



**HAL**  
open science

# Etude de la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur Au par spectroscopie d'impédance-Raman et modulation de capacité.

Flavie Bondu

► **To cite this version:**

Flavie Bondu. Etude de la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur Au par spectroscopie d'impédance-Raman et modulation de capacité.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2013. Français. NNT: . tel-01091322

**HAL Id: tel-01091322**

**<https://hal.science/tel-01091322>**

Submitted on 5 Dec 2014

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Melle Flavie BONDU

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Etude de la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur  
Au<111> par spectroscopie d'impédance-Raman et  
modulation de capacité**

soutenue le 24 septembre 2013

devant le jury composé de :

M. Emmanuel MAISONHAUTE	Professeur de l'UPMC	Président
M. Philippe HAPIOT	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
M. Laurent SERVANT	Professeur de l'Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Philippe ALLONGUE	Directeur de Recherche CNRS	Examineur
M. Claude DESLOUIS	Directeur de Recherche émérite	Invité
Mme. Suzanne JOIRET	Chargée de Recherche CNRS	Directeur de thèse







## Remerciements

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail que ce soit par leur implication directe ou par leurs encouragements.

Je remercie en premier lieu François Huet directeur du LISE pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire et m'avoir donné les moyens de travailler dans de bonnes conditions.

Je remercie ensuite les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Merci à Philippe Hapiot, Directeur de Recherches au CNRS et Laurent Servant, Professeur de l'Université de Bordeaux, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et pour leurs remarques constructives concernant mon travail. Merci à Philippe Allongue, Directeur de Recherches au CNRS et Emmanuel Maisonhaute, Professeur de l'UPMC, d'avoir bien voulu participer à ce jury.

J'adresse également mes profonds remerciements à Suzanne Joiret, Chargée de Recherches au CNRS, ma directrice de thèse qui m'a soutenue et accompagnée tout au long de ma thèse. Je la remercie pour ses qualités humaines et scientifiques qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je souhaite ensuite remercier Claude Deslouis, Directeur de Recherches émérite, pour ses précieux conseils lors de ces trois dernières années et Marie-Claude Bernard pour m'avoir initiée à la spectroscopie Raman.

Je tiens également à remercier à titre posthume Philippe Rousseau, Ingénieur de Recherche au LISE, pour son travail remarquable lors du développement des logiciels nécessaires à la réalisation de ma thèse.

Je remercie également tous les membres du LISE pour la bonne humeur et la convivialité que j'ai ressenties pendant mes années passées au laboratoire. Je remercie en particulier Bernard pour sa bienveillance, Mireille pour son aide lors de mon monitorat, Françoise pour avoir réalisé les images MEB, Véronique, Isabelle, Martine (gros bisous) ainsi que Daniel pour leur humour et leurs plaisanteries. Merci à une personne qui se reconnaîtra pour son soutien, ses conseils et ses blagues carambar.

Merci également à mes amies les plus proches au laboratoire, Mathilde et Florence pour leur soutien et tous les moments que nous avons passés ensemble.

Merci à tous les anciens stagiaires, doctorants et post-doctorants (ma douce Huong, Abdes : \_ \_ \_ \_ \_ à toi de deviner, Nizar et ses taquineries pas toujours très marrantes, Dao et ses micro électrodes, Ronny + Rebeca = un lisien de plus, Peng, Jonathan = chocolat, Sameer, Hassiba qui a partagé mon bureau...) et ceux toujours présents au laboratoire (Bea : merci pour les cours d'espagnol même si je n'ai pas retenu grand chose, Pierre, Momo, Yanjia, Ahmed, Nour, Yasser, Sara, Zineb, Edgard, Freddy, Amine...).

Merci à mes amis Emeric, Julien, Kevin, Emeline, Laëtitia, Stéphanie, Javed, Stéphane... (désolée de ne pas tous vous citer) de toujours répondre présent.

Merci également à toute ma famille en particulier à mes grands-parents, à mes parents et à ma soeur Noémie pour leur soutien inconditionnel et leur amour inébranlable. Merci de croire en moi plus que je ne sais le faire.

Pour finir, merci à Arnaud d'avoir enduré avec moi (ou plutôt à cause de moi) les moments les plus difficiles de ma thèse. Merci de m'accepter telle que je suis.





Introduction .....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	5
I.  Couplage techniques électrochimiques / spectroscopies optiques.....	7
A.  Couplage en potentiel fixe ou voltammétrie.....	8
1.  Spectroscopie Infrarouge .....	8
2.  Spectroscopie Raman.....	10
B.  Fonctions de transfert d'une grandeur optique .....	11
1.  Impédance électrochimique .....	11
2.  Transmittance, réflectance .....	12
3.  Fluorescence .....	13
4.  Spectroscopie Raman appliquée à l'insertion.....	14
II.  Double couche et modulation de capacité.....	16
A.  Double couche électrochimique.....	16
B.  Couplage entre la capacité de double couche et les processus faradiques : la modulation de capacité .....	20
III.  Choix du substrat.....	23
A.  SERS .....	23
B.  Au<111> : capacité de double couche.....	25
IV.  Molécules .....	27
A.  Cyanopyridine.....	27
B.  Acide isonicotinique (INA) .....	29
Chapitre II : Principes des techniques utilisées .....	43
I.  Spectroscopie Raman.....	45
A.  Principe .....	45
1.  Modèle classique.....	47
2.  Modèle quantique .....	49
3.  Les spectres Raman .....	51

## Sommaire

B.	La spectroscopie SERS .....	53
C.	Intérêts et limitations .....	55
II.	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	56
A.	Définition, principe et représentation .....	56
1.	Définition et principe de l'impédance .....	57
2.	Représentation graphique .....	60
3.	Impédance des systèmes électrochimiques .....	61
B.	Principe de la modulation de capacité .....	67
	Chapitre III : Conditions expérimentales .....	71
I.	Etudes Raman .....	73
A.	Matériel utilisé et conditions expérimentales .....	73
1.	Spectromètre Raman .....	73
2.	La cellule .....	75
3.	Le potentiostat .....	76
4.	Les solutions .....	76
B.	Les substrats utilisés .....	77
1.	Matériel et conditions de dépôt .....	77
2.	Morphologie et orientation .....	78
3.	Position du plasmon de surface .....	79
4.	Homogénéité .....	83
II.	Couplage Raman-électrochimie .....	85
A.	Principe .....	85
B.	Le signal Raman .....	85
1.	Définition de l'intensité d'une bande Raman .....	85
2.	Conversion de l'intensité Raman en tension .....	86
3.	Correction des pics parasites .....	90
C.	Impédance-Raman .....	90

III.	Mesures de variation de capacité .....	92
A.	Montage déjà existant .....	92
B.	Montage tout numérique .....	95
IV.	Raman-impédance, modulation de capacité.....	97
Chapitre IV : Etudes de circuits passifs .....		99
I.	Circuit $R_1+C//R_2$ .....	101
A.	Arrêt brutal de la mesure .....	101
B.	Filtrages haute et basse fréquence .....	102
II.	Fonctions de transfert (diode électroluminescente) .....	107
A.	Chaîne de mesure de double modulation.....	107
1.	Développement théorique .....	108
2.	Résultats expérimentaux .....	108
B.	Fonction de transfert du système de mesure pour le couplage impédance-Raman .....	111
III.	Application à l'ampoule .....	116
A.	Développement théorique .....	116
1.	Représentation électrique.....	116
2.	Flux lumineux .....	120
B.	Expérience .....	121
1.	Mesures sur l'ampoule 1 .....	121
2.	Etude de l'ampoule 2 .....	127
Chapitre V : Système modèle, acide isonicotinique sur or .....		133
I.	Etude par spectroscopie Raman <i>in situ</i> .....	135
A.	Acide isonicotinique .....	135
1.	Spectres Raman en solution.....	136
2.	Spectres Raman <i>in situ</i> de l'acide isonicotinique sur l'électrode en fonction du potentiel et du pH de l'électrolyte.....	142
B.	Isomères de l'INA : acides nicotinique et picolinique.....	155

## Sommaire

1.	Acide nicotinique .....	155
2.	Acide picolinique .....	163
II.	Etude électrochimique « classique » .....	171
A.	Voltammétrie cyclique .....	171
B.	Etude de la capacité de double couche.....	174
III.	Couplage capacité de double couche/électrochimie et Raman/électrochimie.....	181
A.	Double modulation appliquée à la capacité de double couche.....	181
1.	Définition des conditions de mesure .....	182
2.	Résultats .....	183
B.	Couplages Raman-Electrochimie .....	187
1.	Voltammétrie-Raman .....	187
2.	Impédance-Raman.....	191
IV.	Conclusions de l'étude.....	194
Chapitre VI : Conclusions et perspectives .....		195
Bibliographie .....		201
Annexe.....		210
Liste des abréviations et symboles .....		220

## Introduction

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle permettant d'obtenir des informations sur la nature chimique des produits présents à la surface d'une électrode. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet quant à elle d'obtenir des informations sur leur cinétique.

Le couplage entre ces deux techniques a été mis au point lors de la thèse de Xiaodong Wang soutenue en 2009 [1] et a été appliqué à l'étude des processus d'insertion redox de la polyaniline. Il a permis de séparer la contribution de l'équilibre redox de la contribution de l'équilibre acido-basique lors de la formation de l'éméraldine base. Nous voyons ici l'intérêt de ce type d'expérience pour l'étude de phénomènes complexes.

Nous nous proposons d'étudier dans ce travail la relation entre l'adsorption d'une molécule électrochimiquement inactive et les variations de capacité de double couche.

L'étude des molécules adsorbées sur une surface présuppose la formation d'une monocouche et donc l'utilisation de la spectroscopie SERS (Spectroscopie Raman Exaltée de Surface). Cependant, l'utilisation de cette technique induit la perte de la relation entre la concentration de l'espèce et l'intensité Raman. Toutefois, lorsque le nombre de molécules adsorbées sur la surface reste constant et que seule leur orientation varie, il est alors possible, de remonter à la variation du taux de recouvrement induit par ce dernier.

Cette variation doit également induire des variations de capacité de double couche pouvant être étudiées par la méthode de modulation de capacité mise au point lors de la thèse de René Antaño Lopez soutenue en 2001 [2]. Elle permet d'étudier la

variation de capacité déterminée à haute fréquence, assimilable à la capacité de double couche, en fonction d'une modulation à basses fréquences.

Ainsi, ce travail a pour but d'étudier les variations du taux de recouvrement de molécules adsorbées sur or par couplage des spectroscopies Raman et de modulation de capacité de double couche. Le système modèle choisi est l'acide isonicotinique.

Ce manuscrit décrit en six chapitres le travail réalisé.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui présente les différents couplages existants entre la spectroscopie d'impédance électrochimique et les techniques de caractérisation optique. Il rappelle les bases de théorie de la double couche électrochimique et aborde la modulation de capacité. Nous rappelons également dans ce chapitre les conclusions des nombreuses études électrochimiques menées sur Au <111>. Quelques études de l'adsorption de l'acide isonicotinique par spectroscopie Raman SERS seront comparées.

Le second chapitre décrit les principes théoriques des différentes techniques utilisées lors de nos études. Premièrement, il rappelle les bases de la spectroscopie Raman et introduit l'effet SERS. Deuxièmement, il rappelle les bases de la spectroscopie d'impédance électrochimique et introduit le concept de double modulation.

Le troisième chapitre expose les conditions expérimentales et décrit le matériel utilisé pour les études présentées par la suite. Le spectromètre Raman est tout d'abord

présenté ainsi que la méthode de fabrication des électrodes de travail, leur morphologie et leurs propriétés. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures impédance-Raman est décrit. Le montage mis au point au cours de ce travail pour des expériences de modulation de capacité est présenté puis comparé au montage existant. Pour finir, le montage final couplant les deux précédents est présenté.

Le quatrième chapitre est dédié à l'évaluation du montage et à sa validation par l'utilisation de circuits passifs. La mise au point du montage numérique de double modulation est présentée puis les fonctions de transfert des systèmes de mesures sont données et les applications à deux ampoules à incandescences permettant de faire une analogie avec un système électrochimique capacitif sont présentées.

Le cinquième chapitre expose les résultats expérimentaux des mesures menées sur notre système modèle. Tout d'abord, les études Raman menées sur l'acide isonicotinique et ses isomères sont présentées et permettent de déduire l'orientation de la molécule sur la surface de l'électrode. Ensuite, l'étude électrochimique classique permet de donner les variations de capacité de double couche avec le potentiel et d'en exposer nos conclusions. Enfin, le couplage capacité de double couche/électrochimie et Raman/électrochimie appliqué à notre système modèle est détaillé.

Pour finir, le sixième et dernier chapitre porte sur les conclusions des études réalisées au cours de ce travail et expose quelques perspectives qui pourront permettre d'améliorer cette étude tant du point de vue expérimental que du choix des systèmes à analyser.



# Chapitre I Etude bibliographique

---



La connaissance d'un système électrochimique passe par l'étude du courant et/ou de la tension apportant des informations sur la cinétique réactionnelle qui doivent être complétées par une identification des espèces présentes par d'autres méthodes. La première partie se propose de rappeler de façon non exhaustive différentes approches combinant les spectroscopies optiques à l'électrochimie en insistant sur les apports des nouvelles fonctions de transfert.

Notre étude nécessite un rappel des connaissances sur la double couche électrochimique ainsi que l'étude de ses variations qui seront brièvement présentées dans une seconde partie.

Elle nécessite l'utilisation de substrats particuliers dont les propriétés seront présentées dans une troisième partie.

La quatrième partie analyse les publications de la littérature sur la molécule que nous avons choisie.

## **I. Couplage techniques électrochimiques / spectroscopies optiques**

Il existe beaucoup de travaux portant sur l'étude de la réponse optique à un changement de potentiel. Ces procédés ne sont pas toujours des couplages comme nous le définissons dans ce travail mais consistent le plus souvent en l'utilisation simultanée de deux méthodes permettant d'obtenir des informations différentes.

Nous allons présenter quelques expériences de spectroscopies vibrationnelles simultanées à une voltammétrie cyclique ou un potentiel constant puis nous reverrons l'apport des différentes fonctions de transfert mettant en jeu une grandeur optique.

## A. Couplage en potentiel fixe ou voltammétrie

L'utilisation de techniques optiques simultanément à des méthodes électrochimiques est relativement facile à mettre en œuvre pour une étude *in situ*. En effet, les contraintes expérimentales sont semblables mais nécessitent toutefois de prévoir une géométrie de cellule adaptée à l'utilisation d'un faisceau lumineux.

### 1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroélectrochimie IR a été développée dans les années 80 [3]. Elle est basée sur la modulation du potentiel et l'analyse des spectres IR obtenus.

Il existe différentes techniques de spectroélectrochimie IR : EMIRS (Electrochemical Modulated Infrared Reflection Spectroscopy) pour laquelle le potentiel de l'électrode est modulé entre deux limites et le signal IR produit est analysé ce qui permet de détecter les modifications de spectres induits par le potentiel et de différencier la réponse provenant des espèces à l'interface de celle de la solution; SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique stationnaire qui consiste en la soustraction de spectres obtenus à deux potentiels différents aboutissant à un spectre présentant des variations avec le potentiel, elle apporte des informations du même type que l'EMIRS ; PMIRRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) qui est basée sur la modulation de la radiation infrarouge, est sensible aux espèces proches de la surface ; et enfin SEIRAS (Surface Enhanced InfraRed Absorption Spectroscopy) qui présente une exaltation du signal infrarouge en fonction du substrat utilisé.

Par exemple, Quijada et al. ont utilisé la FTIR *in situ* pour l'étude de l'oxydation du dioxyde de soufre à la surface d'une électrode de platine [2,3]. Cette étude a permis de montrer que le dioxyde de soufre en solution aqueuse a un comportement complexe, qu'il peut être réduit ou oxydé et que ces phénomènes sont fortement dépendant de la nature et du recouvrement des espèces adsorbées à la surface de l'électrode. La spectroscopie Infrarouge a permis de montrer que la même espèce (S(VI) soluble) est produite par deux mécanismes différents :

- oxydation SO<sub>2</sub> directe dans la zone d'adsorption de l'oxygène
- oxydation catalysée par la présence sulfures adsorbés sur Pt si l'électrode a été préalablement soumise à un potentiel cathodique. Ceci permet une augmentation considérable de l'oxydation du SO<sub>2</sub>.

D'autres développements tels que la spectroscopie FTIR « step-scan » et SEIRAS en réflexion totale atténuée (ATR), ont été utilisés simultanément à la voltammétrie cyclique notamment par Osawa et al. dans le but d'étudier les réactions d'oxydoréduction du 1,1'-diheptyl-4,4'-bipyridinium plus connu sous le nom heptyl viologène [6]. Celui-ci s'oxyde en deux étapes dont le comportement ne peut pas être expliqué par la voltammétrie seule.

Un développement plus poussé de cette technique est une étude par modulation du potentiel ce qui permet d'accéder à un plus large domaine de fréquences (jusqu'à 100 kHz). Elle a été mise au point par Chazalviel et Ozanam [7-9] puis étendue par Griffith qui l'a appliquée à l'étude du couple ferri/ferrocyanure [10] ce qui a permis

d'en montrer l'évolution des constantes cinétiques en fonction du temps et à l'adsorption de CO sur Pt [11].

Osawa a également utilisé ce couplage pour l'étude de couches auto assemblées de 4-mercaptopyridine adsorbées sur or [12], ce qui a permis de déduire la vitesse du transfert de charge non faradique du système.

Il faut noter que toutes ces études utilisant la spectroscopie IR nécessitent des dispositifs expérimentaux minimisant l'absorption de l'électrolyte (cellule couche mince, réflexion multiple, monocristaux de germanium...) relativement lourds à mettre en place.

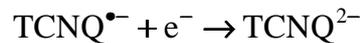
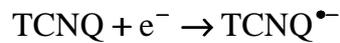
Une autre spectroscopie vibrationnelle utilisant par contre de la lumière visible a connu, dans le domaine de l'électrochimie, un développement comparable mais plus tardif : la spectroscopie Raman qui est peu sensible aux électrolytes aqueux.

## 2. Spectroscopie Raman

Le premier article dans lequel la spectroscopie Raman est couplée à l'électrochimie date de 1973 [13] et montre la formation de chlorure mercurieux sur une électrode de mercure. Depuis, elle a été mise à profit pour étudier divers systèmes comme par exemple le comportement redox de molécules [14], les phénomènes d'insertion dans les électrochromes ou les matériaux de batteries ( $\text{WO}_3$ , NiO, films de polymères conducteurs comme le polypyrrole [15–17] ou la polyaniline [18–20]), la formation d'oxydes ou de sels à la surface des métaux en corrosion, les espèces actives lors d'électrodépôts [21] ou encore la diffusion des espèces électroactives au voisinage d'une électrode micrométrique [22], [23].

Les études simultanées d'électrochimie (voltammétrie ou potentiel fixe) et de spectroscopie Raman menées sur les polymères conducteurs ont permis d'accéder aux changements de structures en fonction du potentiel et du pH.

Les phénomènes de diffusion d'espèces électroactives au voisinage d'une électrode ont été étudiés par les équipes de Servant et Amatore en couplant la microspectroscopie Raman confocale à la spectroscopie de résonance Raman [22], [23]. Leurs études menées sur la diffusion pendant la réduction du tetracyanoquinodimethane (TCNQ) suivant :



ont permis de quantifier les concentrations des trois espèces en fonction du potentiel et de la distance à la surface de la microélectrode. Ceci a permis de montrer qu'il existe deux couches de diffusions différentes liées aux deux vagues de réduction de la molécule. Cette étude a également permis d'apporter la preuve de l'occurrence d'une réaction de comproportionation lors de la seconde vague de réduction.

## B. Fonctions de transfert d'une grandeur optique

### 1. Impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil puissant pour l'étude des interfaces électrode/électrolyte. Elle est définie comme la fonction de transfert  $\Delta E/\Delta I$  [24]. Elle apporte des informations sur la cinétique réactionnelle des systèmes étudiés et sur la diffusion des espèces au voisinage de l'électrode. Elle permet

d'élucider des mécanismes complexes qui ne peuvent pas l'être par d'autres méthodes à condition d'établir le modèle réactionnel.

Cependant, elle ne permet pas d'identifier les espèces mises en jeu et les mécanismes sont rarement univoques. C'est pourquoi ils ont besoin d'être confortés par d'autres expériences simultanées permettant de déterminer les rôles acteur/spectateur des différentes espèces présentes.

Cette limitation de la technique est à l'origine de son couplage avec des méthodes d'analyse optiques.

## 2. Transmittance, réflectance

Il est possible de définir une fonction de transfert  $\Delta O/\Delta E$ , O pouvant être l'absorbance, la transmittance, la réflectance. Son principe est basé sur l'analyse en fonction d'une modulation de potentiel des variations d'intensité lumineuse dues aux espèces se trouvant sur l'électrode de travail soumise à une lumière monochromatique. Cette méthode a été utilisée dans le cadre de l'étude des cinétiques de coloration de matériaux électrochromes comme l'oxyde de tungstène  $WO_3$  [25–28] ou les polymères conducteurs [29–31]. Ces études se sont basées sur l'hypothèse que lors d'une réaction redox simple, la variation d'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce Red ou Ox responsable de l'absorption optique et donc à la charge faradique.

Les études de l'insertion du  $Li^+$  dans  $WO_3$  à différents potentiels ont montré des différences à haute et basse fréquence entre le comportement électrochimique et le comportement optique du matériau. Ces différences ont été expliquées par des

processus d'adsorption à haute fréquence et par des processus d'échange des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$  à basse fréquence.

Les études menées sur les polymères conducteurs par le couplage de méthodes optiques et électrochimiques ont permis de distinguer les processus faradiques des processus non-faradiques. Amemiya et al. [30], [31] ont étudié le comportement du polypyrrole et ont montré qu'à certains potentiels, les réponses de capacité correspondaient à celles de transmittance. A ces potentiels, le seul processus se produisant est la charge faradique du polymère. Peter et al. [29] qui ont étudié un film de polyaniline ont également obtenu une correspondance entre les réponses de charge et de transmittance.

Mais les variations d'intensité de bandes d'absorption dans les matériaux colorés en fonction du taux d'insertion sont souvent accompagnées de variations importantes de la position du maximum de ces bandes ce qui rend cette technique difficile à interpréter. D'autre part l'absorbance se relie difficilement à des modifications structurales.

### **3. Fluorescence**

La fluorescence modulée en potentiel (PMF) [32–35] permet d'étudier l'adsorption et/ou le transfert d'espèces ioniques à l'interface liquide/liquide induits par une modulation du potentiel. Girault et al. ont développé les expressions fondamentales permettant d'analyser les réponses de cette technique [36], [37].

Ils ont montré que la réponse de la PMF ( $\Delta F/\Delta E$ , avec F la fluorescence) pour des adsorptions cinétiquement contrôlées est représentée par un demi-cercle dans le plan complexe de Nyquist avec une fréquence caractéristique proportionnelle au taux d'absorption-désorption. Elle se présente dans des quadrants différents en fonction de la phase liquide dans laquelle l'adsorption a lieu.

Même si cette méthode est un outil puissant pour l'étude des interfaces liquide/liquide, elle ne peut s'utiliser que si les ions mis en jeu sont fluorescents.

#### **4. Spectroscopie Raman appliquée à l'insertion**

Ce nouveau couplage a été mis au point au LISE lors de la thèse de Xiaodong Wang [1] et a abouti à la définition d'une nouvelle fonction de transfert reliant la concentration d'une espèce à l'interface (donnée par le signal Raman) au transfert de charge accompagnant son insertion (donnée par l'impédance). Ce couplage a été appliqué à l'étude des phénomènes d'insertion redox dans la polyaniline.

La polyaniline est un polymère conducteur existant sous six formes différentes reliées entre elles par deux réactions acido-basiques et deux réactions d'oxydoréduction [38], [39]. Ce comportement est donc complexe en particulier pour des pH voisins des pKa.

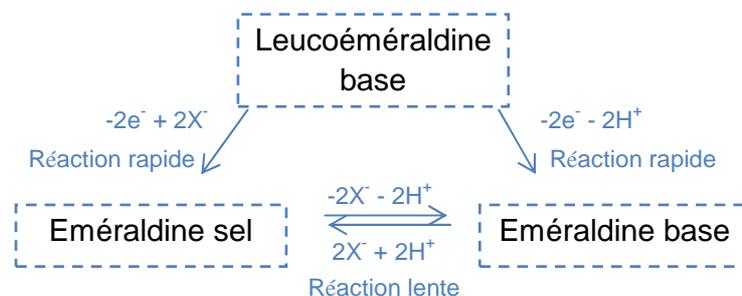
Le travail de Xiaodong Wang reprend l'étude du mécanisme d'oxydation de la forme leucoéméraldine base de la polyaniline à un pH voisin du pKa de l'équilibre éméraldine sel/éméraldine base (forme oxydée).

Ces mesures des fonctions de transfert faisant intervenir le signal Raman a nécessité de lourdes modifications des dispositifs expérimentaux présents au laboratoire.

Les fonctions  $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$ ,  $\Delta Q/\Delta E$  et  $\Delta\text{Raman}/\Delta E$  ont pu être établies pour les trois espèces présentes simultanément dans le système (leucoéméraldine, éméraldine sel, éméraldine base). L'étude des fonctions de transfert  $\Delta\text{Raman}/\Delta Q$  a montré que :

- la variation de la concentration en leucoéméraldine, est proportionnelle à la charge mise en jeu lors de son oxydation. C'est donc la seule forme réduite présente dans le système.
- il existe une relaxation de l'espèce éméraldine base en fonction de la charge passée dans le système. Ceci est lié à la transformation de l'éméraldine sel en éméraldine base qui est la réaction la plus lente.

Ainsi, ce couplage a permis d'établir le schéma réactionnel (Figure 1.1) de l'oxydation de la polyaniline au voisinage du pKa de l'éméraldine.



*Figure 1.1 : Schéma réactionnel de l'oxydation de la polyaniline au voisinage du pKa de l'éméraldine*

Si cette technique s'avère être un outil intéressant pour l'étude des processus électrochimiques, il existe cependant de nombreuses contraintes qui limitent son

développement : le signal Raman est un signal faible et pour augmenter son intensité, donc diminuer le bruit lié à sa mesure, il faut augmenter le temps d'intégration ce qui réduit le domaine des fréquences accessibles.

Cette méthode ne peut donc être utilisée que pour des systèmes présentant un signal Raman intense et de fortes variations d'intensité de bandes en fonction du potentiel. De plus, le temps de lecture du détecteur CCD utilisé limite lui aussi le domaine des fréquences.

D'autre part, l'étude d'un système à basse fréquence suppose un temps de mesure très long ce qui impose une stabilité du matériau analysé sous le laser qui doit être vérifiée.

Les nombreuses limitations liées à ce couplage rendent sa mise en oeuvre difficile même si son utilisation permet obtenir des informations intéressantes.

## **II. Double couche et modulation de capacité**

### **A. Double couche électrochimique**

La double couche électrochimique est un concept introduit par Helmholtz et dont le but est de modéliser le comportement de l'interface métal/solution. Les électrodes étant conductrices, les excès de charges pouvant exister dans le métal se trouvent seulement à leur surface [40]. Lorsque l'on plonge une électrode dans un électrolyte, les ions présents dans la solution vont venir compenser l'excès de charges présent à la surface de l'électrode.

Dans son modèle, Helmholtz considère qu'une couche d'ions provenant de l'électrolyte se positionne à la surface de l'électrode selon un plan appelé plan de Helmholtz.

Gouy et Chapman ont développé un autre modèle dans lequel les ions de l'électrolyte vus comme des charges ponctuelles se répartissent dans une couche diffuse suivant une distribution décroissante avec la distance à l'électrode jusqu'à atteindre la concentration en solution à une distance finie.

C'est Stern qui combinat les deux modèles pour aboutir à la représentation de la Figure 1.2.

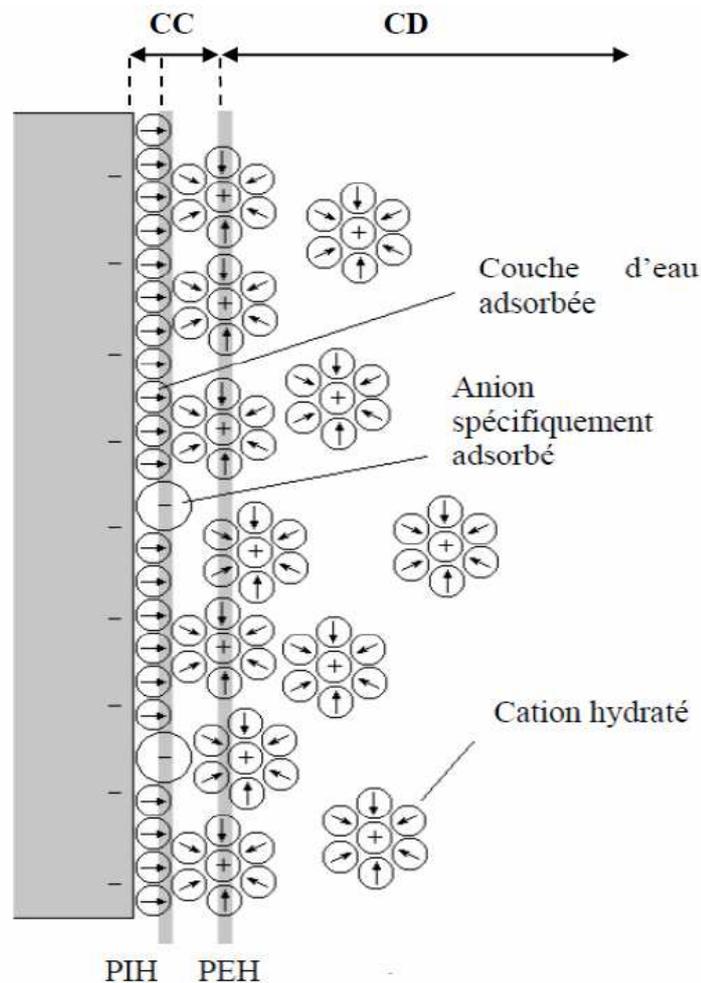


Figure 1.2 : Schéma de la double couche électrochimique, PIH : plan interne de Helmholtz, PEH : plan externe de Helmholtz, CC : couche compacte, CD : couche diffuse.

Ce modèle considère, pour une électrode d'excès de charge négative, la présence d'une monocouche d'eau adsorbée à la surface de l'électrode pouvant laisser des anions s'adsorber spécifiquement (par exemple des chlorures sur une électrode d'or) selon un plan appelé plan interne de Helmholtz (PIH) et d'une couche de cations solvatés organisés selon le plan externe de Helmholtz (PEH) et présentant une répartition respectant l'équation de Boltzmann. La double couche est composée de la couche compacte (CC) comprenant les plans interne et externe de Helmholtz et la couche diffuse (CD).

Idéalement, en impédance électrochimique, la double couche est modélisée par une résistance d'électrolyte en série avec la capacité de double couche qui est donnée par :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.1)$$

avec  $C_{dl}$  la capacité de double couche,  $C_H$  la capacité de Helmholtz et  $C_{GC}$  celle de Gouy-Chapman.

Contrairement aux électrodes de mercure idéalement polarisables qui peuvent être modélisées par un circuit RC série, les électrodes solides présentent un cas plus complexe.

Il existe pour ce type d'électrodes une dispersion en fréquence de la capacité de double couche liée à une dérive de la polarisabilité idéale. Elles doivent donc être modélisées par un CPE (Constant Phase Element ou Élément à Phase Constante) [41] permettant de tenir compte de la non idéalité du système et dont l'impédance est donnée

par :

$$Z_{CPE} = \left( Q(j\omega)^\alpha \right)^{-1} \quad (1.2)$$

avec  $\alpha$  l'exposant CPE compris entre 0 et 1 et  $Q$  une pseudocapacité.

Sur le diagramme de Nyquist, cette dispersion de la capacité de double couche est à l'origine de l'inclinaison de la droite verticale représentant le système idéal RC d'un angle constant par rapport à l'axe des ordonnées.

L'éloignement du comportement idéal est dû soit à la rugosité de surface [42] soit à une inhomogénéité chimique et/ou structurelle résultant d'une répartition non uniforme des charges [43] et a été l'objet de nombreuses discussions dans la littérature.

L'hypothèse de l'origine purement géométrique liée à une rugosité a été écartée par Pajkossy en 1994 [44] en étudiant des électrodes de platine de différentes rugosités.

Cet auteur a cherché à identifier les origines de la dispersion de capacité de double couche observée sur une électrode monocristalline d'or Au <111> par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique en l'absence et en présence d'ions adsorbés spécifiquement, ici  $\text{Br}^-$  [45]. L'accent a été mis sur la corrélation de l'impédance d'adsorption avec les changements de structure de l'adsorbat et de la surface de l'électrode induits par le potentiel. Les électrodes monocristallines d'or libres de toute inhomogénéité de surface ne présentent pas de dispersion en fréquence de la capacité interfaciale en l'absence d'ions spécifiquement adsorbés. Cependant, cette distribution de la capacité a été confirmée dans le cas de l'adsorption spécifique de  $\text{Br}^-$ .

La suite de ce travail par le même auteur sur des électrodes polycristallines [46–48] a montré également que des imperfections de la surface même à l'échelle atomique induisent une dispersion en fréquence.

Une autre démonstration de l'existence d'un comportement de type CPE hors toute considération sur la nature de la surface de l'électrode (adsorption, rugosité,...) a été récemment publiée au laboratoire [49], [50]. Pour une électrode disque plan située dans un puits d'électrolyte en régime bloquant, des simulations ont montré l'importance

du rapport hauteur du puits / rayon de l'électrode sur le coefficient CPE. D'autre part, les mesures d'impédance locale ont montré l'existence d'une boucle inductive en fonction de la position de la mesure sur le rayon. Ce phénomène est alors responsable du comportement de type CPE de l'impédance globale.

## B. Couplage entre la capacité de double couche et les processus faradiques : la modulation de capacité

En spectroscopie d'impédance électrochimique, il est généralement admis que les processus faradiques qui aboutissent à un transfert de charge à l'interface sont indépendants de ceux liés à la capacité de double couche appelés non-faradiques.

Ainsi ces deux processus apportent des contributions de nature différente au courant total du système.

Ce comportement est modélisé par le circuit de Randles qui établit cette séparation par la mise en parallèle de la capacité de double couche et de l'impédance faradique.

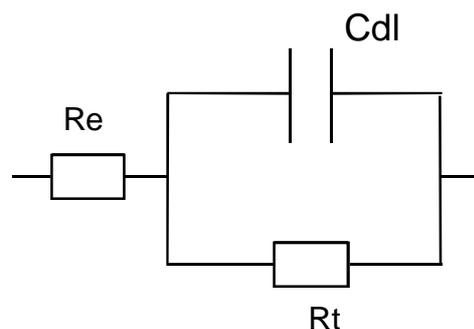


Figure 1.3 : Circuit de Randles équivalent à un système rédox sans diffusion.

Cependant, l'adsorption spécifique d'espèces à la surface de l'électrode modifie la capacité de double couche et dans ce cas, la séparation des processus faradiques et non-faradiques peut être discutée.

Le but du couplage de modulation de capacité qui consiste à étudier en fonction de la basse fréquence, les variations de la capacité de double couche mesurée à haute fréquence doit permettre de mettre en évidence l'existence d'une dépendance entre ces deux types de processus [51].

La haute fréquence choisie pour déterminer la valeur de la capacité de double couche doit être suffisamment haute pour ne pas modifier la distribution et la relaxation des espèces à l'interface.

La mise au point du système de mesure a été réalisée lors de la thèse de René Antaño Lopez [2]. Elle a été utilisée pour étudier différents systèmes électrochimiques, adsorption ou processus faradiques.

Sur électrode de mercure en absence d'adsorption spécifique, la réponse de capacité de double couche est un point sur l'axe des réels qui passe des valeurs négatives aux valeurs positives lorsque le potentiel appliqué traverse le pcn. Ainsi, la valeur du pcn est facilement déterminée par des mesures de modulation de capacité.

Dans le cas de l'adsorption spécifique du n-butanol la capacité présente une relaxation liée à l'adsorption.

Keddam et al. ont appliqué cette technique à l'étude de la dissolution du fer à pH 4 [51] en milieu sulfate et ont montré que la capacité Hf présentait une relaxation dont la fréquence caractéristique est identique à celle des processus faradiques.

Ces résultats ont donc permis de vérifier expérimentalement le lien entre les relaxations de la capacité interfaciale et le courant faradique. Cependant, ils n'ont pas permis d'établir si la modulation de capacité de double couche est associée à la relaxation des intermédiaires réactionnels adsorbés ou à l'apport de cations à la surface de l'électrode.

Ils ont également étudié la réponse d'une électrode de mercure dans NaBr ou KCl en fonction de la concentration de l'électrolyte [52]. Ils ont montré que la réponse du système dépendait de la concentration en NaBr ou KCl. En effet, pour des concentrations de 1 M, la réponse de la capacité ne montre aucune relaxation alors qu'en milieu dilué (1 mM ou moins) la capacité de double couche présente une relaxation avec deux constantes de temps.

La première boucle de constante de temps plus élevée a été attribuée aux réarrangements des ions dans la couche diffuse et la seconde a été attribuée à l'adsorption spécifique des anions.

Nous avons à notre disposition deux techniques puissantes d'étude de l'adsorption de molécules sur une interface chargée : la spectroscopie Raman qui va donner des informations sur la géométrie de l'adsorption et la modulation de capacité qui apporte des informations sur les variations de capacité de double couche.

Comme nous nous proposons de coupler ces deux techniques sur un système modèle, il nous faut maintenant nous intéresser à la nature de l'électrode et au choix de la molécule.

### III. Choix du substrat

Nous nous intéressons à des recouvrements de surface de l'ordre de la monocouche. Nous allons donc utiliser la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS).

#### A. SERS

L'exaltation du signal Raman est connue depuis 1974 Fleischmann [53] et expliquée par Creighton [54] et Van Duyne [55] en 1977. Deux effets se combinent : les origines chimique (interaction métal-molécule) et électromagnétique (liée aux substrats métalliques utilisés exclusifs Au, Ag, Cu).

Il est connu que les surfaces rugueuses comme les agrégats de colloïdes [56] ou les surfaces électrochimiquement modifiées par cyclage en milieu halogénure [53] présentent ce type d'effets.

Cependant, l'électrochimie de ce type de matériau se prête assez peu à des études fines de variation de capacité.

Van Duyne a rapporté un effet SERS pour des films d'or orientés  $\langle 111 \rangle$  thermiquement évaporés sur du mica et n'ayant pas subi de traitement préalable [57]. D'autre part, Allongue et Joiret ont montré également un effet SERS de ce type de substrats même en présence d'une couche de fer de plusieurs nanomètres électrodéposée sur l'or [58].

Ces substrats quasi-monocristallins sont également connus pour avoir une réponse électrochimique proche de celle d'un monocristal d'or  $\langle 111 \rangle$ .

La Figure 1.4 présente les voltammogrammes d'un film Au de 20 nm d'épaisseur et d'une électrode Au <15 15 13> obtenus en milieu  $H_2SO_4$  0,05 M par Wandlowski et al. [59].

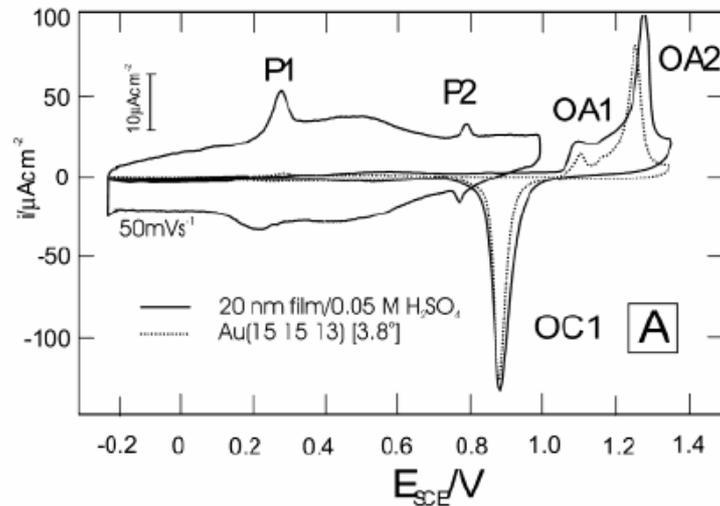


Figure 1.4 : Voltammogrammes d'un film Au quasi-⟨111⟩ de 20 nm d'épaisseur (trait plein) et d'une électrode Au <15 15 13> (pointillés) obtenus en milieu  $H_2SO_4$  0,05 M à  $10 mV.s^{-1}$ .

Nous remarquons, dans la zone d'oxydation de l'or, que le voltammogramme obtenu pour le film Au présente deux pics d'oxydations qui correspondent à ceux obtenus dans le cas de l'électrode Au <15 15 13>. Ces pics sont toutefois moins bien définis dans le cas du monocristal. De plus, le pic de réduction de l'oxyde d'or est légèrement plus large dans le cas du film d'or que pour l'électrode Au <15 15 13> mais leurs allures sont comparables. Ainsi, les voltammogrammes obtenus sur des films d'or quasi-⟨111⟩ sont très proches de ceux mesurés sur des monocristaux Au <15 15 13> ce qui permet de les utiliser pour des études électrochimiques fines.

## B. Au<111> : capacité de double couche

La Figure 1.5 présente les variations de capacité de double couche enregistrées sur monocristal d'or en fonction du potentiel déterminées par différents auteurs en milieu  $\text{HClO}_4$ .

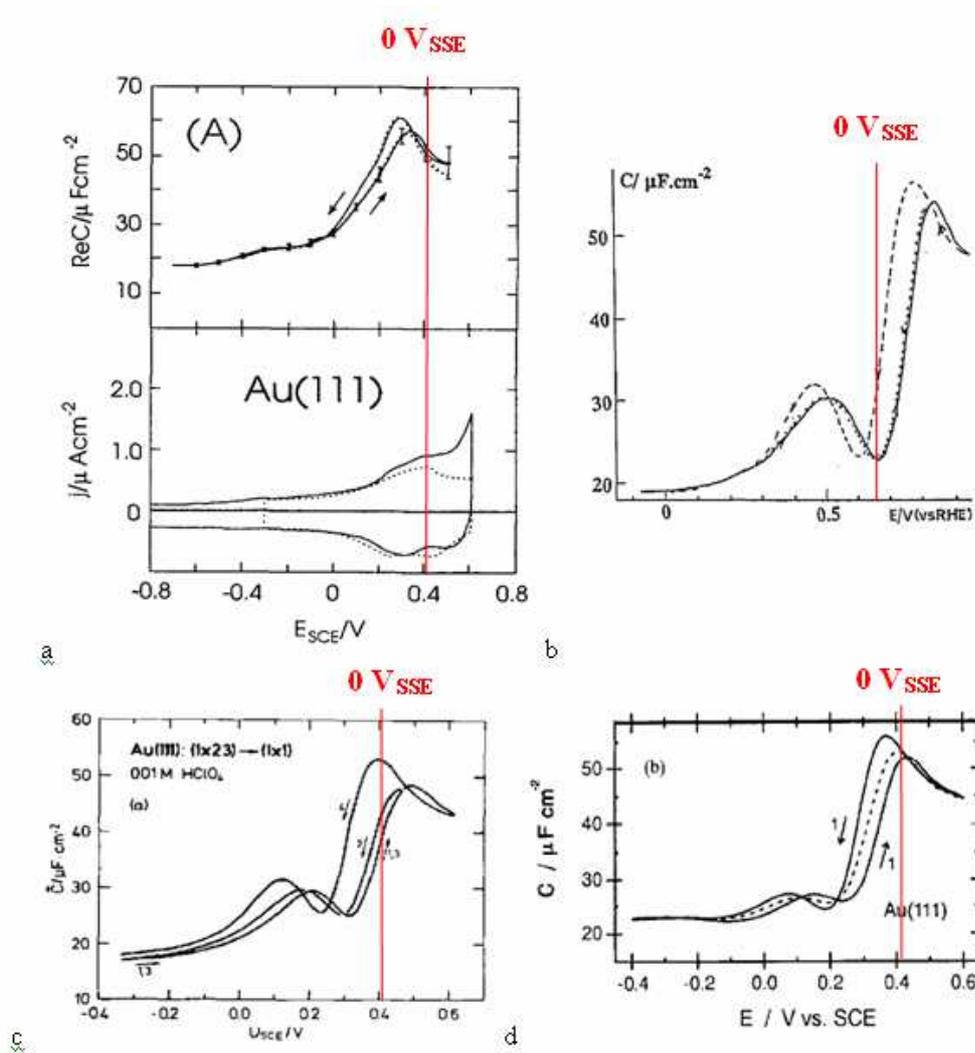


Figure 1.5 : Variations de la capacité de double couche d'une électrode d'or orientée <111> en fonction du potentiel obtenues par : a. Pajkossy et al. [45] ; b. Hamelin [60] ; c. Kolb et Schneider [61] et d. Santos et al. [62].

Ces courbes sont similaires quoique légèrement décalées en potentiels selon les auteurs.

Ils ont tous déterminé la position du pcn par le minimum sur la courbe. Nous lisons selon les auteurs cités ci-dessus, une position entre  $-0,2 V_{SSE}$  et  $0 V_{SSE}$ . La valeur de ce potentiel dépend de l'orientation de la face étudiée et peut être déplacée par l'adsorption et la reconstruction de la surface.

La présence d'une hystérésis sur la courbe  $C = f(E)$  de la surface d'or Au  $\langle 111 \rangle$  est expliquée par un phénomène de changement de reconstruction de surface.

Cette reconstruction de la surface Au  $\langle 111 \rangle$  se produit car les atomes s'organisent de manière à minimiser leur énergie de surface, elle a été étudiée par diffraction et réflectivité des rayons X au synchrotron de Brookhaven par Davenport [63]. Elle est modifiée par le changement de potentiel appliqué à la surface et passe d'une orientation  $(1 \times 23)$  pour Kolb et Schneider,  $(1 \times 22)$  pour Hamelin,  $(22 \times \sqrt{3})$  pour Pajkossy et Davenport à une orientation  $(1 \times 1)$  lorsque le potentiel augmente.

Cette reconstruction de la surface est un phénomène réversible [63] mais souvent lent et il faut prendre des précautions expérimentales pour arriver à un état d'équilibre avant de déterminer la capacité de double couche par impédance [45].

L'adsorption spécifique de molécules est favorisée par l'organisation  $(1 \times 1)$  ce qui provoque le lissage de la reconstruction de la surface lors de l'occurrence de ce phénomène et modifie la cinétique de reconstruction [63] plus ou moins rapidement en fonction de la nature des espèces adsorbées. De ce fait, les surfaces reconstruites sont stables seulement dans une gamme de potentiel où aucune adsorption spécifique n'a lieu.

