République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

> Université Dr Moulay Tahar-Saida Faculté des sciences Département de physique



#### MEMOIRE

présenté en vue de l'obtention du titre de

### Licence

#### **Spécialité : PHYSIQUE Option :** Spectroscopie moléculaire

par

## Hakem Soumia , Allou Malika

Sur la thème

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**Sous la direction de :** M. ZEMOULI Mostefa

1

## Table des matières

#### Contexte général

1	Spee	Spectroscopie IR 2						
	1.1	Caract	Caractéristique de la zone spectrale (IR)					
		1.1.1	Le rayonnement infrarouge	3				
	1.2	Etat énergétique d'une molécule						
		1.2.1	Courbe d'énergie potentielle	4				
		1.2.2	Vibrations dans les molécules diatomiques	4				
		1.2.3	Rotation pure dans les molécules Diatomiques	9				
		1.2.4	Vibration-Rotation dans les molécules Diatomiques	10				
		1.2.5	Vibrations dans les molécules polyatomiques	12				
		1.2.6	Modes de vibration	12				
	1.3	le masse et de force de la liaison sur la fréquence d'absorption	13					
		1.3.1	Effet de la force de la liaison	13				
		1.3.2	Effet de la masse des atomes	14				
		1.3.3	Effet de la polarisation du lien	14				
	1.4	Génér	alités sur le spectrométre infrarouge	15				
		1.4.1	Les éléments d'un spectromètre Infrarouge	15				
		1.4.2	Quelques grandeures caractéristiques de spectrométre	19				
		1.4.3	Applications de la spectrométrie infrarouge	23				
2	Spee	Spectroscopie IR à transformée de FOURIER 2						
	2.1	Spectromètre IR dispersifs						
		2.1.1	Principe	26				
		2.1.2	Avantages	27				
		2.1.3	Inconvénients	28				
	2.2	Spect	romètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	28				
		2.2.1	Principe de FTIR	28				
		2.2.2	Interféremétre : L'interféremétre de michelson	29				
		2.2.3	La Transformée de fourier	30				
		2.2.4	Résolution	31				
		2.2.5	Facteurs correctifs appliques a l'interferogramme	32				
Co	onclu	sion		35				

Ι

#### Bibliographie

## Liste des figures

1.1	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	3
1.2	Énergie potentielle de liaison en fonction de la distance internucléaire.	4
1.3	Spectre de HCl gazeux	8
1.4	niveaux d'énergie de rotation	10
1.5	niveaux d'énergie de rotation-vibration	11
1.6	Modes de vibration	12
1.7	influence de la force de la liaison	13
1.8	influence de la masse des atomes	14
1.9	effet de la polarisation du lien	14
1.10	Principe de la transmission	17
1.11	Principe de la réflexion total attenuée sur diamant	17
1.12	Observation d'une raie spectrale avec un pouvoir de résolution $R$	
	croissant. (a) $R\approx0$ ; (b) la raie apparait ; (c) la raie parait double, mais non	
	résolue (on utilise le terme anglais de blend : mélange, d'où le néologisme	
	douteux (raie blindée ) ; (d) les deux raies sont résolues ; (e) la largeur propre	
	des raies est atteinte et augmenter R ne change rien. Le trait horizontal fixe la	
	largeur instrumentale $\Delta u = u_c / R$ utilisée	10
	large uniformatic $\Delta \nu = \nu_0/R$ utilisee	19
1.13	Résolution des spectromètres $\dots \dots \dots$	19 21
1.13	Résolution des spectromètres $\dots \dots \dots$	19 21 26
1.13 2.1	Résolution des spectromètres $\dots \dots \dots$	19 21 26
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.2</li> </ol>	Résolution des spectromètres         Schéma optique d'un spectromètre dispersif à double faisceau.         Schéma de principe d'un spectrométre infrarouge         L'interféremétre de michelson	19 21 26 28
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> </ol>	Résolution des spectromètres	19 21 26 28 29 21
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> <li>2.5</li> </ol>	Résolution des spectromètres	19 21 26 28 29 31
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> <li>2.5</li> <li>2.6</li> </ol>	Résolution des spectromètresSchéma optique d'un spectromètre dispersif à double faisceau.Schéma de principe d'un spectrométre infrarougeL'interféremétre de michelsonFonction CreneauDeux bandes spectrales espaces de D (GAUCHE) et leu interférogramme (DROITE)Transformée de Fourier d'une coupure de ture bayeer	19 21 26 28 29 31 32 22
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> <li>2.5</li> <li>2.6</li> <li>2.7</li> </ol>	Résolution des spectromètres $\ldots$ Schéma optique d'un spectromètre dispersif à double faisceau. $\ldots$ Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge $\ldots$ L'interféremétre de michelson $\ldots$ Deux bandes spectrales espaces de D (GAUCHE) et leu interférogramme (DROITE)Transformée de Fourier d'une coupure de type boxcar $\ldots$ Oucleures fonctions d'absorbtion (CAUCHE) et leur concernes instrumentales	<ol> <li>19</li> <li>21</li> <li>26</li> <li>28</li> <li>29</li> <li>31</li> <li>32</li> <li>32</li> </ol>
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> <li>2.5</li> <li>2.6</li> <li>2.7</li> </ol>	Résolution des spectromètresSchéma optique d'un spectromètre dispersif à double faisceau.Schéma de principe d'un spectrométre infrarougeL'interféremétre de michelsonFonction CreneauDeux bandes spectrales espaces de D (GAUCHE) et leu interférogramme (DROITE)Transformée de Fourier d'une coupure de type boxcarQuelques fonctions d'absorbtion (GAUCHE) et leur concequence instrumentalesaprés TE (DPOITE)	<ol> <li>19</li> <li>21</li> <li>26</li> <li>28</li> <li>29</li> <li>31</li> <li>32</li> <li>32</li> <li>32</li> </ol>
<ol> <li>1.13</li> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> <li>2.5</li> <li>2.6</li> <li>2.7</li> </ol>	Rágeur instrumentale $\Delta \nu = \nu_0/R$ utilisee.Résolution des spectromètresSchéma optique d'un spectromètre dispersif à double faisceau.Schéma de principe d'un spectrométre infrarougeL'interféremétre de michelsonFonction CreneauDeux bandes spectrales espaces de D (GAUCHE) et leu interférogramme (DROITE)Transformée de Fourier d'une coupure de type boxcarQuelques fonctions d'absorbtion (GAUCHE) et leur concequence instrumentalesaprés TF (DROITE)Effet d'une onde disgrete sens ZZE (CAUCHE) et avec un ZZE 2 (DROITE)	<ol> <li>19</li> <li>21</li> <li>26</li> <li>28</li> <li>29</li> <li>31</li> <li>32</li> <li>32</li> <li>33</li> <li>34</li> </ol>

## Contexte général

La spectroscopie infrarouge est une des techniques employée pour l'identification des composés organiques et inorganiques ou pour déterminer la composition d'un échantillon et de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles (en complément d'autres méthodes, la RMN et la spectrométrie de masse). Elle est basée sur l'interaction du rayonnement infrarouge avec les molécules en excitantes leur modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. Les fréquences des modes vibrationnels dépendent de la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et du couplage vibronique associé.

