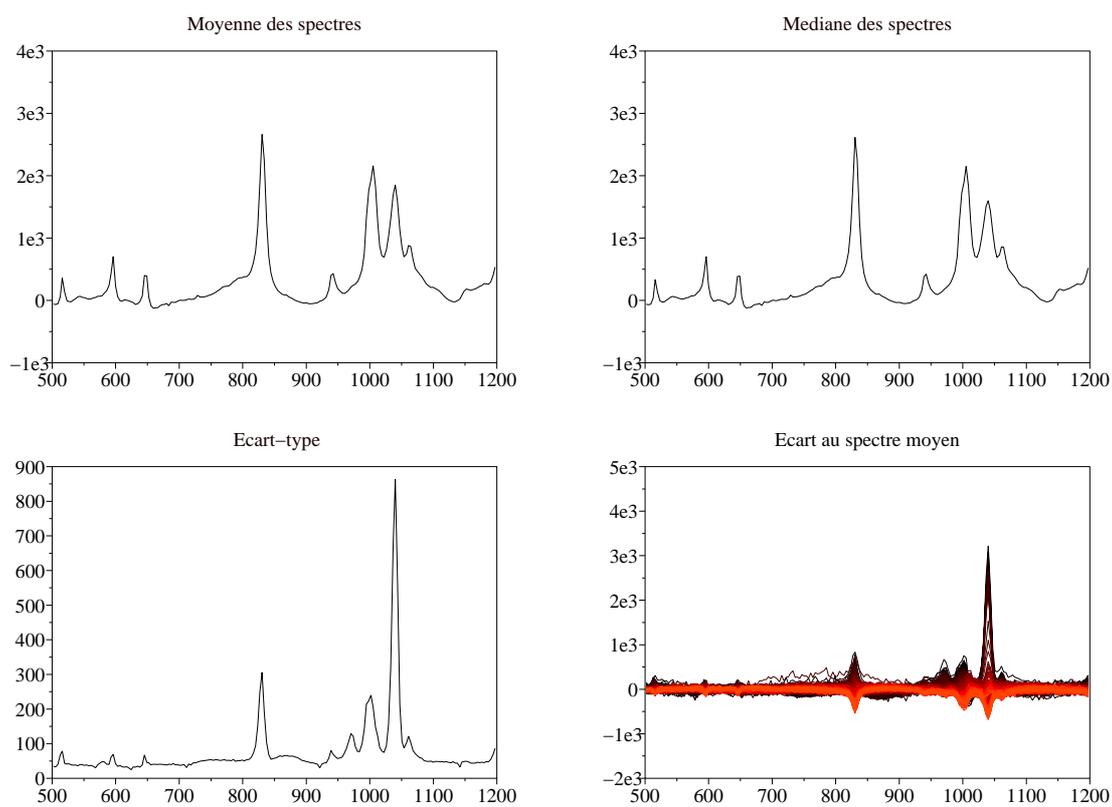


Figure 8.49: Grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

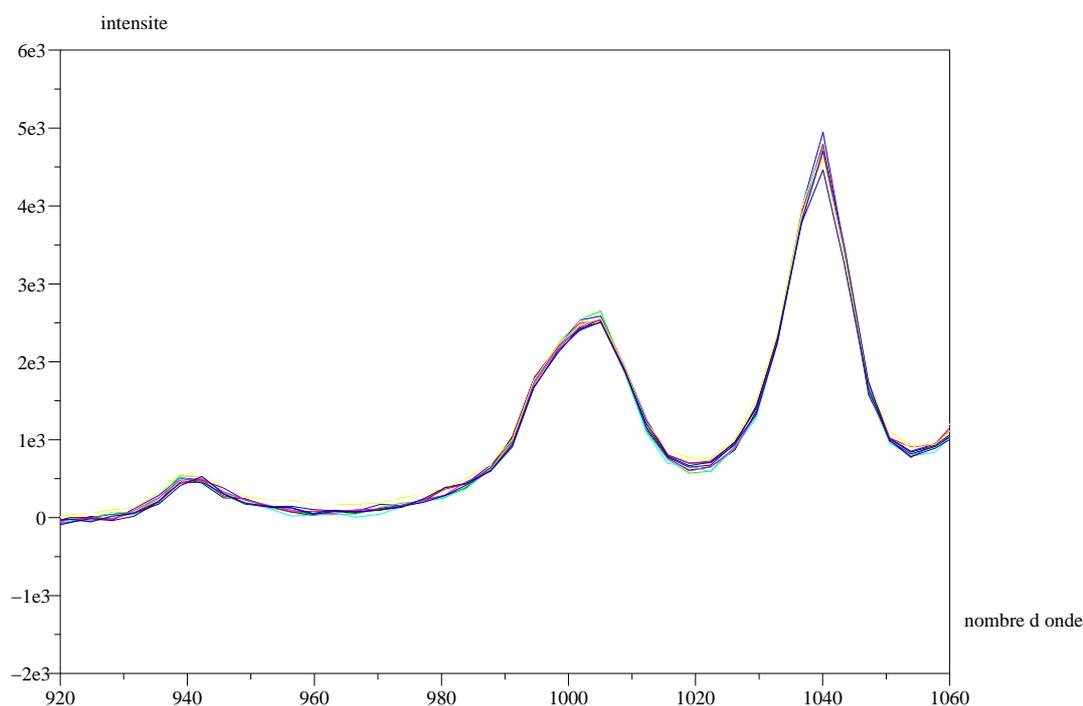


Figure 8.50: Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au début de l'expérience $t_0 = 0$

Nous remarquons tout d'abord dans l'écart au spectre moyen la signature d'une variation de concentration des ions sulfates et des ions nitrates (approximativement vers 980 et 1050 cm^{-1}). Ces variations sont confirmés sur le graphique représentatif de l'écart-type. Nous remarquons sur ce graphique des bandes situées vers 830 et 1000 cm^{-1} caractéristiques du greffon de la membrane AW. Pour finir, en observant le graphique représentant l'écart au spectre moyen, nous n'observons pas de variation de pH au cours de cette expérience (zones vers 650 cm^{-1} et 665 cm^{-1}).

Nous pouvons raisonnablement choisir 4 composantes pour effectuer la décomposition. Quatre composantes qui sont dues aux ions sulfates, hydrogéné-sulfates, nitrates et à la membrane protonée.

Nous avons représentés sur les figures 8.50 à 8.54 dix spectres (pré-traités) au cours d'un balayage du faisceau laser. Ces dix spectres sont enregistrés en des points différents de la membrane.

Remarque : dans la figure 8.54, le spectre extrême (avec une intensité importante) est représentatif du point analysé de la membrane trempant dans la solution d'acide nitrique.

Si on compare ces différents spectres enregistrés au cours de l'expérience d'électrodialyse, nous observons l'apparition des ions SO_4^{2-} et la diminution des ions NO_3^- . Nous observons que lorsque l'intensité Raman caractéristique des ions sulfates est importante, l'intensité des ions nitrates est faible, ce qui est tout à fait logique. Les ions sulfates remplacent les ions nitrates quittant les sites échangeurs.

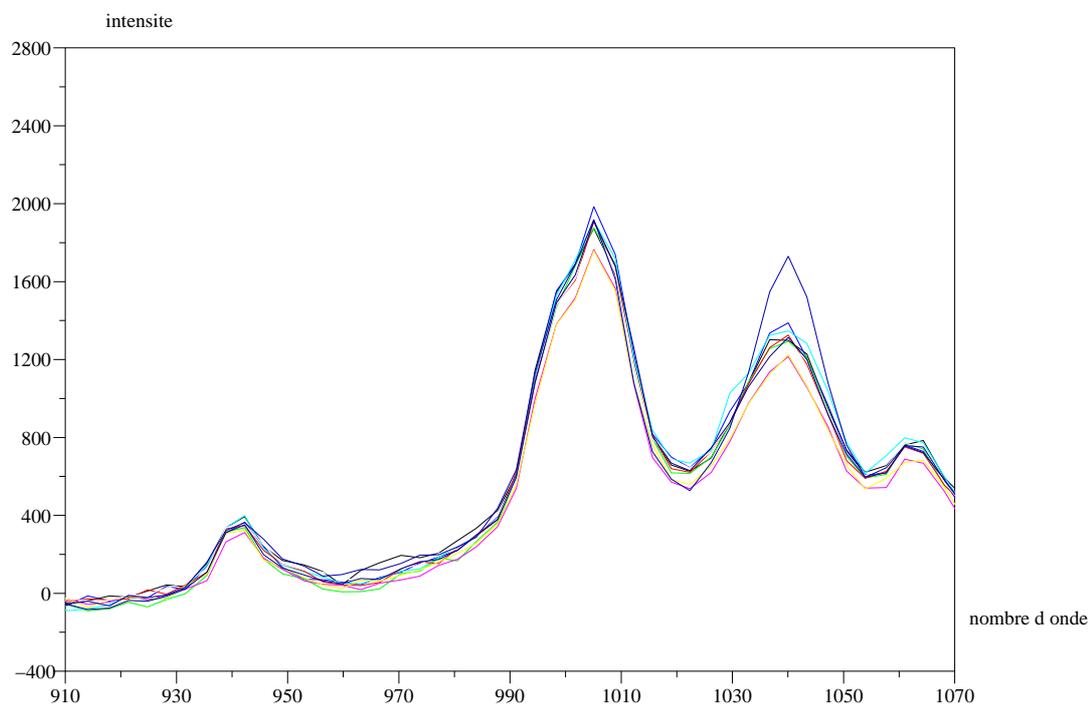


Figure 8.51: Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au cours d'un balayage du faisceau laser pendant l'expérience. Augmentation des ions sulfates et disparition des ions nitrates $t_1 > t_0$.

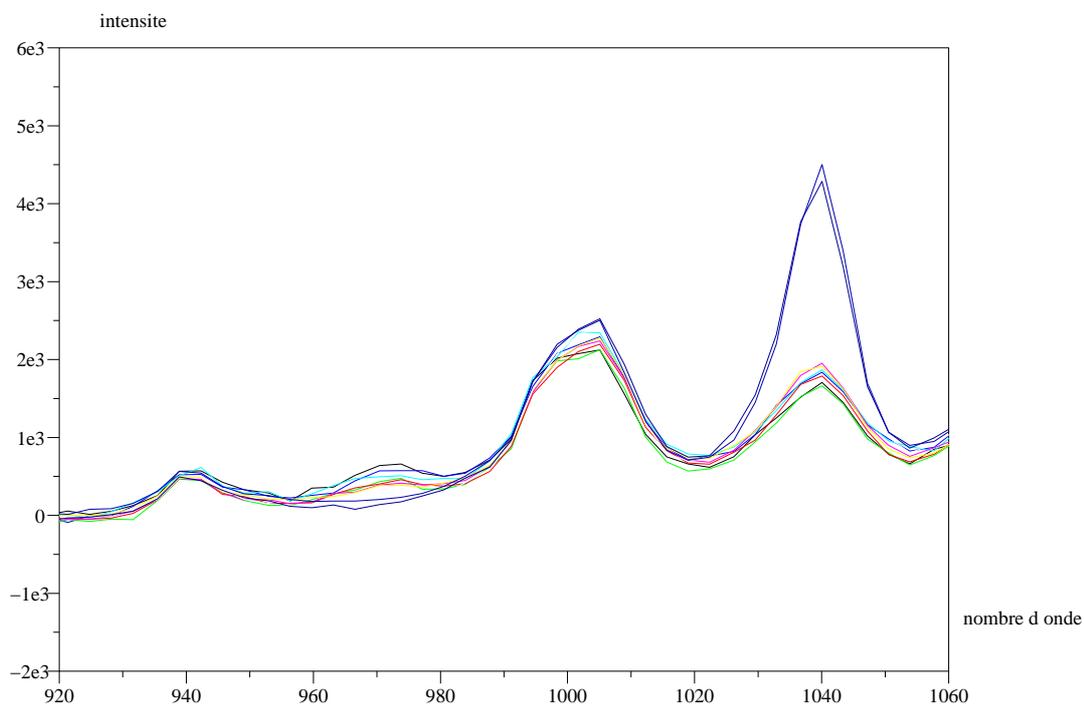


Figure 8.52: Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents pendant le balayage du faisceau laser au cours de l'expérience. Disparition des ions sulfates mais nous constatons que l'intensité de la bande située à 1045 cm^{-1} reste intense $t_2 > t_1$.

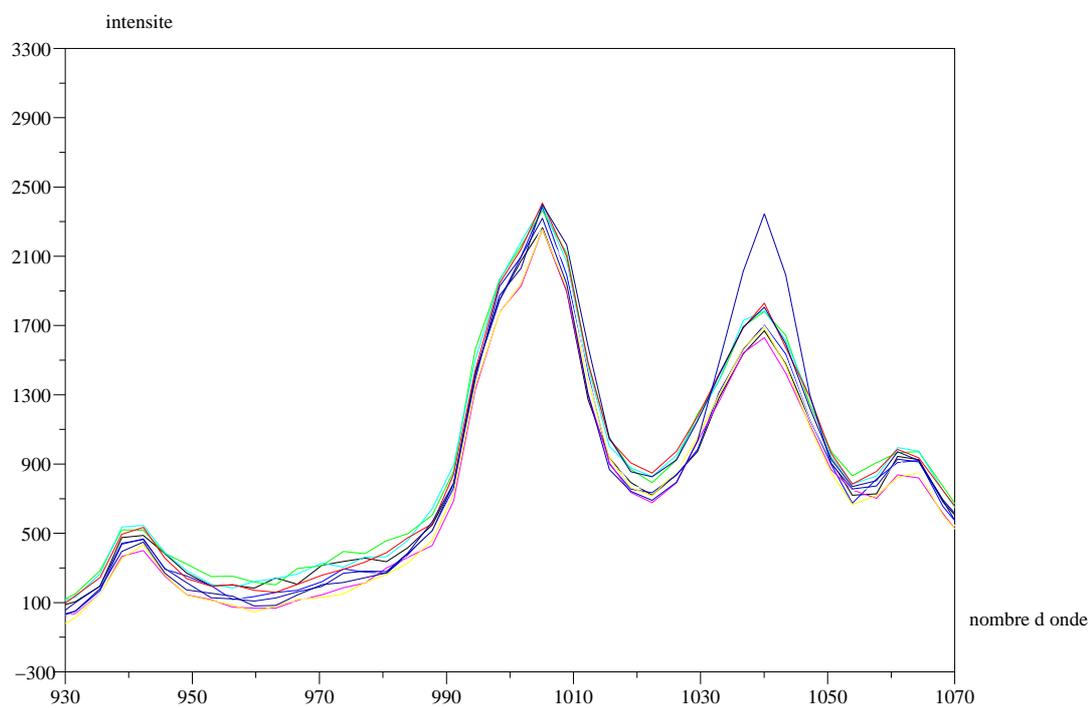


Figure 8.53: Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au cours d'un balayage du faisceau laser. Disparition des ions sulfates mais apparition d'ions HSO_4^- vers 1045 cm^{-1} $t_3 > t_2$.

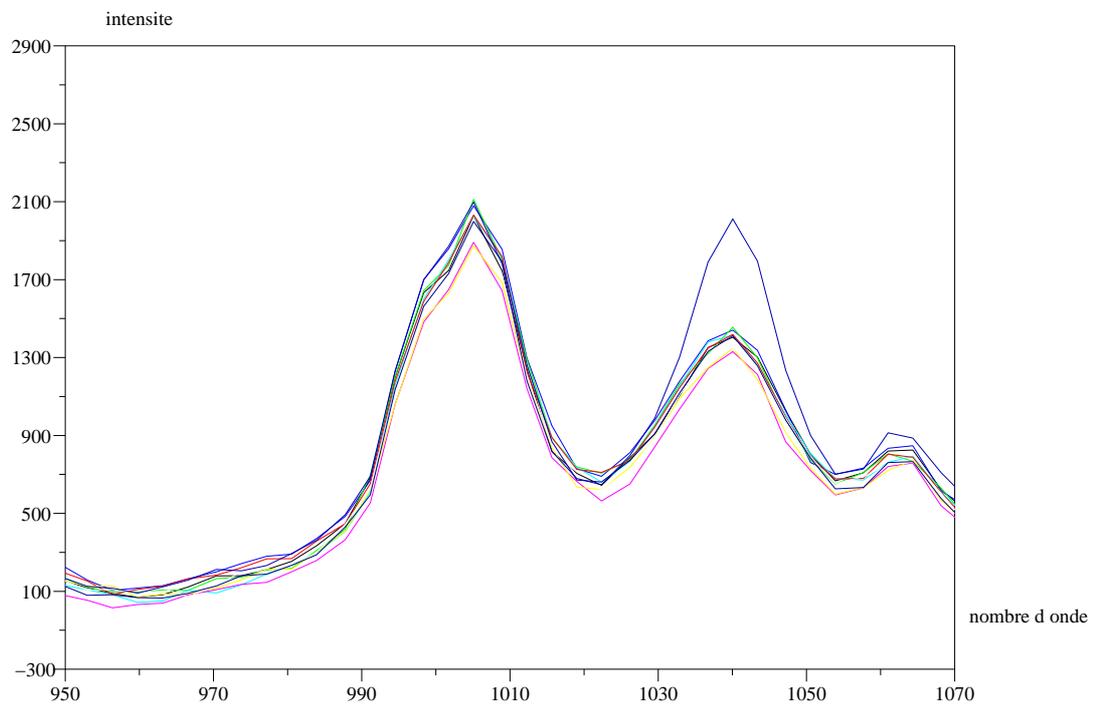


Figure 8.54: Représentation de dix spectres enregistrés en 10 points différents au cours d'un balayage du faisceau laser. Nous n'avons plus de variation par rapport aux spectres précédents $t_4 > t_3$.

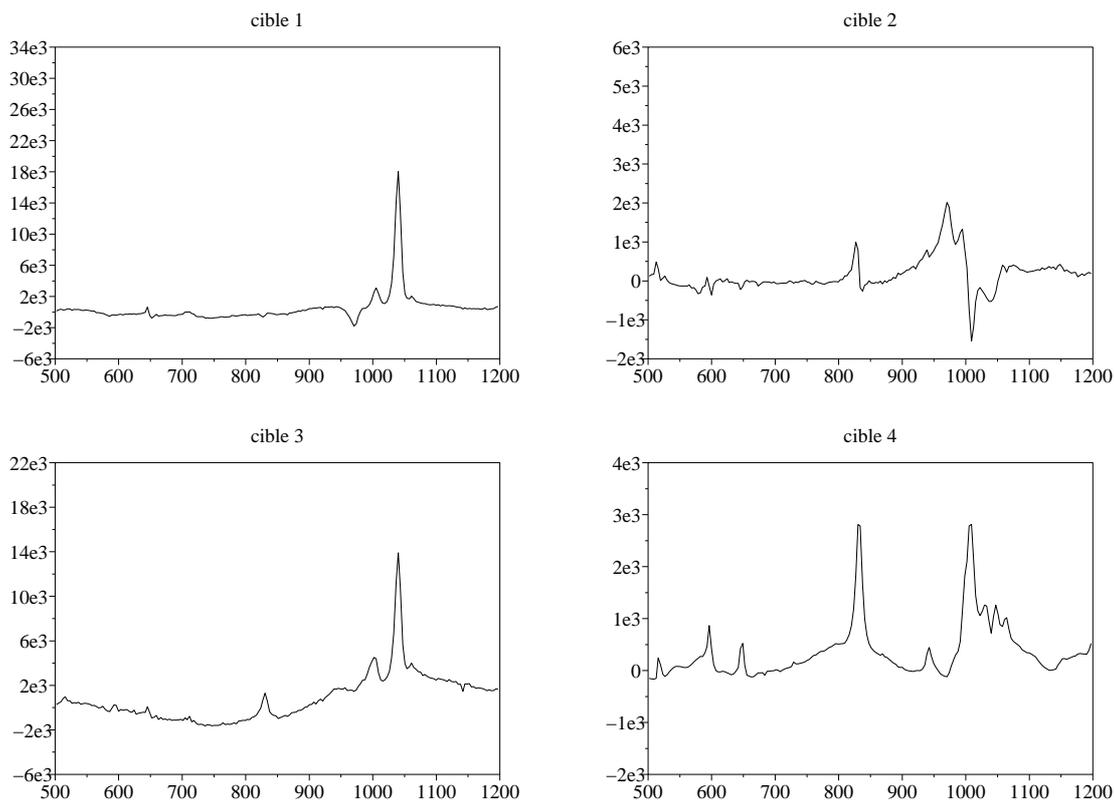


Figure 8.55: Représentation des différents composés purs reconstitués à partir des composantes principales choisies (cible 1 : ions NO_3^- , cible 2 : ions SO_4^{2-} , cible 3 : ions HSO_4^- , et cible 4 : membrane AW protonée)

Néanmoins, au cours de l'expérience, nous observons une diminution en intensité de la bande caractéristique des ions sulfates à 980 cm^{-1} , mais une intensité relativement importante de la bande située vers $1040\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$. En aucun cas, nous ne pouvons être dans le cas où des ions NO_3^- équilibrent à nouveau les sites échangeurs. L'hypothèse la plus plausible est la présence d'ions hydrogène-sulfates (fruits de la recombinaison entre des ions SO_4^{2-} et des ions H^+) possédant eux-aussi une bande caractéristique dans la même région spectrale.

