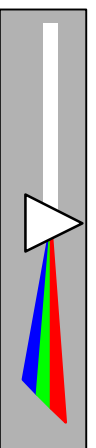
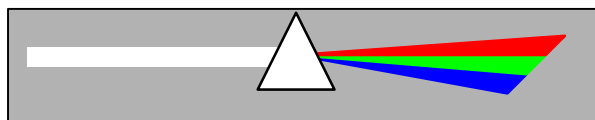


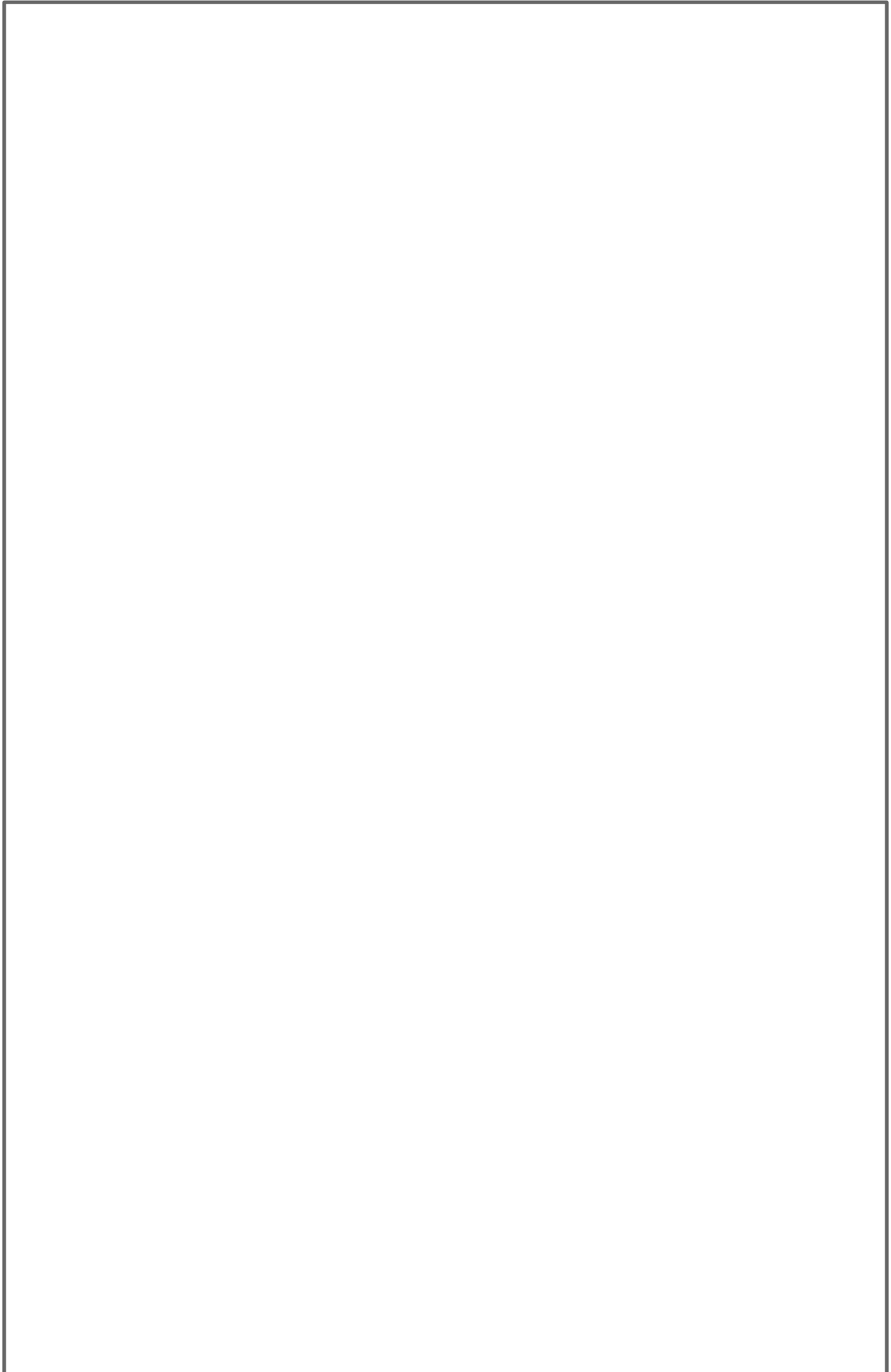
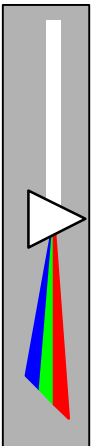


# METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION





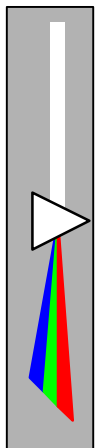
*Techniques spectrométriques*



## SOMMAIRE

<b>1. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE INFRAROUGE</b>	<b>4</b>
1.1. GÉNÉRALITÉS	4
1.1.1. <i>historique</i>	4
1.1.2. <i>le rayonnement électromagnétique.</i>	6
1.1.2.1. Le spectre électromagnétique.	6
1.1.2.2. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique.	7
1.1.2.3. La théorie quantique du rayonnement électromagnétique	7
1.1.3. <i>rappels d'atomistique: notion de théorie des groupes</i>	8
1.1.4. <i>Phénomène d'absorption du rayonnement</i>	9
1.1.4.1. Rappel sur les unités employées	9
1.1.4.2. Définition du phénomène d'absorption	9
1.1.4.3. Loi d'absorption du rayonnement	10
1.1.5. <i>Les spectres caractéristiques</i>	11
1.1.5.1. Spectres de molécules diatomiques	11
1.1.5.2. Spectres de molécules polyatomiques	15
1.2. MISE EN OEUVRE	16
1.2.1. <i>domaines d'application</i>	16
1.2.1.1. Introduction	16
1.2.1.2. analyse fonctionnelle	19
1.2.1.3. analyse structurale	19
1.2.1.4. analyse qualitative	19
1.2.1.5. analyse quantitative	20
1.2.1.6. exemples d'applications	21
1.2.2. <i>Généralités technologiques</i>	24
1.2.2.1. Sources	24
1.2.2.2. Séparation des rayonnements	26
1.2.2.3. Cellules de mesure	31
1.2.2.4. Détection	34
1.2.2.5. Mise en forme et traitement du signal	37
1.3. OFFRE COMMERCIALE	44
1.3.1. <i>Commercialisation des spectromètres IR et des composants</i>	44
1.3.1.1. Listing des distributeurs et des constructeurs de spectromètres (mise à jour : Avril 96)	44
1.3.1.2. Constructeurs des Composants	46
1.3.1.3. Commercialisation de librairies de spectres	46
1.3.2. <i>Liste de différents spectromètres disponibles sur le marché</i>	47
1.3.2.1. Matériels permettant une analyse de routine	47
1.3.2.2. Matériel de recherche en laboratoire	48





# 1. Spectrométrie d'absorption moléculaire infrarouge

## 1.1. généralités

### *1.1.1. historique*

L'homme primitif, témoin de la succession périodique des jours et des nuits, fut naturellement conduit à associer les bienfaits de la lumière et ceux de la chaleur, et, lorsque plus tard, il apprit l'usage du feu, cette idée que la lumière et la chaleur n'étaient qu'une seule et même chose s'ancre plus profondément, encore dans son esprit: le jour, c'était le soleil qui lui prodiguait la lumière et la chaleur; la nuit, c'était la même flamme, qui dans les sombres cavernes où il se réfugiait, lui permettait de lutter à la fois contre le froid et l'obscurité.

Au cours des âges, durant toutes les époques de la civilisation antique, l'expérience confirma constamment cette manière de voir. Pour **Aristote**, le feu, source de lumière et de chaleur, devint l'un des principes de la matière et, lorsque, au siège de Syracuse, **Archimède** concentra sur la flotte de **Marcellus** les rayons solaires, il savait que cette lumière pourrait incendier les vaisseaux romains.

C'est Sir **Isaac Newton** qui a considéré pour la première fois de façon un peu plus critique la lumière du soleil. En 1663, alors âgé de 20 ans, il commença ses recherches expérimentales en optique en polissant des lentilles et en étudiant la construction des télescopes. Il se heurta très vite au problème de la réduction de l'aberration chromatique. Il acheta, en 1666, un prisme de verre pour "essayer de résoudre avec lui le problème des couleurs".

"Après avoir obscurci ma chambre et percé un petit trou dans les volets des fenêtres, de manière à laisser passer en quantité appropriée la lumière du soleil, je plaçai le prisme à l'entrée du faisceau de lumière solaire, de manière qu'il se réfracte en direction du mur d'en face."

Il observa ainsi que la longueur de la zone colorée était supérieure à sa largeur et des expériences ultérieures le conduisirent à penser que la lumière blanche était fractionnée par le prisme en ce qu'il appela un spectre de couleurs du fait des différences de réfrangibilité (indices de réfraction) du verre pour les diverses couleurs de la lumière visible. **Newton** divise ainsi le spectre en sept couleurs: rouge, orange, jaune, vert, bleu, indigo, violet. La lumière "blanche" est donc un mélange de "lumières homogènes" (nous disons maintenant monochromatiques), dont les longueurs d'onde sont en rapport direct avec les couleurs.

Le phénomène des couleurs était connu depuis longtemps, mais **Newton** fut le premier à l'interpréter correctement. Il changea ainsi notre point de vue par rapport à la lumière. Pour la science moderne, nous sommes entourés de radiations électromagnétiques

dont les longueurs d'onde s'échelonnent entre quelques millièmes d'angströms et quelques milliers de kilomètres.

En 1803, **Inglefield** suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par **Ritter** et **Wollaston**.

Le rayonnement infrarouge (IR), qui nous intéresse dans ce dossier, fut découvert par **Frédéric Wilhelm Herschel** en 1800: en mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible. Ces radiations, situées au delà de la radiation rouge et d'abord nommées rayons caloriques, furent appelées infrarouges par Becquerel vers 1870, par opposition à la région des rayons ultraviolets. Par la suite, on mit en évidence que le domaine des infrarouges s'étendait du spectre visible (environ 400 à 900 nm) jusqu'aux ondes hertziennes (environ  $10^{10}$  à  $10^{11}$  nm), assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques (cf paragraphe sur le rayonnement électromagnétique). Ce rayonnement obéit aux mêmes lois que les rayons lumineux.

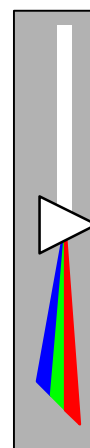
Parmi les sources de radiations infrarouges, citons, outre les radiations solaires, les flammes, les étincelles, les effluves, les lampes à vapeur de mercure, au néon, les lampes à incandescence sous-voltées à filament de tungstène ou de carbone, certains lasers à gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}^+$ , Kr), des diodes.

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, il n'existait que quelques spectromètres permettant d'étudier ces radiations, encore ne les trouvait-on que dans les laboratoires de physique. Entre les deux guerres mondiales et surtout après 1945, leur nombre s'est accru dans des proportions considérables; cela est dû d'une part au développement de la technologie, en particulier aux progrès accomplis dans la sensibilité et la fidélité des détecteurs, et d'autre part à l'utilisation de cette technique par les physico-chimistes et les chimistes.

Très tôt, on s'est aperçu que les fréquences de ces radiations coïncidaient avec celles des vibrations entre atomes à l'intérieur des molécules et, dès 1924, on mettait en évidence l'interaction du rayonnement infrarouge et des mouvements internes de la molécule. Un phénomène de résonance intervient dans celle-ci quand le rayonnement infrarouge la traverse ou s'y réfléchit:

- si la fréquence du rayonnement est différente de celles des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée.
- dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie: la molécule, ou la partie de la molécule, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique, absorbe cette énergie; cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration.

Un spectromètre infrarouge est finalement un dispositif qui permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) infrarouges absorbées par un échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. L'analyse spectrochimique infrarouge fournit au chimiste





Le rayonnement électromagnétique et ses interactions avec la matière peuvent être considérées sous deux aspects différents; en termes de théorie ondulatoire ou bien de théorie quantique.

### *1.1.2.2. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique.*

A partir de la théorie classique de l'électromagnétisme de Maxwell, les radiations peuvent être considérées comme deux champs électriques et magnétiques mutuellement perpendiculaires, oscillant de manière sinusoïdale dans des plans à angles droits.

Une découverte remarquable quant au rayonnement électromagnétique fut d'apprendre que la vitesse de propagation dans le vide était constante quelle que soit la région du spectre, et que cette valeur était la vitesse de la lumière:

$$c = 2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Dans n'importe quel milieu d'indice de réfraction  $n$ , la vitesse de propagation est  $c/n$  et il est très facile de relier cette vitesse à la longueur d'onde  $\lambda$  (distance entre deux pics) et à la fréquence  $\nu$  (nombre de cycles par seconde):

$$c = n\lambda\nu$$

La valeur  $n$  pour des longueurs d'ondes particulières d'ondes monochromatiques peut être différente pour le même milieu, ce qui conduit à la dispersion d'une radiation polychromatique en composantes monochromatiques à l'aide d'un prisme par exemple, ou bien de simples gouttelettes d'eau (phénomène de l'arc en ciel).

### *1.1.2.3. La théorie quantique du rayonnement électromagnétique*

Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses observations furent faites, en contradiction avec la vision classique selon laquelle la matière pouvait interagir avec l'énergie sous une forme continue. On découvrit que le spectre de l'hydrogène était composé de lignes discrètes monochromatiques et **Balmer** dévoila les nombres quantiques principaux. Puis, le travail d'**Einstein**, **Bohr**, et **Planck** indiqua que l'on pouvait voir le rayonnement électromagnétique comme un flux de particules ou quanta dont l'énergie est donnée par l'équation de **Bohr**:

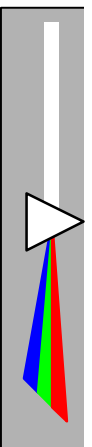
$$\epsilon = h\nu$$

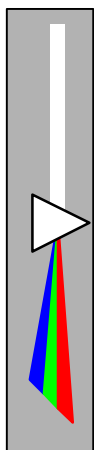
avec :

$h = 6.6262 \times 10^{-34}$  Js constante de Planck

$\nu$  fréquence classique d'une onde.

Il en découle que le rayonnement de haute fréquence (ou courte longueur d'onde) a une grande énergie. Ceci est compatible avec le fait que les rayons ultraviolets sont néfastes pour les tissus organiques et, au contraire, les rayons infrarouges et de plus faibles fréquences ne provoquent aucun changement chimique ou physique. Les rayons infrarouges





n'ont qu'une énergie faible et n'entraînent que des variations des énergies rotationnelles et vibrationnelles des molécules.