Le spectre d'absorbtion infrarouge d'un échantillon est obtenu lorsque l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge  $(2, 5\mu m < \lambda < 50\mu m)$ . Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec le moment dipolaire de la moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. Ainsi, un mode vibrationnel n'est actif en infrarouge que s'il est associé à des modifications du dipôle permanent. On peut produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'ondes d'absorption.

Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de hauts degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes.

## Chapitre 1

## Spectroscopie IR

#### 1.1 Caractéristique de la zone spectrale (IR)

#### 1.1.1 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-de-là des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu m$  à 1000  $\mu m$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu m$  soit 12500 –  $4000cm^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,525 $\mu m$  soit 4000 –  $400cm^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (251000 $\mu m$  soit 400 –  $10cm^{-1}$ ) (Figure 1.1).



Fréquences (énergies) décroissantes

FIGURE 1.1: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. on utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.[1]

#### 1.2 Etat énergétique d'une molécule

#### 1.2.1 Courbe d'énergie potentielle

La spectroscopie infrarouge (IR)est une méthode de caractérisation des matériaux et joue un rôle complémentaire très important à coté des autres méthodes d'analyse et de caractérisation. L'infrarouge reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux bases physiques de l'infrarouge sur les molécules diatomiques (vibration , rotation ) avant de généraliser cette étude aux molécules polyatomiques.

#### 1.2.2 Vibrations dans les molécules diatomiques

Considérons une molécule diatomique AB et notons r la distance internucléaire. L'énergie potentielle du système est représentée par la courbe suivante (fig 1.4), dite courbe de Morse, dont le minimum correspond à la distance internucléaire d'équilibre  $r_0$ .



FIGURE 1.2: Énergie potentielle de liaison en fonction de la distance internucléaire.

Autour de cette position, nous pouvons effectuer un développement limité dont le premier terme non nul sera en  $(r-r_0)^2$ . Ainsi, au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle peut s'exprimer sous la forme :

$$E = \frac{1}{2}K(r - r_0)^2.$$
 (1.1)

qui correspond à l'énergie d'un oscillateur harmonique, modèle que nous utiliserons pour étudier les vibrations de la liaison A — B.

#### a-L'oscillateur harmonique en mécanique classique

Nous nous placerons dans le référentiel barycentrique du système  $(A, m_A), (B, m_B)$ , galiléen dès lors que le système est isolé, l'étude peut alors se ramener à celle d'une particule de masse  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  dite masse réduite, définie par sa position r (égale à la distance internucléaire) par rapport au centre d'inertie.

Dans ce référentiel, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2}Kr^2$$
(1.2)

Soit en dérivant par rapport au temps :

$$(\mu \ddot{r} + Kr)\dot{r} = 0 \tag{1.3}$$

En supposant de plus que le système n'est pas à l'équilibre ( $\dot{r} \neq 0$ ), nous obtenons l'équation différentielle d'évolution :

$$\ddot{r} + \frac{K}{\mu}r = 0 \tag{1.4}$$

Les solutions sont de la forme :

$$r = A\cos(\omega t + \varphi) \tag{1.5}$$

où  $\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , soit  $\upsilon = \frac{1}{2\Pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , ce qui constitue la loi de Hooke. Nous voyons que la fréquence propre du système dépend de la masse réduite  $\mu$  et de la force de la liaison. Même s'il permet d'expliquer les fréquences d'absorption, le modèle classique ne permet pas de décrire le comportement d'un système soumis à une onde électromagnétique, c'est pourquoi nous allons devoir recourir à une étude quantique, plus pertinente.

#### b-L'oscillateur harmonique en mécanique quantique

L'équation de Schrödinger du système précédent s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\bigtriangledown^2 + \frac{1}{2}Kr^2\right)|\psi(r)\rangle = E|\psi(r)\rangle$$
(1.6)

La résolution mathématique est possible et conduit à des énergies propres de la forme :

$$E_n = h\nu_0(n + \frac{1}{2}) \tag{1.7}$$

où  $\nu_0$  est la fréquence d'absorption déterminée précédemment.

Cette expression nous montre que même à 0 K, il existe une énergie et donc un mouvement de vibration. De plus, les énergies mises en jeu en infrarouge (environ 25  $k.J.mol^{-1}$ ) comparées à l'agitation thermique (2,  $5k.J.mol^{-1}298K$ ), montrent que seul l'état fondamental de vibration sera peuplé.

Les vecteurs propres associés sont déterminés par la formule suivante :

$$|\psi(r)\rangle = \sqrt[4]{\frac{\beta^2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{\frac{\beta^2 r^2}{2}} H_n(Br)$$
(1.8)

où  $\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}$  et où  $H_n(r)$  représente le polynôme d'Hermite d'ordre n, qui seul nous importera par la suite, dont l'expression est donnée par la relation :

$$H_n(r) = (-1)^n e^{r^2} \frac{d^n}{dr^n} e^{-r^2}$$
(1.9)

A présent que les énergies et les fonctions propres associées de l'oscillateur harmonique connues, nous allons pouvoir étudier l'interaction entre ce dernier et une onde électromagnétique.

#### c-Interaction avec une onde électromagnétique

Une onde électromagnétique est composée d'un champ électrique  $\overrightarrow{E}$  et d'un champ magnétique  $\overrightarrow{B}$  qui interagissent respectivement avec le moment dipolaire  $\overrightarrow{\mu}$  et le moment magnétique  $\overrightarrow{\mu_B}$ . L'énergie d'interaction est donnée par la formule suivante :

$$E_{tot} = \overrightarrow{\mu} \overrightarrow{E} + \overrightarrow{\mu_B} \overrightarrow{B}$$
(1.10)

Le terme d'interaction magnétique est négligeable devant le terme d'interaction électrique. Nous en déduisons la forme de l'hamiltonien perturbé par l'onde appliquée :

$$\tilde{H}|\psi(r)\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\bigtriangledown^2 + \frac{1}{2}Kr^2 + \overrightarrow{\mu}\overrightarrow{E}\right)|\psi(r)\rangle = E|\psi(r)\rangle$$
(1.11)

Nous ne traiterons cette perturbation qu'au premier ordre : nous considérerons que les niveaux d'énergie et les états propres de l'oscillateur harmonique ne sont pas modifiés par la perturbation appliquée, cette dernière n'induisant que le passage d'un état vers un autre. Considérons le système dans un état initial i et étudions son passage à l'état j.