## IV. Molécules

La spectroscopie exaltée de surface nous fait perdre la relation de proportionnalité entre l'intensité de la bande Raman et la concentration surfacique de l'espèce. Il n'est donc pas envisageable d'étudier une adsorption directe. Par contre, à nombre de molécules constant, une variation d'orientation de ces dernières peut être analysée par cette technique.

### A. Cyanopyridine

Plusieurs molécules, comportant des cycles aromatiques, ont montré des variations dans leur configuration d'adsorption sur une électrode en fonction du potentiel [64].

Parmi ces travaux, nous pouvons citer ceux de Tadjeddine et al. [65] portant sur l'orientation de la 4-cyanopyridine adsorbée sur une électrode Au<111> en fonction du potentiel. Il a été montré par SFG (Sum Frequency Generation) que l'orientation de la 4-cyanopyridine dépend du potentiel appliqué.

Cette molécule s'adsorbe perpendiculairement à la surface de l'électrode via l'azote de son groupement pyridine aux potentiels négatifs, perpendiculairement via l'azote du groupement nitrile aux potentiels positifs et en configuration plane via le noyau aromatique aux potentiels intermédiaires.

Cependant, ces travaux [66] établissent également une compétition entre la réorientation et l'hydrolyse de la molécule.

Lorsque la molécule est adsorbée à plat sur la surface ou perpendiculaire à celle-ci, adsorbée via le groupement nitrile, cette fonction est protégée. Cependant,

quand le potentiel diminue, la molécule change d'orientation pour s'adsorber perpendiculairement à la surface via l'azote du cycle libérant ainsi la fonction nitrile qui devient alors la cible des molécules d'eau (Figure 1.6).

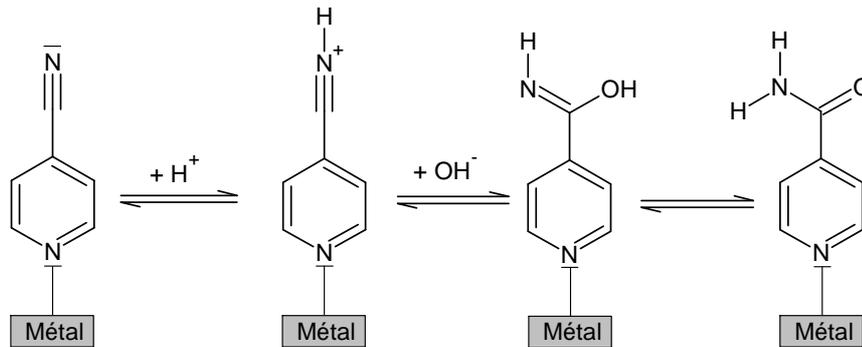


Figure 1.6 : Hydrolyse de la 4-cyanopyridine en isonicotinamide [66].

L'hydrolyse de la 4-cyanopyridine empêche toute étude par des méthodes nécessitant un état stationnaire prolongé.

L'acide isonicotinique (INA), qui ne s'hydrolyse pas et qui reste donc stable dans le temps pourrait être utilisée comme molécule modèle.

## B. Acide isonicotinique (INA)

L'INA possède deux acidités différentes, il peut donc être présent sous forme de cation en dessous de pH 1,84, de zwitterion entre pH 1,84 et 4,86 et sous forme d'anion au-delà [67].

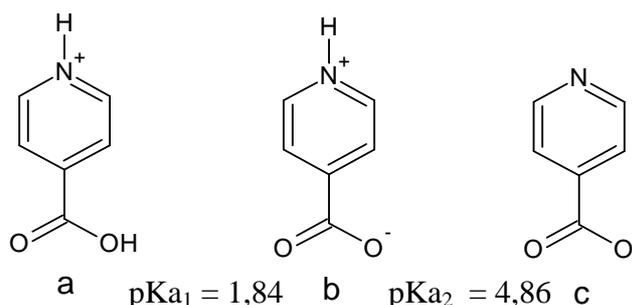


Figure 1.7 : Formes isomères de l'acide isonicotinique : a, cation ; b, zwitterion ; c, anion.

Cette molécule a déjà fait l'objet de publications mais les différents auteurs ne s'accordent pas toujours sur son orientation à la surface de l'électrode lorsque le potentiel et/ou le pH changent.

Les trois acides étudiés possèdent trois groupes permettant une adsorption : le groupement carboxylate, l'azote du cycle et le système  $\pi$  du cycle aromatique. Seuls les deux premiers peuvent créer des liaisons directes avec le métal et interagissent donc plus facilement avec ce dernier.

De leur travaux de Raman exalté de surface réalisés sur des nanoparticules d'argent, Suh et al. [68] en 1998 ont déterminé la géométrie d'adsorption de différents acides carboxyliques aromatiques.

Les spectres SERS de ces acides ont montré que ces molécules s'adsorbent sous leur forme carboxylate. En comparant les intensités relatives de deux modes de vibration distincts du groupement carboxylate : la bande représentant la vibration  $\nu_s(\text{COO}^-)$  présente vers  $1390 \text{ cm}^{-1}$  et la bande correspondant à la vibration  $\delta(\text{COO}^-)$  présente vers  $850 \text{ cm}^{-1}$ , Suh et al. [68] ont déterminé trois géométries d'adsorption possibles.

La première configuration est la géométrie « à plat » pour laquelle on observe une intensité très importante de la bande  $\nu_s(\text{COO}^-)$  et une intensité très faible de la  $\delta(\text{COO}^-)$  et où le groupement carboxylate forme une liaison  $\pi$  avec la surface. En ce qui concerne la seconde configuration, appelée géométrie à bidentate, l'adsorption se fait par les deux oxygènes du groupement carboxylate. Sur les spectres SERS correspondants, le rapport des intensités  $\delta(\text{COO}^-)/\nu_s(\text{COO}^-)$  augmente avec le redressement de la molécule sur la surface. Dans la troisième configuration, nommée géométrie monodentate, le groupement carboxylate s'adsorbe par un seul des deux oxygènes. Le spectre SERS de la molécule est caractérisé par une intensité de la bande représentant la vibration  $\delta(\text{COO}^-)$  plus importante que celle de la bande représentant la vibration  $\nu_s(\text{COO}^-)$ .

De plus, la présence ou l'absence de bandes correspondant à la vibration d'élongation des CH du cycle (CH stretching) vers  $3070 \text{ cm}^{-1}$  renseigne sur la position du cycle par rapport à la surface. Si cette bande est visible, le cycle est perpendiculaire sur la surface ou en partie relevé. Si elle n'est pas visible, le cycle est parallèle à la surface.

Dans la continuité de leurs travaux, Suh et al. se sont intéressés à l'étude des trois isomères : acide picolinique, nicotinique et isonicotinique.

Chacun des trois acides étudiés possède trois groupes permettant une adsorption : le groupement carboxylate, l'azote du cycle et le système  $\pi$  du cycle aromatique. Les spectres Raman vont donc étudier les variations d'intensité et de position des bandes associées.

Suh et al. ont déduit des spectres Raman SERS de ces molécules, présentés Figure 1.8, que les trois acides s'adsorbent sous leur forme anionique. D'après les spectres obtenus par cette équipe, l'acide picolinique fait partie du second groupe et présente une bande à  $3070\text{ cm}^{-1}$ . Il est incliné par rapport à la surface et s'adsorbe via les deux oxygènes du groupement carboxylate et l'azote du cycle (Figure 1.9). Alors que les acides nicotinique et isonicotinique font partie du troisième groupe et leurs spectres présentent également une bande vers  $3070\text{ cm}^{-1}$ . Selon cette équipe, ces deux acides sont légèrement inclinés par rapport à la surface et s'adsorbent via un seul des oxygènes du groupement carboxylate. L'interaction de l'azote du cycle avec le substrat est plus faible que dans le cas de l'acide picolinique (Figure 1.9).

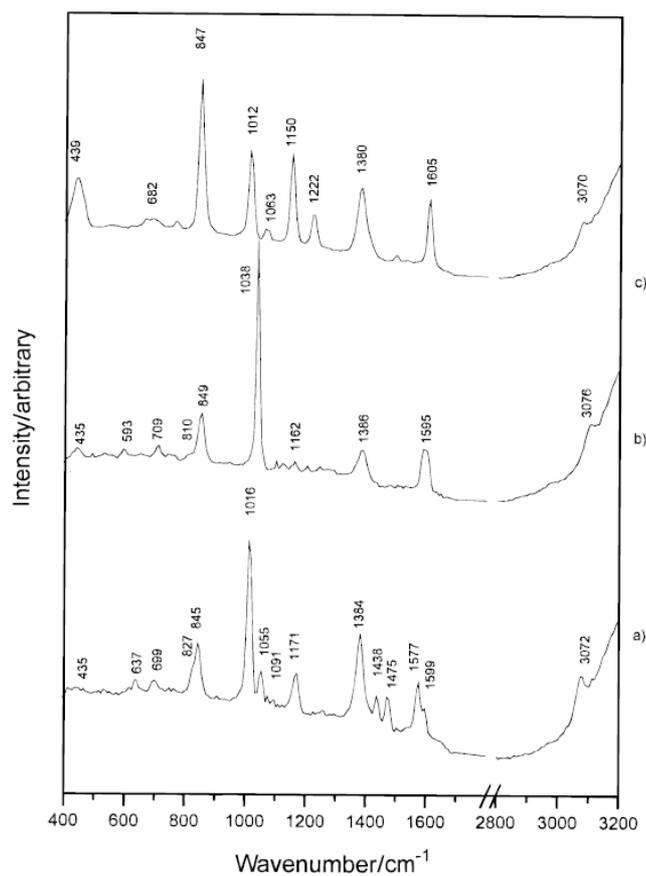


Figure 1.8 : Spectres des isomères de l'acide pyridine carboxylique obtenus par Suh et al., a. forme ortho (picolinique), b. forme méta (nicotinique), c. forme para (isonicotinique).

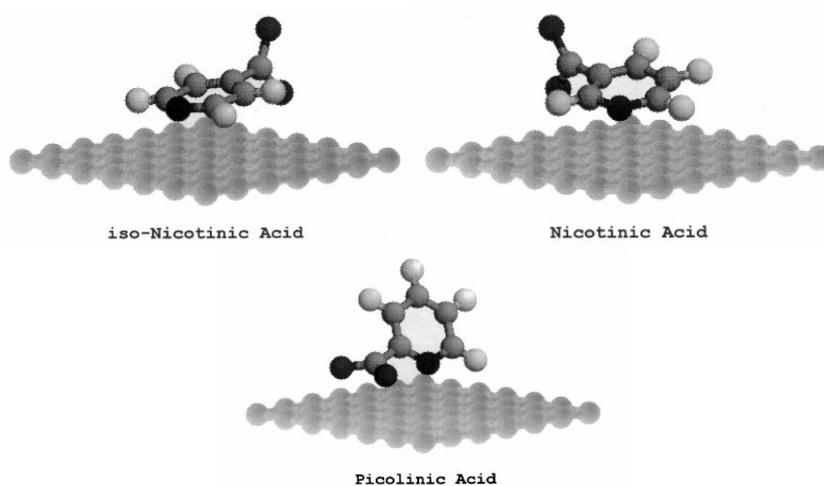
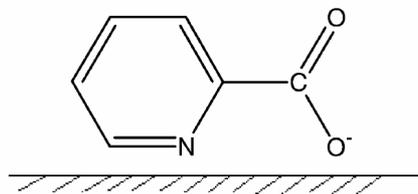


Figure 1.9 : Configuration d'adsorption des isomères de l'acide pyridine carboxylique sur une surface d'argent déterminée par Suh et al.

Wen et Fang [69],[70] ont étudié la géométrie d'adsorption des acides picolinique, nicotinique et isonicotinique adsorbés sur une électrode polycristalline d'argent à différents potentiels à l'aide de la spectroscopie SERS.

Ils ont déduit des spectres SERS de l'acide picolinique que celui-ci s'adsorbe avec le plan de la molécule perpendiculaire à la surface de l'électrode. Les liaisons avec la surface se font par l'azote du cycle et un seul des deux oxygènes de la fonction carboxylate. En étudiant les spectres en fonction du potentiel appliqué, ils ont noté l'augmentation de l'intensité globale des spectres lorsque le potentiel passe de  $-0,1V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,55 V_{SSE}$ ) à  $-0,3V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,75 V_{SSE}$ ) mais aucune variation d'intensité relative des bandes Raman. Ils ont également remarqué une disparition du signal à  $-0,8V_{Ag/AgCl}$  ( $-1,25 V_{SSE}$ ) attribué à la désorption de la molécule ou à la production d'hydrogène à la surface de l'électrode. Ils ont conclu de leurs recherches que l'orientation de l'acide picolinique ne change pas avec le potentiel.



*Figure 1.10 : Orientation de l'acide picolinique adsorbé sur or selon Wen et Fang [69]*

En étudiant les spectres SERS de l'acide isonicotinique, Wen et Fang [69],[70] ont remarqué que les bandes représentant des modes de vibration « dans le plan » ont des intensités moyennes à fortes à  $-0,1 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,55 V_{SSE}$ ). Les intensités de ces bandes diminuent lorsque le potentiel passe de  $-0,1 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,55 V_{SSE}$ ) à  $-0,4 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,95 V_{SSE}$ ) alors que celles des bandes liées à des vibrations « hors du plan » augmentent. De plus, ils ont observé les déplacements vers des nombres d'ondes plus

élevés d'une vibration dans le plan du cycle et vers des nombres d'onde plus faible la bande assignée à l'élongation de la liaison C-COO<sup>-</sup>. Ainsi, ils pensent que l'acide isonicotinique s'adsorbe perpendiculairement à la surface par les deux oxygènes de la fonction carboxylate à  $-0,1 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,55 V_{SSE}$ ) et qu'il est à plat sur la surface à  $-0,4 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,85 V_{SSE}$ ) adsorbé via l'azote et la fonction carboxylate.

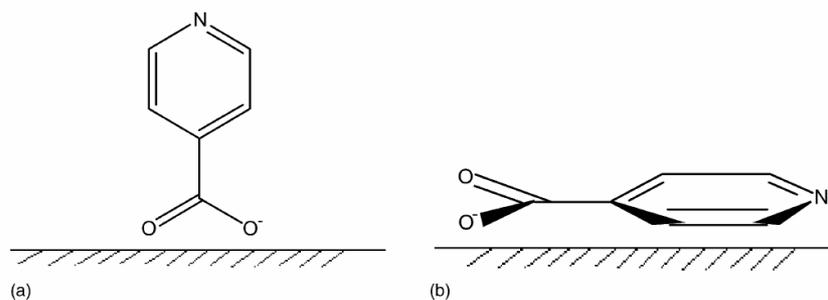


Figure 1.11 : Orientation de l'acide isonicotinique adsorbé sur or selon Wen et Fang [69] à : a.  $-0,1 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,55 V_{SSE}$ ) ; b.  $-0,4 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,85 V_{SSE}$ )

Des observations similaires à celles des spectres de l'acide isonicotinique ont été faite sur les spectres de l'acide nicotinique ce qui leur a permis de conclure que cette molécule s'adsorbe debout sur la surface via les deux oxygènes du carboxylate à  $0,0 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,45 V_{SSE}$ ) et qu'elle se penche sur la surface pour n'être plus qu'adsorbée via un seul de ses oxygènes à  $-0,2 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,65 V_{SSE}$ ).

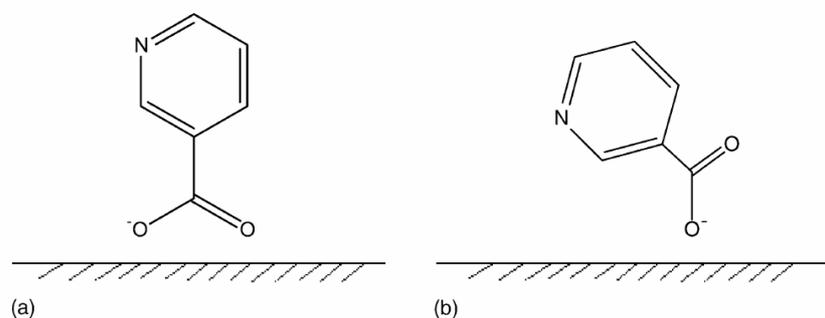


Figure 1.12 : Orientation de l'acide nicotinique adsorbé sur or selon Wen et Fang [69] à : a.  $0,0 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,45 V_{SSE}$ ); b.  $-0,2 V_{Ag/AgCl}$  ( $-0,65 V_{SSE}$ )

Dressler et al. [71] en 2009 ont repris une étude par spectroscopie Raman des trois isomères : acide picolinique (ortho), acide nicotinique (méta) et acide isonicotinique (para) adsorbés sur des colloïdes d'argent.

Ils ont comparé les spectres Raman SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) des isomères adsorbés aux spectres Raman respectifs des molécules en solution. Ils ont utilisé les déplacements de bandes et les variations d'intensité relatives comme preuve de l'orientation des molécules sur la surface. En considérant que les déplacements des bandes étudiées sont liés à la nature et à la force des liaisons entre les molécules et le substrat. Lorsqu'une bande est déplacée vers les nombres d'onde plus élevés et donc les énergies plus faibles, les interactions de la fonction associée avec la surface sont plus faibles. A l'inverse, quand une bande est déplacée vers les nombres d'onde plus faibles donc vers des énergies plus élevées, les interactions entre la fonction considérée et le substrat augmentent.

Dressler et al. [71] ont tout d'abord constaté que les trois isomères s'adsorbent sous leur forme anionique.

Dans le cas de l'acide picolinique, ils ont observé un déplacement vers les nombres d'onde plus élevés de quatre bandes du spectre associées à des vibrations de la fonction carboxylate (Tableau 1.1).

*Tableau 1.1 : Attribution de quatre bandes des spectres de l'acide picolinique obtenus par Dressler et al.[71]*

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Spectre en solution	Spectre SERS	
629	638	$\nu_{6b}(\text{CCC})$
693	700	$\text{CCO}_2$
1008	1016	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH}), \nu_1$
1164	1174	$\nu_s(\text{CCO}), \nu_{18a}$

En se basant également sur le travail de Suh et al. [68] décrit ci-dessus, ils ont déduit que l'azote du cycle et les deux oxygènes de la fonction carboxylate forment des liaisons  $\sigma$  avec le substrat. Le cycle est donc perpendiculaire à la surface et lié à celle-ci par son atome d'azote et la fonction carboxylate liée par ses deux oxygènes (Figure 1.14).

Dans le cas des acides nicotinique et isonicotinique, Dressler et al.[71] ont noté le déplacement vers les plus faibles nombres d'onde donc vers des énergies plus élevées des bandes représentant des vibrations du cycle. Ils en ont déduit, en s'appuyant sur les travaux de Suh et al. [68] concernant les intensités relatives des bandes de vibration du carboxylate, que pour ces deux acides, le cycle forme des liaisons  $\pi$  avec la surface. Les acides nicotiniques et isonicotiniques s'adsorbent donc à plat sur la surface liés par le cycle et un seul des deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylate (Figure 1.14).

Les Tableaux 1.2 et 1.3 présentent les attributions des bandes des spectres des acides nicotinique et isonicotinique. Le spectre de ce dernier est présenté Figure 1.13.

Tableau 1.2 : Attribution de bandes des spectres de l'acide nicotinique obtenus par Dressler et al.[71]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) nicotinique		Attribution
Spectre en solution	Spectre SERS	
1040	1028	$\nu_{12}(\text{CCC})$
1237	1220	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{CC}), \nu_3$

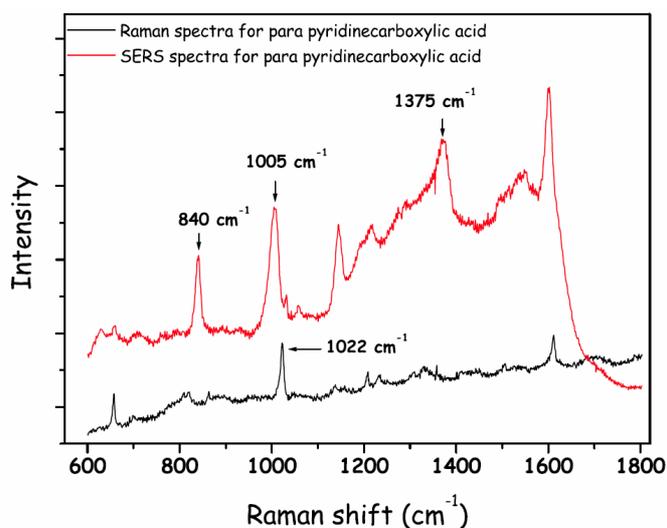
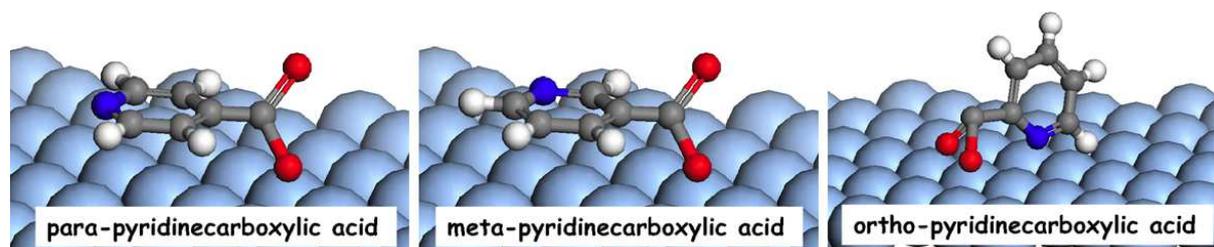


Figure 1.13 : Spectres de l'acide isonicotinique en solution (-) et SERS (-) obtenus par Dressler et al.[71]

Tableau 1.3 : Attribution de bandes des spectres de l'acide isonicotinique obtenus par Dressler et al.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) isonicotinique		Attribution
Spectre en solution	Spectre SERS	
1022	1005	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH}), \nu_1$



*Figure 1.14: Orientation moléculaire sur une surface d'argent des acides isonicotinique, nicotinique et picolinique selon Dressler et al. [71]*

En utilisant la spectrométrie Raman SERS et des calculs de DFT (Density Functional Theory) Wang et Fang [72] ont étudié les trois isomères adsorbés sur des nanoparticules d'argent et sur argent sur ITO (Indium Tin Oxide). Ils se sont particulièrement intéressés à l'acide picolinique et ont étudié les deux autres isomères afin de confirmer leurs conclusions.

Deux hypothèses ont donc été faites :

- 1) L'acide s'adsorbe sur un seul atome d'argent via le groupement carboxylate
- 2) L'acide s'adsorbe sur deux atomes d'argent via le groupement carboxylate et l'azote du cycle.

En comparant les spectres calculés par DFT aux spectres expérimentaux, Wang et Fang [72] ont conclu que l'acide picolinique s'adsorbe perpendiculairement à la surface par le groupement carboxylate comme les acides nicotinique et isonicotinique. L'interaction entre l'azote et l'argent joue un rôle secondaire dans l'adsorption.

De leurs travaux, Noda et Sala [73] montrent à l'aide de spectres SERS qu'en milieu acide, la forme anionique de l'INA est adsorbée par l'azote à la surface de l'électrode de cuivre pour des potentiels appliqués négatifs. Par contre l'adsorption d'anions de l'électrolyte stabilise la forme pyridinium en milieu acide.

Barthelmes et Plieth [74] ont étudié l'orientation prise par les acides picolinique, nicotinique et isonicotinique adsorbés sur des électrodes polycristallines d'argent. Ils ont déduit de leurs études Raman SERS que l'INA s'adsorbe sous sa forme anionique quel que soit le pH et qu'il s'adsorbe à plat sur la surface quel que soit le potentiel appliqué.

Le changement de spectre Raman de cet acide en fonction du pH a déjà été observé par Park et al. en 1994 [75]. Ils ont observé qu'en milieu neutre, l'anion s'adsorbe à la surface du métal via le carboxylate et l'azote mais que l'interaction du carboxylate avec la surface est largement dominante. En milieu acide (pH 1), la forme zwitterionique est présente à la surface de l'électrode et elle s'adsorbe via la liaison  $\pi$  du carboxylate.

Nanbu et al. [76] ont étudié par IRAS (Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy) l'adsorption des acides picolinique, nicotinique et isonicotinique sur la surface plane d'une électrode d'or polycristalline. Ceci leur a permis de déterminer que l'acide picolinique ne s'adsorbe pas sur ce genre de surface et que les acides nicotinique et isonicotinique sont adsorbés et se réorientent en fonction du potentiel. Aux potentiels négatifs, ces molécules s'adsorbent à plat sur la surface et se redressent aux potentiels plus positifs ce qui indique leur liaison par les oxygènes du carboxylate.

D'après la littérature, nous remarquons que les conclusions apportées sur l'orientation de l'INA en fonction du potentiel se contredisent tant au niveau de l'orientation de la molécule sur la surface, qu'au niveau des groupements responsables de l'adsorption.

De plus, les études ont été réalisées sur des surfaces différentes (colloïdes, argent massif rugueux,...) ce qui ne nous permet pas d'établir des comparaisons entre elles.

Les études sur la conformation d'adsorption de l'INA en fonction du potentiel réalisées sur des électrodes l'ont toujours été en présence d'ions pouvant se coadsorber sur la surface métallique (chlorures) ce qui peut modifier fortement le comportement de l'INA. De plus, les colloïdes, utilisés dans certaines études, sont souvent stabilisés par des molécules telles que les citrates pouvant également s'adsorber sur les surfaces métalliques et donc perturber le système d'étude.

Il est également intéressant de noter que les études menées sur ce sujet ont été réalisées soit en fonction du potentiel, soit en fonction du pH, pour des molécules adsorbées ou en solution. Cependant, il manque toujours une investigation complète du comportement de l'INA présentant à la fois les études en solution en fonction du pH mais également de la molécule adsorbée sur une surface définie et reproductible pour différents potentiels et à différents pH

Il existe de nombreuses autres molécules présentant un changement d'orientation à la surface de l'électrode en fonction du potentiel appliqué comme par exemple l'acide 1,3,5-benzenetricarboxylique aussi nommé acide trimésique (TMA) étudié par Wandlowski [77] qui est physisorbé pour des potentiels négatifs et qui se chimisorbe à des potentiels positifs ce qui a été confirmé par Joo et al. [78]. L'orientation de la 4-4'-bipyridine a également été étudiée par Osawa et al. [79] et Wandlowski et al. [59] qui ne s'accordent pas sur son orientation avec le potentiel. La thymine, l'uracile, l'adénine ont également été étudiées [80]. Selon les auteurs, elles se physisorbent à plat aux potentiels négatifs et de chimisorbent perpendiculairement à la surface aux potentiel

positifs. La conformation d'adsorption de ces molécules a été étudiée soit par spectroscopie vibrationnelle [81], soit par spectroscopie tunnel (STM) [82]. Très souvent, des courbes de capacité en fonction du potentiel déterminée à fréquence unique (et très variable selon les auteurs) montrent des variations associées à la réorientation.

Par contre, il n'existe pas, à ma connaissance de travaux liant les effets d'orientation aux variations de capacité de double couche par une étude résolue en fréquences.



# Chapitre II : Principes des techniques utilisées

---



## I. Spectroscopie Raman

En 1923, le physicien A. Smekal prédit théoriquement la diffusion inélastique de la lumière [83]. Ce sont C.V. Raman et K.S. Krishnan qui, en 1928 [84], apportent la preuve expérimentale du phénomène. Cette découverte aboutit au développement de la spectroscopie Raman qui permet d'obtenir des informations sur la structure des systèmes étudiés, i.e. composition moléculaire et structure du matériau.

Cette technique basée sur l'étude de la variation de longueur d'onde accompagnant la diffusion de la lumière par un matériau sera très utilisée jusqu'à la seconde guerre mondiale après laquelle la spectroscopie Raman fut délaissée au profit de la spectroscopie infrarouge plus facile à mettre en œuvre. L'invention du LASER par Maiman en 1960 et du détecteur CCD par G.E. Smith et W. Boyle en 1969 ainsi que le développement des outils informatiques ont permis de simplifier grandement l'acquisition des spectres. Démocratisant ainsi son utilisation dans la recherche et l'industrie.

### A. Principe

Les vibrations moléculaires sont des mouvements de la molécule autour de son centre de gravité pendant lesquels tous ses atomes vibrent à la même fréquence. Les molécules non-linéaires possèdent  $3n-6$  modes de vibrations et les molécules linéaires en possèdent  $3n-5$  avec  $n$  le nombre d'atomes de la molécule. Les modes de vibrations sont caractéristiques de la structure des molécules et cristaux. Ils peuvent être mis en évidence par une interaction du matériau étudié avec une onde électromagnétique.

Cette interaction donne lieu à trois phénomènes différents : la réflexion, la transmission et la diffusion (Figure 2.1). La lumière transmise et réfléchi ainsi que la majeure partie de la lumière diffusée (diffusion Rayleigh) conservent la même énergie que la lumière incidente. Une fraction de lumière diffusée (diffusion Raman) le sera à une énergie différente de celle du faisceau incident. C'est cette partie de la lumière qui est analysée en spectroscopie Raman.

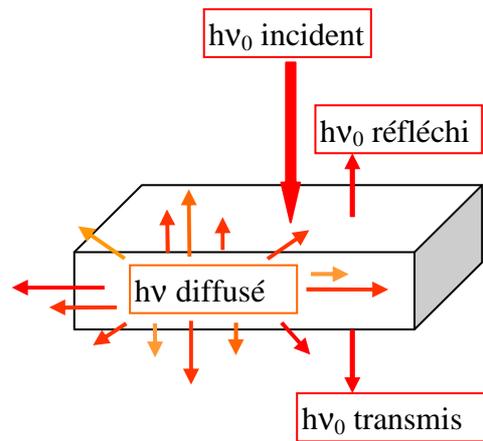


Figure 2.1 : Diffusion, transmission, réflexion de la lumière par la matière

Le phénomène de diffusion peut être expliqué de deux façons différentes : par la théorie classique et par la théorie quantique.

## 1. Modèle classique

Le modèle classique ne tient pas compte de la quantification de l'énergie vibrationnelle mais établit une analogie entre molécule et oscillateur harmonique.

Les molécules de la matière possèdent un moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}_p$  lié à leur nuage électronique. Lorsque l'on soumet ce milieu à un champ électrique

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.1)$$

avec  $\vec{E}_0$  l'amplitude du champ électrique et  $\nu_0$  la fréquence du photon, le nuage électronique des molécules qui le composent se trouve modifié créant ainsi un moment dipolaire induit

$$\vec{\mu}_i = \alpha^* \cdot \vec{E} \quad (2.2)$$

oscillant à la même fréquence que le photon incident.

Le moment dipolaire total est alors

$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \vec{\mu}_p + \alpha^* \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

avec  $\alpha^*$  le tenseur de polarisabilité de la molécule décrivant la propension du nuage électronique à se déformer.

Les mouvements de vibration et de rotation de la molécule vont induire des mouvements de faible amplitude de celle-ci autour de sa position d'équilibre. Elle peut donc être considérée comme un oscillateur harmonique oscillant à la fréquence  $\nu$  et l'on peut écrire

$$Q(t) = Q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2.4)$$

avec  $Q$  la variation du centre de masse de la molécule par rapport à sa position d'équilibre.

Ces mouvements induisent des variations du moment dipolaire et donc de la polarisabilité qui peut alors être exprimée en série de Taylor :

$$\alpha^* = \alpha^*(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left( \frac{\partial \alpha^*}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q + \dots \quad (2.5)$$

On en déduit : (2.6)

$$\bar{\mu}_{\text{tot}} = \bar{\mu}_p + \left( \alpha^*(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left( \frac{\partial \alpha^*}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q \right) \cdot \vec{E}$$

$$\bar{\mu}_{\text{tot}} = \bar{\mu}_p + \alpha^*(0) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \cdot Q \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left( \frac{\partial \alpha^*}{\partial Q} \right)_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t)]$$

Le terme :  $\alpha^*(0) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$

représente la diffusion Rayleigh.

Le terme :

$$\frac{1}{2} \vec{E}_0 \cdot Q \sum_{n=1}^{3N-6(5)} \left( \frac{\partial \alpha^*}{\partial Q} \right)_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t)]$$

Représente la diffusion Raman :

Stokes avec  $\cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t)$

et anti-Stokes avec  $\cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t)$

## 2. Modèle quantique

Chaque vibration se fait à une fréquence unique  $\nu$  et est associée à une valeur particulière de l'énergie vibrationnelle  $V$ . Cette énergie est la somme des énergies cinétiques et potentielles des atomes composant la molécule. Elle est quantifiée et ne peut prendre que des valeurs bien précises  $V_0, V_1, V_2 \dots$

Ce sont les valeurs propres de l'énergie totale  $V$  qui ont pour expression

$$V_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.7)$$

avec  $n$  le nombre quantique vibrationnel. L'écart entre deux niveaux successifs est donc  $h\nu$  et le niveau fondamental  $V_0$  a une énergie non nulle. Une transition entre deux niveaux vibrationnels correspond à un changement d'amplitude tout en conservant la fréquence de vibration.

Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique d'énergie très grande devant l'écart entre deux niveaux vibrationnels, l'interaction photon molécule va faire passer cette dernière d'un niveau d'énergie stable à un niveau virtuel instable. Le retour à un niveau stable va provoquer l'émission d'un photon. Lorsque l'énergie du photon incident est très grande devant l'écart entre deux niveaux énergétiques, il y a diffusion. Il existe plusieurs cas possibles :

- La molécule revient à son niveau de départ : le photon émis aura la même énergie que le photon incident. C'est la diffusion élastique aussi appelée diffusion Rayleigh et qui est le phénomène le plus probable (1/10 000).
- La molécule revient à un niveau différent de celui de départ : le photon émis a une énergie différente de celle du photon incident. C'est la diffusion

inélastique aussi appelée diffusion Raman, très peu favorisée (1/100 000 000). Il y a alors deux possibilités :

- La molécule gagne de l'énergie. Ceci se produit quand le niveau final est plus élevé que le niveau initial. Le photon émis a une énergie plus faible que le photon incident. C'est la diffusion Raman Stokes.
- La molécule cède de l'énergie. Ceci se produit quand le niveau final est inférieur au niveau initial. Le photon émis a une énergie plus élevée que le photon incident. C'est la diffusion Raman anti-Stokes.

La différence d'énergie entre les photons émis et incidents nous renseigne sur l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels et donc sur la fréquence de vibration de la molécule. La diffusion Raman est un phénomène peu favorisé et les diffusions Stokes et anti-Stokes n'ont pas les mêmes probabilités de se produire. En effet, leur occurrence repose sur la probabilité de se trouver dans un certain état initial. Or, le peuplement des niveaux d'énergie est donné par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = \exp\left(\frac{-\Delta V}{kT}\right) \quad (2.8)$$

avec  $N_{n+1}$  et  $N_n$  le nombre de molécules respectivement dans les états  $n+1$  et  $n$ ,  $\Delta V$  l'écart énergétique entre ces niveaux,  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K). D'après cette équation, l'état le plus peuplé est l'état  $n$ . La diffusion Stokes a donc plus de chances de se produire que la diffusion anti-Stokes. C'est pourquoi ce sont le plus souvent les bandes Stokes qui sont utilisées dans les spectres Raman.

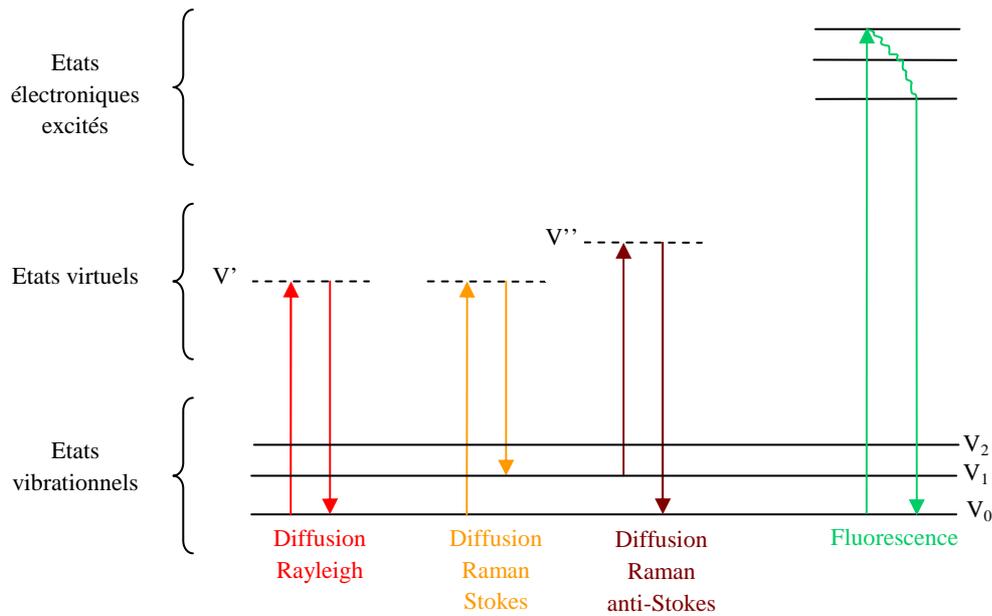


Figure 2.2: Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies Stokes et Anti-Stokes du spectre Raman

### 3. Les spectres Raman

Lorsqu'il y a diffusion Raman, une partie  $\Delta V$  de l'énergie  $h\nu$  du photon incident est utilisée pour exciter un mode de vibration de la molécule tandis que l'autre partie est transportée par le photon diffusé. L'énergie de ce dernier est donc

$$h\nu' = h\nu - \Delta V \quad (2.9)$$

Les spectres Raman représentent le nombre de photons comptés à une énergie  $h\nu'$  en fonction de l'écart  $h\nu - h\nu' = \Delta V$ . La valeur  $h\nu$  des photons issus de la diffusion Rayleigh est prise comme origine. Il y aura des bandes de part et d'autre de cette valeur correspondant aux diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. La valeur de  $\Delta V$  comptée positivement lorsque la molécule gagne de l'énergie est indépendante de l'énergie des photons incidents et donc du laser utilisé. Cependant, les intensités de bandes et les autres paramètres dépendant de la longueur d'onde varieront avec le laser utilisé. Le

Le spectre Raman est donc une représentation de bandes correspondant aux modes de vibration ou à des combinaisons de modes des molécules étudiées. Ces modes de vibration sont caractérisés par l'énergie entre deux niveaux d'énergie. Cependant, les valeurs des énergies en J ou eV sont converties en unités liées aux propriétés de la lumière comme les nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour repérer les bandes sur l'axe des abscisses. L'intensité des bandes correspond à un nombre de photon à une énergie donnée. Comme la diffusion Raman Stokes est plus probable que la diffusion Raman anti-Stokes, les intensités des bandes ne seront pas les mêmes de part et d'autre de la bande correspondant à la diffusion Rayleigh. La Figure 2.3 présente le schéma d'un spectre Raman.

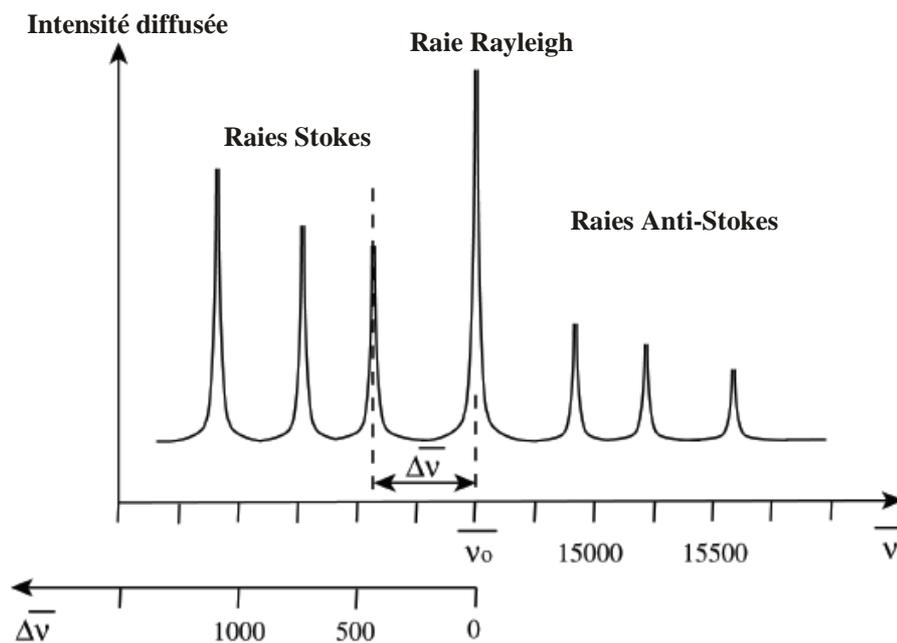


Figure 2.3: Schéma d'un spectre Raman.

## B. La spectroscopie SERS

La spectroscopie Raman SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) est une spectroscopie Raman exaltée de surface. L'exaltation du signal Raman a été découverte en 1974 par Fleischman à la suite de l'étude par spectroscopie Raman de la pyridine adsorbée sur une électrode d'argent. En 1977, à la suite de travaux sur des solutions colloïdales de nanoparticules d'or et d'argent agrégées, Creighton est le premier à proposer un effet électromagnétique pour expliquer l'origine du signal Raman exalté. Cette technique permet l'étude des molécules adsorbées sur la surface d'un échantillon métallique ou au voisinage immédiat de cette surface. Comme la spectroscopie Raman classique, la spectroscopie Raman SERS permet d'obtenir des informations sur la structure des systèmes étudiés, elle présente toutefois des règles de sélection différentes de la spectroscopie Raman classique [85].

L'effet SERS dépend de deux facteurs : un facteur électromagnétique et un facteur chimique. Le facteur électromagnétique provient d'une exaltation du champ électromagnétique proche du matériau de surface et le facteur chimique est lié à l'adsorption des molécules sur la surface métallique. L'intensité de diffusion en Raman est liée au moment dipolaire induit défini comme suit :

$$\vec{\mu}_i = \alpha^* \cdot \vec{E} \quad (2.2)$$

avec  $\alpha^*$  le tenseur de polarisabilité de la molécule et  $E$  le champ électrique incident. Pour que le signal Raman soit augmenté, il faut que  $\alpha$  ou  $E$  augmente. La contribution chimique induit une exaltation de  $\alpha$  par les interactions entre la molécule adsorbée et la surface et la contribution électromagnétique provoque l'exaltation de  $E$ . La forte exaltation du champ électrique local est due au phénomène de résonance plasmon de surface localisé (PSL) lors de l'utilisation d'un substrat SERS [86].

Le phénomène de PSL est un phénomène optique se produisant principalement en présence de particules métalliques (Au, Ag, Cu). La réponse en champ lointain implique une forte absorption dans le visible et le proche IR de l'échantillon et la longueur d'onde dépend de la morphologie et de l'environnement de la particule par l'intermédiaire de  $\epsilon$  constante diélectrique du milieu environnant. La réponse en champ proche est à l'origine de l'exaltation du signal Raman. Le gain d'intensité du signal Raman est donné par :

$$\langle G_{\text{SERS}} \rangle \approx \frac{I_{\text{SERS}}}{I_0} \approx M_{\text{loc}}^2 \propto |E_{\text{loc}}|^4 \quad (2.10)$$

avec  $\langle G_{\text{SERS}} \rangle$  le gain du signal SERS,  $M_{\text{loc}}$  le gain à l'excitation,  $E_{\text{loc}}$  le champ électrique local ressenti par la molécule,  $I_{\text{SERS}}$  l'intensité du signal Raman SERS et  $I_0$  l'intensité du signal Raman non exalté. Le gain obtenu en SERS est classiquement de  $10^6$ - $10^7$ .

La spectroscopie Raman SERS est un outil d'analyse intéressant puisque l'exaltation du signal permet la détection de molécules adsorbées à la surface du métal. L'exaltation du signal se faisant au voisinage immédiat du substrat, le spectre Raman d'une molécule se trouve modifié lorsque les différentes fonctions qui la composent sont situées plus ou moins proche de la surface et les vibrations ayant une composante normale à la surface dans le cas du rétro-Raman seront préférentiellement exaltées [85]. Cette technique permet ainsi d'étudier l'orientation d'une molécule adsorbée sur la surface d'une électrode métallique présentant un effet SERS.

## C. Intérêts et limitations

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'analyse de divers matériaux, puisqu'on peut l'utiliser sur les solides amorphes ou cristallisés, les liquides et les gaz et que la résolution spectrale est généralement très bonne. Les milieux étudiés en électrochimie étant aqueux pour la plupart, la spectroscopie Raman s'avère souvent plus intéressante que la spectroscopie IR pour étudier la structure des systèmes électrochimiques. En effet, les molécules d'eau diffusent très peu en Raman et ne perturbent donc pas l'analyse des autres composés présents en solution. Des mesures *in situ* sous polarisation peuvent donc être facilement réalisées. La spectroscopie Raman est une méthode non destructive, ne nécessitant que peu de matière et pouvant être utilisée à distance grâce aux fibres optiques. De plus, aucun traitement préalable de l'échantillon n'est nécessaire et la résolution spatiale est de l'ordre du micromètre. Elle est donc souvent mise à profit pour déterminer la composition de certaines œuvres d'art avant restauration par exemple. La spectroscopie Raman permet également de réaliser des mesures *in situ* par exemple à très haute température, à haute pression, en atmosphère contrôlée... Cependant, cela nécessite une adaptation du matériel utilisé. Les couplages avec d'autres techniques de caractérisation comme la microscopie à force atomique (AFM) [87] ou la microscopie électronique à balayage (MEB) [88] sont également possibles.

La faiblesse du signal Raman nécessite l'utilisation de spectromètres performants bien qu'une exaltation du signal par spectroscopie SERS est toujours possible. Le phénomène de fluorescence est aussi un inconvénient de la technique qui peut cependant être contourné de par la grande gamme de lasers disponibles. L'utilisation de lasers restreint le nombre de matériaux analysables par spectroscopie Raman. Car même si certaines fonctionnalités des appareils comme le mode ligne qui

permet de limiter l'échauffement par le laser de l'échantillon analysé, celui-ci doit résister à la chaleur.

En ce qui concerne la spectroscopie SERS, le phénomène de résonance plasmon de surface dépend de la longueur d'onde. Le signal peut ne pas être exalté sur toute la gamme de fréquence à étudier.

## **II. Spectroscopie d'impédance électrochimique**

### **A. Définition, principe et représentation**

La spectroscopie d'impédance électrochimique a pour but d'étudier les mécanismes réactionnels ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte. Son principe est basé sur l'application d'une perturbation sinusoïdale au système électrochimique et en l'analyse du signal transmis sur une certaine gamme de fréquences. Les phénomènes rapides se produisent à haute fréquence alors que les phénomènes plus lents ne sont visibles que pour des fréquences plus faibles.

## 1. Définition et principe de l'impédance

Lorsque l'on applique une perturbation sinusoïdale

$$x(t) = |x_0| \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

où  $\omega = 2\pi f$  en  $\text{rad.s}^{-1}$  et  $f$  la fréquence en Hz à un système électrochimique, celui-ci transmet le signal :

$$y(t) = x(t) * h(t) \quad (2.12)$$

modifiant le signal d'entrée  $x(t)$  par sa réponse impulsionnelle  $h(t)$ .

