

LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

A.EL HAJJI

S.ZAYDOUN

PLAN DU COURS

I - Le rayonnement infrarouge

II - Sources lumineuses de radiations IR

II.1 - Sources thermiques

II.2 - Diodes émettrices de lumière

III - Types de spectromètres

III.1 - Spectromètres dispersifs

III.2 - Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)

IV - Méthodes de mesure en spectroscopie FT-IR

IV.1 - Transmission /absorption

IV.2 - Réflexion totale atténuée (ATR)

IV.3 - Réflexion diffuse (DR)

V - Microspectroscopie FT-IR

VII - Bilan des techniques dans l'infrarouge moyen

VIII - Spectroscopie dans le proche infrarouge

VIII.1 - Bandes harmoniques et bandes de combinaison

VIII.2 - Absorptions caractéristiques dans le proche infrarouge

VIII.3 - Instrumentation en spectroscopie proche infrarouge

VIII.4 - Avantages et inconvénients de l'analyse dans le proche infrarouge

VIII.5 - Applications

I - Le rayonnement infrarouge

- Découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel
- Radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

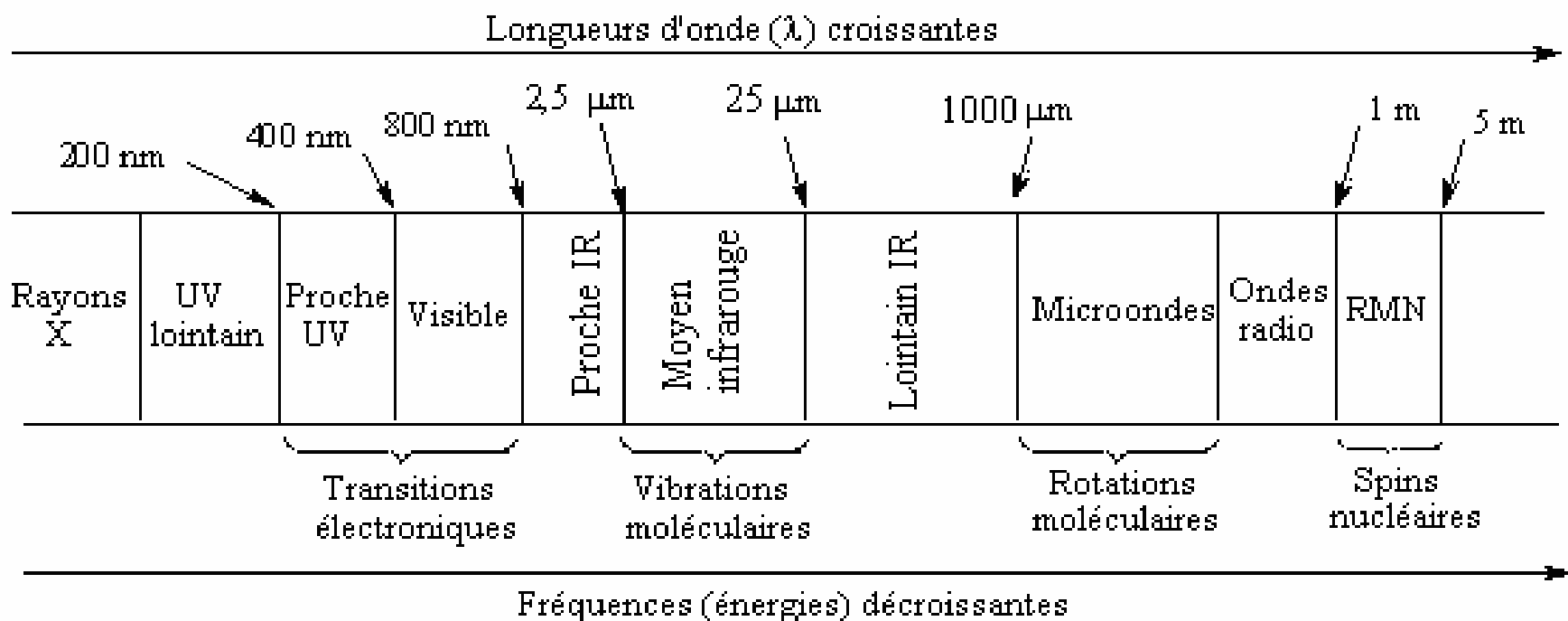


- Mesure de T dans $\neq$ zones du spectre solaire : maximum en dehors du visible

Un des télescopes construits par HERSCHEL



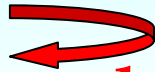
- **Domaine infrarouge de 0,8 μm à 1000 μm**
- **Divisé en 3 catégories :**
 - **proche infrarouge** : 0,8 à 2,5 μm ; **12500 - 4000 cm^{-1}**
 - **moyen infrarouge** : 2,5 à 25 μm ; **4000 - 400 cm^{-1}**
 - **lointain infrarouge** : 25 à 1000 μm ; **400 - 10 cm^{-1}**



Applications

- Photographie aérienne de vues panoramiques par temps couvert (IR traverse facilement l'atmosphère, même brumeuse)
- Chauffage domestique ou industriel
- Séchage des vernis, peintures, bois, cuirs, papiers, pellicules photographiques
- Déshydratation des fruits et légumes
- Applications militaires importantes : autoguidage par IR des missiles, appareils de visée nocturne
- En thérapie, activation par IR des processus cellulaires, en particulier la cicatrisation

- 1924 : Energie du rayonnement IR moyen coïncide avec celle des mouvements internes de la molécule



Relation entre absorption du rayonnement IR par une molécule et structure moléculaire

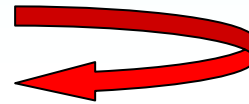
- Spectroscopie **moyen IR** la plus adaptée pour l'élucidation de la structure moléculaire d'un composé
 - Spectromètres IR construits à partir d'éléments principaux
 - Différences :
 - matériaux utilisés
 - montage
- selon le domaine de l'IR exploité
 - selon le type d'interaction matière-rayonnement

II - Sources lumineuses de radiations IR

II.1 - Sources thermiques

- Par échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique

Radiation lumineuse



- Avantages des sources thermiques :
 - Emission de radiations dans une grande plage de λ
 - Intensité forte → Réduction des problèmes d'amplification du signal
 - Stables pendant de longues périodes

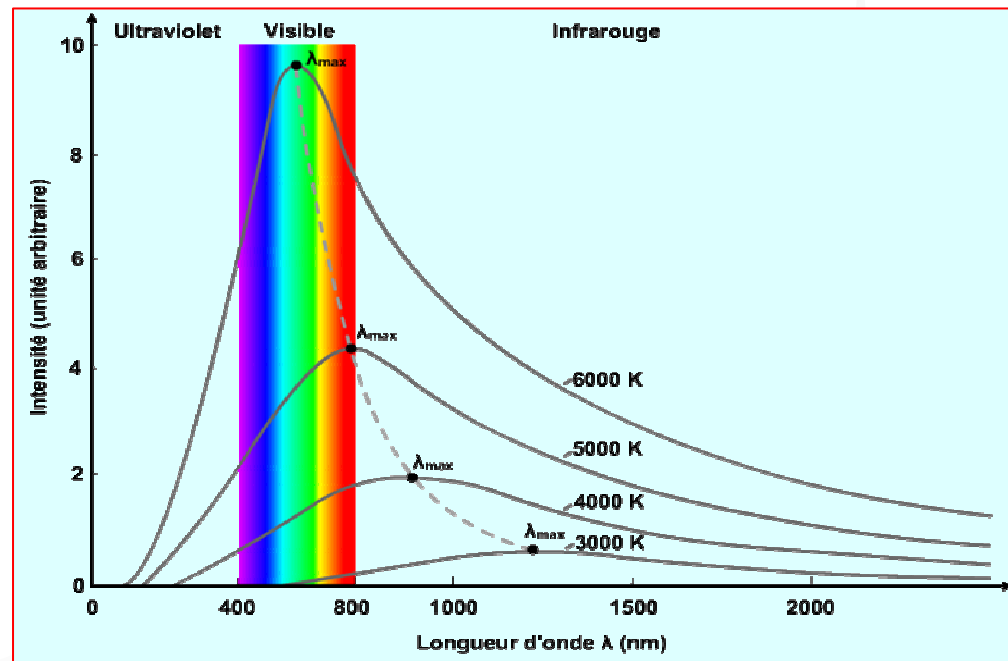
■ Emissions énergétiques des filaments des sources thermiques : comparables au **corps noir**

Corps qui absorbe toute l'énergie rayonnante qui l'entoure $\longrightarrow$ ne réfléchit pas
ne transmet pas } de radiation

➤ Il convertit l'énergie absorbée en énergie interne.

➤ Son spectre d'émission ne dépend que de son énergie interne et donc que de sa **température**.

➤ Il ne dépend pas de sa nature.



- Surface sous la courbe **densité d'énergie en fonction de λ** = énergie émise W pour toutes les longueurs d'onde

- W augmente rapidement en fonction de T :

$$W = \sigma T^4$$

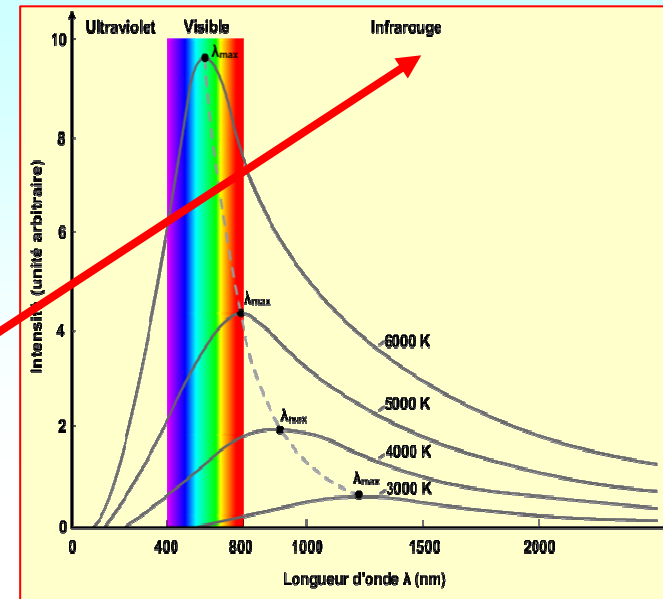
$$\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$$

- Forme de la courbe donnée par la relation de Planck :

$$W(\lambda, T) = \left(\frac{8\pi h c}{\lambda^5} \right) \frac{1}{e^{\frac{h c}{\lambda k T}} - 1}$$

■ Cas de la spectroscopie moyen infrarouge :

Pic d'émission des sources dans ce domaine à $T \approx 1000$ K



■ Energie totale émise augmente comme la puissance 4 de T : $W = \sigma T^4$

Energie nécessaire suffisante par application d'une T plus élevée (entre 1600 et 2400 K)

Sources les plus utilisées

■ **Moyen infrarouge :**

- **Filament de globalar :**

Baguette de carbure de silicium SiC

Diamètre : 5 à 7 mm

Longueur : 4 à 7 cm

T de fonctionnement : $\approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Spectre continu $10000 - 250\text{ cm}^{-1}$

Emission maximale à 5300 cm^{-1}



Sources les plus utilisées

■ **Moyen infrarouge :**

- Filament de Nichrome :

- * Constitué de nickel et de chrome avec un peu de fer et de manganèse
- * Fil résistant bobiné sur une plaque réfractaire et isolante
- * Souvent en forme d'hélice (en spirale) pour obtenir une longueur + grande sous un faible encombrement
- * **Emission infrarouge entre 2 et 15 μm** suffisante pour les spectromètres de routine
- * Durée de vie plus longue qu'un Global ou un filament de Nernst, mais énergie radiante plus faible

Sources les plus utilisées

■ Proche infrarouge :

- Lampes en quartz-tungstène-halogène (QTH)

- * Ampoule en quartz contenant un filament en tungstène et un halogène (iode par ex.)
- * L'halogène se combine avec la vapeur de tungstène et empêche son dépôt sur l'ampoule en quartz.
- * Régénération du filament optimum lorsque la lampe fonctionne à pleine puissance
- * Verre de silice (quartz) qui constitue l'enveloppe de l'ampoule supporte les hautes températures.

Emission

Gamme spectrale : 250-2500 nm, soit 40000-4000 cm^{-1}

Sources les plus utilisées

■ Lointain infrarouge :

- Lampe à vapeur de mercure

- * Source classique

- * Dispositif constitué d'un tube en quartz contenant de la vapeur de mercure à une pression supérieure à 1 atmosphère

- * Passage de l'électricité à travers la vapeur provoque : Formation d'un plasma qui émet un rayonnement continu dans l'IR-lointain

Limite : 10 cm^{-1} , échantillons de $\approx 1\text{ cm}^2$ de surface

Sources les plus utilisées

■ Lointain infrarouge :

- Synchrotron

- * Brillances + importantes que pour la lampe à vapeur de mercure obtenues avec une source synchrotron
- * Limite basse fréquence légèrement améliorée, mais brillance + importante permet de travailler sur de très petits échantillons

- Avantage du rayonnement synchrotron réside dans sa **luminance**.
- Flux de photons total émis par un corps noir (type Globalar) plus élevé que celui produit par une source synchrotron
- **MAIS** luminance d'un synchrotron supérieure d'un facteur 10^3 car très faible divergence angulaire du faisceau :

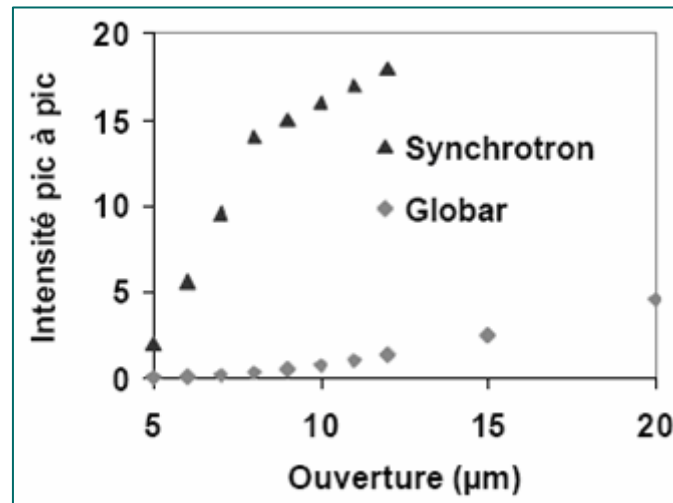


Figure 2 : Intensité d'un interférogramme avec une source synchrotron et une source Globalar pour différentes ouvertures

- **Source synchrotron** : instrument pulsé permettant l'accélération à haute énergie de particules stables chargées
- Deux types de synchrotrons :
 - synchrotrons à protons destinés à l'étude de l'interaction forte
 - synchrotrons à électrons



Schéma de principe du synchrotron

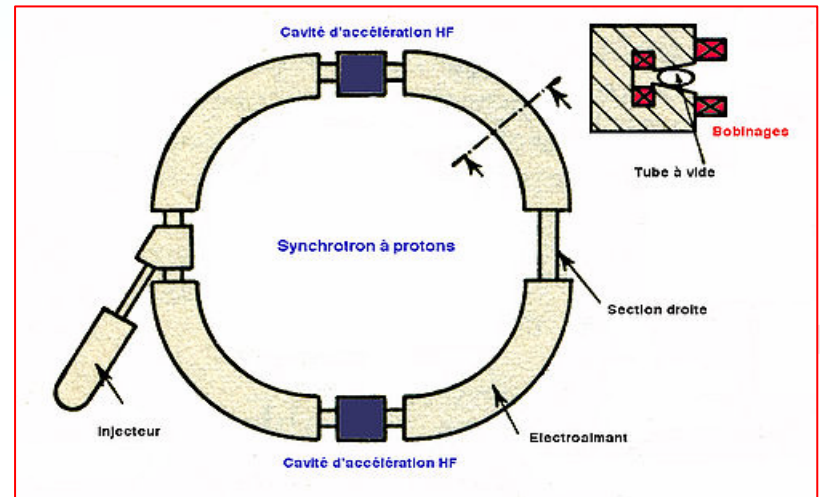


Schéma d'un synchrotron à protons

En raison de la faible masse des électrons, l'accélération occasionnée par la courbure de leur trajectoire génère une onde électromagnétique, le rayonnement synchrotron.

Caractéristiques exceptionnelles du synchrotron

- De l'infrarouge aux rayons X
- Brillance (petite taille, intensité) exceptionnelle
- Rayonnement stable
- Peut être comparé à un laser sur une grande gamme de fréquences spectrales, depuis l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X durs (pour les synchrotrons de 3^e génération)
- Il permet, par ses propriétés, l'accès à de nombreuses expériences, mises en œuvre sur des «lignes de lumière», fonctionnant en parallèle à partir d'un même anneau de stockage.

II.2 - Diodes émettrices de lumière (DEL)

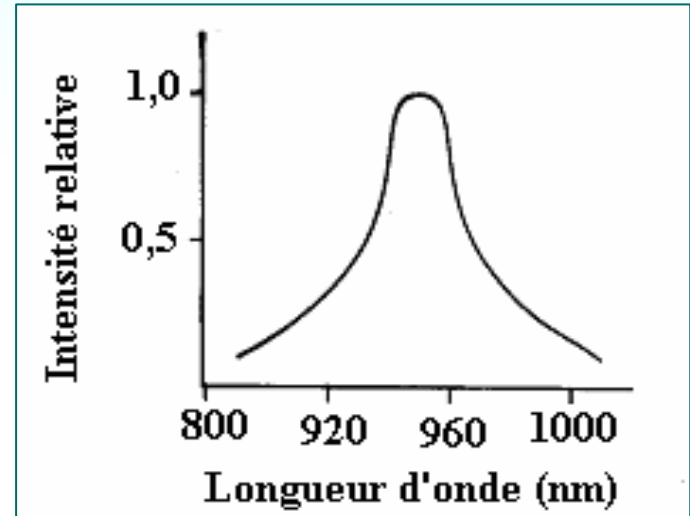
La DEL produit de la lumière par électro-luminescence dans un semi-conducteur, solide, presque insensible aux chocs.

- Semi-conducteur à base de gallium à jonction de type $p-n$
- Les plus communes : à base de GaAs
- Potentiel convenable amène les électrons et les trous à se recombiner, de sorte que l'énergie est libérée sous forme de lumière, dans une bande étroite de longueur d'onde

DEL

- **Emission : 900-970 nm**, avec des bandes passantes entre 20 et 100 nm

Figure 3 : Répartition spectrale d'une DEL émettant dans le proche infrarouge



Avantages

- Très stables en longueur d'onde et très robustes
- Contrairement aux sources thermiques, elles peuvent être allumées et éteintes très rapidement et un grand nombre de fois

III - Types de spectromètres

- 2 grands types d'appareils
- Différences : essentiellement dans le système de **sélecteurs de longueurs d'onde**

III.1 - Spectromètres dispersifs

- Premiers spectromètres IR
- Appareils conçus selon le schéma de principe :

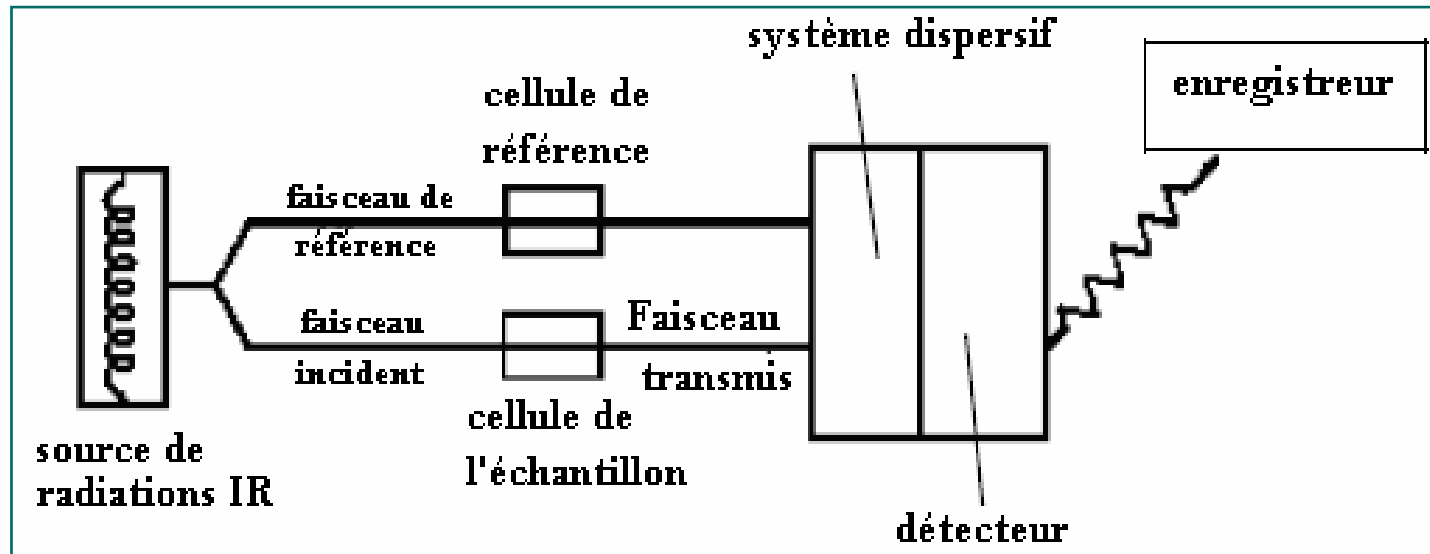


Figure 4 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif

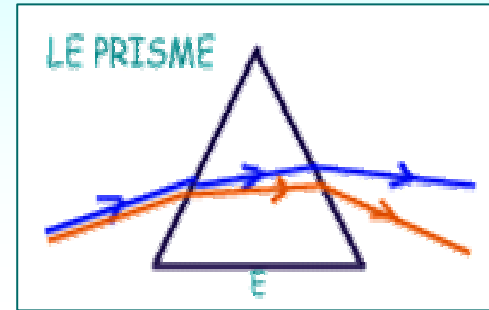
■ Séparation des fréquences de l'énergie émise à partir de la source à l'aide d'un système dispersif