### 1.1.3. rappels d'atomistique: notion de théorie des groupes

La remarque la plus importante que l'on peut faire au sujet de la collection d'électrons et de noyaux qui constituent une molécule est, que les positions des noyaux les uns par rapport aux autres définissent une infrastructure presque rigide qui donne à la molécule une structure géométrique de solide. C'est l'un des faits fondamentaux de la chimie que de telles descriptions aient un sens, bien que l'on sache que les noyaux ne sont pas liés de manière absolument rigide les uns aux autres. Ce fait est à la base de l'approximation de **Born-Oppenheimer**, point de départ de l'étude théorique des molécules. Cette approximation divise en trois le problème de la dynamique des particules constituant une molécule:

- translations et rotations de l'infrastructure moléculaire prise dans son ensemble;
- vibrations des noyaux autour de leur position d'équilibre dans l'infrastructure;
- mouvements des électrons relativement à l'infrastructure moléculaire.

Une séparation aussi nette du mouvement total d'une molécule en parties indépendantes est, évidemment, une approximation. Il n'en reste pas moins que c'est une très bonne approximation et, qu'elle conduit à une interprétation de nombreuses propriétés moléculaires.

La description des mouvements des électrons d'une part, des vibrations de toute la molécule d'autre part, se fait en prenant pour référence l'état d'équilibre de l'infrastructure formée par les noyaux de la molécule. La symétrie de cette infrastructure dans son état d'équilibre détermine, d'une façon très précise, la nature qualitative des états vibratoires et électroniques possibles ainsi que les transitions qui peuvent se produire entre ces états. La théorie mathématique des groupes nous donne une méthode systématique pour décrire cette symétrie et pour analyser ces conséquences; elle fournit à l'expérimentateur un outil pour interpréter et expliquer ses résultats d'expérience, et au théoricien, un guide indispensable pour affronter le problème complexe de la corrélation des résultats expérimentaux avec la structure des molécules.

Il découle de cette théorie, d'une part, une méthode systématique de "classification" des états électroniques et vibratoires d'une molécule, qu'ils soient fondamentaux ou excités, d'autre part une méthode de détermination des "règles de sélection" qui régissent les transitions entre ces divers états. Cette théorie peut, par exemple, nous dire avec précision combien de bandes de forte intensité devraient être observées dans le spectre infrarouge d'une molécule d'un certain type. La théorie fournit une base de concepts grâce auxquels le lien qui unit les propriétés d'une molécule et sa symétrie, peut être mis en évidence.

Un des premiers exemples de cette utilisation de la théorie des groupes a été son application à l'étude des vibrations moléculaires; un exemple plus récent est l'interprétation des structures électroniques et des spectres complexes de métaux de transition.

#### 1.1.4. Phénomène d'absorption du rayonnement

##### 1.1.4.1. Rappel sur les unités employées

L'énergie qui est absorbée par l'échantillon dans un spectromètre infrarouge se présente sous forme lumineuse. Il s'agit donc d'un rayonnement électromagnétique (cf 1.2) pour lequel on a (s'il est monochromatique) :

$$E=h\nu$$

avec :

E en Joule

h constante de Planck en Joule.seconde

$\nu$  en seconde<sup>-1</sup>.

De façon plus pratique, on utilise la longueur d'onde  $\lambda$  (en micromètre) et le nombre d'onde  $\sigma$  (en  $cm^{-1}$ ), avec :

$$\lambda=c/\nu=10000/\sigma$$

avec :

c célérité de la lumière dans le vide.

Pour les rayonnements infrarouge on utilise préférentiellement la grandeur  $\sigma$ .

##### 1.1.4.2. Définition du phénomène d'absorption

L'énergie interne d'une molécule est composée, outre l'énergie éventuelle de translation, de l'énergie de rotation, de l'énergie de vibration et de l'énergie électromagnétique. Ici on ne considérera pas l'énergie électromagnétique qui, du fait de son ordre de grandeur, relève de la spectrométrie dans les domaines ultraviolet et invisible.

Ces énergies sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial E1 à un état énergétique supérieur E2, l'énergie apportée par le quantum de lumière  $h\nu$  étant exactement égale à la différence d'énergie (E2-E1) entre les deux états. Il y aura alors, à cette fréquence  $\nu$ , affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une **bande d'absorption**.

Cette bande d'absorption est liée à un petit fragment de la molécule où, s'il on considère ce fragment comme isolé, différents phénomènes élémentaires peuvent se produire :



- vibration de valence : due au battement de deux atomes (l'un par rapport à l'autre). Cette vibration n'est pure que pour une vibration diatomique.
- vibration de déformation : variation angulaire entre deux liaisons de valence dans ou hors du plan principal de la molécule.

### 1.1.4.3. Loi d'absorption du rayonnement

#### 1.1.4.3.1. loi de Beer-Lambert

L'analyse quantitative est possible en considérant les bandes les intensités des bandes d'absorption. l'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation :

$$A = K.C.L = -\log T = \log(I_0/I)$$

avec :

- A absorbance
- C concentration
- K coefficient d'absorption (obtenu par étalonnage préalable)
- L épaisseur de la cuve
- T transmittance
- $I_0$  radiation incidente
- I radiation transmise

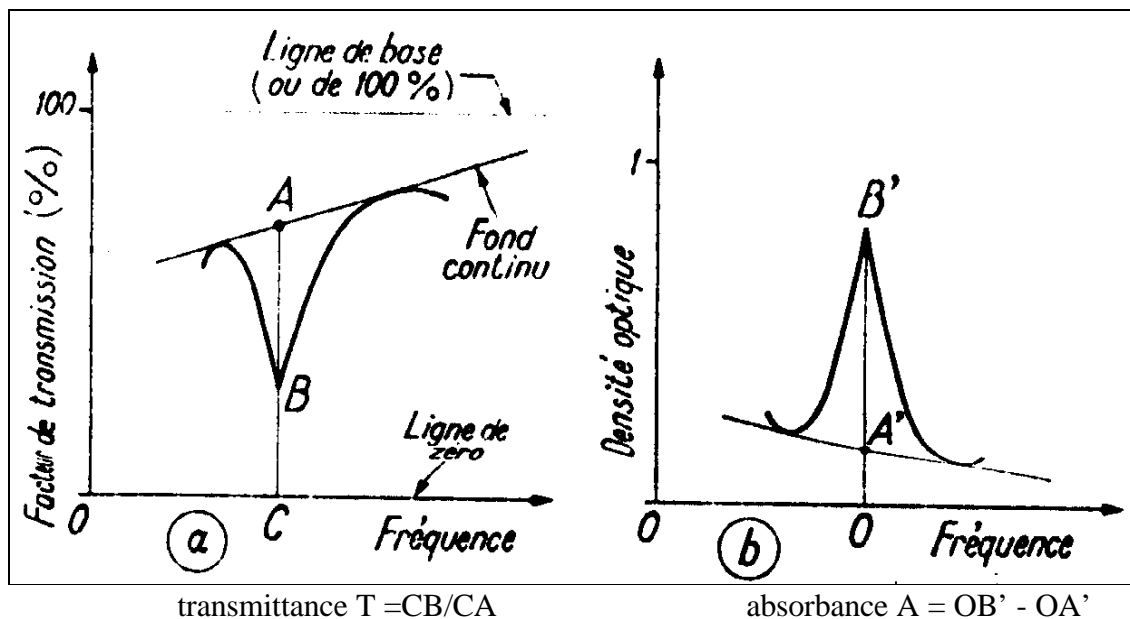


Figure 1 : Bande d'absorption : transmittance et absorbance

#### 1.1.4.3.2. Limites d'utilisation de cette loi

Ici on ne donne que les limites relatives à l'appareillage. Un équipement infrarouge, du fait de sa construction sous forme analogique, ne peut initialement permettre d'effectuer une mesure d'absorption que sous forme d'un rapport d'énergie, c'est-à-dire en pourcentage.

La relation non linéaire entre facteur de transmission et densité optique impose, pour obtenir une bonne précision, de limiter le domaine d'absorption entre 25 % et 50 % environ (entre 0.3 et 0.6 en densité optique).

De plus , il n'est pas toujours aisé de définir avec précision la point A (cf figure) sur chaque bande d'absorption, ces points ne pouvant être obtenus que par interpolation graphique.

### 1.1.5. Les spectres caractéristiques

#### 1.1.5.1. Spectres de molécules diatomiques

##### 1.1.5.1.1. Spectres de rotation pure

Une molécule diatomique ayant un moment d'inertie négligeable autour de la droite N1N2 joignant les deux noyaux, seule intervient la rotation autour de l'un quelconque des axes principaux d'inertie, constitué par toute perpendiculaire à N1N2 passant par le centre de gravité du système. La molécule possède alors une énergie de rotation  $E_r = 1/2 \cdot I \omega^2$ , avec I le moment d'inertie et  $\omega$  la vitesse angulaire. En introduisant le moment cinétique  $\sigma$  il vient :

$$E_r = (1/2I) \cdot \sigma^2$$

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

$$\sigma = \sqrt{J(J+1)} \cdot h$$

en outre :

$$l = \frac{h}{2p}$$

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

$$E_r = \frac{J(J+1)l^2}{2I}$$

La règle de sélection correspondante étant  $\Delta J = \pm 1$ , les transitions permises correspondent à des variations d'énergie :

$$\Delta E_r = \pm \frac{[J(J+1) - J(J-1)]l^2}{2I} = \pm \frac{Jl^2}{I}$$

c'est-à-dire à des fréquences :

$$n = \frac{Jl}{2Ip}$$



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.

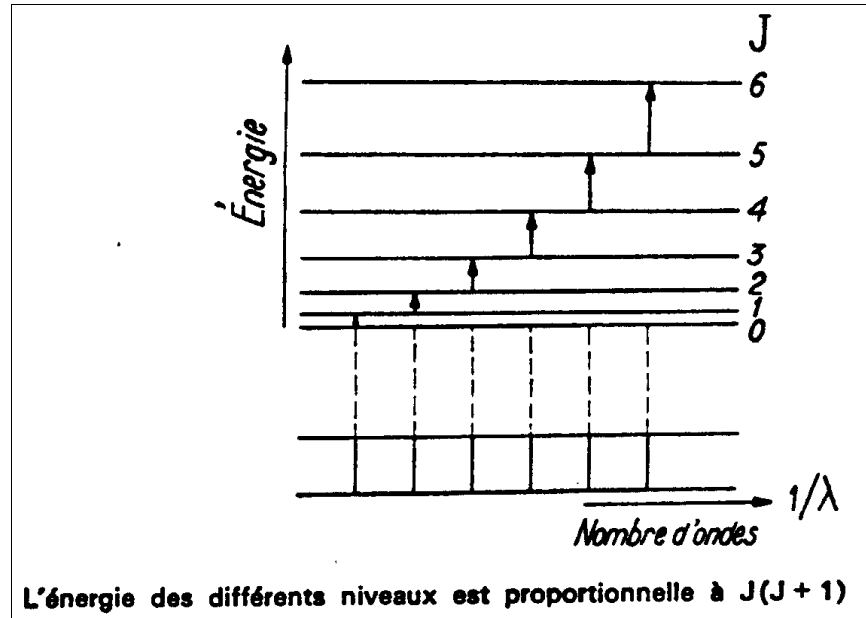


Figure 2 : niveaux d'énergie de rotation

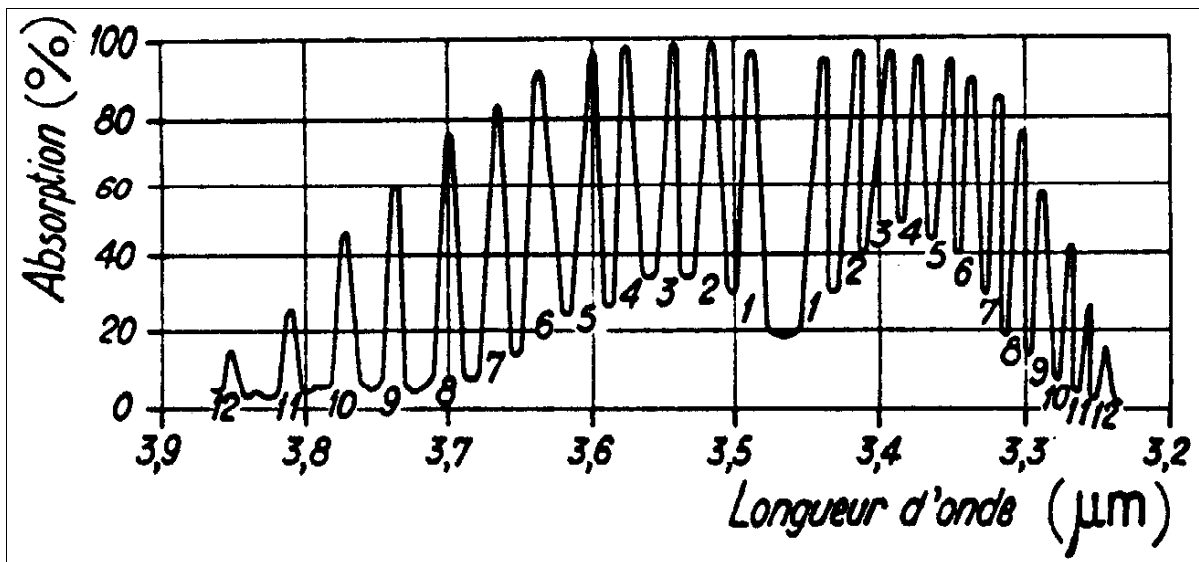


Figure 3 : spectre de rotation-vibration

#### 1.1.5.1.2.Spectres de vibration-rotation

##### 1.1.5.1.2.1.généralités

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  $E_p = 0.5k (r - r_0)^2$  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  $m_1$  et  $m_2$  vibre à la fréquence  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$  avec  $\mu$  masse réduite ( $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ) et l'énergie vibratoire peut prendre n'importe quelle valeur.

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

$$E_v = (v + 0,5)h\nu = (v + 0,5)hw$$

avec :

$$w = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$v$  pouvant prendre toute valeur entière ou la valeur 0.

La règle de sélection sur  $v$  impose  $\Delta v = \pm 1$ , la fréquence du rayonnement émis au cours d'une transition entre deux niveaux vibratoires est toujours la fréquence classique  $\frac{w}{2\pi}$ . 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  $v'$  à  $v''$ , elle passe également d'un état rotationnel  $J'$  à  $J''$ . L'énergie de la molécule dans un état de vibration-rotation est donc la somme :

$$E = E_v + E_r$$

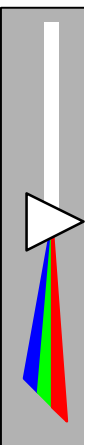
La fréquence de la vibration absorbée au cours de la transition  $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$  est donc :

$$\nu = \nu_v \pm 2Bm$$

avec :

$$B = \frac{1}{4Ip}$$

$$\begin{array}{ll} m = J' + 1 & \text{si } J'' - J' = 1 \\ m = J'' + 1 & \text{si } J'' - J' = -1 \end{array}$$





### 1.1.5.1.2.2. Influence de l'anharmonicité et des interactions vibration-rotation

Jusqu'ici, on a supposé qu'une molécule était un oscillateur harmonique et qu'il n'y avait aucune interaction entre les mouvements de rotation et de vibration. En fait, l'expérience montre que les spectres de rotation-vibration n'ont pas une allure aussi simple que celle que l'on vient de décrire. En particulier d'autres bandes apparaissent à des fréquences supérieures à  $\nu_v$ . Deux, les niveaux d'énergie d'un oscillateur non harmonique sont de la forme :

$$E_v = (v+0,5)h\nu_v + (v+0,5)^2 h\nu_v x$$

avec :

x constante d'anharmonicité toujours négative.