Le signal de sortie est alors donné par :

$$y(t) = |y_0| \sin(\omega t + \phi) \quad (2.13)$$

qui est lui aussi sinusoïdal mais qui a un retard  $\phi$  par rapport au signal d'entrée.

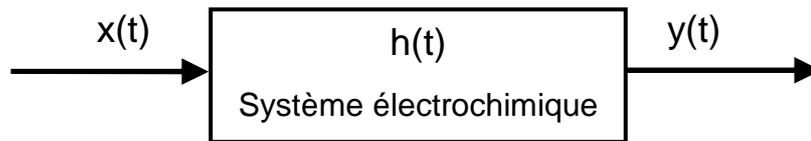


Figure 2.4: Schéma d'un système électrochimique de réponse impulsionnelle  $h(t)$  soumis à une perturbation  $x(t)$  et transmettant le signal  $y(t)$ .

Lors de mesures d'impédance électrochimique, on s'intéresse à la fonction de transfert  $H(\omega)$  qui contient les informations nécessaires à l'étude du système électrochimique. Cette fonction de transfert est un nombre complexe défini de la façon

suivante :

$$H(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} \quad (2.14)$$

avec  $Y(\omega)$  et  $X(\omega)$  les transformées de Fourier des signaux de sortie  $y(t)$  et d'entrée  $x(t)$ . Le système doit être linéaire pour que la valeur de la fonction de transfert ne dépende que de la fréquence et pas de l'amplitude du signal d'entrée.

En spectroscopie d'impédance électrochimique, les grandeurs mesurées sont le courant  $i(t)$  et la tension  $e(t)$ . La forme de la courbe courant-tension nous donne le type de régulation à utiliser. On peut travailler de deux façons différentes :

- En mode potentiostatique, c'est la tension qui subit la perturbation sinusoïdale. Le signal d'entrée est alors la tension  $e(t)$  et le signal de sortie le courant  $i(t)$ .
- En mode galvanostatique, c'est le courant qui subit la perturbation sinusoïdale. Le signal d'entrée est alors le courant  $i(t)$  et le signal de sortie la tension  $e(t)$ .

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'au mode potentiostatique. Lorsque l'on travaille de cette façon, on se place à un potentiel de travail  $E_0$  qui nous intéresse. Ce point a été déterminé préalablement grâce à la courbe courant-tension  $I = f(E)$ .

Une perturbation sinusoïdale

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (2.15)$$

d'amplitude  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega$  est imposée au système. Le signal d'entrée est donc

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad (2.16)$$

Le système étudié réagit à cette perturbation en transmettant le signal

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad (2.17)$$

avec

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (2.18)$$

où  $\phi$  est le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .

La fonction de transfert étudiée est l'impédance  $Z(\omega)$  qui est le nombre complexe définit comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{j\phi} = \text{Re } Z(\omega) + j \text{Im } Z(\omega) \quad (2.19)$$

où  $\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  sont les transformées de Fourier des grandeurs temporelles  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$  respectivement et  $\text{Re } Z(\omega)$  et  $\text{Im } Z(\omega)$  sont les parties réelles et imaginaires de  $Z(\omega)$  exprimées en ohm.

Les systèmes électrochimiques sont la plupart du temps non linéaires, et  $Z(\omega)$  n'est définie que pour des systèmes linéaires. Il faut donc veiller à ce que la perturbation  $\Delta E(t)$  soit suffisamment faible pour que le système puisse être considéré comme linéaire au potentiel d'étude  $E_0$ . Si cette condition n'est pas vérifiée, la mesure de  $Z(\omega)$  sera fautive. Cependant, plus l'amplitude  $|\Delta E|$  est faible, plus la réponse du système sera bruitée. Il faut donc trouver un compromis entre le respect de la linéarité et la précision de la mesure.

Dans la plupart des cas, une amplitude  $|\Delta E| = 10\text{mV}_{\text{rms}} = 28\text{mV}_{\text{pp}}$  est suffisante. Cependant, certaines mesures nécessitent de travailler à des amplitudes plus importantes. La pente de la courbe  $I=f(E)$  va nous permettre de vérifier que la condition de linéarité est respectée.

## 2. Représentation graphique

L'impédance d'un système peut être représentée de deux manières différentes : sur un diagramme de Nyquist ou un diagramme de Bode. Chaque représentation sera utilisée pour faire ressortir des informations particulières liées aux systèmes étudiés.

Le diagramme de Nyquist représente  $-\text{Im} Z(\omega)$ , l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle  $\text{Re} Z(\omega)$ . Ce diagramme doit être orthonormé et les fréquences doivent être précisées. Ce diagramme permet d'appréhender les différents phénomènes se produisant dans le système. Ainsi, une relaxation pour des hautes fréquences traduira un phénomène rapide ayant lieu dans le système et une relaxation aux basses fréquences sera la signature d'un phénomène plus lent. La fréquence caractéristique est facilement accessible sur les diagrammes de Nyquist. Elle est associée au maximum de chaque boucle.

Le plan de Bode représente à la fois le module de l'impédance  $|Z|$  en échelle logarithmique et la phase  $\phi$  en échelle linéaire en fonction de la fréquence  $f$  en échelle logarithmique. Cette représentation va permettre d'étudier plus facilement les points à haute fréquence qui sont très resserrés sur le diagramme de Nyquist.

### 3. Impédance des systèmes électrochimiques

Les systèmes électrochimiques peuvent être étudiés entre autre par spectroscopie d'impédance électrochimique et être modélisés par des circuits électriques équivalents. Alors, chaque composant du circuit correspond à un phénomène physique.

Les processus électrochimiques peuvent être décomposés en processus faradiques et non faradiques. Dans ce modèle ces deux processus sont découplés. Les systèmes électrochimiques peuvent donc être représentés par le circuit suivant :

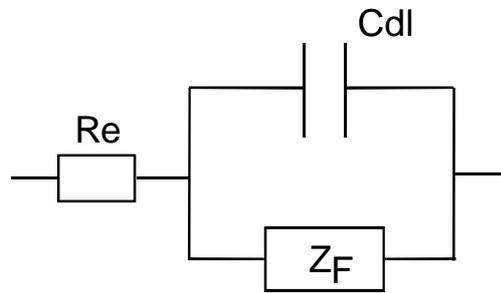


Figure 2.5: Circuit équivalent à un système électrochimique

Avec  $C_{dl}$  la capacité de double couche en parallèle avec l'impédance faradique  $Z_F$  du système. Cette impédance faradique va changer en fonction du système étudié.

### a) La double couche électrochimique

Dans le cas d'une électrode en contact avec un électrolyte, sans processus faradique, le circuit équivalent est représenté par la résistance d'électrolyte  $R_e$  en série avec la capacité de double couche  $C_{dl}$  (Figure 2.6).

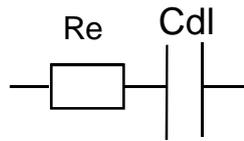


Figure 2.6: Circuit équivalent à l'interface électrochimique en l'absence de processus faradiques

L'impédance de ce système est donnée par :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{jC_{dl}\omega} = \operatorname{Re}(Z(\omega)) + j\operatorname{Im}(Z(\omega)) \quad (2.20)$$

avec  $j = \sqrt{-1}$  et  $\omega$  la fréquence angulaire de la perturbation,  $\operatorname{Re}(Z(\omega))$  et  $\operatorname{Im}(Z(\omega))$  les parties réelles et imaginaires de  $Z(\omega)$ . De la partie imaginaire de l'impédance d'un tel système, on obtient :

$$C_{dl} = -\frac{1}{\operatorname{Im}(Z(\omega)) \times \omega} \quad (2.21)$$

L'admittance de ce système est quant à elle donnée par :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{jC_{dl}\omega}{jR_e C_{dl}\omega + 1} = \frac{R_e C_{dl}^2 \omega^2 + jC_{dl}\omega}{(R_e C_{dl}\omega)^2 + 1} \quad (2.22)$$

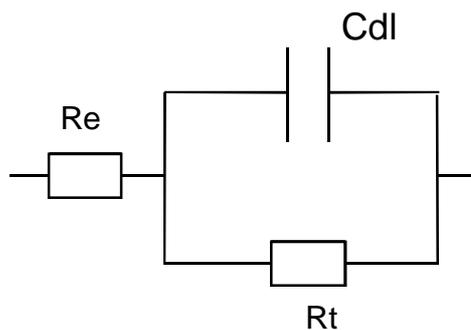
Lorsque  $(R_e C_{dl} \omega)^2 \ll 1$  (2.23)

alors  $\text{Im}(Y(\omega)) = C_{dl} \omega$  (2.24)

et  $C_{dl} = \frac{\text{Im}(Y(\omega))}{\omega}$  (2.25)

### *b) Le système électrochimique classique*

Dans le cas d'un système redox sans diffusion, où l'électrode est plongée dans l'électrolyte support et où un transfert de charge, c'est-à-dire une réaction d'oxydoréduction, peut avoir lieu, le circuit équivalent sera composé de la résistance d'électrolyte  $R_e$  en série avec la capacité de double couche  $C_{dl}$  en parallèle avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ . Cette dernière traduit la facilité avec laquelle le transfert électronique a lieu (Figure 2.7). Dans un tel système, la diffusion des espèces réactionnelles est considérée comme négligeable. Ce circuit sera noté  $R_e + C_{dl}/R_t$  par la suite.



*Figure 2.7: Circuit de Randles équivalent à un système redox sans diffusion.*

Si le transfert de charge ne se fait pas, la résistance de transfert de charge  $R_t$  sera très grande et le système est alors représenté par le modèle précédent.

L'impédance de ce circuit est donnée par :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1 + jR_t C_{dl} \omega} \quad (2.26)$$

A haute fréquence, c'est-à-dire, quand  $\omega \gg \omega_{z,0}$  ou  $(\omega R_t C_{dl})^2 \gg 1$  alors

$$\text{Im}(Z(\omega)) = -\frac{1}{C_{dl} \omega} \quad (2.27)$$

Ainsi pour une fréquence suffisamment élevée, la partie imaginaire de  $Z(\omega)$  permet de déterminer la valeur de la capacité de double couche.

L'admittance d'un tel système est donnée par :

$$Y(\omega) = \frac{(R_e + R_t) + R_e (R_t \omega C_{dl})^2 + j \cdot R_t^2 \omega C_{dl}}{(R_e + R_t)^2 \left( 1 + \left( \frac{R_e R_t \omega C_{dl}}{R_e + R_t} \right)^2 \right)} \quad (2.28)$$

Avec

$$\text{Im}(Y(\omega)) = \left( \frac{R_t}{R_e + R_t} \right)^2 \times \frac{\omega C_{dl}}{\left( 1 + \left( \frac{R_e R_t \omega C_{dl}}{R_e + R_t} \right)^2 \right)} \quad (2.29)$$

Si la condition

$$\left( \frac{R_e R_t \omega C_{dl}}{R_e + R_t} \right)^2 \ll 1 \quad (2.30)$$

est vérifiée et que  $R_e \ll R_t$  alors

$$\text{Im}(Y(\omega)) \approx \omega C_{dl} \quad (2.31)$$

Donc

$$C_{dl} \approx \frac{\text{Im}(Y(\omega))}{\omega} \quad (2.32)$$

Ainsi la capacité de double couche peut être déterminée dans certaines conditions à partir de mesures d'admittance.

Nous avons vu dans le premier chapitre que la capacité représentant la double couche électrochimique ne varie théoriquement pas en fonction de la fréquence du

signal imposé. Cependant, sous certaines conditions liées à la nature et à la géométrie des électrodes il peut des distributions non uniformes de courant et de potentiel ce qui implique la représentation de la capacité par un « élément à phase constante » CPE. Nos conditions expérimentales sont telles que nos électrodes figurent dans ce cas.

$$Z_{\text{CPE}} = (Q(j\omega)^\alpha)^{-1} \quad (1.2)$$

Pour pouvoir remonter à une valeur de capacité de double couche il est possible d'extraire une valeur de « capacité équivalente » en s'appuyant sur les travaux de Brug [43].

Cette valeur est donnée par la formule :

$$C_{\text{dl}} = Q \times (Q \times R)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (2.33)$$

avec

$$R = \left( \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_t} \right)^{-1} \quad (2.34)$$

et  $\alpha$  l'exposant CPE compris entre 0 et 1.

### *c) Présence de molécules adsorbées*

Dès que l'on introduit en solution des espèces pouvant s'adsorber à l'électrode dans la zone de double couche électrochimique, les espèces adsorbées influent sur le comportement dynamique par l'intermédiaire d'un transfert de charge partiel [45] :



D'après la littérature, la résolution analytique de ce système revient au circuit équivalent suivant qui représente l'adsorption de l'espèce présente en faible concentration dans un électrolyte support ne s'adsorbant pas:

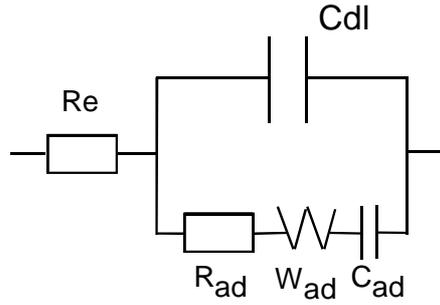


Figure 2.8: Circuit équivalent à une adsorption de molécules.

La résistance  $R_e$  est la résistance d'électrolyte,  $C_{dl}$  est la capacité de double couche. La branche en parallèle représentant l'impédance faradique correspond à l'adsorption et comprend une capacité d'adsorption  $C_{ad}$ , une résistance correspondant au transfert de charge  $R_{ad}$  et une impédance de diffusion de Warburg  $W_{ad}$ . Les différents composants pourront être négligés selon le système étudié.

L'impédance de diffusion de Warburg est donnée par :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma_{ad}}{\sqrt{\omega}} - \frac{j\sigma_{ad}}{\sqrt{\omega}} \quad (2.35)$$

$\sigma_{ad}$  est le coefficient de Warburg donné par :

$$\sigma_{ad} = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_O} C_O^s} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^s} \right) \quad (2.36)$$

avec  $T$  la température en  $K$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $A$  est la surface en  $\text{m}^2$ ,  $D_O$  et  $D_R$  les coefficients de diffusion des espèces oxydées et réduites en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C_O^s$  et  $C_R^s$  les concentrations des espèces oxydées et réduites en solution en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Ainsi, le circuit décrit ci-dessus conduit à l'expression de l'impédance :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ad} + \frac{\sigma_{ad}}{\sqrt{j\omega}} + \frac{1}{j\omega C_{ad}}}} \quad (2.37)$$

## B. Principe de la modulation de capacité

La modulation de capacité s'inscrit dans l'étude de nouvelles fonctions de transfert pour lesquelles les grandeurs courant/tension sont remplacées par d'autres grandeurs. Cette technique a été mise au point au laboratoire par M. Keddam et R. Antaño-Lopez pendant la thèse de ce dernier [2].

La double modulation consiste à appliquer une perturbation composite au système étudié et à analyser le signal transmis. La perturbation appliquée est constituée de deux perturbations sinusoïdales de fréquences différentes : une perturbation basse fréquence

$$\Delta E_{\omega}(t) = |\Delta E_{\omega}| \exp(j\omega t) \quad (2.38)$$

et une perturbation haute fréquence

$$\Delta E_{\Omega}(t) = |\Delta E_{\Omega}| \exp(j\Omega t) \quad (2.39)$$

Le signal composite résultant est :

$$E = E_0 + \Delta E_{\omega}(t) + \Delta E_{\Omega}(t) \quad (2.40)$$

Le système réagit à cette perturbation en transmettant le signal I dont l'expression sera différente en fonction des systèmes étudiés. Un développement en série de Taylor permet de faire ressortir le terme croisé  $\Delta E_{\Omega} \cdot \Delta E_{\omega}$  qui correspond à la modification de la valeur de la fonction étudiée à haute fréquence par la modulation à basse fréquence.

Ainsi, la perturbation basse fréquence va faire évoluer le système et donc modifier la valeur d'une fonction  $f(Z(\Omega))$  dont la valeur sera déterminée par la modulation à haute fréquence. La double modulation permet donc d'étudier la fonction de transfert  $\Delta f(Z_{\Omega}(\omega))/\Delta E_{\omega}$ .

Nous allons maintenant détailler les calculs pour un système capacitif de capacité différentielle  $C_{\text{dif}}$  dont l'expression du courant est donnée par :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2.41)$$

avec  $Q$  la charge définie par  $Q = C_{\text{int}} \cdot E$  (2.42)

Avec  $C_{\text{int}}$  la capacité intégrale.  $C_{\text{dif}}$  est la capacité différentielle.

Graphiquement, sur la courbe  $Q=f(E)$ ,  $C_{\text{int}}$  représente la pente de la droite reliant un point arbitraire de la courbe et  $C_{\text{dif}}$  correspond à la pente de la tangente à la courbe en ce même point. Ainsi, pour un petit saut de potentiel,  $C_{\text{dif}}$  est donnée par :

$$C_{\text{dif}} = \frac{\Delta Q}{\Delta E} \quad (2.43)$$

Si on considère une variation de potentiel infinitésimale, alors :

$$C_{\text{dif}} = \frac{dQ}{dE} = \frac{dC_{\text{int}}}{dE} E + C_{\text{int}} \quad (2.44)$$

et dans le cas d'un système où la capacité suit instantanément les variations de potentiels alors

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \times \frac{dE}{dt} = C_{\text{dif}} \frac{dE}{dt} \quad (2.45)$$

En considérant maintenant une perturbation de potentiel de la forme :

$$E = E_0 + |\Delta E_\omega| \exp(j\omega t) + |\Delta E_\Omega| \exp(j\Omega t) \quad (2.46)$$

alors,

$$\frac{dE}{dt} = j\omega \Delta E_\omega(t) + j\Omega \Delta E_\Omega(t) \quad (2.47)$$

En remplaçant cette expression dans (2.45) on obtient :

$$I = C_{\text{dif}} (j\omega \Delta E_\omega(t) + j\Omega \Delta E_\Omega(t)) \quad (2.48)$$

Pour tenir compte de la non-linéarité, il faut développer  $C_{\text{int}}$  et sa dérivée en fonction du potentiel en série de Taylor ce qui aboutit à :

$$C_{\text{int}} = C_{\text{int}}(E_0) + \frac{dC_{\text{int}}}{dE} \Delta E + \frac{1}{2} \frac{d^2 C_{\text{int}}}{dE^2} \Delta E^2 + \dots \quad (2.49)$$

$$\frac{dC_{\text{int}}}{dE} = \frac{dC_{\text{int}}}{dE}(E_0) + \frac{d^2 C_{\text{int}}}{dE^2} \Delta E + \frac{1}{2} \frac{d^3 C_{\text{int}}}{dE^3} \Delta E^2 + \dots \quad (2.50)$$

D'après (2.44) et en remplaçant (2.49) et (2.50) dans (2.45) on obtient l'expression du courant en fonction de la capacité intégrale :

$$I = \left\{ (E_0 + \Delta E_\omega + \Delta E_\Omega) \times \left( \frac{dC_{\text{int}}}{dE} + \frac{d^2 C_{\text{int}}}{dE^2} (\Delta E_\omega + \Delta E_\Omega) + \frac{1}{2} \frac{d^3 C_{\text{int}}}{dE^3} (\Delta E_\omega + \Delta E_\Omega)^2 \right) + C_{\text{int}}(E_0) + \frac{dC_{\text{int}}}{dE} (\Delta E_\omega + \Delta E_\Omega) + \frac{1}{2} \frac{d^2 C_{\text{int}}}{dE^2} (\Delta E_\omega + \Delta E_\Omega)^2 \right\} \times (j\omega \Delta E_\omega(t) + j\Omega \Delta E_\Omega(t)) \quad (2.51)$$

On distingue les termes du premier ordre :

$$\begin{aligned}
 I_{\omega,\Omega} &= \left( E_0 \frac{dC_{\text{int}}}{dE} + C_{\text{int}}(E_0) \right) \times (j\Omega\Delta E_{\Omega} + j\omega\Delta E_{\omega}) \\
 &= C_{\text{dif}} \times (j\Omega\Delta E_{\Omega} + j\omega\Delta E_{\omega}) \\
 &= I_{\omega} + I_{\Omega}
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

Qui est la somme des courants déterminés à  $\omega$  ou  $\Omega$  et qui permet mesurer la valeur de  $C_{\text{dif}}$ . Expérimentalement, on ne mesure que l'un ou l'autre de ces termes.

Mais également les termes du second ordre :

- avec les termes quadratiques en  $\omega$  et  $\Omega$  :
- et les termes croisés qui apparaissent en raison de la double modulation :

$$I_{\Omega\omega} = \left( 2 \frac{dC_{\text{int}}}{dE} + \frac{d^2C_{\text{int}}}{dE^2} E_0 \right) \times (j\Omega\Delta E_{\Omega}\Delta E_{\omega} + j\omega\Delta E_{\omega}\Delta E_{\Omega}) \tag{2.53}$$

$$I_{\Omega\omega} = \frac{dC_{\text{dif}}}{dE} \cdot (j\Omega\Delta E_{\Omega}\Delta E_{\omega} + j\omega\Delta E_{\omega}\Delta E_{\Omega}) \tag{2.54}$$

Le terme  $j\Omega\Delta E_{\Omega}\Delta E_{\omega}$  exprime la modulation de la composante imaginaire du courant à  $\Omega$  par le signal  $\omega$  et inversement pour le terme  $j\omega\Delta E_{\omega}\Delta E_{\Omega}$ . Le coefficient de ces deux termes est commun et vaut la dérivée de la capacité différentielle. Ainsi, on peut le déterminer à la fois en utilisant la haute fréquence  $\Omega$  comme fréquence de détection modulée par la capacité basse fréquence  $\omega$  ou en utilisant la fréquence  $\omega$  modulée par  $\Omega$ . Le montage de double modulation permet ainsi de mesurer la modulation de la capacité de double couche.

Le détail des équations pour le cas des systèmes présentant des capacités ne suivant pas instantanément les variations de potentiels ne sera pas donné ici mais ils sont présentés dans la thèse de René Antaño Lopez ainsi que l'explication du traitement du signal [2].

# Chapitre III : Conditions expérimentales

---



# I. Etudes Raman

## A. Matériel utilisé et conditions expérimentales

### 1. Spectromètre Raman

Le spectromètre utilisé pour l'obtention des spectres Raman est un LABRAM de la société Jobin- Yvon Horiba. Les réglages liés aux manipulations sont détaillés ci-dessous :

Un LASER intégré Hélium-Néon rouge à 632,8 nm de 9 mW de puissance sert de source. Les mesures en solution sont faites à la puissance maximale. Dans le cas des mesures SERS, des filtres neutres ont été utilisés pour limiter la puissance du LASER à 900  $\mu$ W dans le cas de l'INA et 90  $\mu$ W pour les acides picolinique (PA) et nicotinique (NA) qui se sont révélés plus sensibles.

Le microscope confocal utilisé pour focaliser le faisceau sur l'échantillon est un OLYMPUS BX40. Le rayonnement diffusé est également collecté à 180° par l'intermédiaire de ce microscope. L'objectif utilisé pour l'acquisition des spectres est un objectif à immersion d'ouverture numérique 0.8 possédant une distance de travail de 3 mm et permettant d'effectuer des mesures *in situ*.

Le système d'analyse dispersive et de détection est composé des éléments suivants :

- un spectromètre à simple étage assurant la collecte du signal, de distance focale 300 mm.
- un réseau de diffraction 600/tr/mm

## Conditions expérimentales

- fente de 100  $\mu\text{m}$ , résolution de 11  $\text{cm}^{-1}$  ou fente de 300  $\mu\text{m}$ , résolution de 32  $\text{cm}^{-1}$
- un détecteur « Charge Coupled Device » (CCD) Wright Ltd, refroidi par effet Peltier à l'air.

Le logiciel Labspec a permis l'acquisition et l'exploitation des spectres stationnaires.

Le mode point est utilisé pour l'acquisition des spectres Raman en solution. Pour toutes les mesures électrochimiques, nous avons utilisé le mode ligne disponible sur notre spectromètre Raman. Expérimentalement, ce mode consiste à placer un miroir vibrant et une lentille de champ sur le trajet optique du faisceau LASER incident. Celui-ci balaye alors une ligne à la surface de l'échantillon au lieu d'une tâche en mode point. En utilisant l'objectif à immersion x40, la ligne balayée est d'environ 80  $\mu\text{m}$ . La lumière diffusée est ensuite projetée sur la fente d'entrée du spectrographe puis sur la direction y du CCD et les intensités des pixels de l'axe y sont alors sommées. Ce mode permet de réaliser une moyenne des inhomogénéités de la surface analysée et de limiter l'échauffement de l'échantillon dû à l'intensité du LASER sans réduire l'intensité du signal observé.

## 2. La cellule

Les mesures d'électrochimie et Raman SERS ont été effectuées à l'aide de la cellule présentée sur la Figure 3.1.

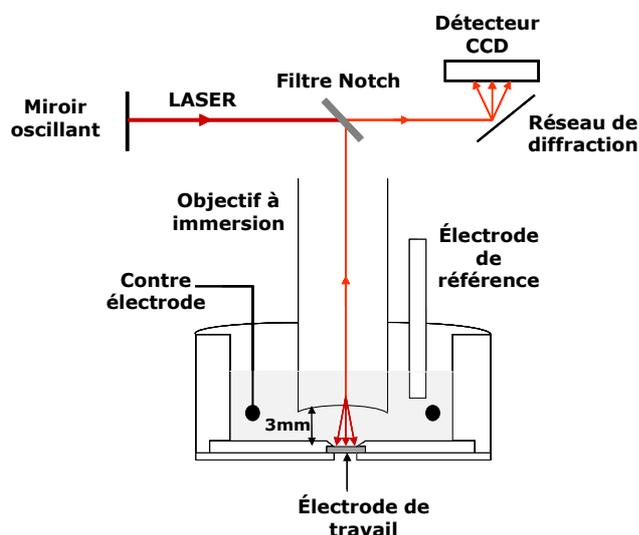


Figure 3.1: Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures Raman

C'est une cellule électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode au sulfate mercurieux saturé (ESS) prolongée par une allonge de 3 cm remplie d'électrolyte support de façon à éviter toute contamination de la surface de l'électrode. La contre électrode est constituée d'un fil de platine formant un cercle, disposée au fond de la cellule. L'électrode de travail est un film d'or déposé par évaporation thermique sur un disque de mica. Elle est utilisée après un recuit à la flamme jusqu'à l'obtention d'une surface parfaitement hydrophile. La cellule permet également de positionner l'objectif du microscope utilisé pour les mesures Raman en face de l'électrode de travail.

Cette cellule est constituée de deux parties différentes en téflon et K-Lef : un fond percé d'un trou en son centre pour placer l'électrode de travail et un cylindre

permettant de contenir la solution électrolytique. Deux joints toriques en Viton assurent l'étanchéité d'une part entre les deux parties de la cellule et d'autre part entre l'électrode de travail et le fond de la cellule. Ces matériaux ont été sélectionnés pour leur résistance aux nombreux nettoyages par une solution piranha (2/3 acide sulfurique, 1/3 eau oxygénée). Le tout est maintenu en place par un dispositif conducteur permettant aussi d'assurer le contact avec l'électrode de travail par l'intermédiaire de petites plaques de cuivre. Cette cellule peut être surmontée d'un couvercle en téflon comportant trois trous afin de laisser passer le capillaire d'arrivée d'argon, l'électrode de référence et la contre électrode. Il permet de mieux désaérer la solution pour les mesures d'électrochimie.

### **3. Le potentiostat**

Le potentiostat utilisé pour les mesures d'électrochimie est un potentiostat Sotalem P.G-STAT.Z1.

### **4. Les solutions**

Les solutions utilisées ont été préparées avec de l'eau bi-distillée dans une verrerie préalablement lavée en solution piranha, à partir d'acide perchlorique (65%) de la société Merck et Carlo Herba et/ou d'acide isonicotinique (99%), nicotinique (>99,5%) et picolinique (99%) provenant de la société Sigma Aldrich et d'hydroxyde de sodium (98%) de la société SDS et sans purifications supplémentaires.

## B. Les substrats utilisés

Les électrodes de travail utilisées doivent permettre à la fois de réaliser des mesures électrochimiques et d'obtenir des spectres SERS avec un bon rapport signal/bruit mais également une orientation préférentielle du métal. Les films d'or thermiquement évaporés sur du mica remplissent ces conditions.

### 1. Matériel et conditions de dépôt

Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un évaporateur sous vide PLS 500 de la société Pfeiffer. Le mica a été choisi comme matériau support pour les dépôts en raison de ses propriétés d'isolant électrique, de résistance à la chaleur, sa stabilité chimique et sa structure cristalline qui permet d'obtenir facilement une orientation  $\langle 111 \rangle$  de l'or déposé. Après avoir été clivés, les micas sont introduits le plus rapidement possible dans la chambre de dépôt. Sous un vide de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr généré par une pompe turbo, ils sont chauffés par des lampes halogènes pour atteindre une température de  $400^\circ\text{C}$  au début du dépôt. L'or, chauffé dans une nacelle de tungstène par effet Joule, est évaporé et condensé sur le mica à une vitesse de  $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  jusqu'à obtenir une épaisseur de  $430 \text{ \AA}$  nominale. Cette épaisseur est déterminée par une microbalance à quartz Maxtek, Inc (modèle TM-400) fixe par rapport aux micas et à la nacelle. L'épaisseur d'or a été calibrée au laboratoire. Elle est de 75% de la valeur nominale (soit  $322,5 \text{ nm}$ ). Le chauffage préalable des micas permet de désorber les impuretés et d'évaporer les molécules d'eau présentes ce qui contribue à la pureté des dépôts. Il permet également d'augmenter la diffusion des atomes d'or sur le mica au cours du dépôt.

## 2. Morphologie et orientation

L'image SEMFEG de la Figure 3.2 présente la morphologie de ces films. On remarque bien qu'ils sont semi-continus donc utilisables en tant qu'électrode.

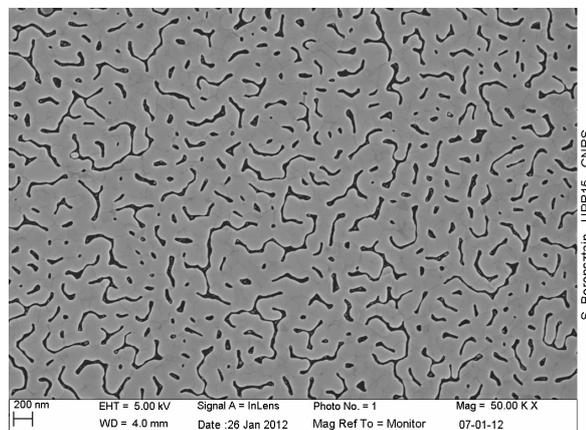


Figure 3.2: Image SEMFEG d'un film d'or de 40 nm d'épaisseur multi-grains déposé par évaporation sous vide

Des mesures d'EBS (Electron Back Scatter Diffraction ou diffraction des électrons rétrodiffusés) ont été menées pour en déterminer l'orientation cristallographique. Le principe de l'EBS est basé sur l'analyse des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Les cartographies des substrats d'or effectuées ont été réalisées à l'aide d'un système EBS TSL Hikari et sont présentées Figure 3.3.

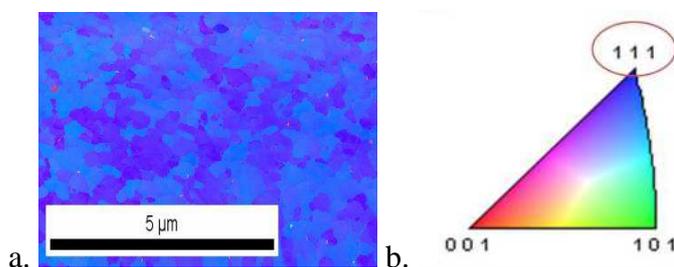


Figure 3.3: a. cartographie enregistrée par EBS du substrat d'or obtenu par évaporation sous vide, b. code couleur établissant la correspondance entre les couleurs utilisées pour la cartographie et l'orientation de l'or.

Nous remarquons que toute la surface analysée apparaît en bleu, couleur qui correspond à une orientation suivant la face  $\langle 111 \rangle$  de la maille cristallographique de l'or. Les électrodes obtenues par évaporation sous vide de l'or sur du mica présentent donc bien une orientation  $\langle 111 \rangle$ .

### **3. Position du plasmon de surface**

L'effet SERS se produit pour des métaux présentant un phénomène de plasmon de surface. La position de la bande plasmon correspond au maximum des courbes d'absorbance.

Les wafers obtenus peuvent ainsi être préalablement triés à l'aide de ce type de mesures pour déterminer s'ils présentent ou non des propriétés SERS à la longueur d'onde du laser utilisé pour les mesures Raman. Les mesures ont été effectuées en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre Hitachi.

La Figure 3.4 présente la différence d'absorbance entre un film d'or thermique et un film d'or plasma de même épaisseur.

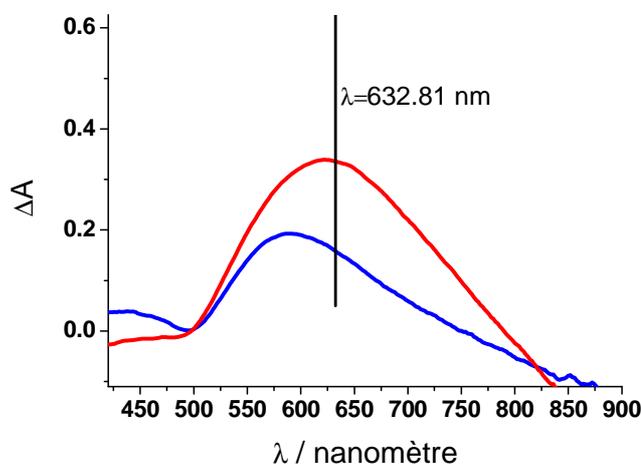


Figure 3.4: Courbe d'absorbance d'un wafer SERS à 632,5 nm (—) et d'un wafer non SERS à 632,5 nm mais SERS à 580  $cm^{-1}$  (—)

Nous observons que certains films (courbe rouge) sont caractérisés par un maximum d'absorbance présent à une longueur d'onde voisine de celle du laser soit 632,81 nm ou légèrement supérieure. Ces wafers présentent une propriété SERS dans nos conditions d'étude. D'autres films (courbe bleue) présentent quant à eux un maximum d'absorbance pour des valeurs de longueur d'onde plus faible (580 nm) et ne donnent pas d'exaltation du signal Raman dans les conditions utilisées.

Malgré tous nos efforts pour maîtriser les conditions de dépôt, l'obtention de wafers « SERS » reste aléatoire.

Le recuit à la flamme du wafer d'or avant son utilisation est également susceptible de modifier la position du plasmon.

Lors des expériences, nous avons remarqué qu'une oxydation de la surface d'or permet de modifier sensiblement l'exaltation du signal SERS induit par le substrat. En effet, un wafer présentant un faible effet SERS peut être utilisé après traitement électrochimique. Lors d'un balayage des bas potentiels ( $V < -0,4V_{SSE}$ ) vers des

potentiels suffisamment élevés pour que la surface d'or soit légèrement oxydée permet d'obtenir dans la plupart des cas et après réduction de l'oxyde d'or un spectre Raman de meilleure qualité avec des bandes plus intenses comme le montre la Figure 3.5. Elle présente les spectres SERS obtenus en un même point sur une électrode polarisée à  $-0,4V_{SSE}$  en milieu acide perchlorique  $0,01\text{ M} + \text{INA } 10^{-3}\text{ M}$  avant et après un balayage en potentiel. Le potentiel  $V = -0,4V_{SSE}$  est celui pour lequel le signal Raman est le plus intense en milieu acide perchlorique  $0,1\text{ M}$  à  $10^{-3}\text{ M} + \text{INA}$ . Le spectre rouge a été obtenu à  $V = -0,4V_{SSE}$  avant un balayage vers des potentiels plus élevés. Nous remarquons la présence de bandes de faibles intensités correspondant aux bandes de vibrations de l'INA. Le spectre noir a été mesuré à  $V = -0,4V_{SSE}$  après un balayage en potentiel entre  $-0,4V_{SSE}$  et  $0,65V_{SSE}$ . Nous observons bien une augmentation significative de l'intensité des bandes de vibrations de l'INA alors que le fond reste constant.

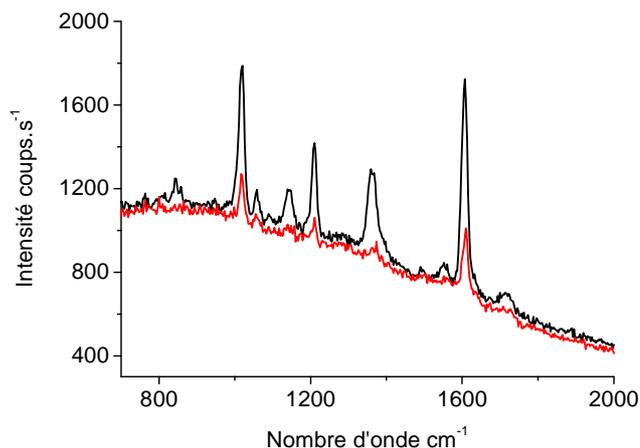


Figure 3.5 : Spectres SERS de l'acide isonicotinique obtenus à  $-0,4 V_{SSE}$  dans une solution d'acide perchlorique  $0,01 M$  + acide isonicotinique  $10^{-3} M$  avant (-) et après (-) balayage vers des potentiels plus élevés

Ceci peut être expliqué par le fait que lors de l'oxydation de l'or, des composés or/ions hydroxyde liés par des liaisons covalentes polaires vont se former à la surface. Ces dipôles vont se réorganiser suivant la Figure 3.6 et vont ensuite être réduits lors du balayage retour vers des potentiels plus faibles. Ainsi, la surface change légèrement de morphologie ce qui dans la plupart des cas permet une amélioration du signal Raman.

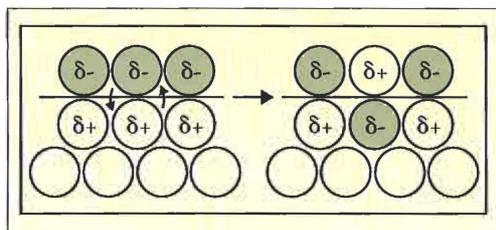


Figure 3.6: Représentation schématique du changement post-électrochimique de la position des atomes à la surface du métal [89]

Ce phénomène a également été montré par l'équipe de M. Wegener qui a analysé les déplacements vers le rouge des longueurs d'onde plasmon sous l'effet du cyclage de potentiel [90].

#### 4. Homogénéité

Ce type de substrat peut présenter des points chauds pour le signal Raman, c'est-à-dire, de petites zones de la surface généralement isolées électriquement présentant un effet SERS très important mais non représentatif de l'ensemble des spectres voisins (Figure 3.7.b). Même si l'utilisation du mode ligne décrit précédemment permet de moyenniser le signal Raman, le spectre enregistré au niveau d'un point chaud peut prédominer le signal global. Il est donc nécessaire de vérifier systématiquement l'homogénéité de provenance du signal Raman analysé en effectuant une image du détecteur CCD (Figure 3.7.a.i et b.i). Celle-ci permet de mesurer individuellement l'intensité lumineuse reçue par les 256 pixels verticaux du détecteur. Il est alors possible de repérer une image présentant un point chaud donc un signal majoritaire par rapport au signal Raman global. Expérimentalement, ceci implique un changement de wafer jusqu'à obtenir un effet SERS homogène sur la surface (Figure 3.7.a).

La Figure 3.7 présente deux images CCD d'une surface d'or présentant un effet SERS homogène sur la surface (Figure 3.7.a) et d'une surface d'or présentant deux points chauds (Figure 3.7.b). Les pixels équivalents aux nombres d'onde sont représentés en abscisse inversée. Nous pouvons remarquer que les spectres Raman totaux sont semblables bien que le premier (Figure 3.7.a.ii) ait été obtenu sur un substrat pour lequel de signal Raman est homogène en intensité (Figure 3.7.a.iii) et que le second (Figure 3.7.b.ii) ait été obtenu sur un substrat pour lequel l'intensité des spectres est donnée par les deux maxima situés aux pixels 200 et 216 (Figure 3.7.b.iii).

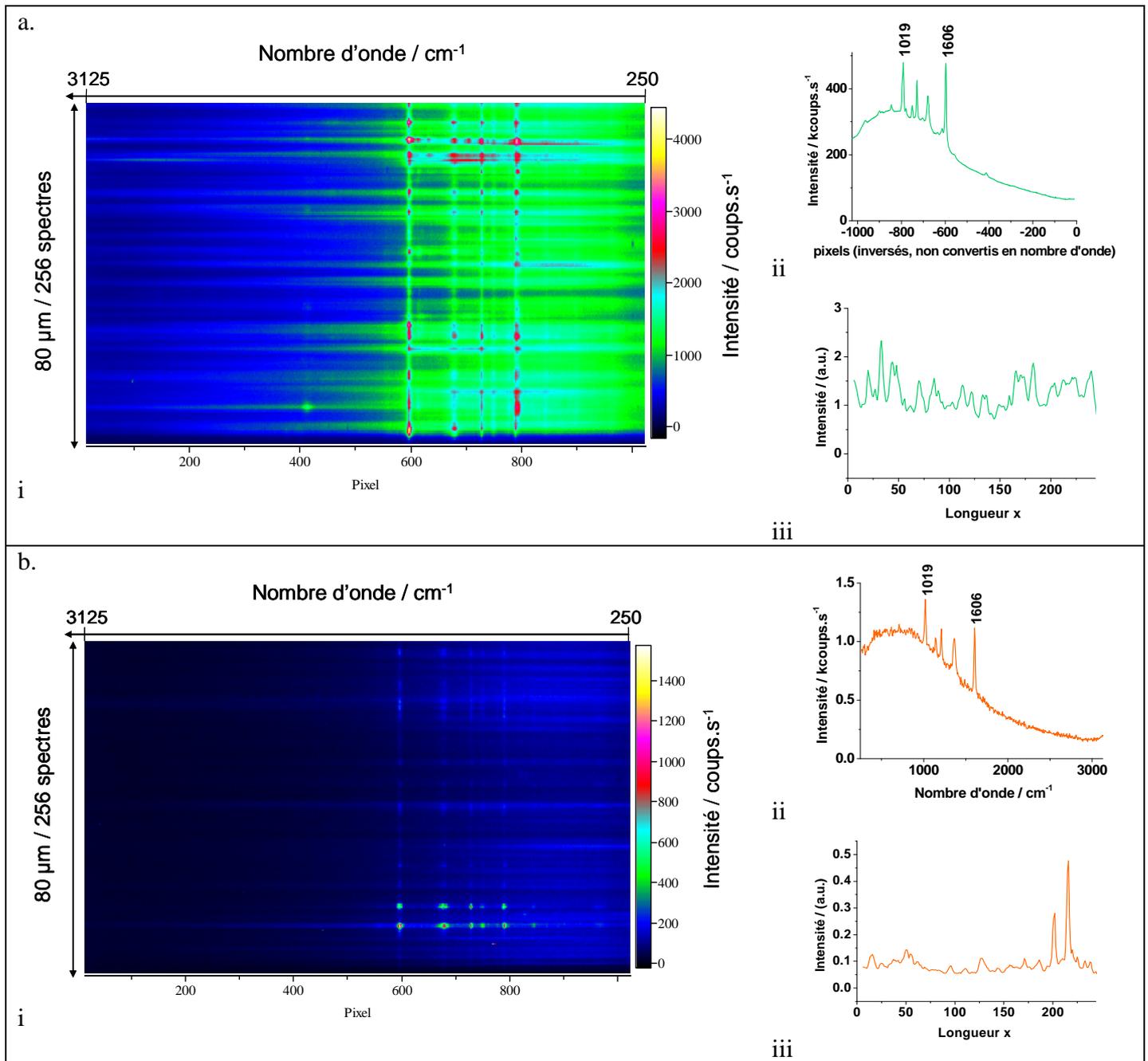


Figure 3.7 : Images CCD de deux wafers différents a.i présentant un effet SERS réparti quasi-uniformément sur la surface, mesurée à  $-0,4 V_{SSE}$  avec une puissance laser  $\times 10$ , a.ii le spectre associé, a.iii la moyenne d'intensité des spectres en fonction de la position sur la ligne balayée par le laser; b. présentant deux points chauds sur la surface, mesurée à  $-0,4 V_{SSE}$  avec une puissance laser  $\times 10$ , b.ii le spectre mesuré avant l'image, b.iii la moyenne d'intensité des spectres en fonction de la position sur la ligne balayée par le laser.

## II. Couplage Raman-électrochimie

### A. Principe

Le but du couplage Raman-électrochimie est d'étudier les variations d'intensité de bandes Raman consécutives à un changement de potentiel soit par des mesures stationnaires ou voltammétriques ou par des mesures de fonctions de transfert  $\Delta\text{Raman}/\Delta E$ . Dans ce travail, nous essaierons de mesurer simultanément les fonctions de transfert  $\Delta\text{Raman}/\Delta E$  et  $\Delta C/\Delta E$  afin de corrélérer les variations d'orientation d'une molécule sur la surface de l'électrode donc celles du recouvrement de surface aux variations de capacité de double couche associées.

### B. Le signal Raman

#### 1. Définition de l'intensité d'une bande Raman

L'utilisation du signal Raman pour des mesures électrochimiques nécessite la conversion de l'intensité des bandes en tension (Figure 3.8). Pour ce faire, il faut commencer par définir les bandes. L'intensité de la bande Raman est définie par la somme des valeurs attribuées à chacun des pixels compris entre deux pixels ( $P_A$  et  $P_B$ ) choisis de part et d'autre de la bande.

Généralement, le spectre présente une ligne de base qu'il faut éliminer. Il peut être nécessaire d'en définir une par bande en fonction de l'allure du fond continu. Chaque ligne de base est représentée par une droite passant par deux points ( $A_1$  et  $B_1$ ) choisis sur le spectre de part et d'autre des bandes d'intérêt. Les deux points choisis sont

affectés des valeurs moyennes d'un nombre défini de points voisins qui correspondent, sur la Figure 3.8, à ceux compris entre les points  $A_1$  et  $A_2$  d'une part et  $B_1$  et  $B_2$  d'autre part. Les lignes de base obtenues sont alors déduites de tous les spectres d'une même mesure (Figure 3.8).

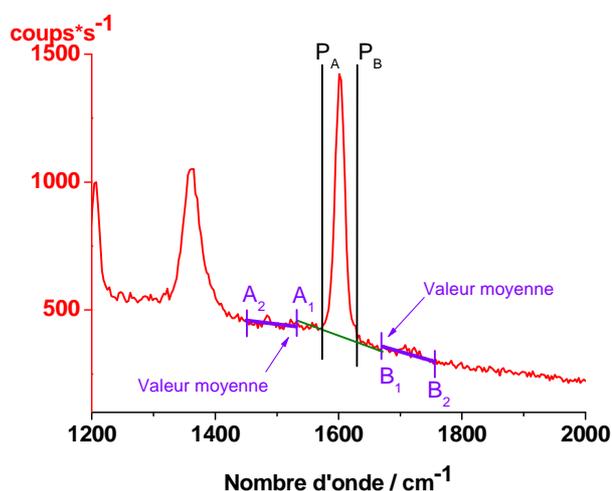


Figure 3.8: Définition de la ligne de base (en vert), des pixels utilisés pour la définir (en violet) et de la bande Raman (en noir)

Dans les différents systèmes que nous avons étudiés, les bandes sont bien séparées et nous n'avons pas eu à résoudre le problème de la convolution.