① **Prisme :**

Principe basé sur la réfraction de la lumière

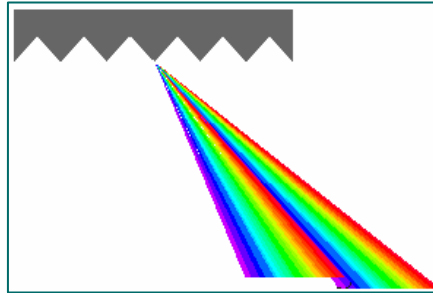
En NaCl utilisable jusqu'à 650 cm^{-1}

Ou en KBr utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}



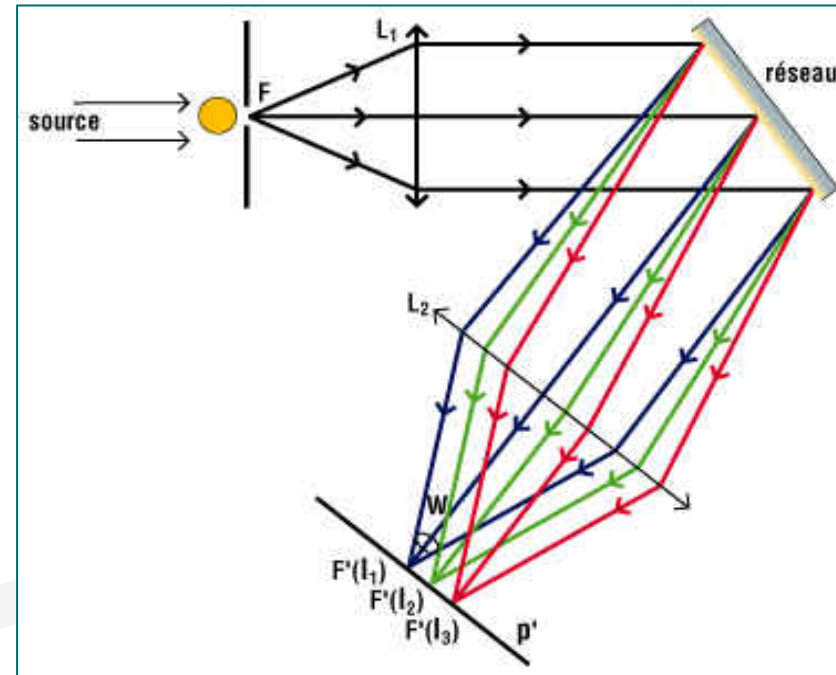
② **Réseaux de diffraction :**

Bloc de silice sur lequel on a gravé des traits

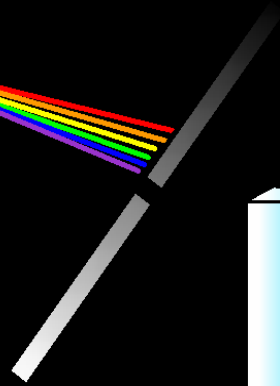
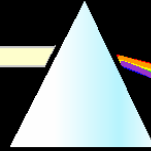


Métalliques en surface

Éléments dispersifs plus efficaces



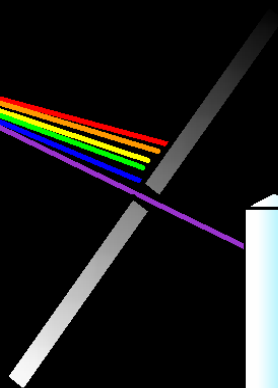
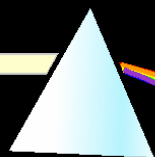
Source



Photodétecteur



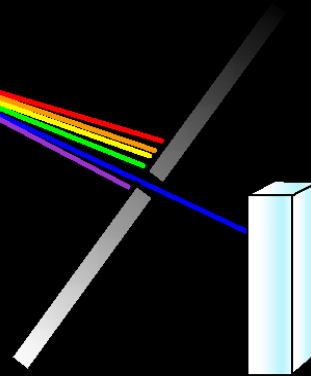
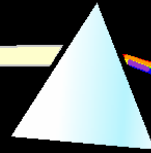
Source



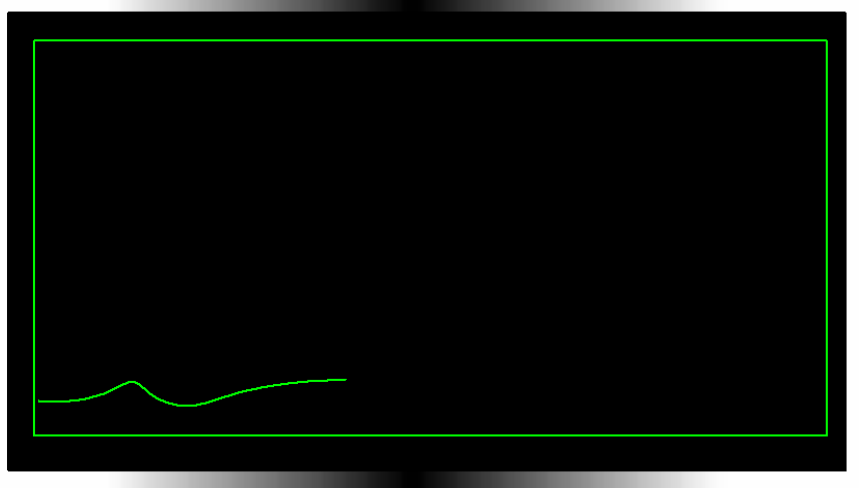
Photodétecteur



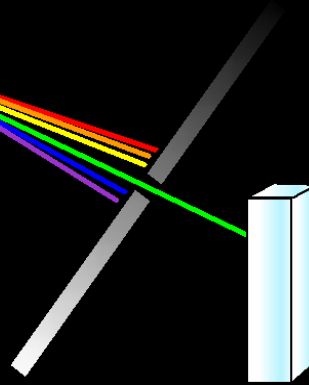
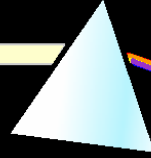
Source



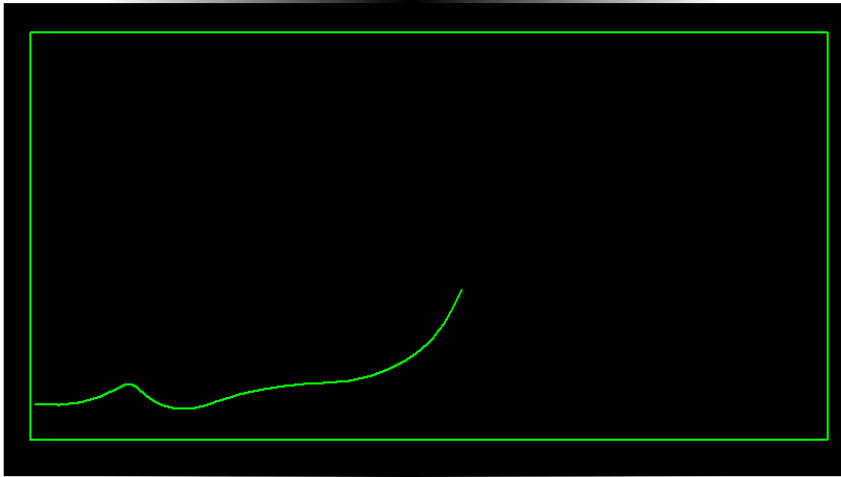
Photodétecteur



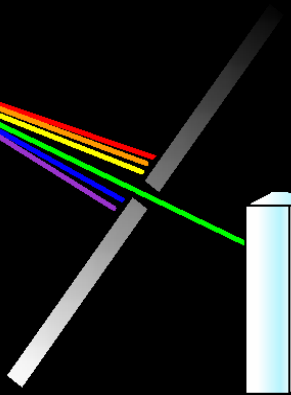
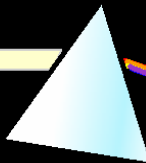
Source



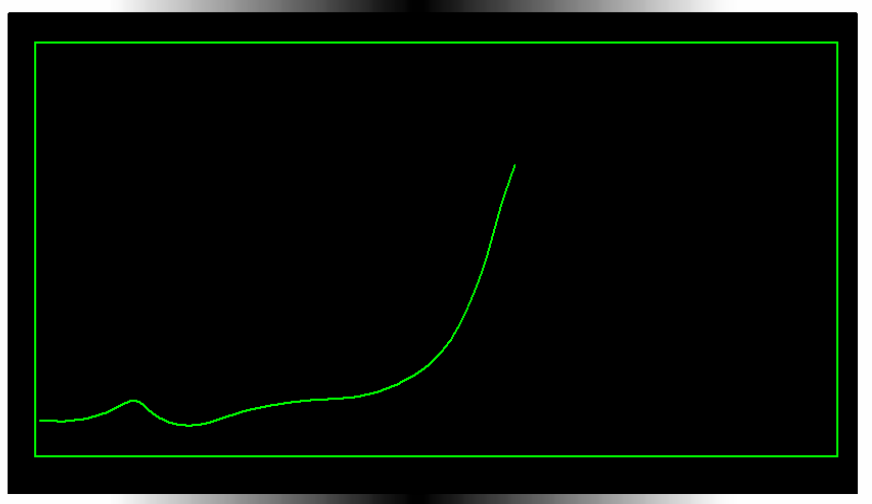
Photodétecteur



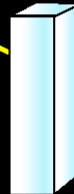
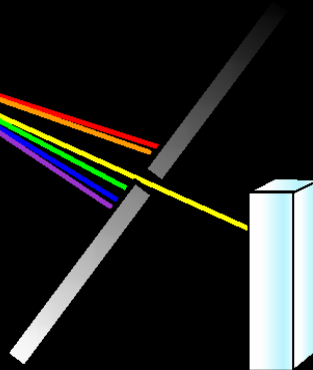
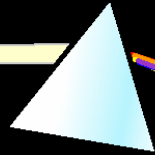
Source



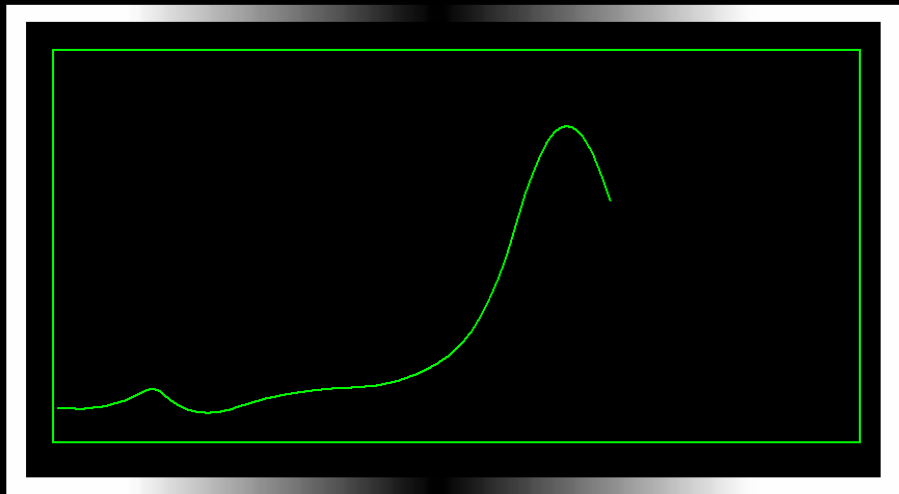
Photodétecteur



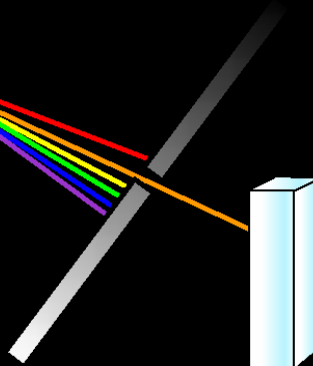
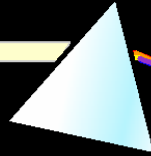
Source



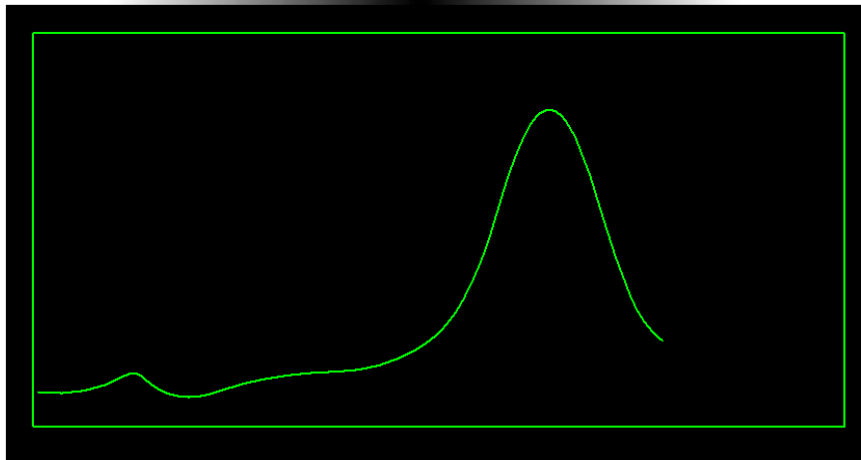
Photodétecteur



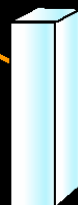
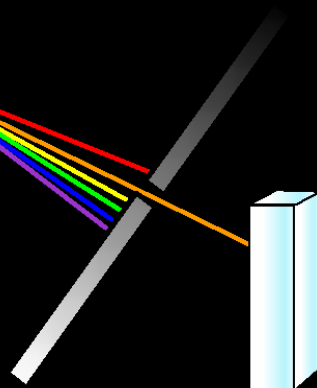
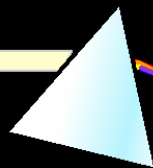
Source



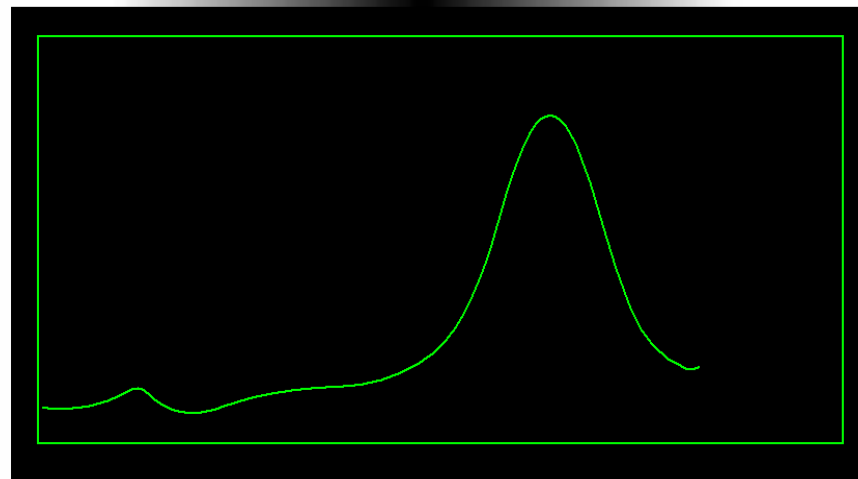
Photodétecteur

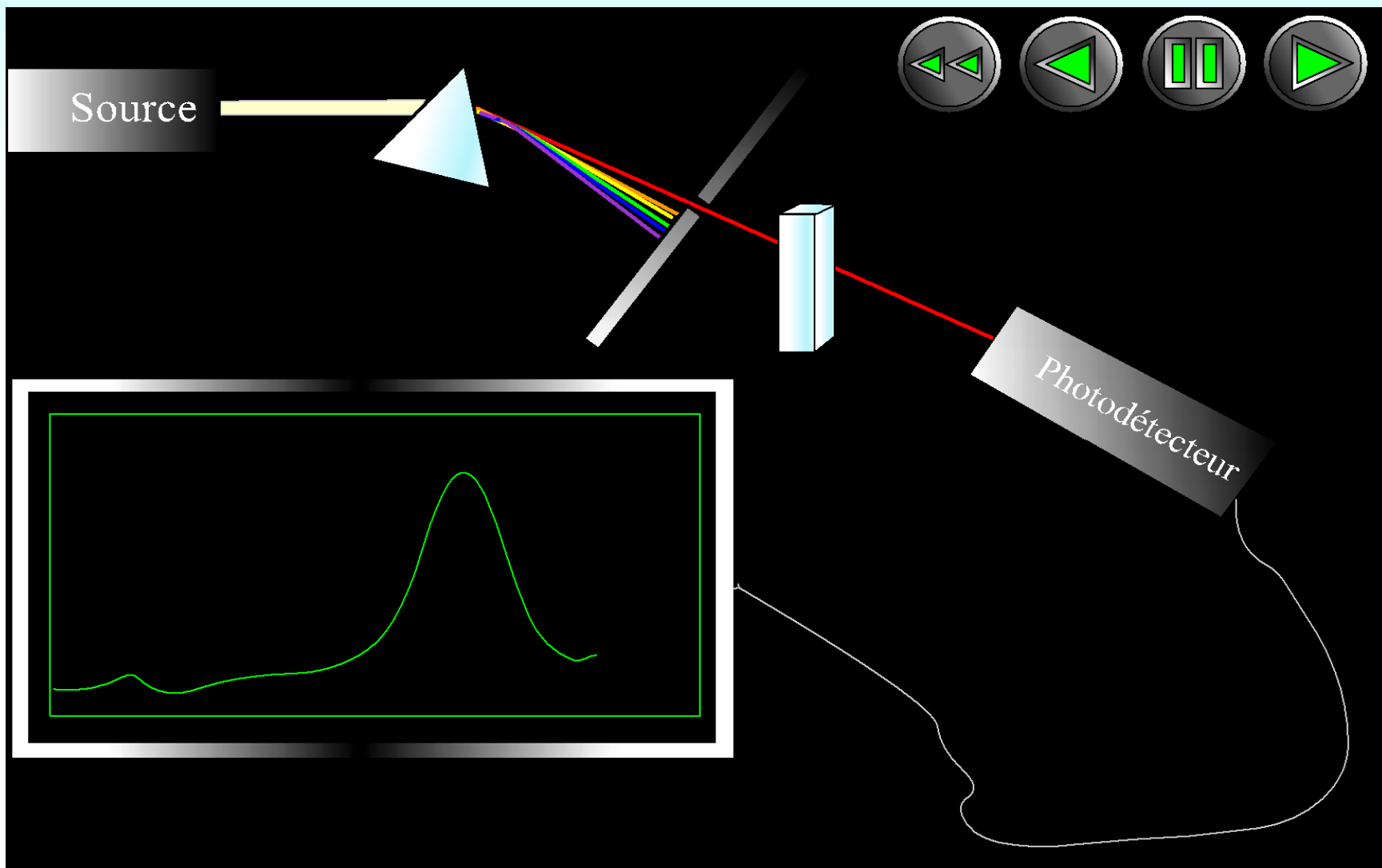


Source

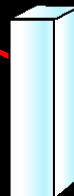
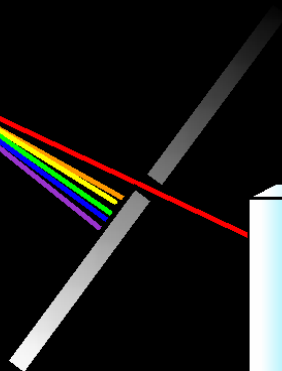
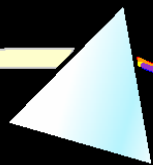
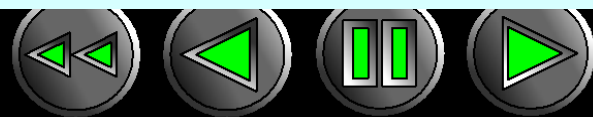


Photodétecteur

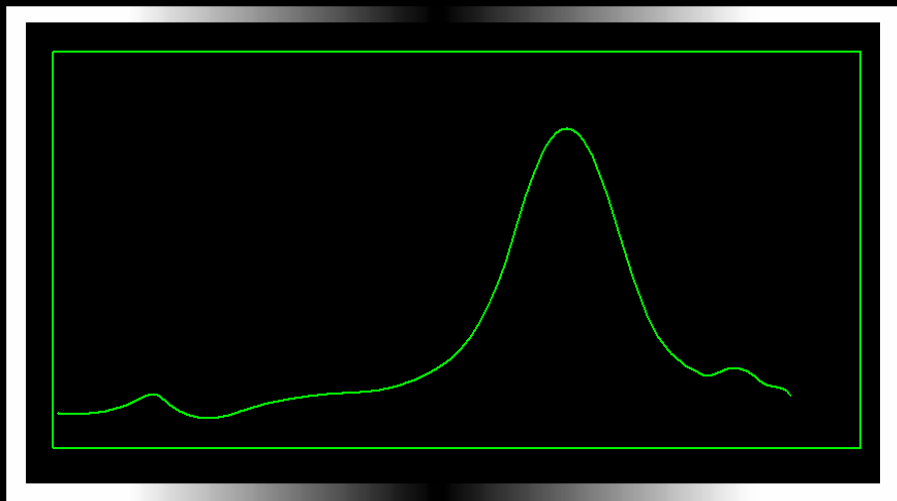




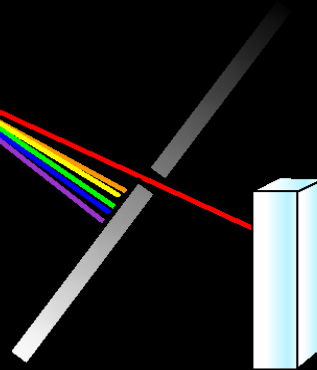
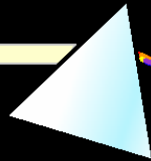
Source