La probabilité de passage entre les états i et j est proportionnelle au produit :

$$\varphi_{i \longrightarrow j} \propto \langle \psi_j | H | \psi_i \rangle$$
 (1.12)

que nous pouvons développer :

$$\varphi_{i \longrightarrow j} \propto \langle \psi_j | \tilde{H} | \psi_i \rangle + \langle \psi_j | \overrightarrow{\mu} | \psi_i \rangle \overrightarrow{E}$$
(1.13)

Le premier terme est nul dès lors que  $i \neq j$  puis que les fonctions propres de l'oscillateur harmonique sont orthogonales entre elles, et ce cas ne représente pas une transition. Pour le se cond terme, nous effectuons un développement limité au premier ordre du moment dipolaire électrique :

$$\mu = \mu_0 + r \frac{\partial \mu}{\partial r} \tag{1.14}$$

Il vient alors :

$$\varphi_{i \to j} \propto \left( \langle \Psi_j | \mu_0 | \Psi_i \rangle + \frac{\partial \mu}{\partial r} \langle \Psi_j | r | \Psi_i \rangle \right) \overrightarrow{E}$$
(1.15)

Comme précédemment, le premier terme est nul dès lors que nous observons une transition. Ainsi, pour qu'une transition puisse être observée, il faut que :

\* la vibration modifie la valeur du moment dipolaire électrique  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right) \neq 0$ ,

\* le produit  $\langle \Psi_j | r | \Psi_i \rangle$  soit non nul. Pour cela, il convient d'expliciter le produit à partir des fonctions propres de l'oscillateur harmonique :

$$\langle \Psi_j | r | \Psi_i \rangle \infty \int_{-\infty}^{+\infty} H_j(z) z H_i(z) e^{-z^2} dz$$
 (1.16)

Compte tenu des relations de récurrence vérifiées par les polynômes d'Hermite :

$$H_{n+1}(z) = 2zH_n(z) - 2nH_{n-1}$$
(1.17)

Il vient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_j(z) z H_i(z) e^{-z^2} dz = i \int_{-\infty}^{+\infty} H_j(z) H_{i-1}(z) e^{-z^2} dz + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_j(z) H_{i+1}(z) e^{-z^2} dz$$
(1.18)

or :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{n'}(z) H_n(z) e^{-z^2} dz = \begin{cases} 0 & \text{si } n' \neq n \\ \sqrt{\pi} 2^n n \, ! & \text{si } n' = n \end{cases}$$
(1.19)

Le premier terme est non nul dès lors que j = i - 1(émission) et le second si j = i + 1(absorption). Ce qui nous montre que la transition n'est possible que si  $j = i \pm 1$  et que par conséquent, le quantum d'énergie absorbé ou émis a toujours la seule fréquence , donnée par la loi de Hooke.

#### d-Structure fine

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre, qui induit l'existence d'une structure fine des transitions.Pour observer cette structure fine, il est nécessaire de travailler en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner librement sans changer trop souvent d'état rotationnel lors d'une collision avec une autre molécule .



FIGURE 1.3: Spectre de HCl gazeux

Après avoir établi les différents résultats de spectroscopie infrarouge sur le cas de la molécule diatomique, nous allons généraliser cette étude aux molécules polyatomiques.[2]

#### 1.2.3 Rotation pure dans les molécules Diatomiques

Une molécule diatomique ayant un moment d'inertie négligeable autour de la droite  $N_1N_2$  joignant les deux noyaux, seule intervient la rotation autour de l'un quelconque des axes principaux d'inertie, constitué par toute perpendiculaire à  $N_1N_2$  passant par le centre de gravité du système. La molécule possède alors une énergie de rotation  $Er = \frac{1}{2}w^2$  avec I le moment d'inertie et  $\omega$  la vitesse angulaire. En introduisant le moment cinétique  $\sigma$  il vient :

$$Er = (1/2I)\sigma^2 \tag{1.20}$$

La règle de quantification du moment cinétique étant la même que pour les atomes

$$\sigma = \hbar \sqrt{j(j+1)}.$$
(1.21)

en outre :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \tag{1.22}$$

on obtient pour les niveaux d'énergie de rotation d'une molécule diatomique :

$$Er = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1) \tag{1.23}$$

La règle de sélection correspondante étant  $\Delta J=\pm 1$  . l'absorption corrésepend à  $\Delta j=+1$ 

$$\Delta Er = \frac{[(J+1)(J+2) - j(J+1)]\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{I}J(j+1)$$
(1.24)

$$\Delta Er = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \tag{1.25}$$

c-à-d :

$$hc\bar{\nu} = \frac{h^2}{4\pi^2 I}(j+1)$$
(1.26)

c'est-à-dire à des fréquences :

$$\bar{\nu} = \frac{h}{4\pi^2 cI} (j+1)$$
 (1.27)

Ainsi, le spectre de rotation pure d'une molécule diatomique est donc formé de raies équidistantes en fréquence ( cf figure ci-dessous). De ce fait l'étude du spectre de rotation pure permet de calculer le moment d'inertie d'une molécule diatomique. Notons qu'en absorption, seules les molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent ont un spectre de rotation pure.



FIGURE 1.4: niveaux d'énergie de rotation

#### 1.2.4 Vibration-Rotation dans les molécules Diatomiques

Dans une molécule diatomique, les mouvements de vibration correspondent à des variations périodiques de la distance r séparant les deux noyaux. Pour des vibrations de faible amplitude, on peut admettre qu'en première approximation la force de rappel s'exerçant sur les noyaux est proportionnelle à leur écart par rapport à la position d'équilibre ; les vibrations sont alors sinusoïdales ou harmoniques. Si  $r_0$  désigne la distance séparant les deux noyaux à l'équilibre et k la constante de rappel, le système a l'énergie potentielle  $E_p = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$  à la distance r.  $E_p$  en fonction de r est donc une parabole.

En fait, cette approximation n'est valable que pour des petites valeurs de  $r - r_0$  (cf courbe). Lorsque l'approximation parabolique n'est plus valable, on dit qu'on a affaire à un oscillateur anharmonique.

En mécanique classique, un oscillateur harmonique formé de deux masses  $m_1 etm_2$  vibre à la fréquence  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$  avec  $\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}$  masse réduite et l'énergie vibratoire peut prendre n'importe qu'elle valeur.

En mécanique quantique, les niveaux d'énergie possibles pour cet oscillateur ont pour valeur :

$$E\nu = (\nu + \frac{1}{2})h\nu_{\nu} = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega$$
(1.28)

Avec :

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{1.29}$$

v pouvant prendre toute valeur entière ou la valeur 0.

La règle de sélection sur v impose  $v = \pm 1$ , la fréquence du rayonnement émis au cours d'une transition entre deux niveaux vibratoires est toujours la fréquence classique  $\frac{\omega}{2\pi}$ . L'ordre de grandeur de cette fréquence correspond en général à de l'infrarouge proche.

De plus, lorsque la molécule passe d'un état vibrationnel v'v'', elle passe également d'un état rotationnel J'J''. L'énergie de la molécule dans un état de vibration-rotation est donc la somme :

$$E = Ev + Er \tag{1.30}$$

La fréquence de la vibration absorbée au cours de la transition (v', J')(v'', J'') est donc :

$$\nu = \nu_v \pm 2Bm \tag{1.31}$$

Avec :

$$B = \frac{\bar{h}}{4\pi I} \tag{1.32}$$

m= J' +1 si J"-J'=1 m= J" +1 si J"-J'=-1

Aux différentes valeurs de m correspond donc un ensemble de raies de part et d'autre de la fréquence centrale uv. Ces raies forment une bande de vibration-rotation



Figure 5: niveaux d'énergie de rotation-vibration

FIGURE 1.5: niveaux d'énergie de rotation-vibration

Après avoir établi les différents résultats de spectroscopie infrarouge sur le cas de la molécule diatomique, nous allons généraliser cette étude aux molécules polyatomiques.