Les niveaux de vibration, au lieu d'être équidistant, vont donc en se resserrant quand v augmente.

### 1.1.5.2. Spectres de molécules polyatomiques

#### 1.1.5.2.1. Spectres de rotation

##### 1.1.5.2.1.1. Généralités

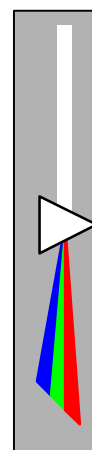
On classe les molécules (après analyse de leurs éléments de symétrie) en quatre catégories.

- les molécules linéaires : un des moments d'inertie est nul. Les niveaux d'énergie ont même expression que dans le cas des molécules diatomiques.
- les toupies sphériques : les trois moments d'inertie sont égaux ; le moment dipolaire est nul ; elles n'ont pas de spectre de rotation en absorption.
- les toupies symétriques : deux moments d'inertie égaux ; non linéaires et ayant un axe de symétrie supérieur à deux .
- les toupies asymétriques : les trois moments d'inertie sont différents.

##### 1.1.5.2.1.2. Nombres quantiques et niveau de rotation

Le mouvement de rotation d'une molécule est caractérisé par trois nombres quantiques K, J et M qui mesurent respectivement la composante du moment cinétique sur un axe Oz lié à la molécule, sa grandeur  $\sqrt{J \cdot I \cdot (J + 1)}$  et sa composante sur un axe fixe Oz.

Dans le cas des toupies sphériques, l'énergie de rotation est indépendante de J, et vaut pour les molécules linéaires :



$$E = \frac{l^2}{2I} J(J+1)$$

Dans le cas des toupies symétriques, l'énergie de rotation dépend de J et K et vaut :

$$E = \frac{l^2}{2I} J(J+1) + \frac{l^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) K^2$$

avec :

$I_x$  et  $I_z$  moments d'inertie suivant les axes  $Ox$  et  $Oz$ .

Avec une toupie asymétriques les calculs sont beaucoup plus complexes.

#### 1.1.5.2.2. Vibrations moléculaires

Ici, les calculs des énergies de vibration pour une molécule polyatomique sont très complexes, car les N atomes qui la composent forment un système de N oscillateurs couplés. Un tel système possède 3N degrés de liberté dont 3 pour la rotation et 3 pour la translation, il reste donc 3N-6 mouvements internes constituant les **vibrations fondamentales** (3N-5 pour les molécules linéaires). Le mouvement résulte donc de la superposition de 3N-6 vibrations, et pour chacune d'elles, les atomes effectuent des oscillations de même fréquence, fréquence toutefois différente suivant les vibrations.

Notons que des considérations de symétrie jouent un rôle primordial dans la détermination des vibrations fondamentales, et on peut même dans certains cas prévoir la forme des vibrations. Ces considérations permettent également de déterminer les **vibrations actives**. En effet, l'émission ou l'absorption de raies vibrationnelles exigent qu'il y ait variation du moment dipolaire électrique de la molécule au cours de l'oscillation.

L'analyse du spectre infrarouge et le dénombrement des bandes fondamentales de vibration-rotation apportent donc de sérieux renseignements sur la symétrie de la molécule, ce qui peut permettre de lever l'indétermination entre plusieurs structures possibles.

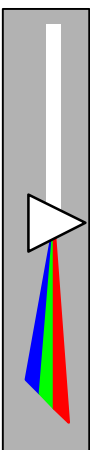
Enfin, on peut reconnaître le mode symétrie d'une oscillation en analysant la structure rotationnelle de la bande de vibration-rotation correspondante

### 1.2. Mise en oeuvre

#### 1.2.1. domaines d'application

##### 1.2.1.1. Introduction

La spectrophotométrie est l'observation de la transition entre les échelons d'énergies différentes dans les molécules et les atomes. Par l'énergie de la transition (l'énergie du photon est absorbé ou émise) la différence en énergie entre les états de la molécule est déterminée. L'interprétation du spectre, soit pour l'identification des molécules absorbantes



soit pour la détermination des propriétés d'une molécule connue, demande une grande expérience étant donnée la multiplicité des états .

L'énergie échappée d'une molécule peut être regardée de quatre sources: l'énergie de la translation, l'énergie de la rotation, l'énergie de la vibration et l'énergie électronique. Parmi elles, l'énergie de la translation va être ignorée. L'énergie de la rotation et de la vibration peut être traitée en plusieurs façons par les méthodes de la mécanique classique, même quand quelques résultats de la mécanique quantique doivent être appliqués.

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine infrarouge "moyen" est une technique utilisée depuis longtemps dans les laboratoires d'analyse et de contrôle. Elle s'applique à des groupements d'atome (molécules, ions, polymères ...) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans ce domaine.

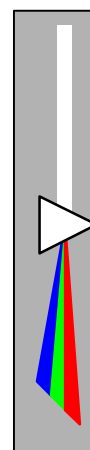
Elle permet d'étudier les composés organiques et inorganiques à l'état gazeux, liquide ou solide, ce qui explique sa grande diffusion.

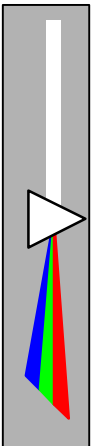
L'absorption de la lumière par les groupements d'atomes se produit dans des régions plus ou moins étendues du domaine spectral ultra-violet-visible-infrarouge. Souvent ces "zones" d'absorption sont caractéristiques d'un groupement d'atomes particulier, ce qui permet de reconnaître ce groupement particulier (analyse qualitative). L'absorption sera plus ou moins forte selon le nombre de groupements placés sur le trajet de la lumière: une loi simple relie cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires (analyse quantitative).

Comme pour les atomes qui les constituent, les molécules ont des états d'énergie quantifiés: les énergies ne peuvent prendre que certaines valeurs que l'on peut calculer par l'équation de **Schrödinger**. La molécule comme l'atome émet ou absorbe des radiations dont les fréquences obéissent à la relation de **Bohr-Planck**, mais pour la molécule le nombre de ces valeurs est plus grand que pour les atomes et ces valeurs peuvent s'étaler sur un domaine spectral plus large.

En effet, la molécule peut tourner sur elle-même, les atomes qui la constituent peuvent vibrer les uns par rapport aux autres, les électrons des orbitales moléculaires peuvent passer d'une orbitale à une autre ... . Mais à cause de l'énergie très faible de l'infrarouge, la spectrophotométrie infrarouge a seulement des effets sur la rotation et translation des molécules et atomes et pas sur les électrons qui font partie des molécules ou atomes.

Aussi bien dans le domaine ultra-violet-visible que dans le domaine infrarouge, les éléments qui composent les appareils sont les mêmes: source, porte échantillon, monochromateur, détecteur, lecture. Mais la disposition et les caractéristiques de ces éléments diffèrent dans les deux domaines spectraux.





En infrarouge, on place le porte échantillons entre la source et le monochromateur alors qu'en ultra-violet-visible, c'est le contraire: le porte-échantillons est placé à la sortie du monochromateur, ceci pour éviter "d'abîmer" des molécules fragiles avec tout le rayonnement ultra-violet de la source, et de provoquer des fluorescences.

L'échantillon liquide ou en solution est placé dans des cuves. Des cellules sont parallélépipédiques ou cylindriques et présentent un grand choix dans les épaisseurs "optiques" (épaisseur interne ou épaisseur du liquide) : quelques microns à quelques centimètres.

Le monochromateur isole dans toutes les longueurs d'onde fournies par la source une longueur d'onde **lambda** ( $\lambda$ ) et permet de la déplacer dans le spectre lorsque l'appareil est enregistreur.

Les monochromateurs sont le plus souvent des réseaux. Les deux qualités d'un monochromateur sont la luminosité et sa résolution qui varient en sens inverse.

- la luminosité est la propriété de transmettre le plus possible de lumière qui traverse le monochromateur;
- la résolution  $\rho$  est par définition  $\lambda/\Delta\lambda$  ( $\rho = \lambda/\Delta\lambda$ ) où  $\lambda$  est la longueur d'onde pour laquelle deux raies d'intensité à peu près égale de  $\Delta\lambda$  sont résolues par l'appareil, c'est-à-dire séparées pratiquement par une distance égale à leur largeur à mi-hauteur.

La spectrométrie d'absorption infrarouge a subi une évolution appréciable et, en premier lieu, dans son utilisation : l'énorme développement des autres spectrométries moléculaires s'est fait certainement au détriment de la spectrométrie d'absorption infrarouge mais celle-ci, en disposant des possibilités d'une micro-informatique à bas coût, s'est nettement spécialisée. Il en est résulté la disparition d'appareillages anciens et la mise sur le marché d'autres équipements utilisant en particulier sur le plan optique les nouveaux récepteurs disponibles.

Le domaine infrarouge lointain est maintenant fort peu étudié : les informations spécifiques qui peuvent en être obtenues sont peu demandées en milieu industriel et ce domaine n'est plus disponible que comme une extension des appareils de haut de gamme ( interféromètres ou spectromètres à transformée de Fourier).

Il existe plusieurs grands champs d'application pour la spectrophotométrie infrarouge.

### *1.2.1.2.analyse fonctionnelle*

L'analyse fonctionnelle est sans doute l'application principale de la spectrométrie infrarouge, du moins dans l'industrie. De toute façon, elle doit précéder l'analyse qualitative, car elle permet de raccourcir considérablement le temps de la recherche.

Cette analyse repose sur ce que l'on appelle les « fréquences de groupe ». On s'est vite aperçu que les molécules possédant en commun une certaine fonction organique présentaient toutes au moins une absorption dans la même région.

Par exemple, toutes les cétones ont, dans leur spectre, une bande intense entre 1760 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , de même que les aldéhydes et les esters. Cette bande a été évidemment attribuée au groupe carbonyle C=O. Ces domaines ont été petit à petit précisés et les variations internes expliquées : par exemple, une cétone saturée absorbe le rayonnement infrarouge entre 1725 et 1705  $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'une cétone insaturée ne l'absorbe qu'entre 1685 et 1665  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autres groupes d'atomes caractéristiques de fonctions organiques absorbent le rayonnement dans des régions bien identifiées : les groupes hydroxyles (-OH) entre 3500 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ , les doubles liaisons (C=C) vers 1650  $\text{cm}^{-1}$ , C O entre 1300 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , etc.

### *1.2.1.3.analyse structurale*

La spectrométrie infrarouge permet d'obtenir des informations plus fines encore, concernant la « construction de l'édifice moléculaire ».

Dans les composés organiques, elle permet par exemple de différencier les isomères de position (ortho, méta, para) des hydrocarbures aromatiques, ainsi que les isomères cis et trans des oléfines. Dans certains cas, on peut distinguer les isomères optiques ou les isomères optiques du racémique (combinaison de deux molécules actives droite et gauche).

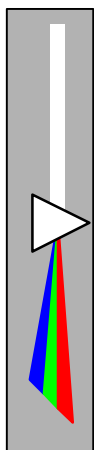
Pour les composés minéraux, le spectre infrarouge dépendant de la symétrie des molécules, il permet souvent de retrouver le système dans lequel un composé chimique est cristallisé.

Il est également possible, mais seulement dans le cas de petites molécules, de calculer des paramètres géométriques tels que les moments d'inertie.

### *1.2.1.4.analyse qualitative*

L'analyse qualitative de l'infrarouge est la méthode la plus universelle. Le spectre infrarouge d'une molécule est fonction des atomes constituant cette molécule et des forces de liaison qui les lient.





Une molécule non linéaire constituée de N atomes présente un spectre pouvant comporter jusqu'à  $(3N-6)$  bandes d'absorption. En général, ce nombre est inférieur pour des raisons de symétrie. On conçoit bien que ce spectre sera très sensible aux modifications de structure, donc très spécifique de la molécule; on considère d'ailleurs le spectre infrarouge comme l'empreinte digitale de la molécule. En particulier, les isomères cis et trans des alcènes, les isomères ortho, méta, para des hydrocarbures aromatiques se différencient aisément. Il existe toutefois une limitation : dans une série homologue, les termes de haut poids moléculaire ont des spectres pratiquement identiques.

L'analyse se fait par comparaison avec des spectres de référence dont il existe plusieurs fichiers. Il existe des systèmes de tri automatique mécanique (cartes IBM) et informatique (bandes magnétiques), par exemple au Groupement pour l'avancement des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse : G.A.M.S.

Par exemple, le spectre inconnu est décomposé en régions de  $100 \text{ cm}^{-1}$ ; pour chaque région, on sélectionne la bande d'intensité maximale en précisant le nombre d'ondes de ce maximum et l'on compare avec la bibliothèque. Pour faciliter le tri, on peut utiliser d'autres paramètres physico-chimiques ou, ce qui est particulièrement efficace, insister sur l'absence de bandes très répandues par ailleurs.

### 1.2.1.5. analyse quantitative

Très employée en analyse quantitative il y a une vingtaine d'années, la spectrométrie infrarouge a été vite concurrencée par la chromatographie en phase gazeuse et a perdu un peu de son intérêt dans ce domaine, sauf dans quelques cas particuliers :

- dosages d'isomères non séparés par CPG,
- dosages d'additifs dans les huiles moteurs,
- analyse dans un mélange complexe d'un constituant donnant un signal isolé en infrarouge,
- analyse des molécules de l'eau, de l'eau lourde, des produits deutériés, etc.
- analyse des gaz avec l'IR non dispersif dans l'industrie.

Dans les cas d'un mélange à n constituants, il faut dégager du spectre infrarouge n absorptions donnant n équations indépendantes du type :

$$A_{\lambda_i} = \left( \sum_{j=1}^n a_{\lambda_i,j} C_j \right) l$$

avec :

$A_{\lambda_i}$  absorbance lue ou calculée à la longueur d'onde  $\lambda_i$ ,

$C_j$  (mol.l<sup>-1</sup>) concentration du corps j

$a_{\lambda_i,j}$  coefficient d'absorbance du corps pur j à la longueur d'onde  $\lambda_i$

$l$  (cm) chemin optique

$a_{\lambda_i, j}$  est calculé à partir du corps pur  $j$  dilué, en concentration connue dans un solvant transparent dans le domaine étudié.

$A_{\lambda_i}$  est lue si le spectre est enregistré en absorption. Généralement, les spectromètres infrarouges ne donnent que le facteur de transmission de l'échantillon ( $T = I_t / I_o$ ). On calcule alors :

$$A_{\lambda_i} = \log \left| I_{o\lambda_i} / I_{t\lambda_i} \right|$$

avec :

$I_o$  intensité du faisceau infrarouge avant la traversée de l'échantillon

$I_t$  intensité transmise.