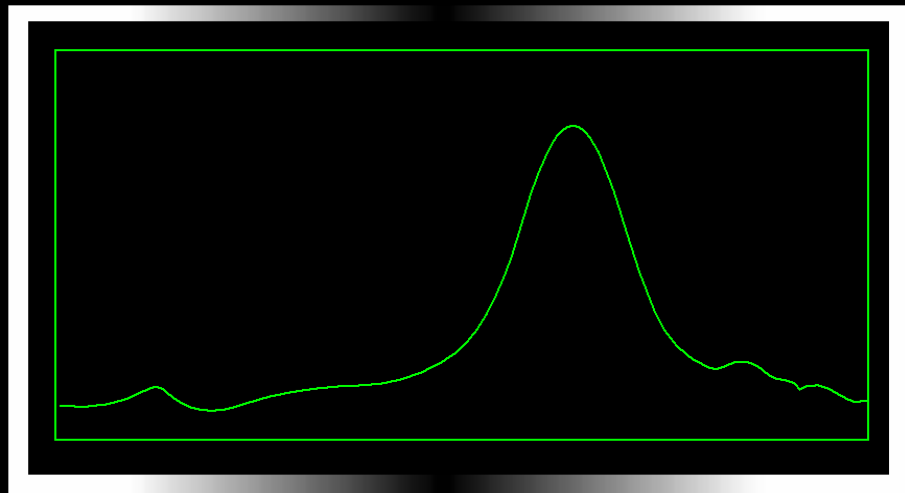
Photodétecteur



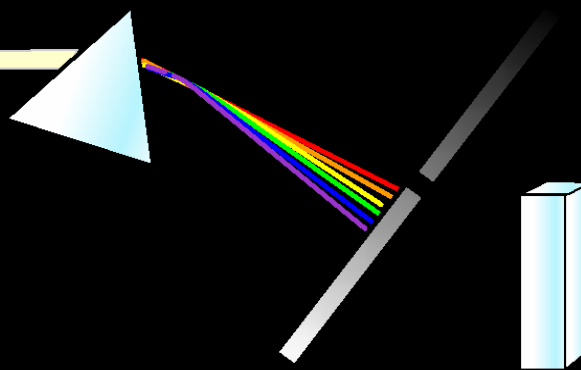
Source



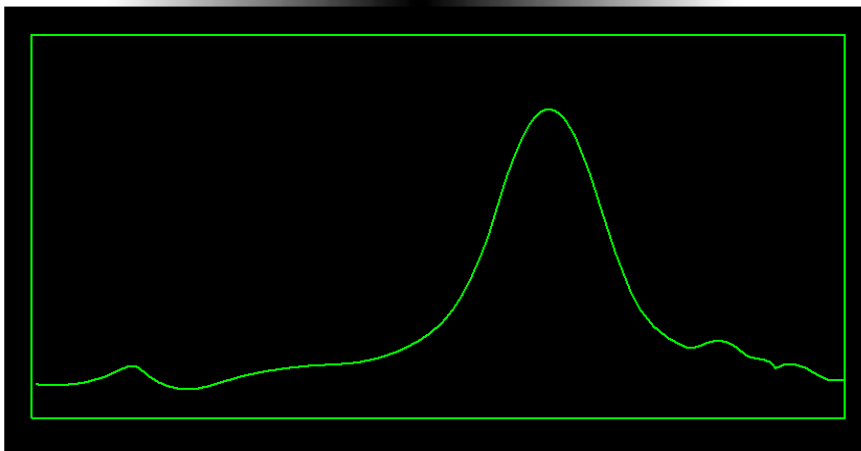
Photodétecteur



Source



Photodétecteur

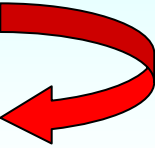


Détecteur

- Mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon
- D'où un spectre : le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde
- Détecteurs utilisés antérieurement de type thermique (thermocouples)

Inconvénients des spectromètres dispersifs

- **Relative lenteur des mesures :**
Chaque fréquence mesurée individuellement
Enregistrement d'un échantillon dure de 10 à 15 mn
- **Relative insensibilité :**
Quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable (Détection)
Actuellement, il est nécessaire de détecter :
0,01 % d'un composé dans une matrice
ou 10 ppb d'une substance dans l'air
- **Complexité mécanique :**
Existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique



III.2 - Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

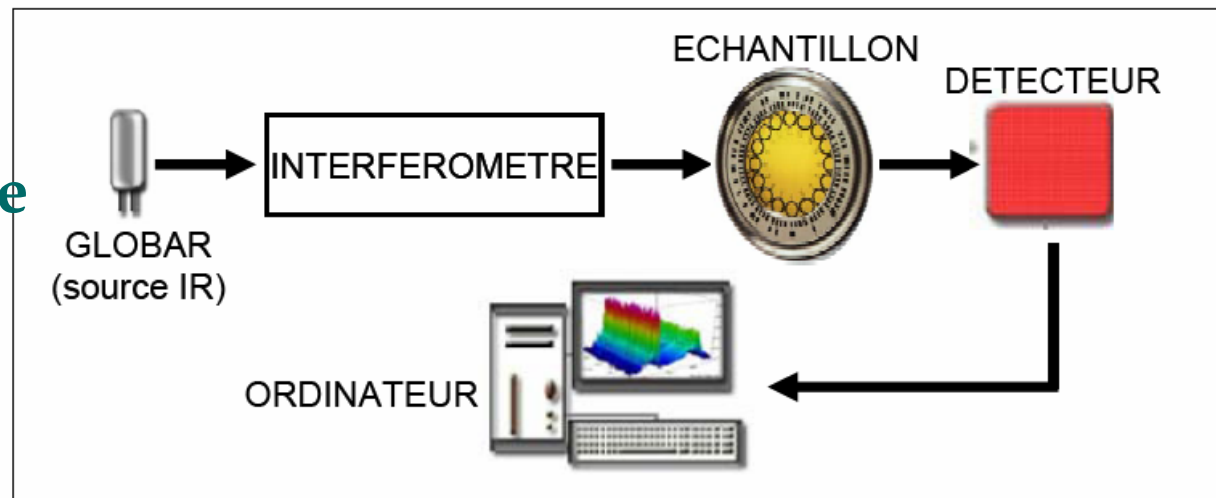
- Difficulté principale à résoudre : **lenteur** de l'acquisition des spectromètres dispersifs
- Imaginer un dispositif **mesurant toutes les fréquences *simultanément***
- Ce dispositif est l'***interféromètre***.

III.2.1 – Fonctionnement du spectromètre FT-IR

5 parties essentielles :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre
- Un compartiment échantillon
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Un système de traitement du signal

Figure 5 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR



Source lumineuse

- Selon le domaine de l'IR :

Global, Filament de Nichrome, Lampe TQH, Lampe à vapeur de mercure, Synchrotron...

Compartiment échantillon

- Permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (**portes-échantillon**) :
selon mode de mesures utilisé

réflexion

transmission

Détecteur

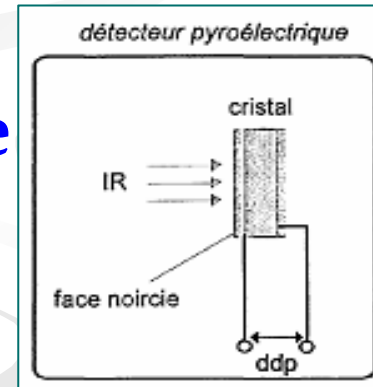
2 types :

■ Détecteurs pyroélectriques

➤ Des cristaux constitués de dipôles dont l'orientation dépend fortement de la température sont placées entre deux conducteurs

➔ Courant proportionnel au différentiel de T entre les 2 faces du détecteur :

Courant utilisée pour la mesure de la puissance incidente (IR)

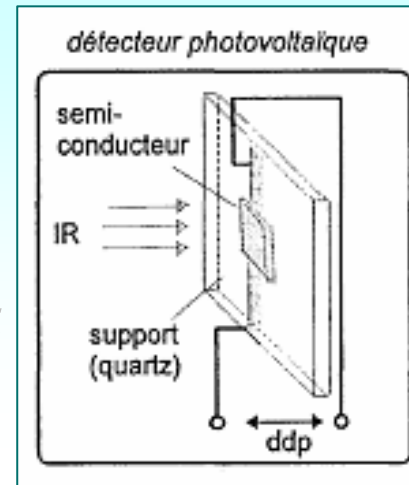


➤ Le plus utilisé : DTGS
(Deuterated Tri-glycine Sulfate)

Détecteur

■ Détecteurs photoélectriques

- Constitués d'une couche mince de semi-conducteur déposé sur un support isolant (surface de verre non conductrice)



- Promotion d'électrons du semi-conducteur dans la bande de conduction ➡

Absorption du rayonnement générant une ddp

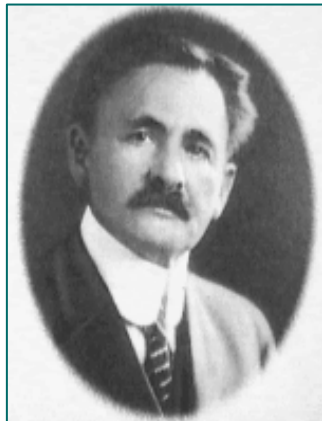
- Région du proche infrarouge :
détecteur à sulfite de plomb
- Régions du moyen et lointain infrarouges :
détecteur à tellurure de mercure de cadmium
MCT (Mercure Cadmium Tellure)

Système de traitement du signal

- **Convertisseur analogique numérique :**
interroge le détecteur à des intervalles réguliers
- **Transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique**

L'interféromètre

- Rôle : mesure des longueurs d'onde par production d'interférences
- Interféromètre utilisé pour la mesure : Interféromètre de Michelson (1891)



Albert A. Michelson

1852-1931

Prix Nobel de Physique : 1907

Faisceau issu de la source divisé en 2

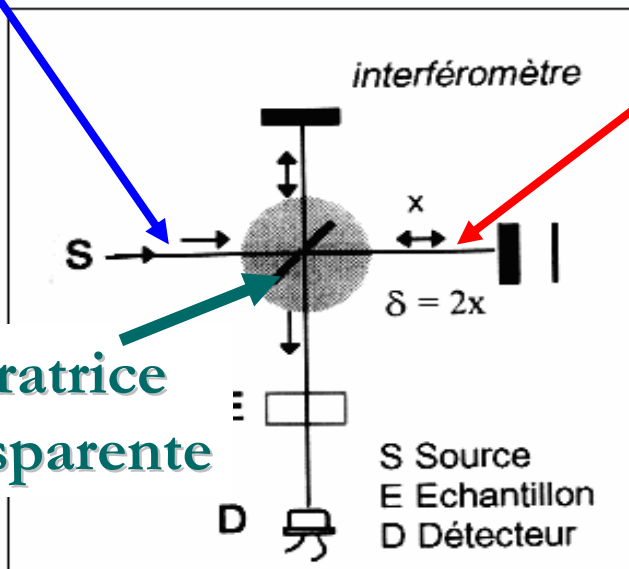
Faisceau réfléchi vers un miroir fixe

Faisceau parcourt un chemin optique fixe

Faisceau transmis vers un miroir mobile

Miroir mobile, $\perp$ miroir fixe, bouge à vitesse constante le long de son axe ($x = vt$ mm)

Faisceau parcourt un chemin optique de longueur variable

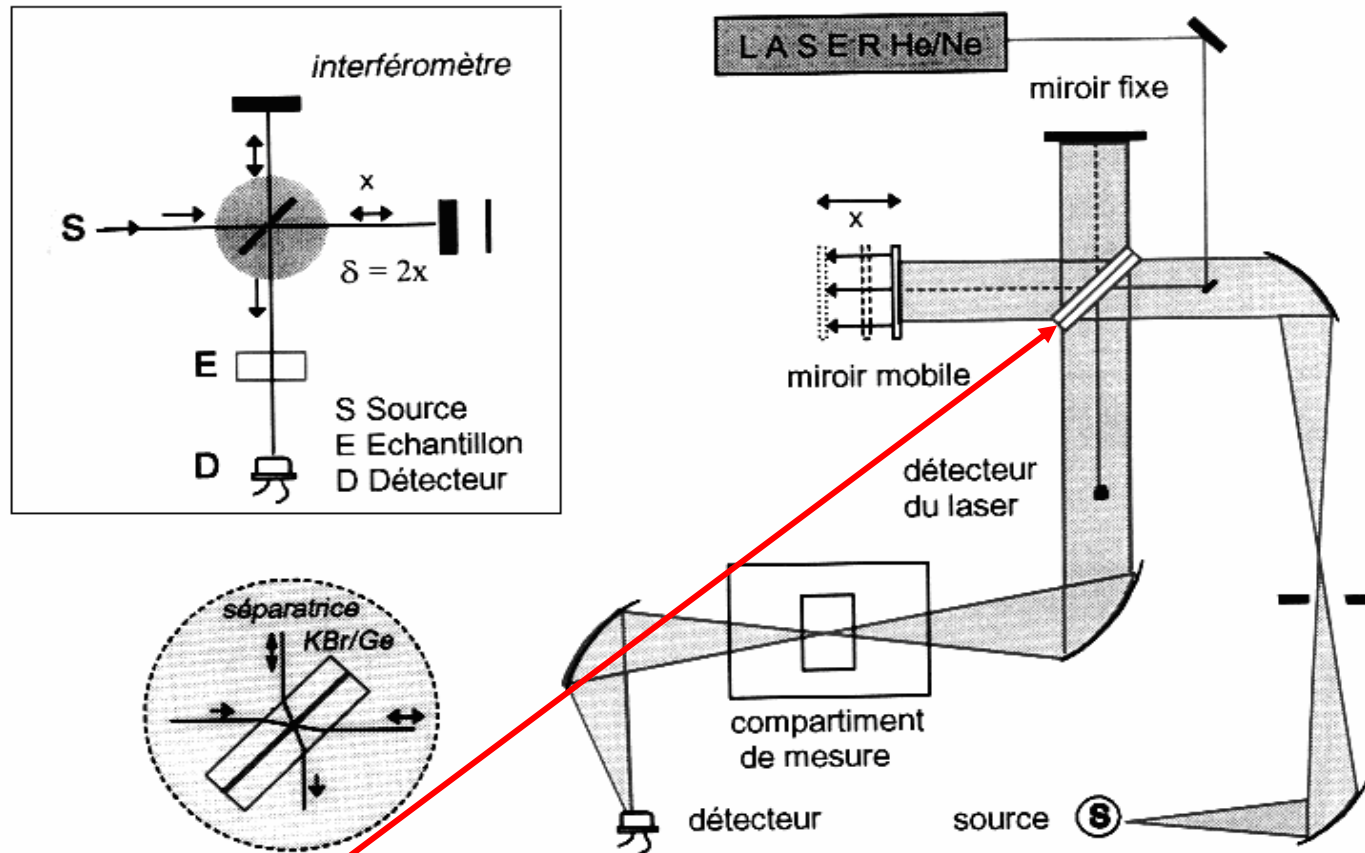


lame séparatrice
semi-transparente



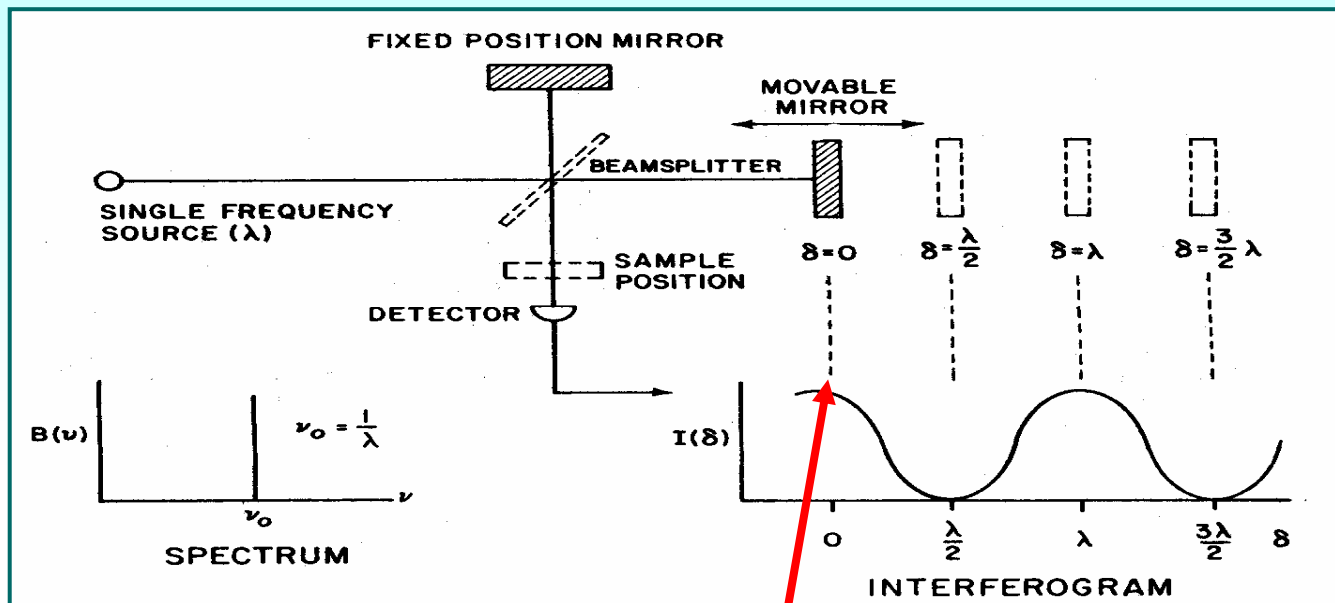
Phase des ondes sur ces 2 trajets optiques modifiée

Figure 6 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR

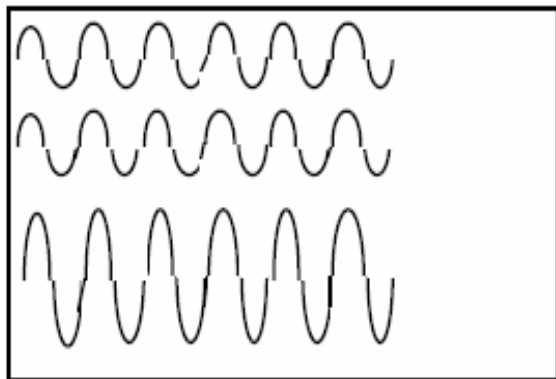


Faisceaux se recombinent sur la séparatrice

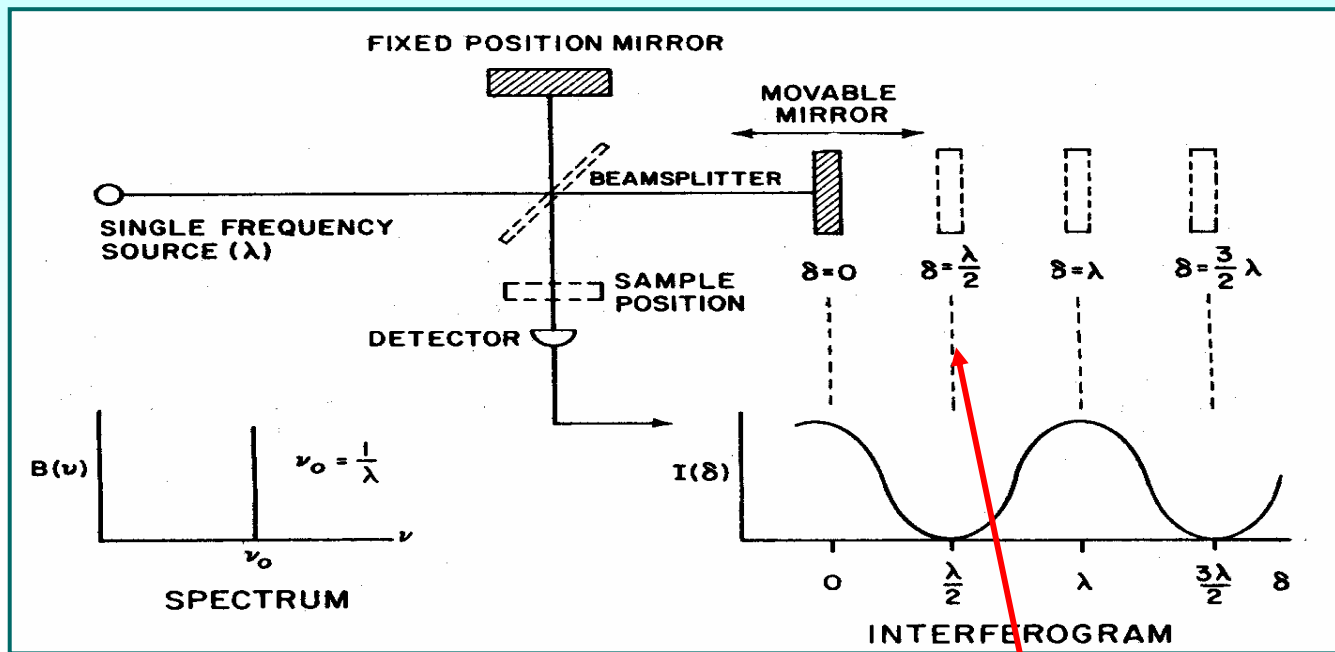
**Signal sortant de l'interféromètre :
interférogramme = interférences des 2 faisceaux**