Une fois que ces observations ont été faites, nous avons essayé de reconstituer les cibles (spectres des composés purs) avec les quatre composantes principales. Les cibles que nous avons choisies sont caractéristiques des composés purs HNO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , et la membrane à l'état protoné.

Nous constatons la difficulté concernant la reconstitution des cibles (spectres des composés purs) à partir des composantes principales. C'est une étape délicate dans le traitement des données (voir figure 8.55). Cependant, nous avons essayé de tracer les profils de concentrations des différents ions par rapport au temps. Nous nous sommes placés en un point (le point choisi est le point au milieu de la membrane) et nous avons tracé les profils de concentration en ce point en fonction de la durée de l'expérience d'électrodialyse.

Ces résultats présentés (figures 8.56, 8.57, et 8.58) sont en adéquation avec ce que nous pensions, c'est à dire que les ions nitrates diminuent au cours de l'expérience, et que

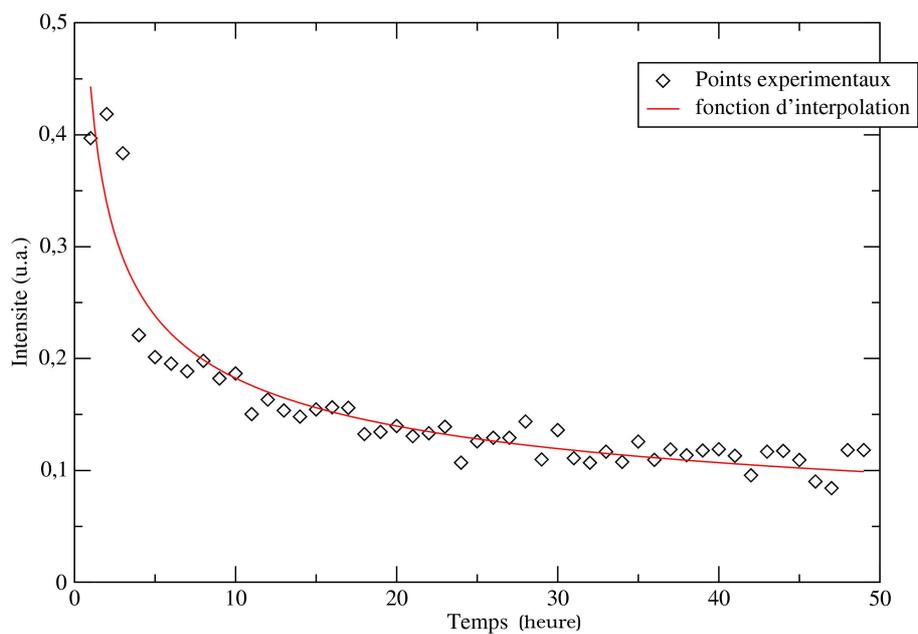


Figure 8.56: Evolution de la concentration des ions NO_3^- dans la membrane AW en fonction du temps.

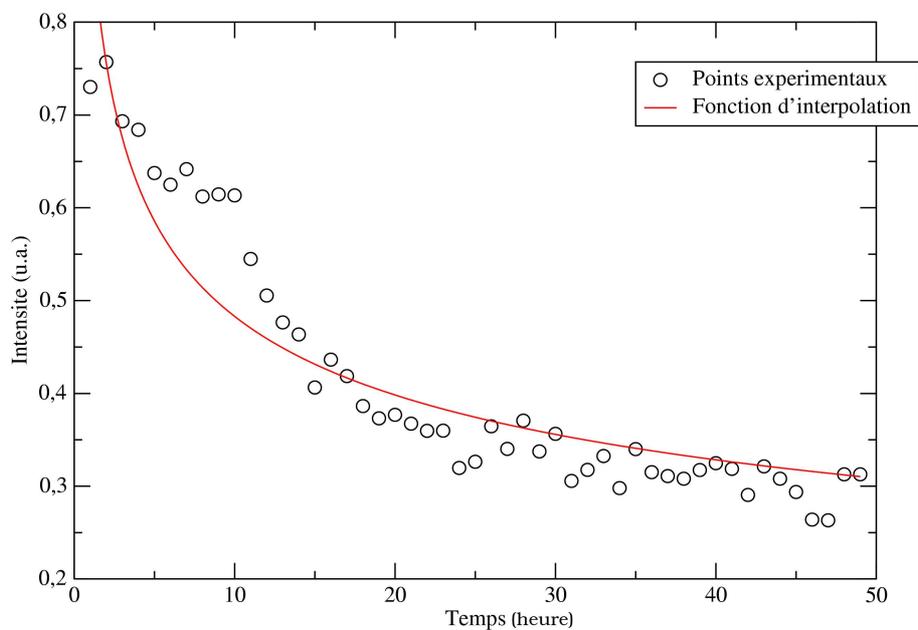


Figure 8.57: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans la membrane en fonction du temps.

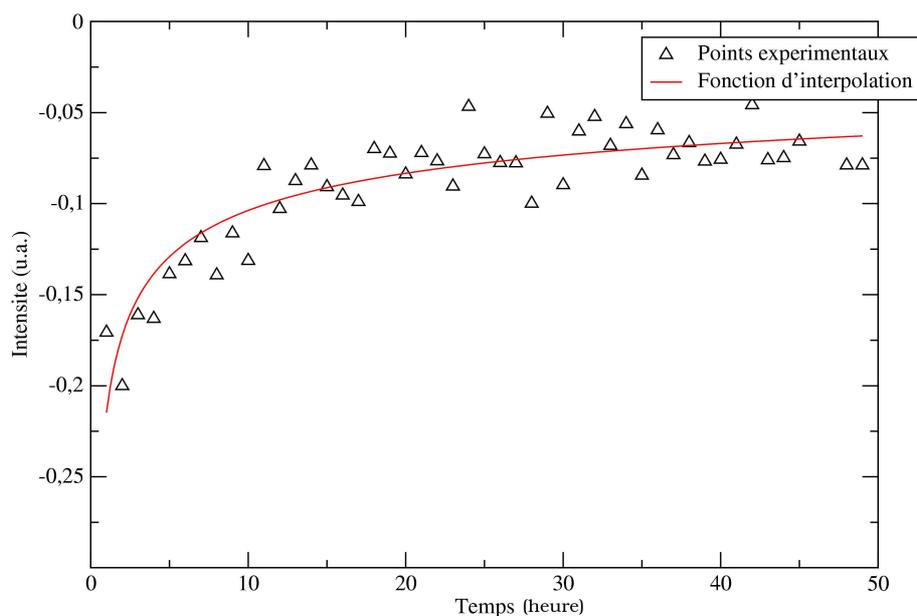


Figure 8.58: Evolution de la concentration en ions HSO_4^- dans la membrane en fonction du temps

les ions sulfates SO_4^{2-} sont remplacés au fur et à mesure par des ions hydrogéo-sulfates HSO_4^- . Ces ions HSO_4^- apparaissent par recombinaison des ions SO_4^{2-} et H^+ qui sont transportés dans des sens inverses.

Voyons maintenant une autre expérience d'électrodialyse mettant en jeu des sels NaNO_3 et Na_2SO_4 avec une membrane équilibrée sous forme acide et avec des ions nitrates.

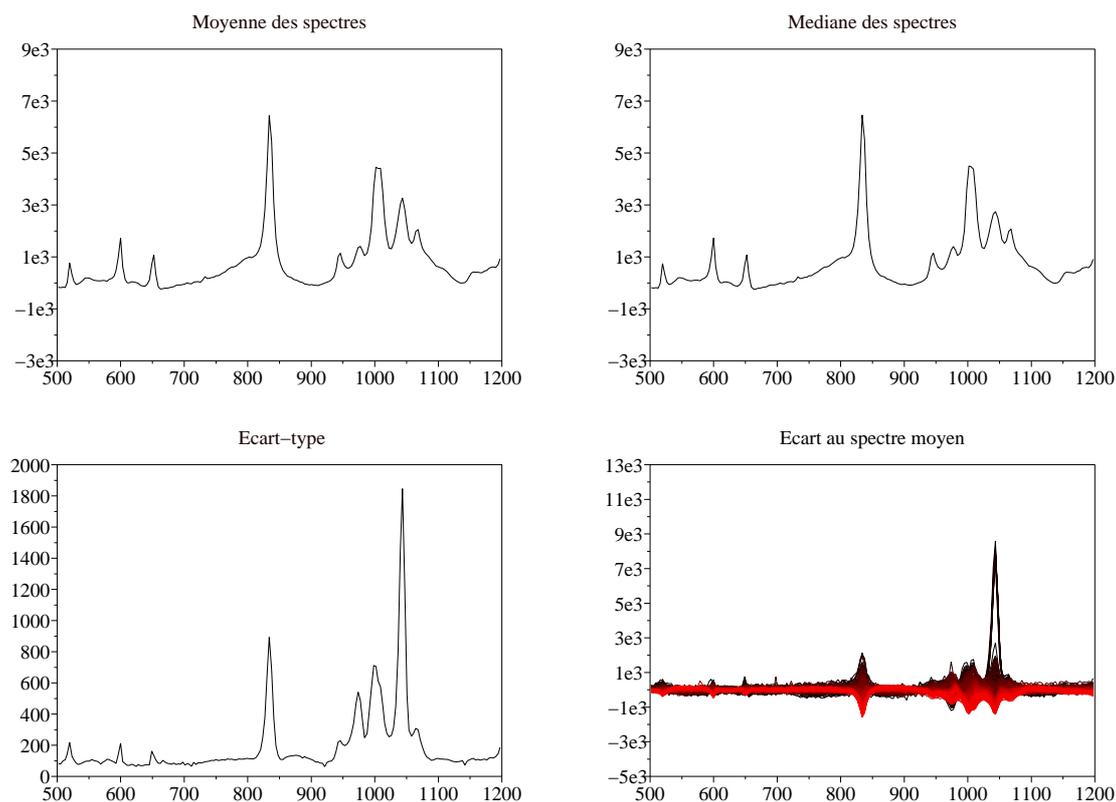


Figure 8.59: Représentation des grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales obtenues au cours de l'expérience d'électrodialyse.

8.14.4.2 Traitement des données spectrales pour une expérience d'électrodialyse mettant en jeu des sels NaNO_3 et Na_2SO_4

Tout d'abord, nous avons équilibré la membrane AW sous forme acide avec une solution d'acide nitrique 1M.

Nous avons représenté les grandeurs statistiques caractéristiques de cette expérience qui peuvent nous aider à choisir le nombre de composantes principales (figure 8.59).

Nous observons comme seules variations, les variations des ions sulfates et nitrates situées respectivement à 980 et 1045 cm^{-1} . Nous avons aussi représenté l'ensemble des spectres enregistrés au cours de cette expérience afin d'analyser ces variations (figure 8.60).

Grâce à ces représentations, nous pouvons mieux comprendre les phénomènes se déroulant dans la membrane au cours de l'expérience. *A priori*, seuls les ions sulfates, et nitrates évoluent dans cette expérience. Nous pouvons donc fixer le nombre de composantes principales à 3, caractéristiques des ions NO_3^- , SO_4^{2-} , et de la membrane. Malheureusement, nous avons beaucoup de difficulté pour reconstituer les spectres purs avec les composantes principales choisies (voir figure 8.61).

Nous voyons très clairement la difficulté de reconstituer proprement la cible n°3, c'est à dire la cible caractéristique des ions sulfates. Toutefois, nous avons tracé l'évolution de la concentration estimée en ions NO_3^- au cours du temps en un point donné (figure 8.62).

Nous n'avons pas représenté graphiquement les évolutions des concentrations des

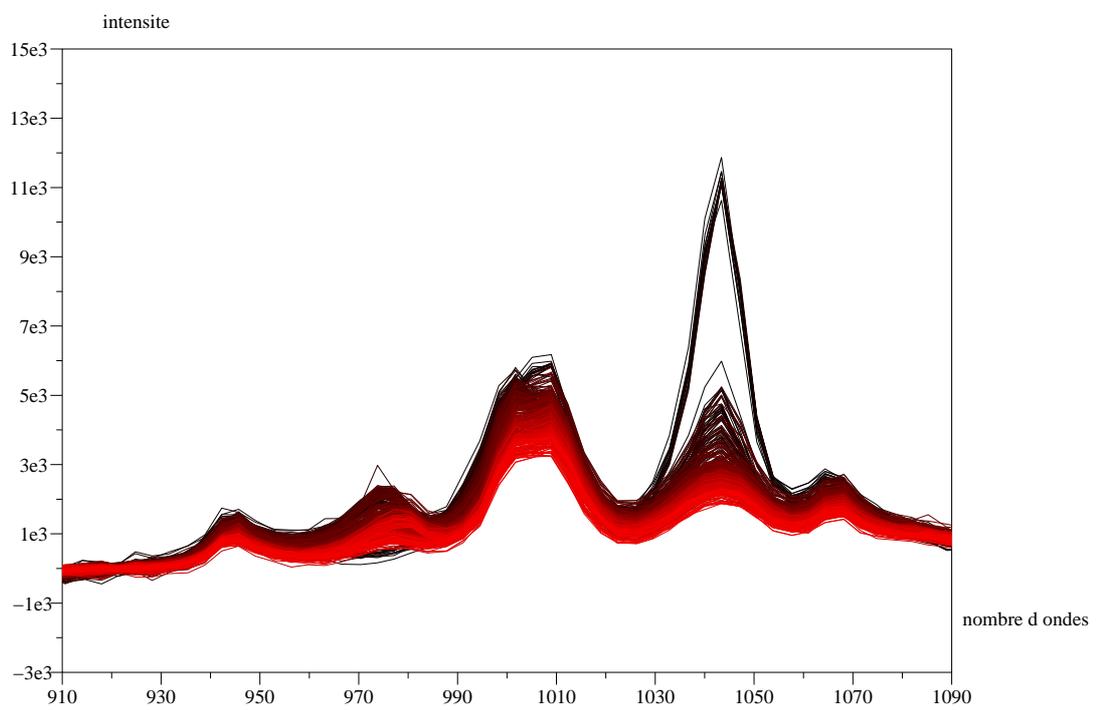


Figure 8.60: Représentation de l'ensemble des spectres enregistrés au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

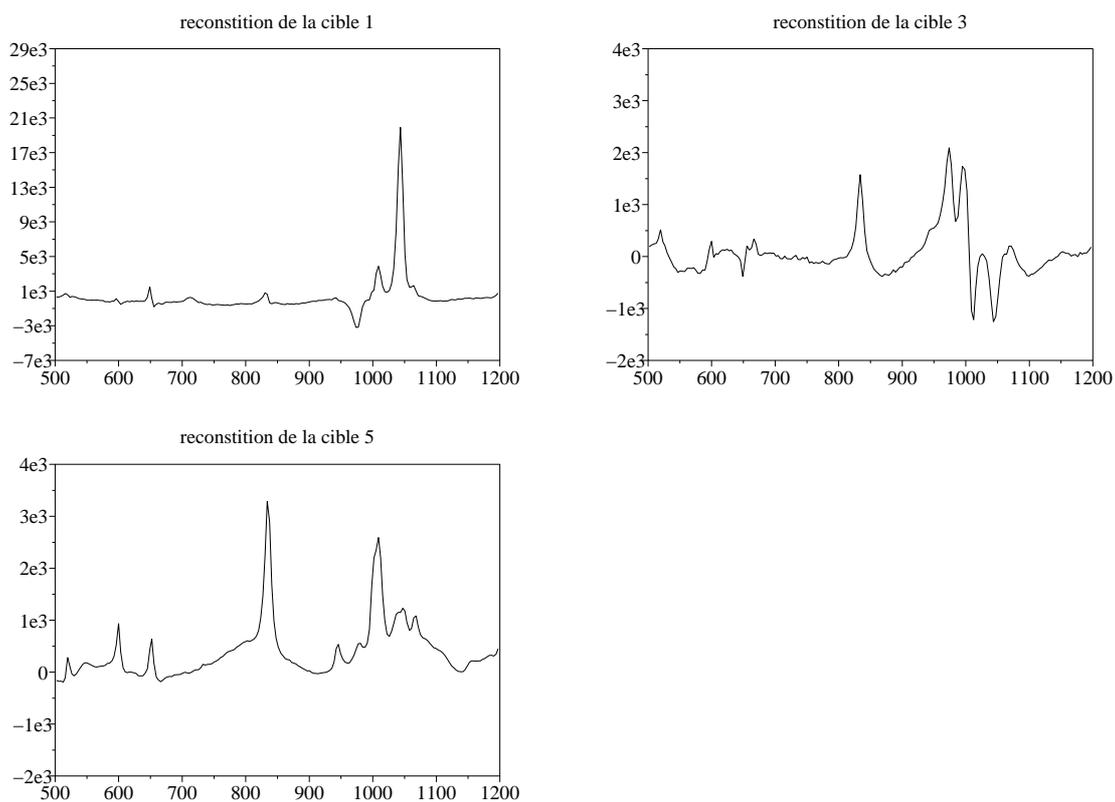


Figure 8.61: Reconstitution des trois cibles choisies avec les composantes principales au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$. La cible 1 étant caractéristique des ions nitrates, la cible 3 caractéristique des ions sulfates et la cible 5 caractéristique de la membrane protonée

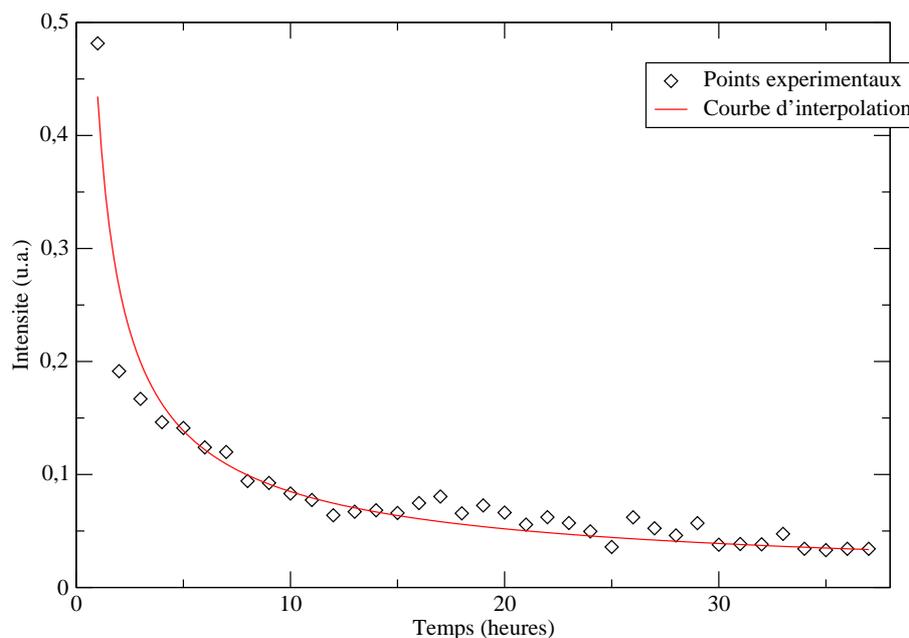


Figure 8.62: Evolution de la concentration en ions NO_3^- au cours du temps au sein de la membrane

autres ions du fait de la difficulté de reconstituer les cibles à partir des composantes principales.

La dernière expérience d'électrodialyse met en jeu des solutions d'acide nitrique et un sel Na_2SO_4 avec une membrane où tous les sites échangeurs sont en équilibre avec des ions sulfates SO_4^{2-} .

8.14.4.3 Traitement des données spectrales pour l'expérience d'électrodialyse HNO_3 - Na_2SO_4 avec une membrane équilibrée sous forme acide avec des ions sulfates

La membrane AW a été équilibrée sous forme acide avec une solution d'acide sulfurique, c'est à dire que ses sites échangeurs sont en équilibre avec des ions sulfates SO_4^{2-} . Comme dans les paragraphes précédents, nous avons représenté tout d'abord l'ensemble des spectres au cours de l'expérience, et des grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales.

Nous remarquons sur la figure 8.64 les variations des ions sulfates et nitrates pendant l'expérience. De plus, vers les hautes fréquences, nous remarquons que la membrane existe sous ses deux formes : protonée et déprotonée, respectivement à 650 et 665 cm^{-1} (8.65). Le spectre moyen, l'écart au spectre moyen ainsi que l'écart-type (voir figure 8.63) renforcent nos observations et nous permettent de déterminer le nombre de composantes principales à choisir lors de la décomposition.

Observant la variation des ions NO_3^- , des ions SO_4^{2-} , des ions HSO_4^- , ainsi que de la membrane AW sous forme protonée et déprotonée, nous avons choisis 5 composantes principales pour reconstituer les différentes cibles (spectres des composés purs). Comme nous l'avons vu précédemment au cours de cette expérience, nous avons inversé les polarités des électrodes, ce qui a pour effet d'inverser le sens de transfert des différents ions. Les conditions expérimentales sont les mêmes, donc le nombre de composantes principales est aussi le même, c'est à dire cinq.