On ne peut donner une limite de détection générale à la spectrométrie infrarouge, l'absorbance variant énormément d'une vibration à l'autre. Certaines molécules peuvent être détectées à des concentrations de quelques dizaines de p.p.m. (partie par million), d'autres ne sont pas décelables à moins de quelques pour-cent.

Les performances de la micro-informatique incorporée dans un spectromètre infrarouge en ce qui concerne le calcul matriciel, ont conduit à des appareils spécialisés pour l'analyse quantitative, capables de dosages précis et rapides.

### 1.2.1.6. exemples d'applications

#### *Applications en moyen et proche infrarouge*

- dosage des hydrocarbures dans l'eau

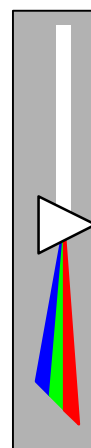
La méthode est très employée dans la détermination de la pollution et fait l'objet d'une norme AFNOR. Les hydrocarbures sont extraits de l'eau par le tétrachlorure de carbone; l'extrait est débarrassé de ses composés polaires par élution sur un adsorbant, et la quantité d'hydrocarbures est mesurée par spectrométrie IR. Cette méthode permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de 50  $\mu\text{g}$  d'hydrocarbures par litre d'eau.

- étude des phases adsorbées sur les surfaces

Les molécules de gaz s'adsorbent sur les surfaces (plus spécialement sur les catalyseurs) en réagissant avec cette surface (chimisorption). Cette adsorption modifie le spectre infrarouge de la molécule, ce qui permet d'étudier le mécanisme de l'adsorption et éventuellement des réactions ultérieures.

- dosages chimiques et isotopiques des oxydes de carbone

Le monoxyde de carbone ainsi que le dioxyde de carbone sont dosés dans les gaz d'échappement de véhicules automobiles grâce à des spectromètres infrarouges non



dispersifs : le monochromateur est remplacé par des filtres interférentiels qui ne peuvent fonctionner que sur de faibles plages de nombre d'ondes. La mesure de ces taux d'oxyde de carbone est obligatoire dans l'industrie automobile.

Dans de bonnes conditions, les appareils peuvent détecter 50 p.p.m. de monoxyde de carbone ; les mêmes limites peuvent être atteintes pour le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, etc.

Avec un dispositif légèrement différent, sans filtre interférentiel, mais avec un détecteur sélectif contenant le gaz à doser, il est aussi possible de mesurer des abondances isotopiques. Par exemple, avec du  $^{13}\text{CO}_2$  dans le détecteur, on peut déterminer la teneur isotopique du dioxyde de carbone à mieux que 0,01% près, au voisinage de l'abondance naturelle et avec 8 mg de  $\text{CO}_2$  environ. Ces bonnes performances sont dues au fait que, de façon générale, les groupement C=O absorbent fortement; cela permet d'observer les bandes correspondantes même avec des molécules de poids moléculaire élevé et d'autant plus aisément que ces absorptions se situent dans une zone spectrale relativement claire.

- dosage de C=O dans une molécule biologique

Dans le cas de la chlorophylle a comportant pourtant 137 atomes, il est possible de distinguer et de doser les C=O cétoniques qui sont libres et ceux qui sont engagés dans des liaisons intermoléculaires; ces mesures sont suffisamment précises pour qu'en les effectuant à différentes températures on puisse, par exemple, déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la formation en solution de dimères chlorophylliens.

De façon générale, lorsqu'une absorption spécifique d'une fonction chimique d'une molécule complexe est suffisamment isolée dans son spectre, il est toujours possible d'effectuer de telles mesures quantitatives.

- dosage isotopique de l'eau et de produits deutériés

Les groupements OH, NH, SH, CH ont aussi des absorptions intenses dans l'infrarouge. La deutériation conduit à des déplacements isotopiques de fréquence tels que les mesures d'abondances isotopiques sont particulièrement aisées. L'exemple le plus typique est celui de l'eau pour contrôler la qualité des eaux lourdes à forte teneur en  $\text{D}_2\text{O}$  des réacteurs nucléaires. On effectue les dosages en mesurant une absorption due à l'oxyhydrile de HOD, par exemple celle qui est située vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  à l'état liquide. Inversement pour des eaux faiblement enrichies en  $\text{D}_2\text{O}$ , la teneur en HOD est en général déterminée par mesure de l'absorption du vibrateur OD située à  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

Ces mesures sont effectuées soit avec des photomètres à filtres interférentiels, soit avec des spectromètres; elles ne nécessitent qu'environ  $1\text{ cm}^3$  d'eau. La précision est de l'ordre de  $\pm 2$  à  $3$  p.p.m. et peut être améliorée si l'on examine l'échantillon sous forme de glace; l'absorption de l'eau est en effet très sensible aux variations de température, et il est important de bien contrôler celle-ci durant les mesures.

- application en minéralogie

Dans ce domaine, la spectroscopie à infrarouge est utilisée en complément des analyses chimiques pour déterminer la structure d'une roche, connaître les liaisons entre les atomes, ou encore connaître les substitutions qui s'y sont produites et se renseigner sur l'environnement favorable à ces substitutions. L'IR permet aussi d'en déduire l'évolution de ces roches vis à vis de leur environnement : avec tous ces renseignements, les géologues essaient de modéliser cette évolution. Les appareils sont utilisés en moyen et proche infrarouge. Donnons quelques exemples :

La spectroscopie permet de caractériser les composés qui se sont introduits dans une roche, tels le chlore ou l'eau. En outre, on peut connaître la forme de l'eau contenue : elle peut être liée à la molécule ; dans ce cas là, elle est sous forme -OH et son pic apparaît vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Ou bien, elle est libre, sous forme  $\text{H}_2\text{O}$ , et son pic se situe vers  $100\text{ cm}^{-1}$ . On peut trouver de l'eau, introduite lors des réactions de substitutions pour neutraliser la molécule. En effet les substitutions se font entre atomes de rayons ioniques voisins, qui n'ont pas forcément la même charge.

En ce moment, les géologues travaillent sur la Vésuvianite de formule  $\text{X}_{19}\text{Y}_{13}\text{T}_5\text{Z}_{18}\text{O}_{68}\text{W}_{10}$  avec  $\text{X} = \text{Ca}, \text{Na}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Y} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \dots$ ,  $\text{T} = \text{B}, \dots$ ,  $\text{Z} = \text{Si}$ ,  $\text{W} = \text{OH}, \text{F}, \text{O}^{2-}$ . Ils s'intéressent par exemple à la substitution du plomb, polluant des rivières et lacs. Ils veulent connaître les conditions la favorisant pour pouvoir ainsi réduire le taux de plomb dans les eaux. Ils envisagent d'introduire directement de la vésuvianite dans ces eaux pour capter le plomb et tous les polluants possibles de l'eau.

#### *applications de l'analyseur **proche infrarouge** COSMIPRO*

- industrie pharmaceutique

\* contrôle des matières premières : identification des différentes pénicillines, mesure de l'humidité, contrôle d'une impureté, mesure de la granulométrie moyenne...

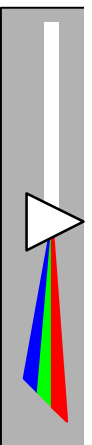
\* contrôle des biofermenteurs : mesure des produits de synthèse

\* contrôle des mélanges : contrôle des mélanges avant mise en forme, quantification des composants d'un mélange, contrôle de solutés injectables

\* acceptation des spécialités : mesure quantitative des constituants, épaisseur de l'enrobage des comprimés

- industrie chimique

\* contrôle des réacteurs : identification des matières premières, contrôle des réactions chimiques, mesure des produits de synthèse...



\* contrôle des produits finis : mesure des impuretés, contrôle des mélanges

- industrie des polymères

\* contrôle des matières premières : identification des additifs, classification des matières premières

\* contrôle des réacteurs : mesure des concentrations des constituants avant polymérisation, contrôle de la polymérisation...

\* produits finis : indice d'hydroxyle, mesure du monomère et des solvants résiduels.

- industrie agro-alimentaire

\* alimentation animale : protéines, matières grasses, amidon, celluloses, humidité

\* boissons : degré alcoolique, sucres, additifs

\* industries laitières : humidité des poudres de lait, humidité des beurres, matières grasses des fromages et yaourts

- industrie textile

ensimage des fibres, des bains, maturité des cotons, température de production des fibres Nylon, qualification des mélanges de fibres : % laine / %polyester

finalement :

Il existe de nombreuses applications des spectromètres à infrarouge outre les exemples présentés ci-dessus : déterminations des quantités thermodynamiques (constante de dissociation d'acides et de bases, pressions de vaporisation), détermination d'impuretés dans un composé, étude et caractérisation des semi-conducteurs....La liste ne peut être exhaustive.

### 1.2.2. Généralités technologiques

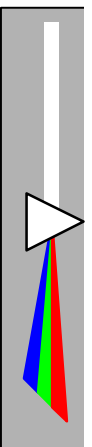
#### 1.2.2.1. Sources

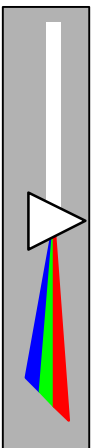
Le corps noir chauffé émet un rayonnement continu, qui est défini par des lois (de **Stefan**, de **Wien** et de **Planck**). Dans la pratique, les sources disponibles ne suivent pas exactement les lois du corps noir; les conclusions sont cependant similaires, mais les rendements lumineux sont plus médiocres. On doit ainsi utiliser des sources dont l'émission globale est intense. Cependant, le résultat est souvent limité, d'autant plus qu'il faut éviter un

échauffement excessif de l'échantillon puisque celui-ci est placé dans le faisceau polychromatique.

Les sources permettant le bon éclairage d'un spectrophotomètre infrarouge sont les suivantes:

- **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. 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.
- **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.
- **Filament de nichrome:** c'est un fil résistant bobiné sur une plaque réfractaire et isolante dont l'émission infrarouge entre 2 et 15  $\mu\text{m}$  est suffisante pour les spectromètres de routine. Aucun refroidissement n'est nécessaire.
- **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.
- **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.





Finalement, le filament de **Nernst**, du fait de sa complexité, n'est pratiquement plus utilisé en spectrométrie classique: on lui préfère le **filament Nichrome**. Le **Globar** est généralement la source infrarouge retenue en spectrométrie à transformée de **Fourier** par suite de ses dimensions importantes.

### 1.2.2.2. Séparation des rayonnements

Les instruments spectroscopiques sont pourvus d'un équipement destiné à isoler une partie plus ou moins étroite du spectre : **les monochromateurs**. De tels équipements améliorent à la fois la sélectivité et la sensibilité d'un instrument.

L'échantillon est alors placé à proximité de la source de lumière, de sorte qu'il est éclairé en rayonnement polychromatique. Cela permet de réduire fortement la lumière parasite que pourrait émettre l'échantillon, et le rayonnement visible de la source est, par ailleurs, fort utile pour contrôler la position de l'échantillon sur l'axe optique.

Bien entendu, aucun monochromateur ne peut sélectionner une seule longueur d'onde. En sortie de l'appareil, on obtient une suite de longueurs d'ondes contiguës appelée bande. Ces longueurs d'onde sont distribuées plus ou moins symétriquement par rapport à une longueur d'onde dite nominale. La largeur de bande passante d'un monochromateur est définie comme la largeur de la bande, mesurée sous forme de longueur d'onde, à une ordonnée correspondant à la moitié du maximum.

Il existe deux grandes familles de " sélecteurs de longueurs d'ondes " :

- appareils non dispersifs
- appareils dispersifs

Parmi les appareils non dispersifs, on distingue :

- spectromètre à filtre interférentiel [ *lien hypertexte* ]
- spectromètre à grilles [ *lien hypertexte* ]
- interféromètres ou appareils à transformée de Fourier [ *lien hypertexte* ]

(il faut noter que l'emploi de filtres colorés ne convient pas pour l'infrarouge)

Parmi les appareils dispersifs, on distingue :

- appareils à prismes [ *lien hypertexte* ]
- appareils à réseaux de diffraction [ *lien hypertexte* ]

- appareils à cristaux opto-acoustiques [ [lien hypertexte](#) ]

### Le spectromètre à filtre interférentiel

C'est le plus simple, mais ses possibilités sont limitées; on l'utilise surtout dans des analyses bien définies sur des échantillons dont un seul paramètre varie. Son avantage est sa stabilité, sa dimension réduite et son couplage facile avec les fibres optiques, surtout pour les filtres montés directement sur le détecteur. Chaque filtre ne laisse passer qu'une longueur d'onde, mais on peut concevoir l'utilisation de plusieurs filtres en sortie de sonde, allant à plusieurs détecteurs équipés de filtres de longueurs d'onde différents permettant ainsi une mesure différentielle à deux longueurs d'onde, par exemple : une longueur d'onde de " travail " où se produit l'absorption du composé à analyser et une longueur d'onde de " référence " qui peut compenser certaines dérives ou anomalies. Ces filtres peuvent fournir des bandes de spectres jusqu'à 14  $\mu\text{m}$

Un filtre interférentiel consiste en une plaque très fine d'un matériau transparent (fréquemment du fluorure de calcium ou de magnésium) recouvert sur ses deux faces d'un film de métal suffisamment fin pour qu'il transmette approximativement la moitié des radiations qu'il reçoit et qu'il réfléchisse le reste. Ce dispositif est compris entre protections en verre l'isolant de l'atmosphère. Les radiations transmises par la première face subissent une partition comparable lorsqu'elles arrivent sur la seconde face recouverte de métal. Si la partie réfléchi par cette seconde face a la longueur d'onde adéquate, elle est partiellement réfléchi par le coté intérieur de la première face, en phase avec la lumière incidente de même longueur d'onde. Le résultat est une interférence constructive des radiations pour cette longueur d'onde et destructive de la plupart des autres longueurs d'ondes.

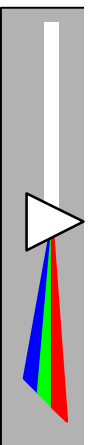
Il a été démontré que la longueur d'onde nominale **Erreur! Signet non défini.**<sub>max.</sub> pour un filtre interférentiel est donnée par l'équation : **Erreur! Signet non défini.**<sub>max.</sub> =  $2 t n / n$

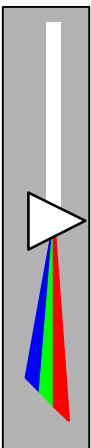
avec :

- $t$  largeur de la plaque centrale de fluorure
- $n$  son indice de réfraction
- $n$  ordre d'interférence

Les protections en verre sont souvent choisies pour absorber toutes les longueurs d'ondes transmises par la plaque centrale sauf une, réduisant ainsi la transmission du filtre à un seul ordre.

Ce matériel utilisé pendant un temps, principalement en contrôle, n'est plus commercialisé du fait de ses faibles performances. !le couplage chromatographique n'est présentement réalisé qu'à l'aide de l'interférométrie. L'avantage de sa très grande luminosité est utilisée en microspectrométrie.