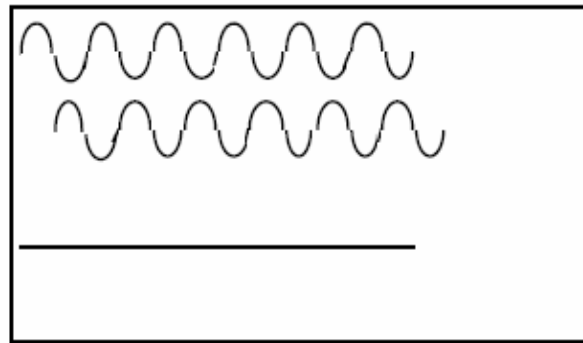
Lorsque $x = 0$, le retard $\delta = 0$, les deux faisceaux parcourent des distances égales avant d'atteindre le détecteur : il y a interférence constructive :



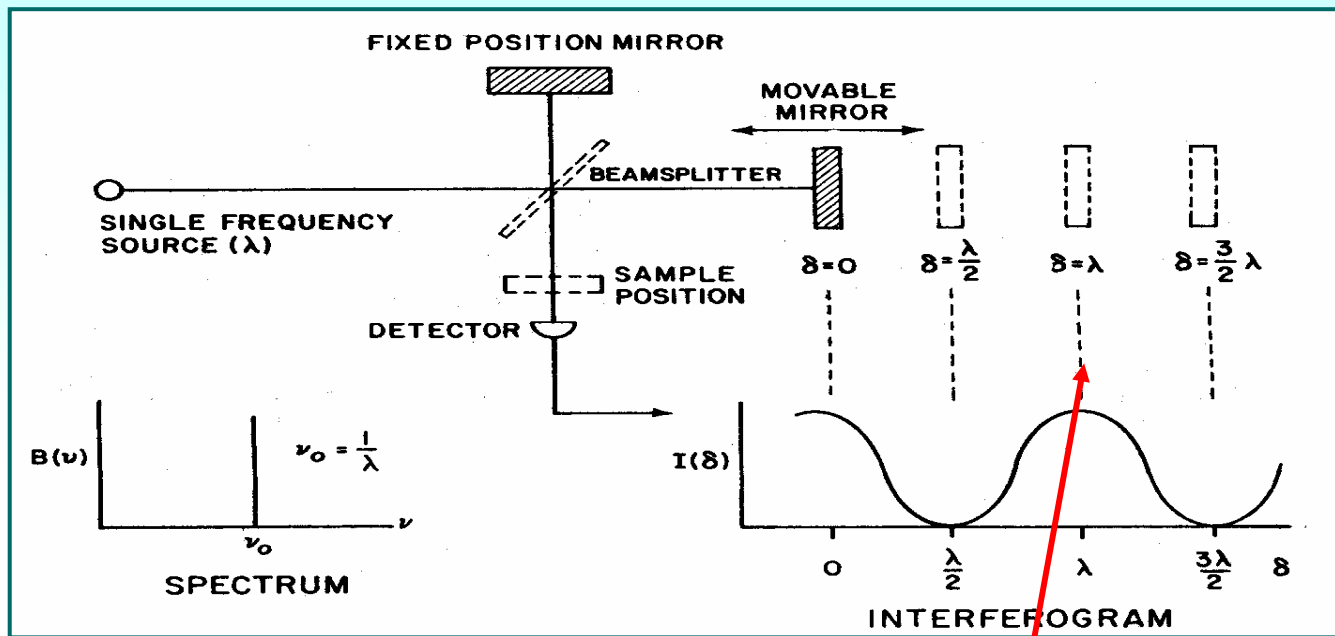
- ← faisceau séparatrice-miroir fixe
- ← faisceau séparatrice-miroir mobile
- ← interférences observées par le détecteur



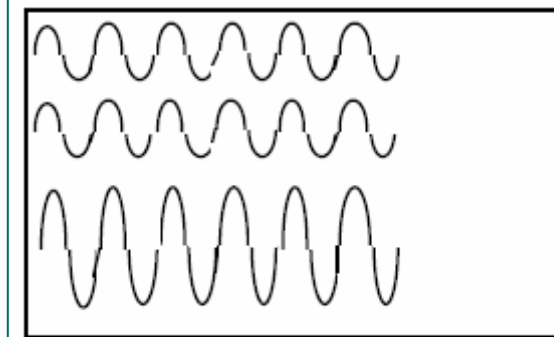
Lorsque $x = \lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4 \dots$ (impair du quart de λ), le retard $\delta = \lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2 \dots$: il y a interférence destructive :



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



Lorsque $x = \lambda/2$, le retard $\delta = \lambda$: il y a à nouveau interférence constructive :



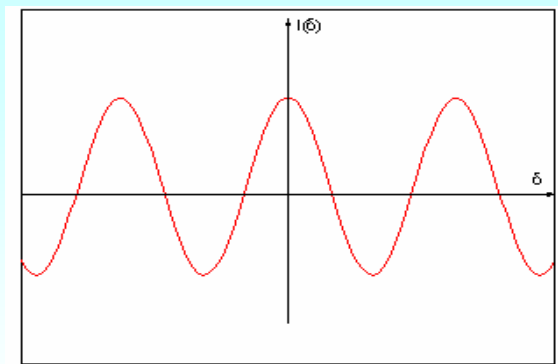
- ← faisceau séparatrice-miroir fixe
- ← faisceau séparatrice-miroir mobile
- ← interférences observées par le détecteur

■ Source monochromatique :

Interférogramme du faisceau résultant :

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

δ : différence de marche = $2x$

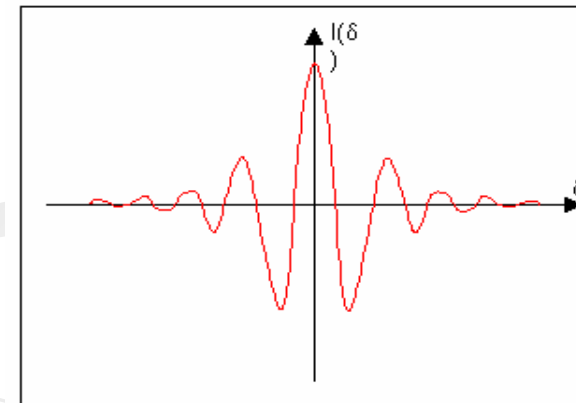


Variation de l'intensité en fonction de δ pour une radiation monochromatique

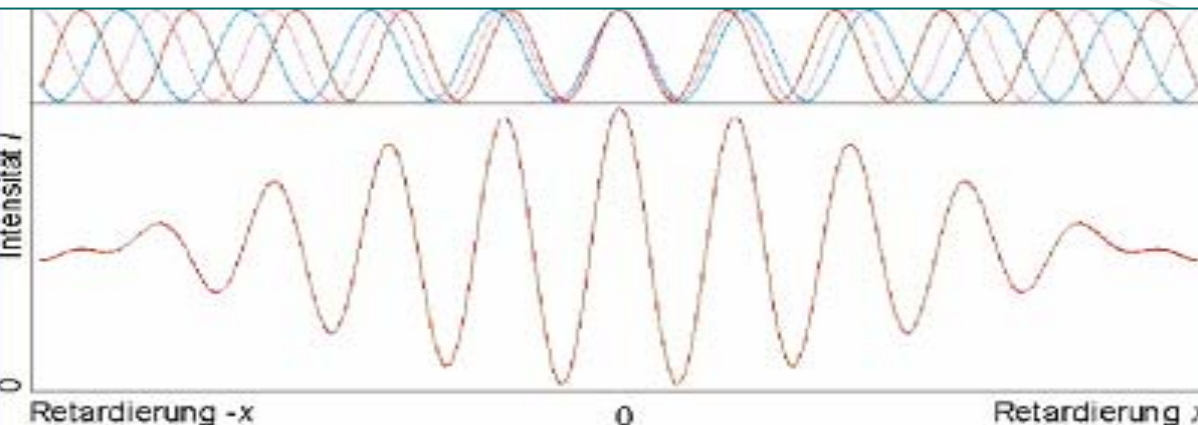
■ Source continue (polychromatique) :

Sommation sur chaque fréquence :

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2 \pi \nu \delta) d\nu$$



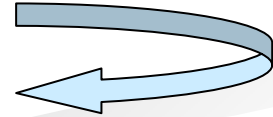
Variation de l'intensité en fonction de δ pour une radiation polychromatique



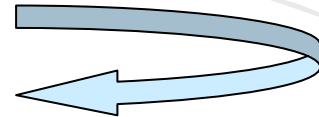
Interférogramme polychromatique

■ Propriété de l'interférogramme :

Chaque point du signal, fonction de la position du miroir mobile, possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source



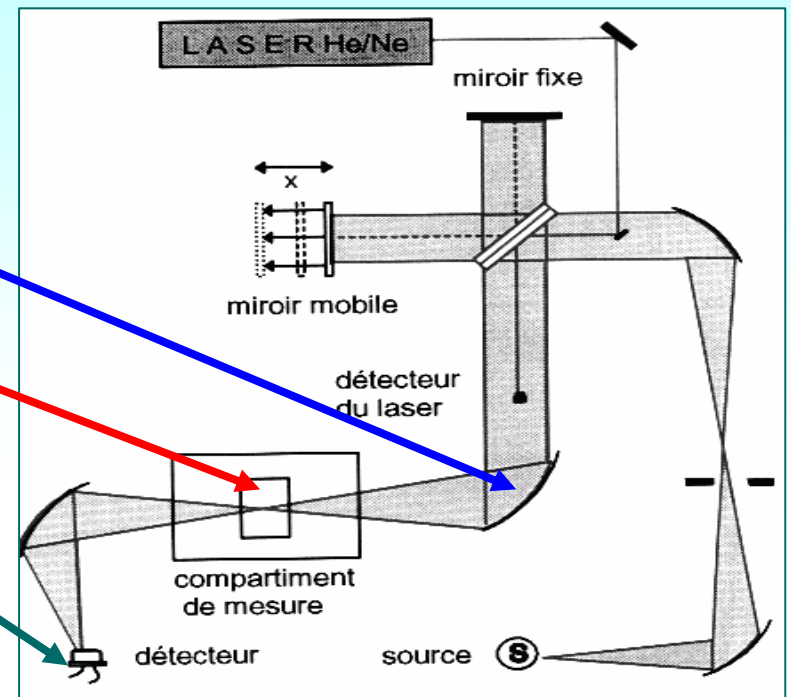
Signal unique contenant toutes les informations afin de produire un spectre



Mesure très rapide
(ordre de grandeur de la seconde)

Faisceau sortant de
l'interféromètre **réfléchi**
vers **l'échantillon**

Transformé en signal
électrique dans le **détecteur**



- Signal du détecteur : interférogramme :
Intensité en fonction du déplacement
du miroir $I=f(\delta)$; $\delta=2x$

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi \nu \delta) d\nu$$

- Ne peut être interprété directement

Traitement mathématique par une *transformée de Fourier*



spectre

Transformée de Fourier

Fourier Transform (FT) inverse de l'interférogramme

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi \nu \delta) d\nu \longrightarrow I = f(\bar{\nu})$$



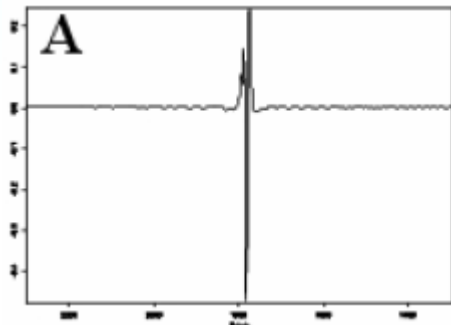
Rq : L'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie IR a été rendue possible par :

- le développement de la **transformée de Fourier rapide** : résolution en temps réel de l'interférogramme
- par le **perfectionnement des lasers** améliorant la précision en fréquence de la mesure
- par le **couplage spectromètre-microordinateur**

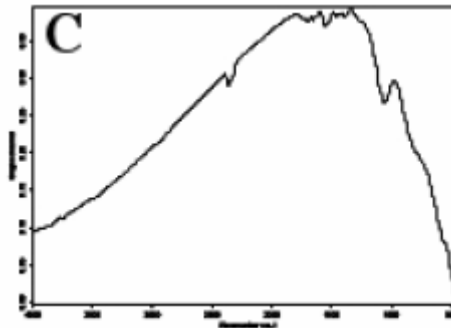
III.2.2 - Génération du spectre FT-IR

4 étapes

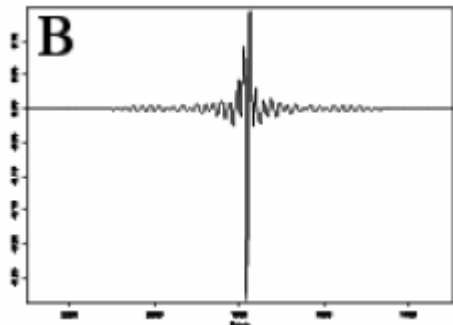
1 - Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon (A)



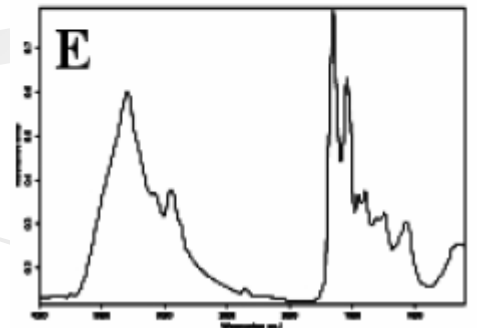
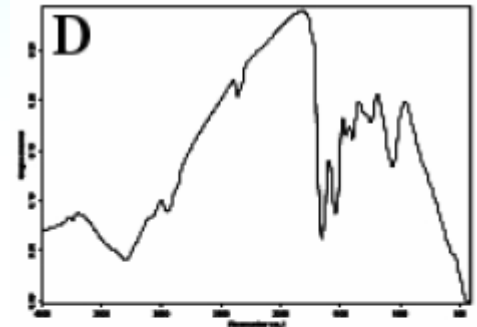
3 - Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier (C)



2 - Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon (B)



4 - Calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau (D, E)



III.2.3 - Résolution spectrale

- Ecart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interférogramme :

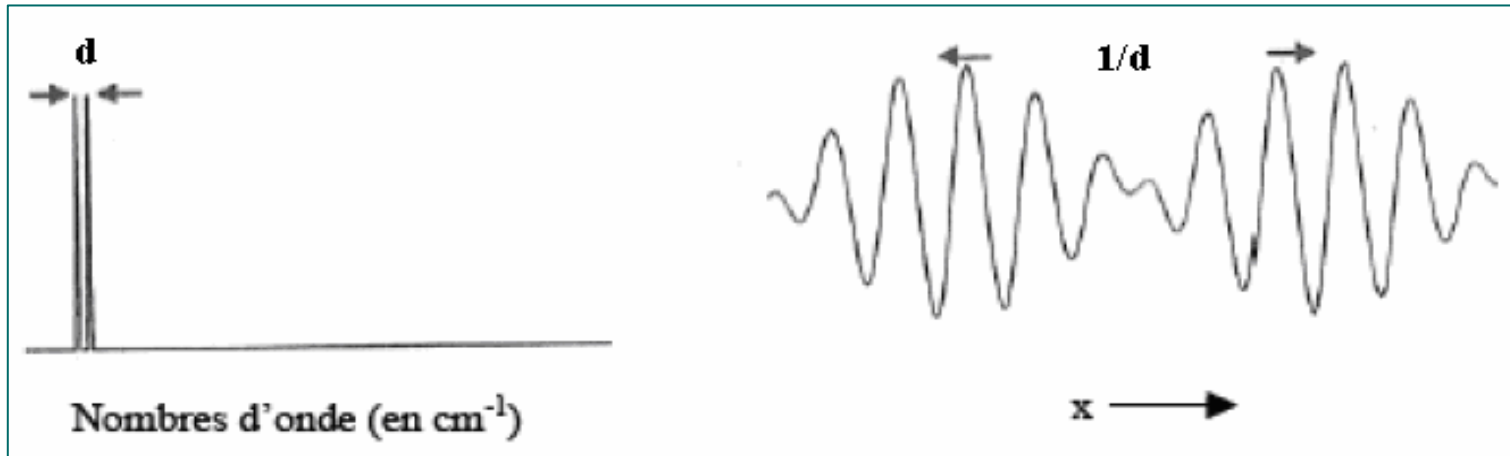
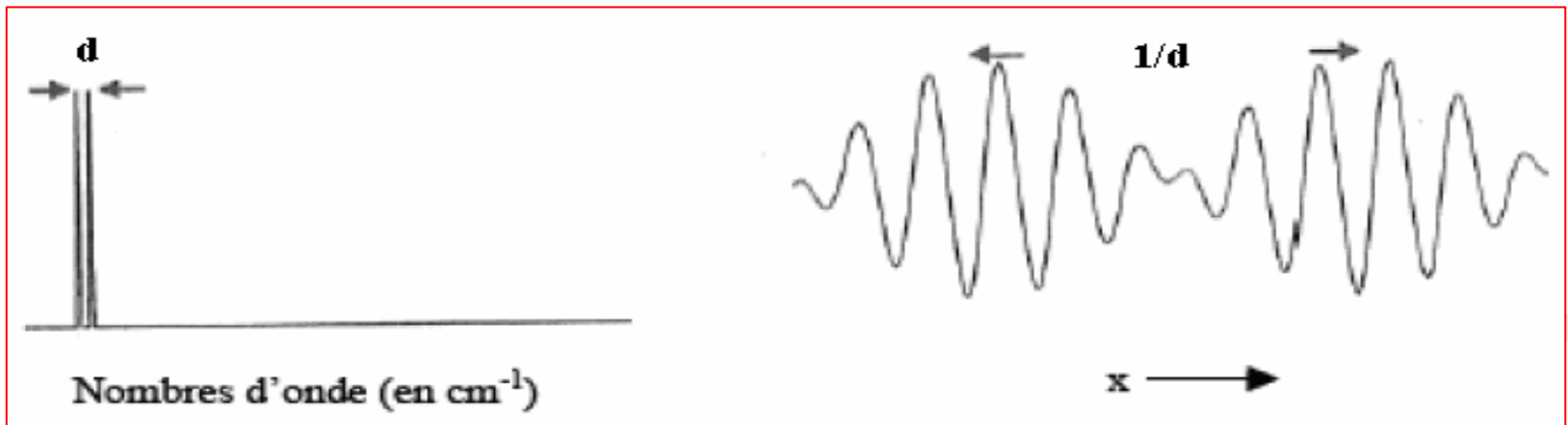


Figure 8 : 2 signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme

Pour obtenir une séparation correcte = d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $x=1/d$.



En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale.

III.2.4 - Avantages de la spectroscopie FT-IR

- **Rapidité :**

Mesure simultanée de toutes les fréquences
dure quelques secondes

Un spectre de 800-8000 cm^{-1} de résolution = 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.