#### 1.2.5 Vibrations dans les molécules polyatomiques

Considérons une molécule composée de N atomes. 3 N coordonnées sont alors nécessaires pour repérer les différentes positions des atomes. Le mouvement global de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci) ou seulement 5 dans le cas des molécules linéaires (la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique), il reste par conséquent 3 N-6 (ou 3 N-5 pour les molécules linéaires) variables attribués aux mouvements de vibration.

#### 1.2.6 Modes de vibration

Il existe plusieurs modes de vibrations. Les principaux sont donnés ci-dessous :



FIGURE 1.6: Modes de vibration

# 1.3 Effet de masse et de force de la liaison sur la fréquence d'absorption

#### 1.3.1 Effet de la force de la liaison

K augmente avec la multiplicité. On a donc  $\nu_{c}$  \_\_\_\_\_ c <  $\nu_{c}$  \_\_\_\_\_ c <  $\nu_{c}$  \_\_\_\_\_ c





FIGURE 1.7: influence de la force de la liaison

#### 1.3.2 Effet de la masse des atomes

Pour un même k, l'augmentation de  $\mu$  déplace logiquement  $\nu$  vers les basses fréquences. Ainsi en passant de C-H à C-D, la fréquence est à peu près divisée par 2



FIGURE 1.8: influence de la masse des atomes

#### 1.3.3 Effet de la polarisation du lien

Finalement, seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Conséquemment, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles.



FIGURE 1.9: effet de la polarisation du lien

.[3]

#### 1.4 Généralités sur le spectrométre infrarouge

Le spectromètre infrarouge permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques et les composants présents dans les produits analysés et de les corréler à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même. mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge.

#### 1.4.1 Les éléments d'un spectromètre Infrarouge

#### 1.4.1.1 Les sources

**a-Filament de Nernst :** c'est un petit tube de diamètre 2 mm, de longueur 3 à 4 cm, constitué par un mélange d'oxydes réfractaires (terres rares principalement) qui, à froid, n'est pas conducteur de l'électricité. Il est donc nécessaire d'avoir un chauffage préalable à environ 300°C, à l'aide d'une résistance auxiliaire, pendant 30 à 60 secondes pour rendre ce filament conducteur, ainsi qu'une régulation en courant afin d'assurer une température quasiment constante. La puissance mise en jeu (40 à 60 W) n'impose pas de dispositif de refroidissement. **b- Le filament de Nernst est assez fragile :** toute tension mécanique doit être évitée, tant au niveau des supports en mica que des liaisons électriques, et les chocs thermiques sont nuisibles : sa durée de vie est généralement de quelques centaines d'heures, mais il finit par se courber ou se rompre.

**c-Globar :** c'est une baguette de carborundum contenant aussi des oxydes réfractaires. ses dimensions sont plus grandes que celles du filament de Nernst : diamètre de 5 à 7 mm, longueur de 4 à 7 cm. Les extrémités, généralement de plus gros diamètres que le centre, sont recouvertes d'un dépôt de platine ou d'argent, et servent de contacts électriques. Le globar est conducteur à froid, et n'a donc pas besoin de dispositif de préchauffage. Il est chauffé entre 1 500 et 2 000 °C, avec une consommation de 100 à 200 W, et doit donc être souvent refroidi par une circulation d'eau bien constante, ce qui est un inconvénient majeur. En effet, cette eau détermine la température d'équilibre du globar et, par conséquent, la forme et l'intensité de son spectre d'émission. De plus, tous les points de cette source ne sont pas à même température, si bien que l'émission n'est pas très homogène.

**d-Filament de nichrome :** c'est un fil résistant bobiné sur une plaque réfractaire et isolante dont l'émission infrarouge entre  $2et15\mu m$  est suffisante pour les spectromètres de routine. Aucun refroidissement n'est nécessaire.

**e-Lampe à vapeur de mercure :** cette source, décrite comme sources de raies spectrales, est très efficace en infrarouge lointain, et supplante le globar, surtout lorsqu'il s'agit d'éclairer un interféromètre. D'ailleurs, l'émission thermique de l'enveloppe contribue de façon non négligeable à l'émission globale.

**f-Lampe à ruban (ou à filament) de tungstène :** cette source basse tension, de forte puissance et chauffée vers 2 800-3 000 K, n'est utilisée que pour le domaine proche infrarouge (340 à 2 500 nm), et est traitée avec la spectrométrie visible et ultraviolette.

#### 1.4.1.2 Optique (Séparation des rayonnements)

L'échantillon étant éclairé en rayonnement polychromatique, les monochromateurs permettent d'isoler une partie plus ou moins étroite du spectre .Ceci permet de d'améliorer a la fois la sélectivité et la sensibilité d'un instrument .

Comme le monochromateur ne peut sélectionner une seule longueur d'onde, on obtient en sortie de l'appareil une bande de longueur d'onde. Le monochromateur est ainsi caractérisé par sa bande passant définie comme la largeur de cette bande a la moitié du maximum. Il existe deux grandes familles de " sélecteurs de longueurs d'ondes "

*appareils dispersifs* : Parmi les appareils non dispersifs, on distingue :appareils à prismes, appareils à réseaux de diffraction, et appareils à cristaux opto-acoustiques. *appareils non dispersifs* : Parmi les appareils non dispersifs, on distingue :Spectromètre à filtre interférentiel, Spectromètre à grilles, et Interféromètres ou appareils à transformée de Fourier.

Dans les paragr aphes suivants, nous présentons les principes des spectrométre dispersif et non dispersif (à Traansformée de Fourier)ainsi que leurs avantages et inconvenients. L'optique d'un spectromètre infrarouge est constituée de miroirs plans ou concaves, de lames séparatrices (beamsplitter en KBr, Quartz ou ZnSe ; FTIR), de réseaux (spectromètres dispersifs) et de lasers pour asservir la position du miroir mobile de l'interféromètre (FTIR).

#### 1.4.1.3 Echantillonnage

Après passage dans l'interféromètre, l'interaction du rayonnement infrarouge et de l'échantillon a lieu dans le compartiment échantillon. Le choix de la technique d'échantillonnage dépend fortement de la nature de l'échantillon. Pour les travaux exposés dans ce mémoire, les techniques de transmission et de réflexion dite interne seront utilisées.

#### a-Transmission

Le phénomène de transmission est détaillé sur la Figure 33. On définit I source(x), l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et I(x) est l'intensité transmise après passage dans le spectromètre avec l'échantillon. Enfin, $I_0(x)$  est défini comme l'intensité transmise au détecteur après passage dans le spectromètre sans l'échantillon (souvent défini comme le blanc).

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse (passage de I(x) en  $S(\lambda)$ ), on définit le spectre soit en transmittance T, soit en absorbance A de la manière suivante :

$$T(\lambda) = \frac{S(\lambda)}{S_0(\lambda)} et A(\lambda) = \log\left(\frac{S_0(\lambda)}{S(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$
(1.33)



FIGURE 1.10: Principe de la transmission

#### b-La réflexion totale attenuée sur diamant

La deuxième technique employée est la réflexion totale atténuée sur diamant, communément appelée ATR (attenuated total réfléction). Le principe de l'ATR diamant est détaillé sur la Figure 2.10. Isource(x) est l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et I(x) est l'intensité après réflexion sur l'échantillon. En première approximation, d.après la loi de Descartes, le faisceau IR initial traverse le diamant et subit une réflexion totale à l'interface diamant-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En effet, la particularité du diamant, outre sa haute résistance, est qu'il possède un indice de réfraction élevé ( $n_1 = 2, 43$ ) et dans la plupart des cas supérieur à celui de l'échantillon ( $n_2$ ). En réalité, le phénomène peut être perturbé par l'existence d.une onde progressive transversale appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouva en contact direct avec le diamant. De ce fait, une partie de l'énergie lumineuse est retenue et la réflexion totale est dite atténuée.