### Le spectromètre à grilles

L'apport considérable d'énergie disponible dans cet équipement sert à augmenter notablement la résolution, de sorte qu'elle approche la résolution théorique du monochromateur. Cet équipement n'est donc surtout intéressant que pour des études de structures fines, et son intérêt est faible pour des applications industrielles.

Les fentes du monochromateur sont remplacées par des grilles identiques de surface plus importante (pour une même résolution, 30 mm × 30 mm au lieu de 30 mm × 0.05 mm pour les fentes). Il y a une modulation sélective, qui permet d'obtenir un signal correspondant, dans un montage traditionnel, à un faisceau monochromatique de très grande énergie, et la largeur de la bande passante peut être fortement réduite.

Ce matériel complexe qui fait, comme le précédent, partie de l'évolution du spectromètre classique vers de plus grandes performances avant l'étape finale de l'interférométrie n'est plus commercialisé depuis de nombreuses années. De toute façon, ces matériels ne se justifient pas non plus avec les progrès récents très importants qui ont été réalisés avec les récepteurs.

### Les interféromètres

Cette nouvelle catégorie d'équipements infrarouges a été commercialisée dès 1965. L'énergie contenue dans le faisceau est beaucoup plus importante que dans un spectromètre de construction traditionnelle. Le principe d'une grande surface éclairée par la source dans le montage optique a été conservé, mais le monochromateur est remplacé par un dispositif interférentiel, et l'on recueille, pour chaque position de ce dernier, une information globale sur l'absorption par l'échantillon à toutes les fréquences contenues dans le faisceau polychromatique émis par la source. Le signal enregistré est la somme des intensités des franges dues à chaque fréquence, et le spectre d'absorption de l'échantillon doit être déduit de la courbe tracée, appelée *interférogramme*, par calcul à l'aide d'une transformation mathématique, dite *transformation de Fourier*. Cet équipement a l'avantage multiplex: le récepteur reçoit tous les éléments spectraux à la fois.

Ce montage optique est très généralement mis en opposition avec la spectrométrie infrarouge traditionnelle de sorte que l'équipement infrarouge correspondant est appelé **spectrométrie à transformation de Fourier** du fait des moyens à mettre en oeuvre ou même **spectromètre à transformée de Fourier**.

Différents montages sont proposés, mais ils sont tous dérivés de l'interféromètre de **Michelson**. Ce sont:

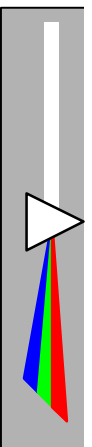
**l'interféromètre de Michelson:** cet équipement remplace maintenant très avantageusement le spectromètre traditionnel à monochromateur pour le domaine infrarouge lointain (jusqu'à 10 cm<sup>-1</sup>), bien qu'il ne soit généralement pas conçu pour permettre directement une étude en double faisceau. Les études sont possibles en transmission et en réflexion, mais imposent une mise sous vide préalable de l'optique. Comme le point important est de produire une différence de marche entre les deux

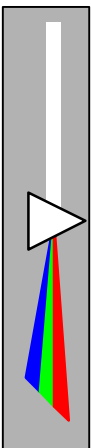
faisceaux, bien des variantes ont été adoptées pour la spectrométrie infrarouge. Certaines d'entre elles utilisent une lame séparatrice mobile d'épaisseur variable, d'autres des faisceaux convergents sur la lame séparatrice. D'autres équipements enfin utilisent dans un montage approprié le déplacement du miroir en sens inverse dans les deux voies de l'interféromètre, ce qui double son efficacité optique. Le déplacement mécanique est toujours maintenu linéaire avec le temps. Le spectromètre à transformée de Fourier est devenu d'usage courant pour le domaine infrarouge moyen et ne nécessite pas de mise sous vide obligatoire. Une purge par gaz inerte est parfois employée. Alors que les premiers interféromètres destinés au domaine infrarouge lointain avaient des déplacements mécaniques du miroir importants pour obtenir une bonne résolution vis-à-vis du domaine concerné et lents du fait de la faible efficacité du récepteur, avec un contrôle de déplacement généralement par franges, les équipements actuels proposés pour le domaine infrarouge moyen (avec une extension éventuelle au domaine infrarouge lointain) ont des déplacements mécaniques plus réduits et plus rapides. En effet, la résolution optique (ou résolvançe) d'un appareil s'exprime par le rapport  $\nu/\Delta\nu$  et que, pour le domaine infrarouge moyen, le rapport entre les fréquences  $\nu$  ainsi que celui entre les largeurs spectrales  $\Delta\nu$  est couramment de l'ordre de 10. Enfin, l'utilisation d'un faisceau auxiliaire laser permet le contrôle d'un pas d'échantillonnage plus petit de l'interférogramme, ce qui est nécessaire pour accroître la limite supérieure en fréquence. Le nombre des informations recueillies dans l'interférogramme, devenu nécessairement plus important, est compatible avec les progrès maintenant effectués en micro-informatique. Le déplacement du miroir mobile par vis est généralement abandonné au profit d'un déplacement sur coussin d'air de type moteur linéaire. Le faisceau auxiliaire laser facilite d'autre part l'alignement de l'optique.

**L'interféromètre dit à réseau lamellaire:** ce dispositif, ne mettant en oeuvre que des éléments optiques par réflexion, se présente sous la forme de deux grilles identiques réfléchissantes placées, vis-à-vis du faisceau optique, l'une derrière l'autre à distance variable, et décalées entre elles d'un demi-pas. La méthode d'obtention des interférences est semblable à celle de l'interféromètre de **Michelson**, mais la transmission est meilleure pour les plus petits nombres d'onde du domaine infrarouge lointain. Ce matériel est cependant peu diffusé, car aucune application industrielle n'a pu être développée pour l'instant dans ce domaine.

L'introduction de l'interféromètre vers les plus courtes longueurs d'onde (ou les plus grandes fréquences) est difficile. Son concurrent, le spectrophotomètre, présente alors de fort bonnes performances, et ce domaine impose, outre des difficultés de construction optique, la présence d'un ordinateur de grande capacité, donc onéreux, pour assurer la transformation de Fourier sur un grand nombre de points de l'interférogramme.

Au laboratoire, ces appareils ont complètement supplanté les appareils dispersifs car ils apportent un certain nombre d'avantages liés à l'emploi de l'interféromètre à deux ondes (**Michelson**) et de l'outil informatique indispensable au traitement du signal.





### Les appareils dispersifs à prismes ou à réseaux

Ces deux types de monochromateurs reposent sur le même schéma :

- une fente d'entrée
- une lentille dispersive ou un miroir concave destiné à produire un faisceau parallèle
- un prisme ou un réseau pour décomposer les radiations suivant les longueurs d'onde de leurs composante
- une lentille convergente (ou un miroir) qui projette une série d'images rectangulaires de la fente d'entrée sur une surface plane avec une fente de sortie.

Pour le prisme, la réfraction des rayons sur les deux surfaces du prisme conduit à la dispersion. Dans un réseau (le plus souvent un réseau en "échelette"), la dispersion angulaire du faisceau selon les longueurs d'onde résulte d'une diffraction lors de la réflexion sur la surface.

Il existe une différence dans le choix des réseaux de diffraction liée au choix du détecteur

- dans le montage traditionnel, les longueurs d'onde dispersées par le réseau tombent sur une paroi équipée d'une fente étroite derrière laquelle est placé le détecteur. Dans ces conditions, le détecteur ne "voit" qu'une longueur d'onde (en réalité un domaine étroit de longueurs d'onde caractérisé par son maximum et sa bande passante). Pour changer de longueur d'onde, on fait tourner le réseau, ce qui fait défiler les longueurs sur le détecteur : c'est le système à balayage de longueur d'onde.
- l'apparition de détecteurs multiples comme les détecteurs linéaires à barrettes de diode ou même les matrices de diode, a permis le développement de monochromateurs munis de réseaux donnant un champ plan, c'est à dire que le spectre étalé sur la paroi du monochromateur garde les mêmes qualités "géométriques" sur toutes les longueurs d'onde de travail, alors que dans un monochromateur traditionnel, on n'avait besoin de cette qualité géométrique qu'au niveau de la fente de sortie sur laquelle on projetait une image de la fente d'entrée sans la déformer.

**Le prisme** n'est plus utilisé actuellement comme élément dispersif principal dans un équipement infrarouge. Ses performances optiques moins bonnes, même avec un montage au minimum de déviation, et son prix de revient élevé, par suite des grandes dimensions imposées par le besoin d'une résolution suffisante, lui ont fait préférer le réseau plan par réflexion.

A même surface, donc à même encombrement mécanique, **le réseau** est en effet beaucoup plus lumineux, et la résolution est bien meilleure. Mais l'existence des ordres successifs de diffraction impose que le réseau soit associé à un prisme de faible résolution (donc de dimensions assez réduites), ou à un jeu de filtres, généralement de transparence plus élevée. La présence d'un prisme, même à faible résolution, impose d'ailleurs, pour avoir une bonne stabilité en longueur d'onde, de maintenir l'appareil à une température constante qui doit être au-dessus de la température ambiante.

Tous les appareils commerciaux sont désormais équipés avec des réseaux plans. Le nombre de traits est faible, il est lié au domaine spectral considéré (de 10 à 300 traits par millimètre), et la position de miroitement (*blaze*), associée à l'inclinaison des facettes constituant le réseau, est choisie, pour un domaine spectral donné, du côté des plus faibles fréquences, de façon à favoriser le pouvoir de réflexion du réseau dans cette zone où l'énergie émise par la source est toujours plus faible.

La distance focale du miroir collimateur est généralement importante (de l'ordre de 50 cm), de sorte que l'ouverture numérique est toujours assez faible ( $f/10$  environ). Les fentes sont souvent de hauteur utile 25 mm, et de largeur variable de quelques dixièmes de millimètre à 15 mm environ. Une meilleure luminosité est aussi obtenue en multipliant le nombre de réseaux pour couvrir un même domaine spectral (au détriment de la complexité mécanique et des commandes d'automatisme), et en limitant leur utilisation au premier ordre de diffraction: leur facteur de réflexion dépend en effet de l'ordre choisi (1/4 pour le deuxième ordre, 1/9 pour le troisième ordre, par rapport au premier ordre).

Il est habituel de trouver des spectrophotomètres infrarouges fonctionnant de 200 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$  avec 4 réseaux de surface 64 mm  $\times$  64 mm, utilisés en premier ordre, et un jeu de filtres de sélection, ou bien avec 2 réseaux, utilisés chacun en premier et deuxième ordres avec prémonochromateur à prisme de bromure de potassium.

#### Les appareils à cristaux optoacoustiques

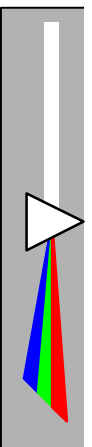
La technique (récente) employée ici pour la sélection des longueurs d'onde (utilisable dans 900-2400 nm) réside dans l'emploi d'un filtre à modulation acousto-optique dont le résultat est comparable à celui d'un filtre interférentiel classique. Mais la longueur d'onde de sortie peut être changée en modifiant la fréquence acoustique à laquelle est soumis un cristal qui devient alors biréfringent.

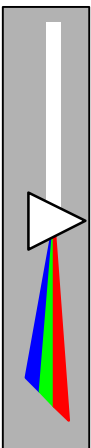
Le système est séduisant car il ne comporte aucune pièce mobile et le choix des longueurs d'onde peut être très rapide.

#### **1.2.2.3. Cellules de mesure**

##### 1.2.2.3.1. positionnement de l'échantillon

On place généralement l'échantillon dans un compartiment de l'appareil, directement sur le trajet du faisceau s'il s'agit d'un solide pas trop volumineux (quelques





centimètres) ou dans une cuve à liquide ou à gaz, dont les fenêtres sont généralement réalisées dans un matériau dans le domaine spectral utilisé :

- silice l' IR proche ( de 180 nm à 2,5  $\mu\text{m}$  )
- NaCl, KBr, ZnS, Ge dans l'IR moyen

Grâce aux fibres optiques, on peut aussi faire une mesure "déportée" directement dans le milieu, en ligne sur un procédé ou un effluent. On peut aussi utiliser des techniques particulières pour des échantillons opaques massifs ou en poudre.

Citons la sphère d' intégration qui permet de recueillir la lumière diffusée par une poudre ou un échantillon massif; ou encore les techniques de réflexion totale atténuée basées sur la pénétration faible de l'onde électromagnétique dans l'échantillon, ou à l'interface échantillon-cristal quand l'onde arrive sur l'interface sous un angle qui provoque la réflexion totale côté cristal. Si on peut faire propager l'onde dans le cristal de telle sorte qu'il y ait quelques dizaines de réflexions entre cristal et échantillon (réflexion multiple), il y aura affaiblissement de l'intensité de l'onde aux longueurs d'onde d'absorption de l'échantillon : cette technique est très utilisée en IR sur les poudres, les couches minces ( fibres, pellicules...).

#### 1.2.2.3.2.accessoires

##### 1.2.2.3.2.1.Cuves à échantillon:

1.cuves à liquide: elles sont composées de deux lames à faces parallèles séparées entre elles par un corps de cuve constitué par un joint de très faible épaisseur (10 à 25  $\mu\text{m}$  pour le domaine IR moyen, jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  pour une solution diluée à quelques pour-cent). Le choix de l'épaisseur est limité par l'absorption du solvant. Le joint est réalisé en Téflon ou en plomb. Si il a été rendu solidaire des lames par collage avec un ciment ou par amalgame, la cuve est à épaisseur fixe. Si au contraire l'ensemble n'est monté que par serrage entre deux plans formant un support en inox, la cuve est démontable. L'avantage est que l'on peut obtenir toutes les épaisseurs voulues, mais également repolir les fenêtres. L'inconvénient est que l'on peut avoir une perte d'étanchéité au niveau du joint.

2.cuves à gaz: elles sont construites sur le même principe que les cuves à liquide, sauf que l'épaisseur du corps de cuve est beaucoup plus importante, souvent 10 cm. Il est réalisé en acier inoxydable, ou mieux en verre. Il comporte deux robinets permettant l'introduction du gaz, sous pression ou par mise sous vide de la cuve, ainsi que son évacuation. Le trajet optique de 10 cm est parfois insuffisant pour les conditions de pression choisies; la cuve est alors de dimension plus importante et le faisceau optique est replié plusieurs fois à l'intérieur de la cuve par un jeu de miroirs.

3.cuves à épaisseur variable: les fenêtres sont reliées entre elles par un ensemble mobile, généralement un soufflet en Téflon; il est ainsi possible de faire varier l'épaisseur des cuves par une action mécanique extérieure. La nécessité de maintenir un bon parallélisme

entre les fenêtres impose un mécanisme complexe (rotation d'une bague munie d'un filetage micrométrique). Des versions simplifiées n'effectuent le déplacement que par rotation d'une lame vis à vis de l'autre, mais on ne peut alors plus obtenir de faibles épaisseurs. A cause de leur coût élevé et des difficultés de nettoyage, leur usage est limité aux solvants.