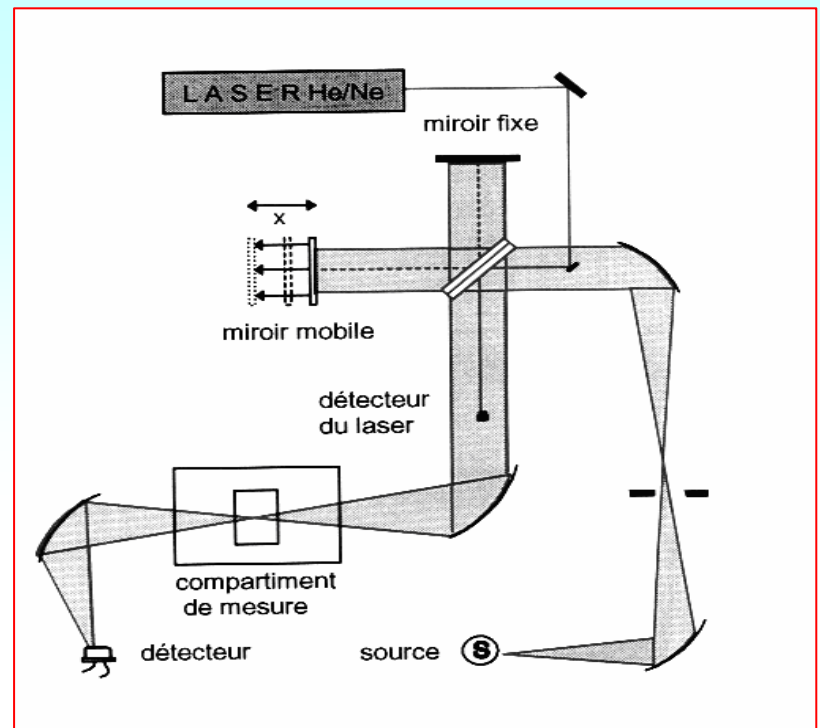
- **Reproductibilité et fiabilité**

- **Haute résolution spectrale**

- **Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile**

■ Calibration interne : auto-calibrés ; jamais de calibration par l'utilisateur

Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile



■ Sensibilité : très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs
possibilité de réaliser plusieurs acquisitions



amélioration du rapport signal/bruit

Applications en contrôle qualité

Ex : identification de contaminants

IV - Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR

- Choix de la technique selon nature de l'échantillon
- Plusieurs méthodes pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents avec l'emploi d'accessoires spécifiques en transmission ou en réflexion

IV.1 - Procédés par transmission (absorption)

- Transmission : faisceau passe à travers l'échantillon
- A l'entrée de l'échantillon : I_0
- FT-IR : $I_0 = I_{\text{source}}(x)$
- De l'autre côté de ce même échantillon. : $I = I(x)$
- $T = I/I_0$. T : fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon
- Pourcentage de transmission (Transmittance)
 $\%T = 100 (I/I_0)$
- Absorbance $A = \log (I_0/I)$

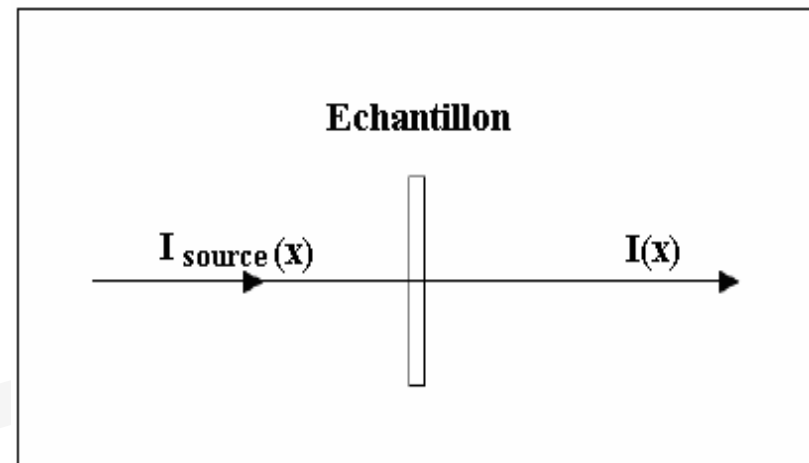


Figure 9 : Principe de la transmission

En transmission

Utilisation de supports transparents en infrarouge :

- Nombreux sels de métaux alcalins : bromure de potassium (KBr)...
- Séléniure de zinc (ZnSe)
- Fluorure de calcium (CaF₂)
- Fluorure de baryum (BaF₂)
- Germanium (Ge)

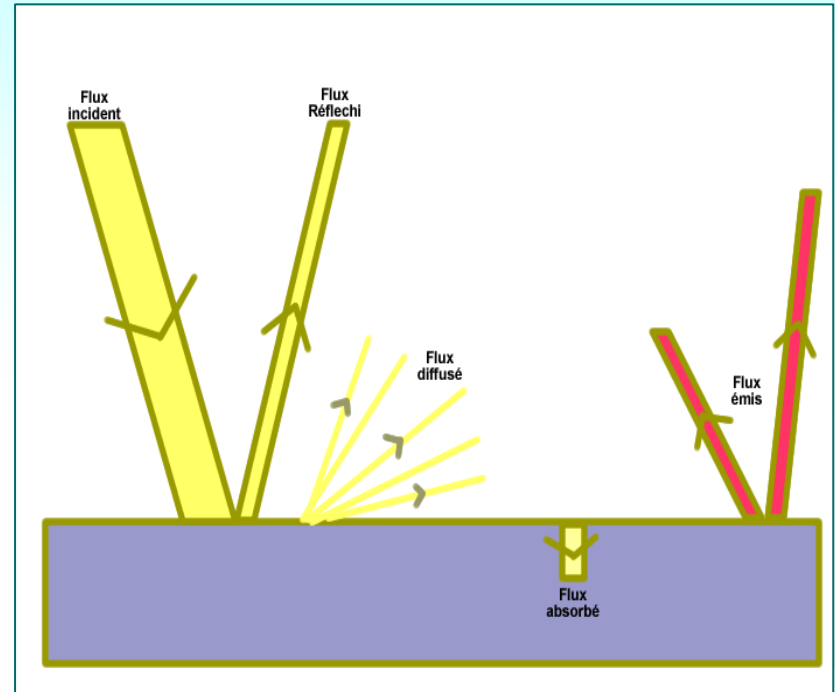
**Supports ZnSe, CaF₂ et BaF₂ :
résistent à l'hygrométrie**



**Etude des matériaux biologiques
Etude de tous les échantillons en solution**

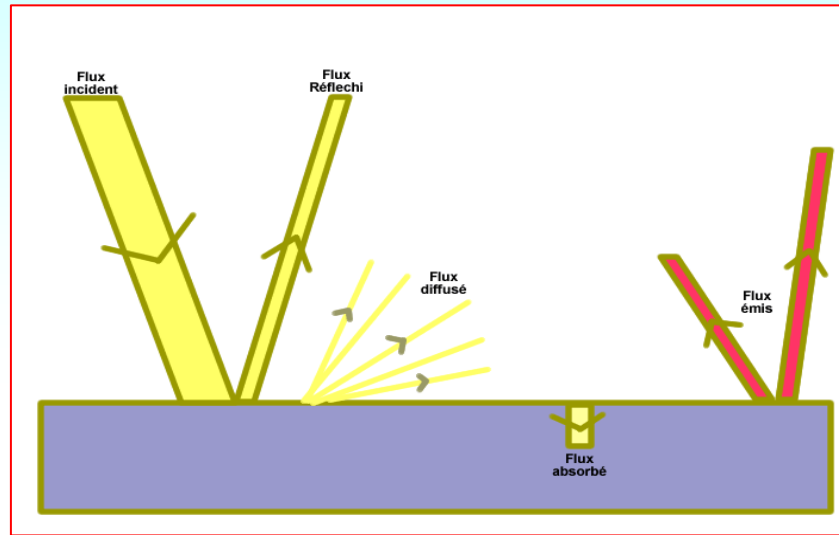
IV.2 - Procédés par réflexion

- Soit un faisceau à l'interface d'un second milieu d'indice de réfraction plus grand



- Selon l'angle d'incidence :
 - **réflexion totale** comme un miroir
 - **réflexion atténuée** : une partie pénètre dans ce milieu d'environ une demi longueur d'onde (2 - 10 mm pour moyen IR)

- L'échantillon absorbe **une partie** de ces radiations.



Etudes de divers types d'échantillons

réflexion spéculaire

réflexion diffuse

réflexion totale atténuée

- Dispositifs : 1 seule composante de réflexion privilégiée
- Spectre obtenu après corrections au moyen de logiciels

IV.2.1 - Réflexion spéculaire

- **Mesure de la lumière réfléchie dans une direction d'observation symétrique à celle d'incidence :**

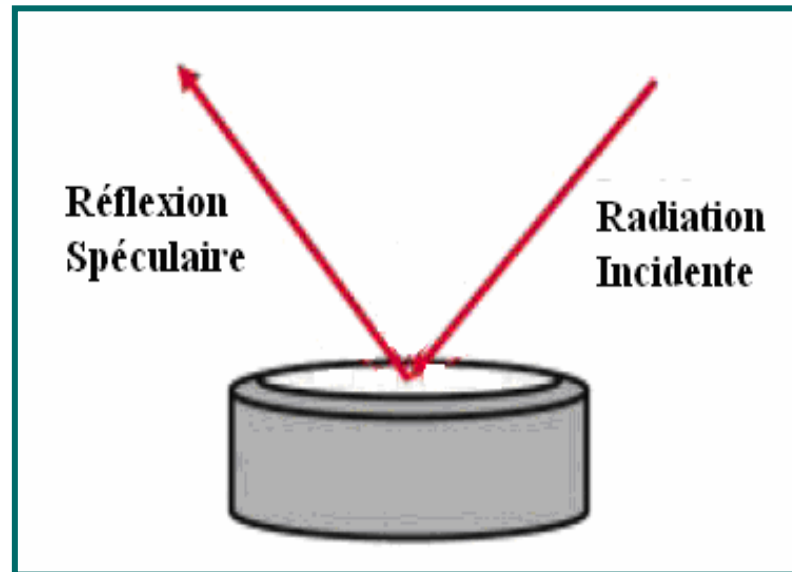


Figure 10 : Réflexion spéculaire

I : réflexion spéculaire de l'échantillon

I₀ : réflexion totale en remplaçant l'échantillon par un miroir d'aluminium

- On compare, après enregistrement, I et I₀ pour chaque longueur d'onde
- Appareil calcule le spectre de la **réflectance**

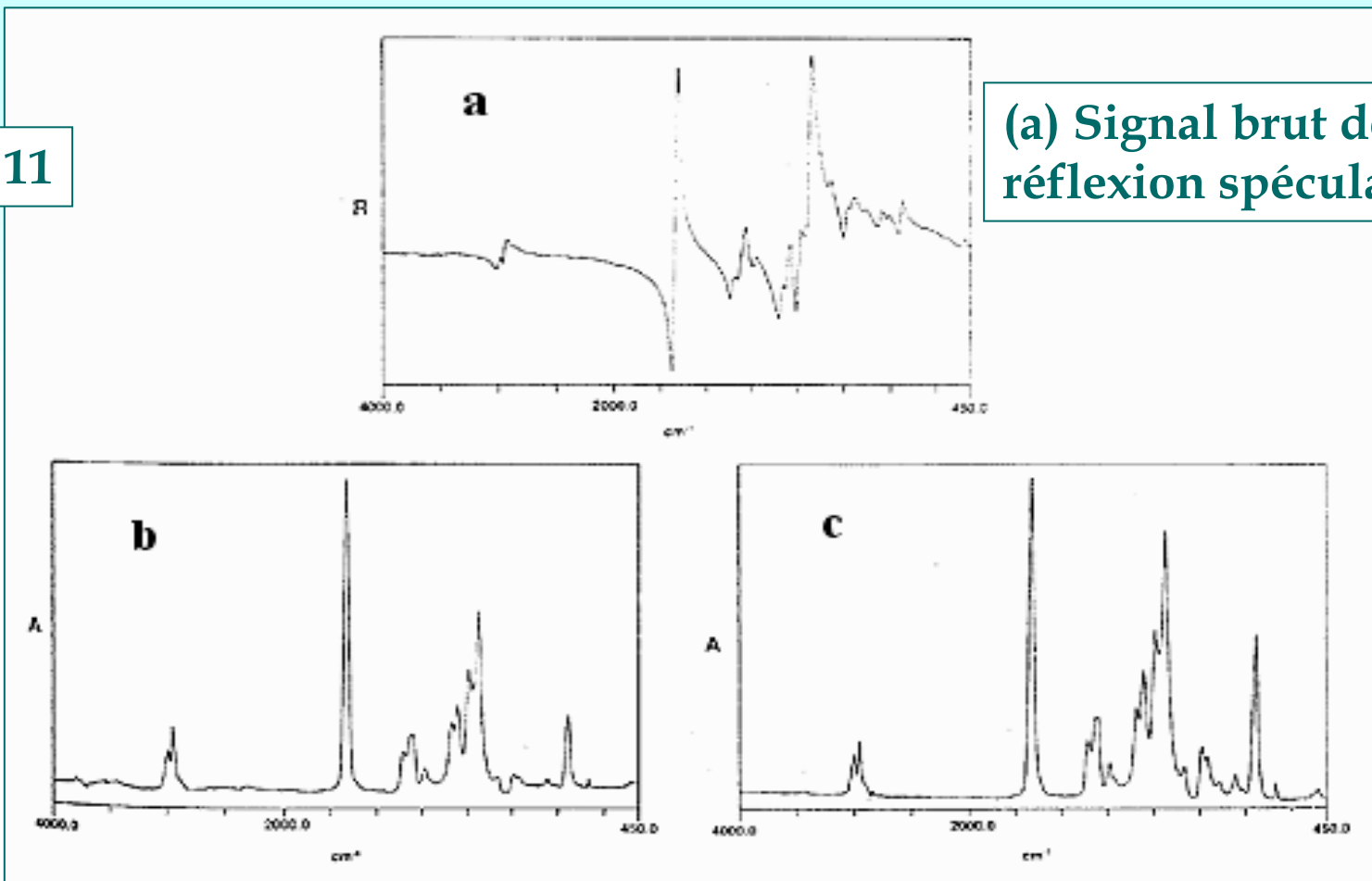
$$R = I/I_0 = f(\lambda)$$

- Par application d'une transformation mathématique faisant appel à la théorie de Kramers-Kronig



Spectre en pseudo-absorbance, équivalent à celui obtenu par transmission

Figure 11



b) Application du calcul de Kramers-Kronig (Spectre en pseudo-absorbance)

(c) Spectre par transmission obtenu par le procédé conventionnel, présenté ici en absorbance, pour comparaison

- Réflexion spéculaire utilisée **uniquement** pour :

Echantillons transparents

réfléchissants à leur surface

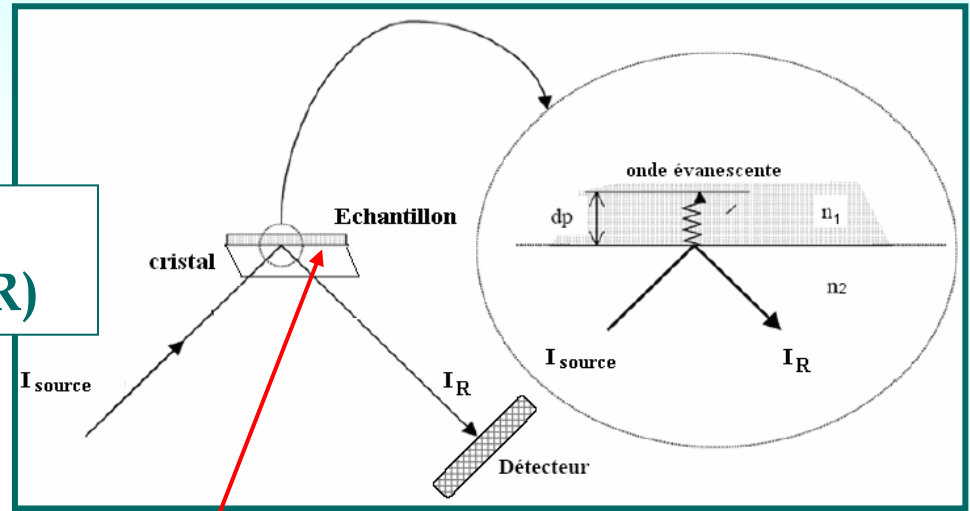
verniss

films de polymères...

IV.2.2 - Réflexion totale atténuée (ATR)

- **ATR** : **A**ttenuated **T**otal **R**eflection
- Principe :

Figure 12 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

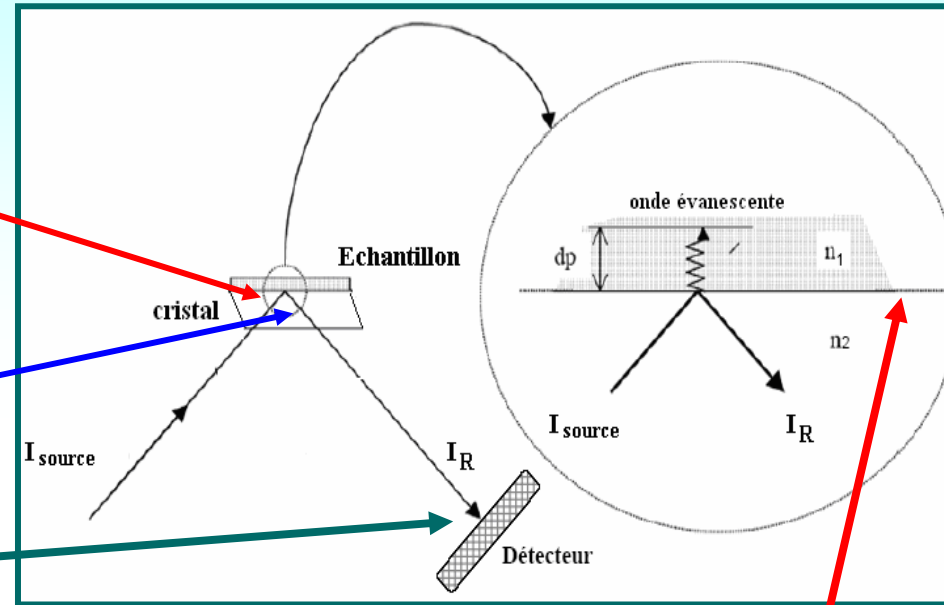


- Plusieurs réflexions à l'interface entre échantillon et cristal
- Cristal :
 - parallélépipédique (25x10x2 mm)
 - transparent en infrarouge
 - indice de réfraction élevé; $n_2 > n_1$
 - Ex : ZnSe, TlBr, TlI, AgCl, diamant, germanium
 - $n_2=2,43$ pour le diamant par exemple

Première approximation : Loi de Descartes

Faisceau IR initial d'intensité I_{source} :

- **traverse** le cristal
- subit une **réflexion totale** à l'interface cristal-échantillon
- dirigé vers **détecteur**



Réalité : phénomène perturbé par une **onde évanescente**

Onde pénètre de qq μm dans l'échantillon en contact direct avec le cristal et est absorbée

Une partie de l'énergie lumineuse retenue

Réflexion totale atténuée

- Intensité de la lumière réfléchie mesurée par un détecteur de réflexion
- I_0 : intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence
- Réflectance R définie comme : $R = I_R / I_0$
- Multiplié par 100 : au pourcentage de réflexion % R

- Pour amplifier l'intensité d'absorption, **multiples réflexions internes**

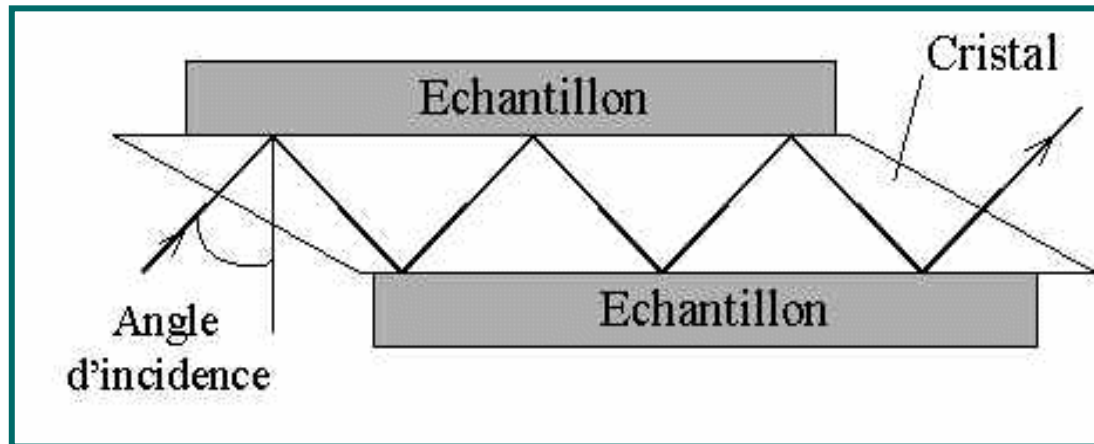


Figure 13 : Cristal multi-réflexions

ATR idéale pour :

- Echantillons épais
- Echantillons très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple)
- Films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration de l'ordre de 1 à 2 μm)
- Solides nécessairement plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal

Exemples :

Solides

- matières plastiques
- les adhésifs
- peintures
- solides pâteux

Liquides

- solutions aqueuses
- liquides très absorbants
- liquides visqueux
- solutions biologiques

Avantages

- Préparation de l'échantillon minimale
- Echantillons directement dans leur état naturel
(sans préparation préalable)
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide



- Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...)
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes

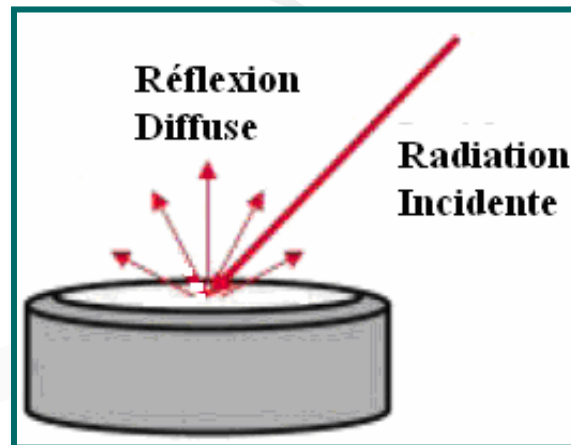
IV.3 - Réflexion diffuse (DR)

- Faisceau focalisé sur un matériau constitué de fines particules
- Radiation incidente peut pénétrer dans une ou plusieurs particules

➡ **Diffusion de la lumière : Réflexion Diffuse**
Diffuse Reflectance DR

DR : résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire.