Il est établi que la profondeur de pénétration (dp) des ondes évanescentes dans l'échantillon



FIGURE 1.11: Principe de la réflexion total attenuée sur diamant

dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ , de l'angle  $\Phi$  d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du diamant et des indices de réfraction du diamant et de l'échantillon, nommés respectivement  $n_1 et n_2$  selon la formule de Harrick (1979) :

$$dp = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi n_1 \left(\sin^2 \Phi - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right)}}$$
(1.34)

Les spectres obtenus sont donnés en échelle de pseudo absorbance ou transmittance comme défini pour la transmission.

Au travers de la description d'un spectromètre, on observe donc que le faisceau IR interagit effectivement avec un échantillon mais que celui ci comporte entre la source et le détecteur un parcours optique où il est sujet à d'autres types d'interaction. On peut donc considérer l'échantillon comme un élément optique du spectromètre. Le spectre obtenu est donc le résultat de deux contributions : celle, escomptée, due aux vibrations moléculaires du produit étudié, et celle due à l'application des lois de l'optique qui modifie l'intensité du faisceau, soit de manière globale, soit en fonction de la longueur d'onde incidente. Il est donc important de bien connaître le comportement du faisceau vis à vis du système optique utilisé afin d'éviter des interprétations spectrales qui n'ont pas lieu.[3]

#### 1.4.1.4 Les détecteurs pour l'infrarouge

La détection du rayonnement infrarouge a connu de gros progrès depuis une vingtaine d'années.

-Initialement elle reposait sur l'effet thermique du rayonnement : on mesurait une élévation de température au moyen de thermocouples, thermopiles ou thermistors. La réponse de ces capteurs n'est cependant pas assez rapide pour suivre les modulations de l'intensité lumineuse des spectromètres à transformée de Fourier. On utilise alors des cristaux pyroélectriques ou des semi-conducteurs.

-Les détecteurs à effet pyroélectrique comportent le plus souvent un monocristal de sulfate de triglycérine deutérée (DTGS) ou de tantalate de lithium  $(LiTaO_3)$ ; Ce cristal est placé entre deux électrodes dont l'une est semi-transparente pour laisser passer le rayonnement sous l'effet duquel il se polarise.

**-Les détecteurs semi-conducteurs** font appel à différents composés : Hg Cd Te (MCT pour Mercure-Cadmium-Tellure) ou InSb pour le moyen infrarouge ; PbS, PbSe ou InGaAs pour le proche infrarouge. On mesure la différence de potentiel aux bornes de la jonction PN après création de paires électron/trou sous l'effet du rayonnement incident. La sensibilité de ces détecteurs est améliorée lorsqu'ils sont refroidis à la température de l'azote liquide (77 K).

#### 1.4.2 Quelques grandeures caractéristiques de spectrométre

#### 1.4.3.1 Résolution spectrale

Cette quantité fondamentale définit la capacité du spectromètre à distinguer la variation de  $I(\nu, \theta)$  avec la fréquence. Elle est illustrée par la figure 1.12 et sera la conséquence directe de la conception physique du spectromètre.

Nous raisonnons ici sur un instrument sans capacité d'imagerie, limité donc à une seule



FIGURE 1.12: Observation d'une raie spectrale avec un pouvoir de résolution R croissant. $(a)R \approx 0$ ; (b) la raie apparait; (c) la raie parait double, mais non résolue (on utilise le terme anglais de blend : mélange, d'où le néologisme douteux (raie blindée ); (d) les deux raies sont résolues; (e) la largeur propre des raies est atteinte et augmenter R ne change rien. Le trait horizontal fixe la largeur instrumentale  $\Delta \nu = \nu_0/R$  utilisée.

direction  $\theta$  ou à un seul pixel d'image. La fonction d'appareil ou profil instrumental  $P(\nu)$  est la réponse impulsionnelle en fréquence du spectromètre, c'est-a-dire la quantité  $I(\nu)$  qu'il délivre lorsque le rayonnement incident  $I_0(\nu)$  est une raie infiniment étroite

$$I_0(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$$
 (1.35)

Le spectre observe d'une source de spectre quelconque I est donne, si le récepteur est linéaire, par la convolution :

$$I(\nu) = P(\nu) * I_0(\nu)$$
(1.36)

On définit la largeur équivalente  $\Delta \nu_p$  du profil instrumental par l'expression :

$$\Delta\nu_0 = \frac{\int p(\nu_0)d\nu}{p(\nu_0)}$$
(1.37)

Il est clair que deux profils instrumentaux, de même largeur équivalente, peuvent avoir néanmoins des formes différentes et présenter des avantages ou inconvénients particuliers : l'existence d'ailes étendues ne sera pas gênante pour la recherche de raies faibles autour d'une raie principale, mais nuisible à la détermination précise d'un continu etc. Le critère de résolution est défini comme la capacité d'un spectromètre à distinguer deux raies  $\delta(\nu - \nu_1)$  et  $\delta(\nu - \nu_2)$ avec un rapport signal a bruit suppose infini. Il dépend de la forme exacte du profil  $P(\nu)$ . On admettra, comme approximation commode, que la séparation minimale pouvant être résolue est :

$$\nu_2 - \nu_1 = \Delta \nu_p \tag{1.38}$$

On appelle pouvoir de résolution spectrale, ou simplement résolution spectrale, la quantité :

$$R = \frac{\nu_0}{\Delta \nu_p} \tag{1.39}$$

On appelle élément spectral une mesure de  $I(\nu)$ , échantillonnée sur un pas quelconque  $\Delta \nu$ , éventuellement très supérieur à  $\Delta \nu_p$ . Le pas précis d'échantillonnage à retenir pour obtenir la résolution maximale dépend de la forme exacte du profil instrumental  $P(\nu)$ , et d'une application correcte du théorème d'échantillonnage. Rappelons que, celui-ci étant applique, il est inutile d'échantillonner plus serre en fréquence les points de mesure de  $I(\nu)$ , à condition que le bruit ait été convenablement filtre. Il existe un certain arbitraire dans la distinction faite entre photométrie et spectrométrie, puisque dans l'un et l'autre cas un isolement spectral est réalisé. L'habitude veut que l'on réserve le terme de spectrométrie (ou spectroscopie) aux cas ou la résolution spectrale R dépasse quelques unités.