## 2. Conversion de l'intensité Raman en tension

La conversion du signal Raman en tension nécessite la lecture en « temps réel » des spectres obtenus sur le CCD. Le logiciel Labspec habituellement utilisé pour les acquisitions Raman ne peut pas remplir cette condition. Il faut donc utiliser le logiciel fourni par le fabricant du détecteur CCD (Wright Instr. Ltd). Ce logiciel permet

d'accéder aux paramètres permettant la lecture directe des spectres en début d'expérience.

Ces paramètres sont les suivants :

- Les paramètres de lecture :

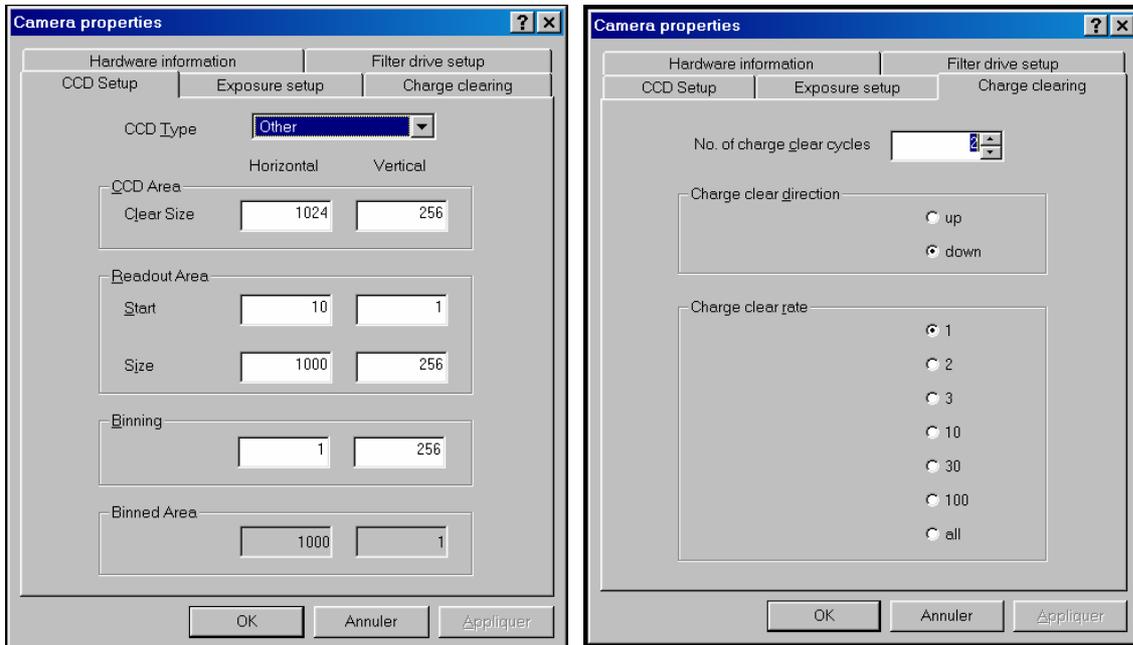
La zone de lecture doit être définie avant chaque mesure (Figure 3.9.a). Celle-ci dépend de la dimension physique du détecteur CCD. Tous les pixels de la dimension y de l'image sont systématiquement utilisés mais ceux de la dimension x doivent être définis en fonction de l'utilisation ou non du mode ligne. Dans notre cas, le mode ligne est utilisé pour toutes les mesures Raman SERS. La dimension de l'image sera donc 1024x256 en sachant que les bords de l'image sont éliminés (9 premiers et 19 derniers pixels). Lors de l'acquisition de l'image, les pixels de la dimension y du CCD seront sommés grâce à l'utilisation du « binning ».

Le bruit de lecture est minimisé par la vitesse de lecture lente et le bruit électronique est minimisé par le gain de lecture (= valeur multiplicative appliquée aux valeurs lues).

- Le temps de « clear » permet de vider tous les pixels de leurs charges (Figure 3.9.b). Deux cycles de nettoyage s'effectuent après fermeture d'un volet à l'entrée du CCD.
- Le temps d'exposition est le temps pendant lequel le signal lumineux arrive sur le détecteur CCD.

A partir de ce logiciel, Philippe Rousseau a développé au LISE le logiciel « convert-CCD » permettant à la fois de définir une bande Raman et de convertir son intensité en tension (figure 3.10). Comme nous l’avons vu plus haut, la définition d’une bande Raman passe par la définition d’une ligne de base et d’une bande. La conversion en tension nécessite quant à elle l’utilisation d’une carte D/A Advantech 6 voies. Le logiciel « convert-CCD » permet de définir les fonctions attribuées à chacune des 6 sorties de la carte DA. Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des bandes définies en amont dont la ligne de base a été déduite. La conversion en tension des valeurs des différentes fonctions nécessite l’utilisation d’un offset (permettant de définir un « zéro ») et un nombre de coups par volt (facteur multiplicatif permettant d’attribuer une tension au signal). Le signal de sortie sera donné par :

$$V_{\text{Raman}} = \frac{\text{Intensité de la bande}}{\text{nombre de coups par volt}} - \text{offset}$$



a. zone de lecture

b. temps de clear

Figure 3.9 : Logiciel convert-CCD : a. zone de lecture ; b. temps de clear

**Paramètres pour la création du spectre**

C:\Mes documents\1800t30mai11.cfg

Lignes de base :

	pixmin	pixmax	bin_min	bin_max
1	82	282	38	30
2	353	926	30	20

Pics détectés :

	nom	MinPic	MaxPic	L.d.B.
1	pic1	112	184	1
2	pic2	392	462	2
3	pic3	582	615	2
4	pic4	643	685	?

Binning\_Y

Pixel Y min : 1

Pixel Y max : 1

Définitions des sorties :

Pic 1 : pic1

Opérateur : =

Pic 2 :

Fonctions en sortie

nom	Définition
Fonction1	pic1
Fonction2	pic2
Fonction3	pic3

Nouveau Supprime

Sauvegarde fonctions :  fonc.dat

Sortie DA (0) : Coups / Volt : 800, Offset (Volts) : -4, Sortie : Fonction1

Sortie DA (1) : Coups / Volt : 800, Offset (Volts) : -2, Sortie : Fonction2

Sortie DA (2) : Coups / Volt : 400, Offset (Volts) : -2, Sortie : Fonction3

Sortie DA (3) : Coups / Volt : 10, Offset (Volts) : 0, Sortie : Fonction4

Sortie DA (4) : Coups / Volt : 800, Offset (Volts) : -3, Sortie : Fonction5

Sortie DA (5) : Coups / Volt : 0, Offset (Volts) : 2, Sortie : <aucune>

Divers

Fréquence laser ( $\mu\text{m}$ ) : 632.810 (rouge)

Nb cps pour le noir : 0

Sauvegarde spectre :  30mai011\_1800t.da  
 enrichi

Suppression de l'image :

Test glitches :  Hauteur : 900

OK Annuler

Figure 3.10 : Logiciel convert-CCD paramètres pour la conversion du spectre.

Le détecteur CCD utilisé permet au mieux de mesurer un spectre toutes les 0,5 s car il est limité par son volet mécanique. Ainsi, la carte D/A ne pourra pas fournir plus de deux valeurs par seconde ce qui va limiter le domaine des hautes fréquences accessibles pour la mesure impédance-Raman à 1 Hz.

### 3. Correction des pics parasites

Lors de l'acquisition d'un spectre Raman, certains pixels peuvent prendre des valeurs très importantes sur le spectre Raman. Ces pics parasites sont liés à des phénomènes se produisant sur le détecteur CCD. La présence de ces pics rendent difficile l'analyse du signal Raman.

Le logiciel « convert-CCD » prend en charge l'annulation de ces signaux parasites en détectant les ruptures de pentes trop brutales et en assignant au pixel mis en jeu les valeurs moyennes de ses voisins. La pente maximale pouvant être autorisée par le logiciel peut-être définie par l'expérimentateur qui devra veiller à utiliser une valeur suffisamment élevée pour qu'aucune bande du spectre Raman ne soit considérée comme un pic parasite. Par cette méthode, la plupart de ces pics sont éliminés sans modification du signal Raman.

### C. Impédance-Raman

Le montage utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique et Raman couplées est un montage tout logiciel mis au point au laboratoire par Philippe Rousseau. Il est composé d'un analyseur de fonctions de transfert à 8 canaux fonctionnant comme un analyseur tout logiciel et du potentiostat Sotalem P.G-STAT.Z1. Une carte AD/DA NI PCI-6014 et un logiciel remplacent la partie analogique des montages classiques. Ce système a été développé pour permettre l'étude de nouvelles fonctions de transfert pour laquelle un nombre plus important de voies d'entrées est nécessaire. La modulation en potentiel est commandée par l'AFT qui la renvoie au potentiostat par l'intermédiaire de la carte AD/DA. Le potentiostat impose ensuite cette modulation au système étudié et



### III. Mesures de variation de capacité

#### A. Montage déjà existant

La Figure 3.12 détaille le montage utilisé pour les mesures de double modulation mis au point par M. Keddad et al. au cours de la thèse de René Antaño Lopez.

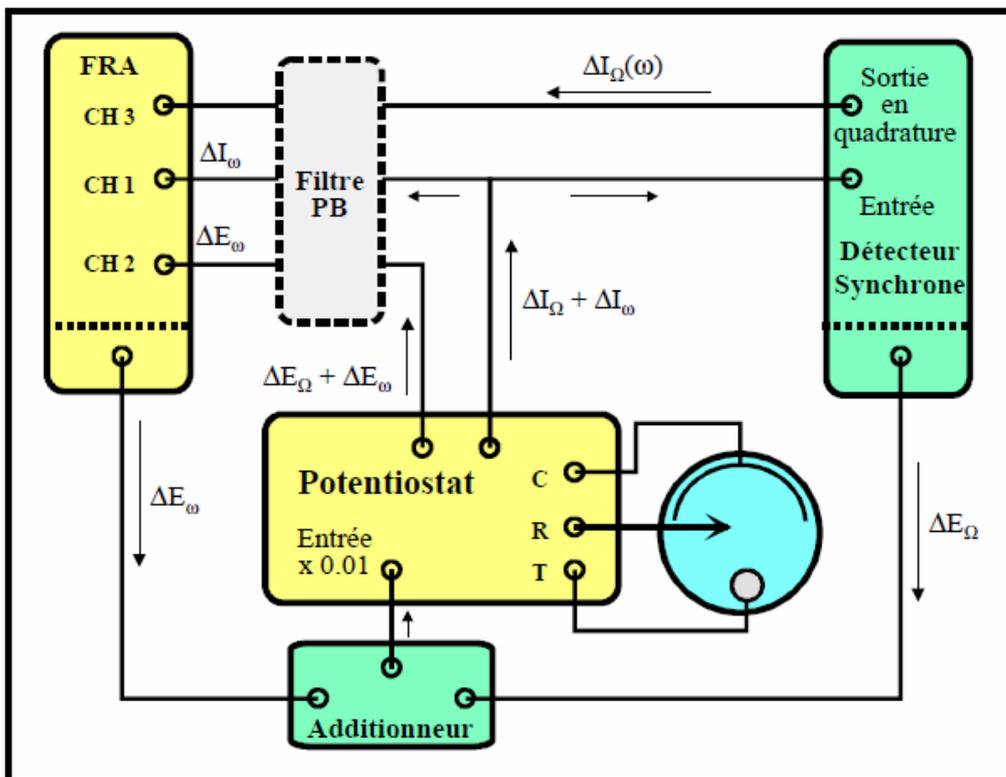


Figure 3.12: Schéma du montage mis au point par l'équipe de M. Keddad permettant d'effectuer des mesures de modulation de capacité de double couche.

Ce montage analogique est constitué de deux parties : un premier bloc permettant la détermination de la capacité de double couche du système à haute fréquence et un second bloc permettant le traitement du signal à basse fréquence.

La première partie du montage est composée d'un détecteur synchrone, d'un générateur et d'un potentiostat. Elle permet d'imposer une modulation en potentiel à

haute fréquence  $\Omega$  au système et de déterminer, à l'aide du détecteur synchrone, les composantes en phase et en quadrature par rapport à la modulation en potentiel, du courant traversant le système.

La seconde partie du montage est constituée d'un AFT et de son générateur interne ainsi que du potentiostat utilisé par le premier bloc. Cette partie est un montage classiquement utilisé dans la mesure de l'impédance. Le générateur de l'AFT génère la modulation basse fréquence  $\omega$  qui est imposée au système par l'intermédiaire du potentiostat. Celui-ci renvoie ensuite le signal de courant et de potentiel à l'analyseur qui détermine l'impédance du système.

En couplant ces deux blocs, le dispositif expérimental impose la somme des deux perturbations de potentiel à haute et basse fréquence au système, le détecteur synchrone du bloc 1 détermine la composante en quadrature de l'admittance à haute fréquence  $\Omega$  et transmet la réponse à l'AFT du bloc 2 qui calcule sa composante par rapport à la modulation  $\Delta E_\omega$ . Pour un système électrochimique classique, l'admittance est donnée par :

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_e + \frac{R_t}{1 + jR_t C_{dl} \omega}} = \text{Re}(Y(\omega)) + j\text{Im}(Y(\omega)) \quad (3.1)$$

avec :

$$\text{Re}(Y(\omega)) = \frac{1}{(R_e + R_t)^2} \left[ \frac{R_e + R_t + R_e (\omega R_t C_{dl})^2}{1 + \left( \omega \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} C_{dl} \right)^2} \right] \quad (3.2)$$

et

$$\text{Im}(Y(\omega)) = \left( \frac{R_t}{R_e + R_t} \right)^2 \left[ \frac{\omega C_{dl}}{1 + \left( \omega \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} C_{dl} \right)^2} \right] \quad (3.3)$$

## Conditions expérimentales

L'admittance présente donc une relaxation dans le plan complexe dont la fréquence caractéristique est :

$$\omega_{Y,0} = \frac{1}{\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} C_{dl}} \quad (3.4)$$

La valeur de la capacité de double couche peut alors être déterminée directement à l'aide de la partie imaginaire de l'admittance si les deux conditions suivantes sont respectées :

$$\left( \omega \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} C_{dl} \right)^2 \ll 1 \quad (3.5)$$

et si  $R_e$  est négligeable par rapport à  $R_t$ .

On obtient alors :

$$C_{dl} = \frac{\text{Im}(Y(\omega))}{\omega} \quad (3.6)$$

Ainsi, la composante en quadrature de l'admittance permet de déterminer la valeur de la capacité de double couche si la fréquence utilisée est inférieure à  $\omega_{Y,0}$  et si  $R_e$  est négligeable par rapport à  $R_t$ . La première condition limite la gamme des basses fréquences accessibles du fait de la limitation de la haute fréquence. La seconde n'est pas vérifiée pour tous les systèmes électrochimiques comme par exemple une réaction faradique ayant lieu en milieu très dilué.

## B. Montage tout numérique

Notre montage sur le même principe reprend celui utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique qui devient l'équivalent du bloc 2. Le bloc 1 est quant à lui composé d'un ordinateur couplé à une carte AD/DA NI PCI-6281 pour la partie Hf. Tout d'abord, les deux cartes AD/DA associées à deux ordinateurs différents permettent de générer deux perturbations sinusoïdales du potentiel à deux fréquences différentes. Une haute fréquence ( $\Omega$ ) fixe et une basse fréquence ( $\omega$ ) variant au cours du temps. Le potentiostat permet de sommer ces deux modulations et de les imposer au système électrochimique étudié. Le courant traversant la cellule est renvoyé sur le premier groupe « carte AD/DA-AFT ». Le premier AFT  $\Omega$  mesure une impédance ou une admittance à fréquence constante. Le programme permet alors de choisir une fonction significative de cette grandeur, de la convertir en tension et de la renvoyer sur le deuxième AFT  $\omega$ . Celui-ci va à son tour mesurer les fonctions de transfert choisies à basse fréquence.

Le domaine des basses fréquences accessibles est limité. D'une part, les basses fréquences utilisées doivent être suffisamment éloignées de la haute fréquence choisie pour un filtrage correct par l'AFT. D'autre part, notre montage actuel est limité à  $\omega_{\max} = 30\text{Hz}$  par la conversion D/A de la partie Hf, le système ne pouvant délivrer une information que toutes les 0,021 s.

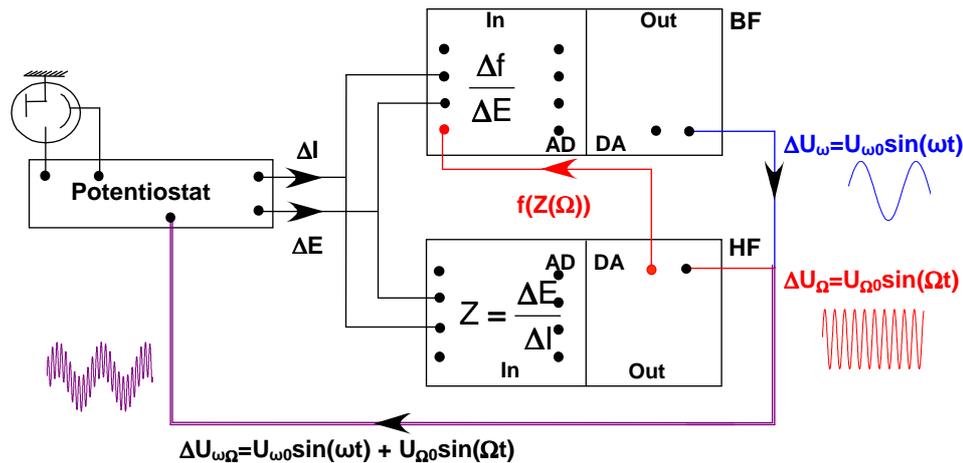


Figure 3.13 : Schéma du montage de modulation de capacité de double couche

Contrairement au montage analogique décrit ci-dessus, notre montage permet de réaliser des mesures de double modulation en mesurant l'impédance à haute fréquence ( $\Omega$ ) et en analysant n'importe quelle combinaison de  $Z(\Omega)$  à basse fréquence ( $\omega$ ). Un des intérêts de ce montage par rapport au montage analogique existant est la possibilité de mesurer la partie imaginaire de l'impédance au lieu de celle de l'admittance lorsque l'on s'intéresse à l'étude de la capacité de double couche.

Pour la mesure de modulation de capacité de double couche, le choix de la haute fréquence va dépendre du choix de la fonction à analyser : impédance ou admittance. D'après les expressions de l'impédance et de l'admittance, la capacité de double couche est donnée par  $C_Z = (-\text{Im}(Z) \times \Omega)^{-1}$  et  $C_Y = \text{Im}(Y) \times (\Omega)^{-1}$ . La Figure 3.14 représente ces valeurs ( $C_Z$  et  $C_Y$ ) obtenues à partir des valeurs expérimentales de l'impédance et de l'admittance. La Figure 3.14 montre bien que la valeur de la capacité peut être déterminée à plus haute fréquence en utilisant la partie imaginaire de l'impédance au lieu de l'admittance ce qui permet d'étendre le domaine des basses fréquences utilisées.

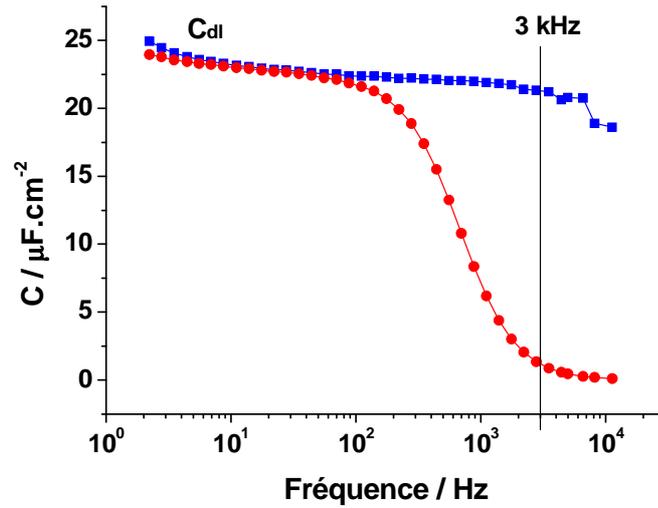


Figure 3.14:  $C_Z = (-Im(Z) \times \Omega)^{-1}$  et  $C_Y = Im(Y) \times (\Omega)^{-1}$  obtenues pour l'or dans  $HClO_4$  0,1 M pour  $V = -0,4 V_{SSE}$ .

#### IV. Raman-impédance, modulation de capacité

Le montage complet de notre système est représenté sur la figure 3.15.

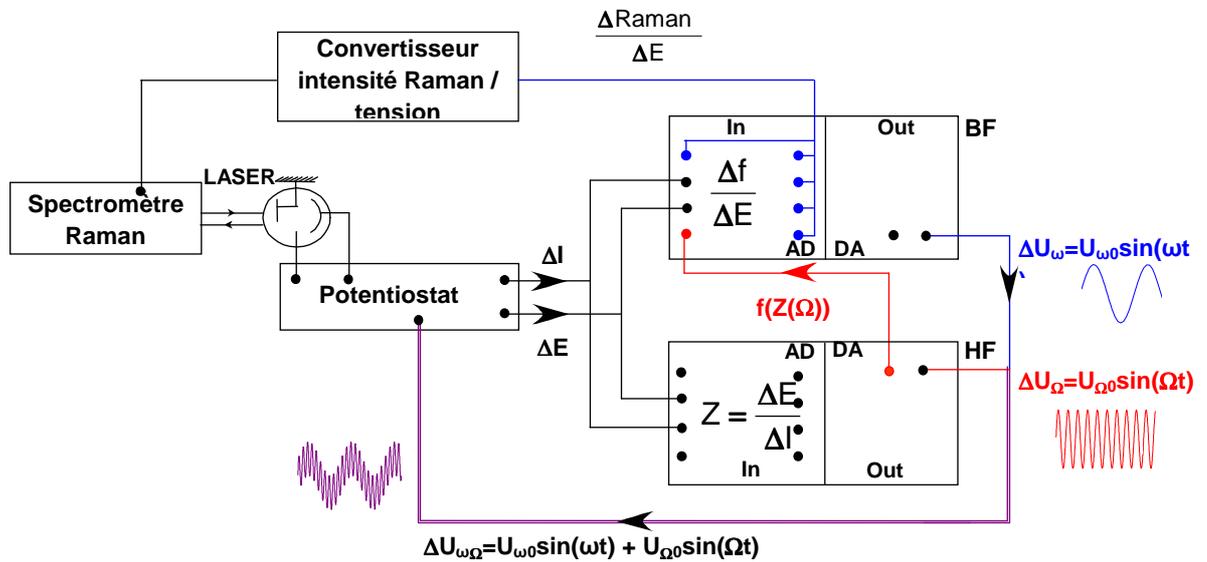


Figure 3.15 : Schéma du montage de modulation de capacité de double couche et du signal Raman



# Chapitre IV : Etudes de circuits passifs

---



Ce chapitre traite de l'utilisation de ce type de circuits plus faciles à modéliser et plus stables que les systèmes électrochimiques pour la mise au point du montage de double modulation. Ils sont également utilisés pour la détermination des fonctions de transfert des différentes chaînes de mesures ainsi que pour la validation du montage obtenu. Comme déjà commenté dans la partie expérimentale, notre montage de double modulation se base sur une nouvelle version du logiciel AFT 8 voies créé au laboratoire par Philippe Rousseau. Elle s'inspire du montage analogique issu du travail de thèse de René Antaño Lopez [2] ayant déjà été validé. Nous avons principalement utilisé des circuits passifs afin de vérifier la pertinence des mesures. Ces circuits passifs sont une cellule fictive ( $R_1+C//R_2$ ), une diode et une ampoule incandescente.

## I. Circuit $R_1+C//R_2$

### A. Arrêt brutal de la mesure

Lors de la mise au point de l'expérience, nous avons constaté des arrêts non programmés de la modulation haute fréquence au bout d'une dizaine de minutes. Ces disfonctionnements sont dus à l'utilisation de la deuxième sortie DA de la carte AD/DA pour générer le signal à étudier en basse fréquence. La carte ne peut à la fois générer la modulation Hf et renvoyer le signal traité pour des intervalles de temps inférieurs à 0,021 s. Le système est alors bloqué et la modulation Hf n'est plus appliquée. Cependant, un allongement du temps de mesure de la partie Hf par une augmentation du nombre de périodes moyennées permet de pouvoir générer la modulation Hf tout le temps nécessaire à la mesure en basse fréquence. Par exemple, lorsque l'on travaille avec une haute fréquence de 3 kHz, il suffit d'effectuer 62 périodes au lieu de 60 périodes ce qui ramène le temps de génération de la sortie Hf à 0,021 s au lieu de

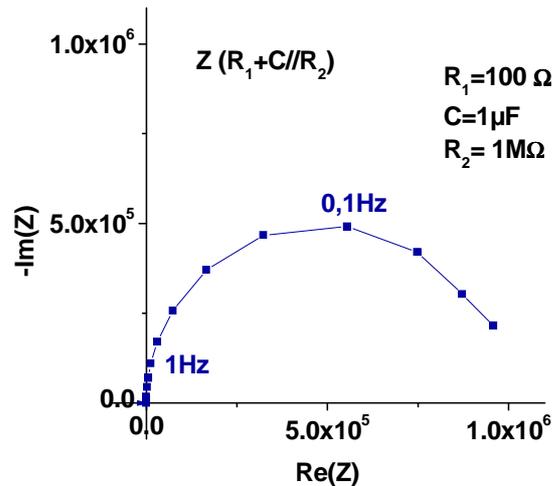
0,020 s et qui évite un blocage du système. La fréquence  $H_f$  peut être choisie dans toute la gamme accessible par contre l'analyse  $B_f$  sera limitée par ce temps de sortie comme nous le verrons par la suite sur les fonctions de transfert.

Ce problème n'a pas pu être résolu au cours de ma thèse. L'utilisation d'une carte supplémentaire qui assurerait la sortie du signal mesuré en haute fréquence est une piste d'étude que nous envisageons avec le nouvel ingénieur chargé de la programmation.

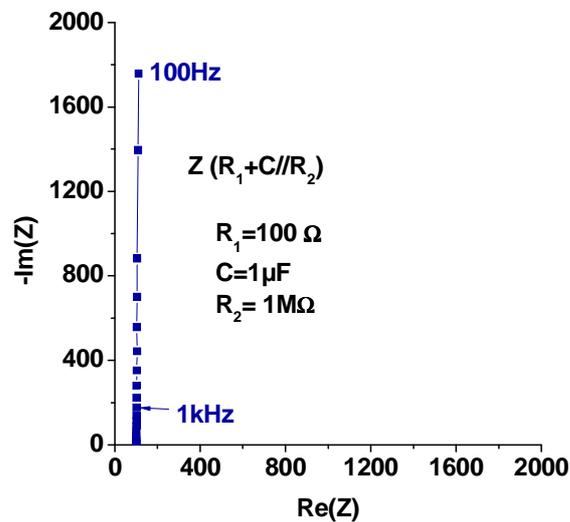
## **B. Filtrages haute et basse fréquence**

La réponse d'un circuit passif  $R_1+C//R_2$  lors d'une mesure de variation de partie réelle ou imaginaire de son impédance en fonction de la fréquence ne doit pas donner d'autres résultats qu'un point à l'origine des axes.

Lors de nos premières expériences, sur un circuit  $R_1 + C // R_2$  (avec  $R_1 = 100 \Omega$ ,  $R_2 = 1 M\Omega$  et  $C = 1 \mu F$ ) dont le diagramme d'impédance est donné sur la Figure 4.1, nous avons remarqué que l'analyse à basse fréquence des variations soit de la partie réelle soit de la partie imaginaire de l'impédance mesurée à 1 kHz donnait une réponse non nulle.



a.

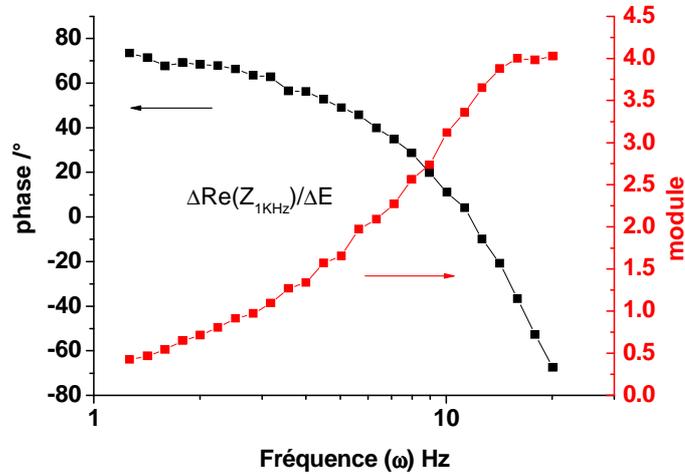


b.

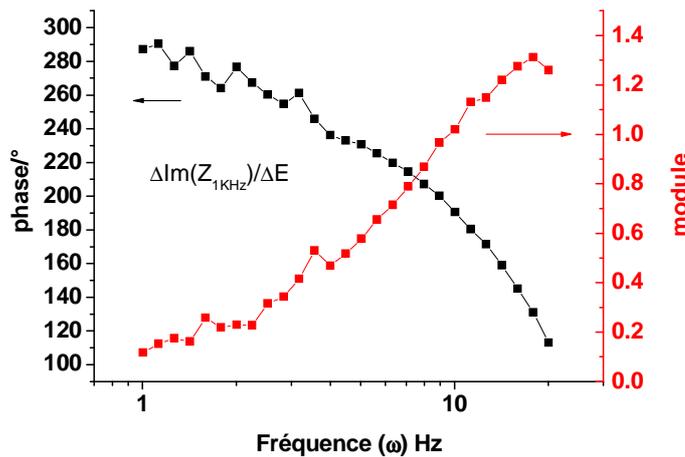
Figure 4.1 : a. Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit  $R_1 + C // R_2$

( $R_1 = 100 \Omega$ ,  $R_2 = 1 M\Omega$  et  $C = 1 \mu F$ ) ; b. zoom de la même courbe.

Les courbes de variations de partie réelle et de partie imaginaire de l'impédance mesurée à 1 kHz sont représentées sur la Figure 4.2, en fonction de la basse fréquence.



a.



b.

Figure 4.2 : Module et phase des variations en fonction de la basse fréquence  $\omega$  des parties réelle (a) et imaginaire (b) de l'impédance déterminées à haute fréquence

$$\Omega = 1 \text{ kHz d'un circuit } R_1 + C // R_2 \text{ (} R_1 = 100 \text{ } \Omega, R_2 = 1 \text{ M}\Omega \text{ et } C = 1 \text{ } \mu\text{F)}.$$

Nous remarquons une phase et un module présentant des variations monotones en fonction de la fréquence  $\omega$ . Ceci témoigne d'un mauvais filtrage de la composante  $\omega$  du signal composite par la fréquence  $\Omega$ .

Il a donc fallu mettre en place une nouvelle version du logiciel contenant un filtre numérique passe haut sur la partie Hf. Ce dispositif permet de filtrer avant analyse à  $\Omega$  la composante  $\omega$  du signal global.

Une fois le filtre numérique programmé, nous avons testé à nouveau le circuit  $R_1 + C // R_2$ . Les résultats sont présentés Figure 4.3

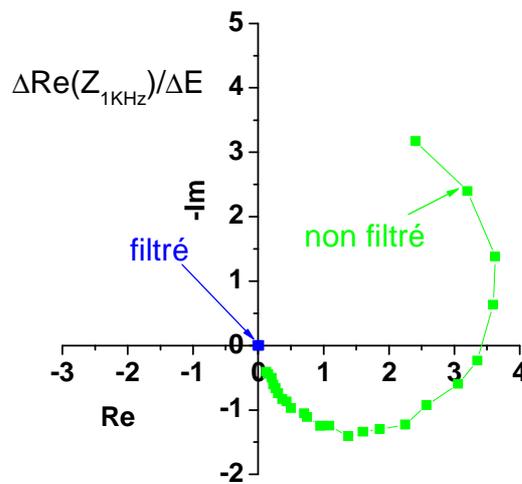


Figure 4.3 : Diagramme de Nyquist de la partie réelle de l'impédance du circuit

$R_1 + C // R_2$  mesurée à  $\Omega = 1 \text{ kHz}$  en fonction de la modulation basse fréquence  $\omega$

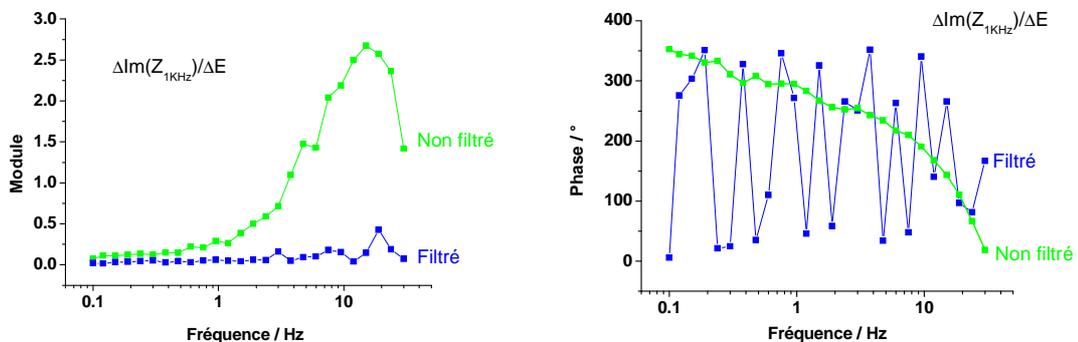


Figure 4.4 : Diagramme de Bode de la partie imaginaire de l'impédance du circuit

$R_1 + C // R_2$  mesurée à  $\Omega = 1 \text{ kHz}$  en fonction de la modulation basse fréquence  $\omega$

Nous remarquons que l'analyse de la partie réelle donnée en diagramme de Nyquist Figure 4.3 et de la partie imaginaire donnée en diagramme de Bode Figure 4.4 du circuit  $R_1+C//R_2$  correspond bien à un point à l'origine du diagramme de Nyquist comme attendu. Le diagramme de Bode montre, aux erreurs de mesures près, que le module mesuré est nul et que la phase présente maintenant un signal bruité correspondant au changement de quadrant autour de l'origine. Ceci montre que la composante  $\omega$  du signal est correctement filtrée avant l'analyse à  $\Omega$ .

Par contre, le filtrage de  $\Omega$  lors des mesures à  $\omega$  est correct comme le montre les diagrammes d'impédance obtenus sur le circuit  $R_1+C//R_2$  en présence ou non de la modulation haute fréquence. La Figure 4.5 montre les résultats obtenus.

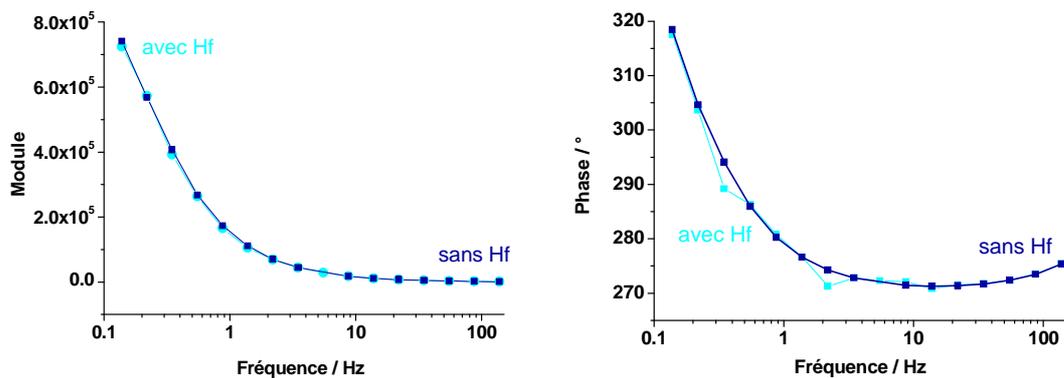


Figure 4.5 : Diagramme de Bode de l'impédance d'un circuit  $R_1 + C // R_2$  ( $R_1 = 100 \Omega$ ,  $R_2 = 1 M\Omega$  et  $C = 1 \mu F$ ) mesurée à basse fréquence  $\omega$  avec et sans modulation haute fréquence  $\Omega$ .

Les ajustements de paramètres à l'aide d'un circuit  $R_1 + C // R_2$  sont donnés dans le tableau suivant :

*Tableau 4.1 : Résultats obtenus pour les ajustements de paramètres des mesures d'impédance effectuées sur le circuit  $R_1 + C // R_2$  ( $R_1 = 100 \Omega$ ,  $R_2 = 1 M\Omega$  et  $C = 1 \mu F$ ) avec et sans modulation  $\Omega$ .*

Sans $\Omega$	Avec $\Omega$	Valeurs théoriques
$R_1 = 100,9 \text{ Ohm}$	$R_1 = 107,5 \text{ Ohm}$	$R_1 = 100 \text{ Ohm}$
$C = 1,027 \mu F$	$C = 1,039 \mu F$	$C = 1 \mu F$
$R_2 = 0,99 \text{ MOhm}$	$R_2 = 1,015 \text{ MOhm}$	$R_2 = 1 \text{ MOhm}$

Nous remarquons que les résultats expérimentaux sont comparables et correspondent aux valeurs théoriques.

## II. Fonctions de transfert (diode électroluminescente)

### A. Chaîne de mesure de double modulation

Le montage de double modulation décrit dans le chapitre précédent introduit un retard dans l'accès à l'information du signal obtenu à haute fréquence pour l'analyse à basse fréquence. Il est donc nécessaire de mesurer la fonction de transfert du système qui servira à corriger les valeurs expérimentales. Pour ce faire, nous avons utilisé une diode.

## 1. Développement théorique

L'expression du courant d'une diode soumise à une modulation composite est donnée par :

$$\begin{aligned} I &= I_a \exp[b(E_0 + \Delta E_\omega + \Delta E_\Omega)] \\ I &= I_0 \exp(b\Delta E_\omega) \exp(b\Delta E_\Omega) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Avec : 
$$I_0 = I_a \exp(bE_0) \quad (4.2)$$

Après un développement en série de Taylor, on obtient :

$$I = I_0 + I_0 b \Delta E_\Omega + I_0 b \Delta E_\omega + I_0 b^2 \Delta E_\Omega \Delta E_\omega \quad (4.3)$$

La réponse de la mesure de la variation d'admittance de la diode électroluminescente mesurée à  $\Omega$  en fonction de  $\omega$  est donc un terme réel indépendant de  $\omega$ . Dans ce cas, la réponse attendue d'une mesure de double modulation est donc un point sur l'axe des réels. Nous prendrons comme fonction de transfert par la suite la réponse expérimentale de cette mesure normalisée à 1.

## 2. Résultats expérimentaux

La diode électroluminescente utilisée est une diode 2,5V, 50 mA. La courbe intensité-potentiel de cette diode présentée Figure 4.6.

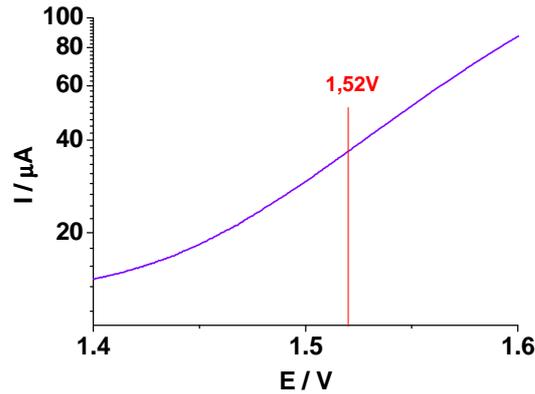


Figure 4.6 : Courbe intensité-potential de la diode utilisée pour déterminer la fonction de transfert du système de mesure et potentiel de travail.

Le potentiel repéré sur cette figure correspond au potentiel auquel la fonction de transfert de la chaîne de mesure a été déterminée.

Le diagramme de Nyquist de l'impédance simple de la diode mesurée à 1,52 V et 10 mV d'amplitude 0-crête est présenté Figure 4.7

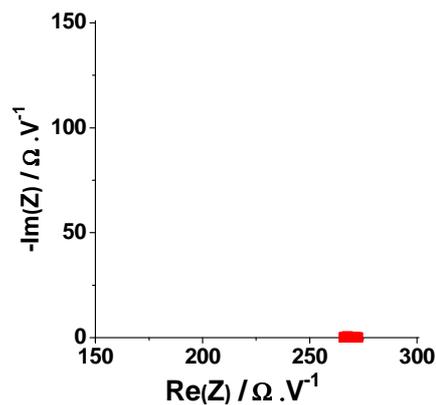


Figure 4.7: Diagramme de Nyquist de l'impédance de la diode mesurée à 1,52 V et 10 mV d'amplitude 0-crête.

Nous obtenons un point sur l'axe des réels comme ce qui était attendu.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode de la réponse de l'admittance à la double modulation ( $\Omega$  3 kHz / 62 cycles) normalisée à 1 sont présentés Figures 4.8 et 4.9.

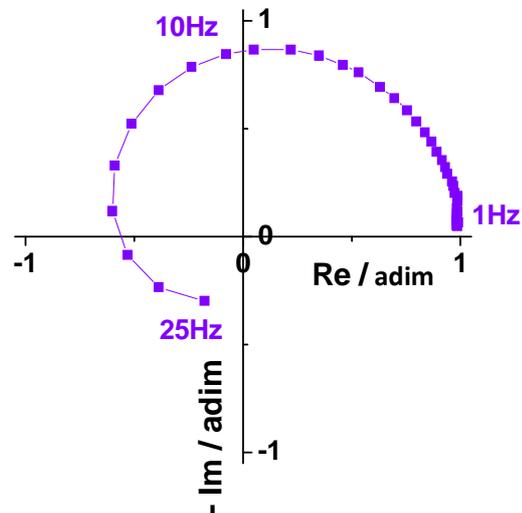


Figure 4.8: Diagramme de Nyquist de la fonction de transfert de la chaîne de mesure de la double modulation déterminée sur les variations d'admittance à 3 kHz d'une diode polarisée à 1,52V.

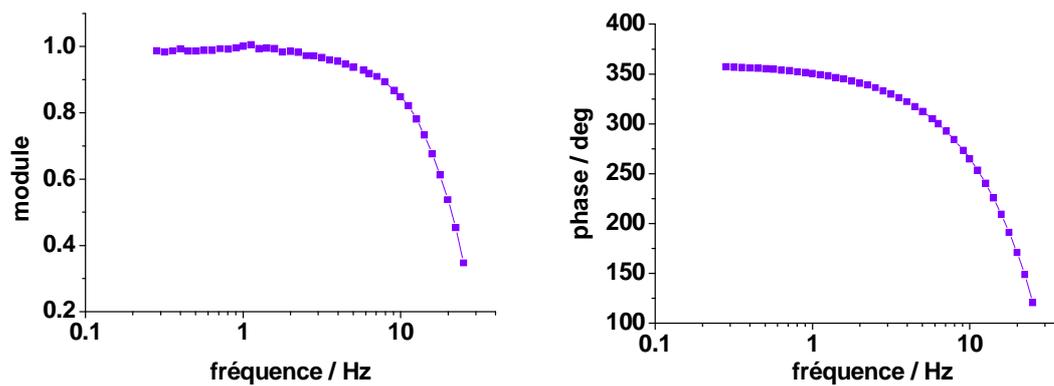


Figure 4.9: Diagramme de Bode de la fonction de transfert de la chaîne de mesure de la double modulation déterminée sur les variations d'admittance à 3 kHz d'une diode polarisée à 1,52V.

Nous remarquons que la réponse ne correspond pas au point sur l'axe des réels attendu mais présente une relaxation. Ce résultat représente donc la fonction de transfert du système de mesure qui doit être remesurée à chaque changement de la partie Hf (nombre de cycles,  $\Omega$ ).

Pour les conditions choisies nous observons que le module mesuré est inférieur à 10% du module théorique pour les fréquences supérieures à 25 Hz. Notre mesure en Bf sera limitée donc limitée aux fréquences inférieures à 25 Hz.

## **B. Fonction de transfert du système de mesure pour le couplage impédance-Raman**

Comme le montage de double modulation, le montage impédance-Raman mis au point lors de la thèse de Xiaodong Wang [1] a une fonction de transfert qu'il faut mesurer et corriger de chaque mesure. Le temps d'exposition, la lecture du détecteur CCD et la conversion du signal Raman en tension introduisent un retard dans l'accès à l'information du signal.

La thèse de Xiaodong Wang [1] a permis d'optimiser les conditions de mesures de l'impédance-Raman en fonction du temps d'acquisition choisi (fréquences accessibles et nombre de cycles de mesure). Pour chaque temps d'acquisition une mesure à très basse fréquence est nécessaire (5 mHz) afin de pouvoir normaliser notre fonction de transfert.

Ces valeurs sont détaillées dans les tableaux suivants :

<b>Temps d'acquisition</b>	<b>Fréquence (Hz)</b>	<b>Nombre de cycles d'intégration</b>
<b>4s</b>	0,0182	6
	0,0152	3
	0,0102	3
	0,0094	3
	0,0085	3
	0,005	3

<b>Temps d'acquisition</b>	<b>Fréquence (Hz)</b>	<b>Nombre de cycles d'intégration</b>
<b>2s</b>	0,1021	25
	0,0860	25
	0,0601	20
	0,0551	20
	0,0308	10
	0,0252	6
	0,0182	6
	0,005	3

<b>Temps d'acquisition</b>	<b>Fréquence (Hz)</b>	<b>Nombre de cycles d'intégration</b>
<b>1s</b>	0,50277	150
	0,35077	70
	0,30027	70
	0,20028	70
	0,15014	50
	0,10218	30
	0,005	3

Temps d'acquisition	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles d'intégration
0,5s	1,001	200
	0,72354	200
	0,45076	100
	0,3514	100
	0,005	3

L'élément choisi pour la mesure de la fonction de transfert de l'impédance-Raman est un ensemble de 6 diodes LED 24 V. Lors de la mesure, la diode émettant une lumière rouge a été couplée à deux filtres neutres de densité optique 1,5 et 0,6 pour éviter de saturer le détecteur. L'intensité lumineuse mesurée par le détecteur CCD est donnée sur la Figure 4.10. Elle est analogue à une bande Raman isolée dans un spectre.