4. cuves à régulation de température: dans le cas d'une étude IR en dehors de la température ambiante, la cuve contenant l'échantillon est insérée sur l'axe optique dans un bloc métallique, qui est lui même réglé en température par conduction à l'aide de résistances chauffantes. Pour obtenir des températures en dessous de la température ambiante, ce bloc est thermiquement solidaire d'un vase d'azote liquide. La variation de température doit être appliquée très progressivement, pour éviter la formation de contraintes sur les cristaux constituant les fenêtres (risque de clivage).

#### 1.2.2.3.2.2. Dispositif de réflexion:

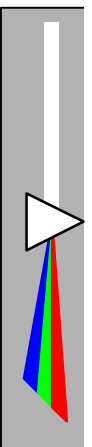
La réflexion suivant l'axe optique ne présente que peu d'intérêt dans le domaine IR moyen. En effet, si l'échantillon est suffisamment transparent et si on le place sur une surface réfléchissante, la sensibilité n'est au plus que doublée. De plus la réflexion à la séparation du dioptre air/échantillon est toujours faible et ne permet pas le tracé continu du spectre. Mais cette méthode est utilisée pour l'IR lointain.

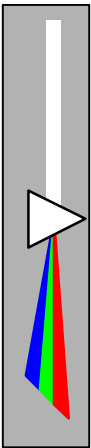
En conséquence, le spectre d'un échantillon est habituellement obtenu en utilisant le principe de la réflexion totale atténuée: si l'échantillon est placé sur un cristal et qu'il est éclairé à travers ce cristal, sous une incidence supérieure mais proche de l'angle limite, il y a réflexion totale, sauf pour les longueurs d'onde où il y aurait en transmission, une bande d'absorption de l'échantillon. La réflexion totale devient atténuée par suite de la grande variation d'indice de l'échantillon dans la zone d'absorption.

Pour une bonne efficacité de la réflexion totale atténuée, il faut un cristal d'indice élevé et réaliser un bon contact optique entre le cristal et l'échantillon.

Les montages sont de deux types:

- le cristal et donc l'échantillon, a une inclinaison variable par rapport au faisceau incident. Dans ce cas, il n'y a pas qu'une seule réflexion de bonne efficacité, mais pour couvrir un domaine spectral étendu, il faut modifier souvent le réglage de l'inclinaison.
- le cristal est fixe par rapport au faisceau incident et se présente sous la forme d'un prisme tronqué de faible épaisseur. Cela permet d'augmenter notablement le nombre de réflexions (de 4 à 50), ainsi que la surface d'échantillon qui peut éventuellement couvrir la totalité des faces parallèles. Le cristal est éclairé par l'une des faces inclinées. Chaque réflexion élémentaire est moins efficace que dans le montage précédent, car l'angle du prisme ne peut prendre en général que les valeurs  $40^\circ$  ou  $60^\circ$ . Mais la mise





en oeuvre est aisée et permet de travailler sans nouveau réglage sur un domaine spectral assez étendu.

#### 1.2.2.4.Détection

##### 1.2.2.4.1.Différents types de détecteurs

Il existe trois types de détecteurs IR:

- 1.détecteurs thermiques
- 2.détecteurs pyroélectriques (en fait un détecteur thermique très spécialisé)
- 3.détecteurs en photoconduction

##### 1.détecteurs thermiques :

Les détecteurs thermiques dont les réponses dépendent de la chaleur produite par les radiations, sont employés dans tout le domaine IR à l'exception des plus courtes longueurs d'onde. Dans ce dispositif les radiations sont absorbées par un petit corps noir et la température résultante atteinte est mesurée. La puissance en radiation des faisceaux est très faible (de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  W), ainsi la capacité calorifique de l'élément absorbant doit être la plus petite possible afin de pouvoir détecter les changements de température.

Ainsi tous les efforts sont faits pour minimiser la taille et l'épaisseur de l'élément absorbant et pour concentrer le faisceau IR sur sa surface.

Le problème des mesures des radiations infrarouges par détecteurs thermiques provient des "bruits de fonds" thermiques de l'environnement. C'est pour cette raison que les détecteurs thermiques sont généralement protégés avec précaution des radiations thermiques émises par les objets extérieurs.

Thermocouples: dans sa plus simple forme, un thermocouple est constitué de deux pièces de métal tel que le bismuth soudées à chaque extrémité d'un autre métal tel que l'antimoine. Un potentiel se développe entre les deux jonctions selon les variations de leur différence de température. La partie de référence doit avoir une capacité calorifique relativement importante, et est protégé avec précaution des radiations incidentes.

Ainsi seules les différences en température entre les deux jonctions sont importantes; et par conséquent la jonction de référence n'a pas besoin d'être maintenue à température constante. De plus pour augmenter la sensibilité, plusieurs thermocouples peuvent être connecter en série pour réaliser ce qu'on appelle une thermopile.

Un thermocouple performant est capable de détecter des écarts de température de  $10^{-6} \text{K}$ , ce chiffre correspond à une différence de potentiel de l'ordre de  $7 \mu\text{V}$ .

Bolomètres: c'est un type de résistance composée de bandes de métal tel que le nickel ou le platine. La résistance de ces matériaux a la propriété de varier dans une relative large amplitude en fonction de la température. Bien évidemment, l'élément de réponse est noirci afin d'absorber la chaleur.

Ce type d'appareil n'est autant utilisé que d'autres détecteurs infrarouges pour les infrarouges moyens, pourtant un bolomètre au germanium est un détecteur idéal pour les radiations de 2000 à 25  $\mu\text{m}$ .

## 2. détecteurs pyroélectriques :

Les détecteurs pyroélectriques sont composés d'une unique plaquette cristalline de matériaux pyroélectriques, qui sont des isolants ( diélectriques ) possédant des propriétés thermiques et électriques très spéciales. Le sulfate de triglycine ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) est le composé pyroélectrique le plus utilisé dans la construction de détecteurs infrarouges.

Quand un champ électrique est appliqué à travers n'importe quel diélectrique, un phénomène de polarisation intervient avec une amplitude fonction de la constante diélectrique du matériel. Pour la plupart des diélectriques, la polarisation induite disparaît rapidement quand le champ extérieur est annulé.

Par contre, les substances pyroélectriques conservent une forte polarisation dépendante de la température après l'annulation du champ. Ainsi en plaçant le cristal pyroélectrique entre deux électrodes, on réalise une capacité dépendant de la température.

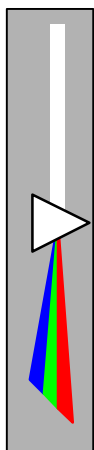
Changer sa température en l'irradiant avec un faisceau infrarouge, entraîne une modification de la distribution des charges au sein du cristal, ce qui peut être détecté par un courant d'un circuit électrique extérieur connecté aux deux faces de la capacité.

L'amplitude du signal électrique est proportionnel à la surface du cristal et à la variation de polarisation selon la température.

Les cristaux pyroélectriques perdent leurs propriétés lorsqu'ils sont chauffés à la température appelée point de Curie. Pour le sulfate de triglycine le point de Curie est à  $47 \text{°C}$ .

## 3. détecteurs en photoconduction





Le tellurure de mercure de cadmium IR est constitué d'une fine pellicule d'un semi-conducteur tel que l'antimoniure d'indium, ou le tellurure de mercure de cadmium photoconducteur, déposé sur une surface de verre non conductrice, et scellé dans une enveloppe sous vide pour protéger le semi-conducteur de l'atmosphère.

L'absorption de radiations par ces matériaux amène les électrons de valence à un état conducteur de plus grande énergie, et ainsi provoquant une baisse de la résistance électrique du semi-conducteur.

Typiquement, un photoconducteur est placé en série avec une source électrique et une résistance chargée, et la chute de voltage entre les bornes la résistance sert de mesure de la puissance du faisceau de radiation.

Le détecteur de photon à sulfite de plomb est l'appareil le plus largement utilisé pour la région des proches infrarouges (2 à 3  $\mu\text{m}$ ). On peut l'utiliser à température ambiante.

Pour les moyens et lointains infrarouges on utilise le détecteur photoconducteur à tellurure de mercure de cadmium. Ils doivent cependant être refroidi avec du nitrogène liquide ( à 77 K ) pour réduire le bruit thermique parasite. Le détecteur à tellurure de mercure de cadmium, qui offre des caractéristiques de réponses supérieures à celles du détecteur pyroélectrique étudié à la section précédente, sont aussi largement utilisés dans les spectromètres à transformé de Fourier, particulièrement avec ceux qui sont couplés avec un équipement gaz-chromatique.

#### 1.2.2.4.2. Les détecteurs les plus récents

Avec les progrès obtenus principalement dans les semi-conducteurs, les nouveaux récepteurs se caractérisent essentiellement par une plus grande sensibilité et un meilleur temps de réponse; ce sont eux qui ont permis pour l'essentiel de réduire les temps d'enregistrement en spectrométrie IR classique et ils ont contribué à la construction des spectromètres à transformée de Fourier pour le domaine IR moyen. Le récepteur pyroélectrique de type T.G.S. (triglycine sulfate) est employé en lame très mince. Il est très fiable si les variations de température du milieu sont faibles et son temps de réponse est très réduit (utilisable jusqu'à 100 kHz).

En ajoutant du deutérium au composé, la température de Curie est augmentée et c'est maintenant la version la plus utilisée (D.T.G.S). La fenêtre de protection retenue (KBr, polyéthylène ou Csl) détermine le domaine d'utilisation entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ .

Les récepteurs photoélectriques sélectifs sont souvent utilisés à la température de l'azote liquide: PbS, PbSe, InSb, InAs jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  environ, HgCdTe (détecteur M.C.T: Mercure/Cadmium/Tellure) de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . Le silicium dopé au gallium ou à l'arsenic peut être employé entre 1 et 30  $\mu\text{m}$ .

Les bolomètres à germanium ou à germanium dopé (Au, Hg, Cu, Zn, Ga) sont utilisés de 20 à 60  $\mu\text{m}$  ou plus (ensemble du domaine IR lointain) à température de l'hélium liquide (4K), ou moins (2K avec l'hélium liquide sous pression).

#### 1.2.2.4.3. Comment choisir un détecteur?

Il y a plusieurs règles qui aident à choisir un récepteur en IR, indépendamment du domaine spectral couvert.

- En ce qui concerne la surface du récepteur, plus elle est petite et plus le flux lumineux est petit.
- En ce qui concerne la température, il y a peu de gain à employer un détecteur refroidi pour observer un environnement à température ambiante, il faut que l'un et l'autre soient refroidis à température ambiante.
- En ce qui concerne la fréquence du signal à détecter, quel que soit le détecteur, l'efficacité diminue avec l'élévation de fréquence.

#### 1.2.2.5. Mise en forme et traitement du signal

##### 1.2.2.5.1. Introduction

Au début des années 70, la spectroscopie infrarouge était pour beaucoup une technique vieillissante.

Basée sur des systèmes dispersifs (monochromateurs, grilles), cette technique ne permettait de recevoir qu'une seule longueur d'onde à la fois (celle du monochromateur) et donc les signaux détectés étaient très faibles.

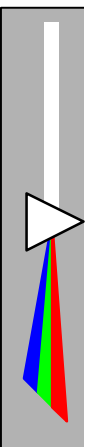
Ainsi, si on étudiait un échantillon sur  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$ , on ne recueillait que  $1/(4000-400) = 1/3600$  du rayonnement initial.

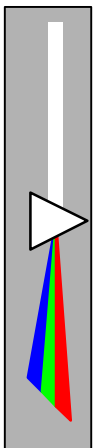
Le renouveau de la spectroscopie infrarouge est venu avec les appareils à transformée de Fourier. L'avantage fondamental de cette méthode est qu'elle permet de recevoir en une seule fois toutes les fréquences infrarouges et donc permet un gain de temps important

Par la suite, des algorithmes de calculs de la transformée de Fourier et le développement de la micro-informatique ont permis de banaliser son utilisation

##### 1.2.2.5.2. Systèmes dispersifs

##### 1.2.2.5.3. Interférences et spectres





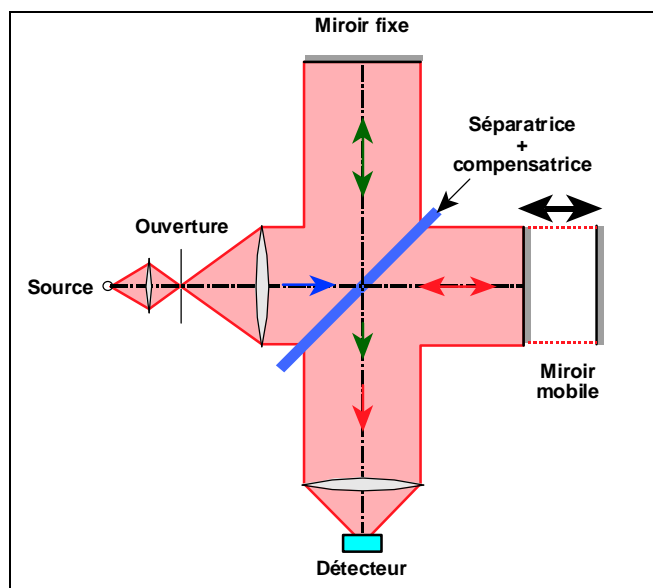
La spectroscopie infrarouge à transformée de **Fourier** (*IRTF*) est basée sur l'utilisation d'un interféromètre pour le tracé d'un spectre infrarouge.

La présente partie décrit les principes d'obtention d'interférences à partir d'un interféromètre de **Michelson** (qui est au coeur de la plupart des appareils à infrarouge à transformée de Fourier) et comment ces figures d'interférences sont mathématiquement traitées pour obtenir un spectre.

L'interféromètre possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile.

La radiation provenant d'une source externe est partiellement réfléchi par la séparatrice sur le miroir fixe puis retourne à la séparatrice où elle est à nouveau partiellement réfléchi. De même, une partie de la radiation est transmise au miroir mobile puis retourne à la séparatrice où elle est de nouveau partiellement transmise.

Les faisceaux recombinaés interfèrent ensemble à ce point et le signal d'interférence se dirige vers le détecteur. La force et le type de l'interférence (destructive ou constructive) dépendent de la différence de marche  $\delta$  des faisceaux dans les deux parties (séparatrice-miroir fixe et séparatrice-miroir mobile) de l'interféromètre.