Figure 14 : Réflexion diffuse



Principe

- ① Faisceau dirigé vers une **coupelle contenant échantillon+matrice** transparente à l'IR (KBr par ex.)
- ② Radiation interagit avec les particules et phénomène de diffusion
- ③ Miroir collecte cette énergie diffusée et la renvoie vers le détecteur du spectromètre
- ④ Transformation du signal lumineux en interférogramme pouvant être traité sous la forme d'un spectre IR
- ⑤ Enregistrement d'un blanc tenant compte de la DR de la coupelle contenant la matrice transparente seule

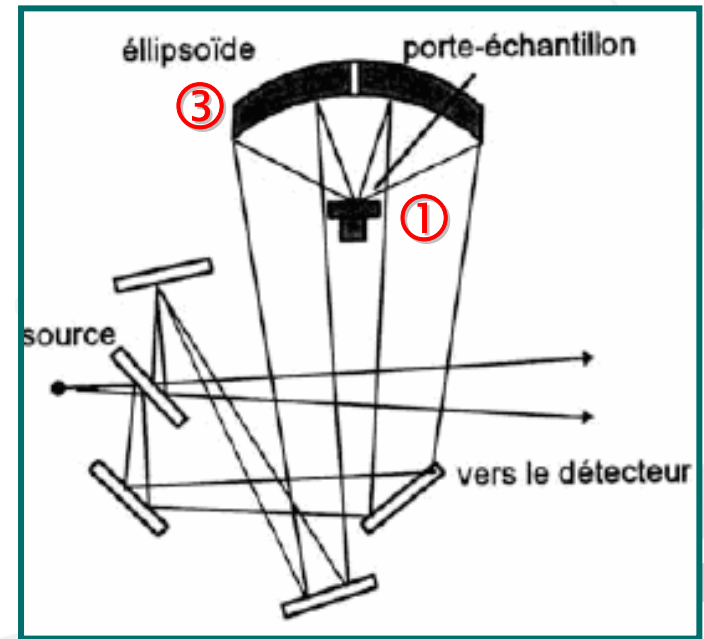
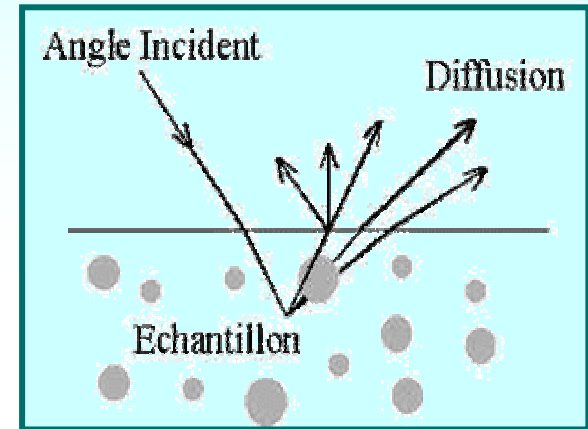


Figure 15 : Schéma de principe de réflexion diffuse

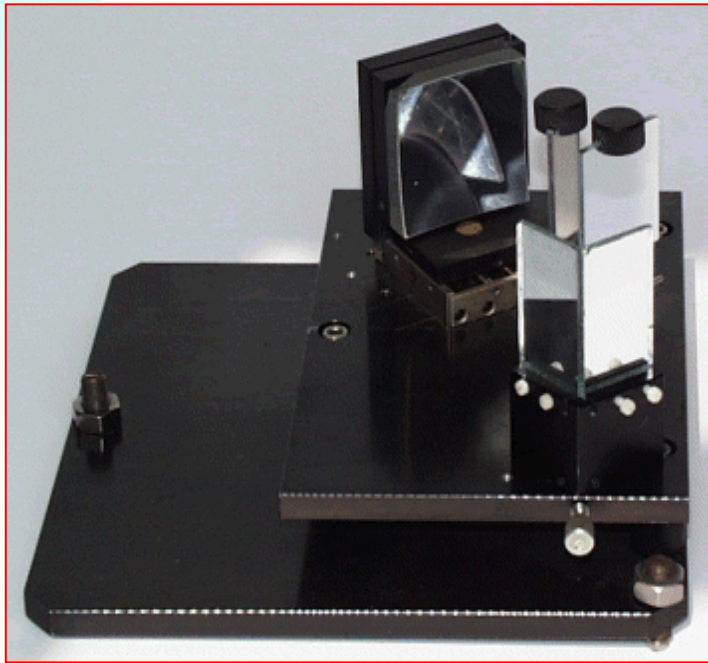
Réflexion diffuse employée pour :

- Etude qualitative des échantillons organiques et minéraux pouvant être broyés très finement
(taille des grains $\leq 10 \text{ mm}$)

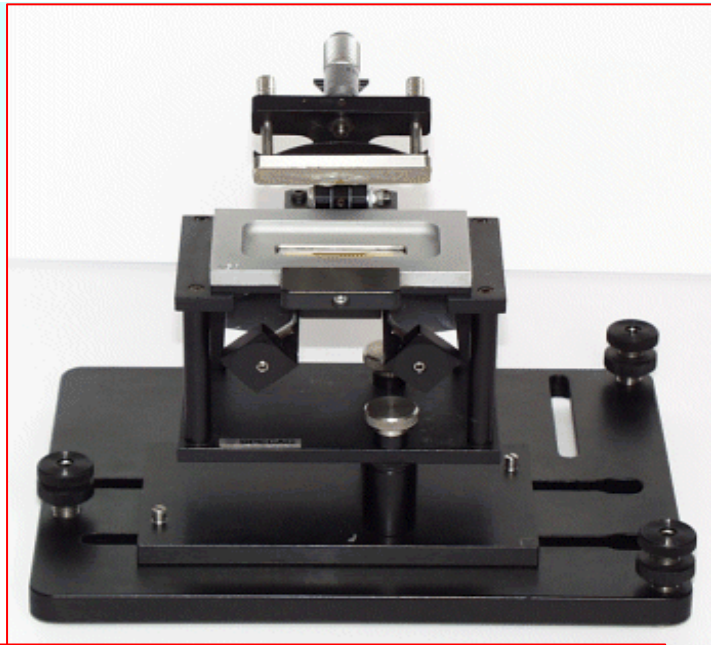


- RD peut remplacer le pastillage
- Echantillonnage RD + simple : pas besoin de presser
- Echantillons solides : polymères, peintures... **par simple grattage sur une surface abrasive**

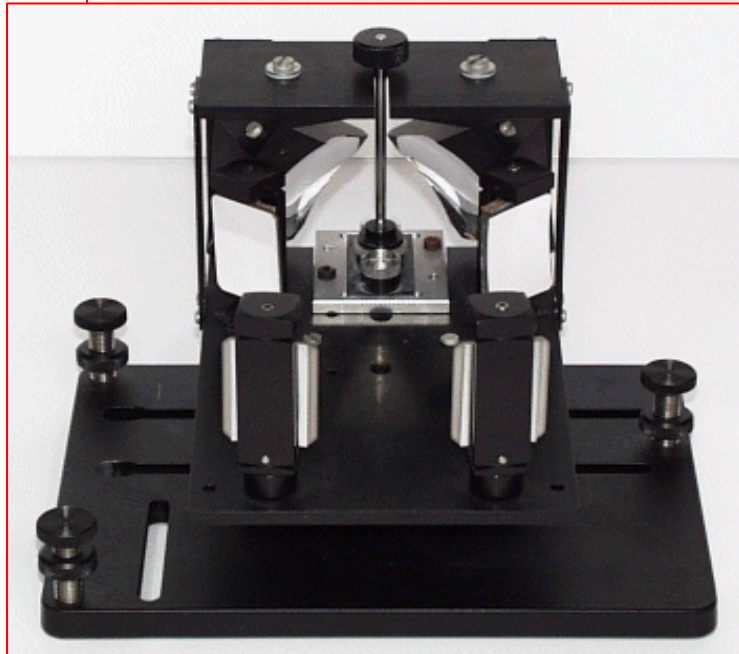
Réflexion spéculaire



Réflexion totale atténuée (ATR)



**Réflexion diffuse
(DR ou DRIFTS)**



V – Microspectroscopie FT-IR

- Couplage entre un spectromètre IR et un microscope
- Pour l'étude de micro-échantillons
(taille $\approx 10\ \mu\text{m}$)
- Rôle du microscope : conduire le rayon IR de l'interféromètre à l'échantillon de manière colinéaire au chemin optique visible, sur une zone quasiment ponctuelle
(qq micromètres)

Microscope

■ Relié à un spectromètre FT-IR

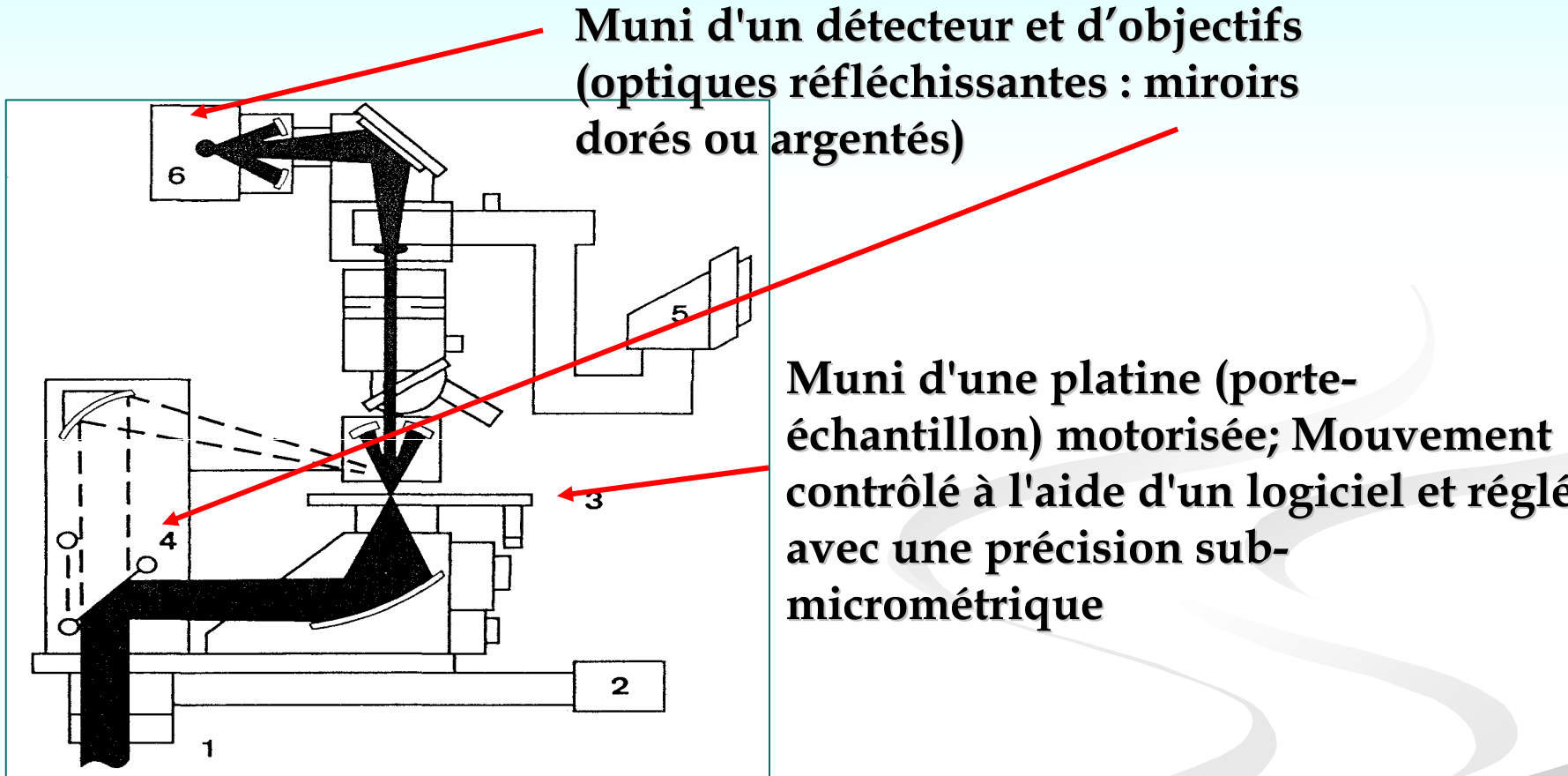


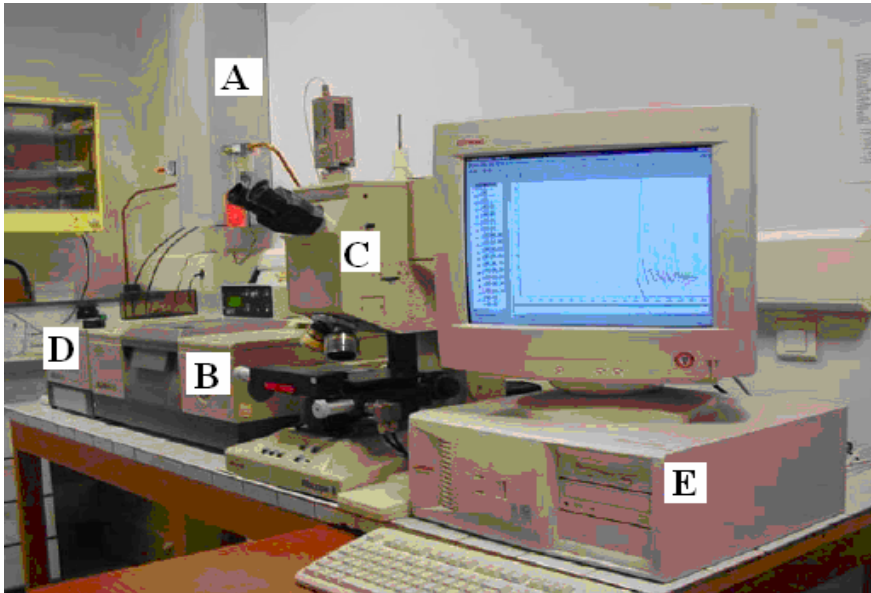
Figure 16 : Trajet optique du faisceau IR dans la partie microscope

- 1 - Faisceau IR en provenance de l'échantillon
- 2 - Eclairage de échantillon
- 3 - Platine du microscope
- 4 - Miroir de sélection transmission/réflexion
- 5 - Viseur optique
- 6 - Détecteur dédié au dispositif

■ La plupart des objectifs de microscopes IR ont des ouvertures donnant des résolutions spatiales de l'ordre de quelques microns à plusieurs dizaines de microns suivant l'ouverture utilisée.

La résolution spatiale peut être définie comme la capacité à mesurer le spectre d'un objet sans contamination par les informations provenant d'objets placés hors du champ délimité par l'ouverture.

- Placé dans une enceinte de purge (azote gazeux ou air sec) : protection efficace contre les influences atmosphériques (vapeur d'eau et gaz carbonique)
- Echantillon sur la platine motorisée ; amené au centre du champ de vision du microscope
- Passeur d'échantillon : couplé au spectromètre
 - porte-échantillon (platine)
 - système de reconnaissance par code-barre et
 - système d'entraînement
 - jusqu'à 15 échantillons dans les mêmes conditions



A : Système de purge
B : Spectromètre FT-IR
C : Microscope
D : Module passeur
d'échantillons
E : Micro-informatique

■ Modes d'enregistrement :

- **transmission** : épaisseur de l'échantillon compatible avec une absorbance raisonnable (de l'ordre d'une unité)

- **réflexion** : échantillons plus épais ou à des dépôts sur des supports réfléchissants

■ **Applications** : microspectrométrie IR largement utilisée dans de nombreux domaines

Ex : Echantillons biologiques à **l'échelle moléculaire** (lipides, protéines, polysaccharides et ADN...), **cellulaire** (bactéries, levures et cellules...) et **tissulaire** (peau, aorte, cerveau, sein, colon et divers organes...) :

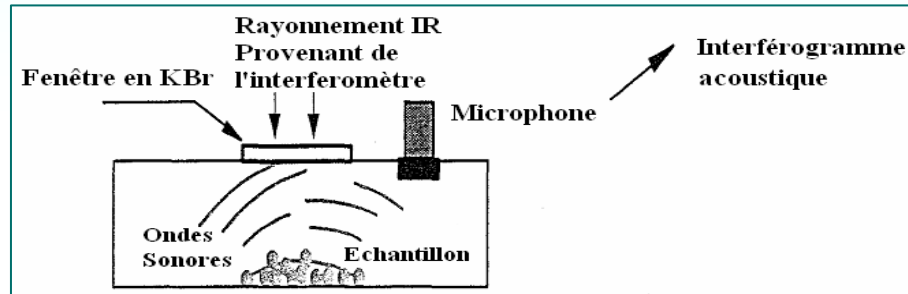
- identification et typage de levures
- compréhension de l'effet de divers agents sur les bactéries

VI - Spectroscopie photoacoustique (PAS)

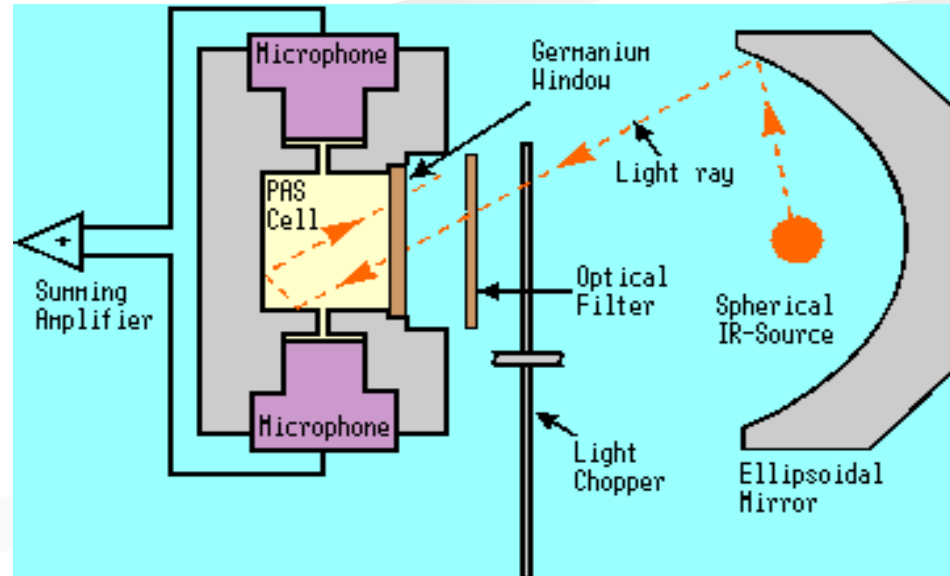
- En 1880, Bell découvre que, lorsque la lumière est focalisée sur un diaphragme mince, il y a émission d'un son.
- Applications de ce phénomène n'ont pu se développer que dans les années 1970.

Principe

- Un événement *optique* est transformé en événement *acoustique*
- Lumière absorbée par l'échantillon disposé dans une cellule scellée



- Affaiblissement non radiatif de la lumière absorbée produit un transfert de chaleur à la surface de l'échantillon



- Gradient thermique produit alors des ondes de pression (signal acoustique) pouvant être détectées par un microphone.

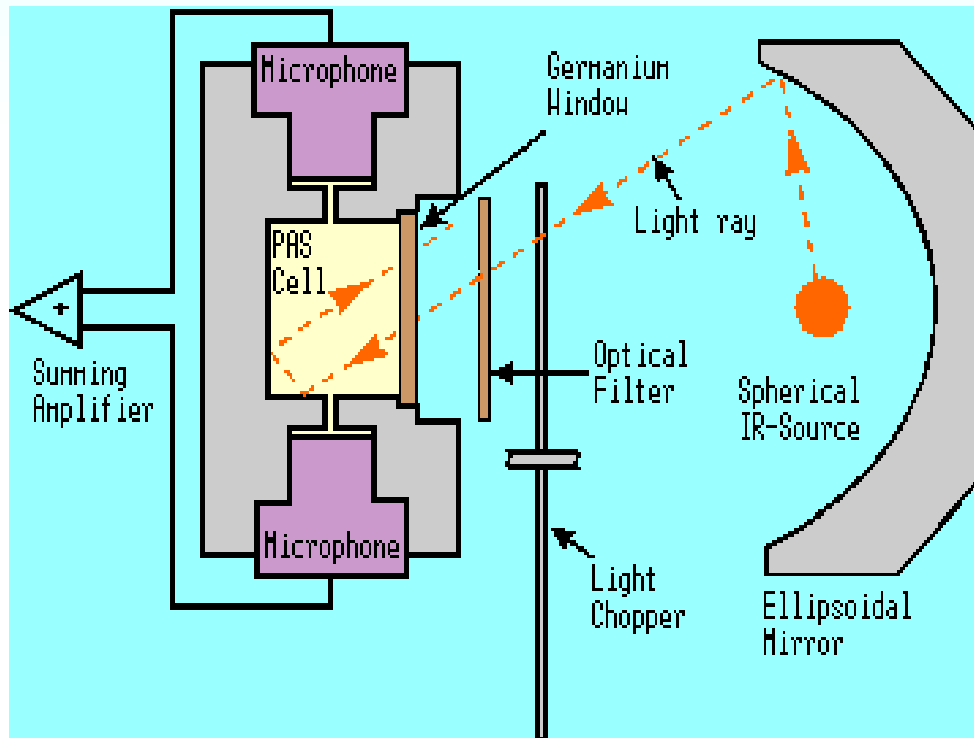


Figure 18 : Schéma de principe du spectromètre photoacoustique

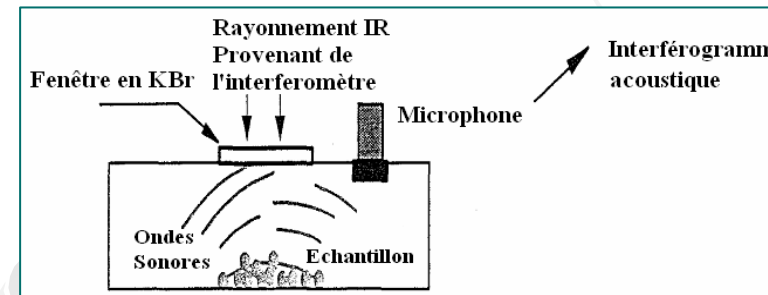


Figure 19 : Cellule photoacoustique

- **Signal tracé en fonction de la fréquence donne un spectre proportionnel au spectre d'absorption de l'échantillon**

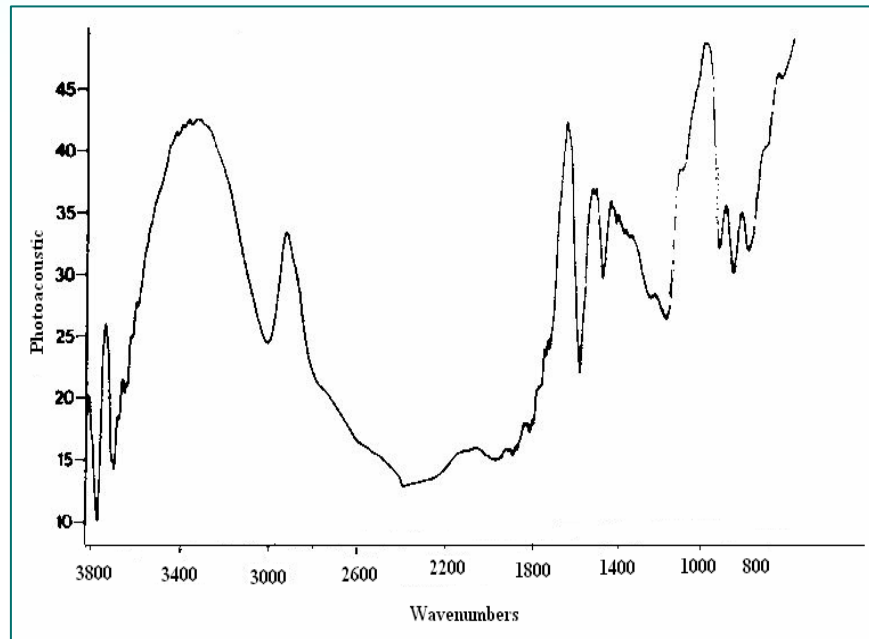


Figure 20 : Spectre photoacoustique de la farine

Le spectre est obtenu en unité photoacoustique $PAS = 100IE/I_{ref}$
E : échantillon ; réf : référence constituée de charbon actif.

