

# SPECTROSCOPIE

# IRTF

**ÉCOLE TECHNIQUE SUPÉRIEURE DU LABORATOIRE**

95, rue du Dessous des Berges, 75013 PARIS

<http://ligodin.free.fr>

godin.lionel@orange.fr

Licence des Industries Pharmaceutiques, Cosmétologiques,  
et de Santé : gestion, production et valorisation.  
Option CDA - Année 2024/2025



# SOMMAIRE

- 1) Théorie
  - 1.1 Nature du rayonnement
  - 1.2 Représentation d'une molécule : Niveaux d'énergie
  - 1.3 Transitions roto-vibrationnelles des molécules vues comme des dipôles électriques
  - 1.4 Modèle mécanique classique d'une vibration d'élongation d'une molécule diatomique

- 1.5 Traitement quantique des vibrations
- 1.6 Molécule polyatomique
  - 1.6.1 Les modes de vibration
  - 1.6.2 Notion de fréquence de groupe
  - 1.6.3 Le couplage des vibrations
- 2) Appareils utilisés dans l'IR
  - 2.1 Les appareils dispersifs
  - 2.2 Les appareils IRTF
  - 2.3 Les photomètres à filtres

## INTRODUCTION

- ▀ L'objectif des spectroscopies optiques est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement.
- ▀ En pratique, l'analyse peut être **qualitative** : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa **signature spectrale**, ou **quantitative** : dans ce cas, c'est une méthode de **dosage** d'une substance, grâce à sa signature spectrale, qui est recherchée.
- ▀ S'intéresser à la spectroscopie IR, c'est s'intéresser à la spectroscopie de vibration des molécules.

# 1) Théorie

## 1.1 Nature du rayonnement

Le rayonnement em est constitué par le couplage d'un champ électrique et magnétique qui lorsqu'il se propage, définit une **onde em**. Celle-ci est dite **monochromatique** si elle correspond à une radiation de fréquence  $\nu$  donnée, parfaitement définie.

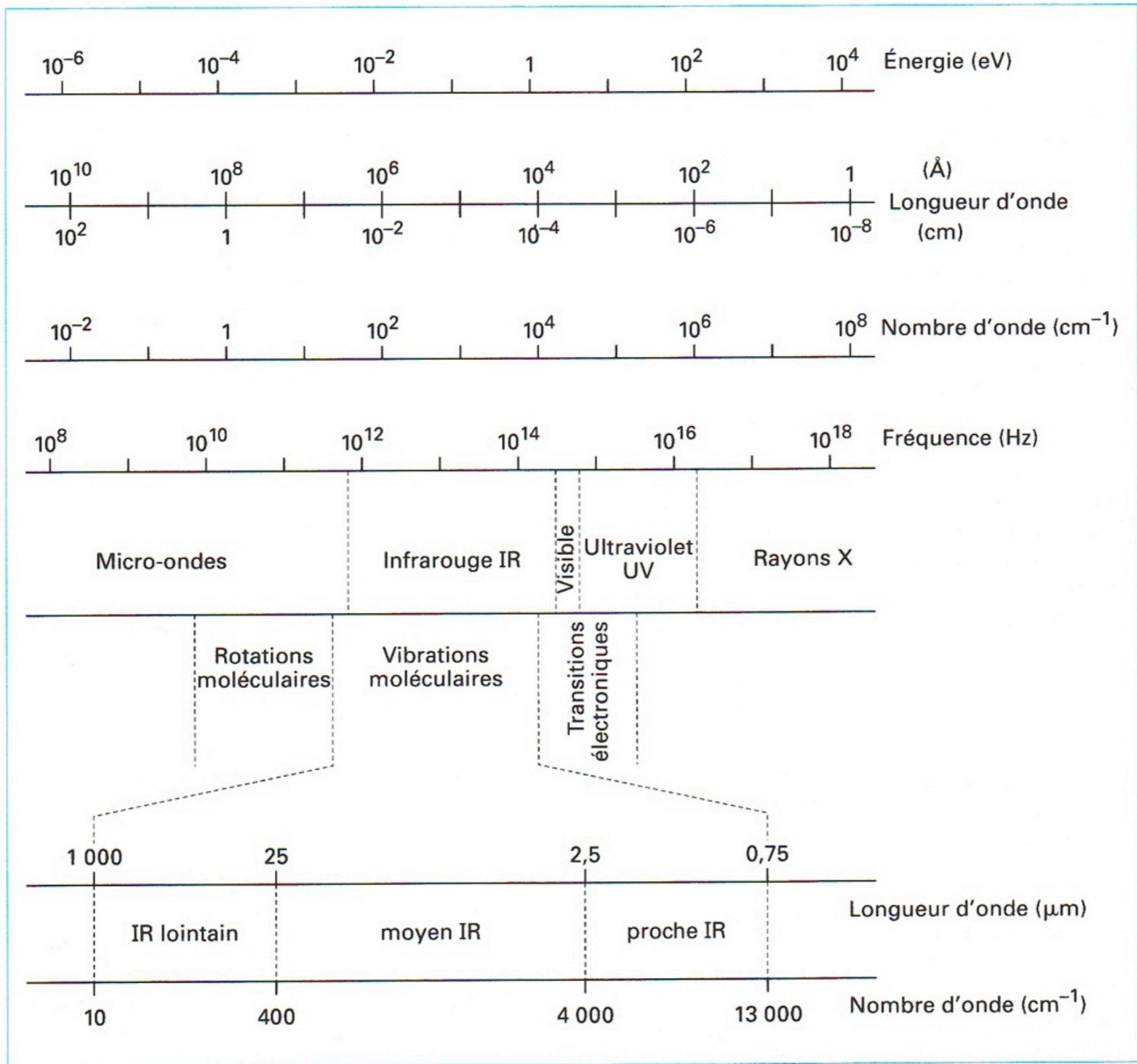
On définit aussi le nombre d'onde, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , par : 
$$\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Selon la mécanique quantique, le rayonnement em présente une double nature : **ondulatoire et corpusculaire**. Donc, le rayonnement peut être aussi considéré comme un flux de particules : les **photons**.