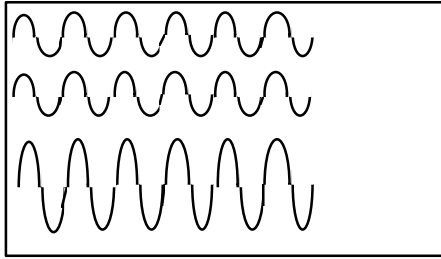


**Figure 6: interféromètre de Michelson**

Soit  $x$  la distance parcourue par le miroir mobile par rapport à sa position initiale (égale à **OM**), la différence de marche  $\delta$  (appelée aussi retard) vaut :

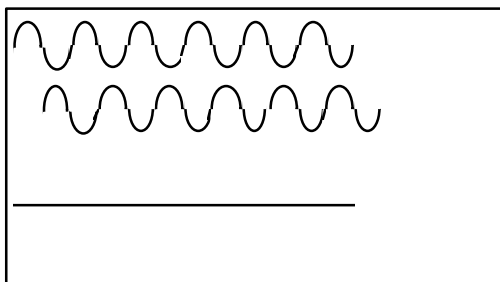
$$\delta = 2 (OM-OF) = 2 (x+l-l) = 2 x$$

Lorsque  $x = 0$  (le déplacement du miroir mobile est tel que **OF = OM**) le retard  $\delta = 0$ , les deux faisceaux parcourent des distances égales avant d'atteindre le détecteur : il y a **interférence constructive**.



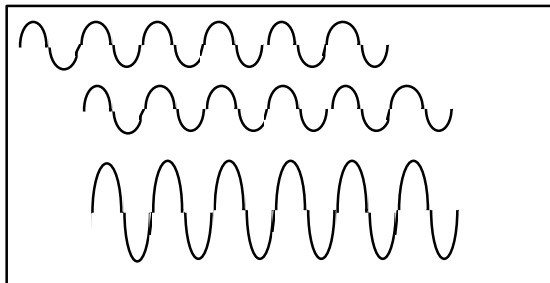
- ← faisceau séparatrice-miroir fixe
- ← faisceau séparatrice-miroir mobile
- ← interférences observées par le détecteur

Lorsque  $x = \lambda/4$ , le retard  $\delta = \lambda/2$  : il y a **interférence destructive** au niveau du détecteur.



- ← faisceau séparatrice-miroir fixe
- ← faisceau séparatrice-miroir mobile
- ← interférences observées par le détecteur

Lorsque le déplacement du miroir mobile est de  $\lambda/2$ , le retard  $\delta = \lambda$  : il y a à nouveau **interférence constructive** au détecteur.



- ← faisceau séparatrice-miroir fixe
- ← faisceau séparatrice-miroir mobile
- ← interférences observées par le détecteur

De manière plus générale, lorsqu'on fait varier  $x$ , on observe alternativement des maxima et des minima au niveau de l'intensité du faisceau résultant.

Pour **une source monochromatique**, l'**interférogramme** du faisceau résultant correspond effectivement à une courbe sinusoïdale d'équation:

$$I(d) = I_0 \cos 2\pi nd$$

avec :

- $\delta$  = retard optique =  $2x$
- $\nu$  = fréquence de la source
- $I_0$  = intensité de la source
- $I$  = intensité au niveau du détecteur



Or, à l'instant  $t$  le miroir s'est déplacé de  $x = Vt$ . (le miroir mobile peut se déplacer vers la droite ou la gauche,  $V$  étant sa vitesse). Ainsi, l'intensité du faisceau résultant peut s'écrire :

$$I(d) = I_0 \cos 2\pi 2Vnt$$

Notre signal peut encore s'écrire :

$$I(\delta) = I_0 \cos 2\pi ft$$

avec :

$f = 2Vv$  modulation de fréquence correspondante à chaque fréquence  $v$

Pour une source continue, il faut faire la somme sur chaque fréquence. L'interférogramme observé, fonction de  $\delta$ , s'écrit alors :

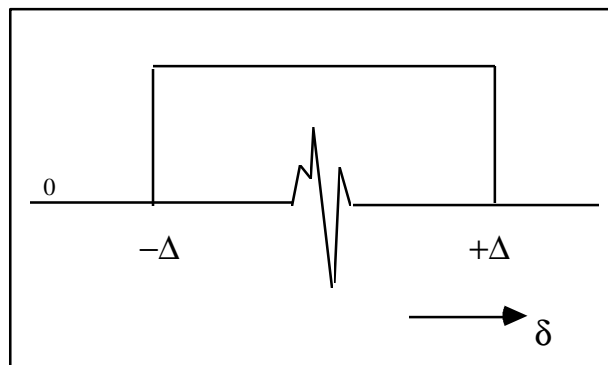
$$I(d) = \int_0^{+\infty} I(n) \cos(2pnd) dn$$

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  $v$  (somme de fonctions élémentaires correspondant à une différence de marche donnée) et s'écrit :

$$I(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(d) \cos(2pnd) dd$$

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  $I(\delta)$  par une fonction créneau  $D(\delta)$ .



**FONCTION CRENEAU**

$$D(\delta) = 1 \quad \text{pour} \quad -\Delta < \delta < +\Delta$$

$$D(\delta) = 0 \quad \text{pour} \quad \delta < -\Delta ; \delta > +\Delta$$

Notre spectre s'écrit alors :

$$I(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(d)D(d) \cos(2pnd) dd$$

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  $I(\delta)$  est notre spectre  $I(v)$ .
- La transformée de Fourier de  $D(\delta)$  est la fonction  $f(v) = 2\Delta \text{sinc}(2\pi v\Delta)$ .
- L'opération de convolution est décrite mathématiquement par :

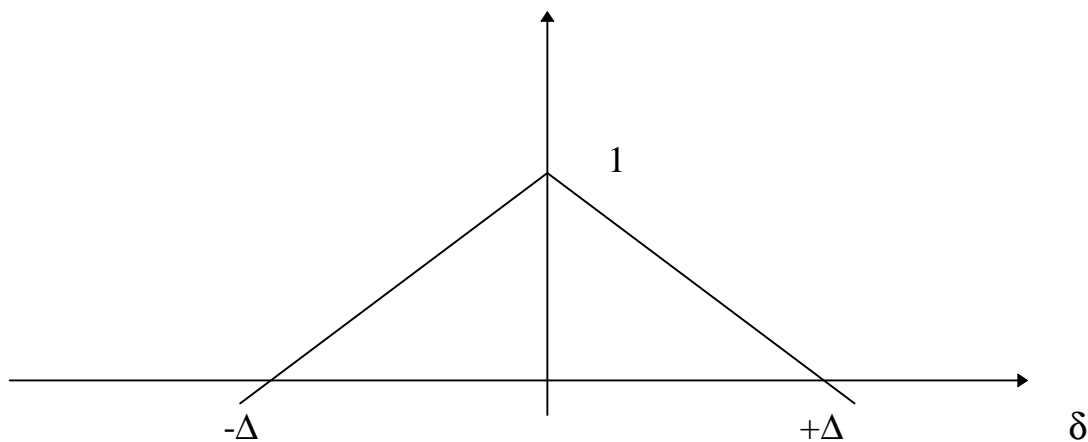
$$G(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(n')f(n - n')dn'$$

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 telle qu'une fonction triangulaire. C'est ce qu'on appelle l'**apodisation**.

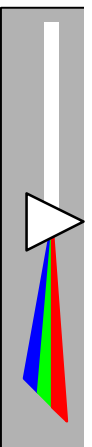
### FONCTION TRIANGULAIRE

$$D(\delta) = 1 - \delta/\Delta \quad \text{pour} \quad -\Delta < \delta < +\Delta$$

$$D(\delta) = 0 \quad \text{pour} \quad \delta < -\Delta ; \delta > +\Delta$$

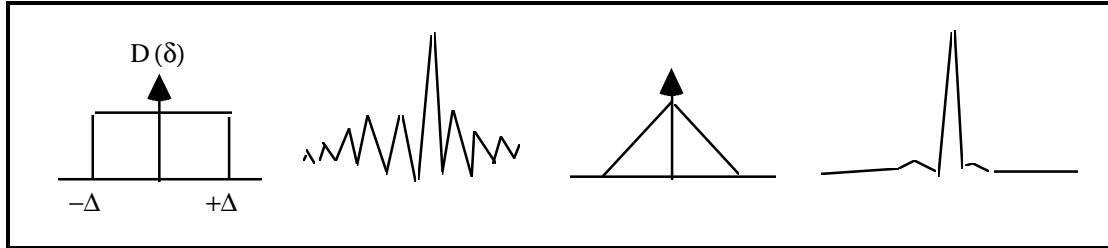


La multiplication par cette fonction revient là encore, au niveau du spectre, à faire la convolution de la transformée de Fourier de notre interférogramme tronqué (i.e  $I(\delta)D(\delta)$ ) avec la transformée de Fourier de cette fonction triangulaire qui est :



$$f_1(\nu) = \Delta \text{sinc}^2(\pi\nu\Delta)$$

Le schéma ci-dessous résume les opérations auxquelles est soumis notre interférogramme et les effets de ces dernières par rapport à notre interférogramme initial.



#### 1.2.2.5.4. Traitements du spectre

##### 1.2.2.5.4.1. Transformée de Fourier rapide

L'algorithme utilisé pour la *Fast Fourier Transform* a été développé par COOLEY et TUKEY. Dans cette partie, on ne traitera pas de la théorie qui a abouti à cette méthode mais de son application.

Avant le développement de cet algorithme, la FT (transformée de Fourier) de **N points** comprenaient  **$N^2$  calculs**. L'algorithme de **COOLEY-TUKEY réduit le nombre à  $N \ln N$** .

L'algorithme de COOLEY-TUKEY impose **deux conditions préliminaires** sur l'interférogramme enregistré.

- 1. L'interférogramme doit être digitalisé à intervalles équidistants**
- 2. Le nombre de points dans l'interférogramme doit être une puissance de 2**

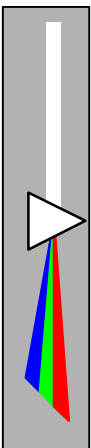
La première condition est remplie si on utilise un interféromètre de référence à laser He Ne. La source He Ne est une source monochromatique :  $\lambda = 6328 \cdot 10^{-9}$  cm et  $1/\lambda = 15800$  cm<sup>-1</sup>

L'interférogramme est une onde cosinusoidale et l'interférogramme infrarouge est digitalisé à chaque valeur de zéro de l'interférogramme He Ne.

En comptant le nombre de périodes dans l'interférogramme du laser He Ne ("fringe-counting"), on peut faire égalier le nombre de points de données à  **$2^N$** .

##### 1.2.2.5.4.2. Interpolation par remplissage de zéros

Avec la FFT complexe, on discrétise notre signal et on complète par une interpolation linéaire



On obtient alors des courbes avec des pics aigus alors qu'on souhaite avoir des pics plus arrondis. Pour cela, on va « adoucir » notre courbe. Une méthode consiste à remplir de zéros les tableaux contenant les valeurs réelles et complexes des éléments discrétisés du signal.

Ainsi, on réalise une FFT à partir de N points d'un interférogramme. On a N/2 valeurs réelles en sortie (dans notre tableau des réels) et N/2 valeurs complexes.

On ajoute N zéros en entrée, si bien qu'on a N valeurs pour les réels et les complexes. Parmi ces N valeurs, on a N/2 points indépendants. Le restant est lié à ces premiers points par interpolation entre chaque points indépendants.

En ajoutant des zéros en entrée, on augmente le nombre de points interpolés entre deux valeurs indépendantes. On obtient ainsi une approximation plus fine de la pente de notre spectre.

C'est ce qu'on peut voir p99 de *Fourier transform infrared spectroscopy* (Griffiths & Haseth)

#### 1.2.2.5.5. Réflexion diffuse

Pour des raisons de facilités de manipulation (on n'a pas besoin de mise en forme particulière...), la technique de réflexion diffuse est employée très largement pour des analyses qualitatives de produits.

Dans cette partie, nous rappellerons les principes de cette méthode. La réflexion diffuse peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire. Dans la pratique, on a deux types de réflexion :

- La réflexion spéculaire avec la loi de **Descartes** (rayon incident, rayon réfléchi) dans le plan de l'échantillon. L'absorption du rayonnement est obtenue à partir des équations de **Kramers-Kronig**
- La réflexion diffuse qui suit la loi d'approximation de Lambert. Cette réflexion est délocalisée et le phénomène d'absorption peut être traduit par une loi approximative : la formule de **Kubelka Munk**

$$F(R_{oo}) = (1 - R_{oo})^2 / 2 R_{oo} = K / S$$

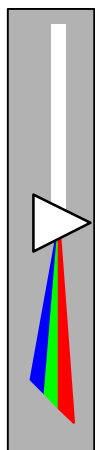
avec :

$R_{oo}$  réflectance relative ( $R_{\text{échantillon}} / R_{\text{référence}}$ )

K coefficient d'absorption

S coefficient de diffusion





A partir de la transmittance  $I/I_0$  de ce signal, on peut définir par calcul une pseudo-densité optique. L'algorithme de calcul est l'algorithme de **Kubelka-Munk**. La courbe obtenue est voisine de celles qu'on peut observer en transmission.

### 1.3. Offre commerciale

#### 1.3.1. Commercialisation des spectromètres IR et des composants

##### 1.3.1.1. Liste des distributeurs et des constructeurs de spectromètres (mise à jour : Avril 96)

Remarque : les constructeurs de spectromètres construisent également des composants de remplacement ou d'amélioration pour leurs spectromètres.