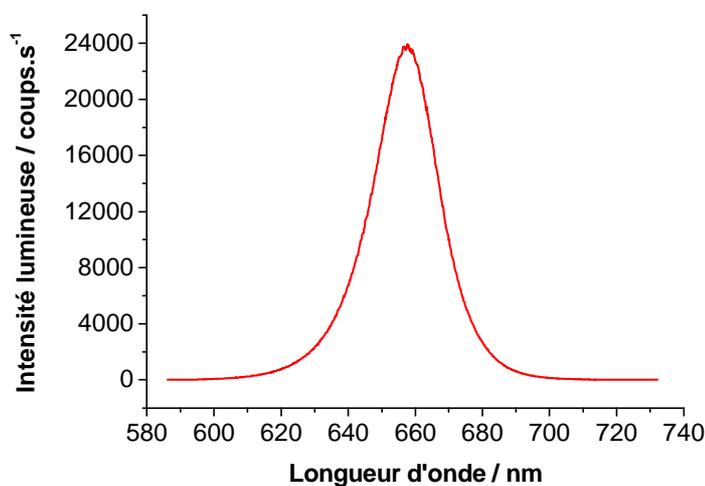
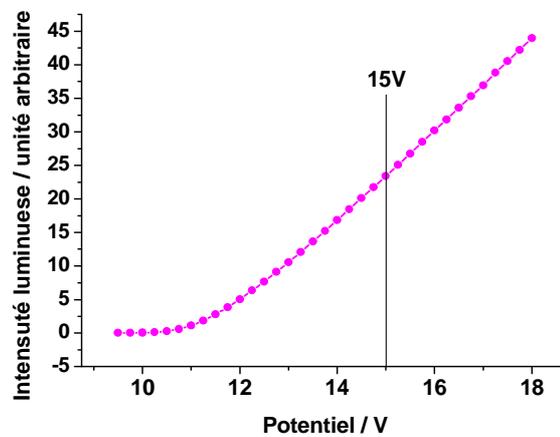


Figure 4.10 : Spectre de l'intensité lumineuse produite par une diode électroluminescente à 18V mesuré à l'aide du détecteur CCD du spectromètre Raman.

Avant de réaliser la mesure de la fonction  $\frac{\Delta P_{\text{lum}}}{\Delta E}$  (avec  $\Delta P_{\text{lum}}$  la variation de puissance lumineuse mesurée par le détecteur puis convertie en tension), il est nécessaire de déterminer la courbe intensité lumineuse-potential. Cette courbe permet de vérifier que la condition de linéarité est bien vérifiée pour l'amplitude choisie au potentiel d'étude. Afin de mesurer la courbe intensité lumineuse-potential, nous avons enregistré les spectres de la lumière émise par la diode électroluminescente tous les 0,025 V entre 9,5 V et 18 V. La courbe obtenue est présentée Figure 4.11.



*Figure 4.11 : Courbe intensité lumineuse-potential de l'ensemble de 6 diodes LED 24 V utilisé pour la mesure de la fonction de transfert de la chaîne de mesure Raman-électrochimie.*

Nous observons que l'intensité lumineuse commence à augmenter à partir de 10 V et que la zone de linéarité se situe entre 12 V et 18 V. Les mesures ont donc été effectuées à 15 V.

Dans le domaine de linéarité la variation d'intensité lumineuse est proportionnelle au potentiel donc  $\frac{\Delta P_{\text{lum}}}{\Delta E}$  est une constante indépendante de la fréquence. Ainsi la Figure 4.12 représente le diagramme de Nyquist normalisé de la fonction de transfert du système. Ceci nous montre que la fréquence maximale accessible est de 1Hz.

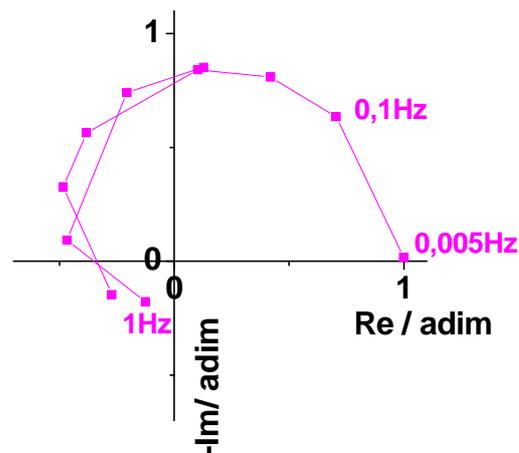


Figure 4.12 : Diagramme de Nyquist de la fonction de transfert du montage

Raman-électrochimie mesurée sur les variations de lumière d'un ensemble de 6 diodes  
LED 24 V.

Du fait des faibles variations de lumière observées, l'utilisation d'une amplitude assez élevée (50 mV) est nécessaire. Cependant la condition de linéarité est respectée comme le montre la courbe intensité lumineuse/potentiel.

Les mesures ont été effectuées pour des temps d'acquisition de 0,5 s et 1 s. Les autres mesures n'étant pas nécessaires au traitement des données des systèmes étudiés.

### III. Application à l'ampoule

L'ampoule à incandescence est un circuit passif dont la résistance dépend de la température quand on se place en régime non isotherme. Dans sa thèse, René Antaño Lopez développe l'analyse du système et montre son analogie avec un système capacitif électrochimique. Il est donc intéressant d'utiliser ce composant afin d'amener la composante  $\frac{\Delta P_{\text{lum}}}{\Delta E}$  comme développement expérimental et poursuivre l'analogie avec l'impédance-Raman.

#### A. Développement théorique

##### 1. Représentation électrique

Le filament d'une ampoule à incandescence se comporte comme une résistance qui augmente avec la température du filament selon la relation

$$R = a \cdot T \quad (4.4)$$

avec « a » une constante de proportionnalité.

Cette résistance est une fonction du potentiel dépendant de l'échauffement par effet Joule et de la dissipation de chaleur par conduction et rayonnement [2]. Le bilan de chaleur est le suivant :

$$\frac{d(r \cdot T)}{dt} = \frac{E^2}{R} - f_d \cdot T \quad (4.5)$$

Avec  $r$  la capacité calorifique de la résistance et  $f_d$  le facteur dissipatif. L'échauffement par effet Joule est à l'origine du terme en  $\frac{E^2}{R}$  et la dissipation par rayonnement et conduction à l'origine du terme en  $-f_d \cdot T$ .

Lors d'une mesure d'impédance en mode potentiostatique, le potentiel subit une perturbation sinusoïdale. Puisque le filament d'une ampoule se comporte comme une résistance proportionnelle à la température, on peut en déduire que les variations de température vont suivre les variations de potentiel et varier sinusoïdalement donc :

$$\Delta T(t) = |\Delta T| \exp(j\omega t) \quad (4.6)$$

D'après ces considérations, on obtient de (4.5) la relation suivante :

$$rj\omega\Delta T = \frac{2E\Delta E}{aT} - \frac{E^2}{aT^2}\Delta T - f_d \cdot \Delta T \quad (4.7)$$

d'où la relation :

$$\frac{\Delta T}{\Delta E} = \frac{\frac{2E}{aT}}{j\omega r + \frac{E^2}{aT^2} + f_d} \quad (4.8)$$

Lorsque que  $\omega \rightarrow 0$

alors

$$\frac{\Delta T}{\Delta E} \rightarrow \frac{\frac{2E}{aT}}{\frac{E^2}{aT^2} + f_d} \quad (4.9)$$

et lorsque  $\omega \rightarrow \infty$

alors

$$\frac{\Delta T}{\Delta E} \rightarrow 0$$

Ceci traduit bien le fait qu'à haute fréquence la variation de potentiel étant très rapide, la température n'a pas le temps de varier et le système reste à l'équilibre alors qu'aux basses fréquences, la fonction de transfert prend une valeur différente de 0. Il y a donc une relaxation pour que le système puisse passer de 0 à haute fréquence à sa valeur donnée par (4.9) à basse fréquence.

Celle-ci a une fréquence caractéristique définie par :

$$\omega_{T,0} = \frac{E^2}{arT^2} + \frac{f_d}{r} \quad (4.10)$$

qui dépend de l'ampoule utilisée.

L'admittance est définie par :

$$Y(\omega) = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (4.11)$$

Or d'après la loi d'Ohm,

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{R} - \frac{E\Delta R}{R^2} \quad (4.12)$$

On obtient ainsi :

$$Y(\omega) = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{1}{R} - \frac{E}{R^2} \frac{\Delta R}{\Delta E} = \frac{1}{R} - \frac{E}{R^2} a \frac{\Delta T}{\Delta E} \quad (4.13)$$

Donc d'après (4.8)

$$Y(\omega) = \frac{1}{R} - \frac{E}{R^2} \frac{\frac{2E}{rT}}{j\omega + \frac{E^2}{arT^2} + \frac{f_d}{r}} \quad (4.14)$$

L'équation (4.14) peut se représenter sous la forme d'un circuit équivalent  $R + C // R_2$

avec 
$$C = \frac{2E^2}{rT} \quad (4.15)$$

et 
$$R_2 = \frac{4aTE^2}{2af_dT^2 - 2E^2} \quad (4.16)$$

La fréquence caractéristique est ici donnée par :

$$\omega_{Y,0} = \frac{E^2}{arT^2} + \frac{f_d}{r} \quad (4.17)$$

Nous avons montré que  $\omega_{Y,0} = \omega_{T,0}$

Nous avons vu plus haut que la résistance est fonction du potentiel et de la température selon (4.4). Elle vérifie donc la relation suivante :

$$\frac{\Delta T}{\Delta E} = \frac{1}{a} \frac{\Delta R}{\Delta E} \quad (4.18)$$

Donc : 
$$\frac{\Delta \frac{1}{R}}{\Delta E} = -\frac{1}{R^2} \frac{\Delta R}{\Delta E} = -\frac{a}{R^2} \frac{\Delta T}{\Delta E} = -\frac{a}{R^2} \frac{\frac{2E}{aT}}{j\omega r + \frac{E^2}{aT^2} + f_d} \quad (4.19)$$

A haute fréquence,  $Y(\omega) \rightarrow \frac{1}{R}$  (équation 4.11,  $\omega \rightarrow \infty$ ). Le montage de double

modulation nous permet donc d'étudier la fonction  $\frac{\Delta\left(\frac{1}{R}\right)}{\Delta E}$  en déterminant la valeur de

$\frac{1}{R}$  par la mesure de la partie réelle de l'admittance grâce à la modulation haute fréquence et d'analyser sa réponse à basse fréquence. Cette fonction doit avoir une fréquence caractéristique égale à  $\omega_{T,0}$ .

## 2. Flux lumineux

Il nous reste maintenant à établir un lien entre les variations de lumière et les variations électriques du système.

La puissance lumineuse émise par l'ampoule est liée à sa température par la loi de Stephan-Boltzmann sur les corps gris :

$$P_{\text{lum}} = e\sigma T^4 \quad (4.20)$$

avec  $P_{\text{lum}}$  la puissance lumineuse émise,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ) et  $e$  l'émissivité de l'ampoule compris entre 0 et 1.

La variation de lumière observée est donc liée à la variation de température par la relation :

$$\frac{\Delta P_{\text{lum}}}{\Delta E} = 4e\sigma T^3 \frac{\Delta T}{\Delta E} \quad (4.21)$$

Cette fonction doit donc présenter une relaxation semblable à celle de la fonction  $\frac{\Delta T}{\Delta E}$

avec la même fréquence caractéristique soit

$$\omega_{\text{Lum},0} = \frac{E^2}{arT^2} + \frac{f_d}{r} \quad (4.22)$$

Ainsi, les différentes relations nous montrent que les fonctions  $\frac{\Delta\left(\frac{1}{R}\right)}{\Delta E}$ ,  $Y$  et  $\frac{\Delta P_{\text{lum}}}{\Delta E}$  doivent présenter des relaxations de même fréquence caractéristique.

Ce modèle théorique qui s'appuie sur deux grandeurs (I et E) pour l'admittance et la variation de résistance sera donc intégralement justifié par l'utilisation d'une troisième grandeur (puissance lumineuse) si les fréquences caractéristiques sont identiques.

## B. Expérience

Deux ampoules ont été étudiées.

### 1. Mesures sur l'ampoule 1

Les premières mesures ont été effectuées sur une ampoule à incandescence 2,4V 0,5 A utilisée habituellement dans les lampes torches que nous désignerons comme l'ampoule 1.

La Figure 4.13 présente la courbe courant-tension mesurée sur l'ampoule 1 entre 0 V et 2 V. La droite à 0,6 V marque le potentiel choisi pour les mesures des fonctions  $Y$  et  $\Delta(1/R)/\Delta E$ .

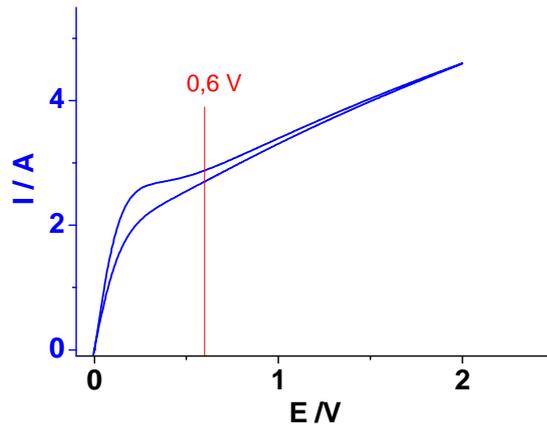


Figure 4.13 : Courbe courant-potential de l'ampoule 1

La Figure 4.14 présente la courbe intensité lumineuse-potential de l'ampoule 1 déterminée entre 0 V et 1,3 V.

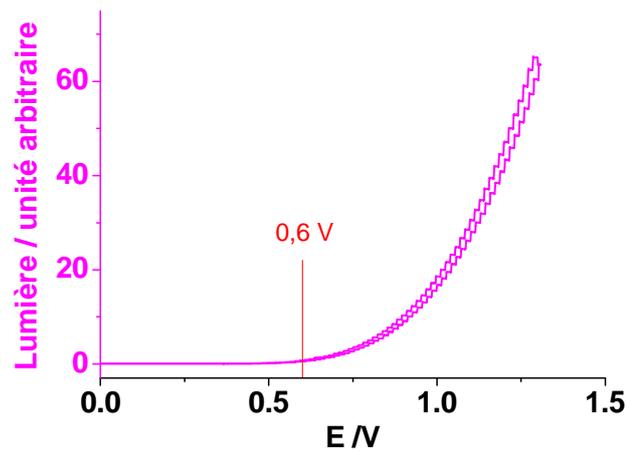


Figure 4.14 : Courbe intensité lumineuse-potential de l'ampoule 1

La droite à 0,6 V marque le potential choisi pour les mesures des fonctions  $Y$  et  $\Delta(1/R)/\Delta E$ .

La Figure 4.15 présente le diagramme de Nyquist de l'admittance de l'ampoule 1 mesurée à 0,6 V. Les paramètres ont été ajustés à l'aide d'un circuit R+CPE//R<sub>2</sub>, les valeurs sont les suivantes : R = 2.18 Ω; R<sub>2</sub> = 4.98 Ω; Q = 0.072 S.s<sup>α</sup> ; α = 0.98. La fréquence caractéristique de cette fonction vaut 1,53 Hz.

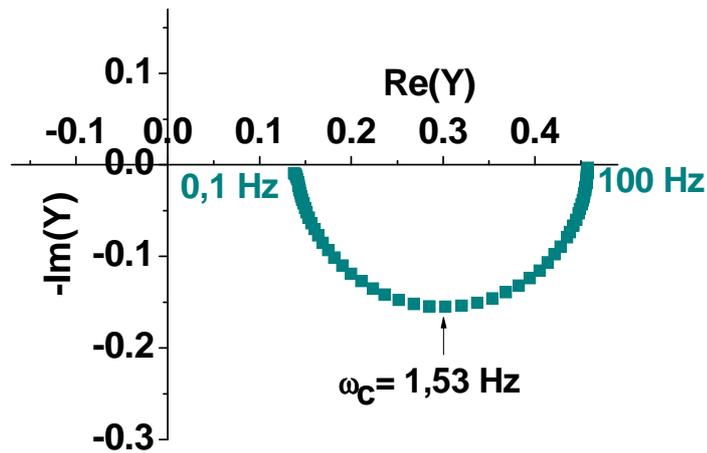


Figure 4.15: Représentation de Nyquist de l'admittance de l'ampoule 1 mesurée à

$V = 0,6 \text{ V}$ ,  $10 \text{ mV}$  d'amplitude 0-crête.

La Figure 4.16 représente le diagramme de Nyquist de la fonction  $\Delta(1/R)/\Delta E$  de l'ampoule 1.

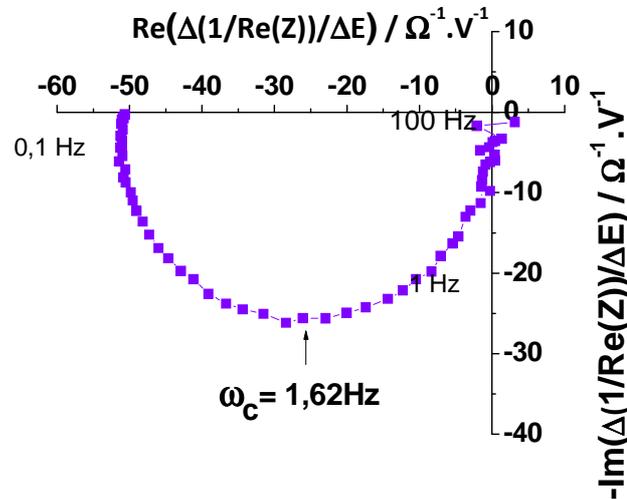
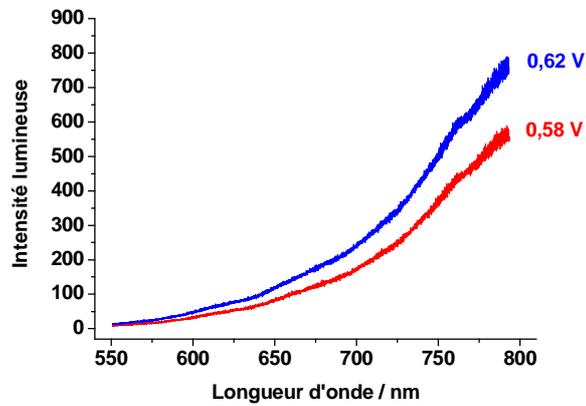


Figure 4.16 : Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta(1/R)/\Delta E$  de l'ampoule 1 mesurée à  $V = 0,6 \text{ V}$ ,  $10 \text{ mV}$  d'amplitude 0-crête.

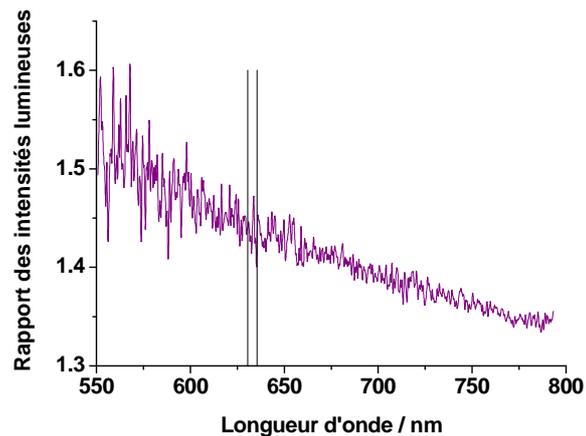
Nous remarquons que la limite haute fréquence est nulle comme attendu (équation 4.18). Les courbes ont été ajustées à l'aide d'un circuit  $R // C$  ( $R = 51,8 \text{ } \Omega$  ;  $C = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ F}$ ) et la fréquence caractéristique de la fonction  $\Delta(1/R)/\Delta E$  est de  $1,62 \text{ Hz}$ .

La lumière émise par les ampoules à incandescence que nous avons utilisées a un spectre étendu sur une large gamme de longueurs d'onde y compris l'infra rouge inaccessible au détecteur du spectromètre. Nous avons donc sélectionné une fenêtre de longueur d'onde autour de  $633 \text{ nm}$  par l'utilisation d'un filtre interférentiel. La puissance lumineuse mesurée sera proportionnelle à la puissance totale si le déplacement de la longueur d'onde d'émission (Loi de Planck) avec la variation de température peut être négligé.

Nous avons donc mesuré à l'aide du détecteur CCD la lumière émise par l'ampoule sans la filtrer aux deux potentiels limites de notre étude. Les résultats obtenus sont présentés Figure 4.17.



a.



b.

Figure 4.17 : a. Intensité lumineuse de l'ampoule mesurée à l'aide du détecteur CCD de 550 nm à 800 nm à deux potentiels différents, 0,58 V et 0,62 V.

b. Rapport des intensités des spectres présentés figure a. les lignes verticales marquent les limites de la bande obtenue en utilisant un filtre interférentiel à 633 nm.

Nous remarquons, sur la Figure 4.17.b. que le rapport des intensités des deux spectres obtenus, est d'environ 1,4. Entre 550 nm et 800 nm la variation de ce rapport lié à la loi de Planck est de 7%. Nous pouvons donc négliger ce phénomène et

considérer la variation d'intensité lumineuse mesurée proportionnelle à la variation de température.

La Figure 4.18 représente le diagramme de Nyquist de la fonction  $\frac{\Delta P_{lum}}{\Delta E}$ .

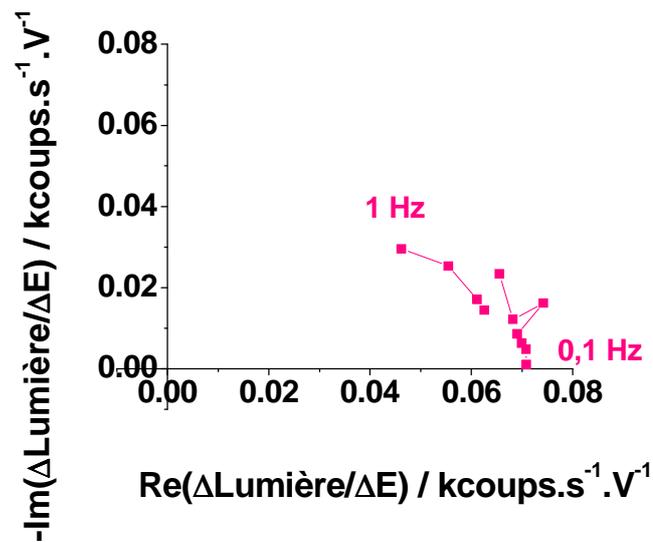


Figure 4.18 : Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta P_{lum}/\Delta E$  de l'ampoule 1 mesurée à  $V = 0,6$  V, 10 mV d'amplitude 0-crête à l'aide du détecteur CCD du spectromètre Raman: courbe expérimentale (-■-)

Nous observons un début de relaxation du système mais la gamme des fréquences accessibles par notre appareillage est trop basse pour que l'on puisse déterminer la fréquence caractéristique.

## 2. Etude de l'ampoule 2

La Figure 4.19 représente les courbes intensité-potentiel et intensité lumineuse-potentiel d'une nouvelle ampoule à incandescence (6 V ; 0,9 A) ainsi que le potentiel d'étude.

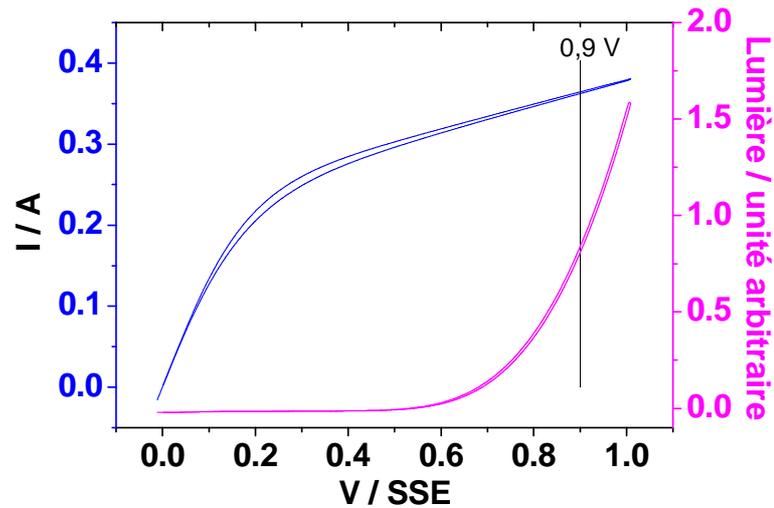


Figure 4.19 : Courbes courant-potentiel et intensité lumineuse-potentiel de l'ampoule 2

Les mesures des différentes fonctions de transfert ont été effectuées à 0,9 V avec une amplitude de 20 mV 0-crête, dans la zone de linéarité des courbes courant-potentiel et intensité lumineuse-potentiel. A ce potentiel, les variations de lumière sont suffisamment fortes pour obtenir une mesure peu bruitée de la fonction  $\frac{\Delta P_{\text{lum}}}{\Delta E}$ .

Les mesures présentées ci-après ont été réalisées simultanément en utilisant le montage complet (figure 3.13 chapitre III).

Le diagramme de Nyquist de l'admittance est présenté Figure 4.20.

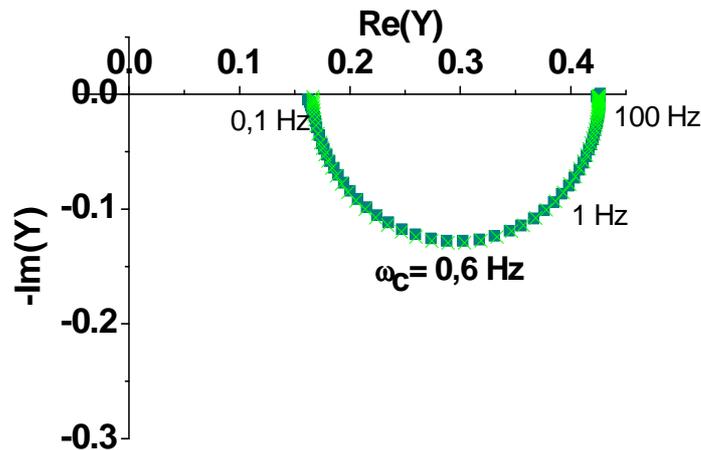


Figure 4.20 : Représentation de Nyquist de l'admittance de l'ampoule 2 mesurée à

$V = 0,9 \text{ V}$ ,  $20 \text{ mV}$  d'amplitude 0-crête : courbe expérimentale (-■-);

courbe ajustée (-X-)

La fréquence caractéristique  $\omega_{Y,0} = \frac{E^2}{arT^2} + \frac{f_d}{r}$  vaut  $0,60 \text{ Hz}$ . Les paramètres de cette courbe ont été ajustés à l'aide du logiciel Simad, en prenant comme modèle un circuit  $R + C // R_2$  ( $R = 2,35 \ \Omega$ ;  $C = 0,19 \text{ F}$ ;  $R_2 = 3,66 \ \Omega$ ). La courbe ajustée est présentée sur le même diagramme. On remarque une bonne concordance de la fonction expérimentale avec le modèle.

La Figure 4.21 présente le diagramme de Nyquist de la fonction  $\frac{\Delta\left(\frac{1}{\text{Re}(Z(\omega))}\right)}{\Delta E}$ .

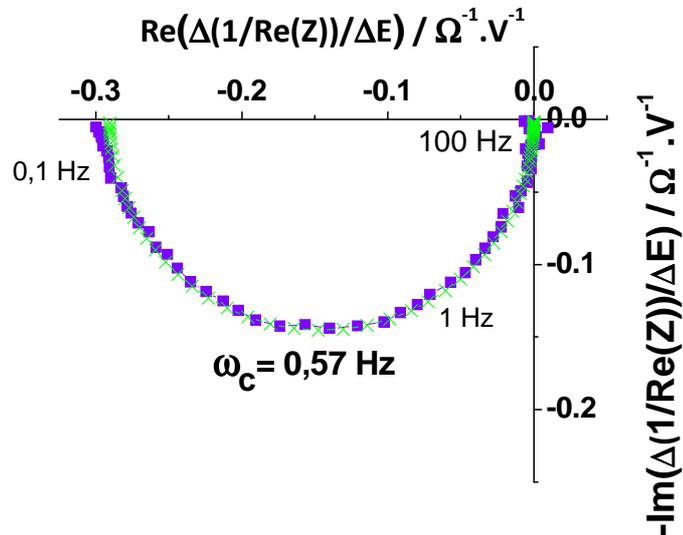


Figure 4.21 : Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta(1/R)/\Delta E$  de l'ampoule mesurée à  $V = 0,9 \text{ V}$ ,  $20 \text{ mV}$  d'amplitude 0-crête : courbe expérimentale (-■-); courbe ajustée (-X-)

De plus, on constate que la fréquence caractéristique  $\omega_{\frac{1}{R},0} = 0,57 \text{ Hz} = \omega_{Y,0}$  ce qui est là encore en accord avec les relations (4.14) et (4.18). L'ajustement des paramètres, en se basant sur un circuit  $R // C$ , donne comme valeurs :  $R = 0,29 \Omega$  ;  $C = 0,95 \text{ F}$ .

La Figure 4.22 représente le diagramme de Nyquist de la fonction  $\frac{\Delta P_{lum}}{\Delta E}$  mesurée sur l'ampoule.

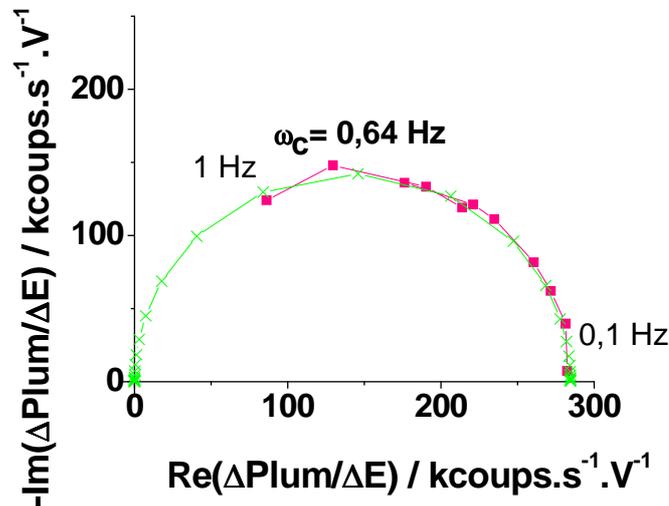


Figure 4.22: Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta P_{lum}/\Delta E$  de l'ampoule 2 mesurée à  $V = 0,9$  V, 20 mV d'amplitude 0-crête à l'aide du détecteur CCD du spectromètre Raman : courbe expérimentale (-■-); courbe ajustée (-X-)

Nous remarquons une relaxation du système à la fréquence caractéristique,

$$\omega_{Lum,0} = \omega_{Y,0} = \omega_{\frac{1}{R},0} = 0,64\text{Hz}$$

L'égalité des fréquences caractéristiques des trois fonctions permet de valider le modèle précédent.

D'après les expressions (4.8) et (4.22), nous devrions voir la courbe atteindre la valeur 0 à haute fréquence. Cependant, le CCD utilisé ne nous permet pas d'effectuer des mesures au-delà de 1 Hz. Toutefois, la simulation de cette courbe en utilisant un circuit R/C ( $R = 2,8.10^5 \Omega$  ;  $C = 8,6.10^{-7}$  F) tend vers 0 à haute fréquence. Nous allons

le vérifier expérimentalement en mesurant la fonction  $\frac{\Delta P_{lum}}{\Delta E}$  de l'ampoule à l'aide d'une photodiode qui permet d'atteindre 10 Hz.

Le diagramme de Nyquist obtenu est présenté Figure 4.23.

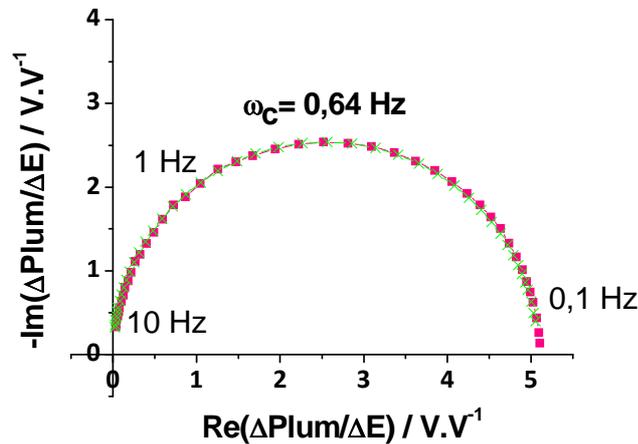


Figure 4.23 : Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta P_{lum}/\Delta E$  de l'ampoule 2 mesurée à  $V = 0,9$  V, 20 mV d'amplitude 0-crête à l'aide d'une photodiode : courbe expérimentale (-■-); courbe ajustée (-X-)

Nous pouvons remarquer que la fonction  $\frac{\Delta P_{lum}}{\Delta E}$  tend bien vers 0 à haute fréquence validant ainsi la simulation obtenue précédemment. Les paramètres ajustés à l'aide d'un circuit  $R // C$  prennent les valeurs suivantes :  $R = 5,1 \Omega$  ;  $C = 0,049$  F.

L'étude du circuit  $R_1 + C // R_2$  nous a permis de vérifier la validité de nos mesures et d'établir leurs limitations. Les fonctions de transfert des montages expérimentaux ont été mesurées sur les différentes diodes. L'étude de l'ampoule à incandescence en régime non isotherme montre l'intérêt d'utiliser différentes grandeurs reliées entre elles par le potentiel en particulier le flux lumineux (assimilable à un signal Raman).



# Chapitre V : Système modèle, acide isonicotinique sur or

---



Ce chapitre présente en trois parties les résultats obtenus sur le système modèle choisi à savoir l'étude de l'adsorption de l'acide isonicotinique sur Au <111> dans l'acide perchlorique. La première partie est une étude par spectroscopie Raman *in situ* de l'orientation de la molécule sur la surface en fonction du potentiel. La seconde partie traite des variations de capacité de double couche en fonction du potentiel par spectroscopie d'impédance électrochimique simple et la dernière partie des mesures couplées que nous avons effectuées.

## I. Etude par spectroscopie Raman *in situ*

Cette première partie aborde les différentes mesures Raman effectuées, en solution et SERS en fonction du potentiel, en mode ligne et en mode point, sur les trois isomères de l'acide pyridine carboxylique. L'étude des formes méta (acide nicotinique que nous dénommerons NA) et ortho (acide picolinique que nous dénommerons PA) est venue en complément de l'étude principale réalisée sur la forme para (acide isonicotinique que nous dénommerons INA dans la suite de ce chapitre).

### A. Acide isonicotinique

Afin d'étudier les spectres Raman SERS de l'INA adsorbé sur la surface de l'électrode, il faut tout d'abord pouvoir attribuer les bandes des spectres obtenus aux différentes vibrations de la molécule. En effet, l'attribution des bandes nous permettra de déterminer par exemple si elles correspondent à des vibrations dans le plan ou hors du plan. Ceci a son importance puisque ces vibrations plus ou moins exaltées [85] en

fonction de leur composante par rapport à la surface. Ainsi, la présence ou l'absence de bandes ou leurs intensités relatives nous renseigneront sur l'orientation de la molécule par rapport à la surface de l'électrode de travail.

Pour attribuer les bandes, il faut commencer par étudier les spectres de l'INA en solution pour différentes valeurs de pH fixé par rapport aux pKa des trois espèces [67]. Ceci nous permettra d'identifier la forme, cationique, zwitterionique ou anionique de l'INA adsorbée sur l'électrode.

Nous rappelons ici les trois formes déjà présentées dans la partie bibliographique :

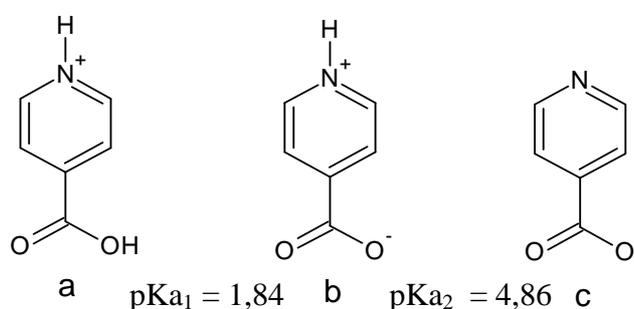


Figure 1.7 : Formes isomères de l'acide isonicotinique : a, cation ; b, zwitterion ; c, anion et pKa associés.

## 1. Spectres Raman en solution

Les solutions utilisées pour obtenir les spectres des différents isomères sont les suivantes :

- prédominance du cation à pH = 0 : INA + HCl 1 M
- prédominance du zwitterion à pH = 3 : INA + NaOH  $10^{-11}$  M
- prédominance de l'anion à pH = 14 : INA + NaOH 1 M

La concentration en INA a été choisie pour obtenir un signal suffisamment intense donc nous avons travaillé à la limite de solubilité de la molécule dans la solution considérée. Cette dernière varie de  $5 \cdot 10^{-2}$  M à pH acide à 0,5 M à pH basique.

Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 5.1 et les vibrations sont présentées en annexe.

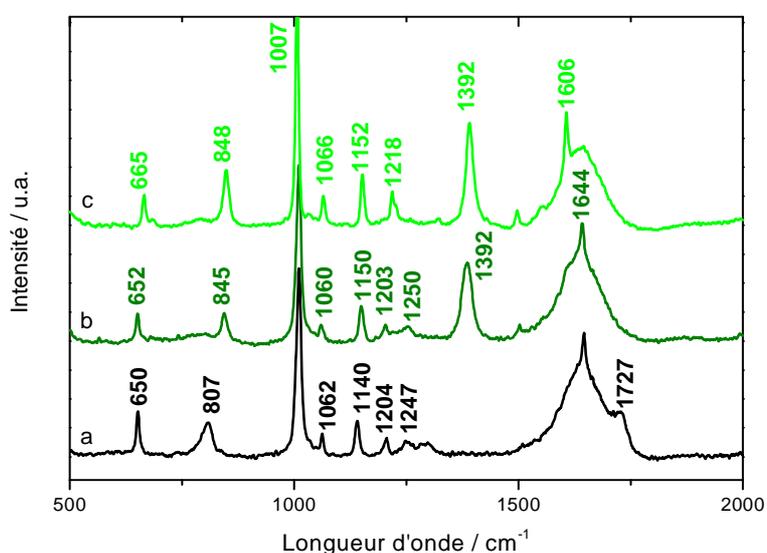


Figure 5.1 : Spectres Raman des trois formes isomères de l'INA en solution a : cation obtenu à pH=0 ; b : zwitterion obtenu à pH=3 ; c : anion obtenu à pH=14, puissance laser 9 mW

Les attributions des bandes de vibration des différentes formes de la molécule ont été effectuées en comparant les spectres et en se basant sur des données de la littérature, principalement sur le livre de Dollish, Fateley et Bentley [91] et des données issues de publications[70],[71],[92].

Nous remarquons tout d'abord la présence d'un massif à  $1620\text{ cm}^{-1}$  sur les trois spectres. Cette large bande correspond à la vibration des molécules d'eau présentes en solution.

En comparant les spectres du cation à ceux du zwitterion et de l'anion, nous allons attribuer les bandes des fonctions carboxylique et carboxylate aux vibrations qui voient leur nombre d'onde déplacé.

Nous remarquons que la bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$  est présente sur le spectre du cation mais absente des deux autres spectres. Cette bande représente l'élongation symétrique de la double liaison C=O ( $\nu_s(\text{C=O})$ ) sur le spectre du cation. Son homologue dans la fonction carboxylate ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) apparaît à  $1392\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du zwitterion et de l'anion.

La déformation ciseaux de la fonction acide carboxylique ( $\delta(\text{COOH})$ ) est présente à  $807\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du cation alors que la déformation ciseaux du carboxylate ( $\delta(\text{COO}^-)$ ) se trouve à  $848\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du zwitterion et de l'anion.

L'élongation symétrique de la fonction C-COO(H) ( $\nu_s(\text{CCOOH})$ ,  $\nu_s(\text{CCOO}^-)$ ) est présente à  $1140\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du cation et est déplacée à  $1150\text{ cm}^{-1}$  et  $1152\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du zwitterion et de l'anion respectivement.

Il est intéressant de noter que les vibrations principales du cycle pyridinium ne sont absolument pas affectées par la transition carboxylique/carboxylate.

Nous avons ensuite comparé les spectres du cation et du zwitterion à celui de l'anion en procédant de manière identique.

Nous observons sur les spectres du cation et du zwitterion une bande vers  $1250\text{ cm}^{-1}$  absente du spectre de l'anion. Elle représente la déformation de la fonction pyridinium ( $\delta(\text{N-H})$ ). Cependant, son intensité est trop faible pour que l'on puisse l'utiliser par la suite pour différencier les deux formes lors des études *in situ* en fonction

du potentiel. De même, les vibrations d'élongation  $\nu(\text{N-H})$  attendues autour de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  ne peuvent pas être utilisées pour différencier les spectres. Ces vibrations ont une intensité intrinsèquement faible en spectroscopie Raman et sont masquées par les élongations  $\nu(\text{O-H})$  du solvant.

Nous notons que la vibration  $8_a$  (en notation de Wilson [93]) du cycle est présente à  $1644 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du cation et du zwitterion et à  $1606 \text{ cm}^{-1}$  sur celui de l'anion ; de même la position de la vibration  $9_a$  est fortement affectée par le passage pyridinium/pyridine (déplacement de  $1203 \text{ cm}^{-1}$  à  $1218 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans le premier cas, la vibration met en jeu l'entité C-N-C, dans le deuxième cas, cette vibration correspond à la déformation des liaisons C-H dans le plan. On comprend ainsi que ces deux vibrations soient les plus affectées par le passage de la forme pyridinium à la forme pyridine.

D'autre part, en solution, la vibration d'élongation de la fonction carboxylate et du cycle ( $\nu_{1/12}$ ) ont des intensités comparables.

Le résumé de ces attributions est présenté dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Attribution des bandes des spectres de l'acide isonicotinique obtenus en solution, les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ , les lettres correspondent à l'intensité des bande, *tf* : très faible, *f* : faible, *m* : moyenne, *F* : fort. Les attributions pour le cycle pyridine sont données en notation de Wilson [93]

Cation	Zwitterion	Anion	Attribution	Symétrie des vibrations du cycle (groupe $C_{2v}$ )
650 m	652 m	665 m	6b $\alpha(\text{C-C-C})$	$b_2$
807 m	-	-	$\delta(\text{COOH})$	
-	845 m	848 m	$\delta(\text{COO}^-)$	
1010 F	1009 F	1007 F	1 ou 12 (respiration symétrique, 1 ou trigonale, 12)	$a_1$
1062 f	1060 f	1066 m	18a $\beta(\text{C-H})$	$a_1$
1140 m	-	-	$\nu_s(\text{CCOOH})$	
-	1150 m	1152 m	$\nu_s(\text{CCOO}^-)$	
1204 tf	1203 tf	1218 f	9a $\beta(\text{C-H})$	$a_1$
1247 tf	1250 tf	-	$\delta(\text{N}^+-\text{H})$	
1282 tf	-	-	$\nu_s(\text{CO(H)})$	
1300 tf	-	-	$\nu_{\text{asym}}(\text{CO(H)})$	
-	1385 m	1390 m	$\nu_s(\text{COO}^-)$	
1507 tf	1502 tf	1498 tf	19a $\nu(\text{C-C//C-N})$	$a_1$
-	-	1550 tf	8b $\nu(\text{C-C})$	$b_2$
1645 m	1644 m	1610 m	8a $\nu(\text{C-C})$	$a_1$
1727 m	-	-	$\nu(\text{C=O})$	

Nous savons maintenant différencier les trois formes en solution par des écarts notables d'énergie de vibration de la molécule.

Après nous être intéressés à l'étude des spectres en solution à différents pH, nous allons présenter le spectre de la solution utilisée pour les mesures d'électrochimie.

Le spectre d'une solution aqueuse d'INA dans l'acide perchlorique de pH égal à celui de la solution utilisée pour les mesures Raman *in situ* est présenté Figure 5.2.

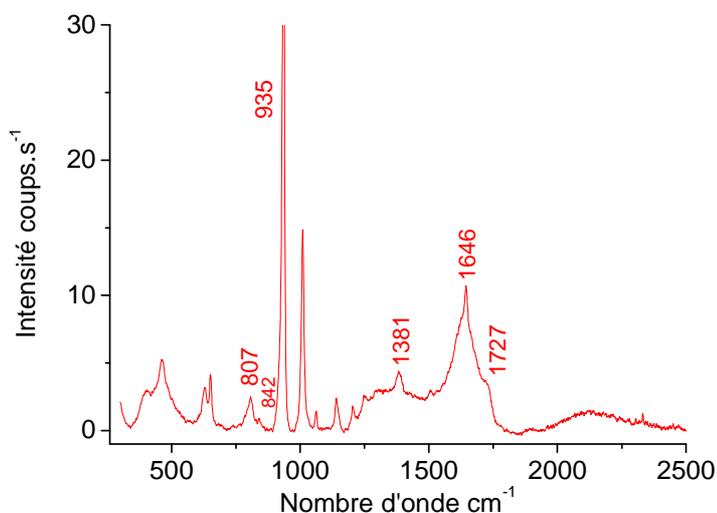


Figure 5.2: Spectre de la solution INA  $3,3 \cdot 10^{-2} M$  +  $HClO_4$   $0,1 M$   $pH = 1$ , puissance laser  $9 mW$

En observant ce spectre, nous remarquons la présence du massif lié à la déformation de l'eau vers  $1620 \text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $935 \text{ cm}^{-1}$  représentant la vibration d'élongation symétrique de l'ion perchlorate. Nous distinguons également la présence des bandes à  $1727 \text{ cm}^{-1}$  et  $807 \text{ cm}^{-1}$ . Comme nous l'avons vu précédemment, ces bandes correspondent respectivement à l'élongation de la double liaison  $C=O$  ( $\nu_s(C=O)$ ) et à la déformation ciseaux de la fonction acide carboxylique ( $\delta(COOH)$ ). La présence de ces bandes confirme la présence du cation dans la solution.

De plus, la bande faible à  $1381\text{ cm}^{-1}$  représentant l'élongation symétrique de la fonction carboxylate ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) ainsi que la bande très faible à  $842\text{ cm}^{-1}$  liée à la déformation ciseaux de la fonction carboxylate ( $\delta(\text{COO}^-)$ ) confirment la présence de la forme carboxylate dans la solution.

La position de la vibration 8a du cycle à  $1646\text{ cm}^{-1}$  signe la fonction pyridinium. Nous avons en solution un mélange de 90% de cation et de 10% de zwitterion comme attendu d'après les valeurs de pH (1) et de pKa (1,84). Ce qui correspond au spectre Raman obtenu.

Nous pouvons remarquer que ce spectre est dominé par la vibration de l'ion perchlorate. Les intensités sont données en coups.s<sup>-1</sup> pour une puissance laser de 9 mW et une épaisseur de liquide analysée voisine de celle de la cellule électrochimique.

## **2. Spectres Raman *in situ* de l'acide isonicotinique sur l'électrode en fonction du potentiel et du pH de l'électrolyte.**

Les variations des spectres Raman *in situ* de l'INA ont été enregistrées en fonction du potentiel et du pH de l'électrolyte afin d'en déduire une configuration d'adsorption de la molécule à la surface de l'électrode.