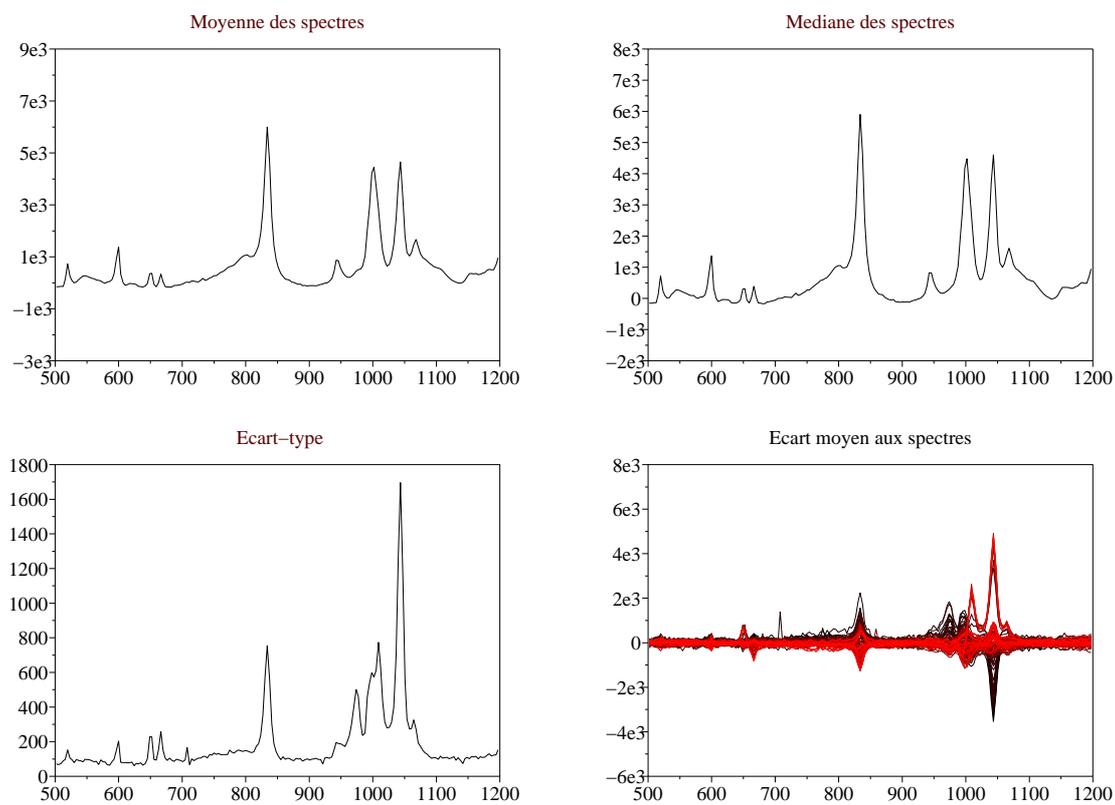


Figure 8.63: Grandeurs statistiques caractéristiques des données spectrales au cours de l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$

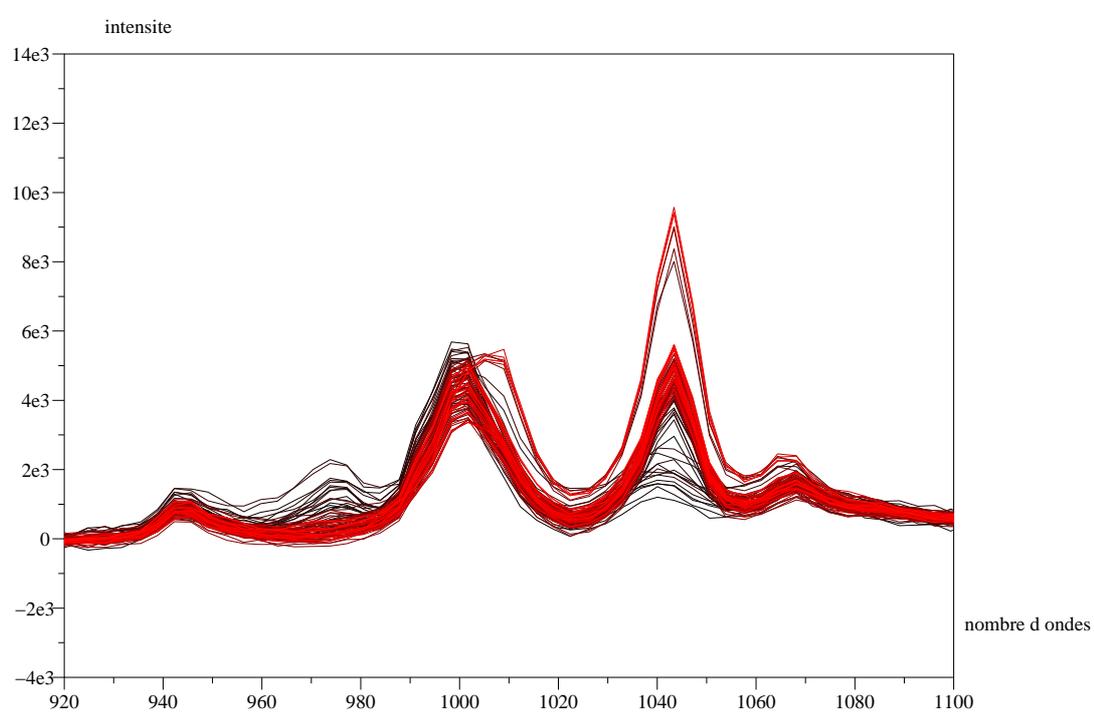


Figure 8.64: Ensemble des spectres de l'expérience d'électrodialyse. Evolution des bandes caractéristiques des ions sulfates et nitrates situées vers 980 et 1045 cm^{-1}

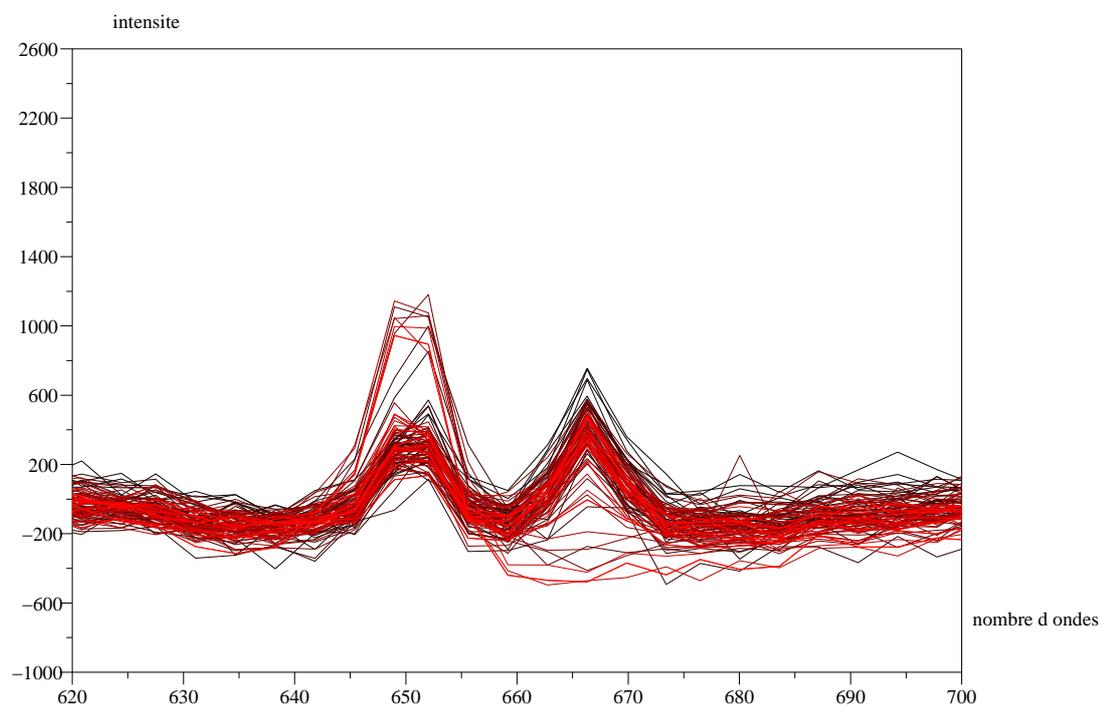


Figure 8.65: Ensemble des spectres de l'expérience d'électrodialyse. Evolution des bandes caractéristiques des deux formes de la membrane AW sous forme protonée (650 cm^{-1}) et sous forme déprotonée (665 cm^{-1}).

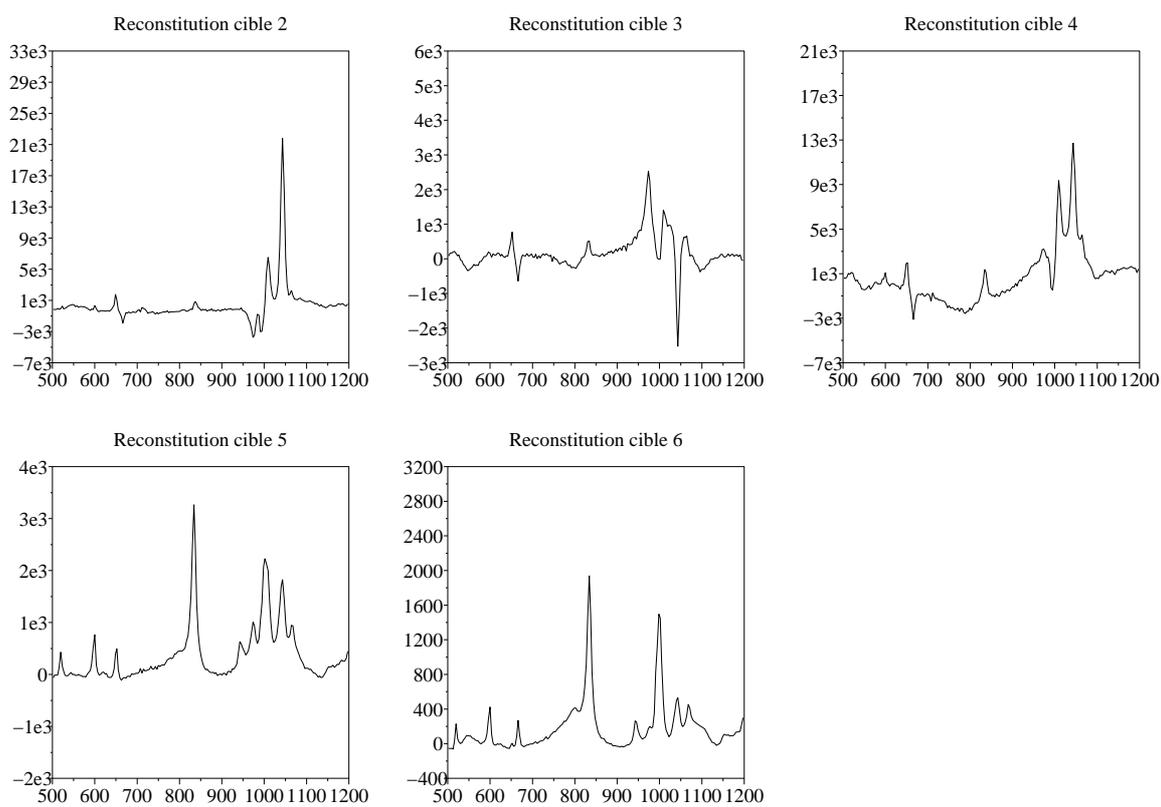


Figure 8.66: Représentation des 5 cibles choisies pour reconstituer les spectres purs pour l'expérience d'électrodialyse $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

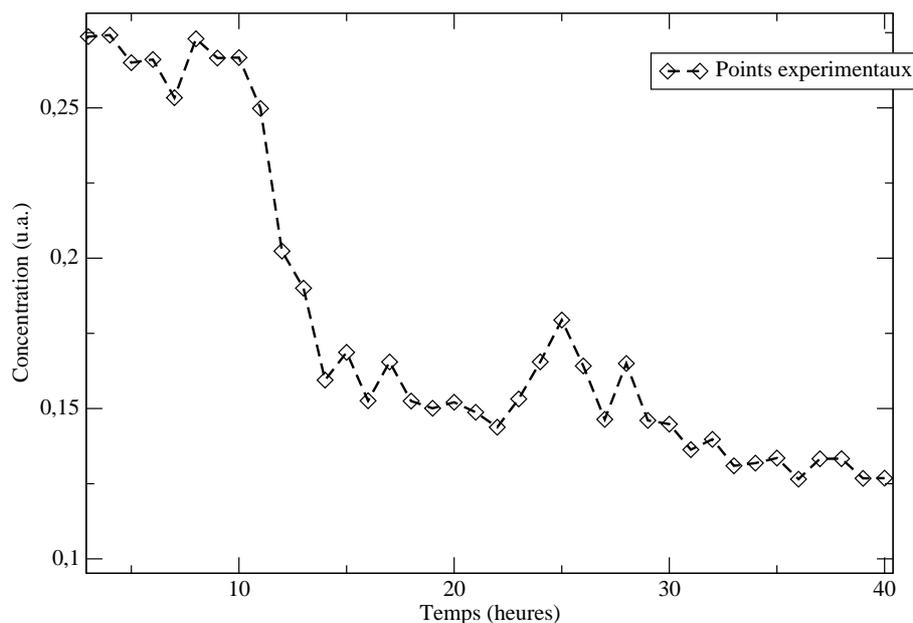


Figure 8.67: Evolution de la concentration en ions NO_3^- au cours du temps au sein de la membrane après inversion de la polarité des électrodes.

La membrane est équilibrée avec des ions NO_3^- , tandis que les deux solutions se composent d'ions nitrates NO_3^- et d'ions hydrogéné-sulfates HSO_4^- . Les deux solutions sont acides et possèdent donc des protons. En inversant le sens du courant, nous observons la diminution de la concentration des ions nitrates NO_3^- et par contre l'augmentation des ions HSO_4^- dans la membrane. De plus, nous avons que la membrane était sous deux formes : protonée et déprotonée. En inversant le sens du courant, nous obtenons un flux de protons H^+ à travers la membrane, ce qui a pour effet de reprotoneur la membrane.

Nous avons représenté sur les graphiques (figures 8.67 et 8.68) l'évolution de la concentration en ions nitrates en fonction du temps en un point donné de la membrane et aussi de l'évolution de la concentration des deux formes, protonée et déprotonée, de la membrane AW au cours du temps. Nous n'avons pas représenté l'évolution des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- du fait de la difficulté à reconstituer les spectres purs de ces composés.

8.14.5 Conclusion

Comme nous l'avons précédemment pour les expériences de dialyse simple et croisée, le choix des composantes principales et surtout la reconstitution des cibles (spectres des composés purs) sont les parties les plus délicates de l'analyse en composantes principales. En effet, nous avons vu que les différentes reconstitutions des spectres purs n'étaient pas proches des spectres purs originaux. La matrice de transformation T ne peut être validée pour déterminer la matrice des concentrations des différents espèces variants au cours de l'expérience.

Cependant, nous avons pu déterminer les profils de concentration pour les ions nitrates NO_3^- dans les différentes expériences d'électrodialyse. Dans ce cas, on arrive à reconstituer correctement avec l'aide des composantes principales le spectre pur de l'espèce NO_3^- . Par contre, pour les ions sulfates SO_4^{2-} et hydrogéné-sulfates HSO_4^- , la reconstitution des cibles nous a posé un problème car nous ne sommes pas arrivés à reconstituer de façon correcte ces cibles. Comme nous l'avons aussi précédemment, d'autres méthodes

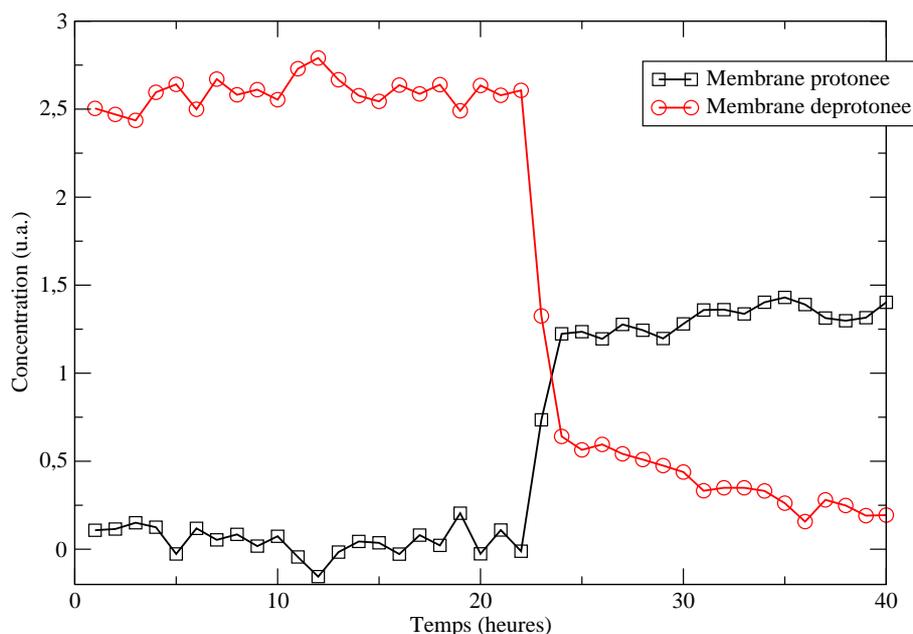


Figure 8.68: Evolution de la concentration des deux formes, protonée et déprotonée, de la membrane AW en fonction du temps en un point fixe donné.

de calculs existent lorsque l'efficacité du test de cibles s'avère insuffisante (EFA, PLS, ou encore la méthode RAFA) [61].

Néanmoins, au cours de ces expériences, nous avons pu nous rendre compte de phénomènes très intéressants comme la recombinaison des ions sulfates SO_4^{2-} avec les protons H^+ (ces deux types d'ions allant dans des sens opposés) donnant des ions hydrogéo-sulfates HSO_4^- . Nous avons aussi observé alors la disparition des ions nitrates, des ions sulfates au profit de l'apparition de ions HSO_4^- dans la membrane AW.

Enfin, nous avons observé la déprotonation partielle de la membrane AW lors de l'expérience d'électrodialyse mettant en jeu une solution d'acide nitrique HNO_3 et une solution contenant un sel Na_2SO_4 . Lorsque nous avons ensuite inversé le sens du courant électrique, nous avons observé à nouveau une protonation progressive des sites échangeurs au cours du temps dans le sens de transfert des protons H^+ . Les ions nitrates NO_3^- disparaissant au profit des ions hydrogéo-sulfates HSO_4^- .

Conclusion générale

SE TRANSPORT SÉLECTIF à travers une membrane présente deux aspects : le premier, statique, faisant intervenir la structure physique de la membrane et celle des espèces transportées ; le second dynamique est en rapport avec les variables externes qui traduisent le déséquilibre. Afin de caractériser le transport, devront être déterminés expérimentalement les gradients de concentration à l'intérieur de la membrane.

Ces gradients devront être obtenus en fonction des coordonnées spatiales. Ces données sont essentielles pour l'établissement de l'expression du flux total. En fonction du temps, nous avons pu vérifier la non-variation des concentrations des espèces transportées à l'état stationnaire. Le but était de caractériser par spectroscopie Raman confocale, le transport ionique en cartographiant les ions en fonction de ses coordonnées spatiales. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance nous a permis d'obtenir les conductivités des membranes en fonction de différents mélanges acide nitrique/acide sulfurique nécessaires à l'obtention des coefficients de diffusion.

L'autre grande partie de ce travail reposait sur le traitement des données spectrales obtenues. Expérimentalement, on obtient un nombre très important de spectres. Afin de les traiter, nous avons utilisé la technique d'analyse en composantes principales qui est un outil statistique puissant de traitement de données. Cet outil permet de savoir comment varient les différents paramètres, au cours des expériences, en analysant un grand nombre de spectres Raman. On peut alors déterminer l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction des paramètres expérimentaux.

De ce travail, il ressort que la difficulté provient en partie du pré-traitement et du traitement des données spectrales obtenus lors des différentes cartographies.

La soustraction de la ligne de base de façon automatique sur l'ensemble des spectres nous a parue de spectres Raman. Nous avons aussi été obligé de recentrer les spectres à cause de problème de décalages en fréquence se produisant entre les différentes manipulations. De plus, la réduction des données et la *coupe* des spectres en leurs extrémités ont grandement simplifié le traitement des spectres.

En ce qui concerne le traitement des données spectrales par une analyse multivariable, la principale difficulté provient dans la choix des composantes principales, et dans la reconstitution des spectres purs (cibles) par ces composantes principales. D'autres méthodes, plus adaptées à ce type de problème (PLS, EFA, RAFA, etc.) pourront être envisagées. Cependant nos connaissances en analyse multivariable ne nous ont pas permis, dans un premier temps, d'utiliser ces méthodes. Des programmes informatiques (sous Scilab) pour effectuer le pré-traitement et le traitement des données, ont été écrit pour obtenir un traitement le mieux adapté à nos types de données et à notre problème.