L'énergie  $E$  d'un photon associé à une onde em de fréquence  $\nu$  obéit à la **relation de Planck** :

$$E = h.\nu$$

Donc une onde peut être caractérisée par sa périodicité spatiale  $\lambda$ , sa périodicité temporelle  $\nu$  ou par l'énergie des photons qui lui sont associées.



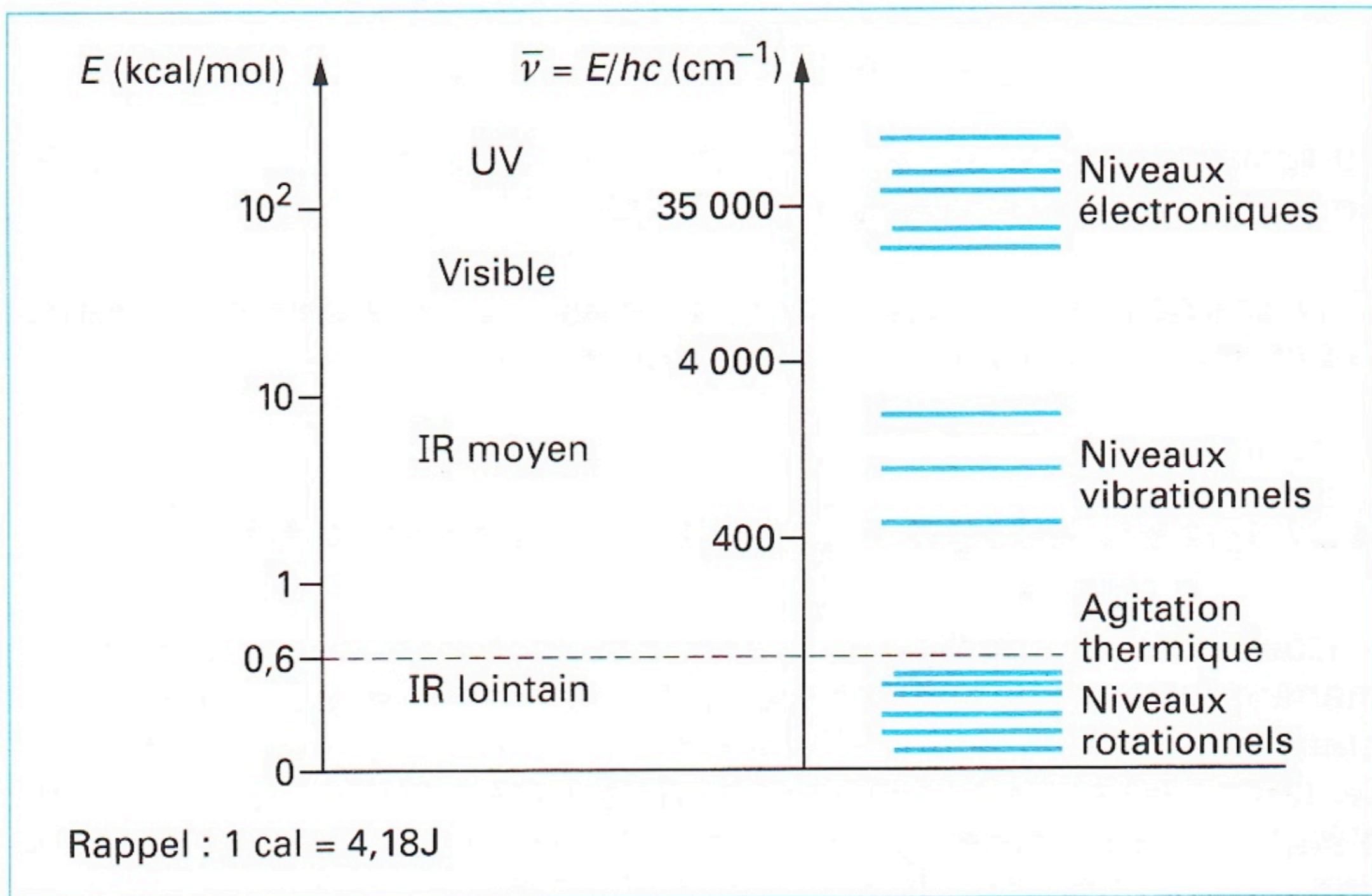
**Figure 1 - Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique**