Avantages

- PAS est une technique non destructive
- Facile à mettre en œuvre
- Applicable à tous types d'échantillons même les plus opaques
- Etudes qualitatives et quantitatives

VII - Bilan des techniques dans l'infrarouge moyen

Spectroscopie par transmission	ATR	DR	Spectroscopie photoacoustique	Microscopie infrarouge
Les échantillons doivent être finement broyés puis dispersés et pressés dans une poudre ou une huile transparente dans l'IR. Le broyage et le pressage peuvent modifier la nature physico-chimique de l'échantillon, tandis que certaines régions du spectre peuvent être masquées par les bandes d'absorption de l'huile - utilisable pour gaz, liquides et solides - difficile pour les produits très absorbants ou ne pouvant pas être	Beaucoup de produits sont difficiles à broyer. Ils pourront être étudiés en ATR à condition d'avoir une surface plane et d'être assez souples pour un bon contact avec le cristal. - nettoyage aisé - cristal onéreux et fragile	La méthode de réflexion diffuse est couramment employée pour l'étude des échantillons organiques et minéraux pouvant être broyés très finement (taille des grains ≤ 10 mm). - peu d'entretien de l'accessoire - méthode rapide - risque de distorsion des bandes d'absorption - même les poudres dures ou abrasives peuvent être étudiées	Les détecteurs photoacoustiques permettent d'étudier des échantillons absorbants ou ayant des surfaces complexes. Cependant, les traces d'humidité peuvent perturber les spectres d'où la nécessité de balayer la cellule avec un gaz sec - prix élevé du détecteur - pas de préparation de l'échantillon mais nécessaire de balayer la cellule par He ou N₂ - utilisable pour les produits très absorbants	Possible de travailler en transmission ou en réflexion avec divers types d'accessoires. - Offre la possibilité d'étudier des échantillons de très petite taille (10×10)μm - prix assez élevé - préparation de l'échantillon longue et délicate pour la transmission - étude possible des échantillons hétérogènes

VIII - Spectroscopie dans le proche infrarouge

VIII.1 - Bandes harmoniques et bandes de combinaison

- Les vibrations des liaisons ne suivent pas exactement les lois décrites par le modèle harmonique (anharmonicité).
- Conséquence très importante de l'anharmonicité : une liaison chimique donnée vibre généralement à plusieurs fréquences (fondamentales, harmoniques).
- Position des harmoniques : en général légèrement inférieure à un multiple entier de la fréquence fondamentale

Figure 21 : Courbe $E_p = f(r)$ d'un groupement diatomique. Transitions fondamentale et harmoniques

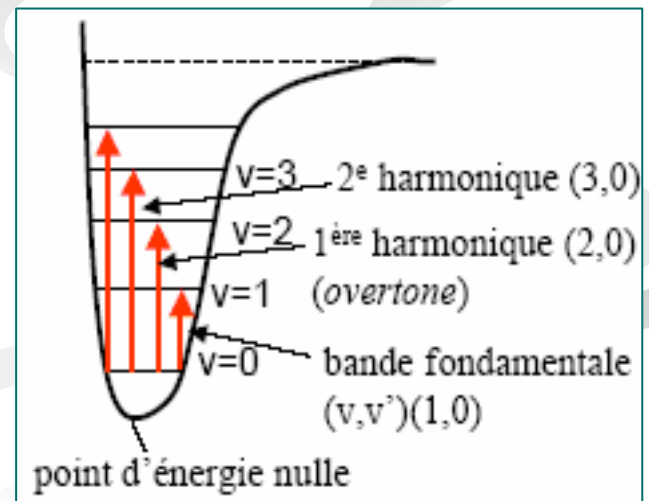


Tableau des vibrations du C-H dans CHCl_3 liquide

Transition $v = 0$ à $v =$	Fréquence observée (cm^{-1})	Fréquence calculée (cm^{-1}) (oscillateur harm.)	Différence
1 (fond.)	3019	3019 (v_{fond})	0
2	5912	6038 ($2v_{\text{fond}}$)	126
3	8677	9057 ($3v_{\text{fond}}$)	380

En plus :

Bandes de combinaison : dues à l'interaction de 2 ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel

Dans ces transitions, un photon excite 2 ou plusieurs vibrations simultanément et induira donc une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences de ces transitions.

Le chloroforme :

vibration de valence à 3019 cm^{-1}

vibration de déformation à 1216 cm^{-1}

faible bande de combinaison à 4217 cm^{-1} : valeur un peu plus faible que la somme des nombres d'onde (4235 cm^{-1}) ;

Ceci est dû à la constante d'anharmonicité.

VIII.2 - Absorptions caractéristiques dans le proche infrarouge

- Groupements X-H, X : atomes de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote et H : hydrogène

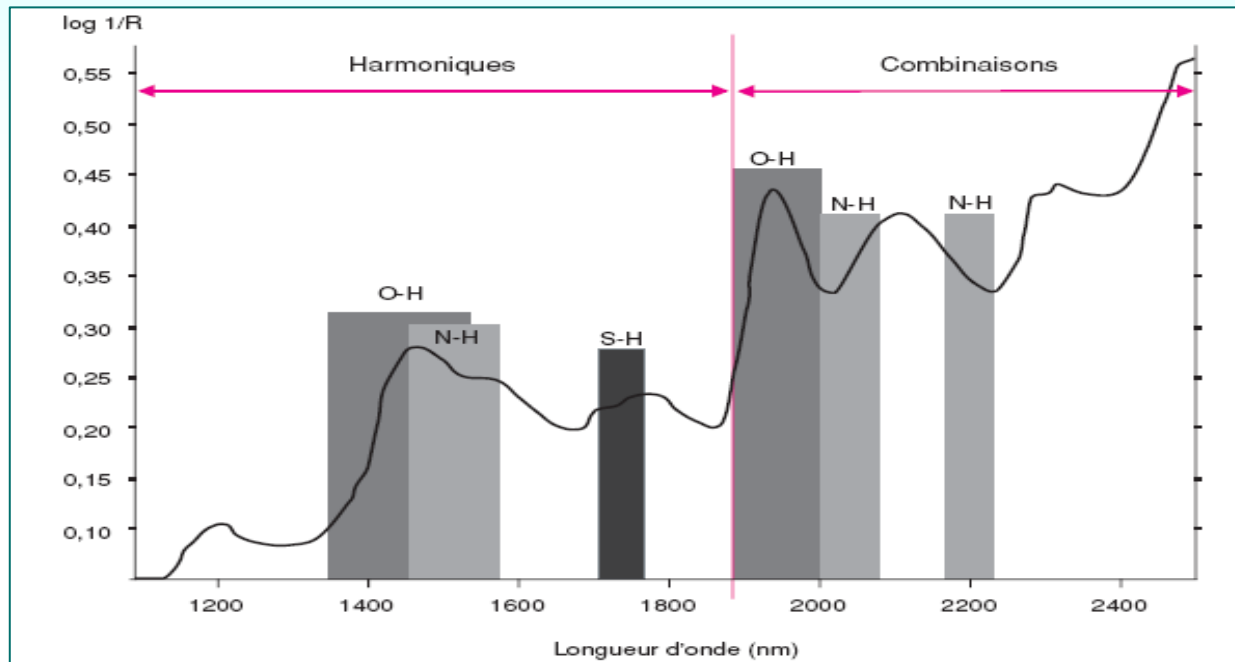


Figure 22 : Qq bandes d'absorption dans le PIR. Les bandes C-H englobent tout ce domaine.

- Bandes PIR larges ; souvent en nm
- Une petite variation dans l'échelle des longueurs d'onde ne changerait pas considérablement l'intensité de la lumière absorbée.
- Avantage pour les applications analytiques basées sur la mesure de la lumière absorbée à des longueurs d'onde données

VII.3 - Instrumentation en spectroscopie proche infrarouge

- Source : diode laser, même si des émetteurs à plus large spectre comme des ampoules à incandescence classiques ou les ampoules halogènes à quartz sont aussi utilisables.
- Produit placé, sans préparation ou après un simple broyage, dans une coupelle munie d'un couvercle transparent.

- Un appareil classique est le spectromètre à filtres tournants
- Ce sont des filtres optiques interférentiels qui permettent de sélectionner les longueurs d'onde dans le domaine du PIR.
- Les filtres sont placés perpendiculairement au rayon lumineux.
- La lumière provenant de la source est focalisée sur l'échantillon après avoir traversé un filtre.
- L'énergie lumineuse provenant de l'échantillon est mesurée par un ou plusieurs détecteurs photosensibles.
- On peut ainsi mesurer l'absorption lumineuse associée à chacun des filtres.
- La lumière est segmentée dans le temps à l'aide d'un hacheur lumineux ce qui rend plus efficace la détection et l'amplification du signal lumineux.

- En réflexion diffuse, ce système est également muni d'une sphère d'intégration, qui augmente la proportion de lumière recueillie par les détecteurs.
- Cette sphère est recouverte à l'intérieur d'un matériau inerte, tel que l'or, de manière à former une surface diffusante.
- Un miroir oscillant permet de focaliser les rayons lumineux alternativement sur la surface interne de la sphère et sur l'échantillon.
- On peut ainsi obtenir alternativement une mesure de l'intensité I_0 de la source lumineuse, et de l'intensité I_R réfléchie par l'échantillon.
- Il est alors possible de convertir les mesures en unités usuelles d'absorbance sous la forme $A = \log(I_R/I_0)$.
- Les spectromètres commerciaux sont munis d'un petit nombre de filtres (6 à 20 typiquement).

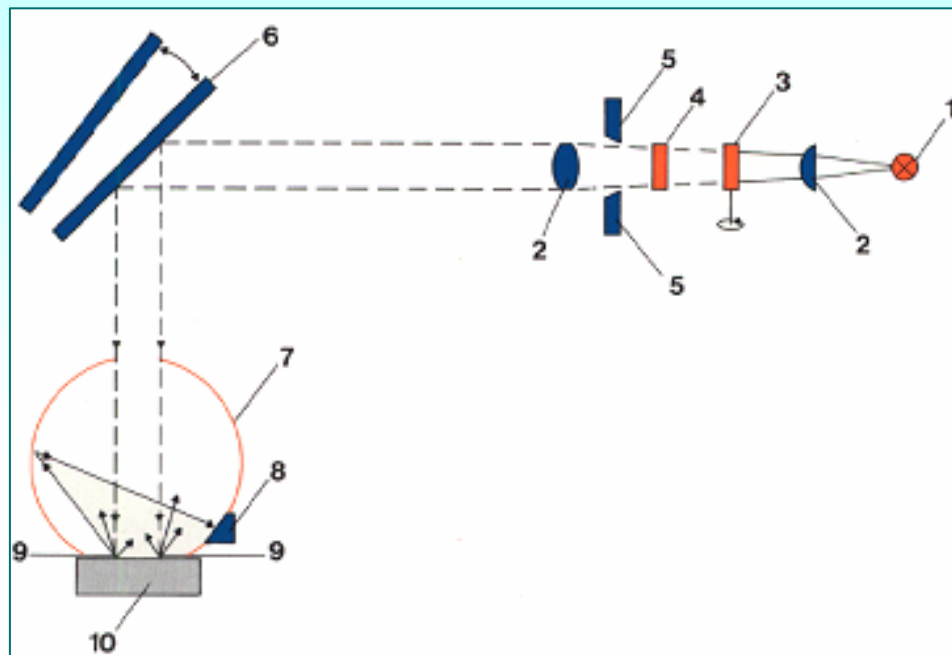


Figure 23 : Schéma de principe d'un spectromètre PIR à filtres

- 1 - Source lumineuse**
- 2 - Lentilles**
- 3 - Chopper**
- 4 - Filtres proche infrarouge**
- 5 - Diaphragme**
- 6 - Miroir basculant**
- 7- Sphère d'intégration**
- 8 - Détecteur**
- 9 - Réflexion diffuse**
- 10 - Echantillon**

- Pour les appareils PIR à transformée de Fourier (PIR-TF), le sélecteur utilisé est un interféromètre de Michelson.
- La séparatrice est généralement en CaF_2 (15000 à 1200 cm^{-1}) et le détecteur peut être une barrette de photodiodes.

Système de traitement des données

- Les spectromètres sont connectés à des micro-ordinateurs qui ont pour rôle de piloter l'appareil et de permettre le stockage, la gestion et l'analyse statistique des données spectrales.

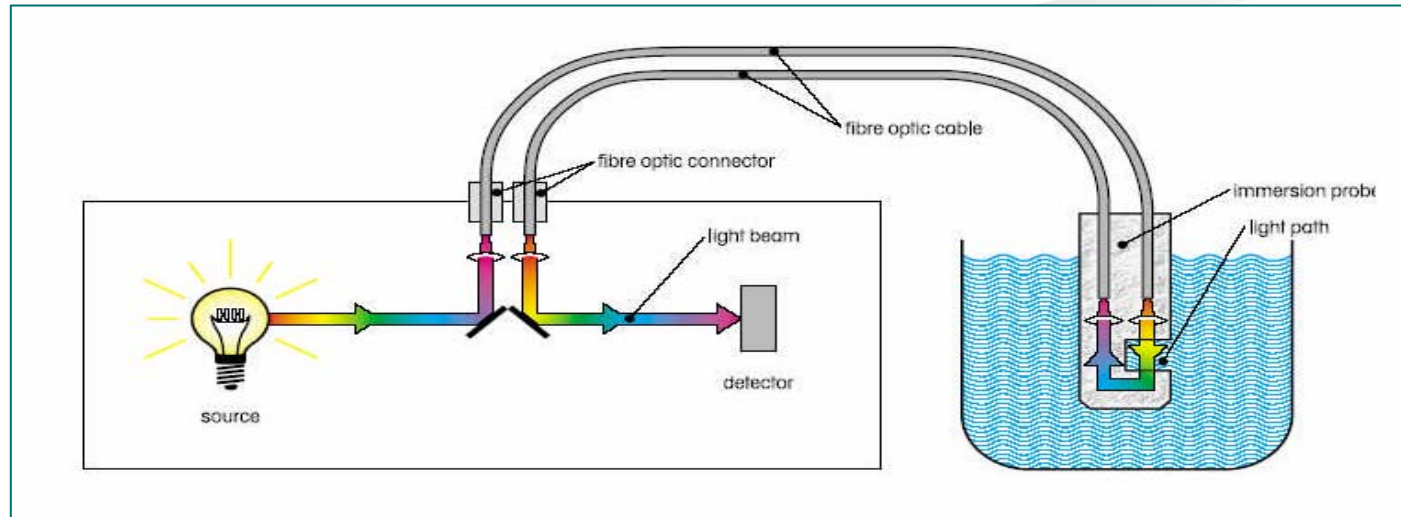
Remarque

Beaucoup d'instruments commerciaux sont spécifiquement consacrés aux applications analytiques industrielles dans la région du PIR. La plupart peuvent être équipés de fibres optiques.

Fibres optiques regroupées en faisceau : un faisceau sert à conduire la lumière depuis le spectromètre jusqu'à l'échantillon, tandis qu'un second collecte la lumière réfléchie par l'échantillon.

Ces faisceaux sont regroupés de manière à former un câble souple, terminé par une sonde de mesure.

On peut alors effectuer une mesure spectrale en posant simplement la sonde sur l'échantillon.





La mesure déportée de spectres, **par exemple dans un réacteur placé à proximité du spectromètre**, est également possible en infrarouge moyen grâce à une fibre optique en chalcogénures de 1,5 m de longueur. L'interaction photons-échantillon se fait alors par un dispositif d'ATR à deux réflexions en ZnSe

VII.4 - Matériaux des cellules de mesure et échantillonnage

- Les fenêtres et cellules de mesure sont classiquement en verre, quartz ou saphir, mais il existe également des éléments en CaF_2 pour la spectroscopie PIR-TF.
- Les analyses PIR ne nécessitent pas de préparation d'échantillon.
- L'ATR monoréflexion est destinée aux échantillons très absorbants, aux petits échantillons, aux liquides, semi-solides, films et poudres fines, tandis que l'ATR multiréflexion est destinée aux liquides, gels, pâtes et films de polymères.

VII.5 - Applications

- L'utilisation de cette technique s'est largement répandue dans un grand nombre d'industries donnant lieu à des applications analytiques très diverses :
industrie agro-alimentaire,
industrie pharmaceutique,
domaines des matériaux (polymères...),
industrie pétrolière, industrie textile...