Le but de ce travail était de déterminer expérimentalement par spectroscopie Raman confocale les profils de concentration dans la membrane et ceci pour les expériences de dialyse et d'électrodialyse. Dans les cas les plus simples, nous avons pu tracer les profils de concentration en fonction des points sondés par le faisceau laser dans la membrane et aussi en fonction du temps. L'établissement d'un état stationnaire a aussi pu être observé.

Enfin, la caractérisation du transport ionique pour la membrane AW a été effectuée grâce à des mesures de conductivité, de l'établissement de l'isotherme d'échange ionique ainsi que grâce à des mesures de nombres de transport. L'obtention de la valeur du pK intrinsèque de la membrane nous a permis d'avoir une meilleure connaissance de la membrane AW et de son comportement en milieu acide. Ces valeurs couplées avec les profils de concentration en fonction des coordonnées spatiales nous ont permis de mieux aborder les phénomènes de transport ionique dans les membranes.

Annexes

8.14.6 La radiation électromagnétique

8.14.6.1 Propagation d'une onde plane électromagnétique

NOUS DEVONS CONSIDÉRER les lois qui gouvernent la propagation de la radiation, c'est à dire la propagation des champs électrique et magnétique qui constituent la radiation. Pour cela, appliquons les lois de Maxwell pour la propagation des ondes dans le vide. Dans le cas d'une onde plane harmonique, les quantités propagées varient perpendiculairement à la direction de propagation ; de plus, cette variation est harmonique dans le temps et dans le déplacement le long de la direction de propagation.

8.14.6.2 Représentation mathématique

Si l'on considère une onde électromagnétique plane, se propageant dans le vide selon un axe z dans la direction positive, une des conséquences des équations de Maxwell est que l'onde ne possède pas de composantes longitudinale, elle n'est formée que de composantes transverses. Si l'on choisit le système d'axes de façon à ce que l'axe des x soit parallèle au vecteur champ électrique, l'intensité du champ électrique a seulement une composante E_x que l'on peut écrire

$$E_x = E_{x0} \cdot \cos(\omega(t - \frac{z}{c}) + \varphi_x) \quad (8.10)$$

où E_{x0} est l'amplitude maximale de E_x , ω la pulsation, t le temps, z le déplacement le long de l'axe z , c la vitesse de propagation et φ_x le déphasage.

Le vecteur champ magnétique associé est perpendiculaire au vecteur champ électrique et, dans ce cas, il est parallèle à l'axe des y . L'intensité du champ magnétique a lui aussi uniquement une composante H_y et, de plus, est en phase avec E_x . On peut donc écrire pour H_y

$$H_y = H_{y0} \cdot \cos(\omega(t - \frac{z}{c}) + \varphi_x). \quad (8.11)$$

On remarque ainsi que les amplitudes relatives de E_x et H_y varient en phase. De ce fait, le rapport de ces amplitudes est constant ; il est dénommé impédance du vide et il peut s'écrire

$$\frac{E_x}{H_y} = \mu_0 c = \mu_0^{\frac{1}{2}} \cdot \varepsilon_0^{-\frac{1}{2}} = 377 \text{ ohms} \quad (8.12)$$

où μ_0 est la perméabilité et ε_0 la permittivité du vide.

En général, on s'intéresse qu'aux variations de E ou de H en fonction du temps pour une valeur fixe de z , ce qui simplifie les équations précédentes.

8.14.6.3 Énergies liées à la radiation

La présence d'une radiation électromagnétique implique celle d'énergie dans l'espace occupé par cette radiation. La densité d'énergie électrique ρ_{elec} est donnée par $\frac{1}{2}\varepsilon_0 E_x^2$ et la densité d'énergie magnétique ρ_{mag} par $\frac{1}{2}\mu_0 H_y^2$. Ces densités d'énergie sont en phases et sont égales, d'où

$$\frac{\frac{1}{2}\varepsilon_0 E_x^2}{\frac{1}{2}\mu_0 H_y^2} = \varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1. \quad (8.13)$$

La densité totale d'énergie, ρ_{totale} à différentes positions le long de la direction de propagation et à différents instants, est donnée par

$$\rho_{totale} = \rho_{elec} + \rho_{mag} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 E_x^2 + \frac{1}{2}\mu_0 H_y^2 = \varepsilon_0 E_x^2 = \mu_0 H_y^2. \quad (8.14)$$

Il est à remarquer que pour les radiations qui nous intéressent (radiations visibles), la période est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la réponse de n'importe quel détecteur. En conséquence, seules les propriétés moyennes sur le temps pourront être mesurées. Pour une onde plane, $\overline{E_x^2}$ et $\overline{H_y^2}$, sont les valeurs moyennes sur le temps, pour une période, du carré des intensités des champs électrique et magnétiques et sont données par $\overline{E_x^2} = \frac{1}{2}E_{x0}^2$ et $\overline{H_y^2} = \frac{1}{2}H_{y0}^2$. De la même façon, $\overline{\rho_{totale}}$ est l'énergie moyenne totale et peut s'écrire :

$$\overline{\rho_{totale}} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 E_{x0}^2 = \frac{1}{2}\mu_0 H_{y0}^2. \quad (8.15)$$

La quantité d'énergie radiative qui passe à travers une surface d'aire unité, perpendiculaire à la direction de propagation, en une seconde, peut être obtenue en multipliant la densité totale d'énergie moyenne par la vitesse de propagation. Cette quantité est appelée irradiancance ou densité de flux P ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). Son expression en fonction, du champ électrique est :

$$P = c\varepsilon_0 \overline{E_x^2} = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 E_{x0}^2. \quad (8.16)$$

En l'exprimant en fonction du champ magnétique, on obtient :

$$P = c\mu_0 \overline{H_x^2} = \frac{1}{2}c\mu_0 H_{x0}^2. \quad (8.17)$$

On peut remarquer ici que cette quantité est en tout point proportionnelle au carré du champ électrique. Ceci peut être mis en opposition avec l'intensité émise par une source ponctuelle (I), qui est le rapport de la puissance $d\Phi$, contenue dans un cône formant un angle solide dans une direction donnée, par cet angle solide $d\Phi$, on trouve :

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (8.18)$$

où $d\Omega = \frac{dA}{r^2}$, avec dA l'aire de la section de cône perpendiculaire à l'axe du cône et r la distance de cet axe à la source ponctuelle. L'irradiancance produite par un point source décroît comme $\frac{1}{r^2}$, alors que l'irradiancance d'un faisceau parallèle de radiation électromagnétique reste la même en tout point le long de son axe de propagation.

Une autre approche qui permettrait de calculer le flux d'énergie, est d'introduire le vecteur de Poynting. Ce vecteur n'est autre que le produit vectoriel des vecteurs champ électrique et champ magnétique. Les vecteurs perpendiculaires, champ magnétique et

champ électrique, sont orientés de telle façon que leur produit vectoriel est dans la direction de propagation. Ce vecteur de Poynting, \vec{S} , est donnée par :

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}. \quad (8.19)$$

Pour une onde électromagnétique, ce vecteur de Poynting peut être vu comme le flux d'énergie par unité de temps et d'aire, dans la direction de propagation. L'amplitude de ce vecteur correspond ainsi à l'irradiance et il est une mesure de l'intensité de radiation. Pour une onde plane, la valeur instantanée de ce vecteur pour une valeur de z , est donnée par :

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H} = E_x H_y (\vec{i} \wedge \vec{j}) = E_x H_y \vec{k} \quad (8.20)$$

$$= \mu_0 c H_y^2 \vec{k} = \varepsilon_0 c E_x^2 \vec{k}. \quad (8.21)$$

Dans cette expression, les vecteurs \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} sont les vecteurs unitaires sur les axes x , y et z . La valeur moyenne pour une période du vecteur de Poynting est donnée par :

$$\bar{S} = c \varepsilon_0 \overline{E_x^2} \vec{k} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_{x0}^2 \vec{k} \quad (8.22)$$

$$= \mu_0 c \overline{H_y^2} \vec{k} = \frac{1}{2} \mu_0 H_{y0}^2 \vec{k}. \quad (8.23)$$

8.14.6.4 Polarisation

L'onde plane que nous avons considérée jusqu'ici, se propageait selon l'axe z et avait le vecteur électrique parallèle à l'axe x et le vecteur magnétique parallèle à l'axe y . L'onde et la radiation associée, ainsi décrites, ont une polarisation plane, cette description n'est complète que si le plan de polarisation est défini. Historiquement, le plan de polarisation était celui contenant la direction de propagation et le vecteur champ magnétique. La direction du vecteur champ magnétique donnait par référence la direction de polarisation. Toutefois, le plan de polarisation peut être défini par le vecteur champ électrique. Pour éviter toute ambiguïté, il est commode de définir une direction de vibration et un plan de vibration ; ce sont respectivement la direction du champ de vecteur et la direction de propagation, le vecteur en question étant toujours spécifié. Ainsi, pour l'onde plane, la direction de vibration du vecteur électrique est la direction des x , et le plan de vibration du vecteur électrique est le plan xz . Cette onde est dite polarisée linéairement.

8.14.6.5 Facteurs de dépolarisation

Lorsqu'une radiation électromagnétique interagit avec un système, l'état de polarisation de la radiation diffusée est, dans le cas général, différente de celle de la radiation incidente. Ces changements sont des paramètres importants pour la diffusion Raman, car ils peuvent être reliés à la symétrie des espèces diffusantes. Nous allons considérer l'expression qui peut donner le changement de l'état de polarisation. Le plan de diffusion est défini comme étant le plan contenant la direction de propagation de la radiation incidente et la direction d'observation. Pour une radiation incidente polarisée linéairement, dont le vecteur électrique est parallèle au plan diffusant, on définit un facteur de dépolarisation $\rho_{\parallel}(\theta)$ pour une direction d'observation dans le plan diffusant et faisant un angle θ avec la direction de propagation de la radiation incidente par le rapport d'intensité :

$$\rho_{\parallel}(\theta) = \frac{I_{\perp}^{\parallel}(\theta)}{I_{\parallel}^{\parallel}(\theta)}. \quad (8.24)$$

Dans cette expression, le symbole précédant I donne la relation qui existe entre l'orientation du vecteur électrique incident et le plan de diffusion, le symbole suivant I donne la relation entre le vecteur électrique de la radiation diffusée et le plan de diffusion.

De façon similaire, si le vecteur électrique de la radiation incidente est perpendiculaire au plan de diffusion, on définit le facteur de dépolarisation $\rho_{\perp}(\theta)$ par :

$$\rho_{\perp}(\theta) = \frac{I_{\parallel}^{\perp}(\theta)}{I_{\perp}^{\perp}(\theta)}. \quad (8.25)$$

8.14.6.6 Les sources de radiations électromagnétiques

La plus importante source de radiations électromagnétiques est le dipôle électrique oscillant. Les sources de radiations électromagnétiques peuvent ainsi être des dipôles magnétiques oscillants, ou bien des multipôles électriques ou magnétiques d'ordres supérieurs. L'intensité de la radiation issue d'un dipôle électrique est en général supérieure de plusieurs ordres de grandeur à l'intensité produite par les autres sources de radiations. De plus, la majeure partie de la diffusion Raman ayant comme origine l'oscillation d'un dipôle électrique, nous ne considérons pour la suite que ce dipôle.

Un dipôle est formé d'une paire de charges d'égale grandeur mais de signe opposé, séparées par une certaine distance. Si le vecteur \vec{s} est orienté de la charge $-q$ vers la charge $+q$, et si son amplitude est égale à la distance entre les charges, le moment dipolaire P est défini par :

$$\vec{P} = q\vec{s}. \quad (8.26)$$

Si ce dipôle oscille harmoniquement avec une pulsation ω , il produit une radiation électromagnétique de pulsation ω . Ce dipôle peut être défini par :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cos(\omega t) \quad (8.27)$$

P_0 étant l'amplitude du vecteur oscillant.

En utilisant les lois de la théorie électromagnétique, il est relativement aisé de calculer les intensités des champs électrique et magnétique, produites comme des fonctions du temps et de la position, pour un dipôle électrique oscillant dans le vide. Pour un dipôle dont la position et l'orientation sont données dans la figure suivante, les expressions des champs électrique et magnétique en tout point de coordonnées r , θ et φ par :

$$\vec{E} = \frac{(-\omega^2 P \sin\theta)}{(4\pi\epsilon_0 r c^2)} \vec{j} \quad (8.28)$$

$$\vec{H} = \frac{(-\omega^2 P \sin\theta)}{(4\pi r c)} \vec{k} \quad (8.29)$$

Une condition de cette relation, est qu'il faut que $s \ll r$, $s \ll \lambda$ et $r \gg \lambda$, où λ est la longueur d'onde de la radiation de pulsation ω . Ces conditions sont satisfaites pour des dipôles d'origine moléculaire et pour une radiation dans le visible. Il est à noter que \vec{E} et \vec{H} se propagent avec une vitesse c et varient comme l'inverse de la distance r au

dipôle. Les deux vecteurs varient aussi avec ω^2 , ils sont proportionnels au carré de la fréquence. En ce qui concerne leurs amplitudes, elles ont la même dépendance angulaire qui est déterminée par $\sin\theta$. Les amplitudes de \vec{E} et de \vec{H} sont maximales dans un plan équatorial au dipôle, et égales à zéro selon l'axe du dipôle. Pour qualifier leurs directions, on peut remarquer que \vec{E} est dans le plan passant par l'axe du dipôle et que \vec{H} est, lui, azimutal. Selon les équations précédentes, le rapport des amplitudes de \vec{E} et \vec{H} est égal à $(\frac{\mu_0}{\epsilon_0})^{\frac{1}{2}}$. Ces quelques considérations sur les vecteurs \vec{E} et \vec{H} produits par un dipôle oscillant coïncident exactement avec la définition que nous avons donnée d'une onde plane électromagnétique.

Maintenant que nous avons relié l'amplitude du dipôle oscillant à l'intensité des champ électrique et magnétique, nous pouvons exprimer, en fonction de l'amplitude de ce dipôle, la densité d'énergie et la puissance par unité de surface de cette radiation au point de coordonnées r , θ et φ . En combinant les équations, nous pouvons écrire la densité totale d'énergie instantanée par :

$$\rho_{totale} = \frac{\omega^4 P^2 \sin^2\theta}{16\pi^2 \epsilon_0 c^4 r^2} = \frac{\pi^2 \tilde{\nu}^4 P^2 \sin^2\theta}{\epsilon_0 r^2} \quad (8.30)$$

On obtient aussi l'équation suivante :

$$\bar{\rho}_{totale} = \frac{\omega^4 P_0^2 \sin^2\theta}{32\pi^2 \epsilon_0 c^4 r^2} = \frac{\pi^2 \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2\theta}{2\epsilon_0 r^2}. \quad (8.31)$$

On peut ainsi la valeur instantanée du vecteur de Poynting :

$$\vec{S}_{inst} = \frac{\omega^4 P^2 \sin^2\theta}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3 r^2} \cdot \vec{i} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P^2 \sin^2\theta}{\epsilon_0 r^2} \cdot \vec{i} \quad (8.32)$$

Le vecteur de Poynting est un vecteur entièrement radial comme on peut le voir sur la figure suivante. Sa dépendance angulaire est déterminée par $\sin^2\theta$, son amplitude est égale à zéro sur l'axe du dipôle et elle est maximale sur le plan équatorial.

Dans l'expression donnant la valeur moyenne du vecteur de Poynting, nous pouvons déduire l'énergie moyenne par seconde ou la puissance moyenne pour une oscillation du dipôle, qui passe au travers de la surface dA à une distance r du dipôle, où r fait un angle θ avec la direction du dipôle. Nous appellerons $d\Phi$ la puissance moyenne, telle que :

$$d\Phi = |\vec{S}| dA \quad (8.33)$$

En substituant l'expression de $|\vec{S}|$, on obtient :

$$d\Phi = \frac{\omega^4 P_0^2 \sin^2\theta dA}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3 r^2} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2\theta dA}{2\epsilon_0 r^2} \quad (8.34)$$

où $d\Omega = \frac{dA}{r^2}$ et nous pouvons écrire l'expression suivante :

$$d\Phi = \frac{\omega^4 P_0^2 \sin^2\theta d\Omega}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2\theta d\Omega}{2\epsilon_0}. \quad (8.35)$$

La puissance totale émise par le dipôle s'obtient en intégrant sur $d\Omega$, ceci donne :

$$\Phi = \frac{\omega^4 P_0^2}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \int \sin^2\theta d\Omega \quad (8.36)$$

où $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ et on obtient :

$$\Phi = \frac{\omega^4 P_0^2}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} \cdot \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\phi=0}^{\pi} \sin^3 \theta \, d\theta d\phi \quad (8.37)$$

Cette intégrale a pour valeur $\frac{8\pi}{3}$ d'où

$$\Phi = \frac{\omega^4 P_0^2}{12\pi \varepsilon_0 c^3} = \frac{4\pi^3 c \tilde{\nu}^4 P_0^2}{3\varepsilon_0} \quad (8.38)$$

D'après les équations précédentes, on peut obtenir l'intensité diffusée I pour un dipôle dans une direction donnée par l'équation suivante

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\omega^4 P_0^2 \sin^2 \theta}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2 \theta}{2\varepsilon_0} \quad (8.39)$$

8.14.6.7 Notion de section efficace

En diffusion, quand un dipôle induit par un champ électrique d'une radiation donne naissance à une autre radiation, il est intéressant d'introduire la notion de section efficace de diffusion. Si la diffusion est induite par un faisceau de radiation monochromatique d'irradiance P , où $P = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2$ et où E_0 est l'amplitude du champ électrique, nous pouvons montrer que l'amplitude du moment du dipôle induit est proportionnelle à E_0 . La puissance totale Φ émise par un dipôle induit est proportionnelle à E_0^2 . Ainsi le rapport totale diffusée par l'irradiance de la radiation incidente est indépendant de E_0^2 et, de plus, il a la dimension d'une aire. Ce rapport, noté σ , est tel que

$$\sigma = \frac{\Phi}{P} \quad (8.40)$$

σ est donc la mesure du rapport entre la puissance diffusée et l'irradiance du faisceau incident.

8.14.6.8 Propagation dans l'air

Toutes les relations introduites jusqu'ici supposent la propagation des radiations électromagnétiques dans le vide. Dans l'air, les valeurs de la longueur d'onde et de la vitesse de propagation de la radiation sont légèrement différentes de celles dans le vide.

Si u est la vitesse de propagation dans l'air, nous pouvons écrire

$$\frac{1}{\lambda_{air}} = \nu \left(\frac{1}{u} \right), \quad (8.41)$$

en opposition avec

$$\nu_{vide} = \frac{1}{\lambda_{vide}} = \nu \left(\frac{1}{c} \right). \quad (8.42)$$

Les vitesses de propagation dans l'air et dans le vide sont reliées par

$$n = \frac{c}{u} \quad (8.43)$$

où n est l'indice de réfraction, ainsi

$$\nu_{vide} = \left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{1}{\lambda_{air}} \right), \quad (8.44)$$

n et u varient tous les deux avec la fréquence de radiation. En conséquence, $\nu_{\tilde{vide}}$ est relié à la fréquence ν par un facteur de proportionnalité constant, alors que $\frac{1}{\lambda_{air}}$ ne l'est pas. On ne peut donc strictement comparer que les valeurs de $\nu_{\tilde{vide}}$. Toutefois, en spectroscopie Raman, les longueurs d'onde sont mesurées dans l'air, et des corrections appropriées peuvent alors donner $\nu_{\tilde{vide}}$. En général, on donne pour la longueur d'onde de la raie excitatrice pour les spectres Raman, λ_{air} (en Å ou nm) mais on donne $\nu_{\tilde{vide}}$ (en cm^{-1}) pour les autres signaux.

8.14.7 Traitement classique de la diffusion Raman de vibration

8.14.7.1 Introduction

Le phénomène de diffusion de la lumière peut être expliqué, de façon classique, en termes de radiations électromagnétiques produites par un multidipôle induit dans le système diffusant par le champ électrique et magnétique de la radiation incidente. Le traitement classique de la diffusion Raman ne peut expliquer tous les aspects de cette diffusion. Il peut toutefois servir d'introduction à un traitement plus rigoureux par la mécanique quantique. Pour les vibrations moléculaires, beaucoup de résultats resteront valides après l'introduction de la mécanique quantique, mais pour la rotation, cela ne sera pas le cas. En effet, la théorie classique de la mécanique ne décrit pas le mouvement de rotation en fréquences discrètes. C'est pourquoi le traitement classique exclut le spectre Raman de rotation.