Le tableau sur la figure 1.13 donne quelques résolutions R typiques des spectromètres . il est intéressant de comparer ces valeurs aux largeurs intrinsèques des raies spectrales données ci-dessus et de constater qu'il est, sauf cas exceptionnel (par exemple, mesure du décalage gravitationnel du au Soleil), inutile de pousser la résolution au-delà de  $10^6$ . Un autre cas particulier, d'importance astrophysique majeure, est celui de la mesure de vitesses radiales d'étoiles pour la détection d'exoplanètes. Ici, la précision requise en vitesse est de l'ordre de  $1m.s^{-1}$ , soit une résolution R de l'ordre de  $3.10^8$ .

Spectromètre	Domaine	Résolution typique
Filtre interférentiel	Visible, infrarouge	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>
Réseau	Visible, ultraviolet	10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup>
Réseau de Bragg	Х	10 <sup>3</sup>
Résonance atomique	Visible, ultraviolet	107
Pérot-fabry	Visible, infrarouge	104-106
Fourier	Visible, infrarouge	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>
Hétérodyne	Radiofréquences, infrarouge,	>106
	submillimétrique	>105
Bolomètre (récepteur)	Х	102
Scintillateur (récepteur)	Г	103

(Les valeurs de ce tableau sont des ordres de grandeur typiques, à ne pas considérer comme absolus.)

FIGURE 1.13: Résolution des spectromètres

#### 1.4.3.2 Étendue de faisceau

Un spectromètre, dont l'élément dispersif a la surface S et dont le faisceau a l'ouverture d'angle solide  $\Omega$ , peut accepter une étendue de faisceau  $E=S\Omega$  maximale tout en conservant sa résolution R. Un spectromètre est d'autant plus lumineux qu'il accepte une grande étendue de faisceau. Puisque l'étendue de faisceau se conserve dans un instrument d'optique lors de la propagation, l'adaptation d'un spectromètre a un télescope, de surface S T, collectant le rayonnement d'une source du ciel sous-tendant l'angle solide  $\omega$ , se traduit par :

$$ST\omega = S\Omega$$
 (1.40)

Cette relation simple montre qu'un spectromètre à grand champ sur le ciel ( $\theta$ ) comprendra soit un élément dispersif de grande taille (S grand), soit des faisceaux fortement inclinés ( $\omega grand$ ), soit les deux. La taille du spectromètre, toutes choses égales par ailleurs, doit également croitre avec celle du télescope (ST), une condition qui devient contraignante dans les télescopes optiques dépassant 810m. Lorsque le rayonnement est détecte de façon cohérente, aux radiofréquences, l'étendue du spectromètre est nécessairement égale à  $\lambda^2$ 

#### 1.4.3.3 Transmission

Elle est définie à chaque fréquence par la quantité :

$$t(\nu) = \frac{I_{sortie}(\nu)}{I_{entre}(\nu)}$$
(1.41)

et est un facteur important de luminosité d'un spectromètre. Son optimisation résulte en général d'un traitement adéquat de toutes les surfaces optiques, pour en minimiser les pertes par réflexion ou par transmission. Malgré toutes ces précautions, il est rare que la transmission totale d'un spectromètre, place au foyer Coude d'un télescope, dépasse 25%.

#### 1.4.3.4 Rapport signal à bruit

Le spectromètre étant équipe d'un récepteur, le spectre final  $I(\nu, \theta)$  sera caractérisé par un rapport signal a bruit sur chaque élément spectral, lequel conduira finalement a un intervalle de confiance pour la détermination des quantités caractéristiques des raies spectrales.

Si la fonction instrumentale  $P(\nu)$  est connue avec précision par un étalonnage du spectromètre sur une raie quasi monochromatique, il est possible en principe de remonter à  $I(\nu)$ , ou tout au moins d'améliorer quelque peu la résolution, par une opération de déconvolution. Dans la pratique, cet avantage est exploitable si la mesure de  $I(\nu)$  bénéficie d'un rapport signal à bruit élève ( $\approx 10^2$ ).

#### 1.4.3.5 Les modalités d'isolement spectral

Les principes physiques des spectromètres sont divers, selon le domaine spectral d'utilisation et la résolution R recherchée. Le but est toujours d'obtenir l'isolement d'un élément spectral, de largeur fixée, avec une contamination minimale par les éléments spectraux voisins. Ceci peut être atteint par diverses méthodes, énumérées ici et détaillées plus loin.

- Isolement interférentiel.

- Isolement par filtres électriques résonants.
- Isolement par auto-corrélation numérique.
- Isolement par résonance atomique.
- Isolement par sélectivité du détecteur.

#### 1.4.3.6 Les modes des spectromètres

Le couplage du spectromètre et du (ou des) récepteur(s) associe(s) conduit a des configurations différentes pour la détermination du spectre  $I(\nu, \theta)$ . Chacune d'entre elles possède des avantages spécifiques, et est adaptée a des objectifs particuliers : résolution plus ou moins élevée, domaine spectral plus ou moins étendu, dimension du champ à couvrir, nombre d'objets à étudier simultanément, etc. D'autres contraintes peuvent intervenir : masse et encombrement d'un instrument a embarquer dans l'espace, stabilité de l'étalonnage en fréquence, etc.

On distingue ainsi nombre de configurations, que nous précisons maintenant :

- Le spectromètre séquentiel.
- Le spectrométre multicanaux.
- Spectro-imageur.
- Spectrométre multi-objet

#### 1.4.3 Applications de la spectrométrie infrarouge

#### 1.4.4.1 Analyse fonctionnelle

Les bandes d'absorption des fonctions sont relativement fixes en raison du fait que la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement. Il est donc normal que la spectrométrie infrarouge serve en premier lieu à l'analyse fonctionnelle des composés. Par exemple, toutes les cétones ont dans leur spectre, une bande intense entre 1760 et 1650  $cm^{-1}$ de même que les aldéhydes et les esters. Cette bande a été évidemment attribuée au groupe C = 0. Les domaines ont été progressivement précisés : - 1725 - 1705  $cm^{-1}$  cétones saturées ; - 1685 - 1665  $cm^{-1}$  cétones insaturées. On consultera les tableaux en annexe pour connaître les bandes d'absorption des principales liaisons et fonctions.

#### 1.4.4.2 Analyse structurale

La spectrométrie infrarouge permet d'obtenir des informations plus fines concernant la construction de l'édifice moléculaire :

- distinction entre les isomères de position (cis ou trans)

- distinction entre des isomères optiques.

Pour les composés minéraux, le spectre infrarouge dépend de la symétrie ; il peut permettre de retrouver le système dans lequel un composé chimique est cristallisé.

#### 1.4.4.3 Analyse qualitative

Le spectre infrarouge d'une molécule constitue une sorte d'empreinte digitale. Une molécule constituée de N atomes possède 3N degrés de liberté. Son spectre peut présenter jusqu'à 3 N-6 bandes d'absorption, en général ce nombre est bien inférieur pour des raisons de symétrie (plusieurs bandes correspondant à des mouvements symétriques sont superposées).

A la vue d'un spectre, on peut déterminer la composition d'un matériau par comparaison avec des spectres de référence contenus dans d'énormes bibiothèques de fichiers.

Les spectromètres infrarouge sont souvent pourvus de telles bases de données (e.g. bases PerkinElmer ou Nicolet) et des logiciels de comparaison. La première étape est une normalisation à l'absorbance maximale puis une comparaison entre les spectres, un nombre relatif à la corrélation est alors affecté à chaque spectre référence.