*a) Spectres Raman in situ de l'acide isonicotinique à différents pH en présence d'acide isonicotinique en solution.*

La Figure 5.3 présente les spectres Raman de l'INA obtenus à  $-0,4 V_{SSE}$  et  $0,1 V_{SSE}$  qui sont les potentiels pour lesquels les différences entre les spectres sont les plus marquées. Ils ont été enregistrés sur une électrode d'or en présence d'une solution d'acide perchlorique  $0,1 M$  + acide isonicotinique  $10^{-3} M$ , avec une puissance laser de  $900 \mu W$  et des temps d'acquisition de  $5 s$ , les intensités sont données en coups par seconde.

Pour des potentiels inférieurs à  $-0,4 V_{SSE}$  et jusqu'au dégagement d'hydrogène qui détruit le film d'or, le spectre Raman obtenu est inchangé en intensité et en position, témoignant de la non désorption de la molécule du côté cathodique.

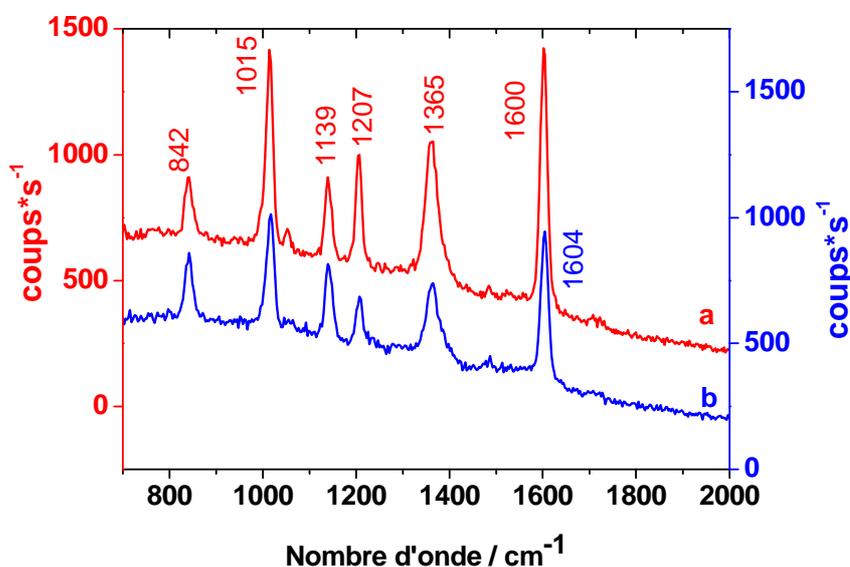


Figure 5.3 : Spectres SERS de l'acide isonicotinique à  $-0,4V_{SSE}$  (a) et  $0,1V_{SSE}$  (b) dans une solution d'acide perchlorique  $0,1 M$  + acide isonicotinique  $10^{-3} M$ , les échelles d'intensité sont respectivement à gauche et à droite de la figure, puissance laser  $900 \mu W$ .

Nous pouvons remarquer que les bandes du perchlorate et de l'eau ne sont plus présentes sur le spectre. D'autre part, l'intensité des bandes de la molécule est beaucoup plus importante ( $\times 1000$  pour la bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) que pour les spectres obtenus en solution. Ceci nous montre que le substrat présente un effet SERS qui amplifie le signal au voisinage de la surface. Le spectre obtenu est donc celui de la molécule adsorbée.

Cet effet SERS est plus ou moins marqué en fonction des films d'or utilisés. L'intensité maximale de la bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  :  $2000\text{ coups.s}^{-1}$  dans les conditions données ci-dessus peut chuter à  $100\text{ coups.s}^{-1}$  sur certains wafers. Il peut donc être nécessaire d'effectuer préalablement un cyclage en potentiel de l'électrode d'or dans l'acide perchlorique ce qui amplifie le signal ainsi que décrit dans les conditions expérimentales.

Les bandes d'élongation C-H et N-H attendues respectivement autour de  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas accessibles en raison de la bande O-H de l'eau et de la non exaltation par le plasmon à ces longueurs d'onde.

Par identification aux spectres en solution et en remarquant que les intensités relatives sont respectées, les vibrations sont facilement attribuables.

Les attributions sont présentées dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Attribution des bandes des spectres SERS de l'acide isonicotinique à

$$V = -0,4 V_{SSE} \text{ et } V = 0,1 V_{SSE}$$

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
V = -0,4V <sub>SSE</sub>	V = 0,1V <sub>SSE</sub>	
842	842	δ(COO)
1015	1017	ν <sub>1/12</sub> (cycle)
1139	1139	ν <sub>s</sub> (CCOO <sup>-</sup> )
1207	1207	ν <sub>9a</sub> (cycle)
1365	1365	ν <sub>s</sub> (COO)
1600	1604	ν <sub>8a</sub> (cycle)

L'intensité globale du spectre diminue lorsque le potentiel augmente. Ceci peut être dû au déplacement de la bande plasmon avec l'oxydation de l'or [90] ou à la désorption de la molécule. Nous ne pouvons pas trancher entre ces deux hypothèses à ce stade de l'étude.

Sur les spectres SERS de l'INA (Figure 5.3 a et b), nous remarquons la présence de deux bandes correspondant aux vibrations de la fonction carboxylate (ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) à 1365 cm<sup>-1</sup> et δ(COO<sup>-</sup>) 842 cm<sup>-1</sup>) et l'absence de la vibration ν<sub>s</sub>(C=O) à 1727 cm<sup>-1</sup>. La présence de ces bandes traduit l'adsorption de la molécule sous une de ses formes carboxylate, zwitterion ou anion, à la surface de l'électrode. La vibration 8a du cycle se situe à 1600 cm<sup>-1</sup> et non à 1644 cm<sup>-1</sup> ce qui permet de proposer l'adsorption sous forme anionique de l'INA à la surface de l'électrode.

Les vibrations de la fonction carboxylate sont déplacées vers les plus faibles nombres d'onde d'environ 20 cm<sup>-1</sup> pour l'élongation à 1365 cm<sup>-1</sup> et de 5 cm<sup>-1</sup> pour la déformation à 842 cm<sup>-1</sup> par rapport à leur position sur les spectres en solution. Un déplacement de bande vers les plus faibles nombres d'ondes indique un transfert de

charge significatif de la fonction avec le substrat [94]. Nous pouvons donc penser que l'adsorption se fait au moins en partie par la fonction carboxylate.

Nous pouvons à présent nous intéresser au changement d'orientation de l'anion à la surface de l'électrode en étudiant les déplacements et les variations d'intensités relatives de bandes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail.

Nous remarquons tout d'abord, que la bande correspondant à la vibration 8a du cycle (vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) est déplacée de  $4\text{ cm}^{-1}$  vers les plus grands nombres d'ondes (plus faibles énergies) lorsque l'on passe de  $-0,4\text{ V}_{\text{SSE}}$  à  $0,1\text{ V}_{\text{SSE}}$ . Ceci traduit le passage d'une interaction forte à une interaction plus faible du cycle avec la surface quand le potentiel augmente [94]. Ces spectres étant enregistrés consécutivement sur la même électrode, le même jour et avec le même réglage du spectromètre, ce déplacement est significatif même si notre résolution est de  $10\text{ cm}^{-1}$  environ. Le cycle s'éloigne donc du substrat avec l'augmentation du potentiel.

Ensuite, l'inversion des intensités relatives des deux bandes correspondant aux vibrations de la fonction carboxylate ( $1365\text{ cm}^{-1}$  et  $842\text{ cm}^{-1}$ ) nous indique d'après la littérature [68], le passage d'une interaction  $\pi$  aux potentiels  $V < -0,4\text{ V}_{\text{SSE}}$  à une interaction  $\sigma$  aux potentiels  $V > 0,1\text{ V}_{\text{SSE}}$  de la fonction carboxylate avec la surface.

Il est par ailleurs intéressant de noter l'inversion d'intensité relative des bandes à  $1139\text{ cm}^{-1}$  et  $1207\text{ cm}^{-1}$  représentant respectivement l'élongation symétrique de la fonction  $\text{C-COO}^-$  ( $\nu_s(\text{C-COO}^-)$ ) et la vibration 9a du cycle. Lorsque nous regardons plus attentivement les variations d'intensité de ces deux bandes, nous remarquons que l'intensité de la bande liée à la vibration du cycle reste proportionnelle à celle des autres bandes du cycle alors et que celle de la bande liée à la vibration de la fonction  $\text{C-COO}^-$  qui augmente par rapport à l'intensité globale du spectre. Selon les règles de sélection de surface [85] ceci traduit le passage d'une vibration  $\text{C-COO}^-$  parallèle à la surface

pour  $V < -0,4 V_{SSE}$  à une vibration C-COO<sup>-</sup> perpendiculaire à la surface pour  $V > 0,1 V_{SSE}$ .

Ces variations dans les spectres SERS de l'INA à deux potentiels différents nous laissent donc penser que la molécule est physisorbée en configuration plane sur la surface via le cycle et la fonction carboxylate aux potentiels inférieurs à  $-0,4 V_{SSE}$  et qu'elle se relève en se chimisorbant par au moins un des deux oxygènes lorsque le potentiel augmente  $V > 0,1 V_{SSE}$  (Figure 5.4).

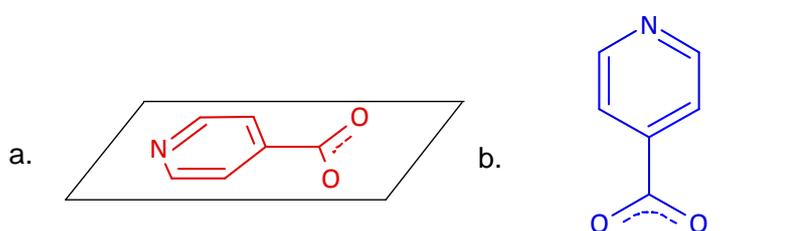


Figure 5.4 : Orientation de l'INA sur Au  $\langle 111 \rangle$  à, a :  $-0,4 V_{SSE}$  ; b :  $0,1 V_{SSE}$

Une autre hypothèse possible pour expliquer les variations de spectre que nous avons enregistrées pourrait faire intervenir plusieurs couches de molécules. Mais nous pouvons noter que les bandes ont une largeur à mi-hauteur relativement faible ( $18 \text{ cm}^{-1}$  soit deux fois la largeur spectrale de l'instrument). Ceci traduit l'absence de désordre dans l'organisation des molécules à la surface de l'électrode. Donc, même si des mesures d'angle de contact et de microbalance à quartz qui ont été menées n'ont pas permis de remonter au nombre de molécules adsorbées sur la surface de l'électrode, nous pouvons penser qu'il n'y a pas plus d'une couche de molécules d'INA adsorbées sur le substrat et qu'elles le sont de façon ordonnée. Ceci ne serait pas possible sans l'organisation du substrat d'or qui est orienté  $\langle 111 \rangle$ .

La suite de cette étude présente les spectres de l'INA obtenus à des pH plus élevés et en présence d'INA dans la solution avec ou sans acide perchlorique et à différents potentiels. Ces potentiels sont ceux pour lesquels les spectres présentent les différences les plus marquées. Les conditions expérimentales ont été conservées pour les spectres à pH acide (puissance laser de 900  $\mu$ W et des temps d'acquisition de 5 s). Cependant, nos expériences ont montré une photooxydation de l'or en milieu neutre ce qui a nécessité de travailler à une puissance laser plus faible à pH = 7 (puissance laser de 90  $\mu$ W et des temps d'acquisition de 30 s).

Les résultats sont présentés sur les Figures 5.5 à 5.7.

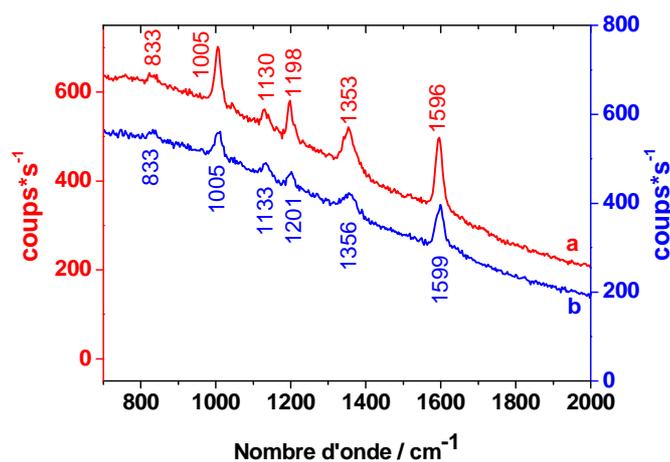


Figure 5.5 : Spectres SERS de l'acide isonicotinique à  $-0,4 V_{SSE}$  (a) et  $0,2 V_{SSE}$  (b) dans une solution d'acide perchlorique  $10^{-3} M$  + acide isonicotinique  $10^{-3} M$  pH = 3, puissance laser 900  $\mu$ W.

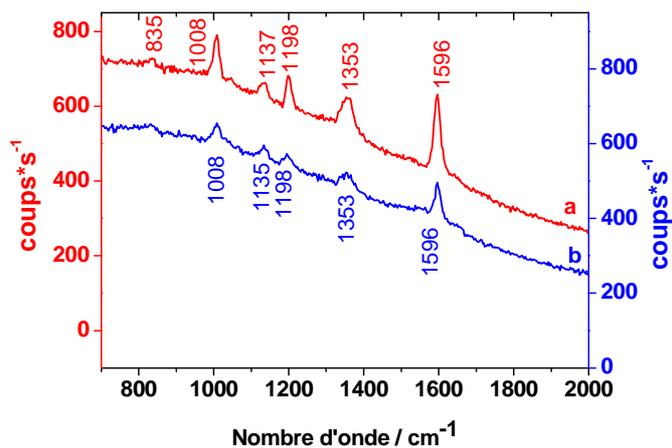


Figure 5.6 : Spectres SERS de l'acide isonicotinique à  $-0,4V_{SSE}$  (a) et  $0,2V_{SSE}$  (b) dans une solution aqueuse d'acide isonicotinique  $3.10^{-3}$  M,  $pH = 4$ , puissance laser  $900 \mu W$ .

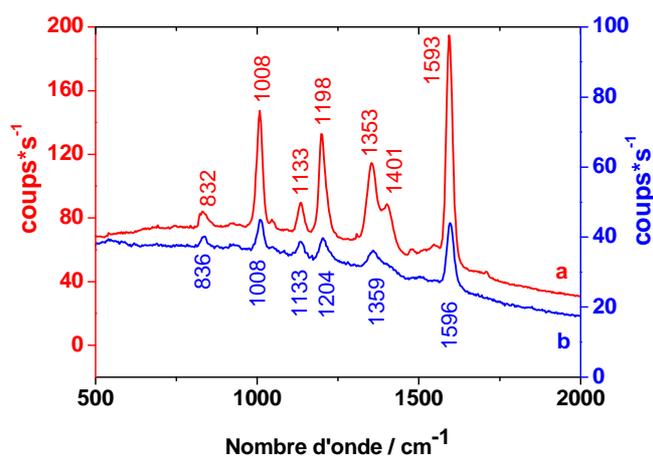


Figure 5.7 : Spectre SERS de l'acide isonicotinique à  $-0,4V_{SSE}$  (a) et  $0,1V_{SSE}$  (b), dans une solution d'acide isonicotinique  $5.10^{-3}$  M + acide perchlorique 0,1 M,  $pH = 7$ , puissance laser  $90 \mu W$ .

Lorsque nous comparons ces spectres, nous remarquons tout d'abord une conservation globale des positions des bandes ainsi que de leurs intensités relatives. La vibration  $\delta_a$  du cycle est toujours déplacée vers des nombres d'onde plus élevés quand le

potentiel augmente, les intensités relatives des bandes des vibrations du carboxylate varient de la même manière que précédemment, ainsi que celles de la bande représentant  $\nu_s(\text{C-COO}^-)$  par rapport à la bande 9a cycle.

Suivant les cas, les différences de qualité des spectres ne permettent pas forcément d'observer soit le déplacement de la vibration 8a, soit l'inversion des intensités relatives des bandes des vibrations du carboxylate en raison de la très faible intensité de sa déformation vers  $830 \text{ cm}^{-1}$ .

Mais, malgré ces différences, nous pouvons conclure que les variations d'orientation de la molécule sur la surface sont conservées pour des pH plus élevés et en présence ou non d'acide perchlorique. Quelque soit le pH, la molécule s'adsorbe sous forme anionique dans le plan de la surface pour des potentiels  $V < -0,4 V_{\text{SSE}}$  et perpendiculairement à la surface lorsque le potentiel augmente  $V > 0,1 V_{\text{SSE}}$ .

Ensuite, nous remarquons que l'effet SERS est plus ou moins important suivant les spectres ce qui est dû à l'électrode utilisée. Cependant, même après un cyclage en potentiel, qui permet souvent d'améliorer le signal Raman, les intensités ne sont pas comparables. Ainsi, à chaque changement d'électrode, il faut remesurer les intensités de bande de la molécule en fonction du potentiel.

Le spectre obtenu à  $\text{pH} = 6$  présente une bande supplémentaire à  $1401 \text{ cm}^{-1}$  qui n'est pas liée à une vibration de la molécule. La spectroscopie SERS permettant d'étudier des molécules adsorbées à la surface et les phénomènes d'adsorption étant compétitifs, il suffit qu'une impureté s'adsorbe sur l'or plus facilement que l'INA pour que la surface de l'électrode soit polluée entraînant ainsi l'arrêt des expériences. Les conditions expérimentales sont donc difficilement reproductibles et la propreté du

systeme est capitale. Nous avons essayé de la maîtriser au mieux ce qui explique la mise en place du nettoyage systematique en solution piranha des differents elements pouvant entrer en contact avec la solution et les electrodes, et l'arret systematique des experiences apres l'utilisation d'un meme substrat pendant environ 6 heures.

*b) Spectres Raman in situ de l'acide isonicotinique à pH acide en absence d'acide isonicotinique en solution.*

Lorsque la solution presente dans la cellule contient de l'INA, nous pouvons penser que les molecules libres en solution sont susceptibles d'avoir une influence sur les molecules adsorbées. Nous avons voulu verifier si l'impact des molecules d'INA en solution sur les spectres Raman est negligeable ou non. Pour ce faire, nous avons realise l'adsorption sur l'electrode dans les conditions precedentes et nous avons ensuite remplace la solution contenant l'INA par une solution aqueuse d'acide perchlorique  $10^{-2}$  M.

Les spectres obtenus sont presentes Figure 5.8.

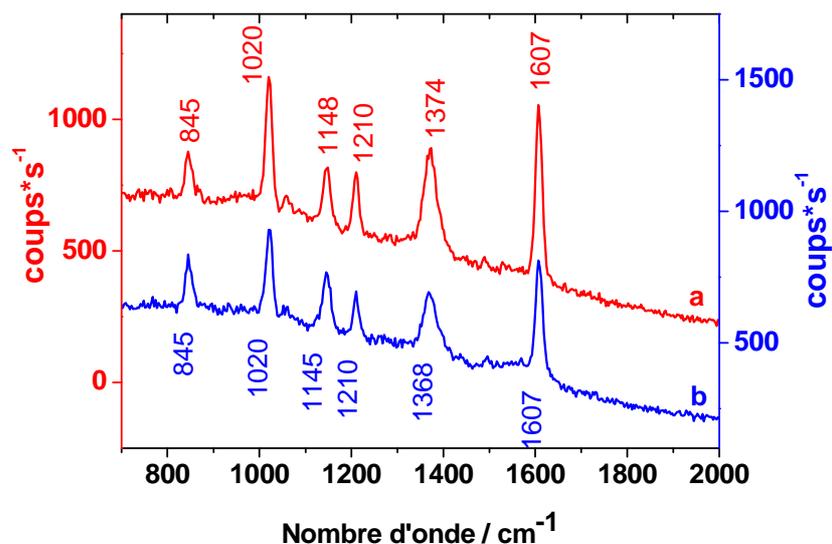


Figure 5.8 : Spectres SERS de l'acide isonicotinique à  $-0,4 V_{SSE}$  (a) et  $0,1 V_{SSE}$  (b) dans une solution d'acide perchlorique  $0,01 M$ , puissance laser  $900 \mu W$ .

Nous observons que les positions des bandes sont globalement conservées excepté pour la bande à  $1607 \text{ cm}^{-1}$  dont le changement de position avec le potentiel n'est pas visible. Cependant, les changements respectifs d'intensités relatives des bandes à  $845 \text{ cm}^{-1}$  et  $1370 \text{ cm}^{-1}$  (vibrations de la fonction carboxylate) et des bandes à  $1148 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{C-COO}^-)$ ) et  $1210 \text{ cm}^{-1}$  (9a du cycle) permettent de confirmer un redressement de la molécule. L'INA se comporte donc de la même manière en fonction du potentiel en présence et en absence de molécules dans la solution.

Le changement de configuration de la molécule sur la surface n'est donc pas lié à la présence de molécules en solution. Ainsi le changement d'orientation de la molécule sur la surface n'est pas provoqué par une adsorption supplémentaire de molécules mais bien par le changement de potentiel.

Nous avons vu plus haut que la diminution de l'intensité du spectre avec l'augmentation du potentiel pouvait laisser penser à une désorption de la molécule.

Cependant, les spectres obtenus à  $-0,4 V_{SSE}$  après un balayage en potentiel jusqu'à  $0,1 V$  sont superposables. Ceci, ajouté à l'absence de molécules dans la solution montrent que l'INA reste adsorbée sur la surface de l'électrode aux potentiels d'étude et que la diminution de l'intensité des spectres est due au déplacement de la bande plasmon avec le changement de potentiel. Pour des potentiels supérieurs à  $0,1 V_{SSE}$ , en fonction de l'effet SERS du substrat utilisé, les bandes de vibration de la molécule seront visibles ou non. Il est ainsi difficile de conclure sur sa désorption aux potentiels anodiques.

Ainsi, le nombre de molécules adsorbées sur la surface de l'électrode est conservé mais pas l'intensité du spectre. Cette dernière n'est donc pas proportionnelle à la concentration des espèces à la surface de l'électrode. Cependant, nos résultats montrent que les rapports d'intensités relatives des bandes du spectre Raman, notamment celle de  $\nu_s(C-COO^-)$  par rapport à  $9a$  du cycle, sont reliées à la fraction de molécules relevées donc au taux de réorientation des molécules sur la surface.

La configuration d'absorption déduite de nos travaux n'est qu'une hypothèse et peut toujours être remise en cause. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les différents auteurs cités ne s'accordent pas toujours sur l'orientation de l'INA sur la surface. Cependant, les auteurs s'accordent sur l'adsorption de la molécule sous sa forme anionique ainsi que nous l'avons démontré.

D'après leurs études menées sur l'adsorption de l'INA, Suh et al. [68] ont conclu que cette molécule s'adsorbe par un seul de ses deux oxygènes et par l'azote du cycle avec une rotation de la fonction carboxylate par rapport au plan du cycle.

Leur analyse concerne des nanoparticules d'argent, hors polarisation potentiostatique et en utilisant un laser à 514 nm pour l'acquisition des spectres. Ceci peut expliquer les différences de conclusions.

Les conclusions de Dresler et al. [71] identiques à celles de Suh et al. présentées en partie bibliographique sont largement critiquables par la présence d'une pollution typique des molécules organiques brûlées par le laser (massif graphitique à 1330 et 1580  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les conclusions de Barthelmes et Plieth sur une configuration d'adsorption plane quelque soit le potentiel [74] se basent sur des attributions de spectres différentes des nôtres notamment pour la bande à 850  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à une vibration du cycle au lieu de la déformation ciseau du carboxylate dans notre cas. De plus, la présence d'anions sulfates ou chlorures connus pour s'adsorber préférentiellement sur or peuvent modifier les conditions d'adsorption de l'INA.

De leur étude de l'adsorption de l'INA sur une surface d'argent polycristalline dont l'effet SERS provient d'un cyclage prolongé en potentiel, Wen et Fang [69] arrivent à la même conclusion que nous.

Ainsi, les différences expérimentales peuvent expliquer les différences de conclusions et nous pouvons conclure de nos travaux sur l'INA que cette molécule se comporte toujours de la même manière quel que soit le pH, la concentration en acide perchlorique et en INA dans la solution. C'est-à-dire qu'elle est adsorbée sous forme anionique en configuration parallèle au plan de la surface pour des potentiels

$V < -0,4 V_{SSE}$  et en configuration perpendiculaire au plan de la surface pour des potentiels  $V > 0,1 V_{SSE}$ .

## B. Isomères de l'INA : acides nicotinique et picolinique

Afin de confirmer ou infirmer le modèle d'adsorption établi lors de l'étude de l'INA, nous nous proposons d'étudier les formes méta (acide nicotinique) et ortho (acide picolinique) de l'acide pyridine carboxylique. Ces isomères, de par la position des substituants doivent nous donner des indications supplémentaires sur les configurations possibles de la molécule.

L'expression ou non d'une bande Raman dépend de la symétrie de la molécule. Ainsi, lorsque la position d'un substituant sur un cycle aromatique change, ceci entraîne des modifications de symétrie de cette molécule. Pour un substituant en position para, le groupe de symétrie d'une pyridine est  $C_{2v}$  et il s'abaisse en  $C_s$  pour les substitutions ortho et méta. Les vibrations de symétrie  $a_2$  et  $b_2$ , peu ou pas exprimées pour l'INA vont voir leur intensité augmenter dans les spectres du PA et NA. C'est pourquoi il nous a fallu reprendre les études en solution en fonction du pH.

### 1. Acide nicotinique

L'acide nicotinique (NA) présenté Figure 5.9 est la forme méta de l'acide pyridine carboxylique.

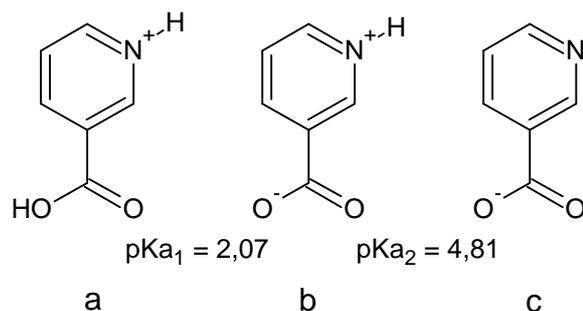


Figure 5.9 : Formes isomères de l'acide nicotinique : a, cation ; b, zwitterion ; c, anion et les pKa associés.

A l'instar des formes ortho et para, cette molécule présente deux acidités ( $pK_{a1} = 2,07$  ;  $pK_{a2} = 4,81$  [67]) et peut donc être présente sous trois formes en solution en fonction du pH.

#### a) Spectres en solution

Comme pour l'INA, avant de pouvoir étudier les spectres SERS du NA adsorbé sur la surface de l'électrode, il faut attribuer les bandes des spectres aux vibrations de la molécule étudiée en comparant les spectres obtenus en solution à différents pH. Ceci permet d'identifier la forme (cationique, zwitterionique ou anionique) présente et de déterminer les vibrations dans le plan et hors du plan qui nous renseignent sur l'orientation de la molécule. Pour ce faire, les spectres du NA en solution ont été mesurés dans les conditions suivantes :

- prédominance du cation à pH = 0 : NA + HCl 1 M
- prédominance du zwitterion à pH = 3 : NA + NaOH  $10^{-11}$  M
- prédominance de l'anion à pH = 12,5 : NA + NaOH 1 M

La concentration en NA a été choisie pour obtenir un signal suffisamment intense donc nous avons travaillé à la limite de solubilité de la molécule dans la solution considérée.

Les résultats sont présentés Figure 5.10.

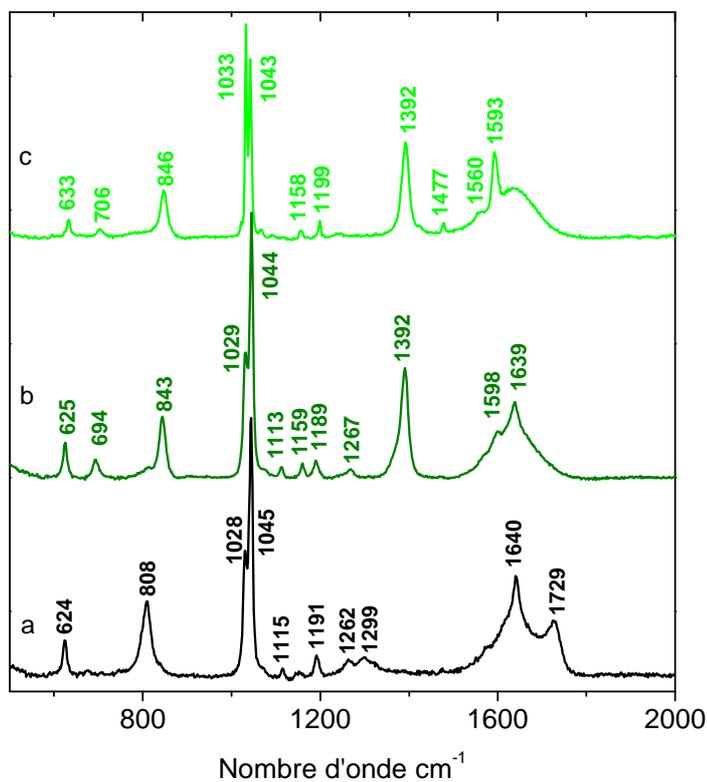


Figure 5.10 : Spectres Raman des trois formes isomères de l'acide nicotinique en solution a : cation obtenu à  $pH = 0$  ; b : zwitterion obtenu à  $pH = 3$  ; c : anion obtenu à  $pH = 12,5$ , puissance laser 9 mW.

Comme dans le cas de l'INA, les spectres ont été obtenus en solution aqueuse ce qui explique la présence du massif vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  représentant la déformation ciseaux de l'eau. Les attributions des bandes ont été effectuées d'après celles déjà déterminées dans le cas de l'INA et en se basant sur la littérature.

Selon le même principe de raisonnement, les vibrations des fonctions carboxylique et carboxylate sont attribuées selon le tableau 5.3. Les positions de bandes

sont conservées. Nous en déduisons que la position du substituant en 3 ou en 4 n'affecte pas les vibrations de ces fonctions.

La vibration  $\delta_a$  du cycle présente à  $1645\text{ cm}^{-1}$  et  $1644\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres des formes cationique et zwitterionique de l'INA sont situées à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1639\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du NA. Cette vibration, présente à  $1606\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'anion de l'INA est déplacée à  $1593\text{ cm}^{-1}$  sur celui de la forme anionique du NA. Les déplacements de bandes avec la perte de l'hydrogène de la fonction pyridinium sont bien conservés.

La bande intense autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la forme para était restée indéterminée dans les respirations du cycle (1 symétrique, 12 trigonale). Nous savons par ailleurs que la substitution en position méta déplace la respiration trigonale de  $20\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde plus élevés alors que la position de la respiration symétrique est inchangée. Nous observons ici un déplacement de cette bande vers les plus grands nombres d'onde, nous pouvons donc définitivement attribuer cette bande à la vibration 12.

La bande présente respectivement à  $624\text{ cm}^{-1}$  et  $625\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres du cation et du zwitterion et à  $633\text{ cm}^{-1}$  sur celui de l'anion a été attribuée à la vibration 6b du cycle comme dans le cas de l'INA avec là encore un déplacement de la position de bande lié à la perte de l'hydrogène lors du passage de la forme pyridinium à la forme pyridine. Elle est toutefois d'intensité globalement supérieure ce qui est attendu de par le changement de symétrie. Ceci conforte notre attribution de la bande à  $840\text{ cm}^{-1}$  à la déformation du carboxylate et non à cette vibration du cycle comme dans certains travaux [68], [69], [71], [74].

De nouvelles vibrations apparaissent dans le spectre, par abaissement de symétrie :

- autour de  $700\text{ cm}^{-1}$  : 4
- autour de  $1115\text{ cm}^{-1}$  : 18b
- autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  : 8b

Le Tableau 5.3 présente les attributions des bandes des spectres du NA en solution.

Tableau 5.3 : Attribution des bandes des spectres de l'acide nicotinique obtenus en solution, les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ , les lettres correspondent à l'intensité des bande, *f* : faible, *m* : moyenne, *F* : fort. Les attributions pour le cycle pyridine sont données en notation de Wilson [93]

Cation	Zwitterion	Anion	Attribution	Symétrie des vibrations du cycle (groupe $C_s$ )
624 f	625 f	633 f	6b $\alpha(\text{C-C-C})$	a'
-	694 f	706 f	4 $\phi(\text{C-C})$	a''
808 m	-	-	$\delta(\text{COOH})$	
-	843 m	846 m	$\delta(\text{COO}^-)$	
1028 m	1029 m	1033 F	12 (respiration trigonale)	a'
1045 F	1044 F	1043 F	18a $\beta(\text{C-H})$	a'
1115 f	1113 f	-	18b $\beta(\text{C-H})$	a'
-	1159 f	1158 f	$\nu_s(\text{CCOO}^-)$	
1191 f	1189 f	1199 f	9a $\beta(\text{C-H})$	a'
1262 f	1267 f	-	$\delta(\text{N}^+-\text{H})$	
1299 f	-	-	$\nu_s(\text{CO}(\text{H}))$	
-	1392 m	1392 m	$\nu_s(\text{COO}^-)$	
-	-	1477 f	19a $\nu(\text{C-C//C-N})$	a'
-	1598 m	1560 f	8b $\nu(\text{C-C})$	a'
1640 m	1639 m	1593 m	8a $\nu(\text{C-C})$	a'
1729 m	-	-	$\nu(\text{C=O})$	

### *b) Spectres SERS*

Des essais d'acquisition des spectres SERS de la forme méta ont été réalisés en milieu acide mais n'ont pas permis d'obtenir de signal Raman. Nous pensons que la difficulté d'obtenir l'adsorption sous forme anionique pour cet isomère est liée à l'interaction hydrogène du pyridinium / carboxylate. Nous avons alors décidé de travailler en milieu neutre à basique  $5 < \text{pH} < 10$  où la forme anionique est présente en solution.

Pour des wafers dont nous savons que l'effet SERS est faible, le cyclage préalable a été réalisé en milieu acide perchlorique 0,1 M. Cette solution a été ensuite remplacée par une solution de NA  $5 \cdot 10^{-3}$  M + HClO<sub>4</sub> 0,1 M puis, après environ 1 heure d'attente, le pH a été ajusté à l'aide d'une solution de NaOH.

Les spectres SERS de la forme méta de la pyridine carboxylate ont été obtenus à pH 6. Ils sont mesurés à différents potentiels et sont présentés à  $-0,4 V_{SSE}$  et  $0 V_{SSE}$  Figure 5.11.

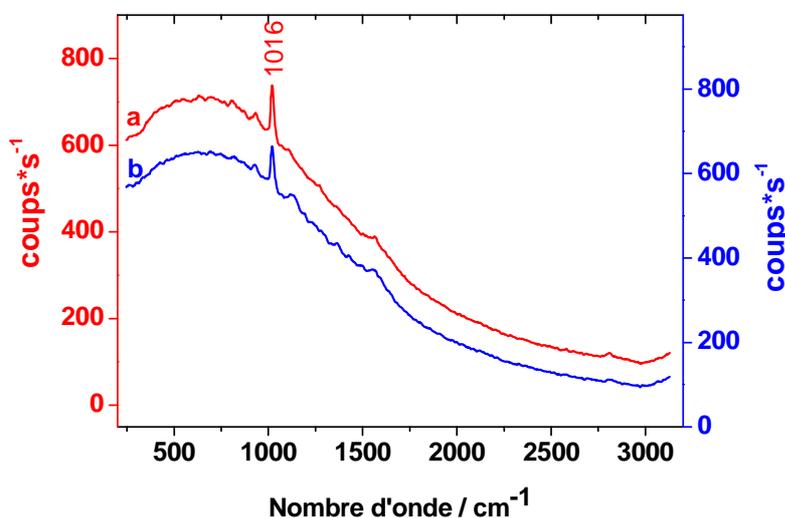


Figure 5.11 : Spectres SERS de l'acide nicotinique à  $-0,4 V_{SSE}$  (a) et  $0 V_{SSE}$  (b),  
puissance laser  $90 \mu W$ .

Nous observons un spectre dominé par une seule bande à  $1016 \text{ cm}^{-1}$  à chaque potentiel. Cette bande représente la respiration trigonale du cycle.

Dans la littérature, l'adsorption de la pyridine en position verticale par l'azote du cycle a été rapportée et identifiée par l'exaltation des respirations du cycle [95].

Ceci nous laisse penser que le NA est chimisorbé via l'azote du cycle quelque soit le potentiel appliqué à l'électrode.

Les bandes de la fonction carboxylate qui étaient de la même intensité que les bandes principales du cycle en solution ne sont pas exaltées sur l'électrode. Ceci indique l'absence d'interaction entre cette fonction et la surface.

L'absence de formation de liaison Au-COO<sup>-</sup> même à potentiel anodique provient de la gêne stérique liée à un recouvrement important d'une molécule adsorbée verticalement sans désorption possible.

## 2. Acide picolinique

L'acide picolinique (noté PA) est la forme ortho de l'acide pyridine carboxylique (Figure 5.12).

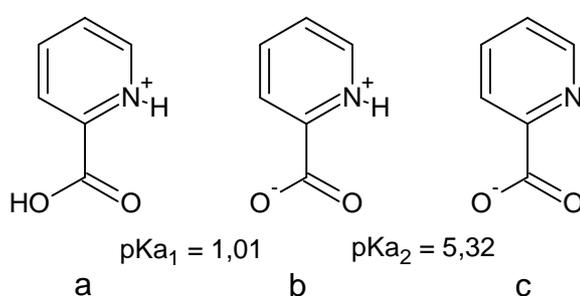


Figure 5.12 : Formes isomères de l'acide picolinique : a, cation ; b, zwitterion ; c, anion et les pKa associés.

Cette molécule présente, comme l'acide isonicotinique, deux acidités différentes ( $\text{pKa}_1 = 1,01$ ;  $\text{pKa}_2 = 5,32$  [67]) donc trois formes possibles en solution en fonction du pH.

### *a) Spectres en solution*

Comme pour l'INA et le NA nous avons voulu étudier l'orientation du PA sur la surface de l'électrode en fonction du potentiel. Nous avons donc tout d'abord cherché à attribuer les différentes bandes des spectres obtenus aux vibrations de la molécule.

Nous avons ainsi mesuré les spectres des trois formes du PA en solution à différents pH dans les conditions suivantes :

- prédominance du cation à  $\text{pH} = 0$  : PA + HCl 1 M
- prédominance du zwitterion à  $\text{pH} = 4$  : PA + NaOH  $10^{-11}$  M
- prédominance de l'anion à  $\text{pH} = 14$  : PA + NaOH 1 M

La concentration en PA a été choisie pour obtenir un signal suffisamment intense donc nous avons travaillé à la limite de solubilité de la molécule dans la solution considérée.

Ces spectres sont présentés Figure 5.13.

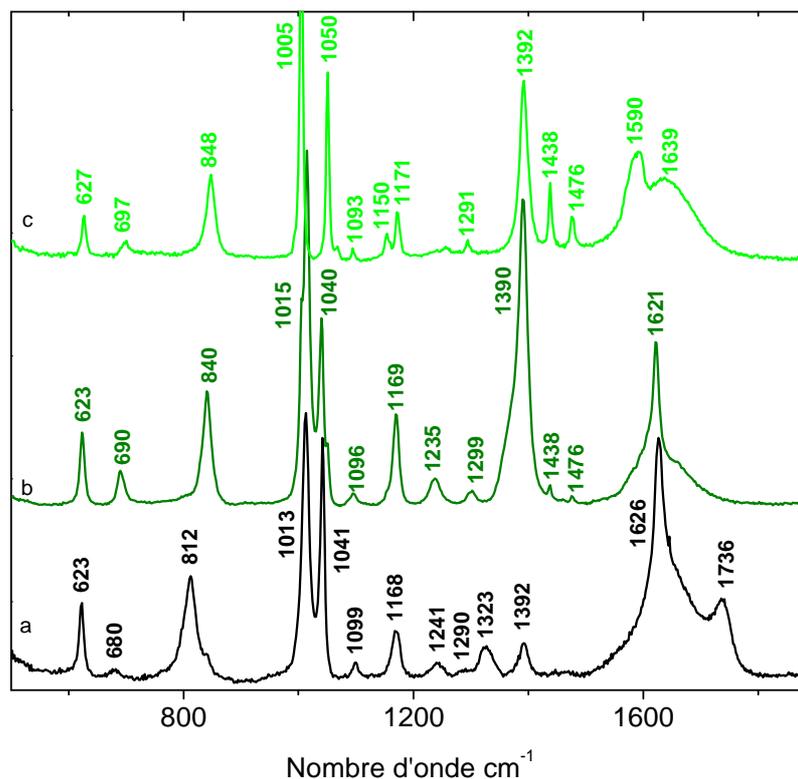


Figure 5.13 : Spectres Raman des trois formes isomères de l'acide picolinique en solution a : cation obtenu à  $pH = 0$  ; b : zwitterion obtenu à  $pH = 4$  ; c : anion obtenu à  $pH = 14$ , puissance laser 9 mW.

Le même raisonnement que pour les deux formes précédentes à été appliqué aux spectres obtenus.

Les bandes des fonctions carboxylique/carboxylate ne sont pas modifiées par le changement de position du substituant.

Comme attendu, la vibration 12 est à la même position que pour l'INA.

De nouvelles bandes liées au cycle apparaissent dans les spectres, elles sont toutefois de faible intensité donc elles proviennent de bandes  $a_2$  ou  $b_2$  dans la structure para. Nous les avons attribuées :

- 3 pour la bande autour de  $1290\text{ cm}^{-1}$
- 14 pour la bande à  $1392\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du cation. Cette bande est située à la même position que l'élongation de la fonction carboxylate. Ainsi, la bande attribuée seulement à  $\nu_s(\text{COO}^-)$  pour les formes précédentes est en fait composée des deux vibrations avec cependant, une influence très faible de la déformation des C-H du cycle (14).

Nous avons ainsi attribué les vibrations des différentes bandes qui sont présentées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Attribution des bandes des spectres obtenus en solution de l'acide picolinique, les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ , les lettres correspondent à l'intensité des bande, *tf* : très faible, *f* : faible, *m* : moyenne, *F* : fort. Les attributions pour le cycle pyridine sont données en notation de Wilson [93]

Cation	Zwitterion	Anion	Attribution	Symétrie des vibrations du cycle (groupe $C_s$ )
623 m	623 f	627 f	6b $\alpha(\text{C-C-C})$	$a'$
680 tf	690	697	4 $\phi(\text{C-C})$	$a''$
812 m	-	-	$\delta(\text{COOH})$	
-	840	848	$\delta(\text{COO}^-)$	
1013 F	1015 F	1005 tF	12 (respiration trigonale)	$a'$
1041 F	1040 m	1050 F	18a $\beta(\text{C-H})$	$a'$
1099 f	1096	1093 f	18b $\beta(\text{C-H})$	$a'$
-	1150 tf	1150 f	$\nu_s(\text{CCOO}^-)$	
1168 f	1169 m	1171 f	9a $\beta(\text{C-H})$	$a'$
1241 f	1235 f	-	$\delta(\text{N}^+-\text{H})$	
1290 f	1299 f	1291 f	3	$a'$
1323 f	-	-	$\nu_s(\text{CO(H)})$	
1392 f	-	-	14 $\nu(\text{C-C,C-N})$	$a'$
-	1390 F	1392 F	$\nu_s(\text{COO}^-) +$ 14 $\nu(\text{C-C,C-N})$	$a'$
-	1438 tf	1438 m	19b $\nu(\text{C-C,C-N})$	$a'$
-	1476 tf	1476 f	19a $\nu(\text{C-C,C-N})$	$a'$
1626 F	1621 m	1590 m	8a $\nu(\text{C-C})$	$a'$
1736 m	-	-	$\nu(\text{C=O})$	

### *b) Spectres SERS*

Des essais d'acquisition des spectres SERS de la forme ortho ont été réalisés en milieu acide mais n'ont pas permis d'obtenir de signal Raman. Nous pensons que la difficulté d'obtenir l'adsorption sous forme anionique pour cet isomère est, comme pour le NA, liée à l'interaction hydrogène du pyridinium / carboxylate. Nous avons alors décidé de travailler en milieu neutre à basique  $5 < \text{pH} < 10$  où la forme anionique est présente en solution.

Les spectres SERS ont été mesurés dans une solution aqueuse de PA  $5.10^{-3}$  M +  $\text{HClO}_4$  0,1 M + NaOH de pH 8 à deux potentiels différents ( $-0,4 V_{\text{SSE}}$  et  $0,1 V_{\text{SSE}}$ ) sont présentés Figure 5.14.

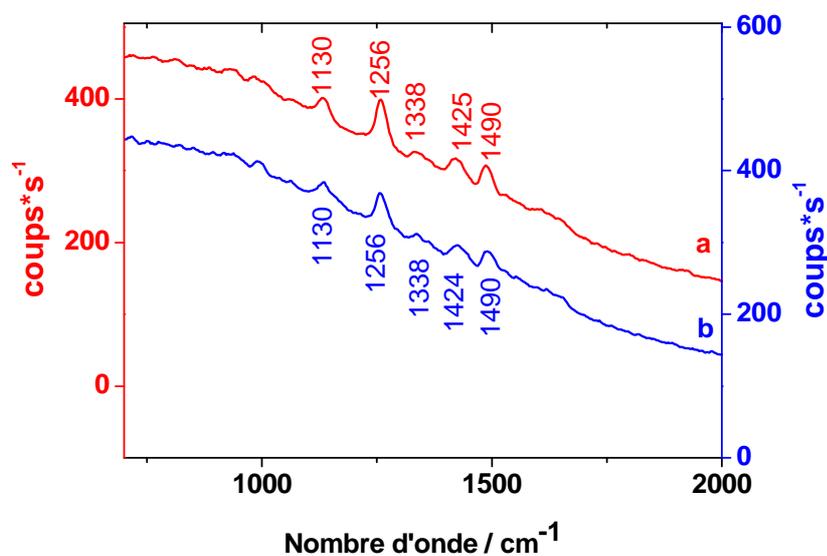


Figure 5.14 : Spectres SERS de l'acide picolinique à  $-0,4 V_{\text{SSE}}$  (a) et  $0,1 V_{\text{SSE}}$  (b), puissance laser  $900 \mu\text{W}$ .

Contrairement aux spectres SERS du NA, ces spectres présentent plusieurs bandes de faible intensité.

Leurs attributions déterminées à l'aide des spectres en solution et de la littérature [69],[91],[96] sont données dans le Tableau 5.6.