8.14.7.2 Le dipôle électrique induit

Dans la majorité des systèmes, on considère seulement le moment électrique du dipôle induit P qui est relié au champ électrique de la radiation incidente par

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \quad (8.45)$$

où

$$\begin{cases} P^{(1)} = \alpha \cdot E \\ P^{(2)} = \frac{1}{2} \beta \cdot E \cdot E \\ P^{(3)} = \frac{1}{2} \gamma \cdot E \cdot E \cdot E \end{cases} \quad (8.46)$$

Dans ces équations, P et E sont des vecteurs dont les unités sont des C.m et des V.m^{-1} respectivement.

α est le tenseur de polarisabilité dont chaque élément s'exprime en $\text{C.V}^{-1}.\text{m}^2$.

β est le tenseur d'hyperpolarisabilité.

γ est le second tenseur d'hyperpolarisabilité.

β et γ ont des ordres de grandeur tellement faibles par rapport à α , qu'ils ne peuvent pas avoir une influence sur P que si l'intensité du champ électrique de la radiation incidente atteint des valeurs de 10^9 à 10^{10} V.m^{-1} . Ces intensités de champ ne sont atteintes que dans des impulsions laser. La diffusion Raman classique ou linéaire est observée avec des intensités de champ p électrique beaucoup moins importantes, où β et γ ne jouent aucun rôle, et donc elle peut être expliquée par le dipôle linéaire induit $P^{(1)}$.

8.14.7.3 Le tenseur de polarisabilité

Nous allons considérer l'équation où P et E sont des vecteurs et α un tenseur symétrique dont les composantes sont des réels. Ces résultats impliquent que l'amplitude de P est

reliée à l'amplitude de E par trois équations linéaires :

$$\begin{cases} P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{cases} \quad (8.47)$$

Les neuf coefficients α_{ij} sont des éléments réels du tenseur α . Puisque nous l'avons considéré comme symétrique, alors on a $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Le tenseur a donc au maximum six éléments distincts qui sont tous réels.

8.14.7.4 L'ellipsoïde de polarisabilité

Le tenseur de polarisabilité peut être représenté graphiquement par un ellipsoïde : l'ellipsoïde de polarisabilité. On considère l'équation :

$$\alpha_{xx}x^2 + \alpha_{yy}y^2 + \alpha_{zz}z^2 + \alpha_{xy}xy + 2\alpha_{yz}yz + 2\alpha_{zx}zx = 1 \quad (8.48)$$

Cette équation est celle d'un ellipsoïde centré à l'origine des coordonnées du système, mais dont les axes ne coïncident pas avec les axes de coordonnées. Il est à remarquer que le long des axes principaux a , b et c de l'ellipsoïde, et seulement le long de ces axes, la direction de P est la même que celle de E . Ainsi, pour ces directions, il est possible d'écrire que :

$$\begin{cases} P_a = \alpha_a E_a \\ P_b = \alpha_b E_b \\ P_c = \alpha_c E_c \end{cases} \quad (8.49)$$

où α_a , α_b et α_c sont les polarisabilités le long des axes principaux de l'ellipsoïde. En conséquence, une rotation judicieuse des axes de coordonnées les faisant coïncider avec les axes principaux de l'ellipsoïde, permet de simplifier le tenseur de polarisabilité puisque $\alpha_{XY} = \alpha_{YZ} = \alpha_{ZX} = 0$. Dans ce nouveau système de coordonnées, l'équation précédente devient :

$$\begin{cases} P_X = \alpha_{XX}E_X \\ P_Y = \alpha_{YY}E_Y \\ P_Z = \alpha_{ZZ}E_Z \end{cases} \quad (8.50)$$

Le tenseur de polarisabilité s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (8.51)$$

où α_{XX} , α_{YY} et α_{ZZ} sont les polarisabilités principales.

Le changement d'orientation des axes, conservant la même origine, implique un changement des valeurs pour les différentes composantes du tenseur de polarisabilité. Cependant, certaines combinaisons de ces composantes restent invariables. Ainsi, pour un tenseur symétrique, on définit la polarisabilité moyenne a par :

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (8.52)$$

et l'anisotropie δ par :

$$\delta^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)]. \quad (8.53)$$

Dans le cas particulier, où les axes de coordonnées coïncident avec les axes principaux de l'ellipsoïde, nous avons :

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (8.54)$$

et

$$\delta^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2]. \quad (8.55)$$

Si les trois valeurs principales de la polarisabilité sont égales (cas d'un système isotrope), nous obtenons $\delta = 0$. δ est donc bien une mesure de l'anisotropie de la polarisabilité. Nous avons étudié jusqu'ici que le cas d'un système fixe soumis au champ électrique d'une radiation incidente. Si ce système est en libre rotation, il est nécessaire d'effectuer la moyenne sur toutes les orientations possibles pour le système. Nous avons établi précédemment que la puissance de la radiation diffusée par un dipôle induit en rotation libre, était déterminée par la valeur moyenne du carré de l'intensité du dipôle induit. Nous devons donc calculer aussi la moyenne du carré des composantes du tenseur sur toutes les orientations possibles.

Nous obtenons pour un tenseur symétrique :

$$\overline{\alpha_{XX}^2} = \overline{\alpha_{YY}^2} = \overline{\alpha_{ZZ}^2} = \frac{45a^2 + \delta^2}{45} \quad (8.56)$$

$$\overline{\alpha_{YX}^2} = \overline{\alpha_{ZY}^2} = \overline{\alpha_{ZX}^2} = \frac{\delta^2}{15} \quad (8.57)$$

$$\overline{\alpha_{XX}\alpha_{YY}} = \overline{\alpha_{YY}\alpha_{ZZ}} = \overline{\alpha_{ZZ}\alpha_{XX}} = \frac{45a^2 - 2\delta^2}{45} \quad (8.58)$$

8.14.7.5 Décomposition du tenseur

Le tenseur symétrique de polarisabilité α peut être écrit comme étant la somme de deux autres tenseurs symétriques : un tenseur isotrope α_{iso} et un tenseur anisotrope α_{ani} . Ces tenseurs sont de la forme suivante :

$$\alpha_{iso} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad (8.59)$$

$$\alpha_{ani} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} - a & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} - a & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} - a \end{pmatrix} \quad (8.60)$$

Il est clair que $\alpha = \alpha_{iso} + \alpha_{ani}$.

De tout ceci, il découle que, pour un tenseur symétrique réel, l'intensité d'une radiation diffusée peut être exprimée comme la somme de deux contributions : une **partie isotrope** due à a^2 et une **partie anisotrope** due seulement à δ^2 .

8.14.8 Traitement partiel de la diffusion Raman par la mécanique quantique

8.14.8.1 Introduction

Conformément à la théorie quantique, une radiation est émise ou absorbée par un système présentant une transition entre deux niveaux d'énergie discrets et cette radiation est elle-même quantifiée par une énergie discrète par photon. La théorie quantique, pour les processus spectroscopiques, traite la radiation et la molécule comme un seul système, et elle regarde comme l'énergie peut être transférée en fonction des interactions entre la molécule et la radiation. Le traitement complet étant beaucoup trop complexe, on procède à un compromis en traitant la radiation de façon classique, et en étudiant par la mécanique quantique, les perturbations du système moléculaire.

Nous pouvons tout d'abord remarquer, que pour qu'une transition entre deux niveaux d'énergie donne lieu à une émission ou à une absorption de radiation, il faut que le moment de transition, associé aux états moléculaires final et initial, soit différent de zéro. En utilisant la notation des brackets de Dirac, le moment de transition est défini par :

$$P_{fi} = \langle \Psi_f | P | \Psi_i \rangle \quad (8.61)$$

où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde pour les états initial et final et P est l'opérateur approprié pour le moment dipolaire. Pour une absorption directe, l'opérateur correspondant est celui du moment dipolaire induit. En général, non seulement Ψ_i et Ψ_f mais aussi P sont des fonctions des coordonnées moléculaires et du temps.

Le traitement qui sera présenté ne concerne que le calcul des amplitudes du moment de transition. Ceci évite les complications qui proviennent de la théorie des perturbations dépendant du temps. La connaissance de l'amplitude du moment de transition suffit pour déterminer l'intensité des radiations pour des systèmes non absorbants.

8.14.8.2 Amplitude du moment de transition pour la diffusion

Généralités Nous avons donné, en accord avec la théorie classique, l'amplitude du dipôle induit associé à la diffusion Raman dont l'équation est :

$$P_0^{(1)} = \alpha E_0 \quad (8.62)$$

Pour la mécanique quantique, si la transition de l'état initial i à l'état final f est induite par une radiation de pulsation ω , l'amplitude du moment de transition associé à ce changement est donnée par :

$$[P_0^{(1)}]_{fi} = \langle \Psi_f | \alpha | \Psi_i \rangle E_0 \quad (8.63)$$

où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde indépendantes du temps et des états initial et final. En général, les fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_f ainsi que le tenseur de polarisabilité α sont des fonctions de toutes les coordonnées du système et l'intégrale est sur tout l'espace de configuration. On remarque que le vecteur champ électrique ne fait pas partie de l'intégrale. Ceci explique par le fait que la longueur d'onde de la radiation incidente est beaucoup plus grande que la taille des molécules diffusantes. On considère donc que le champ électrique est le même en tout point de la molécule.

Matrice des éléments de polarisabilité Nous pouvons exprimer l'équation précédente comme une combinaison d'équations linéaires :

$$\begin{cases} (P_{x0}^{(1)})_{fi} = (\alpha_{xx})_{fi}E_{x0} + (\alpha_{xy})_{fi}E_{y0} + (\alpha_{xz})_{fi}E_{z0} \\ (P_{y0}^{(1)})_{fi} = (\alpha_{yx})_{fi}E_{x0} + (\alpha_{yy})_{fi}E_{y0} + (\alpha_{yz})_{fi}E_{z0} \\ (P_{z0}^{(1)})_{fi} = (\alpha_{zx})_{fi}E_{x0} + (\alpha_{zy})_{fi}E_{y0} + (\alpha_{zz})_{fi}E_{z0} \end{cases} \quad (8.64)$$

où

$$\begin{cases} (\alpha_{xx})_{fi} = \langle \Psi_f | \alpha_{xx} | \Psi_i \rangle \\ (\alpha_{xy})_{fi} = \langle \Psi_f | \alpha_{xy} | \Psi_i \rangle \end{cases} \quad (8.65)$$

Les $[\alpha_{xy}]_{fi}$ sont dénommés les composantes du tenseur de polarisabilité de transition $[\alpha]_{fi}$. Les trois équations précédentes correspondent à la diffusion Rayleigh si les états initial et final sont les mêmes et à la diffusion Raman si ces états sont différents.

Séparation entre rotation et vibration Nous allons examiner en détail la constitution des éléments de la matrice du tenseur de polarisabilité $[\alpha_{xy}]_{fi}$ pour la diffusion Raman. Nous limiterons nos considérations aux transitions vibrationnelles et rotationnelles induites par une radiation de pulsation ω_0 sur une molécule dans son état électronique fondamental. Si certaines conditions sont satisfaites, nous pouvons écrire :

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \langle \Psi_f \Theta_f | \alpha_{xy} | \Psi_i \Theta_i \rangle \quad (8.66)$$

où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde de vibration indépendantes du temps et Θ_i et Θ_f les fonctions d'onde de rotation indépendantes du temps pour les états initial et final. α_{xy} est la composante xy de la polarisabilité pour la molécule. L'équation précédente n'est valable que sous certaines conditions :

- la fréquence d'excitation doit être beaucoup plus grande que la plus grande fréquence des transitions de vibration ou de rotation de la molécule ;
- la fréquence d'excitation doit être beaucoup plus petite que la plus faible fréquence de transition électronique de la molécule ;
- l'état électronique fondamental ne doit pas être, normalement, dégénéré.

Si l'on considère deux systèmes d'axes, xyz un système de coordonnées fixes et $x'y'z'$ un système de coordonnées lié à la molécule, les deux systèmes ayant la même origine, le développement de l'équation précédente donne :

$$\alpha_{xy} = \sum_{x'y'} \alpha_{x'y'} \cos(xx') \cos(yy') \quad (8.67)$$

Les composantes α_{xy} sont des fonctions à la fois des coordonnées de rotation et de vibration, alors que les composantes $\alpha_{x'y'}$ sont seulement fonctions des coordonnées de vibration. On obtient alors :

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \sum_{x'y'} [\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} \langle \Theta_{R^f} | \cos(xx') \cos(yy') | \Theta_{R^i} \rangle \quad (8.68)$$

avec

$$[\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} = \langle \Psi_v | \alpha_{x'y'} | \Psi_{v^i} \rangle \quad (8.69)$$

Dans ces équations v^i et v^f sont les nombres quantiques de vibrations, R^i et R^f les nombres quantiques de rotation dans les états initial et final. Les règles de sélection pour la vibration pourront être déterminées par les propriétés du premier terme et les règles de sélection pour la rotation par les propriétés du deuxième terme.

8.14.8.3 Les transitions vibrationnelles

Généralités En général, l'évaluation des équations précédentes demande la prise en compte des termes vibrationnels et rotationnels. Mais, pour un système dont les molécules sont en libre rotation, si la structure fine de rotation ne nous intéresse pas, on peut négliger dans l'évaluation les termes de rotation. Nous nous retrouvons dans le cas où il nous faut prendre la moyenne et la somme sur toutes les transitions de rotations permises. Pour obtenir les relations donnant les intensités et les propriétés de polarisation des radiations diffusées pour des transitions vibrationnelles, on utilise simplement les moyennes des carrés des composantes de polarisation des transitions vibrationnelles. Elles sont de la forme :

$$\overline{[\alpha_{xx}]_{v^f v^i}^2}; \overline{[\alpha_{xy}]_{v^f v^i}^2}; \overline{[\alpha_{xx}]_{v^f v^i} [\alpha_{xy}]_{v^f v^i}}, \quad (8.70)$$

et sont reliés aux invariants du tenseur de polarisabilité de transition $[a]_{v^f v^i}^2$ et $[\delta]_{v^f v^i}^2$.

Décomposition des éléments du tenseur de polarisabilité de transition en fonction des coordonnées normales On obtient :

$$\alpha_{x'y'} = (\alpha_{x'y'})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (8.71)$$

En introduisant les deux premiers termes de cette équation dans l'équation précédente, on obtient :

$$[\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} = (\alpha_{x'y'})_0 \langle \Phi_{v^f} | \Phi_{v^i} \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \Phi_{v^f} | Q_k | \Phi_{v^i} \rangle \quad (8.72)$$

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fonction d'onde totale de vibration est le produit des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique pour chaque mode normal, soit :

$$\Psi_v = \prod_k \Phi_{v^k} Q_k \quad (8.73)$$

où $\Phi_{v^k} Q_k$ est la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique associée à la coordonnée normale Q_k . Le produit est effectué sur toutes les coordonnées normales. En introduisant l'expression de Φ_v dans la relation précédente, on obtient :

$$[\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} = (\alpha_{x'y'})_0 \langle \prod_k \Phi_{v_k^f}(Q_k) | \prod_k \Phi_{v_k^i}(Q_k) \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \prod_k \Phi_{v_k^f}(Q_k) | Q_k | \prod_k \Psi_{v_k^i}(Q_k) \rangle \quad (8.74)$$

Pour continuer, nous avons besoin de rappeler les propriétés des fonctions de l'oscillateur harmonique, soit :

$$\langle \Phi_{v_k^f}(Q_k) | \Phi_{v_k^i}(Q_k) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } v_k^f \neq v_k^i \\ 1 & \text{si } v_k^f = v_k^i \end{cases} \quad (8.75)$$

$$\langle \Phi_{v_k^f}(Q_k) | Q_k | \Phi_{v_k^i}(Q_k) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } v_k^f = v_k^i \\ (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} & \text{si } v_k^f = v_k^i + 1 \\ (v_k^i)^{\frac{1}{2}} b_{vk} & \text{si } v_k^f = v_k^i - 1 \end{cases} \quad (8.76)$$

$$\text{où } b_{vk}^2 = \frac{h}{8\pi^2\nu_k} = \frac{h}{8\pi^2c\nu_k} = \frac{h}{4\pi\omega_k}.$$

Les règles générales de sélection Le premier terme de cette équation, qui implique une composante du tenseur de polarisabilité à l'équilibre, est donc relatif à la diffusion Rayleigh. A cause de l'orthogonalité de l'oscillateur harmonique, ce terme sera différent de zéro si aucun des nombres quantiques de vibration ne change entre l'état initial et l'état final. Le deuxième terme de l'équation est fonction d'une composante du tenseur de polarisabilité dérivé, i induit donc la diffusion Raman. On considère le k^{ieme} produit du deuxième terme. Pour tous les modes normaux sauf pour le k^{ieme} , le nombre quantique de vibration doit être le même dans l'état initial et l'état final, c'est à dire que $v_j^i = v_j^f$ pour $j \neq k$; pour le k^{ieme} mode, le nombre quantique de vibration doit seulement changer par unité : $v_k^f = v_k^i \pm 1$. Pour $\Delta v_k = 1$, le moment de transition est associé à la diffusion **Raman Stokes**; pour $\Delta v_k = -1$, c'est la diffusion **Raman anti-Stokes**. Ces règles sont à appliquer pour chaque mode normal et pour les six éléments indépendants de la matrice de polarisabilité. Le k^{ieme} terme de la somme de l'équation prend la valeur :

$$(v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (8.77)$$

si $v_k^f = v_k^i + 1$ et $v_j^f = v_j^i$ pour toutes les autres Q_j et donc :

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_k^i+1^f, v_k^i} = (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 = (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} (\alpha'_{x'y'})_k \quad (8.78)$$

et

$$(v_k^i)^{\frac{1}{2}} b_{vk} \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (8.79)$$

si $v_k^f = v_k^i - 1$ et $v_j^f = v_j^i$ pour tous les autres Q_j d'où

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_k^i-1^f, v_k^i} = (v_k^i)^{\frac{1}{2}} b_{vk} \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q_k} \right)_0 = (v_k^i)^{\frac{1}{2}} b_{vk} (\alpha'_{x'y'})_k \quad (8.80)$$

Le k^{ieme} terme de la somme est dans les autres cas égal à zéro. Nous pouvons remarquer que la restriction $\Delta v_k \pm 1$ est une condition nécessaire et non suffisante, pour l'existence d'une diffusion Raman associée avec le k^{ieme} mode vibrationnel. Il est nécessaire, de plus, que l'un des éléments du tenseur de polarisabilité dérivé soit non nul. Il n'est pas facile de dire, *à priori*, si les composantes du tenseur de polarisabilité seraient différentes de zéro, pour chaque vibration, en particulier pour les grandes molécules. Heureusement, on peut établir de façon plus simple les règles de sélection pour les transitions vibrationnelles de l'effet Raman, si l'on considère simplement les propriétés de composantes du tenseur de polarisabilité pour la vibration. Pour qu'une transition vibrationnelle soit active en Raman, l'un des six éléments de type $[\alpha_{xy}]_{v^f v^i}$ doit être différent de zéro. Pour une transition fondamentale, dans laquelle tous les nombres quantiques vibrationnels sont

égaux à zéro dans l'état initial et seul le *kième* nombre quantique vibrationnel a changé d'une unité dans l'état initial, on peut écrire :

$$[\alpha_{xy}]_{v^f v^i} = \langle \Phi_1 Q_k | \alpha | \Phi_0 Q_k \rangle \quad (8.81)$$

Il est possible d'évaluer si l'intégrale, ci-dessus écrite, est égale ou non à zéro, en considérant ses propriétés de symétrie. La Théorie des Groupes établit rigoureusement que cette intégrale n'est différente de zéro que si $\Phi_1 Q_k$ et α_{xy} appartiennent à la même espèce de symétrie. Ceci implique que pour chaque opération de symétrie sur la molécule, $\Phi_1(Q_k)$ et α_{xy} se transforment de la même façon. Cela constitue la règle générale de sélection de l'activité Raman pour les transitions fondamentales vibrationnelles. Nous avons supposé jusqu'ici l'oscillateur comme étant harmonique, mais les conclusions énoncées précédemment resteront valables pour l'oscillateur anharmonique. Il suffit de remarquer que la fonction de l'oscillateur anharmonique peut s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions de l'oscillateur harmonique. L'introduction de l'anharmonicité conduira à une certaine libération des règles de sélection. L'application de ces règles demande la connaissance des espèces de symétrie des composantes du tenseur de polarisabilité et des coordonnées normales pour une molécule.