#### 1.4.4 Analyse quantitative

La spectrométrie du moyen infrarouge est également une méthode d'analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert (voir cours spectrométrie UV / visible) :

$$A = c\varepsilon l \tag{1.42}$$

Dans le cas d'un mélange à n constituants, il faut dégager du spectre infrarouge n absorptions donnant, par application du principe dadditivité des absorbances, n équations indépendantes du type :

$$A_{\lambda} = \left(\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{\lambda}^{j} C_{j}\right) l \tag{1.43}$$

Avec :

 $A_{\lambda}:$  absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$ 

et  $C_j$  : concentration du constituant j .

 $\varepsilon_\lambda^j$  : coefficient d'absorption massique au molaire du constituant j à la longueur d'on de  $\lambda$ 

l : chemin optique

Il suffit alors de résoudre le système pour retrouver les différentes concentrations.[3]

## **Chapitre 2**

# Spectroscopie IR à transformée de FOURIER

#### 2.1 Spectromètre IR dispersifs

#### 2.1.1 Principe

Le principe de fonctionnement général peut être décomposé comme suit :

• Le faisceau lumineux issu d'une source proche IR est envoyé sur un disperseur, qui fournit le spectre de cette lumière. dans ce cas , la dispersion en longueur d'onde est réalisée par un réseau et on effectue un balayage pour établir le spectre. Ils peuvent être de deux types :

- simple faisceau
- double faisceau

Avec un appareil simple faisceau, il faut s'affranchir des absorptions dues à l'atmosphère (molécules polaires dans l'air ambiant  $:CO_2etH_2O$ ) et au dispositif contenant l'échantillon à analyser. On enregistre pour cela une ligne de base (ou bruit de fond) qui est ensuite retranchée au spectre brut de l'échantillon. En double faisceau, on mesure alternativement (et rapidement) les signaux issus de l'échantillon et de la référence pour faire la correction en temps réel c'est-à-dire pour chaque longueur d'onde. Le principe de ces appareils est décrit par la figure suivante.



FIGURE 2.1: Schéma optique d'un spectromètre dispersif à double faisceau.

#### Avec :

- 1-faisceau de référence.
- 2-faisceau échantillon.
- 3-cellules référence et échantillon.
- 4-chopper, 5-réseaux, 6-monochromateur.
- 7-détecteur, 8-filtre.
- 9-coins absorbants (Schéma : Shimadzu)

• Après la traversée du disperseur, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.

• 2 modes possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.

• Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur des capteurs, conversion en signal : le spectre est alors obtenu.

#### Transmission

Réflexion



#### 2.1.2 Avantages

• Peu ou pas de préparation de l'échantillon.

- Analyse non destructrice.
- Analyse en transmission sur des échantillons relativement épais.
- Analyse en réflexion sans contact (peu d'influence de  $CO_2 oudeH_2O$ ).
- Analyse rapide multicomposant.
- Coût de l'analyse peu élevé.
- Cellule de mesure résistante et assez bon marché (verre ou quartz).
- Gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne.

• Possibilités d'analyse de produits toxiques ou dangereux à distance (plus de 100 m en utilisant les fibres optiques).

- Amortissement de l'investissement généralement rapide.
- Méthode puissante pour l'étude de la liaison hydrogène.
- Méthode de choix pour le contrôle industriel, analyse et monitoring in situe en temps réel.

#### 2.1.3 Inconvénients

• La taille des particules ainsi que l'orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen).

• Manque de bibliothèques de spectres diversifiés.

• Comme l' IRTF dans le proche infrarouge, n'est généralement pas une technique d'analyse de traces.

• Analyse longue : 20 min par échantillon.

## 2.2 Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

#### 2.2.1 Principe de FTIR

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, un interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement minime de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge. Cependant, à ce niveau, l'interférogramme se réfère à la position du miroir mobile et non à la longueur d'onde qui est intéressante. Le rayon infrarouge de la source I.R. frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons I.R. se reflètent et se recombinent avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences I.R. voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre I.R.



FIGURE 2.2: Schéma de principe d'un spectrométre infrarouge

• Une source lumineuse : pour notre cas, le globar est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C. Il rayonne un spectre continu entre 1000 et 250  $cm^{-1}$ (Gaussorgues,1984a).

• Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour l.IRTF.

• Un système de présentation de l'échantillon : ce système dépend de la technique spectroscopique employée.

• Un ou plusieurs capteurs photosensibles : le spectromètre utilisé comporte un détecteur MCT. Il est constitué d'un monocristal en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l.azote liquide (77K) (Gaussorgues, 1984b).

Suite à cette description succincte du spectromètre IRTF, il semble intéressant de développer la notion d'interférométrie et de la transformée de Fourier.

#### 2.2.2 Interféremétre : L'interféremétre de michelson

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (figure 2.2) qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



FIGURE 2.3: L'interféremétre de michelson

l'intensité du rayon lumineux en sortie de source dépend de la longueur d'onde et on ne peut mesurer qu'une intensité globale  $S(\lambda)$ . En sortie de l'interféromètre, suite aux recombinaisons en raison du déplacement du miroir mobile, on a artificiellement fait dépendre l'intensité globale du faisceau en fonction cette fois ci du déplacement de ce miroir. On l'exprime généralement I(x) où cette longueur x est définie comme le retard, c.est à dire la différence des trajets optiques de la partie réfléchie et la partie transmise. Donc, avant d'atteindre l'échantillon,

l'intensité du rayonnement émis par la source subit la transformation  $S(\lambda) \rightarrow I(x)$  au travers de l'interféromètre. Mathématiquement, la relation entre  $S(\lambda)$  et I(x) est une transformée de Fourier.

#### 2.2.3 La Transformée de fourier

Dans l'interféromètre, le passage de l'intensité  $S(\lambda)$  ou  $S(\nu)$  en I(x) correspond à une transformée de Fourier (TF). Il s'agit d'expliciter dans cette partie la relation entre I(x) et $S(\nu)$ . Pour le cas d'une onde monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_1$ , en suivant le cheminement du faisceau dans l'interféromètre , on constate aisément que le faisceau réfléchi et le faisceau transmis seront en phase lorsque le retard entre les deux miroirs est un multiple de  $\lambda_1$  On parle d'interférences constructives lorsque x = 0,  $\lambda_1$ , 2  $\lambda_1$ , n  $\lambda_1$  avec n  $\in$  N.