*Tableau 5.6 : Attribution des bandes des spectres SERS de la forme ortho de l'acide pyridine carboxylique.*

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1130	v <sub>s</sub> (CCOO <sup>-</sup> )
1256	v <sub>9a</sub> (cycle)
1338	v <sub>3</sub> (cycle)
1425	v <sub>19a</sub> (cycle)
1490	v <sub>19b</sub> (cycle)

La bande à 1130 cm<sup>-1</sup> représente l'élongation symétrique de la liaison C-COO<sup>-</sup>. La bande la plus intense à 1256 cm<sup>-1</sup> représente la vibration 9a du cycle. Les bandes à 1425 cm<sup>-1</sup> et 1490 cm<sup>-1</sup> représentent respectivement les vibrations 19a et 19b du cycle et la bande à 1338 cm<sup>-1</sup> représente la vibration 3 du cycle.

Ainsi, nous remarquons qu'aucune bande de vibration de la fonction carboxylate n'est exaltée sur le spectre de la molécule adsorbée et que celui-ci est dominé par les vibrations du cycle.

Ceci nous laisse penser qu'aucune interaction entre la fonction carboxylate de la forme ortho avec la surface n'a lieu et donc que la molécule est adsorbée sur la surface de l'électrode par des liaisons mettant en jeu uniquement des atomes du cycle.

La présence de bandes liées à des vibrations du cycle, autres que la respiration trigonale mise en jeu dans le cas du NA, indique qu'il n'est pas uniquement chimisorbé sur la surface via l'azote uniquement mais qu'il peut être également physisorbé en une position légèrement incliné par rapport à la surface. Il n'est toutefois pas possible de déterminer si la molécule est inclinée ou non du côté de la fonction carboxylate.

L'étude des changements dans le spectre en fonction du potentiel, nous montre que l'intensité globale ce celui-ci diminue lorsque le potentiel augmente, ce qui est attendu et qui est lié au substrat [90]. Cependant, les intensités relatives et les positions des bandes sont conservées. La position du PA sur la surface de l'électrode ne varie donc pas avec le potentiel.

Ceci peut être expliqué, comme dans le cas du NA, par la gêne stérique liée à un recouvrement important de la surface par la molécule adsorbée via le cycle incliné par rapport à l'or.

La conclusion principale de nos études Raman SERS en fonction du potentiel montre que l'INA s'adsorbe en configuration plane sur la surface de l'électrode pour des potentiels inférieurs à  $-0,4 V_{SSE}$  et peut ainsi se relever lorsque le potentiel augmente. Les deux autres isomères se chimisorbant via l'azote du cycle pyridine et se physisorbant via le cycle pour le PA ; chacun d'eux avec un taux de recouvrement important, ils ne peuvent alors plus changer de configuration sur la surface malgré les variations de potentiel. Le passage en configuration relevée de l'INA lorsque le potentiel augmente est dû à la chimisorption du carboxylate, ce qui oblige alors la molécule à se relever.

## II. Etude électrochimique « classique »

Après nous être intéressés aux études Raman réalisées sur notre système modèle, nous allons nous focaliser sur les mesures électrochimiques et plus particulièrement sur l'étude de la capacité de double couche par des mesures d'impédance classique, la modification d'adsorption devant entraîner des variations de capacité [40].

### A. Voltammétrie cyclique

Les mesures de voltammétrie cyclique sur l'or dans l'acide perchlorique en présence ou non d'INA nous ont permis de fixer les bornes d'étude du système étudié et de vérifier l'orientation  $\langle 111 \rangle$  [97] de notre surface, ainsi que l'adsorption de la molécule sur le substrat.

Les mesures menées sur nos substrats d'or dans différentes solutions d'acide perchlorique et d'INA sont présentées sur les Figures 5.15 et 5.16.

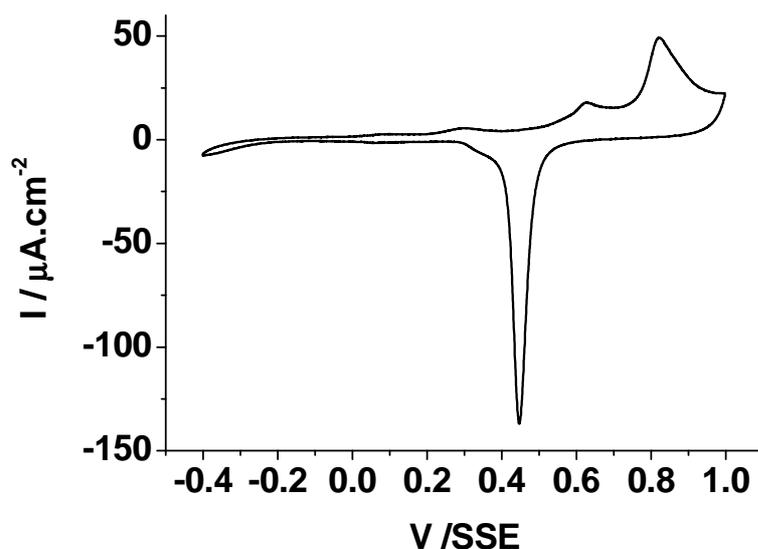
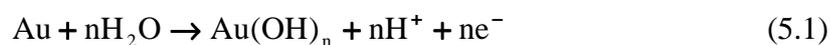


Figure 5.15 : Voltammogramme de l'or dans  $HClO_4$  0,1 M mesuré à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La Figure 5.15 montre un voltammogramme enregistré sur nos films d'or dans l'acide perchlorique 0,1 M à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous remarquons que le voltammogramme présente des pics de courant mieux définis que les voltammogrammes classiques enregistrés sur des électrodes polycristallines. Il est comparable à celui obtenu pour un monocristal d'or orienté  $\langle 111 \rangle$  dans l'acide perchlorique par Hamelin [97].

Les pics d'oxydation à  $0,6 \text{ V}_{\text{SSE}}$  et  $0,8 \text{ V}_{\text{SSE}}$  correspondent à l'oxydation de l'or suivant la réaction [89] :



Qui s'effectue en deux étapes avec  $n_1 = 1$  et  $n_2 = 2$ .

Et le pic de réduction est associé à la réaction suivante, en une seule étape [89] :



Afin de ne pas modifier les caractéristiques de notre film d'or et d'éviter les réactions d'oxydation possibles de notre molécule, nous avons limité notre étude à la borne supérieure de valeur  $0,2 \text{ V}_{\text{SSE}}$ .

Il nous est très difficile dans la cellule de spectro-électrochimie de dégazer parfaitement la solution. Pour éviter la réaction de réduction d'oxygène dissout qui serait d'autre part susceptible de modifier le pH local de notre système, nous avons limité la borne inférieure à  $-0,4 V_{SSE}$ . La spectroscopie Raman nous ayant donné l'information que le système n'évolue plus pour des potentiels inférieurs à cette borne. La partie du voltammogramme étudié est donnée sur la Figure 5.16.

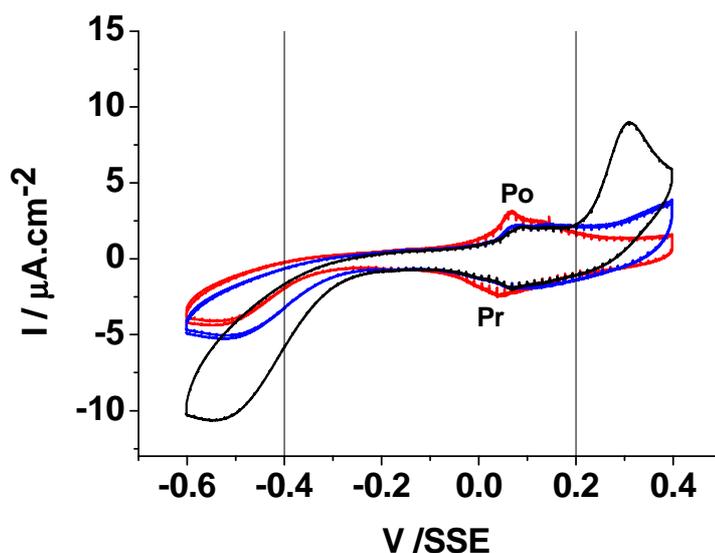


Figure 5.16 : Voltammogramme mesuré sur l'or à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  entre  $-0,6 V_{SSE}$  et  $+0,4 V_{SSE}$  dans  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ M}$  (—), dans  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ M} + \text{INA } 10^{-3} \text{ M}$  (—), dans  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ M} + \text{INA}$  adsorbé sur l'or (—).

Le courant d'oxydation non réversible, commençant à  $0,2 V_{SSE}$  sur la Figure 5.16 peut correspondre à l'adsorption des  $\text{OH}^-$  [98].

Le pic de réduction à partir de  $-0,4 V_{SSE}$  correspond à la réduction du dioxygène dissous.

Nous constatons qu'en présence d'INA aussi bien en solution qu'adsorbé préalablement sur la surface, le pic lié à l'adsorption des  $\text{OH}^-$  n'est plus présent et que le

pic de réduction de l'oxygène dissous est moins marqué. Ces observations montrent que l'INA est bien adsorbé sur la surface de l'électrode dans cette zone de potentiel, ce qui était attendu de par notre étude précédente.

En présence d'INA en solution, un système réversible (Po/Pr) apparaît autour de  $0 V_{SSE}$ , il est superposé à un autre système réversible déjà présent en l'absence de molécule en solution. Les valeurs des courants sont toutefois de l'ordre du  $\mu A.cm^{-2}$ .

## B. Etude de la capacité de double couche

Des mesures d'impédance ont été réalisées en présence et en absence d'INA, à différentes concentrations en INA et en électrolyte support et à différents potentiels. Quelques diagrammes représentatifs dans la gamme 55 kHz / 2 Hz sont donnés sur la Figure 5.17.

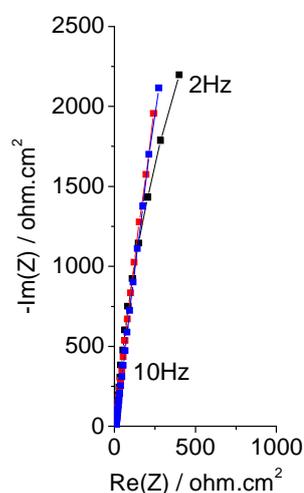


Figure 5.17 : Diagramme de Nyquist du système à  $-0,4 V_{SSE}$  (—■—),  $0V_{SSE}$  (—■—) et  $0,15 V_{SSE}$  (—■—).

Ces résultats montrent que notre système se comporte comme un système quasi-capacitif quelle que soit la solution utilisée et le potentiel d'étude.

Nous ne pouvons pas utiliser un simple circuit RC pour l'analyse de ces données car nous devons prendre en compte la non idéalité de notre montage expérimental (courants de fuites, position de l'électrode de référence...). C'est pourquoi nous avons choisi le circuit de Randles (Figure 5.17) pour l'ajustement des paramètres.

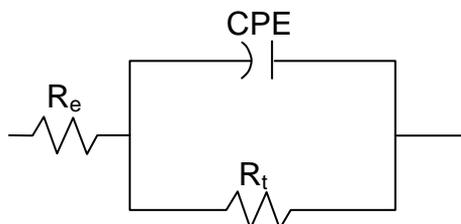


Figure 5.18 : Circuit de Randles utilisé pour l'ajustement des paramètres

Ces paramètres ont été ajustés à l'aide du logiciel commercial EC lab [99]. Les valeurs sont données en annexe.

La résistance de transfert de charge est supérieure à  $500 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  quelque soit le potentiel ou la solution, ce qui montre l'absence de réaction faradique aux potentiels choisis. Nous mesurons uniquement le courant de fuite.

Pour toutes ces mesures, le coefficient de CPE alpha est supérieur à 0,95 et atteint pour certaines électrodes 0,98. Cette non idéalité provient de la géométrie de la cellule spectre-électrochimique, en particulier par la présence du joint torique [49].

Pour étudier les variations de capacité, nous pouvons utiliser la formule de Brug [43] détaillée dans le chapitre II et remonter à une valeur de pseudo-capacité proche de celle de la capacité de double couche.

Nous pouvons ainsi étudier les variations de capacité de double couche en fonction du potentiel par des mesures d'impédance électrochimique. La Figure 5.19 présente les valeurs de capacité de double couche obtenues par cette méthode à

différents potentiels dans deux solutions : acide perchlorique 0,1 M et acide perchlorique 0,1 M + INA  $10^{-3}$  M. Un intervalle de temps constant entre chaque mesure a été appliqué après chaque changement de potentiel de polarisation.

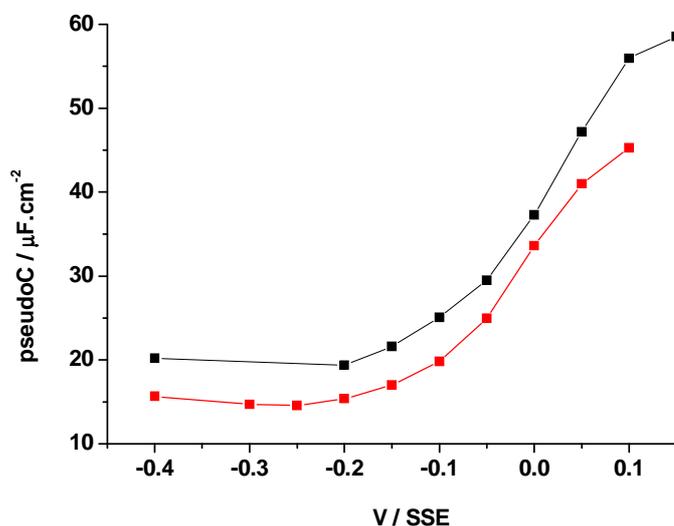


Figure 5.19 : Variations des pseudocapacités calculées à partir de la formule de Brug en fonction du potentiel pour l'or dans :  $\text{HClO}_4$  0,1 M (—■—) ;

$\text{HClO}_4$  0,1 M + INA  $10^{-3}$  M (—■—).

Nous remarquons tout d'abord que les courbes obtenues dans l'acide perchlorique 0,1 M seul ont une allure et des valeurs proches de celles détaillées dans la littérature enregistrées sur des monocristaux [45],[61],[62].

Nous décelons la présence d'un minimum sur la courbe obtenue en présence d'INA entre  $-0,3 V_{\text{SSE}}$  et  $-0,2 V_{\text{SSE}}$  qui marque la position du pcn classiquement déterminée en milieu acide perchlorique [45],[100].

Nous observons également qu'en présence d'INA, les valeurs de capacité de double couche sont plus faibles que pour l'or dans l'acide perchlorique seul et que les valeurs maximales sont décalées vers des potentiels légèrement plus faibles. Ceci montre encore la présence de la molécule adsorbée sur la surface.

Cependant, ces variations sont déjà importantes en absence d'INA et il reste difficile d'extraire de ces mesures l'influence de l'adsorption de la molécule sur la capacité de double couche.

L'utilisation d'une solution moins concentrée en électrolyte support peut avoir une incidence sur la capacité de double couche. Nous avons donc décidé d'étudier ces variations en milieu acide perchlorique dilué dix fois soit à  $10^{-2}$  M. La Figure 5.20 présente les résultats obtenus en présence et en absence d'INA à la surface de l'électrode et/ou en solution.

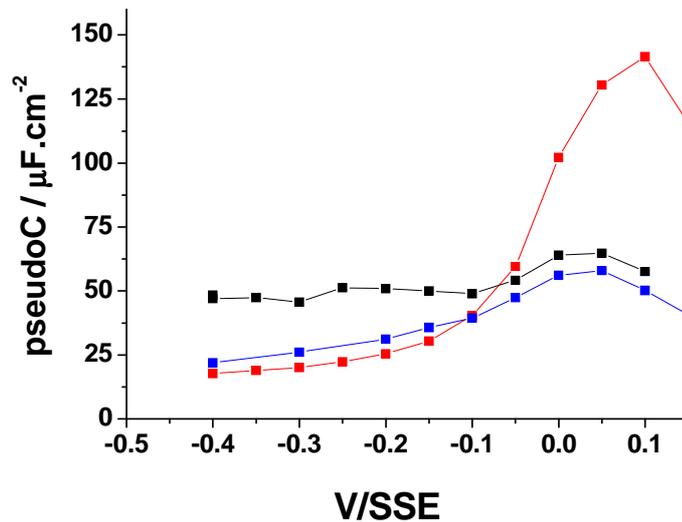


Figure 5.20 : Variations des pseudocapacités calculées à partir de la formule de Brug en fonction du potentiel pour l'or dans :  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M (—■—) ;  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M + INA  $10^{-3}$  M. (—■—) ;  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M seul en solution + INA sur l'électrode (—■—)

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les variations de capacité obtenues en milieu acide perchlorique seul sont plus atténuées qu'en milieu concentré mais que les valeurs maximales sont très proches.

Il est également intéressant de noter que les valeurs de capacité mesurées pour l'or dans le milieu acide perchlorique  $10^{-2}$  M seul en solution + INA adsorbé sur l'électrode sont plus faibles que celles déterminées en milieu acide perchlorique  $10^{-2}$  M seul alors que les variations sont plus marquées.

Nous pouvons également observer que la présence d'INA en solution modifie grandement les variations de capacité de double couche dans l'acide perchlorique  $10^{-2}$  M. Ces variations sont très importantes devant celles obtenues sans INA mais également devant celles obtenues en milieu INA + acide perchlorique plus concentré. Nous atteignons des valeurs supérieures à  $140 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Une interprétation possible de ce phénomène est une adsorption supplémentaire de la molécule qui dans cette zone de potentiel est chimisorbée par la fonction carboxylate. Le changement d'orientation libérant la surface active permet une adsorption surnuméraire. Ce phénomène est probablement masqué en milieu acide plus concentré par une adsorption des ions de l'électrolyte support.

Nous avons ensuite voulu étudier les variations de capacité de double couche lorsque l'acide perchlorique est encore plus dilué. Nous avons ainsi effectué des mesures d'impédance électrochimique classique en milieu acide perchlorique  $2\cdot 10^{-3}$  M, en milieu acide perchlorique  $10^{-3}$  M + INA  $10^{-3}$  M et en milieu acide perchlorique  $10^{-3}$  M + INA  $10^{-3}$  M sur la surface de l'électrode. Les valeurs de capacité de double couche ont été extraites de ces mesures [43] et les résultats sont présentés Figures 5.21 et 5.22.

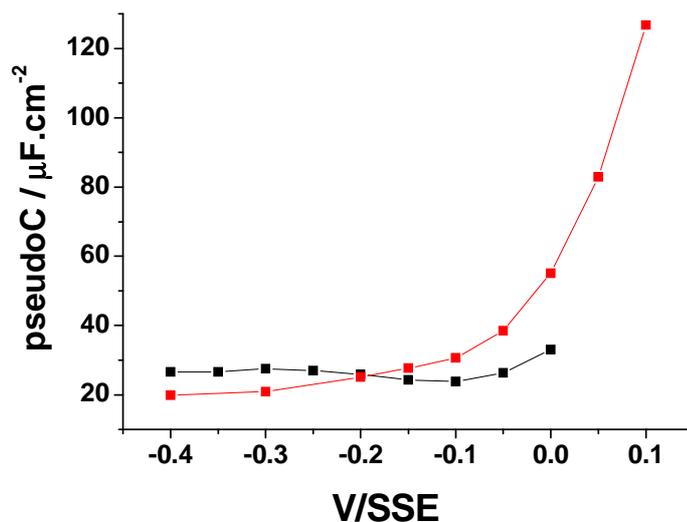


Figure 5.21 : Variations des pseudocapacités calculées à partir de la formule de Brug en fonction du potentiel pour l'or dans :  $\text{HClO}_4 10^{-3} \text{ M}$  (—■—) ;  $\text{HClO}_4 10^{-3} \text{ M} + \text{INA } 10^{-3} \text{ M}$ . (—■—)

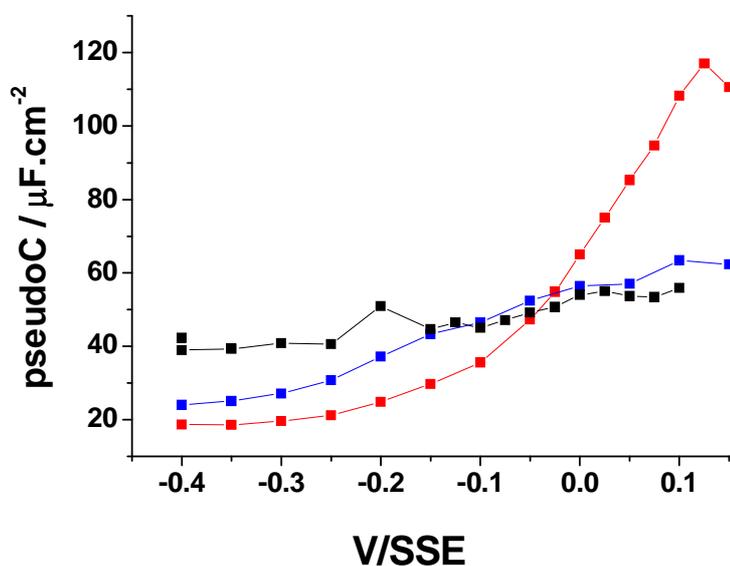


Figure 5.22 : Variations des pseudocapacités calculées à partir de la formule de Brug en fonction du potentiel pour l'or dans :  $\text{HClO}_4 2.10^{-3} \text{ M}$  (—■—) ;  $\text{HClO}_4 10^{-3} \text{ M} + \text{INA } 10^{-3} \text{ M}$ . (—■—) ;  $\text{HClO}_4 10^{-3} \text{ M}$  seul en solution + INA sur l'électrode (—■—)

Les mesures présentées Figure 5.21 ont été effectuées en appliquant un temps d'attente d'une vingtaine de minutes entre chaque point et celles présentées Figure 5.22 ont été obtenues après un temps d'attente d'environ 5 minutes. Les deux séries de mesures ont été menées sur des électrodes différentes et les valeurs déterminées sont du même ordre de grandeur.

Pour l'électrode en présence d'INA, le temps d'attente n'a que très peu d'influence sur les résultats.

Par contre, en milieu acide perchlorique seul, les mesures réalisées avec un temps d'attente de 20 minutes sont identiques à celles de la littérature dans le milieu considéré [62]. Ceci nous permet d'attribuer la variation de capacité de l'or dans l'acide perchlorique seul à un phénomène lent qui pourrait être la reconstruction de la surface. D'autre part, sur cette courbe, le minimum correspondant au pcn est clairement identifiable entre  $-0,15 V_{SSE}$  et  $-0,05 V_{SSE}$ .

En résumé, dans le cas de l'utilisation de solutions aqueuses d'acide perchlorique à 0,1 M, les variations les plus importantes ont lieu en absence d'INA alors qu'en milieu acide perchlorique dilué, c'est-à-dire  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M, elles ont lieu en présence d'INA dans la solution.

Nous pouvons conclure que la concentration en acide perchlorique a une influence sur la réponse de la capacité de double couche en présence d'INA dans la solution. Cependant, nous observons qu'en présence d'INA adsorbé sur l'électrode et absente de la solution, les valeurs de capacité et leurs variations restent masquées par celles obtenues en milieu acide perchlorique seul.

Ainsi, les variations de capacité sont telles qu'on ne peut pas extraire de variations liées à l'INA présent seulement à la surface de l'électrode. Nous ne pouvons

donc pas, à ce stade, déterminer l'influence du changement d'orientation de la molécule sur la capacité de double couche.

### **III. Couplage capacité de double couche/électrochimie et Raman/électrochimie**

#### **A. Double modulation appliquée à la capacité de double couche**

Dans le but de séparer les contributions respectives des variations de capacité liées à la surface de l'or de celles liées à la réorientation de la molécule, nous avons réalisé des mesures de modulation de capacité de double couche sur notre système en utilisant le logiciel mis au point au laboratoire (Figure 3.13 chapitre III).

## 1. Définition des conditions de mesure

Des mesures d'impédance classique nous ont permis de fixer la haute fréquence (Figure 5.23).

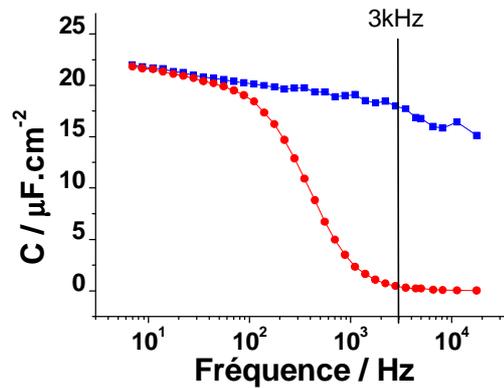


Figure 5.23 :  $C_Z = (-\text{Im}(Z)x\omega)^{-1}$  et  $C_Y = \text{Im}(Y)x(\omega)^{-1}$  obtenues pour l'or dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M pour  $V = -0,2 V_{SSE}$ .

La Figure 5.23 représente les capacités calculées à partir des formules d'impédance et d'admittance d'un circuit RC série qui correspond à l'approximation qui peut être faite du circuit de Randles dans le cas d'une résistance  $R_t$  très grande. Ces mesures montrent des valeurs pratiquement constantes de la capacité obtenue à partir de l'impédance jusqu'à 20 kHz.

Nous revoyons ici l'avantage de déterminer la capacité à partir des mesures d'impédance et non d'admittance. Ceci nous permet de travailler à une haute fréquence de 3 kHz.

Le nombre de périodes moyennées (62) a été optimisé pour permettre à la carte AD/DA de fournir la haute fréquence le plus longtemps possible. La modulation basse fréquence est alors limitée à 30 Hz maximum.

Nous avons attendu d'être en régime stationnaire pour effectuer la mesure. Ceci a été contrôlé en vérifiant la stabilité des valeurs de capacité en sortie Hf.

## 2. Résultats

### a) Acide perchlorique 0,1 M

Les mesures de capacité déterminées à partir du diagramme d'impédance à potentiel fixe sont données sur la Figure 5.24.a. La représentations de Nyquist de la fonction  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$  obtenue aux mêmes potentiels est donnée Figure 5.24.b. Le code couleur est conservé.

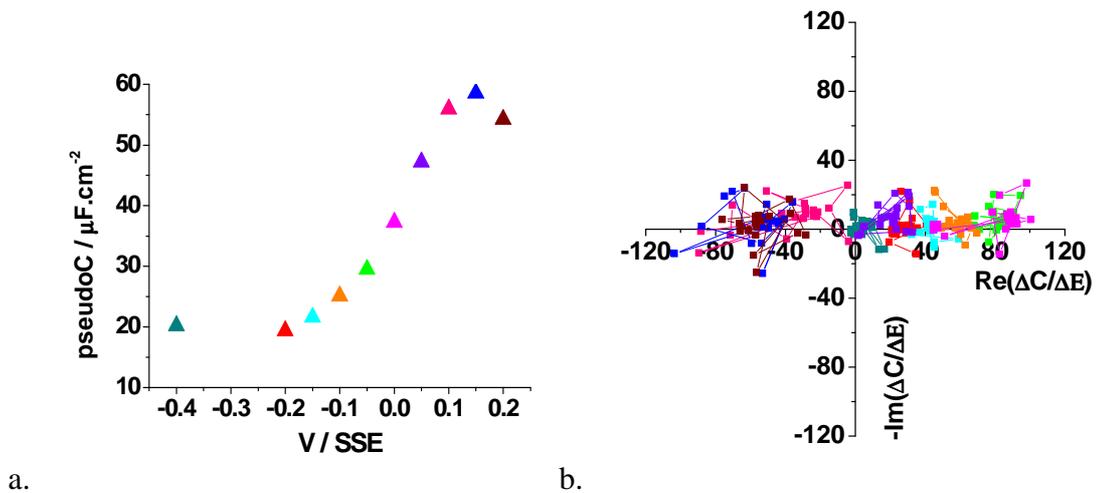


Figure 5.24 : a. Variations des pseudocapacités calculées à partir de la formule de Brug en fonction du potentiel pour l'or dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M ; b. Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$  à différents potentiels pour  $0,01 \text{ Hz} < f < 30 \text{ Hz}$  pour l'or dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M.

Le diagramme de Nyquist ( $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$ ) donne à chaque potentiel et quelque soit la fréquence, une valeur réelle de cette fonction qui correspond à la pente de la courbe  $C = f(E)$ .

Ceci peut être interprété de deux manières différentes :

- nous sommes en présence d'un système dont la capacité répond instantanément aux variations de potentiel. Ce cas a été étudié dans la thèse de René Antaño Lopez [2] et correspond au cas de l'électrode à goutte de mercure en électrolyte concentré dans le régime de double couche.
- notre fréquence  $\omega$  maximale est très inférieure à la fréquence du phénomène de relaxation s'il existe.

**b) Acide perchlorique 0,1 M + acide isonicotinique  
10<sup>-3</sup>M**

Les valeurs présentées sur les diagrammes de Nyquist ont été comparées aux courbes  $C = f(E)$  correspondantes présentées Figure 5.25.

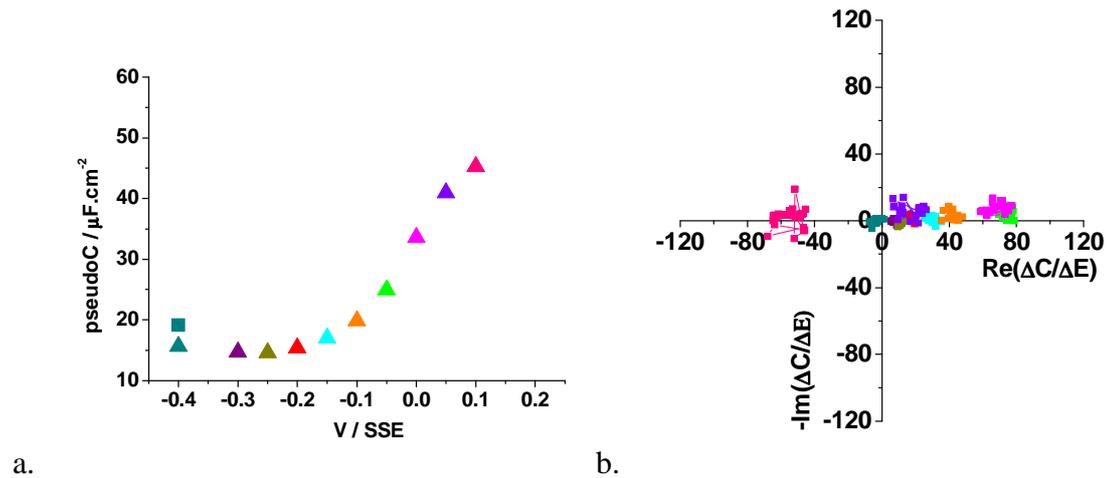


Figure 5.25 : a. Variations des pseudocapacités calculées à partir de la formule de Brug en fonction du potentiel pour l'or dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M + INA  $10^{-3}$  M ;  
b. Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$  à différents potentiels pour  $0,01 \text{ Hz} < f < 30 \text{ Hz}$  pour l'or dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M + INA  $10^{-3}$  M.

En sachant que le code couleur des potentiels est conservé, nous remarquons une concordance entre les valeurs des pentes des courbes  $C = f(E)$  et celles des fonctions de transfert  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$ .

La position du pcn est généralement déterminée par la position du minimum de capacité sur la courbe  $C = f(E)$ . Notre mesure nous permet une meilleure précision par l'inversion de signe de la fonction  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$ . Nos mesures en présence d'INA montrent, pour les potentiels entre -0,4 V et -0,3 V, la valeur réelle mesurée pour cette fonction se situe de part et d'autre des l'axe des ordonnées. Ceci nous permet donc de situer le pcn

entre ces deux potentiels. L'écart avec la valeur visible sur la courbe  $C = f(E)$  est certainement dû à la non stationnarité du système lors de cette dernière mesure.

L'absence de dérive sur le diagramme de Nyquist de la fonction  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$  montre que ces mesures ont été effectuées à l'état stationnaire.

Là encore, le diagramme de Nyquist ( $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$ ) donne à chaque potentiel et quelque soit la fréquence, une valeur réelle de cette fonction.

Ceci peut être interprété de la même façon par deux manières différentes :

- nous sommes en présence d'un système dont la capacité répond instantanément aux variations de potentiel. Cependant, la présence d'une molécule adsorbée sur la surface de l'électrode doit induire une dispersion en fréquence de la capacité de double couche [45] . Or, nous ne l'observons pas.
- donc notre fréquence  $\omega$  maximale est très inférieure à la fréquence du phénomène de relaxation.

En milieu acide perchlorique 0,1 M, la mesure de double modulation ne nous permet pas d'extraire l'influence de l'INA sur les variations de capacité en partie parce qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles en absence de molécules et parce que notre système n'atteint pas les fréquences nécessaires.

Nous avons montré qu'en milieu acide dilué, la variation de capacité en présence d'INA est beaucoup plus importante qu'en son absence. Nous avons donc essayé de mesurer la fonction  $\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega}$  dans ces conditions. Malheureusement, le bruit de mesure est largement augmenté dans les conditions où la résistance d'électrolyte devient très importante. Ceci rend les résultats inexploitable. Il n'est pas exclu qu'un défaut de

conception de notre montage soit apparu dans ces conditions mais nous n'avons pas pu essayer d'y remédier.

## **B. Couplages Raman-Electrochimie**

Les résultats présentés dans cette partie portent sur des mesures d'intensité de bandes en fonction du potentiel ou des mesures d'impédance-Raman réalisées sur notre système électrochimique modèle.

### **1. Voltammétrie-Raman**

Avant d'étudier la fonction  $\Delta Raman/\Delta E$ , nous nous sommes intéressés aux variations des intensités des bandes significatives du spectre Raman simultanément à une voltammétrie cyclique.

La Figure 5.26 présente les variations d'intensité normalisées des bandes à  $1600\text{ cm}^{-1}$  vibration 8a du cycle,  $1365\text{ cm}^{-1}$  élongation symétrique de  $\text{COO}^-$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$  vibration 9a du cycle,  $1020\text{ cm}^{-1}$  respiration trigonale en fonction du potentiel. Ces mesures ont été réalisées simultanément à une voltammétrie cyclique grâce au montage mis au point au laboratoire (Figure 3.11 chapitre III).

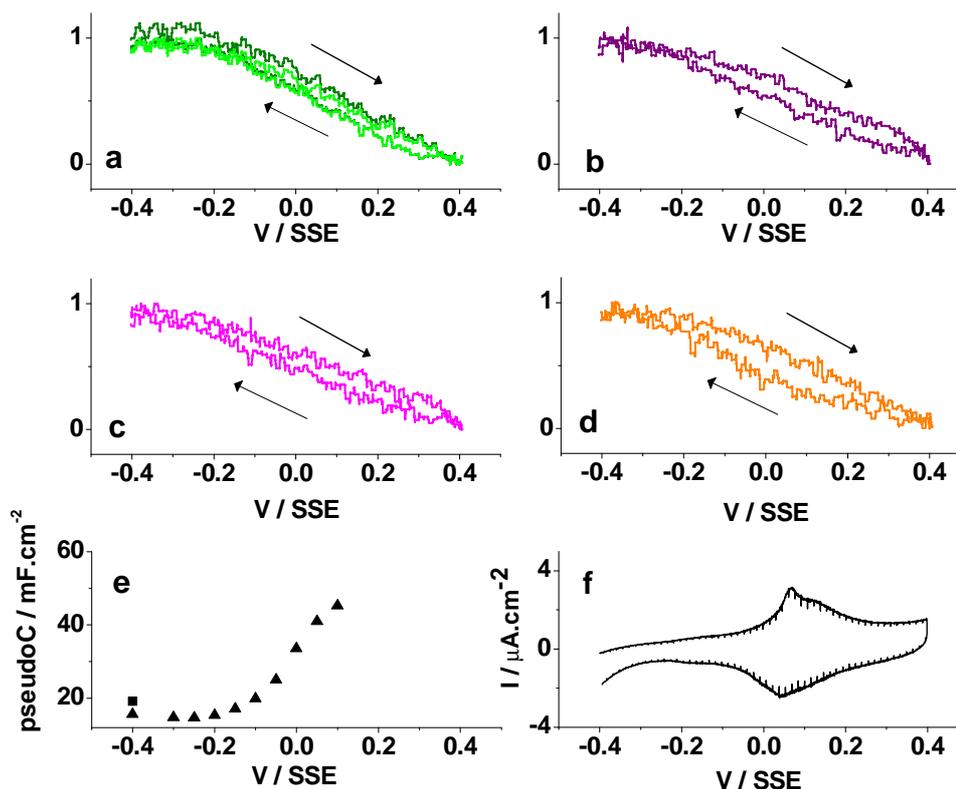


Figure 5.26 : Pseudocapacités en fonction du potentiel pour l'or dans  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{ M}$  +  $\text{INA}$   $10^{-3}\text{ M}$  (e), Voltammétrie cyclique (f) et variations d'intensité normalisées des bandes du spectre Raman de l'acide isonicotinique en fonction du potentiel, a : intensité de la bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , b : intensité de la bande à  $1365\text{ cm}^{-1}$ , c : intensité de la bande à  $1220\text{ cm}^{-1}$ , d : intensité de la bande à  $1020\text{ cm}^{-1}$ , les flèches indiquent le sens du balayage en potentiel.

La Figure 5.26.a montre la superposition de deux cycles consécutifs. En les observant, nous pouvons constater que les variations de bande sont reproductibles.

Pour toutes les bandes analysées, le système est réversible en intensité Raman ce qui signifie que le nombre global de molécules présentes à la surface est fixe pour un potentiel donné.

Pour les différentes bandes, nous observons qu'elles atteignent leur valeur maximale pour un potentiel de  $-0,4 V_{SSE}$  et que leur intensité diminue pour les potentiels plus élevés. Nous avons déjà attribué la diminution globale de l'intensité du signal observé au déplacement avec le potentiel de la bande plasmon à l'origine du signal SERS vers des longueurs d'onde plus faibles.

Par contre, le rapport des intensités des bandes à  $1150\text{ cm}^{-1}$  et  $1220\text{ cm}^{-1}$  dont nous avons déjà fait le lien avec le taux de réorientation des molécules est présenté sur la Figure 5.27.

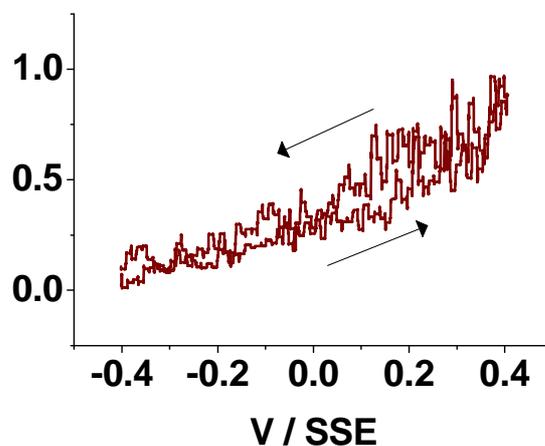


Figure 5.27 : Rapport des intensités des bandes à  $1150\text{ cm}^{-1}$  et  $1220\text{ cm}^{-1}$ , normalisées en considérant toutes les molécules à plat à  $-0,4 V_{SSE}$  et relevée à  $0,4 V_{SSE}$ , les flèches indiquent le sens du balayage en potentiel.

Ce rapport augmente lorsque le potentiel varie de  $-0,4 V_{SSE}$  à  $0,4 V_{SSE}$ . Ceci montre que l'intensité relative de la bande à  $1150 \text{ cm}^{-1}$  augmente par rapport à celle de la bande à  $1220 \text{ cm}^{-1}$ . Comme nous l'avons vu lors de l'étude des spectres Raman de l'INA, ces bandes correspondent respectivement à l'élongation symétrique de la liaison  $\text{C-COO}^-$  et à la vibration 9a du cycle. Ces inversions d'intensité relative traduisent d'après notre étude stationnaire, sa réorientation lorsque le potentiel varie de  $-0,4 V_{SSE}$  à  $0,4 V_{SSE}$ . Ainsi, l'étude des rapports d'intensité de bande par cette méthode permet de quantifier un changement d'orientation de la molécule sur la surface de l'électrode de travail en éliminant l'effet de déplacement de plasmon. Ceci est tout à fait légitime pour deux bandes très proches à  $1150$  et  $1220 \text{ cm}^{-1}$ .

Par contre, le voltammogramme nous montre clairement un système réversible que nous avons déjà attribué à une adsorption supplémentaire de molécules chimisorbées. Si tel est le cas, la contribution de ces molécules nous empêchera de relier directement les variations du rapport des intensités aux variations liées à la réorientation.

Nous remarquons également que le maximum de variation des bandes se situe aux potentiels pour lesquels les variations de capacité de double couche sont maximales. Il y a donc quand même une corrélation entre les variations de capacité de double couche et celles de l'intensité du signal Raman mais sa nature reste difficile à déterminer.

## 2. Impédance-Raman

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de la fonction  $\Delta\text{Raman}/\Delta E$  dans l'idée de remonter à la fréquence caractéristique des variations des intensités de bandes Raman.

Nous avons mesuré cette fonction pour la bande à  $1370\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation symétrique de la fonction carboxylate ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ). Le choix de cette bande intense permet d'obtenir les plus grandes variations avec le moins de bruit possible. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.28.

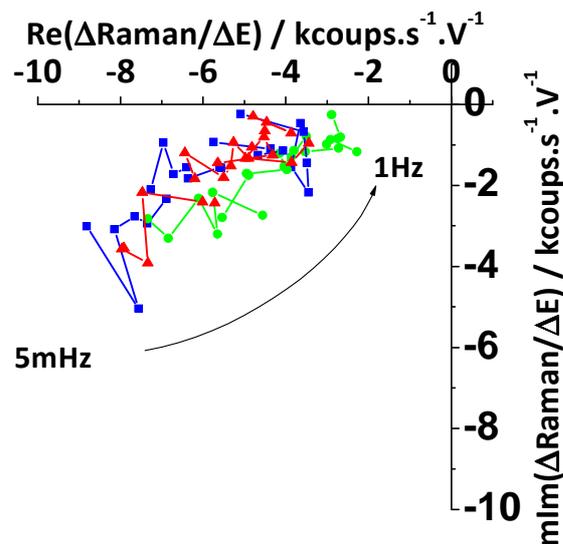


Figure 5.28 : Représentation de Nyquist de la fonction  $\Delta\text{Raman}/\Delta E$  de la bande à  $1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) à :  $-0,15\text{ V}_{\text{SSE}}$  ( $\blacksquare$ ),  $0\text{ V}_{\text{SSE}}$  ( $\blacktriangle$ ),  $0,1\text{ V}_{\text{SSE}}$  ( $\bullet$ ) avec une amplitude de  $50\text{ mV}$  0-crête.

Cette Figure montre une mesure très bruitée comme quasiment toutes les mesures impédance-Raman. Elle nous permet cependant de distinguer une relaxation aux très basses fréquences. Ceci nous informe sur la présence d'un phénomène lent

pouvant être attribué à la réorganisation de la surface d'or sous l'effet du potentiel qui se manifeste par ailleurs sur le temps nécessaire pour atteindre la valeur stationnaire de la capacité.

Nous pouvons également distinguer une accumulation non nulle sur l'axe des réels qui signifie l'occurrence d'au moins un phénomène plus rapide, probablement lié au mouvement de la molécule sur la surface de l'électrode. Cependant, nous ne pouvons pas travailler à des fréquences supérieures à 1 Hz avec les appareils utilisés, nous n'avons donc pas eu accès à la relaxation de ce phénomène rapide.

Les tentatives d'études du rapport d'intensité de bandes n'ont conduit à aucun résultat exploitable de par le bruit inhérent à la mesure.

Afin de vérifier que l'accumulation de points pour des fréquences supérieures à 1 Hz donne une valeur non nulle sur l'axe des abscisses, nous avons mené des mesures Raman simultanément à des sauts entre deux valeurs de potentiel ( $-0,4 V_{SSE}$  et  $0,2 V_{SSE}$ ) pour lesquels la molécule change de configuration d'adsorption.

L'étude a été réalisée en milieu  $INA 10^{-3} M + HClO_4 10^{-3} M$  sur une électrode d'or et les résultats sont présentés Figure 5.29.

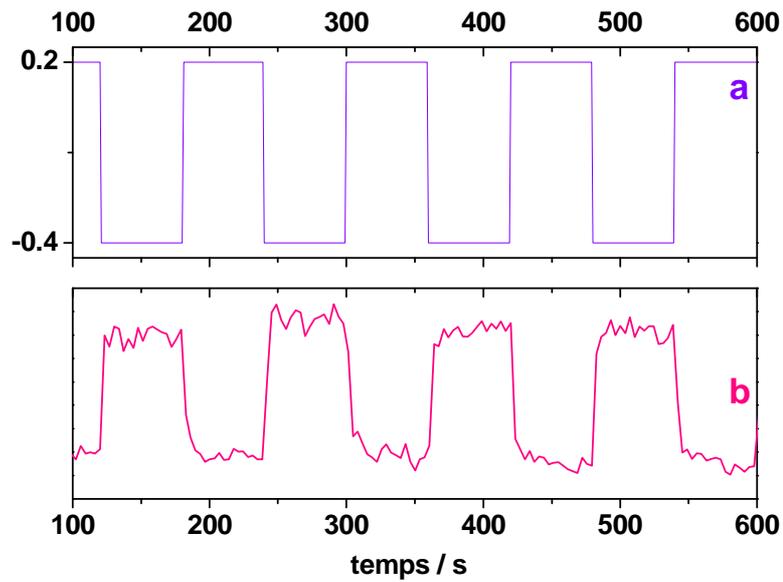
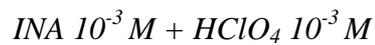


Figure 5.29 : Potentiel appliqué en fonction du temps (*a*) et intensité de la bande à  $1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) en fonction du temps (*b*) obtenus sur une électrode d'or en milieu



Nous observons que le signal Raman varie instantanément avec les perturbations du potentiel ce qui confirme l'accumulation non nulle sur l'axe des réels pour les fréquences supérieures à 1 Hz.

## IV. Conclusions de l'étude

L'étude Raman en fonction du potentiel nous a montré que la réorientation de l'acide isonicotinique d'une configuration plane à une configuration relevée lorsque le potentiel augmente, est due à la chimisorption de la fonction carboxylate. Ceci commence à partir du pcn qui a été déterminé par les études de modulation de capacité.

Nous avons réussi à relier les variations de capacité de double couche aux variations de signal Raman ce qui montre que les deux phénomènes sont liés. Toutefois, nous n'avons pas réussi à accéder à leurs fréquences caractéristiques qui nous auraient permis de les associer définitivement.

Le choix de ce système comme système modèle s'est avéré peu judicieux. En effet, ce système est déjà beaucoup trop rapide pour notre dispositif expérimental. De plus, il est fort probable qu'une adsorption supplémentaire sur la surface libérée par le mouvement de l'INA vienne rajouter un deuxième phénomène compliquant le système.

# Chapitre VI : Conclusions et perspectives

---



Ce travail a abouti à la mise au point d'un nouveau montage tout logiciel permettant de coupler la mesure impédance-Raman et la modulation de capacité de double couche donc d'étudier simultanément les fonctions de transfert  $\frac{\Delta R_{\text{Raman}}}{\Delta E}$  et  $\frac{\Delta f(Z_{\Omega})}{\Delta E_{\omega}}$ . La mesure simultanée de ces deux fonctions doit permettre d'obtenir des informations sur la structure et la cinétique des systèmes étudiés.