Diffusion par des molécules fixes Pour une molécule fixe dont le système propre de coordonnées coïncide avec le repère fixé d'observation, l'équation précédente peut se réduire comme suit :

$$[\alpha_{xy}]_{v^f v^i} = [\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} = \langle \Phi_{v^f} | \alpha_{x'y'} | \Phi_{v^i} \rangle = \langle \Phi_{v^f} | \alpha_{xy} | \Phi_{v^i} \rangle \quad (8.82)$$

L'introduction de cette simplification dans la combinaison d'équations linéaires permet d'écrire pour la diffusion Raman Stokes associée à une seule transition vibrationnelle $v_k^i \rightarrow v_k^i + 1$:

$$\begin{cases} (P_{x0}^{(1)})_{v^{k+1}, v^k} = (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} ((\alpha'_{xx})_k E_{x0} + (\alpha'_{xy})_k E_{y0} + (\alpha'_{xz})_k E_{z0}) \\ (P_{y0}^{(1)})_{v^{k+1}, v^k} = (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} ((\alpha'_{yx})_k E_{x0} + (\alpha'_{yy})_k E_{y0} + (\alpha'_{yz})_k E_{z0}) \\ (P_{z0}^{(1)})_{v^{k+1}, v^k} = (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{vk} ((\alpha'_{zx})_k E_{x0} + (\alpha'_{zy})_k E_{y0} + (\alpha'_{zz})_k E_{z0}) \end{cases} \quad (8.83)$$

On remarque tout de suite que le rapport de dépolarisation est identique à celui donné par le modèle basique ; cette équivalence vient de la disparition des facteurs $(v_k^i + 1)$ et b_{vk}^2 dans l'expression de son rapport. La relation entre la diffusion de N molécules et la diffusion d'une seule molécule a déjà été étudiée par le traitement classique. Si on ne s'intéresse pas à la structure fine associée aux transitions entre les niveaux de rotation, on peut se permettre de prendre la moyenne sur toutes les orientations possibles. Les propriétés de polarisation pour la diffusion Raman de vibration ($\Delta v_k = \pm 1$) sont données par les mêmes relations que celles déduites du traitement classique.

Intensité diffusée par un ensemble de molécules Nous allons examiner l'intensité diffusée par un ensemble de molécules et mettre en évidence les différences entre le traitement classique et le traitement quantique de l'effet Raman. Les carrés des moyennes du moment de transition pour la diffusion Raman déduits des différentes équations, contiennent le facteur $(v_k^i + 1)b_{vk}^2$. L'apparition de ce facteur $(v_k^i + 1)$ a une très grande importance pour la diffusion par un ensemble de molécules. En général, à température ordinaire, la

plupart des molécules se trouvent à l'état vibrationnel le plus bas ($v_k^i = 0$), mais les états de vibrations plus élevés ($v_k^i = 1, 2, \dots$) peuvent être significativement peuplés. Aussi, pour un ensemble de N molécules, la diffusion associée à la transition vibrationnelle Stokes $v_k^i \rightarrow v_k^i + 1$ dépend du facteur $N(v_k^i + 1)N_{v_k^i}$, où $N_{v_k^i}$ est la fraction des molécules se trouvant au niveau v_k^i . De plus, dans l'approximation harmonique, le nombre d'ondes des transitions vibrationnelles $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, \dots$ est le même, le calcul de l'intensité totale observée implique la somme des $N(v_k^i + 1)N_{v_k^i}$ sur tous les i pour un mode k . De la loi de distribution de Boltzmann, on tire que :

$$N_{v_k^i} = \frac{e^{-\frac{(v_k^i + \frac{1}{2})hc\tilde{\nu}_k}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{(v_k^i + \frac{1}{2})hc\tilde{\nu}_k}{kT}}} \quad (8.84)$$

où $\tilde{\nu}_k$ est le nombre d'ondes du k^{ieme} mode normal et T la température absolue. En utilisant cette équation, on trouve que :

$$N \sum_i (v_k^i + 1)N_{v_k^i} = \frac{N}{1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}}} \quad (8.85)$$

Pour la transition anti-Stokes, on trouve que l'expression associée est donnée par :

$$N \sum_i (v_k^i)N_{v_k^i} = \frac{N}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}} - 1} \quad (8.86)$$

Dans le cas d'une illumination le long de l'axe z , le plan de diffusion étant le plan xz , avec une radiation polarisée linéairement telle que $E_y \neq 0$ et $E_x = E_z = 0$, on suit la procédure décrite précédemment pour obtenir l'intensité ou la puissance diffusée. On considère d'abord la moyenne des carrés de l'amplitude du moment de transition Stokes, qui est $\overline{[P_{y0}^{(1)}]_{v_k^{i+1}, v_k^i}^2}$. Cette moyenne est alors égale à :

$$\overline{[P_{y0}^{(1)}]_{v_k^{i+1}, v_k^i}^2} = (v_k^i + 1)^2 b_{v_k^i}^2 \overline{(\alpha'_{yy})_k^2} E_{y0}^2 \quad (8.87)$$

En utilisant les invariants du tenseur de polarisabilité, l'équation précédente devient

$$\overline{[P_{y0}^{(1)}]_{v_k^{i+1}, v_k^i}^2} = (v_k^i + 1)^2 b_{v_k^i}^2 \left(\frac{45(a')_k^2 + 4(\delta')_k^2}{45} \right) E_{y0}^2 \quad (8.88)$$

Enfin, pour N molécules réparties sur les différents niveaux v_k du k^{ieme} mode de vibration, dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, en utilisant l'équation précédente, l'intensité émise $I_{\perp}^{\perp}(\frac{\pi}{2})$:

$$I_{\perp}^{\perp}(\frac{\pi}{2}) = \frac{k_{\nu} h N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 [45(a')_k^2 + 4(\delta')_k^2] P}{360 \pi^2 c \tilde{\nu}_k [1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}}]} \quad (8.89)$$

De façon similaire pour $I_{\parallel}^{\perp}(\frac{\pi}{2})$:

$$I_{\parallel}^{\perp}(\frac{\pi}{2}) = \frac{k_{\nu} h N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 \delta'_k{}^2 P}{120 \pi^2 c \tilde{\nu}_k [1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}}]} \quad (8.90)$$

Et enfin l'intensité totale diffusée $I^{\perp}(\frac{\pi}{2})$ est :

$$I^\perp\left(\frac{\pi}{2}\right) = I_\perp^\perp + I_\parallel^\perp \quad (8.91)$$

$$= I_\perp^\perp\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{k_\nu h N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 [45(a'_k)^2 + 7(\delta'_k)^2] P}{360\pi^2 c \tilde{\nu}_k [1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}}]} \quad (8.92)$$

Les équations correspondantes pour la diffusion anti-Stokes sont obtenues en substituant $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4$ par $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4$ et $1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}}$ par $e^{\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}} - 1$. Nous pouvons alors écrire le rapport des intensités diffusées Stokes et anti-Stokes qui est donnée par :

$$\frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4} \quad (8.93)$$

Nous pouvons remarquer que dans le cas de vibrations dégénérées, s'il y a $d_{\nu,k}$ modes de vibration de même nombre d'ondes $\tilde{\nu}_k$, l'intensité Raman observée à $\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_k$ doit être multipliée par le facteur $d_{\nu,k}$ dans les relations précédentes. Des mesures judicieuses des intensités Raman de vibration et des rapports de dépolarisation pourront être utilisées pour déterminer les grandeurs, mais non les signes des deux invariants (a'_k) et (δ'_k) .

Nombres d'ondes des transitions vibrationnelles Les nombres d'ondes pour les bandes Raman Stokes et anti-Stokes sont donnés par $\tilde{\nu}_0 - |\tilde{\nu}|$ et $\tilde{\nu}_0 + |\tilde{\nu}|$ respectivement. L'énergie de l'oscillateur E_{vib} est :

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_{osc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h c \omega \quad (8.94)$$

où ν_{osc} est la fréquence classique d'oscillation soit :

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (8.95)$$

En spectroscopie, les énergies vibrationnelles sont souvent données de façon plus commode en fonction du nombre d'ondes et désignées par $G(v)$. De façon plus claire $G(v) = \frac{E_{vib}}{hc}$ et, dans l'approximation de l'oscillateur harmonique :

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega \quad (8.96)$$

Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique sont équidistants. La règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ fait apparaître que dans ce cas, les bandes Raman associées à la transition vibrationnelle $v_k \rightarrow v_k + 1$, ont le même nombre d'ondes $\tilde{\nu}_k$ quelle que soit la valeur de v . Seulement ce modèle s'avère insuffisant, l'oscillateur moléculaire étant légèrement anharmonique. Il faut donc introduire des termes correctifs dans l'expression de l'énergie, ceci nous donne pour l'expression de $G(v)$:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e X_e \quad (8.97)$$

où ω_e est le nombre d'ondes de la fréquence de l'oscillateur pour la distance inter-nucléaire à l'équilibre et X_e l'anharmonicité. En général $\omega_e X_e$ est petit devant ω_e . Dans ce cas les niveaux d'énergies de l'oscillateur ne sont plus équidistants. L'application de la règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ donne le nombre d'ondes correspondant à la bande Raman associée à la transition $v \rightarrow v + 1$ par :

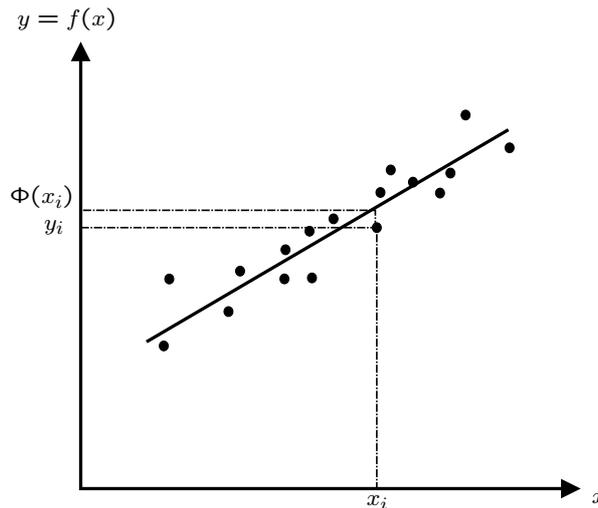


Figure 8.69: Représentation de points expérimentaux et de la fonction aux moindres carrés

$$\Delta \tilde{\nu} = G(v+1) - G(v) \quad (8.98)$$

$$= \left(v + \frac{3}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{3}{2}\right)^2\omega_e X_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\omega_e X_e \quad (8.99)$$

$$= \omega_e - 2(v+1)\omega_e X_e \quad (8.100)$$

8.15 Fonctions diverses - Méthode des moindres carrés non-linéaires

Dans ce paragraphe, nous traiterons de l'approximation d'une fonction dont on ne connaît les valeurs qu'en certains points [50]. Plus précisément, étant donné $n+1$ couples (x_i, y_i) , le problème consiste à trouver une fonction $\Phi = \Phi(x)$ telle que $\Phi(x_i) = y_i$ pour $i = 0, \dots, m$ où les y_i sont les valeurs données. On dit que Φ interpole y_i aux noeuds x_i , figure 8.69.

Considérons $n+1$ couples (x_i, y_i) . Le problème est de trouver un polynôme $\Pi_m \in \mathbb{P}_m$, appelé *polynôme d'interpolation* ou *polynôme interpolant*, tel que

$$\Pi_m(x_i) = a_m x_i^m + \dots + a_1 x_i + a_0 = y_i \quad i = 0, \dots, n \quad (8.101)$$

Les points x_i sont appelés *noeuds d'interpolation*.

Il existe plusieurs fonctions servant à l'interpolation comme des fonctions de Lagrange, des fonctions de Lagrange par morceaux se basant sur l'utilisation de sous-intervalles et d'appliquer sur chaque intervalle une fonction de Lagrange, l'interpolation d'Hermite-Birkoff qui est une généralisation de l'interpolation de Lagrange d'une fonction f pour prendre en compte, en plus de ses valeurs nodales, les valeurs de ses dérivées en certains noeuds (ou en tous les noeuds), des splines (splines, splines cubiques, B-splines, etc.) qui est une méthode d'interpolation par morceaux possédant des propriétés de régularité globale.

Pour faire passer une fonction le plus près d'un ensemble de points, on dispose de considérations à caractère théorique de pressentir une fonction ou une combinaison linéaire de fonctions qui passe au voisinage de les points d'échantillage. Il convient alors de définir

ce qu'on entend par voisinage mais il faut distinguer les types d'approximation, soit nous désirons connaître les coefficients figurant dans une certaine fonction, plus ou moins compliquée, censée rendre compte d'une expérience, soit nous cherchons à déterminer les valeurs des coefficients d'une forme linéaire destinée à lisser les points expérimentaux. Le premier problème est généralement non-linéaire et pose un certain nombre de difficulté sur le plan numérique. Le second se résout tout naturellement au moyen du calcul matriciel. On essaie de passer le plus près possible de tous les points au moyen d'une combinaison linéaire de fonction $\Psi_j(x)$ dont le nombre $(m + 1)$ est inférieur au nombre $(n + 1)$ de points. *A priori*, il y a des moyens de passer le plus près possible de tous les points, et il est aisé de subodorer qu'il existe une infinité de solutions au sens mathématique du terme. A ce stade, il est nécessaire de préciser ses désirs, et c'est la méthode des moindres carrés qui se présente en excellente position pour résoudre le problème. Étant donné une fonction f , on cherche un polynôme r_n de degré $\leq n$ qui satisfait

$$\|f - r_n\|_w = \min \|f - p_n\|_w \quad (8.102)$$

où $w(x)$ est une fonction poids sur $] - 1, 1[$. Quand il existe, r_n est appelé *polynôme des moindres carrés*.

Désignons par :

$$\Theta(x) = \sum_{j=0}^m \alpha_j \Phi_j(x) \quad (8.103)$$

notre combinaison linéaire. La méthode des moindres carrés [106] consiste à rendre minimum la forme quadratique :

$$\sum_{k=0}^n \left(\sum_{j=0}^m \alpha_j \Phi_j(a_k) - b_k \right)^2 \quad (8.104)$$

On dit aussi que l'on rend la somme des carrés des résidus la plus petite possible, car la différence $\epsilon_k = \sum_{j=0}^m \alpha_j \Phi_j(a_j) - b_k$ s'appelle résidu d'observation. La dérivation par rapport aux coefficients α_m qui rend minimum la forme quadratique donne immédiatement une forme linéaire qui détermine précisément les coefficients α_j . Nous cherchons donc à rendre minimum la quantité :

$$E^2 = \sum_{j=0}^m \epsilon_k^2 = \sum_{k=0}^n \left(\sum_{j=0}^m \alpha_j \Phi_j(a_k) - b_k \right)^2 \quad (8.105)$$

pour cela on écrit que les m équations s'annulent, soit :

$$\frac{\partial E^2}{\partial \alpha_l} = 0 = 2 \sum_{k=0}^n \Phi_l(a_k) \left(\sum_{j=0}^m \alpha_j \Phi_j(a_k) - b_k \right) \quad (8.106)$$

cette dernière expression peut encore se transformer de la façon suivante :

$$0 = \sum_{k=0}^n \left(\sum_{j=0}^m \alpha_j \Phi_l(a_k) \Phi_j(a_k) - \Phi_l(a_k) b_k \right) \quad l = 0, 1, 2, \dots, m \quad (8.107)$$

$$\sum_{j=0}^m \alpha_j \sum_{k=0}^n \Phi_l(a_k) \Phi_j(a_k) = \sum_{k=0}^n \Phi_l(a_k) b_k \quad l = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (8.108)$$

8.16. LISTAGE DES FONCTIONS UTILISÉES POUR LE TRAITEMENT DES DONNÉES SPECTR

Nous obtenons alors un système linéaire de $(m+1)$ équations à $(m+1)$ inconnues dont la résolution nous fournira les coefficients α_j . Ces coefficients pouvant être déterminés par les méthodes itératives de Jacobi, Gauss-Seidel ou Newton-Raphson par exemple.

8.16 Listage des fonctions utilisées pour le traitement des données spectrales

8.16.1 Fonction ldbP.sci

```
function [ycorr ,yldb ,polynome]=ldbP (xs ,ys ,degre , indices )
//=====
// Entrée
//-----
// xs -> abcisses du spectre expérimental
5 // ys -> ordonnées du spectre expérimental
// degre -> le degré du polynome
// indices -> les indices des points du spectre à travers lesquels nous
// voulons
// faire passer le polynome au sens des moindres carrés
// Sortie
//-----
10 // ycorr <- les ordonnées du spectre corrigé de sa ligne de base
// yldb <- les ordonnées de la ligne de base
// polynome <- le polynome décrivant la position de la ligne de base
//=====
//getf('fitpolb.sci');
15 [yldb ,polynome]=fitpolb (xs (indices) ',ys (indices) ',degre ,xs ');
yldb=yldb';
ycorr=ys-yldb;
```

8.16.2 Fonction pointslldb.sci

```
function [xpldb ,ypldb ,indpldb]=pointslldb (xs ,ys ,plages ,npoint)
//=====
// Entrée
//-----
// xs <- abcisses du spectre
5 // ys <- ordonnées du spectre
// plages <- [xsmín ,xsmáx] on recherche les points du spectres , ainsi que
// leurs
// indices dans cet intervalle
// (xsmín vecteur colonne)
// (xsmáx vecteur colonne)
10 // npoint <- Le nombre de points que l'on va retenir dans chaque intervalle
// Sortie
//-----
// xpldb -> les abcisses des points retenus pour faire passer la ligne de
// base
// ypldb -> les ordonnées des points retenus pour faire passer la ligne de
// base
// indpldb -> les indices des points retenus (relativement à xs ou ys)
15 //=====
```

```

//getf('optiplage.sci');
[n1,n2]=size(plages);
indpldb=[];
20 for k=1:n1,
    [xopti,yopti,indopti]=optiplage(xs,ys,plages(k,:),npoint);
    indpldb=[indpldb; indopti];
end;
xpldb=xs(indpldb);
ypldb=ys(indpldb);

```

8.16.3 Fonction Optiplage.sci

```

function [xopti,yopti,indopti]=optiplage(xs,ys,plage,npoint);
//=====
// Entrée
//-----
// xs <- abscisses du spectre
5 // ys <- ordonnées du spectre
// plage <- [xmin,xmax] on recherche les points du spectres, ainsi que
// leurs
// indices dans cet intervalle
// npoint <- Le nombre de points que l'on va retenir dans cet intervalle
// Sortie
//-----
10 // xopti -> les abscisses des points retenus dans cette plage du spectre
// yopti -> les ordonnées des points retenus dans cette plage du spectre
// indopti -> les indices des points retenus (relativement à xs ou ys)
//=====

15 ind=find(xs>=plage(1) & xs<=plage(2));
if size(ind,'c')==0, error("1: pas de points !"); end;
y_plage=ys(ind);
x_plage=xs(ind);
if modulo(size(ind,'c'),2)==0, x_plage($)=[]; y_plage($)=[]; ind($)=[]; end
;
20 indopti=ind(floor(size(ind,'c')/2)+1);
xopti=xs(indopti);
yopti=ys(indopti);

25 endfunction

```

8.16.4 Fonction saturation.sci

```

function [Anew,col_elimine,sat]=saturation(A,niv_sat)
// Détection d'une saturation éventuelle du spectromètre
// On cherche dans la matrice A s'il y a des spectres saturés :
// on teste si il existe des intensités égales à niv_sat.
5 // si c'est le cas les colonnes contenant ces spectres saturés sont
// éliminées
// la liste des colonnes de A éliminées est col_elimine

Anew=A;
if max(A)==niv_sat,
10 sat=%T;
// xset("window",20); Matplot(A==niv_sat); xset(title,"Saturations");
col_elimine=find(max(A,'r')==niv_sat);

```

8.16. LISTAGE DES FONCTIONS UTILISÉES POUR LE TRAITEMENT DES DONNÉES SPECTR

```
    Anew(:,col_elimine)=[]; // on detruit la colonne du spectre sature
else
15 sat=%F;
   col_elimine=-1;
end;

endfunction
```

8.16.5 Fonction reduitspectre.sci

```
function [xsr,ysr]=reduitspectre(xs,ys,plagered)
//=====
// Réduction du nombre de composante d'un spectre en intégrant par
// intervalles
//=====
5 // Entrée
//-----
// xs      <- abcisses du spectre
// ys      <- ordonnées du spectre
// plagered <- vecteur colonne contenant les abcisses des points
//          définissant deux
//          à deux les intervalles
10 // Sortie
//-----
// xsr <- nouvelles abcisses (centrées sur l'intervalle) du spectre
// ysr <- nouvelles ordonnées du spectre (normalisée à un seul point)
//=====

for k=1:(size(plagered,'r')-1),
15   ind=[];
   ind=find(xs>=plagered(k) & xs<plagered(k+1));
   ysr(k,1)=sum(ys(ind),'r')/size(ind,'c');
   xsr(k,1)=(xs(ind(1))+xs(ind($)))/2;
end;
20
endfunction
```

8.16.6 Fonction coupesombre.sci

```
function [Ac,Nuc,ind]=coupesombre(A,NU,zones)
// Elimine des plages de nombres d'ondes choisies
// Entree-----
// A : la matrice de données
5 // NU : les nombres d'ondes correspondants
// zones : matrice à m lignes et 2 colonnes définissant des
//          intervalles à éliminer
// Sortie-----
// Ac : la matrice de données résultante élaguée
10 // Nuc : les nombres d'ondes restants
//=====
[m,n]=size(zones);
ind=[];
// Recherche des indices exclus
15 for k=1:m,
   ind=[ind, find(NU>zones(k,1) & NU<zones(k,2))];
end;
ind=sort(ind);
```

```

//
20 Ac=A;
   Nuc=NU;

Ac(ind,:)=[];
Nuc(ind)=[];