De même, les faisceaux réfléchi et transmis seront en opposition de phase (interférences destructives) lorsque x =  $1/2 \lambda_1$ ,  $3/2 \lambda_1$ ,  $.(2n+1)/2 \lambda_1$  avec n  $\in$  N. Pour une onde monochromatique (ex. : laser) de nombre d'onde $\bar{\nu}$ , on obtient :

$$I(x) = S(\bar{\nu}_1)\cos(2\pi x \bar{\nu}_1) \tag{2.1}$$

Par le même procédé, pour une source formée de deux rayonnements de nombres d'onde  $\bar{\nu}_1$  et  $\bar{\nu}_2$ , on obtient :

$$I(x) = S(\bar{\nu}_1)\cos(2\pi x \bar{\nu}_1) + S(\bar{\nu}_2)\cos(2\pi x \bar{\nu}_2)$$
(2.2)

Enfin, pour une source polychromatique, la formule s'écrit :

$$I(x) = \int_0^{+\infty} S(\bar{\nu}) \cos(2\pi x \bar{\nu}) d\bar{\nu}$$
(2.3)

En prenant la transformée de Fourier de ce signal, on obtient ce qu'on appelle le spectre. Ce spectre est donc une fonction de variable n (somme de fonctions élémentaires correspondant à une différence de marche donnée) et s'écrit :

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \bar{\nu}) dx \tag{2.4}$$

Traitement de l'interférogramme

Dans la pratique, le déplacement x du miroir n'est pas infini. Il se déplace entre  $-\Delta$  et  $+\Delta$ .Aussi, les bornes du spectre ne sont infinies comme dans la théorie mais comprises entre  $-\Delta$  et  $+\Delta$ .Cela revient à multiplier notre interférogramme I(x) par une fonction créneau D(x).

$$\begin{split} D(x) &= 1pour - \Delta < x < +\Delta \\ D(x) &= 0pour x < -\Delta; x > +\Delta \end{split}$$

Notre spectre s'écrit alors :

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)D(x)\cos(2\pi x\bar{\nu})dx$$
(2.5)



FIGURE 2.4: Fonction Creneau

Or la transformée de Fourier du produit de notre interférogramme par cette fonction créneau est la convolution des transformées de Fourier de chaque fonction.

• La transformée de Fourier de I(d) est notre spectre  $I(\nu)$ .

• L'opération de convolution est décrite mathématiquement par :

$$G(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\bar{\nu}') F(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}'$$
(2.6)

Cette convolution donne pour résultat un spectre qui a des oscillations associées avec chaque bande sur la ligne de base. Ces oscillations peuvent être réduites ou éliminées en multipliant l'interférogramme par une autre fonction . C'est ce qu'on appelle l'apodisation.

#### 2.2.4 Résolution

La notion de résolution est illustrée sur la Figure suivent. Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de 1/d est constatée sur l'interférogramme.

Cela illustre ce que l'on appelle le critère de Rayleigh où pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance1/d.

Par exemple, une résolution spectrale de  $4cm^{-1}$  demandera au minimum un retard x de 0,25 cm. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution.



FIGURE 2.5: Deux bandes spectrales espaces de D (GAUCHE) et leu interférogramme (DROITE)

#### 2.2.5 Facteurs correctifs appliques a l'interferogramme

#### Fonctions d'absorbtion

Comme spécifié précédemment, l'obtention d'un spectre s'effectue par transformée de Fourier (TF) inverse de l'interférogramme. On peut constater que la TF inverse d'une sinusoïde infinie donne un pic de Dirac. Or, en réalité, la mesure est effectuée pendant un temps t déterminé correspondant à un aller-retour du miroir. L'interférogramme subit donc une coupure nette quand x est maximum et on est confronté au calcul d.une intégrale finie.

On appelle cette coupure une coupure de type boxcar (Figure suivante) et cela a pour conséquence, lorsque l'on a une bande d'absorption, l'apparition de bandes additionnelles (side lobes ou feet en anglais). Ces intensités additionnelles peuvent atteindre jusqu'à 22 % par rapport à l'amplitude de la bande principale. Cela signifie que l'on n'obtient pas nécessairement la forme naturelle de la bande mais aussi les influences liées à l'instrument.



FIGURE 2.6: Transformée de Fourier d'une coupure de type boxcar

Les solutions à ce problème sont soit d'acquérir l'interférogramme avec une grande résolution ou de tronquer l'interférogramme de manière moins abrupte que la coupure de type boxcar. On appelle ce procédé apodisation. Avant la TF inverse, l'interférogramme est multiplié par une fonction d'apodisation (Figure suivent) afin d.atténuer ces bandes additionnelles. En contre partie, l'apodisation affecte la largeur de bande dans le sens où la suppression de ces bandes additionnelles implique toujours un élargissement de la bande principale.



FIGURE 2.7: Quelques fonctions d'absorbtion (GAUCHE) et leur concequence instrumentales aprés TF (DROITE)

#### Zéro filing factor

Concernant la partie résolution spectrale, il est important de noter que la transformée de Fourier donne une information spectrale uniquement sur une grille de nombres d'onde discrète (Figure 2.7-A). On comprend donc aisément qu'à une résolution donnée, même très faible, on peut obtenir une information imprécise au sujet de la position d'un maximum d'une bande d'absorption. Ce problème s'applique plutôt au cas de bandes fines en raison des fortes variations d'intensité aux environs de ce maximum et cet effet est connu sous le nom de .picket-fence effect..

Afin de minimiser cet effet, l'astuce a été d'ajouter des zéros (zero filling en anglais) à la fin de l'interférogramme avant d'effectuer la transformée de Fourier. En augmentant ainsi le nombre de points dans l'interférogramme, on augmente le nombre de points calculés par nombre d'onde dans le spectre. Cela permet d.augmenter artificiellement la résolution d'un spectre par ajout de points supplémentaires sans introduire de facteurs d'erreur puisque l'on ne modifie en rien les données de l'interférogramme de départ.

On peut visualiser cet effet sur la Figure 2.7-B, où l'on définit le terme .zero filling factor. (ZZF) de la manière suivante :

Un ZZF = 2 signifie que l'on double le nombre de points dans l'interférogramme par ajout de 0.

Enfin, il est important de souligner que l'ajout de 0 dans l'interférogramme ne fait qu'améliorer l'interpolation du spectre et on peut donc uniquement parler d'amélioration artificielle de résolution mais en aucun cas cet effet et la résolution ne sont liés par une quelconque relation. La résolution d'un spectre est liée au retard maximum x atteint.



FIGURE 2.8: Effet d'une onde discrete sans ZZF (GAUCHE) et avec un ZZF=2 (DROITE)

En conclusion, l'utilisation du ZZF est un outil important dans le domaine de l'interférométrie puisqu'il apporte une réelle amélioration spectrale mais ne permettra en aucun cas l'interprétation de phénomènes observables à une résolution inférieure à la résolution réelle.

Suivant l'utilisation et le degré d'interprétation voulus pour un spectre, il convient de bien choisir la résolution et le ZZF convenables et adaptés à la manipulation. En effet, un choix de résolution très précise et d'un ZZF élevé n.est pas forcément le plus intéressant car d.une part cela engendre une quantité importante de points dans l'interférogramme et par conséquent des temps de calcul de TF longs et d'autre part, cela demande des capacités de stockage considérables. Il convient de réduire ces facteurs jusqu'au niveau voulu.[3]

## Conclusion

La méthode d'analyse par spectroscopie à Transformée de Fourier est simple à mettre en oeuvre et non destructrice.

Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.

- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible  $<10 \mu m$ ), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur.

la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

## Bibliographie

- [1] A. EL HAJJI; S.ZAYDOUN. *Cours de Spectroscopie Infrarouge*. U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques / M9.
- [2] Philippe Galez. *Mesures Physiques Annecy*. Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie Infrarouge, MPh2 SE3 ME3, 2011.
- [3] Véronique JACOB. *Spectroscopie Infrarouge*. Utilisateurs du laboratoire de Génie Analytique n° 001, 2010.