Un des avantages principaux de notre montage par rapport au montage analogique mis au point lors de la thèse de René Antaño Lopez est l'utilisation de l'impédance au lieu de l'admittance pour déterminer la valeur de la grandeur étudiée à haute fréquence qui permet d'élargir le domaine des basses fréquences accessibles.

Notre dispositif expérimental présente toutefois des limitations qui peuvent néanmoins être surmontées par des changements liés aux appareillages dont nous disposons actuellement.

Tout d'abord, le détecteur CCD utilisé pour les mesures Raman ne permet pas d'obtenir plus de deux spectres par seconde ce qui limite le domaine des fréquences accessibles lors de la mesure de la fonction  $\frac{\Delta R_{\text{Raman}}}{\Delta E}$ . Cette contrainte pourrait être résolue par l'utilisation d'un détecteur CCD plus rapide. Cependant, le signal Raman étant très faible, il faudrait une exaltation très importante du signal pour permettre de travailler avec un temps d'intégration plus faible.

Une autre limite résultant de la faiblesse du signal Raman est la nécessité d'utiliser une modulation de potentiel très importante lors de la mesure de la fonction  $\frac{\Delta Raman}{\Delta E}$ . Ce qui impose de travailler avec un système restant linéaire dans la gamme de potentiels de modules. Pour le résoudre, il faudrait améliorer l'effet SERS des substrats utilisés.

Ensuite, même si l'utilisation de l'impédance au lieu de l'admittance augmente le domaine des basses fréquences accessibles à la mesure de double modulation, celui-ci reste limité par l'utilisation d'une carte AD/DA ne permettant pas de travailler au delà de 30 Hz. Ce problème peut être résolu en utilisant une carte D/A dédiée exclusivement au renvoi de la valeur déterminée à haute fréquence vers la carte gérant les basses fréquences à la place de la partie D/A de la carte National Instrument utilisée dans notre montage actuel. Ceci nécessiterait cependant une nouvelle mise au point du logiciel de l'AFT par le nouvel ingénieur chargé de la programmation.

Nous avons d'autre part décelé un bruit de mesure important dont l'origine reste encore à déterminer.

Nous avons appliqué ce montage à l'étude de l'acide isonicotinique dans le but d'étudier les relaxations du recouvrement de surface par une espèce adsorbée.

Nous avons tout d'abord montré, à l'aide de la spectroscopie Raman, que la molécule change d'orientation sur la surface de l'électrode avec le changement de potentiel d'une configuration plane sur la surface pour des potentiels inférieurs à  $-0,4 V_{SSE}$  à une configuration relevée pour des potentiels supérieurs à  $0,1 V_{SSE}$ .

Les études des variations de capacité de double couche de notre système modèle en fonction du potentiel et dans différentes solutions par des mesures d'impédance stationnaires ont été réalisées. Elles ont montré qu'il est difficile d'extraire une influence de l'INA adsorbée sur les valeurs de capacité de double couche qui restent masquées par celles obtenues en présence d'acide perchlorique seul.

Toutefois, nous avons pu relier les variations de capacité de double couche aux variations de spectres Raman sans pour autant être en mesure d'établir la nature de ce lien.

De plus, les études basées sur l'impédance-Raman et la modulation de capacité effectuées séparément nous ont permis de constater que notre système modèle est beaucoup trop rapide pour notre dispositif expérimental. Nos différentes études nous laissent également penser qu'une adsorption supplémentaire de molécule peut avoir lieu lorsque l'INA passe d'une configuration plane à une configuration relevée ce qui complique encore le système modèle choisi.

Ainsi, notre système modèle s'est avéré trop compliqué et trop rapide pour cette étude.

Ce travail pourrait être poursuivi en utilisant un autre système modèle constitué d'une monocouche auto-assemblée de molécules telles que l'acide 4-mercapto benzoïque [95,96] qui s'adsorbe via son atome de soufre et dont l'autre extrémité, composée d'une fonction acide carboxylique est sensible aux variations de pH et de potentiel. De plus, le passage de la forme carboxylique à carboxylate de la molécule doit être détecté en spectroscopie Raman et doit également avoir une incidence sur la capacité de double couche du fait de l'arrivée ou de la perte d'une

## Conclusions et perspectives

charge supplémentaire au niveau des molécules adsorbées. Ainsi, l'influence du passage carboxylique à carboxylate de la molécule adsorbée sur la capacité de double couche et les spectres Raman doit pouvoir être étudié à l'aide de notre montage sans être gêné par des adsorptions non contrôlées de molécules supplémentaires.

## Bibliographie

- [1] X. Wang, "Couplage spectro-electrochimique Raman-Impédance : Application à la polyaniline," 2009.
- [2] R. Antaño Lopez, "Sur une nouvelle méthode de caractérisation des processus faradiques à partir de leur couplage avec la capacité de double couche," 2001.
- [3] K. Ashley and S. Pons, "Infrared spectroelectrochemistry," *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 4, pp. 673–695, 1988.
- [4] C. Quijada, A. Rodes, J. L. Vázquez, and A. Aldaz, "Electrochemical behaviour of aqueous SO<sub>2</sub> at Pt electrodes in acidic medium. A voltammetric and in situ Fourier transform IR study Part I. Oxidation of SO<sub>2</sub> on Pt electrodes with sulphur-oxygen adsorbed species," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 394, pp. 217–227, 1995.
- [5] C. Quijada, A. Rodes, J. L. Vázquez, J. M. Pérez, and A. Aldaz, "Electrochemical behaviour of aqueous sulphur dioxide at polycrystalline Pt electrodes in acidic medium. A voltammetric and in-situ FT-IR study Part II. Promoted oxidation of sulphur dioxide. Reduction of sulphur dioxide," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 398, no. 1–2, pp. 105–115, 1995.
- [6] M. Osawa and K. Yoshii, "In Situ and Real-Time Surface-Enhanced Infrared Study of," *Applied spectroscopy*, vol. 51, no. 4, pp. 512–518, 1997.
- [7] F. Ozanam and J.-N. Chazalviel, "Fourier transform, electromodulated, infrared spectrometer for studies at the electrochemical interface," *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, no. 2, pp. 242–248, 1988.
- [8] J.-N. Chazalviel, V. M. Dubin, K. C. Mandal, and F. Ozanam, "Modulated Infrared Spectroscopy at the Electrochemical Interface," *Applied spectroscopy*, vol. 47, no. 9, pp. 1411–1416, 1993.
- [9] F. Ozanam, C. Da Fonseca, A. Venkateswara, and J.-N. Chazalviel, "In Situ Spectroelectrochemical Study of the Anodic Dissolution of Silicon by Potential-Difference and Electromodulated FT-IR Spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 51, no. 4, pp. 519–525, 1997.
- [10] C. M. Pharr and P. R. Griffiths, "Step-Scan FT-IR Spectroelectrochemical Analysis of Surface and Solution Species in the Ferricyanide/Ferrocyanide Redox Couple," *Analytical Chemistry*, vol. 69, no. 22, pp. 4665–4672, 1997.
- [11] B. Budevská and P. R. Griffiths, "Step-Scan FT-IR External Reflection Spectrometry of the Electrode / Electrolyte Interface by Potential Modulation," *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 21, pp. 2963–2971, 1993.

- [12] K. Ataka, Y. Hara, and M. Osawa, "A new approach to electrode kinetics and dynamics by potential modulated Fourier transform infrared spectroscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 473, no. 1–2, pp. 34–42, 1999.
- [13] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and a. J. McQuillan, "Raman spectra from electrode surfaces," *Journal of Chemical Society, Chemical Communication.*, 1973, pp. 80–81.
- [14] D. L. Jeanmaire, M. R. Suchanski, and R. P. Van Duyne, "Resonance Raman Spectroelectrochemistry. I. The Tetracyanoethylene Anion Radical," *Journal of American Chemical Society*, vol. 97, no. 7, pp. 1699–1707, 1975.
- [15] H. Nguyen Thi Le, M. C. Bernard, B. Garcia-Renaud, and C. Deslouis, "Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron," *Synthetic Metals*, vol. 140, pp. 287–293, 2004.
- [16] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, and I. Harada, "Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-<sup>13</sup>C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states," *Synthetic Metals*, vol. 24, no. 4, pp. 329–341, 1988.
- [17] E. Faulques, W. Wallnöfer, and H. Kuzmany, "Vibrational analysis of heterocyclic polymers: A comparative study of polythiophene, polypyrrole, and polyisothianaphene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 12, p. 7585, 1989.
- [18] H. Kuzmany and N. S. Sariciftci, "Spectro-electrochemical studies of polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 18, no. 1–3, pp. 353–358, 1987.
- [19] N. S. Sariciftci and H. Kuzmany, "Optical spectroscopy and resonance Raman scattering of polyaniline during electrochemical oxidation and reduction," *Synthetic Metals*, vol. 21, no. 1–3, pp. 157–162, 1987.
- [20] M. C. Bernard, S. Cordoba-torresi, and A. Hugot-Le Goff, "Electrochromic phenomena in polyaniline films . Effect of pH and influence of the sweep range on cycling lifetimes studied by in situ Raman spectroscopy," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 25, no. 3–4, pp. 225–240, 1992.
- [21] S. Leopold, J. C. Arrayet, J. L. Bruneel, M. Herranen, J. O. Carlsson, F. Argoul, and L. Servan, "In Situ CRM Study of the Self-Oscillating Cu-(II)-Lactate and Cu(I)-Tartrate Systems," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 7, pp. C472–C477, 2003.
- [22] C. Amatore, F. Bonhomme, J.-L. Bruneel, L. Servant, and L. 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*, vol. 484, no. 1, pp. 1–17, 2000.

- [23] C. Amatore, J. Bruneel, L. Servant, and L. Thouin, "Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode Part I. Confocal resonance Raman microscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 2, pp. 235–239, 2000.
- [24] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008.
- [25] J. J. Kim, D. A. Tryk, T. Amemiya, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Color impedance and electrochemical impedance studies of WO<sub>3</sub> thin films: Behavior of thinner films in non-aqueous electrolyte IO," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 433, pp. 9–17, 1997.
- [26] J. J. Kim, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Color impedance and electrochemical impedance studies of WO<sub>3</sub> thin films: H<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> transport," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 435, pp. 31–38, 1997.
- [27] G. Garcia-Belmonte, P. R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, and J. Bisquert, "Relaxation processes in the coloration of amorphous WO<sub>3</sub> thin films studied by combined impedance and electro-optical measurements," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 1, p. 853, 2004.
- [28] O. Bohnke, B. Vuillemin, C. Gabrielli, M. Keddou, H. Perrot, H. Takenouti, and R. Torresi, "An electrochemical quartz crystal microbalance study of lithium insertion into thin films of tungsten trioxide I. Modeling of the ionic insertion mechanism," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 17, pp. 2755–2764, 1995.
- [29] M. Kalaji and L. M. Peter, "Optical and Electrical A.C. Response of Polyaniline Films," *Journal of Chemical Society*, vol. 87, no. 6, pp. 853–860, 1991.
- [30] T. Amemiya, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Faradaic charge transfer with double-layer charging and/or adsorption-related charging at polymer-modified electrodes as observed by color impedance spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 38, pp. 9736–9740, 1993.
- [31] T. Amemiya, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Frequency-Resolved Faradaic Processes in Polypyrrole Films Observed by Electromodulation Techniques: Electrochemical Impedance and Color Impedance Spectroscopies," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 16, pp. 4187–4191, 1993.
- [32] T. Kakiuchi and Y. Takasu, "Differential Cyclic Voltfluorometry and Chronofluorometry of the Transfer of Fluorescent Ions across the hane-Water Interface," *Analytical Chemistry*, vol. 66, no. 11, pp. 1853–1859, 1994.
- [33] T. Kakiuchi and Y. Takasu, "Potential-Step chronofluorometric response of fluorescent-ion transfer across a liquid/liquid interface," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 381, pp. 5–9, 1995.
- [34] T. Kakiuchi and Y. Takasu, "Potential-Step Chronofluorometry of the Kinetics of Eosin Y Dianion Transfer across the 1,2-Dichloroethane/Water Interface," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 31, pp. 5963–5968, 1997.

## Bibliographie

- [35] H. Nagatani and T. Sagara, "Potential-modulation spectroscopy at solid/liquid and liquid/liquid interfaces.," *Analytical sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 1041–8, 2007.
- [36] H. Nagatani, D. J. Fermi, and H. H. Girault, "A Kinetic Model for Adsorption and Transfer of Ionic Species at Polarized Liquid|Liquid Interfaces as Studied by Potential Modulated Fluorescence Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 39, pp. 9463–9473, 2001.
- [37] H. Nagatani, R. A. Iglesias, D. J. Fermi, and H. H. Girault, "Adsorption Behavior of Charged Zinc Porphyrins at the Water / 1, 2-Dichloroethane Interface Studied by Potential Modulated Fluorescence Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 29, pp. 6869–6876, 2000.
- [38] J. C. Chiang and A. G. Macdiarmid, "Polyaniline: Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime," *Synthetic Metals*, vol. 13, pp. 193–205, 1986.
- [39] J. P. Travers, F. Genoud, C. Menardo, and M. Nechtschein, "Polyaniline: a material still under discussion," *Synthetic Metals*, vol. 35, no. 1–2, pp. 159–168, 1990.
- [40] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2001.
- [41] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. 1987, (New York: John Wiley & Sons).
- [42] U. Rammelt and G. Reinhard, "On the Applicability of a Constant Phase Element (CPE) to the estimation of roughness of Solid Metal-Electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 6, pp. 1045–1049, 1990.
- [43] G. J. Brug, A. L. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the presence of a Constant Phase Element," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 176, pp. 275–295, 1984.
- [44] T. Pajkossy, "Impedance of rough capacitive electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 364, no. 1–2, pp. 111–125, 1994.
- [45] T. Pajkossy, D. M. Kolb, and T. Wandlowski, "Impedance aspects of adsorption on gold single crystal electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 414, pp. 209–220, 1996.
- [46] T. Pajkossy, "Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions — Surface roughness, CPE and related issues," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 25–28, pp. 1997–2003, 2005.

- [47] Z. Kerner and T. Pajkossy, "Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 448, no. 1, pp. 139–142, 1998.
- [48] Z. Kerner and T. Pajkossy, "On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 2–3, pp. 207–211, 2000.
- [49] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 2, p. C81, 2007.
- [50] I. Frateur, V. M.-W. Huang, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 25, pp. 7386–7395, 2008.
- [51] R. Antaño-Lopez, M. Keddad, and H. Takenouti, "A new experimental approach to the time-constants of electrochemical impedance: frequency response of the double layer capacitance," *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 24–25, pp. 3611–3617, 2001.
- [52] E. R. Larios-Durán, R. Antaño-López, M. Keddad, Y. Meas, H. Takenouti, and V. Vivier, "Dynamics of double-layer by AC Modulation of the Interfacial Capacitance and Associated Transfer Functions," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6292–6298, 2010.
- [53] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chemical Physics Letters*, vol. 26, no. 2, pp. 163–166, 1974.
- [54] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, "Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode," *Journal of American Chemical Society*, vol. 99, no. 15, pp. 5215–5217, 1977.
- [55] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, "Surface Raman Spectroelectrochemistry .1. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic-amines adsorbed on anodized Silver Electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 84, no. 1, pp. 1–20, 1977.
- [56] N. Félidj, J. Aubard, and G. Lévi, "Discrete dipole approximation for ultraviolet-visible extinction spectra simulation of silver and gold colloids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 3, p. 1195, 1999.
- [57] W. B. Caldwell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, J. C. Hulteen, and R. P. Van Duyne, "Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylazobenzenes on Au(111)/Mica Films: Surface-Enhanced Raman Scattering Response vs Surface Morphology," *Langmuir*, vol. 10, no. 11, pp. 4109–4115, 1994.

- [58] P. Allongue and S. Joiret, "Structure sensitive in situ Raman study of iron passive films using SERS-active Fe/Au(111) substrates," *Physical Review B*, vol. 71, no. 11, p. 115407, 2005.
- [59] T. Wandlowski, K. Ataka, and D. Mayer, "In Situ Infrared Study of 4, 4' - Bipyridine Adsorption on Thin Gold Films," *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4331–4341, 2002.
- [60] A. Hamelin, "Harmonie des observations in-situ STM et électrochimiques sur électrodes monocristallines d'or," *Le Journal de Physique IV*, vol. 04, no. C1, pp. C1–315–C1–322, 1994.
- [61] D. M. Kolb and J. Schneider, "Surface Reconstruction in Electrochemistry: Au(100)-(5x20), Au(111)-(1x23) and Au(110)-(1x2)," *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 3, pp. 929–936, 1986.
- [62] D. Eberhardt, E. Santos, and W. Schmickler, "Impedance studies of reconstructed and non-reconstructed gold single crystal surfaces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 419, no. 1, pp. 23–31, 1996.
- [63] J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport, and H. S. Isaacs, "In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption," *Physical Review*, vol. 46, no. 16, pp. 321–338, 1992.
- [64] D. S. Corrigan and M. J. Weaver, "Adsorption and Oxidation of Benzoic Acid, Benzoate, and Cyanate at Gold and Platinum Electrodes As Probed by Potential-Difference Infrared Spectroscopy," *Langmuir*, vol. 4, no. 3, pp. 599–606, 1988.
- [65] O. Pluchery and A. Tadjeddine, "Investigation of the adsorption of 4-cyanopyridine on Au(111) by in situ visible–infrared sum frequency generation," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, no. 1–2, pp. 379–387, 2001.
- [66] O. Pluchery, V. Climent, A. Rodes, and A. Tadjeddine, "Hydrolysis of the 4-cyanopyridine on a Au ( 111 ) electrode studied by vibrational spectroscopies," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 4319–4329, 2001.
- [67] R. W. Green and H. K. Tong, "The Constitution of the Pyridine Monocarboxylic Acids in their Isoelectric Forms," *Journal of American Chemical Society*, vol. 78, pp. 4896–4900, 1956.
- [68] J. S. Suh and J. Kim, "Three distinct geometries of surface-adsorbed carboxylate groups," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 29, no. 2, pp. 143–148, Feb. 1998.
- [69] R. Wen and Y. Fang, "Adsorption of pyridine carboxylic acids on silver surface investigated by potential-dependent SERS," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 39, no. 1, pp. 106–113, 2005.

- [70] R. Wen and Y. Fang, "An investigation of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect from a new substrate of silver-modified silver electrode.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 292, no. 2, pp. 469–75, 2005.
- [71] D. H. Dressler, Y. Mastai, M. Rosenbluh, and Y. Flegler, "Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe for orientation of pyridine compounds on colloidal surfaces," *Journal of Molecular Structure*, vol. 935, no. 1–3, pp. 92–96, 2009.
- [72] L.-R. Wang and Y. Fang, "IR-SERS study and theoretical analogue on the adsorption behavior of pyridine carboxylic acid on silver nanoparticles.," *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, vol. 63, no. 3, pp. 614–8, 2006.
- [73] L. K. Noda and O. Sala, "SERS effect of isonicotinic acid adsorbed on a copper electrode," *Journal of Molecular Structure*, vol. 162, pp. 11–17, 1987.
- [74] J. Barthelmes and W. Plieth, "SERS Investigations on the Adsorption of Pyridine Carboxylic Acids on Silver-Influence of pH and Supporting Electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 15, pp. 2487–2490, 1995.
- [75] S. M. Park, K. Kim, and M. S. Kim, "Adsorption of picolinic and nicotinic acids on a silver sol surface investigated by Raman spectroscopy," *Journal of Moléculaire Structre*, vol. 344, pp. 195–203, 1995.
- [76] N. Nanbu, F. Kitamura, T. Ohsaka, and K. Tokuda, "Adsorption behavior of pyridinecarboxylic acids in acidic solution on a polycrystalline gold electrode surface studied by infrared reflection adsorption spectroscopy," *Electrochemistry*, vol. 67, no. 12, pp. 1165–1167, 1999.
- [77] B. Han, Z. Li, and T. Wandlowski, "Adsorption and self-assembly of aromatic carboxylic acids on Au/electrolyte interfaces.," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 388, no. 1, pp. 121–9, 2007.
- [78] Y. Kim, K. Cho, K. Lee, J. Choo, M. Gong, and S.-W. Joo, "Electric field-induced adsorption change of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid on gold, silver, and copper electrode surfaces investigated by surface-enhanced Raman scattering," *Journal of Molecular Structure*, vol. 878, no. 1–3, pp. 155–161, 2008.
- [79] Y.-X. Diao, M.-J. Han, L.-J. Wan, K. Itaya, T. Uchida, H. Miyake, A. Yamakata, and M. Osawa, "Adsorbed structures of 4,4'-bipyridine on Cu(111) in acid studied by STM and IR.," *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 22, no. 8, pp. 3640–6, 2006.
- [80] A. P. Martins Camargo, "An Electrochemical Study of the Adsorption and Coadsorption Behavior of Selected Purines, Pyrimidines and Nucleosides on Au(111)," 2004.

## Bibliographie

- [81] B. Han, Z. Li, S. Pronkin, and T. Wandlowski, "In situ ATR-SEIRAS Study of Adsorption and Phase Formation of Trimesic Acid on Au (111 - 25 nm) Film Electrodes," *Can. J. Chem.*, vol. 82, pp. 1481–1494, 2004.
- [82] G.-J. Su, H.-M. Zhang, L.-J. Wan, C.-L. Bai, and T. Wandlowski, "Potential-Induced Phase Transition of Trimesic Acid Adlayer on Au(111)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 6, pp. 1931–1937, 2004.
- [83] A. Smekal, "Zur Quantentheorie der Dispersion," *Naturwissenschaften*, vol. 11, no. 43, pp. 873–875, 1923.
- [84] C.V. Raman, "A new radiation," *Indian J. Phys.*, vol. 2, pp. 387–398, 1928.
- [85] M. Moskovits, "Surface selection rules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 9, p. 4408, 1982.
- [86] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, a. Hohenau, G. Schider, a. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 18, p. 3095, 2003.
- [87] R. M. Stockle, Y. D. Suh, V. Deckert, and R. Zenobi, "Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy," *Chemical Physics Letters*, vol. 318, pp. 131–136, 2000.
- [88] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, and L. Robbiola, "The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 1, pp. 159–170, 2009.
- [89] L. D. Bruke and P. F. Nugent, "The Electrochemistry of Gold: I The Redox Behaviour of the Metal in Aqueous Media," *Gold Bulletin*, vol. 30, no. 2, pp. 43–53, 1997.
- [90] L.-H. Shao, M. Ruther, S. Linden, S. Essig, K. Busch, J. Weissmüller, and M. Wegener, "Electrochemical modulation of photonic metamaterials.," *Advanced materials*, vol. 22, no. 45, pp. 5173–7, 2010.
- [91] F. R. Dollish, W. G. Fateley, and F. F. Bentley, *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*. 1974, pp. 162–178, 263–271.
- [92] J. H. . Green, W. Kynaston, and H. M. Paisley, "Vibrational spectra of monosubstituted pyridines," *Spectrochimica acta*, vol. 19, pp. 549–564, 1963.
- [93] E. B. Wilson, "The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule," *Physical Review*, vol. 45, pp. 706–714, 1934.
- [94] P. Gao and M. J. Weaver, "Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe of adsorbate-surface bonding: benzene and monosubstituted benzenes adsorbed at gold electrodes," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 23, pp. 5040–5046, 1985.

- [95] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chemical Physics Letters*, vol. 26, no. 2, pp. 163–166, 1974.
- [96] M. Moskovits and J. S. Suh, "Surface Geometry Change in 2-Naphthoic Acid Adsorbed on Silver," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 22, pp. 6327–6329, 1988.
- [97] A. Hamelin, "Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 407, pp. 1–11, 1996.
- [98] U. Zhumaev, A. V. Rudnev, J.-F. Li, A. Kuzume, T.-H. Vu, and T. Wandlowski, "Electro-oxidation of Au(111) in contact with aqueous electrolytes: New insight from in situ vibration spectroscopy," *Electrochimica Acta*, 2013.
- [99] V. D. Jovic, "Determination of the correct value of Cdl from the impedance results fitted by the commercially available software," *Research Solutions and Resources*, 2003.
- [100] G. Beltramo, M. Giesen, and H. Ibach, "Anomalous Helmholtz-capacitance on stepped surfaces of silver and gold," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 18, pp. 4305–4311, 2009.
- [101] C. Ma and J. M. Harris, "Surface-enhanced Raman spectroscopy investigation of the potential-dependent acid-base chemistry of silver-immobilized 2-mercaptobenzoic acid," *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 27, no. 7, pp. 3527–33, 2011.
- [102] S. M. Rosendahl and I. J. Burgess, "Electrochemical and infrared spectroscopy studies of 4-mercaptobenzoic acid SAMs on gold surfaces," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 23, pp. 6759–6767, 2008.

## Annexe

Ajustements des paramètres à l'aide du circuit de Randles et pseudo capacité calculée à partir de la formule de Brug pour les résultats d'impédance classique obtenus sur un film d'or dans :

- HClO<sub>4</sub> 0,1 M (voir Figure 5.19) :

Potentiel (V <sub>SSE</sub> )	R <sub>1</sub> (Ω)	Q (S.s <sup>α</sup> )	α	R <sub>2</sub> (Ω)	χ <sup>2</sup>	pseudoC (μF)
-0.40	16.9	2.6E-5	0.97	6.6E4	0.005	20.2
-0.20	19.6	2.5E-5	0.97	1.1E5	0.006	19.4
-0.15	18.2	3.0E-5	0.96	1.3E5	0.005	21.6
-0.10	18.0	4.0E-5	0.96	1.9E5	0.512	25.1
-0.05	18.0	4.0E-5	0.96	1.6E5	0.003	29.5
0.00	17.9	5.2E-5	0.95	2.8E5	0.006	37.3
0.05	17.7	7.0E-5	0.94	1.8E18	0.006	47.2
0.10	17.9	8.8E-5	0.94	2.6E18	0.009	55.9
0.15	18.0	9.0E-5	0.94	1.5E18	0.01	58.6

- HClO<sub>4</sub> 0,1 M + INA 10<sup>-3</sup> M (voir Figure 5.19) :

Potentiel (V <sub>SSE</sub> )	R <sub>1</sub> (Ω)	Q (S.s <sup>α</sup> )	α	R <sub>2</sub> (Ω)	χ <sup>2</sup>	pseudoC (μF)
-0.40	17.8	2.2E-5	0.96	3.0E4	0.003	15.7
-0.30	17.8	1.9E-5	0.97	7.8E4	0.0035	14.7
-0.25	18.0	1.9E-5	0.97	7.7E4	0.0068	14.6
-0.20	15.0	2.1E-5	0.96	7.5E4	0.0039	15.5
-0.15	15.3	2.5E-5	0.96	2.3E4	0.0098	17.0
-0.10	15.2	3.0E-5	0.95	4.1E4	0.0065	19.8
-0.05	16.0	3.9E-5	0.94	2.1E5	0.0035	24.9
0.00	13.5	5.7E-5	0.93	9.3E4	0.0044	33.6
0.05	13.3	7.9E-5	0.91	8.3E4	0.0062	41.0
0.10	13.3	8.9E-5	0.91	4.4E18	0.01	45.3

- $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M (voir Figure 5.20) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.40	106	6.1E-5	0.95	1.0E18	0.02	47.0
-0.35	107.2	6.5E-5	0.94	1.0E18	0.02	47.5
-0.30	107.9	6.3E-5	0.94	1.0E18	0.02	45.6
-0.25	108.8	7.4E-5	0.93	1.0E18	0.02	51.3
-0.20	109.9	7.7E-5	0.92	1.0E18	0.02	50.9
-0.15	109.6	7.6E-5	0.92	1.0E18	0.02	50.0
-0.10	106	7.9E-5	0.91	1.0E18	0.010	48.9
-0.05	105.8	9.1E-5	0.9	1.0E18	0.003	54.2
0.00	105.7	1.2E-4	0.88	1.0E18	0.003	64.0
0.05	106.4	1.2E-4	0.87	1.0E18	0.002	64.8
0.10	106.8	1.4E-4	0.83	1.0E18	0.003	57.6

- $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M + INA  $10^{-3}$  M (voir Figure 5.20) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.40	106.2	2.1E-5	0.97	5.0E+17	0.002	17.7
-0.35	106.4	2.3E-5	0.97	5.0E+17	0.009	19.0
-0.30	106.7	2.4E-5	0.97	1.0E+18	0.006	20.2
-0.25	106.5	2.7E-5	0.97	1.0E+18	0.004	22.3
-0.20	105.7	3.2E-5	0.96	8.0E+17	0.004	25.5
-0.15	105.8	3.8E-5	0.96	7.0E+18	0.005	30.4
-0.10	106.0	5.0E-5	0.96	8.0E+17	0.005	40.3
-0.05	105.2	7.7E-5	0.95	5.0E+18	0.02	59.6
0.00	106.4	1.3E-4	0.95	1.0E+18	0.003	102
0.05	107.2	1.6E-4	0.95	9.0E+17	0.003	131
0.10	108.0	1.8E-4	0.94	4.0E+17	0.004	142
0.15	109.0	1.6E-4	0.93	9.0E+17	0.004	116
0.20	110.6	1.1E-4	0.95	1.0E+18	0.004	86.1
0.25	114.0	8.6E-5	0.95	1.0E+18	0.01	67.5
0.30	115.5	7.7E-5	0.94	1.0E+18	0.06	57.0

- $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  M seul en solution + INA sur l'électrode (voir Figure 5.20) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.40	96.6	3.2E-5	0.94	4.0E4	0.026	22.0
-0.30	96.5	4.0E-5	0.93	3.6E4	0.025	26.1
-0.20	96.3	5.9E-5	0.89	9.0E4	0.023	31.2
-0.15	96.4	6.7E-5	0.89	5.0E18	0.023	35.7
-0.10	97.0	7.3E-5	0.89	5.0E18	0.025	39.3
-0.05	97.1	8.6E-5	0.89	5.0E18	0.005	47.4
0.00	97.2	1.1E-4	0.88	3.0E18	0.008	56.2
0.05	96.8	1.1E-4	0.88	3.0E18	0.012	58.0
0.10	95.5	1.2E-4	0.84	4.0E18	0.034	50.2
0.15	94.7	1.2E-4	0.81	4.0E18	0.039	40.7
0.20	94.2	1.1E-4	0.80	4.0E18	0.039	33.1
0.25	94.5	9.4E-5	0.80	4.0E18	0.027	28.7
0.30	94.8	8.5E-5	0.81	5.0E18	0.02	27.3

- $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  M (voir Figure 5.21) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.40	1020	3.7E-5	0.91	2.8E4	0.045	26.6
-0.35	996	3.9E-5	0.89	2.8E4	0.043	26.6
-0.30	1000	3.6E-5	0.93	2.3E4	0.00356	27.6
-0.25	997	3.5E-5	0.93	2.8E4	0.0165	27.0
-0.20	994	3.4E-5	0.93	7.3E4	0.00425	26.0
-0.15	990	3.3E-5	0.92	2.7E5	0.0028	24.3
-0.10	990	3.2E-5	0.92	3.5E5	0.66	23.9
-0.05	989	3.6E-5	0.92	5.7E5	0.0034	26.4
0.00	988	4.4E-5	0.92	5.1E5	0.0055	33.0

- $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  M + INA  $10^{-3}$  M (voir Figure 5.21) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.40	1161	2.4E-5	0.95	5.3E4	0.014	19.8
-0.30	1164	2.5E-5	0.95	1.1E5	0.006	20.9
-0.20	1161	3.1E-5	0.94	4.8E5	0.0055	25.1
-0.15	1161	3.5E-5	0.93	9.4E5	0.0051	27.7
-0.10	1157	4.0E-5	0.92	1.0E6	0.0079	30.7
-0.05	1158	4.9E-5	0.92	1.4E6	0.0076	38.5
0.00	1158	6.9E-5	0.92	2.0E6	0.0076	55.1
0.05	1160	1.0E-4	0.92	6.5E17	0.07	82.9
0.10	1158	1.5E-4	0.93	6.0E17	0.07	126.8

- $\text{HClO}_4$   $2.10^{-3}$  M (voir Figure 5.22) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.400	467.4	5.4E-5	0.92	4.9E18	0.037	39
-0.350	467.7	5.4E-5	0.92	4.9E18	0.024	39.3
-0.300	469.2	5.4E-5	0.93	4.9E18	0.0076	40.9
-0.250	470.3	5.6E-5	0.92	4.9E18	0.0072	40.6
-0.200	471	7.7E-5	0.89	5.11E18	0.01	50.9
-0.150	471.2	6.3E-5	0.91	4.8E18	0.0067	44.7
-0.125	473.8	6.8E-5	0.9	5.0E18	0.013	46.5
-0.100	475.9	6.4E-5	0.91	5.3E18	0.0069	45.0
-0.075	476.3	6.4E-5	0.92	5.3E18	0.0074	47.1
-0.050	477.1	6.6E-5	0.92	5.2E18	0.008	49.2
-0.025	478	7.1E-5	0.91	5.0E18	0.0078	50.7
0.00	478.9	7.5E-5	0.91	5.0E18	0.0077	54.1
0.025	479.2	7.6E-5	0.91	5.0E18	0.0073	55.0
0.050	479.1	7.5E-5	0.91	5.0E18	0.0074	53.7
0.075	480	7.4E-5	0.91	5.1E18	0.009	53.4
0.100	481.3	8.3E-5	0.89	5.1E18	0.01	55.9

- $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  M + INA  $10^{-3}$  M (voir Figure 5.22) :

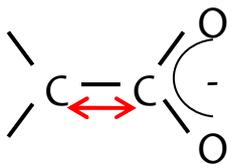
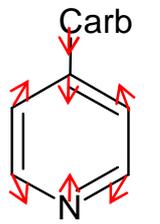
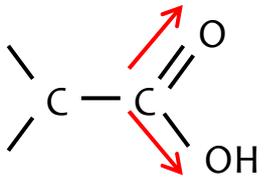
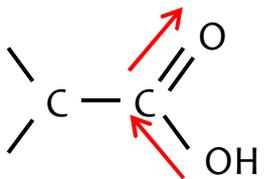
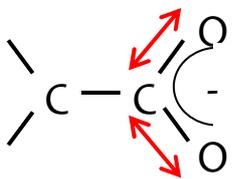
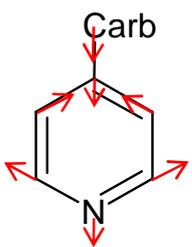
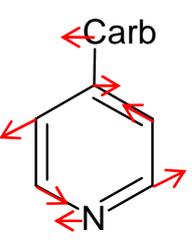
Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.4	981.5	2.5E-5	0.92	1,00E+19	0.05	18.6
-0.35	977.7	2.6E-5	0.92	4.0E19	0.02	18.6
-0.3	971.3	2.7E-5	0.92	4.07E19	0.04	19.6
-0.25	965.3	3.0E-5	0.91	3.85E19	0.04	21.2
-0.2	965.2	3.5E-5	0.91	3.6E19	0.01	24.9
-0.15	961.8	4.2E-5	0.9	3.5E19	0.01	29.8
-0.1	954.5	5.3E-5	0.88	3.6E19	0.01	35.6
-0.05	955.4	6.9E-5	0.88	3.1E19	0.01	47.3
-0.025	955.3	7.8E-5	0.88	3,00E+19	0.01	54.8
0	954.1	8.8E-5	0.89	3,00E+19	0.01	65.0
0.025	953.8	9.8E-5	0.9	2.5E19	0.01	75.0
0.05	953.4	1.1E-4	0.91	2.3E19	0.01	85.3
0.075	951.7	1.2E-4	0.91	2.2E19	0.01	94.7
0.1	949.7	1.3E-4	0.92	2,00E+19	0.01	108.2
0.125	948.4	1.4E-4	0.92	2,00E+19	0.01	117.0
0.15	947.3	1.3E-4	0.92	2,00E+19	0.01	110.6

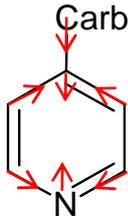
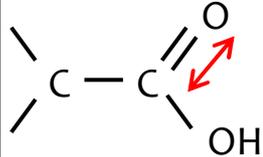
- $\text{HClO}_4$   $10^{-3}$  M seul en solution + INA sur l'électrode (voir Figure 5.22) :

Potentiel ( $V_{\text{SSE}}$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$	pseudoC ( $\mu\text{F}$ )
-0.4	490.3	3.9E-5	0.89	1.3E19	0.02	24.0
-0.35	491.7	4.1E-5	0.89	1.2E19	0.007	25.1
-0.3	492.8	4.4E-5	0.89	1.2E19	0.007	27.1
-0.25	494	4.9E-5	0.89	1.1E19	0.009	30.8
-0.2	495	5.5E-5	0.9	1.0E19	0.01	37.2
-0.15	495.9	5.9E-5	0.92	1.0E19	0.01	43.3
-0.1	494.7	6.3E-5	0.92	1.0E19	0.01	46.5
-0.05	493.4	7.0E-5	0.92	1.0E19	0.01	52.4
0	492.6	7.8E-5	0.91	1.0E19	0.009	56.4
0.05	492.1	8.1E-5	0.9	1.0E19	0.009	57.0
0.1	492.6	1.0E-4	0.86	8.8E18	0.01	63.4
0.15	490.7	1.2E-4	0.81	8.0E18	0.02	62.4

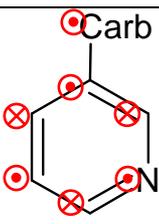
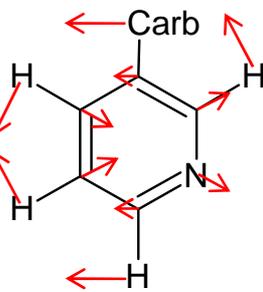
Représentation des vibrations associées aux spectres des différentes formes de l'acide isonicotinique en solution :

Cation	Zwitterion	Anion	Attribution	Représentation des vibrations
650 m	652 m	665 m	6b $\alpha(\text{C-C-C})$	
807 m	-	-	$\delta(\text{COOH})$	
-	845 m	848 m	$\delta(\text{COO}^-)$	
1010 F	1009 F	1007 F	12 (respiration trigonale)	
1062 f	1060 f	1066 m	18a $\beta(\text{C-H})$	
1140 m	-	-	$\nu_s(\text{CCOOH})$	

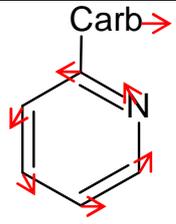
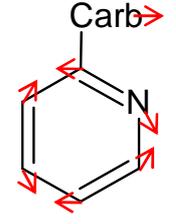
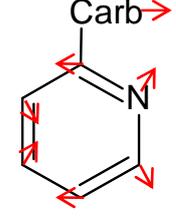
-	1150 m	1152 m	$\nu_s(\text{CCOO}^-)$	
1204 tf	1203 tf	1218 f	9a $\beta(\text{C-H})$	
1247 tf	1250 tf	-	$\delta(\text{N}^+-\text{H})$	
1282 tf	-	-	$\nu_s(\text{CO}(\text{H}))$	
1300 tf	-	-	$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}(\text{H}))$	
-	1385 m	1390 m	$\nu_s(\text{COO}^-)$	
1507 tf	1502 tf	1498 tf	19a $\nu(\text{C-C//C-N})$	
-	-	1550 tf	8b $\nu(\text{C-C})$	

1645 m	1644 m	1610 m	8a $\nu(\text{C-C})$	
1727 m	-	-	$\nu(\text{C=O})$	

Représentation des vibrations supplémentaires associées aux spectres des différentes formes de l'acide nicotinique en solution :

Cation	Zwitterion	Anion	Attribution	Représentation des vibrations
-	694 f	706 f	4 $\phi(\text{C-C})$	
1115 f	1113 f	-	18b $\beta(\text{C-H})$	

Représentation des vibrations supplémentaires associées aux spectres des différentes formes de l'acide picolinique en solution :

Cation	Zwitterion	Anion	Attribution	Représentation des vibrations
1290 f	1299 f	1291 f	3	
-	1390 F	1392 F	$\nu_s(\text{COO}^-) + 14 \nu(\text{C-C}, \text{C-N})$	
-	1438 tf	1438 m	19b $\nu(\text{C-C}, \text{C-N})$	

## Liste des abréviations et symboles

### Liste des abréviations :

AFT : Analyseur de Fonction de Transfert

CC : Couche Compacte

CCD : Charge Coupled Device

CD : Couche Diffuse

CPE : Constant Phase Element (element à phase constante)

DFT : Density Functional Theory

EBSA : Electron Back Scatter Diffraction (diffraction des électrons rétrodiffusés)

EMIRS : Electrochemical Modulated Infrared Reflection Spectroscopy

FTIR : Fourier Transformed Infrared

INA : Acide isonicotinique

IR : Infrarouge

IRAS : Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy

L.A.S.E.R : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

NA : acide nicotinique

PA : acide picolinique

Pcn : Potentiel de charge nulle

PEH : Plan Externe de Helmholtz

PIH : Plan Interne de Helmholtz

PMIRRAS : Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy

SEMFEF : Scanning Electron Microscope-Field Emission Guns

SEIRAS : Surace Enhanced InfraRed Absorption

SERS : Surface Enhanced Raman Scattering

SFG : Sum Frequency Generation

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SNIFTIRS : Substractively Normalized Interfacial Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy

SSE : Sulfate Saturated Electrode

STM : Scanning Tunneling Microscopy ou Microscopie à effet Tunnel

TCNQ : Tetracyanoquinodimethane

TMA : Acide trimésique

Liste des symboles :

$\alpha^*$  : polarisabilité

$\alpha$  : coefficient CPE

$\frac{\Delta Y}{\Delta X}$  : Fonction de transfert, X : grandeur d'entrée, Y : grandeur de sortie

$\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann

$\sigma_{ad}$  : coefficient de Warburg

$\bar{\mu}_i$  : moment dipolaire induit

$\bar{\mu}_p$  : moment dipolaire

$\bar{\mu}_{tot}$  : moment dipolaire total

$\bar{v}$  : nombre d'onde

$\nu_0$  : fréquence du photon incident

$\phi$  : déphasage

$\omega$  : pulsation ou basse fréquence

$\Omega$  : Ohm ou haute fréquence

A : surface

$A_{sol}^-$  : anion en solution

$A_{ads}^{1-\lambda}$  : espèce adsorbée

C : capacité

$C_{ad}$  : capacité d'adsorption

$C_{dif}$  : capacité différentielle

$C_{dl}$  : capacité de double couche

$C_{GC}$  : capacité de Gouy-Chapman

$C_H$  : capacité de Helmholtz

$C_{int}$  : capacité intégrale

$C_O^S$  : concentration en solution des espèces oxydées

$C_R^S$  : concentration en solution des espèces réduites

$D_O$  : coefficient de diffusion des espèces oxydées

$D_R$  : coefficient de diffusion des espèces réduites

$e$  : l'émissivité

$E$  : potentiel

$\vec{E}_0$  : amplitude du champ électrique

$E_0$  : potentiel de polarisation

$E_{loc}$  : champ électrique local

$f$  : fréquence

$F$  : constante de Faraday

$f_d$  : facteur dissipatif

$\langle G_{SERS} \rangle$  : gain du signal SERS

$h$  : constante de Planck

$h$  : réponse impulsionnelle (équation 2.12)

$I$  : courant

$I_0$  : intensité incidente (équation 2.10)

$I_{SERS}$  : intensité du signal Raman SERS

$j$  : nombre imaginaire ( $j = \sqrt{-1}$ )

$k$  : constante de Boltzmann

$M_{loc}$  : gain à l'excitation

$N_n$  : nombre de molécules l'état  $n$

## Liste des abréviations et symboles

$N_{n+1}$  : nombre de molécules l'état  $n+1$

O : grandeur optique

$P_{lum}$  : puissance lumineuse

Q : pseudocapacité

Q : charge (équations pages 65 et 66)

$Q_0$  : position initiale du centre de masse

Q(t) : variation du centre de masse

r : capacité calorifique de la résistance

R : constante des gaz parfaits (équation 2.37)

R : résistance

$R_{ad}$  : résistance de transfert de charge lors d'une adsorption

$R_e$  : résistance d'électrolyte

$R_t$  : résistance de transfert de charge

T : température

$V_0, V_1, V_2$  : états énergétiques

$\Delta V$  : écart entre les états énergétiques

$W_{ad}$  : impédance de diffusion de Warburg

$X_{\omega}$  : grandeur X déterminée à basse fréquence

$X_{\Omega}$  : grandeur X déterminée à haute fréquence

Z : impédance

$Z_{CPE}$  : impédance du CPE

$Z_F$  : impédance faradique

# Flavie BONDU

## Etude de la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur Au<111> par spectroscopie d'impédance-Raman et modulation de capacité

### Résumé

La spectroscopie Raman permet l'identification de la nature chimique des produits à l'interface. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet quant à elle d'obtenir des informations sur leur cinétique réactionnelle.

Le changement d'orientation d'une molécule adsorbée sur la surface d'une électrode (déterminé par la spectroscopie Raman) doit induire des variations de la capacité de double couche. Celle-ci peut être étudiée par la méthode de modulation de capacité qui permet de déterminer sa valeur à haute fréquence en fonction d'une modulation à basses fréquences.

Ce travail a pour but d'étudier les variations du taux de recouvrement de l'acide isonicotinique (INA), adsorbé sur Au <111> par couplage de l'impédance-Raman et de la modulation de capacité de double couche.

Lors de ce travail, nous avons mis au point le montage permettant de coupler ces deux techniques. Le dispositif expérimental a été validé par l'utilisation de circuits passifs.

Nous avons également déterminé le changement d'orientation de l'INA sur la surface de l'électrode en fonction du potentiel et étudié les variations de capacité de double couche associées. Bien que nous n'ayons pas pu déterminer la nature du lien entre les variations de capacité de double couche et celles des spectres Raman, nous avons pu montrer qu'elles sont maximales dans la même zone de potentiel.

Mots clés : SERS, spectroscopie Raman, SIE, couplage dynamique, acide isonicotinique

### Résumé en anglais

Raman spectroscopy gives chemical identification of interfacial species while electrochemical impedance spectroscopy (EIS) brings information about their kinetic of reaction.

Orientation modification of a molecule adsorbed on an electrode surface (determined by Raman spectroscopy) must induce variations in the double-layer capacitance. This can be studied by the capacitance modulation method which allows for the determination of its value at high frequency when the capacitance modulated at low frequency.

This work aims at studying the variations in the coverage rate of isonicotinic acid (INA) adsorbed on Au <111> by the dynamic coupling of Raman-impedance and double layer capacitance modulation.

During this work, we developed a device which allows coupling of these two techniques. It has been validated by the use of passive circuits.

We also determined the changes in INA orientation at the electrode surface with potential and studied the associated variations of the double layer capacitance. Although we were not able to establish the nature of the interactions between the double layer capacitance and Raman spectra variations, we have shown that they are both exhibit maxima in the same potential range.

Keywords : SERS, Raman spectroscopy, EIS, dynamic coupling, isonicotinic acid