```

8.16.7 Fonction corrautoldb.sci

```

function [yscorr ,yldb ,xpldb ,ypldb ,indpldb ,polynome]=corrautoldb(xs ,ys ,
    plages ,npoint ,degre)
//=====
// Entrée
//-----
// xs <- abscisses du spectre
5 // ys <- ordonnées du spectre
// plages <- [xsmín ,xsmáx] on recherche les points du spectres , ainsi que
// leurs
// indices dans cet intervalle
// (xsmín vecteur colonne)
// (xsmáx vecteur colonne)
10 // npoint <- Le nombre de points que l'on va retenir dans chaque intervalle
// degre <- le degre du polynome d'interpolation
// Sortie
//-----
// yscorr -> les ordonnées du spectre corrigé de la ligne de base
// yldb -> les ordonnées de la ligne de base
15 // xpldb -> les abscisses des points retenus pour faire passer la ligne de
// base
// ypldb -> les ordonnées des points retenus pour faire passer la ligne de
// base
// indpldb -> les indices des points retenus (relativement à xs ou ys)
// polynome -> le polynome d'interpolation
//=====
20 //getf('pointslldb.sci');
//getf('ldbP.sci');

[xpldb ,ypldb ,indpldb]=pointslldb(xs ,ys ,plages ,npoint);
[yscorr ,yldb ,polynome]=ldbP(xs ,ys ,degre ,indpldb);
25 endfunction

```

8.16.8 Fonction fitpolb.sci

```

function [yint ,polynome]=fitpolb(xdat ,ydat ,degre ,xint)
// Philippe sistat
// juin 2002
//
5 // Ajustement au sens des moindres carrés de données expérimentales par des
// polynômes orthogonaux.
// Tchebychev
// Voir 'Méthodes de calcul numérique' J.P. Nougier 3ème édition Masson
// 1987
// page 120
10 //
[lhs ,rhs]=argn();

```

8.16. LISTAGE DES FONCTIONS UTILISÉES POUR LE TRAITEMENT DES DONNÉES SPECTR

```

// Degré choisi du polynôme r<=10 (2 par défaut)
15 if rhs<3 then degre=2, end

// Polynômes de Tchebychev avec variable symbolique
for k=1:degre+1,
    T(k)=chepol(k-1,'xi');
end;
20

// On ramène ydat(xdat) dans A,B par changement de variable
a=min(xint); b=max(xint);
A=-1; B=+1;
xii=((B-A)*xdat+A*b-a*B)/(b-a);
25 xiint=((B-A)*xint+A*b-a*B)/(b-a);

// Évaluation numérique des valeurs des coefficients des polynômes
P=horner(T, xii);

30 // Construction de la matrice
M=P*P';

// Construction du vecteur second membre
V=P*ydat';
35

// Coefficients des polynômes
CF=M\V;

// Interpolation
40 Pint=horner(T, xiint);
yint=CF'*Pint;
// Expression symbolique du polynôme obtenu
polynome=CF'*T;

```

8.16.9 Fonction `chearchshift.sci`

```

function [p]=chearchshift(xs,ys,nuo,w,np)
//=====
// Entrée :
// xs <- abscisses du spectre
5 // yx <- ordonnées du spectre
// nuo <- Position supposée du centre de la bande
// w <- Largeur à mi-hauteur estimé pour la bande
// np <- nombre de points à droite et nombre de points à gauche du maximum
//=====

10 // Sortie :
// nu -> position réelle du centre de la bande
//=====

// Dépendance : fitgaussienne
//=====

15 x=xs-nuo;
indi=max(find(x>0));
write(%io(2),indi);
plage=indi-np:indi+np;
write(%io(2),plage);
20 [p,err]=fitgaussienne(xs(plage),ys(plage),[max(ys(plage));4*log(2)/w^2;nuo
]);

```

```

nu=p(3);
write(%io(2), 'Parametres : ');
write(%io(2), p);
write(%io(2), 'Erreur : ');
25 write(%io(2), err);

```

8.16.10 Fonction filtremedian.sci

```

function [Af]=filtremedian(A,dl,dc)
// Entree
// A <- Matrice de données à filtrer
// dl <- demi-largeur du filtre en nombre de lignes
5 // dc <- demi-largeur du filtre en nombre de colonnes
// Sortie
// Af <- Matrice de données filtrée
[m,n]=size(A);
Af=A;
10 for i=(dl+1):(m-dl-1),
    for j=(dc+1):(n-dc-1),
        subA=A(:,j-dc:j+dc);
        subA=subA(i-dl:i+dl,:);
        A(k,j)=median(subA);
15 end;
end;

```

8.16.11 Fonction decomposition.sci

```

function [PROJO,U,S,V]=decomposition(M,P,compo,dossier,nCP)
//=====
// Projection des spectres obtenus par ACP 'maison'
//=====
5 // Entrée
//=====
// M <- Matrice des spectres expérimentaux
// P <- Matrice des composantes pures expérimentales
// compo <- indices des colonnes de P sur lesquelles on projette (vec
. col.)
// (rem: le nombre de composantes doit être égal à nCP)
10 // dossier <- répertoire de base
// nCP <- nombre de composantes prises en compte dans l'
approximation
// Sortie
//=====
// PROJO <- nombres d'ondes des manip
//=====
15 getf('fitpolb.sci');

if (size(compo,'c') <> nCP) error('Taille de compo différente de nCP!'); end;

[mM,nM]=size(M);
20 [mP,nP]=size(P);

[U,S,V]=sva([M P],nCP);
F=S*V';

```

8.16. LISTAGE DES FONCTIONS UTILISÉES POUR LE TRAITEMENT DES DONNÉES SPECTR

```
25 K=F (: , compo+nM) ;  
    //E=U*K;  
    P1=inv(K) ;  
  
    PROJO=P1*F ;  
30  
    //-----  
    // Enregistrement des projections  
    //-----  
  
    nomPROJO=dossier+"PROJO.dat" ;  
35 unix ( 'rm -f _'+nomPROJO) ;  
    write(nomPROJO,PROJO, '('+string(size(PROJO, 'c'))+'(e21.13))') ;
```


Bibliographie

- [1] J.P. Brun. Procédés de séparation par membranes. *Masson*, 1989.
- [2] M.D. Malykhin; V.A. Shaposhnik; V.A. Kuz'minykh. Laser-interferometry method of studying the concentration profiles of solutions at the boundary with ion exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry*, (66):1792–1795, 1992.
- [3] Wali M. Nozhat. Measurement of liquid-film thickness by laser interferometry. *Applied Optics*, 36(30):7864–7869, 1997.
- [4] K. Denpo; T. Okumura; Y. Fukunaka; Y. Kondo. Measurement of concentration profiles of Cu^{2+} ion and H^+ near a plane vertical cathode by two-wavelength holographic interferometry. *J. Electrochem. Soc.*, pages 1145–1150, 1985.
- [5] N.P. Berezina; V.A. Shaposhnik; D.B. Praslov; O.P. Ivina. Interferometric investigation of the concentration polarisation of electromembrane systems containing surface-active organic substances. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 64(10):1499–1501, 1990.
- [6] I. Nagatsugawa; D.L. Piron; J. Bures. Computation and optical interferometric determination of concentration profiles near a vertical cathode. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69:1408–1412, 1991.
- [7] Y. Fukunaka; Y. Nakamura; Y. Konishi. Ionic mass-transfer rates associated with natural convection along a plane vertical anode measured by two-wavelength holographic interferometry. *J. Electrochem. Soc.*, 145(11):3814–3820, 1998.
- [8] Y. Fukunaka; Y. Nakamura; Y. Konishi. Ionic mass-transfer rates associated with natural convection along a plane vertical anode measured by two-wavelength holographic interferometry. *J. Electrochem. Soc.*, 145(11):3814–3820, 1998.
- [9] V. Sanchez; M. Clifton. Détermination du transfert de matière par interférométrie holographique dans un motif élémentaire d'un électrodialyseur. *Journal de Chimie Physique*, 77(5):421–426, 1980.
- [10] M. Clifton; V. Sanchez. Calcul numérique du transport de matière dans un électrodialyseur. *Journal de Chimie Physique*, 77(5):413–419, 1980.
- [11] Christian Amatore; Frédéric Bonhomme; Jean-Luc Bruneel; Laurent Servant; Laurent Thouin. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode part i. confocal resonance raman microscopy. *Electrochemistry Communications*, 2:235–239, 2000.

- [12] Christian Amatore; Frédéric Bonhomme; Jean-Luc Bruneel; Laurent Servant; Laurent Thouin. Mapping dynamic concentration profiles with micrometric resolution near an active microscopic surface by confocal resonance raman microscopy. application to diffusion near ultramicroelectrodes: first direct evidence for a conproportionation reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (484):1–17, 2000.
- [13] Christian Amatore; Frédéric Bonhomme; Jean-Luc Bruneel; Laurent Servant; Laurent Thouin. Mapping dynamic concentration profiles with micrometric resolution near an active microscopic surface by confocal resonance raman microscopy. application to diffusion near ultramicroelectrodes: first direct evidence for a conproportionation reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484:1–17, 2000.
- [14] J. Pablo Tomba; Eduardo de la Puente; José M. Pastor. Calculation of polymer blend compositions from raman spectra: A new method based on parameter estimation techniques. *Journal of Polymer Science: part B: Polymer physics*, 38:1013–1023, 2000.
- [15] Jean-Claude Lassègues; Jean-Luc Bruneel; Joseph Grondin; Isabelle Rey; Laurent Servant; Laurence Vignau. Spectroelectrochemistry by confocal raman microspectrometry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 310:211–218, 1998.
- [16] Isabelle Rey; Jean-Luc Bruneel; Joseph Grondin; Laurent Servant; Jean-Claude Lassègues. Raman spectroelectrochemistry of a lithium/polymer electrolyte symmetric cell. *J. Electrochem. Soc.*, 145(9):3034–3042, 1998.
- [17] A. Ferry; M.M. Doeff; L.C. De Jonghe. Transport property and raman spectroscopic studies of the polymer electrolyte system p(eo)n-natfsi. *J. Electrochem. Soc.*, 145(5):1586–1592, 1998.
- [18] F. Texier; L. Servant; J.L. Bruneel; F. Argoul. In situ probing of interfacial processes in the electrodeposition of copper by confocal raman microspectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (446):189–203, 1998.
- [19] I. Rey; J.C. Lassègues; P. Baudry; H. Majastre. Study of a lithium battery by confocal raman microspectrometry. *Electrochimica Acta*, (43):1539–1544, 1998.
- [20] S. Koter; P. Piotrowski; J. Kerres. Comparative investigations of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, (153):83–90, 1999.
- [21] *Ion exchange*. McGraw-Hill Book Company Inc., 1962.
- [22] Philippe Sistat. *Apports des techniques électriques de relaxation à la compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique solution*. PhD thesis, Université Montpellier II, 1997.
- [23] Anna Narebska; Stanislaw Koter; Andrzej Warszawski Tran Ti Le. Irreversible thermodynamics of transport across charged membranes. part vi. frictional interactions and coupling effects in transport of acid through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, (106):39–48, 1995.
- [24] Siddaramaiah; H. Kumar; S. Roopa; B.K. Kendagannaswamy; T.M. Aminabhavi. Computer simulation method for calculating concentration profiles in polyurethane/polystyrene interpenetrating polymer network membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 90:122–128, 2003.

- [25] A.A. Moya; J. Horno. Application of the network simulation method to ionic transport in ion-exchange membranes including diffuse double-layer effects. *J. Phys. Chem. B*, (103):10791–10799, 1999.
- [26] J.A. Manzanares; W.D. Murphy; S. Mafé; H. Reiss. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.*, (97):8524–8530, 1993.
- [27] J. Horno; A.A. Moya; F. Gonzalez-Caballero. Effect of an input harmonic perturbation on the threshold of linearity of current-time relationship in electrochemical cells. a network approach. *J. Phys. Chem.*, (99):12283–12287, 1995.
- [28] A.A. Moya; J. Castilla; J. Horno. Ionic transport in electrochemical cells including electrical double-layer effects. a network thermodynamics approach. *J. Phys. Chem.*, (99):1292–1298, 1995.
- [29] S. Mafé; J.A. Manzanares; P. Ramirez. Model for ion transport in bipolar membranes. *Physical Review A*, 42(10):6245–6248, 1990.
- [30] J. Castilla; M.T. Garcia-Hernandez; A.A. Moya; A. Hayas; J. Horno. A study of the transport of ions against their concentration gradient across ion-exchange membranes using the network method. *Journal of Membrane Science*, (130):183–192, 1997.
- [31] J.A. Manzanares; W.D. Murphy; S. Mafé; H. Reiss. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem*, 97:8524–8530, 1993.
- [32] A. Guirao; S. Mafé; J.A. Manzanares; J.A. Ibanez. Biionic potential of charged membranes: effects of the diffusion boundary layers. *J. Phys. Chem.*, (99):3387–3393, 1995.
- [33] K.A. Lebedev; E.G. Lovtsov. Mathematical simulation of a stationary electrodiffusion kinetics in multilayer ion-exchange systems with the help of the numerical shooting parallel method continued by parameters. *Desalination*, (147):393–398, 2002.
- [34] V. Nikonenko; V. Zabolotsky; C. Larchet; B. Auclair; G. Pourcelly. Mathematical description of ion transport in membrane systems. *Desalination*, 147:369–374, 2002.
- [35] Armin Kargol. Modified Kedem-Katchalsky equations and their applications. *Journal of Membrane Science*, 174:43–53, 2000.
- [36] Anantaraman C.L., Gardner; A.V. Studies on ion-exchange membranes. ii. measurement of the anisotropic conductance of nafion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (449):209–214, 1998.
- [37] R. Lteif; L. Dammak; C. Larchet; B. Auclair. Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire. *European Polymer Journal*, (35):1187–1195, 1999.
- [38] Shahi Kehar, Singh; V.K. Electrochemical studies on nafion membrane. *Journal of Membrane Science*, (140):51–56, 1998.

- [39] Roger Lteif; Lasaad Dammak; Christian Larchet; Bernard Auclair. Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration. *European Polymer Journal*, (37):627–639, 2000.
- [40] S. Koter. Transport number of counterions in ion-exchange membranes. *Separation and Purification Technology*, (22-23):643–654, 2001.
- [41] V. Tourreuil; N. Rossignol; G. Bulvestre; C. Larchet B. Auclair. Détermination de la sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions: confrontation entre le flux de diffusion et le nombre de transport. *Eur. Polym. J.*, 34(10):1415–1421, 1998.
- [42] C. Gavach; J.L. Bribe; A. Chapotot; J. Maillols; G. Pourcelly; J. Sandeaux; R. Sandeaux; I. Tugas. Improvements of the selectivity of ionic transport through electro-dialysis membranes in relation with the performances of separation electromembrane processes. *Journal de Physique IV*, C1:233–243, 1994.
- [43] B. Auclair; V. Nikonenko; C. Larchet; M. Metayer; L. Dammak. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 195:89–102, 2002.
- [44] J. Benavente; A. Munoz; A. Heredia. Electrokinetic parameters of ion transport across isolated pepper cuticular membranes. *Journal of Membrane Science*, (139):147–154, 1998.
- [45] V.A. Shaposhnik; T.V. Eliseeva. Barrier effect during the electro-dialysis of ampholytes. *Journal of Membrane Science*, (161):223–228, 1999.
- [46] V.A. Shaposhnik; K. Kesore. An early history of electro-dialysis with permselective membranes. *Journal of Membrane Science*, (136):35–39, 1997.
- [47] K. Kesore; F. Janowski; V.A. Shaposhnik. Highly effective electro-dialysis for selective elimination of nitrates from drinking water. *Journal of Membrane Science*, (127):17–24, 1997.
- [48] V.A. Shaposhnik; V.I. Vasil'eva; D.B. Praslov. Concentration fields of solutions under electro-dialysis with ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, (101):23–30, 1995.
- [49] J. Barbillat; D. Bougeard; G. Buntinx; M. Delahaye; P. Dhameincourt. Spectroscopie raman. Technical report, Techniques de l'ingénieur, 09/1999.
- [50] Christian Guilpin. Manuel de calcul numérique appliqué. *EDP Sciences*, 1999.
- [51] Wolfgang Schuster. A closed algebraic interpolation curve. *Computer Aided Geometric Design*, (17):631–642, 2000.
- [52] G. Saporta. Analyse des données et statistique. *Editions Technip*, 1990.
- [53] Xavier Bry. Analyses factorielles simples. *Editions Economica*, 1995.
- [54] Jean Guilment; Liliane Bobobza. Determination of polybutadiene microstructures and styrene-butadiene copolymers composition by vibrational techniques combined with chemometric treatment. *Vibrational Spectroscopy*, (26):133–149, 2001.

- [55] J.T. Bulmer; H.F. Shurvell. Factor analysis as a complement to band resolution techniques. ii. pseudo-isobestic point in the chloroform-d-di-n-butyl ether system. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(17):2085–2090, 1973.
- [56] Kuniaki Murase; Hisanori Ando; Eiichiro Matsubara; Tetsuji Hirato; Yasuhiro Awakura. Determination of mo(vi) species and composition in ni-mo alloy plating baths by raman spectra factor analysis. *Journal of Electrochemical Society*, 147(6):2210–2217, 2000.
- [57] J.T. Bulmer; H.F. Shurvell. Factor analysis as a complement to band resolution techniques. i. the method and its application to self-association of acetic acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2):256–262, 1973.
- [58] J.C.F. Ng; Y.S. Park; H.F. Shurvell. Raman spectroscopic study of complex formation between phenol and propionitrile. *Journal of Raman spectroscopy*, 23:229–234, 1992.
- [59] S. Sasic; A. Antic-Jovanovic; M. Jeremic. An investigation of the equilibrium of mercury(ii) thiocyanate complexes in dmf solutions via raman spectra and factor analysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94:3255–3260, 1998.
- [60] John Britain Cooper. Chemometric analysis of raman spectroscopic data for process control applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (46):231–247, 1999.
- [61] Edmund R. Malinowski. Factor analysis in chemistry. *John Wiley and Sons, Inc.*, 1991, 2Nd Ed.
- [62] Xavier Bry. Analyse factorielles multiples. *Editions Economica*, 1996.
- [63] F. Rotella; P. Borne. Théorie et pratique du calcul matriciel. *Editions Technip*, 1995.
- [64] Erik Furusjö; Olof Svensson; Lars-Göran Danielsson. Estimation of kinetic parameters from non-isothermal batch experiments monitored by in situ vibrational spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (66):1–14, 2003.
- [65] Edmund R. Malinowski. A theoretical study of the transmutation method for resolving and quantifying overlapped chromatographic bands. *Journal of Chemometrics*, (16):54–67, 2002.
- [66] Zhouming Zhao; Edmund Malinowski. Window factor analysis of methylene blue in water. *Journal of Chemometrics*, (13):83–94, 1999.
- [67] Renée D. Jiji; Gregger G. Andersson; Karl S. Booksh. Application of parafac for calibration with excitation-emission matrix fluorescence spectra of three classes of environmental pollutants. *Journal of Chemometrics*, (14):171–185, 2000.
- [68] Matti Elomaa; Charles H. Lochmüller; Mihkel Kaljurand; Mihkel Koel. Application of evolving factor analysis in thermochromatography. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (30):129–132, 1995.

- [69] Mathieu J.P. Gerritsen; Huib Tanis; Bernard G.M. Vandeginste; Gerrit Kateman. Generalized rank annihilation factor analysis, iterative target transformation factor analysis, and residual bilinearization for the quantitative analysis of data from liquid chromatography with photodiode array detection. *Anal. Chem.*, 64:2042–2056, 1992.
- [70] Barry M. Wise; Neal B. Gallagher; Stephanie Watts Butler; Daniel D. White Gabriel Barna. A comparison of principal component analysis, multiway principal component analysis, trilinear decomposition and parallel factor analysis for fault detection in a semiconductor etch process. *Journal of Chemometrics*, 13:379–396, 1999.
- [71] Andrew C. Whitson; Marcel Maeder. Exhaustive evolving factor analysis (e-efa). *Journal of Chemometrics*, (15):475–484, 2001.
- [72] F. Cuesta Sanchez; S.C. Rutan; M.D. Gil Garcia; D.L. Massart. Resolution of multicomponent overlapped peaks by the orthogonal projection approach, evolving factor analysis and window factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (36):153–164, 1997.
- [73] F. Estienne; D.L. Massart; N.Z. Zanier-Szydowski; P. Marteau. Multivariate calibration with raman spectroscopic data: a case study. *Analytica Chimica Acta*, (424):185–201, 2000.
- [74] Takeshi Hasegawa; Jujiro Nishijo; Junzo Umemura. Separation of raman spectra from fluorescence emission background by principal component analysis. *Chemical Physics Letters*, (317):642–646, 2000.
- [75] Erik Furusjö; Lars-Göran Danielsson. Uncertainty in rate constants estimated from spectral data with baseline shift. *Journal of Chemometrics*, 14:483–499, 2000.
- [76] C. Palacio; C. Pascual; F. Suarez; I. Lloret. Smoothing of digital spectroscopic data by using a chebyshev filter. *Vacuum*, (64):481–485, 2002.
- [77] Walter Van Assche; Els Coussement. Some classical multiple orthogonal polynomials. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, (127):317–347, 2001.
- [78] Nivedita Deo. Orthogonal polynomials and exact correlation functions for two cut random matrix models. *Nuclear Physics B*, (504):609–620, 1997.
- [79] H. Witjes; M. Van den Brink; W.J. Melssen; L.M.C. Buydens. Automatic correction of peak shifts in raman spectra before pls regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (52):105–116, 2000.
- [80] Brian K. Dable; Karl S. Booksh. Selecting significant factors by the noise addition method in principal component analysis. *Journal of Chemometrics*, 15:591–613, 2001.
- [81] J.A. Fernandez Pierna; L. Jin; M. Daszykowski; F. Wahl; D.L. Massart. A methodology to detect outliers/inliers in prediction with pls. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (68):17–28, 2003.
- [82] F. Belaroui; Y. Grohens; H. Boyer; Y. Holl. Depth profiling of small molecules in dry latex films by confocal raman spectroscopy. *Polymer*, (41):7641–7645, 2000.