VII.6 - Avantages et inconvénients de l'analyse PIR

VII.6.1 - Avantages

- **Pour le contrôle qualité en routine**
- **Pas de préparation de l'échantillon**
- **Pas de résidus**
- **Des mesures rapides**
- **Pas de problème avec le flaconnage en verre**
- **Pas de problème de présence d'eau**
- **Des mesures à l'aide de fibres optiques**
- **Des analyses faciles et précises**
- **Coût de l'analyse modeste**

VII.6.2 - Inconvénients

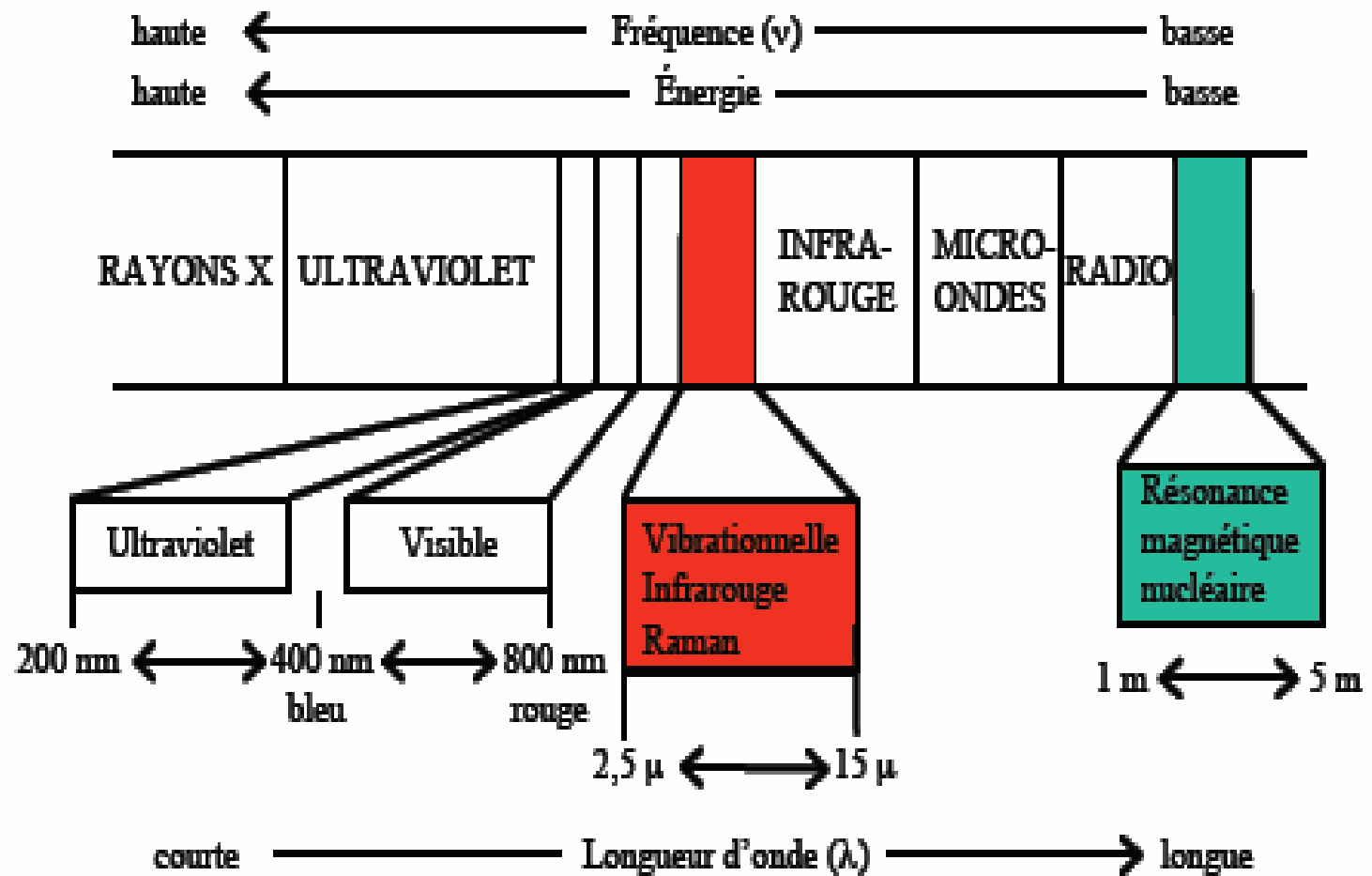
- Difficultés pour la corrélation des spectres à la structure
- Analyse directe très difficile en général : besoin de calibrage pour les mélanges
- Phase de l'étalonnage longue et délicate
- En réflexion, la surface de l'échantillon doit être identique au cœur (faible pénétration du faisceau dans l'échantillon)
- La taille des particules ainsi que l'orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen)
- Manque de bibliothèques de spectres diversifiés
- Ce n'est généralement pas une technique d'analyse de traces

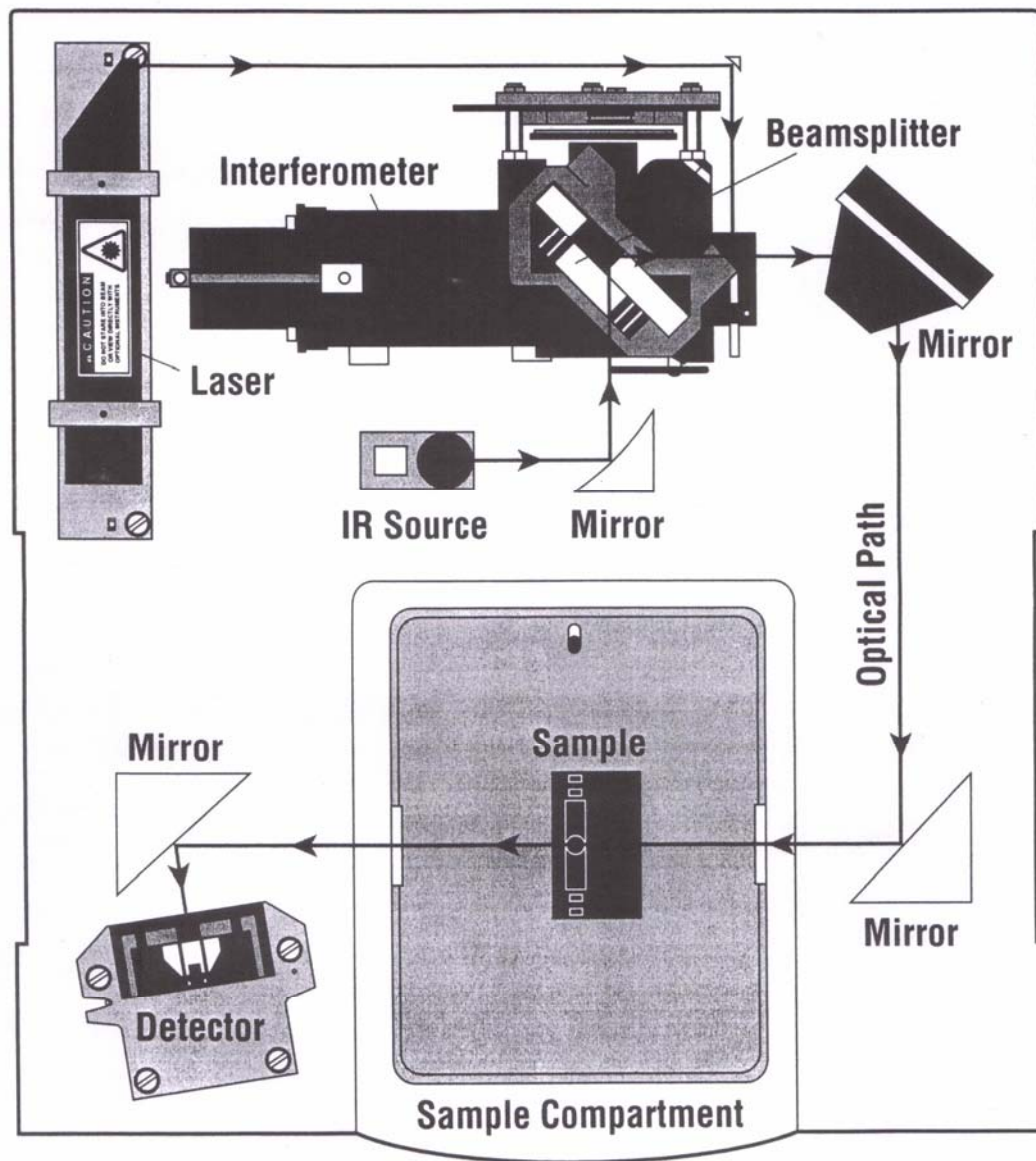
QQ REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES UTILISEES

- 1 - F. Rouessac, A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris (1998).
- 2 - <http://scdurca.univ-reims.fr/exl-doc/GED000000629.pdf>

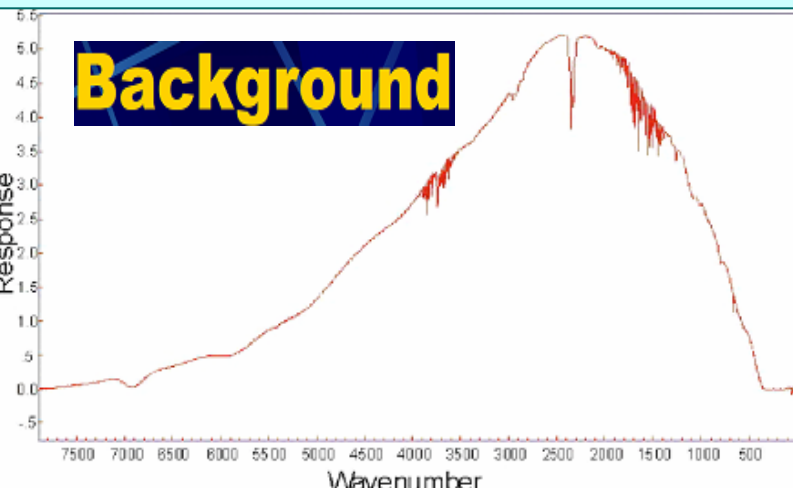
FIN DU COURS

- **La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques :**
 - **méthodes d'analyse rapide dans les industries agroalimentaires, au sein desquelles la spectroscopie occupe une place de premier ordre**
 - **spectres des constituants majeurs des aliments (eau, protéines, lipides, glucides)**
 - **aux applications de la spectroscopie infrarouge à diverses industries agroalimentaires (céréales, jus de canne à sucre, alimentation animale, lait et produits laitiers, produits carnés)**

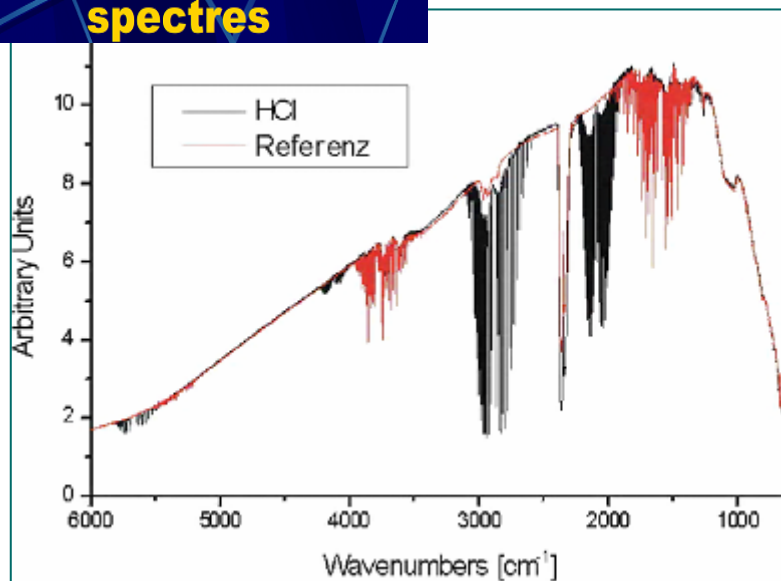




Background

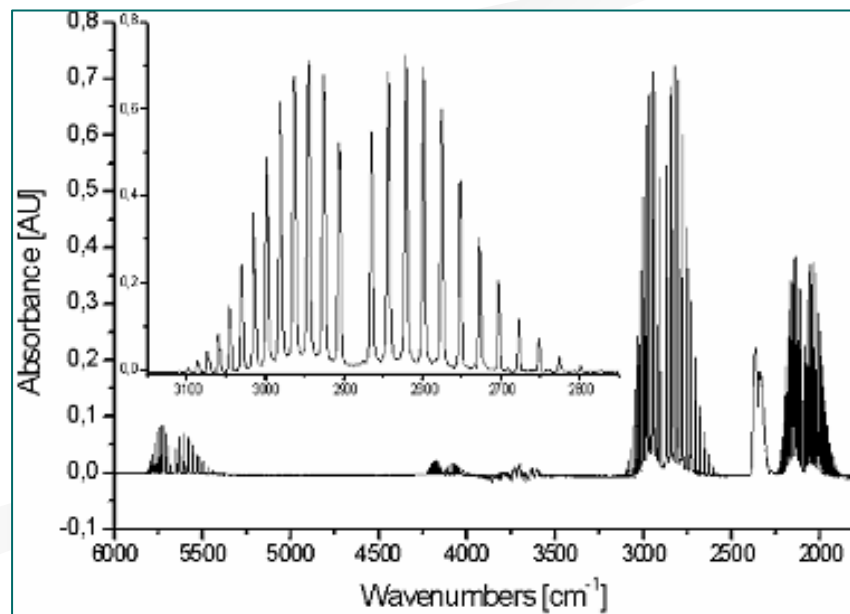
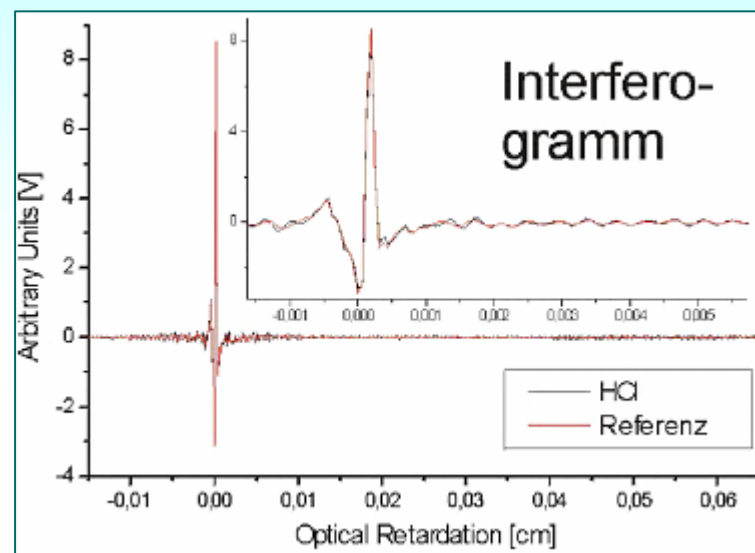


Superposition des deux spectres

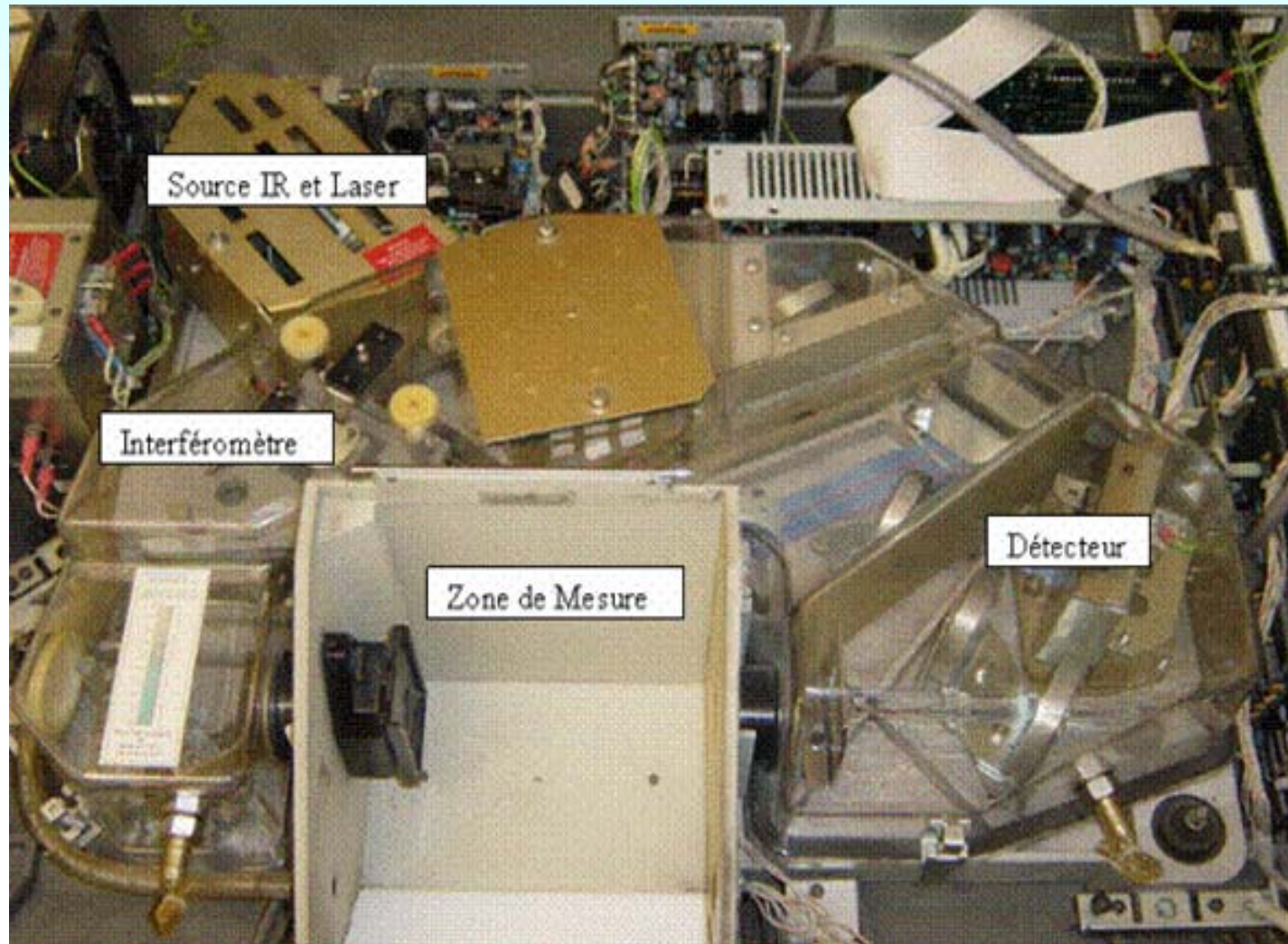


Soustraction : obtention du spectre du produit

Relevé et traitement de l'interférogramme







Source IR et Laser

Interféromètre

Zone de Mesure

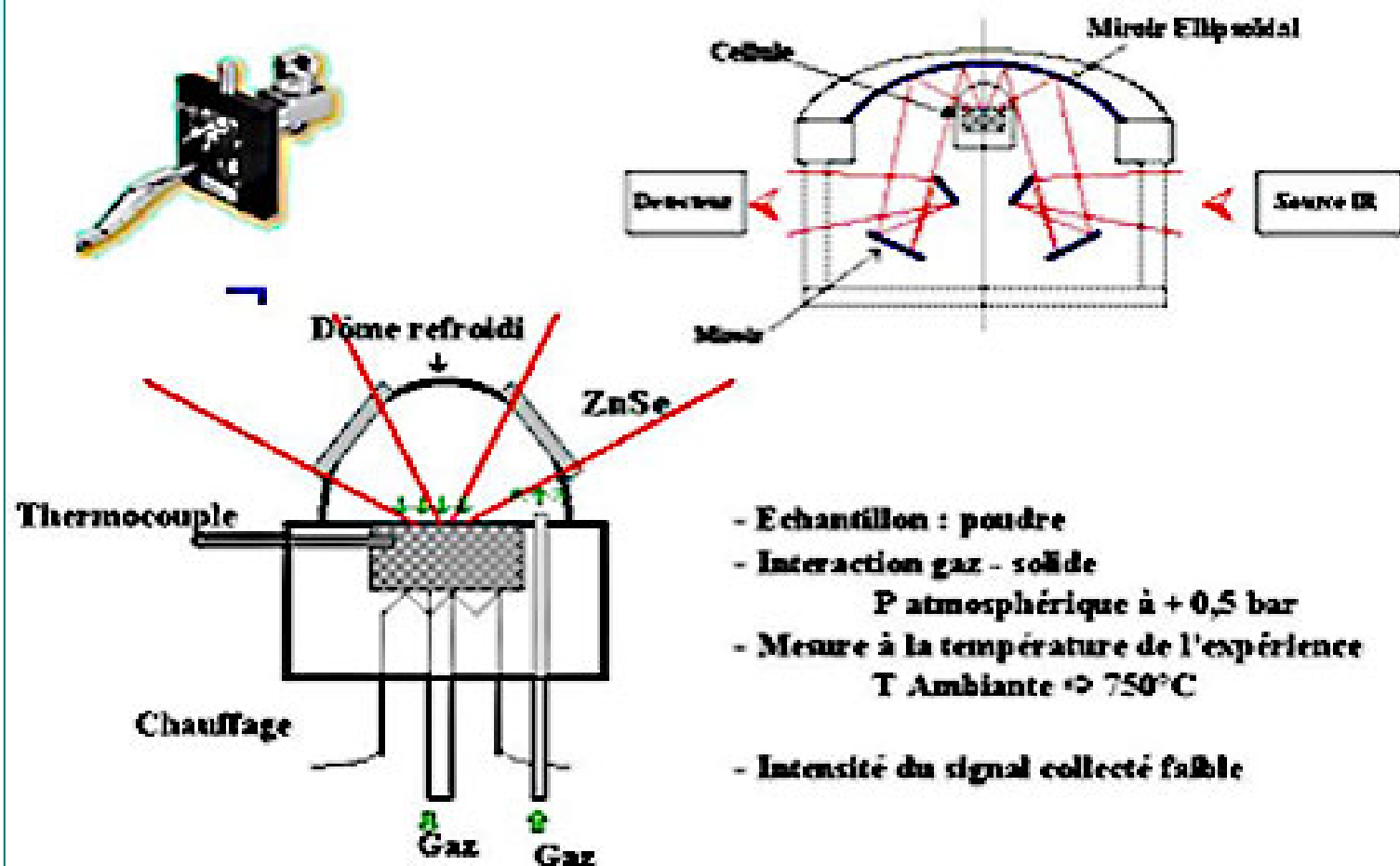
Détecteur

- En proche IR, il existe une grande diversité d'appareils fonctionnant sur des principes différents (filtres, réseau, transformée de Fourier).
- Une nouvelle génération de spectrophotomètre pour le proche IR est en train de se développer en adoptant la **technique à filtre acousto-optique réglable**.
- Le principe de mesure du module optique (AOTF : Acousto-Optical Tunable Filtre) est fondé sur l'utilisation d'un **cristal de dioxyde de tellure** (TeO_2) en contact avec une plaque d'un **monocristal piézo-électrique**. Lorsqu'un champ électrique de haute fréquence est appliqué à ce cristal piézo-électrique (LiNbO_3) par des électrodes à décharge, la plaque piézo-électrique génère une onde acoustique de haute fréquence (ultrasons) qui se propage dans le monocristal de dioxyde de tellure. Le rayonnement simultané d'un spectre électromagnétique polarisé de lumière proche IR et de l'onde ultrasonore sur la surface du cristal déclenche ce que l'on appelle l'**effet photo-élastique**, qui provoque une interaction entre le spectre optique et l'onde acoustique dans le cristal. Le cristal est alors en mesure d'émettre une longueur d'onde optique associée pour chaque fréquence. Contrairement au spectrophotomètre FT-NIRS, il ne sera donc pas nécessaire de balayer tout le spectre pour obtenir une longueur d'onde déterminée, car la **sélection des longueurs d'onde est faite électroniquement**.



Un microscope IR scope II Bruker couplé au spectromètre

DRIFT



Dispositif DRIFT : cellule

■ Bande passante et capacité

La **bande passante** (en anglais *bandwidth*) d'une voie de transmission est l'intervalle de fréquence sur lequel le signal ne subit pas un affaiblissement supérieur à une certaine valeur