*Aerodyne Research, Inc.*

*Etats Unis ari  
45 Manning Road; The Research-center  
at Manning Park  
Billerica; Massachusetts 01821-3976  
Tél: (508) 669500*

*Amber*

*Etats Unis Amber Engeneering Inc.  
5756 Thornwood Drive; Goleta, CA 93117-3802  
Tél: (800) 232-6237*

*France L.O.T. -Oriël Sarl  
9, av. de Laponie; ZA de Courtaboeuf;  
91951 Les Ulis cedex  
Tél: (1) 69.07.20.02*

*Anacom*

*Grande Bretagne Anacom Corp Ltd.  
St. Peters Road; Maidenhead Berks  
UK SL6 7QA  
Tél: (0628) 39711; Fax: (0628) 773112*

*Analytical Technology Inc.  
(ATI-UNICAM)*

*Grande Bretagne ATI Unicam  
York Street; Cambridge CB1 2PX  
Tél: 0223 358866; Fax: 0223 312764*

*France Unicam Systèmes d'Analyses  
98 ter Bd. Héloïse; 95100 Argenteuil  
Tél: 34.26.41.36; Fax: 34.26.41.01*

*Bio Rad*

*Etats Unis Digilab Division  
237 Putnam Avenue Cambridge; MA 02139  
Tél: (617) 868-4330; Fax: (617) 868-9118*

*France Bio-Rad Laboratoires S.A.  
94/96, r. Victor Hugo; BP 220-94203;  
Ivry sur Seine cedex  
Tél: (1) 49.60.68.34; Fax (1) 46.71.24.67*

*Agence Lyon*  
2', Rue Joannès Masset, Bâtiment 3  
69009 Lyon Cedex  
Tél : 78.47.78.93, Fax : 78.47.75.69

*Bomem (Hartmann&Braun)*

*Canada Bomem Inc.*  
450 av St-Jean Babtiste; Québec  
Canada G2E 5S5  
Tél: (418) 877-2944; Fax: (418) 877-2834

*Bruker Analytische  
Meßtechnik GmbH*

*Allemagne*  
Silberstreifen; D-7512 Rheinstetten 4/Karlsruhe  
Tél: (0721) 5161-0; Fax: (0721) 517101

*France Bruker Spectroscopie*  
34, r. de l'industrie; 67166 Wissembourg cedex  
Tél: 88736800; Fax: 88736879

*Mattson (Unicam)*

*Etats Unis Mattson Instruments, Inc.*  
1001 Fourier Drive; Madison, WI 53717 USA  
Tél: (608) 831-5515; Fax: (608) 831-2093

*Nicolet (Instruments of  
Discovery)*

*Etats Unis Nicolet Instrument Corporated  
Corporate Headquater*  
5225 Verona Road Madison; WI 53711-4495  
Tél: (608) 271-3333; Fax: (608) 273-5046

*France ZI de Pinaloup BP 118*  
16, av. Jean d'Alembert, 78192 Trappes cedex  
Tél: (1) 30.68.35.35; Fax: (1) 30.68.35.36

*Perkin Elmer*

*Etats Unis Perkin-Elmer Corporation*  
761 Main Av.; Norwalk, CT.06859-0012  
Tél: (203) 762-1000; Fax: (203) 762-6000

*France Siège Social Perkin Elmer*  
BP 304; 78054 St-Quentin en Yvelines cedex  
Tél: (1) 30856363; Fax: (1) 30856300

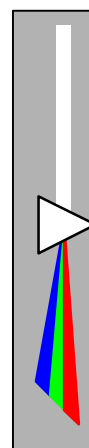
*Roucaire*

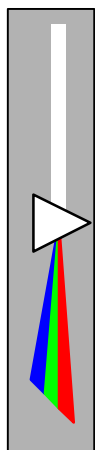
*2, Av Du Pacifique, Les Ulis, BP 78*  
91943 Courtaboeuf Cedex  
Tél : (1) 69.86.21.21, Fax : (1) 69.86.21.31

*Remarque : Roucaire commercialise des spectromètres FT-IR de marque Shimadzu*

*Safas*

*France Safas*  
10, Quai Antoine 1<sup>er</sup> - 98000 Monaco  
Tél: (33) 93302108; Fax: (33) 93309108





*Tecator*

*Suède Tecator AB  
Box 70; S- 26301 Höganäs; Suède  
Tél: 464242330*

*France Tecator S.A.  
2, Rue de l'oraloire, F- 75001 Paris  
Tél: (1) 42602424*

*Unicam (Mattson France)*

*France Unicam Analytical Systems  
105 Rue de Paris; 93002 Bobigny France  
Tél: (1) 49.42.81.57; Fax: 49.42.80.30*

**1.3.1.2. Constructeurs des Composants**

Les Composants permettent d'améliorer les performances des spectromètres (ex : le changement d'un détecteur, lorsque cela est possible, permet de travailler dans une gamme différente d'IR) ou de leur donner des possibilités supplémentaires (ex : analyse des gaz grâce à des cellules particulières).

*Axion Analytical incorporated*

*Etats Unis  
18103-C Sky Park South; Irvine, CA 92714  
Tél: (714) 757-9300; Fax: (714) 757-9306*

*Infrared Analysis, Inc.*

*Etats Unis IA, Inc.  
1424 North Central Park Ave.; Anaheim,  
CA 92802  
Tél: (714) 535-3057; Fax : (714) 535-5046*

*Euro Labo*

*35, Rue de Meaux  
75019 Paris  
tél : (1) 42.08.01.28 , Fax : (1) 42.08.13.65*

*Prolabo*

*54, Rue Roger Salengro  
94126 Fontenay sous bois CEDEX  
Tél : (1) 45.14.85.00 , Fax : (1) 45.14.85.15*

*Spectre Tech Inc*

*Spectra-Tech Europe, Ltd  
Genesis Centre, Science Park South  
Birchwood, Warrington  
WA3 7BH England  
Tél : (44) (0) 925.830250  
Fax : (44) (0) 925.830252*

*Spectra-Tech France  
ZI de Pissaloup - BP 118  
78190 Trappes  
Tél : (1) 30.51.84.39, Fax : (1) 30.51.92.59*

### **1.3.1.3. Commercialisation de librairies de spectres**

*Heyden & Son*

*Spectrum House, Hillview Gardens  
London NW4 2JQ  
Tél : 01-203 5171, Fax : 01-203 1027*

Ils proposent des librairies de spectres pour de multiples applications. Ces librairies ne sont compatibles qu'avec certains logiciels de Bruker, BioRad, Perkin Elmer et Mattson.

### **1.3.2. Liste de différents spectromètres disponibles sur le marché**

Pour la compréhension des termes techniques utilisés pour les sources et les interféromètres (en particulier pour la séparatrice) il faut vous reporter respectivement aux § 2.2.1 « Sources » et 2.2.2 « Séparation des rayonnements ».

Pour ceux utilisés pour les cellules de mesures (lieu où l'on place l'échantillon) et les détecteurs, il faut vous reporter respectivement aux § 2.2.3 « Cellules de mesures » et 2.2.4 « Détection ».

#### **1.3.2.1. Matériels permettant une analyse de routine**

Ces appareils permettent souvent qu'un seul type d'analyse, en particulier ils sont très peu modulables et assez simple d'emploi. Ce sont surtout les industriels qui achètent ces appareils.

Appareils commercialisés par Roucaire : Shimadzu :

- Spectromètre « FTIR-8201 PC ou 8601 PC »

Lampe source : filament chauffé, revêtement noir

Interféromètre : de type Michelson avec une séparatrice en germanium (revêtement KBr)

Détecteur : DLATGS (Deutérium L-Alanine TriGlycérade Sulfure)

Résolution :  $1\text{cm}^{-1}$  au mieux pour le 8201 PC et  $0.5\text{ cm}^{-1}$  au mieux pour le 8601PC

Logiciel : Hyper IR en environnement MS Windows

Prix : « FTIR-8201 PC » 165000 F

« FTIR-8601 PC » 249000 F

- Spectromètre « Genesis IRTF » fabriqué par ATI Unicam

Détecteur : DTGS (Deutérium TriGlycérade Sulfure)

Couplage microscope possible

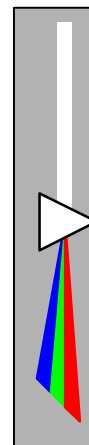
Logiciel de traitement en français

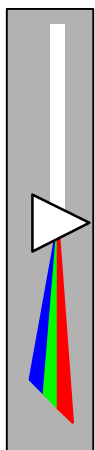
- Spectromètres « QS408A ou QS408M » fabriqués par Bio-Rad.

Ce sont des spectromètres IRTF spécialisés dans l'analyse des semi-conducteurs.

Ils permettent de mesurer :

- l'épaisseur de la couche de semi-conducteur





- les concentrations en  $B_2O_3$  et  $P_2O_5$
- la concentration en  $H_2$  dans SiN
- les concentrations en  $O_2$  interstitiels et en Carbone substitués dans le réseau de Si

### 1.3.2.2. Matériel de recherche en laboratoire

Ces spectromètres IRFT sont dits évolutifs (ou polyvalent), c'est-à-dire qu'ils peuvent répondre à des besoins d'analyse très différents. Pour cela, les composants techniques principaux (sources, séparatrices, détecteurs, cuve à échantillon) sont interchangeables ce qui permet d'analyser des échantillons en phase solide (poudre), liquide ou gazeuse. Ces appareils sont conçus pour que les alignements soient toujours respectés avec une grande précision. De plus, le chercheur peut connecter par des entrées déjà prévus d'autres modes d'analyses (en particulier couplage d'analyse IR et chromatographique ou d'IR et de thermogravimétrie) ou d'autres modes d'observations (microscope).

Les constructeurs développent également des logiciels conviviaux mais sophistiqués avec des rapidités de calcul importantes afin de mettre à la disposition du chercheur le plus de spectres possibles. C'est ce dernier qui choisira alors ceux qui l'intéressent pour son analyse.

On peut classer les appareils de ce type en deux catégories :

- les appareils conçus quasiment exclusivement pour travailler dans l'infrarouge moyen ( $7000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ).
- les appareils conçus pour travailler dans les trois gammes spectrales de l'infrarouge : le proche infrarouge (NIR :  $15800$  à  $7000\text{ cm}^{-1}$ ), infrarouge moyen (MIR) et dans infrarouge lointain (Far-IR :  $700$  à  $50\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 1.3.2.2.1. Appareils travaillant dans le NIR

- Spectromètre « 1700X IRTF » fabriqué par Perkin Elmer

Détecteurs : Un détecteur standard DTGS. On peut installer en parallèle un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) ultra-rapide.

Un couplage avec l'analyseur thermogravimétrique TGA 7 a été réalisé par Perkin Elmer. Un transfert de tous les dégagements gazeux de l'analyse thermogravimétrique vers l'IRTF se fait en permanence et ceci sans perte de résolution.

Remarque : sensibilité de  $0.1\mu\text{g}$  de l'analyseur thermogravimétrique.

- Spectromètre « Research Series FTIR » fabriqué par Mattson

Mattson a intégré dans ses spectromètres deux innovations :

- un laser (laser Quadrature <sup>TM</sup>) qui vérifie en permanence la position et la vitesse de déplacement du miroir de l'interféromètre.
- un miroir cubique (Cube Corner <sup>TM</sup>) qui permet d'éliminer les inclinaisons du miroir de l'interféromètre.

Ces deux innovations permettent d'avoir une très grande stabilité et sensibilité des mesures même avec des vitesses de déplacement plus rapides. De plus les spectromètres de cette série sont très évolutifs :

- couplage de l'analyse par IRTF avec une analyse par spectrométrie Raman ou par thermogravimétrie.
- couplage avec un microscope
- des modules permettent de travailler dans le lointain IR ou dans le proche IR
- le compartiment échantillon admet un grand nombre de cuves ce qui permet de travailler avec différents types d'échantillons (et en particulier avec des gaz) et différentes techniques (ex : l'ATR).
- On peut réaliser des mesures à distance avec l'utilisation d'une fibre optique.

Le logiciel FIRST, développé par Mattson, a été spécialement conçu pour cette série de spectromètres. Ce logiciel en version Machintosh (MacFIRST) et PC environnement Windows (WinFIRST).

- Les spectromètres « FTS 40 et 60 » fabriqués par Bio-Rad

Un laser est également utilisé dans ces spectromètres.

Le banc optique a été réalisé de telle façon que l'on puisse avoir le maximum d'intensité au niveau de l'échantillon et des détecteurs. Ceci permet l'analyse d'échantillons assez opaques.

Deux détecteurs sont disponibles : DTGS et MCT

Résolution :

pour le FTS 40 : 2  $\text{cm}^{-1}$

pour le FTS 60 : 0.5  $\text{cm}^{-1}$  (et même 0.1  $\text{cm}^{-1}$ )

Le banc optique est prévu pour des analyses dans le MIR.

Comme chez Mattson ces spectromètres sont très évolutifs :

- couplage avec une analyse thermogravimétrique.
- Bio-Rad a mis au point pour ses spectromètres des cellules de mesures permettant d'utiliser les techniques de réflexion diffuse et d'ATR. Un couplage rapide avec une cellule de gaz permet de réaliser toutes les analyses de gaz désirées. Ces appareils permettent aussi de réaliser de la spectrométrie photoacoustique

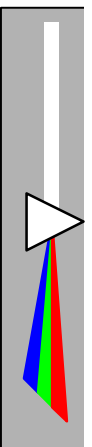
Bio-Rad a également mis au point des microscopes IR-TF ; les deux derniers sont : le « UMA 200 » et le « UMA 300 ». Ces deux microscopes travaillent en transmission et en réflexion. leur sensibilité est inférieure à 100 microns. ils s'adaptent très rapidement sur les spectromètres de la série FTS.

Le « UMA 200 » possède des capacités plus grandes que le « UMA 300 » dans le domaine de visible (choix d'optiques, de luminosité). Le « UMA 300 » est fait pour la microscopie IR avec des capacités d'observation supérieures aux microscopes de l'ancienne génération (« UMA 100 »).

Bio-Rad a mis au point avec ces spectromètres des stations de travail très puissantes (série « SPC 3200 »).

#### 1.3.2.2.2.Appareils travaillant dans le NIR, le MIR et le far-IR

Ces appareils, contrairement aux précédents, ont dans le banc optique d'origine les appareils leur permettant de travailler dans les trois gammes d'IR.



- IRTF "System 2000" fabriqué par Perkin Elmer

- 2 sources internes plus une source optionnelle externe.
- Séparatrices et filtres interchangeable sans aucun dérèglement de l'alignement.
- Deux détecteurs : DTGS et MCT
- Gamme spectrale : 15000 à 20  $\text{cm}^{-1}$
- Résolution : 0.15  $\text{cm}^{-1}$  au maximum
- 4 fenêtres de sortie permettent l'installation de 4 applications en simultanée parmi toutes celles que nous avons déjà citées dans le paragraphe précédent.

Le traitement des données permet d'enregistrer jusqu'à 20 spectres par seconde. Le logiciel de traitement des données est "Infrared Data Manager" que l'on peut compléter avec des logiciels spécifiques :

- "TRIR" pour une analyse cinétique
- "SEARCH" recherche sur spectrothèque avec interprétation par système expert
- "QUANT" et "QUANT +" réalisent une analyse quantitative, multicomposants pour le premier et avec les méthodes de chimio-métrie pour le second.
- "IFS 55 EQUINOX " fabriqué par Bruker

Il a exactement les mêmes caractéristiques que "System 2000" sauf que le logiciel de traitement s'appelle "OPUS".

L'utilisation d'une fibre optique est possible dans les trois domaines de l'IR et tout particulièrement pour le NIR.

- " FTS 155 " et " FTS 165 " fabriqué par Bio-Rad

Ils ont eux aussi des caractéristiques semblables aux spectromètres déjà cités.

Leur résolution est cependant plus faible :

2  $\text{cm}^{-1}$  pour FTS 155 et 0.5  $\text{cm}^{-1}$  pour FTS 165

Le logiciel de traitement s'appelle : "Win-IR"

- " Galaxie 3000, 5000, 7000 Series " fabriqués par Mattson

Sources : Céramique stabilisé, sources du MIR, tungstène-halogène

Séparatrices : Germanium/KBr,  $\text{CaF}_2$ , Quartz, Cls

Détecteurs : DTGS, MCT, PbSe, PbS, InSb, Si, Ge, "InGaAs"

Résolution :

"3000" : 128 à 2  $\text{cm}^{-1}$

"5000" : 128 à 0.4  $\text{cm}^{-1}$

"7000" : 128 à 0.25  $\text{cm}^{-1}$

- " MAGNA-IR" fabriqué par Nicolet

C'est le spectromètre le plus complet pour travailler dans les trois gammes d'IR.

Logiciel utilisé : OMNIC