- [83] E.N. Dunmire; A.M. Plenys; D.F. Katz. Spectrophotometric analysis of molecular transport in gels. *Journal of Controlled Release*, (57):127–140, 1999.
- [84] W. Schrof; J. Klinger; W. Heckman; D. Horn. Confocal fluorescence and raman microscopy in industrial research. *Colloid Polymer Science*, (276):577–588, 1998.
- [85] J.L. Bruneel; J.C. Lassègues; C. Sourisseau. In-depth analysis by confocal raman microspectrometry: experimental features and modelling of the refraction effects. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33:815–828, 2002.
- [86] Henderson; Hasselbalch.
- [87] A. T. Lemley J.J. Lagowski. Liquid ammonia solutions. xii. a raman study of nitrates and thiocyanates. *The Journal of Physical Chemistry*, 78:708–713, 1974.
- [88] J. W. Lundeen R.S. Tobias. Evidence for ion pairing and solvation from raman spectra of solutions of ammonium, silver, potassium, sodium, and calcium nitrates in liquid ammonia. *The Journal of Chemical Physics*, 63(2):924–934, 1975.
- [89] H. Chen; D.E. Irish. A raman spectral study of bisulfate-sulfate systems. ii. constitution, equilibria, and ultrafast proton transfer in sulfuric acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(17):2672–2681, 1971.
- [90] Jill Dill Pasteris; John J. Freeman; Shana K. Goffredi; Kurt R. Buck. Raman spectroscopic and laser scanning confocal microscopic analysis of sulfur in living sulfur-precipitating marine bacteria. *Chemical Geology*, (180):3–18, 2001.
- [91] Majid Chaouki; Patrice Huguet; Françoise Persin; Jean-Luc Bribe. The poisoning effect of mercury complexes with an anionic exchange membrane used in an electro dialysis process: a raman study. *New J. Chem.*, pages 233–235, 1998.
- [92] U. Haldna; R.A. Cox; R. Juga; E. Rajavee. Estimation of ions concentration in aqueous sulfuric acid mixtures by resolution of raman spectra. *Proceedings of the academy of sciences of the Estonian ssr. Chemistry*, 36(4):261–275, 1987.
- [93] Aziz Hasdou; Gérald Pourcelly; Patrice Huguet; Jean-Luc Bribe; Jacqueline Sandeaux; Claude Gavach. Sorption and transport of sulfate species in an anion exchange in contact with $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solutions determined by radiotracers and raman spectroscopy. *New J. Chem.*, 20:515–521, 1996.
- [94] Donald E. Irish; Olga Puzic. Raman spectra study of the constitution and equilibria of nitric acid and d-nitric acid. *Journal of Solution Chemistry*, 10(6):377–392, 1981.
- [95] Koichi Tomikawa; Hitoshi Kanno. Raman study of sulfuric acid at low temperatures. *J. Phys. Chem. A*, 102:6082–6088, 1998.
- [96] H. Kim; J. Park; K. Lee. Impedance spectroscopic study on ionic transport in a ph sensitive membrane. *Journal of Membrane Science*, (115):183–192, 1996.
- [97] K. Rossberg; L. Dunsch. Electrochemical impedance spectroscopy on conducting polymer membranes. *Electrochimica Acta*, (44):2061–2071, 1999.

- [98] J. Benavente; M. Oleinikova; M. Munoz; M. Valiente. Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (451):173–180, 1998.
- [99] J. Benavente; J.M. Garcia; R. Riley; A.E. Lozano; J. de Abajo. Sulfonated poly(ether ether sulfones). characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, (175):43–52, 2000.
- [100] Azzeddine Elmidaoui; Ahmed Toufik Cherif; Jean Molenat; Claude Gavach. Transfert of H_2SO_4 , Na_2SO_4 and ZnSO_4 by dialysis through an anion exchange membrane. *Desalination*, (101):39–46, 1995.
- [101] Z. Palaty; A. Zakova. Transport of sulfuric acid through anion-exchange membrane neosepta-afn. *Journal of Membrane Science*, (119):183–190, 1996.
- [102] Z. Palaty; A. Zakova. Transport of sulfuric acid through anion-exchange membrane neosepta-afn. *Journal of Membrane Science*, (119):183–190, 1996.
- [103] Zdenek Palaty; Alena Zakova. Transport of some incompletely dissociated acids through anion-exchange membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268:188–199, 2003.
- [104] Jakob Jörissen; Stefan M. Breiter; Carsten Funk. Ion transport in anion exchange membranes in presence of multivalent anions like sulfate or phosphate. *Journal of Membrane Science*, 213:247–261, 2003.
- [105] Zdenek Palaty; Alena Zakova. Transport of hydrochloric acid through anion-exchange membrane neosepta-afn. application of nernst-planck equation. *Journal of Membrane Science*, 189:205–216, 2001.
- [106] David M. Haaland; David K. Melgaard. New augmented classical least squares methods for improved quantitative spectral analyses. *Vibrational Spectroscopy*, (886):1–5, 2002.
- [107] Dhamelinourt George, Turrell; Paul. Micro-raman spectroscopy. In *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*. 1996.
- [108] Mestl Gerhard. In situ raman spectroscopy - a valuable tool to understand operating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (158):45–65, 2000.
- [109] Royce C. Engstrom; Trevor Meaney; Ray Tople. Spatiotemporal description of the diffusion layer with a microelectrode probe. *Anal. Chem.*, (59):2005–2010, 1987.
- [110] J. Aubard; E. Bagnasco; J. Pantigny; M.F. Ruasse; G. Lévi. An ion-exchange reaction as measured by surface-enhanced raman spectroscopy on silver colloids. *J. Phys. Chem.*, (99):7075–7081, 1995.
- [111] F. Miomandre; M.N. Bussac; E. Vieil; L. Zuppiroli. Influence of the local electric field on ionic transport during redox switching of conducting polymers. *Chemical Physics*, (255):291–300, 2000.
- [112] O.V. Bushkova; V.M. Zhukovsky; B.I. Lirova; A.L. Kruglyashov. Fast ionic transport in solid polymer electrolytes based on acrylonitrile copolymers. *Solid state ionics*, (119):217–222, 1999.

- [113] Toshikatsu Sata; Kazuyoshi Teshima; Takanori Yamagushi. Permselectivity between two anions in anion exchange membranes crosslinked with various diamines in electro dialysis. *Journal of Polymer Science: Part A: Chemistry*, 34:1475–1482, 1996.
- [114] Kannan Balasubramanian; Marcel Friedrich; Chaoyang Jiang; Yuwei Fan; Alf Mews; Marko Burghard; Klaus Kern. Electrical transport and confocal raman studies of electrochemistry modified individual carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 15(18):1515–1518, 2003.
- [115] D.B. Praslov; V.A. Shaposhnik; V.A. Kuz'minykh. The boundary diffusion layer in ion exchange under conditions of natural convection. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 62(5):696–697, 1988.
- [116] Hua Guo. An efficient method to calculate resonance raman amplitudes via polynomial propagation. *Chemical Physics Letters*, (289):396–402, 1998.
- [117] T. Nakayama; K. Yakubo. The forced oscillator method: eigenvalue analysis and computing linear response functions. *Physics reports*, (349):239–299, 2001.
- [118] Yogesh Srinivas; William D. Timmons; John Durkin. A comparative study of three expert systems for blood pressure control. *Expert Systems with Applications*, (20):267–274, 2001.
- [119] Yi-Zeng Liang; Alfred A. Christy; Anne K. Nyhus; Steinar Hagen; Jon-Sverre Schanche; Olav M. Kvalheim. Pre-treatment to diffuse reflectance infrared spectra for quantitative analysis of macro porous polymer particles. *Vibrational Spectroscopy*, (20):47–57, 1999.
- [120] Bert M. Weckhuysen; An A. Verberckmoes; Jan Debaere; Kristine Ooms; Ivan Langhans; Robert A. Schoonheydt. In situ uv-vis diffuse reflectance spectroscopy - online activity measurements of supported chromium oxide catalysts: relating isobutane dehydrogenation activity with cr-speciation vi experimental design. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (151):115–131, 2000.
- [121] Zhongxiao Pan; Weimin Guo; Xiaojing Wu; Wensheng Cai; Xueguang Shao. A new stochastic resonance algorithm to improve the detection limits for trace analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (66):41–49, 2003.
- [122] Claus A. Andersson; Rasmus Bro. The n-way toolbox for matlab. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (52):1–4, 2000.
- [123] José A. Manzanares; Riikka Lahtinen; Bernie Quinn; Kyösti Kontturi; David J. Shiffrin. Determination of rate constants of ion transfer kinetics across immiscible electrolyte solutions. *Electrochimica Acta*, (44):59–71, 1998.
- [124] Jian-Xiang Zhang; Philipp A. Moortgat Pamela Aker. Morphology-dependent stimulated raman scattering imaging. ii. experimental studies of solvent structure in the diffuse electric double layer. *J. Chem. Phys.*, 105(17):7276–7284, 1996.
- [125] T. Mohammadi; M. Skyllas Kazacos. Modification of anion-exchange membranes for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Power Sources*, (63):179–186, 1996.

- [126] O.V. Bobreshova; P.I. Kulintsov E.M. Balavadze. Electromembrane systems in conditions of concentration polarization: new developments in the rotating membrane disk method. *Journal of Membrane Science*, (101):1–12, 1995.
- [127] Konstantin Lebedev; Salvador Mafé; Antonio Alcaraz; Patricio Ramirez. Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane. *Chemical Physics Letters*, (326):87–92, 2000.
- [128] P.V. Vyas; P. Ray; S.K. Adhikary; B.G. Shah; R. Rangarajan. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, (257):127–134, 2003.
- [129] Stanislaw Koter. Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes - the capillary model. *Journal of Membrane Science*, (206):201–215, 2002.
- [130] C.A. Melendres; C.B. Rios; X. Feng R. McMasters. In situ laser raman spectra of iron phthalocyanine absorbed on copper and gold electrodes. *J. Phys. Chem.*, (87):3526–3531, 1983.
- [131] K. Habib. Measurement of the double layer capacitance of aluminium samples by holographic interferometry. *Optics & Laser Technology*, 28(8):579–584, 1996.
- [132] Javier Cervera; José A. Manzanares Salvador Mafé. Ion size on the streaming potential of narrow charged pores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (3):2493–2496, 2001.
- [133] Zhan He; Toshiaki; Susumu Sato. Molecular orientations and optical transmission properties of liquid crystal cells with slit-patterned electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(3A):1178–1184, 1997.
- [134] Natalia Pismenskaya; Victor Nikonenko; Bernard Auclair; Gérald Pourcelly. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes current-voltage characteristics. *Journal of Membrane Science*, (189):129–140, 2001.
- [135] M. Daszykowski; B. Walczak; D.L. Massart. Projection methods in chemistry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 65:97–112, 2003.
- [136] Edmund R. Malinowski. Abstract factor analysis of data with multiple sources of error and a modified faber-kowalski f-test. *Journal of Chemometrics*, 13:69–81, 1999.
- [137] D. Zhou; H. Zhao; W.E. Price; G.G. Wallace. Electrochemically controlled transport in a dual conducting polymer membrane system. *Journal of Membrane Science*, (98):173–176, 1995.
- [138] Donald Pile; Andrew C. Hillier. Electrochemically modulated transport through a conducting polymer membrane. *Journal of Membrane Science*, (208):119–131, 2002.
- [139] Nicholas D. Sidiropoulos; Rasmus Bro. On the uniqueness of multilinear decomposition of n-way arrays. *Journal of Chemometrics*, (14):229–239, 2000.
- [140] Olof Svensson; Mats Josefson; Frans W. Langkilde. The synthesis of metoprolol monitored using raman spectroscopy and chemometrics. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, (11):141–155, 2000.

- [141] W. Windig. Spectral data files for self-modeling curve resolution with examples using the simplisma approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (36):3–16, 1997.
- [142] K. De Braekeleer; D.L. Massart. Evaluation of the orthogonal projection approach (opa) and the simplisma approach on the windig standart spectral data sets. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (39):127–141, 1997.
- [143] J. Pablo; Eduardo de la Puente; José M. Pastor. Calculation of polymer blend compositions from raman spectra: A new method based on parameter estimation techniques. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 38:1013–1023, 2000.
- [144] M.E. Vallejo; P.Huguet; C. Innocent; F. Persin; J.L. Bribes; G. Pourcelly. Contribution of raman spectroscopy to the comprehension of limiting phenomena occurring with a vinylpyridinium anion exchange membrane during the electrolysis of cr(vi) solutions. *J. Phys. Chem. B*, 103:11366–11371, 1999.
- [145] I. Rubinstein; L. Stihlman. Voltage against current curves of cation exchange membranes. pages 231–246, 1978.
- [146] P.G. Bruce; M.T. Hardgrave; C.A. Vincent. The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the hittorf method. *Solid State Ionics*, 53-56:1087–1094, 1992.
- [147] B. Mattson; H. Ericson; L.M. Torell; F. Sundholm. Micro-raman investigations of pvdf-based proton-conducting membranes. *Journal of Polymer science: part A*, 37:3317–3327, 1999.
- [148] Z. Palaty; A. Zakova. Apparent diffusivity of some inorganics acids in anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, (173):211–223, 2000.
- [149] Z.J. Grzywna; L.S. Liebovitch. A dual mode mechanism of conductance through fine porous membranes. *Journal of Membrane Science*, (145):253–263, 1998.
- [150] V.A. Shaposhnik; V.I. Vasil’eva; D.B. Praslov. Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, (101):23–30, 1995.
- [151] V.A. Shaposhnik; V.A. Kuzminykh; O.V. Grigorchuk; V.I. Vasil’eva. Analytical model of laminar flow electro dialysis with ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, (133):27–37, 1997.
- [152] V.A. Shaposhnik; O.V. Grigorchuk; E.N. Korzhov; V.I. Vasil’eva; V.Y. Klimov. The effect of ion-conducting spacers on mass transfert-numerical analysis and concentration field visualization by means of laser interferometry. *Journal of Membrane Science*, 139:85–96, 1998.
- [153] P. Moulin; P. Manno; J.C. Rouch; C. Serra; M.J. Clifton P. Aptel. Flux improvement by dean vortices: ultrafiltration of colloïdal suspensions and macromolecular solutions. *Journal of Membrane Science*, (156):109–130, 1999.

- [154] K.C. Khulbe; T. Matsuura. Characterization of synthetic membranes by raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy: a review. *Polymer*, (41):1917–1935, 2000.
- [155] P. Fievet; A. Szymczyk; B. Aoubiza; J. Pagetti. Evaluation of three methods for the characterization of the membrane-solution interface: streaming potential, membrane potential and electrolyte conductivity inside pores. *Journal of Membrane Science*, (168):87–100, 2000.
- [156] Erick N. Dunmire; Audra M. Plenys; David F. Katz. Spectrophotometric analysis of molecular transport in gels. *Journal of Controlled Release*, (57):127–140, 1999.
- [157] P. Fievet; A. Szymczyk; B. Aoubiza; J. Pagetti. Evaluation of three methods for the characterization of the membrane-solution interface: streaming potential, membrane potential and electrolyte conductivity inside pores. *Journal of Membrane Science*, (168):87–100, 2000.
- [158] Jin-Hae Chang; Richard J. Parris. Biaxial stress of precursor polymers using holographic interferometry. *Polymer*, (40):4153–4156, 1999.
- [159] O. Bobreshova; Igor Aristov; Piotr Kulintsov; Elizbar Balavadze. Interfacially driven ionic transport in the electromembrane systems under influence of small excess of hydrostatic pressure. *Journal of Membrane Science*, (177):201–206, 2000.
- [160] Mehmet Saçak; U. Akbulut; David N. Batchelder. Characterization of electrochemically produced, two-component films of conducting polymers by raman microscopy. *Polymer*, (39):4735–4739, 1998.
- [161] I. Rey; J.C. Lassègues; J. Grondin; L. Servant. Infrared and raman study of the peo-litfsi polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, (43):1505–1510, 1998.
- [162] C. Moreno; M. Valiente. Characterization of a solid supported liquid membrane for lanthanide transport by impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (422):191–195, 1997.
- [163] S. Sharonov; I. Nabiev; I. Chourpa; A. Feofanov; P. Valisa; M. Manfait. Confocal three-dimensional scanning laser raman-sers-fluorescence microprobe. spectral imaging and high resolution applications. *Journal of Raman Spectroscopy*, (25):699–707, 1994.
- [164] P. Schmidt; J. Kolarik; F. Lednicky; J. Dybal; J.M. Lagaron; J.M. Pastor. Phase structure, composition and orientation of pc/psan blends studied by raman spectroscopy, confocal raman imaging spectroscopy and polarised pa-ftir spectroscopy. *Polymer*, (41):4267–4279, 2000.
- [165] A. Moya; J. Castilla; J. Horno. Ionic transport in electrochemical cells including electrical double-layer effects. a network thermodynamics approach. *J. Phys. Chem*, 99:1292–1298, 1995.
- [166] A. Guirao; S. Mafé; J.A. Manzanares. Biionic potential of charged membranes: Effects of the diffusion boundary layers. *J. Phys. Chem*, 99:3387–3393, 1995.

- [167] A.A. Moya; J. Horno. Application of the network simulation method to ionic transport in ion-exchange membranes including diffuse double-layer effects. *J. Phys. Chem. B*, 103:10791–10799, 1999.
- [168] J. Castilla; M.T. Garcia-Hendandez; A.A. Moya; A. Hayas; J. Horno. A study of the transport of ions against their concentration gradient across ion-exchange membranes using the network method. *Journal of Membrane Science*, 130:183–192, 1997.
- [169] Takeshi Hasegawa. Detection of minute chemical signals by principal component analysis. *Trends in analytical chemistry*, 20:53–64, 2001.
- [170] Olof Svensson; Mats Josefson; Frans W. Langkilde. The synthesis of metoprolol monitored using raman spectroscopy and chemometrics. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 11:141–155, 2000.
- [171] V.A. Shaposhnik; V.I. Vasil'eva; D.B. Praslov. Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 101:23–30, 1995.
- [172] Michael Clifton; Victor Sanchez. Calcul numérique du transfert de matière dans un électrodialyseur. *Journal de Chimie Physique*, 77(5):413–419, 1980.
- [173] Erick Furusjö; Lars-Göran Danielsson. Target testing procedure for determining chemical kinetics from spectroscopic data with absorption shifts and baseline drift. *Chemometrics and Intelligent Systems*, 50:63–73, 2000.
- [174] Philippe Sistat; Patrice Huguet; Stève Resbeut; Christophe Innocent; Jean-Luc Bribes; Gérald Pourcelly. Polymeric ion-exchange membranes; material characterization; transport analysis; examples of applications. *Recent Res. Devel. Electro Anal. Chem.*, 1:29–72, 1999.
- [175] S. Logette; C. Eysseric; P. Huguet; C. Gavach; Gérald Pourcelly. Oxidation by electrogenerated mediator: influence of perfluorosulfonic separator on process performance. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29:371–381, 1999.
- [176] Erik Furusjö; Olof Svensson; Lars-Göran Danielsson. Estimation of kinetic parameters from non-isothermal batch experiments monitored by in situ vibrational spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 66:1–14, 2003.
- [177] Bernard Desgraupes. Latex apprentissage, guide et référence. *Vuibert*, 2000.
- [178] J.P. Chancelier; F. Delebecque; C. Gomez; M. Goursat; R. Nikouhlah; S. Steer. Introduction à scilab. *Collection IRIS - Springer Verlag*, 2002.
- [179] Latex par la pratique. Christian rolland. *Editions O'Reilly*, 1999.
- [180] A. Quarteroni; R. Sacco; F. Saleri. Méthodes numériques par le calcul numérique. *Collection IRIS - Springer*, 2000.