## 1.2 Représentation d'une molécule : Niveaux d'énergie

- L'énergie  $E$  d'une molécule est **quantifiée** et dépend de nombres entiers que l'on nomme **nombres quantiques**.
- Une molécule peut être considérée comme formée d'atomes dont les  $e^-$  assurent la liaison chimique (liaison covalente).
- Pour simplifier la description moléculaire, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer qui revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des  $e^-$ , bien plus légers, et donc, à découpler leurs énergies respectives.
- En première approximation,  $E$  peut donc s'écrire sous la forme :

$$E \approx E_e + E_v + E_r$$

$$\text{Avec } E_e \gg E_v \gg E_r$$



**Figure 2 – Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule**

## 1.3 Transitions roto-vibrationnelles dans les molécules vues comme des dipôles électriques

⇒ Modifications des dipôles au cours des vibrations et des rotations

■ Le rayonnement IR n'est pas assez énergétique pour induire les transitions électroniques que l'on peut rencontrer en spectroscopie X, UV, et visible.

■ L'absorption IR n'est possible qu'entre les états de rotation et de vibration moléculaires.

■ L'absorption IR par une molécule requiert que ses mvts de vibration et de rotation modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mvts.

## 1.4 Modèle mécanique classique d'une vibration d'élongation dans une molécule diatomique

- ▀ Les propriétés d'une vibration d'élongation peuvent être décrites par un modèle mécanique constitué de deux masses reliées par un ressort. Une perturbation de l'une des deux masses le long de l'axe du ressort entraîne une vibration appelée **mvt harmonique simple**.
- ▀ Examinons la vibration d'une masse simple attachée à un ressort accroché à un point fixe. Si l'on écarte la masse d'une distance  $y = +A$  de son point d'équilibre par application d'une force dirigée selon l'axe du ressort, la force de rappel est proportionnelle à l'élongation (**loi de Hooke**), on a :

$$\vec{F} = -k \cdot \overrightarrow{OM} \quad \text{avec} \quad \overrightarrow{OM} = y \cdot \vec{e}_y \quad \text{donc} \quad F = -k \cdot y$$

## ⇒ Fréquence de vibration

▀ Le mvt de la masse en fonction du temps peut être prédit par la mécanique classique, grâce à la seconde loi de Newton :

Ici, l'origine de l'axe des abscisses ne coïncide pas avec la longueur à vide du ressort :

$$x = \ell - \ell_{\text{eq}}$$

La force de tension s'écrit toujours :

$$\vec{T} = -k(\ell - \ell_0)\vec{e}_x$$

elle n'est pas nulle à l'équilibre.

PFD appliqué à la masse et projeté sur l'axe Ox:

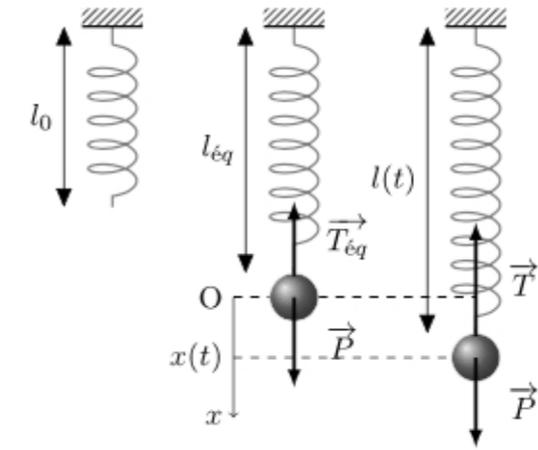
$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= mg - k(\ell - \ell_0) \\ \Leftrightarrow m\ddot{x} &= mg - k(x + \ell_{\text{eq}} - \ell_0) \\ \Leftrightarrow m\ddot{x} &= mg - kx - k(\ell_{\text{eq}} - \ell_0) \end{aligned}$$

Or à l'équilibre :

$$mg - k(\ell_{\text{eq}} - \ell_0) = 0$$

Donc devient :

$$m\ddot{x} = -kx \Leftrightarrow \boxed{\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0}$$



Oscillations d'une masse suspendue à un ressort vertical

▀ La solution d'une telle équation est donnée par :

$$x = A \cdot \cos(\omega t) \text{ avec } \omega = 2\pi\nu_h$$

Où  $\nu_h$  est la fréquence naturelle de vibration et  $A$  l'amplitude du mvt.

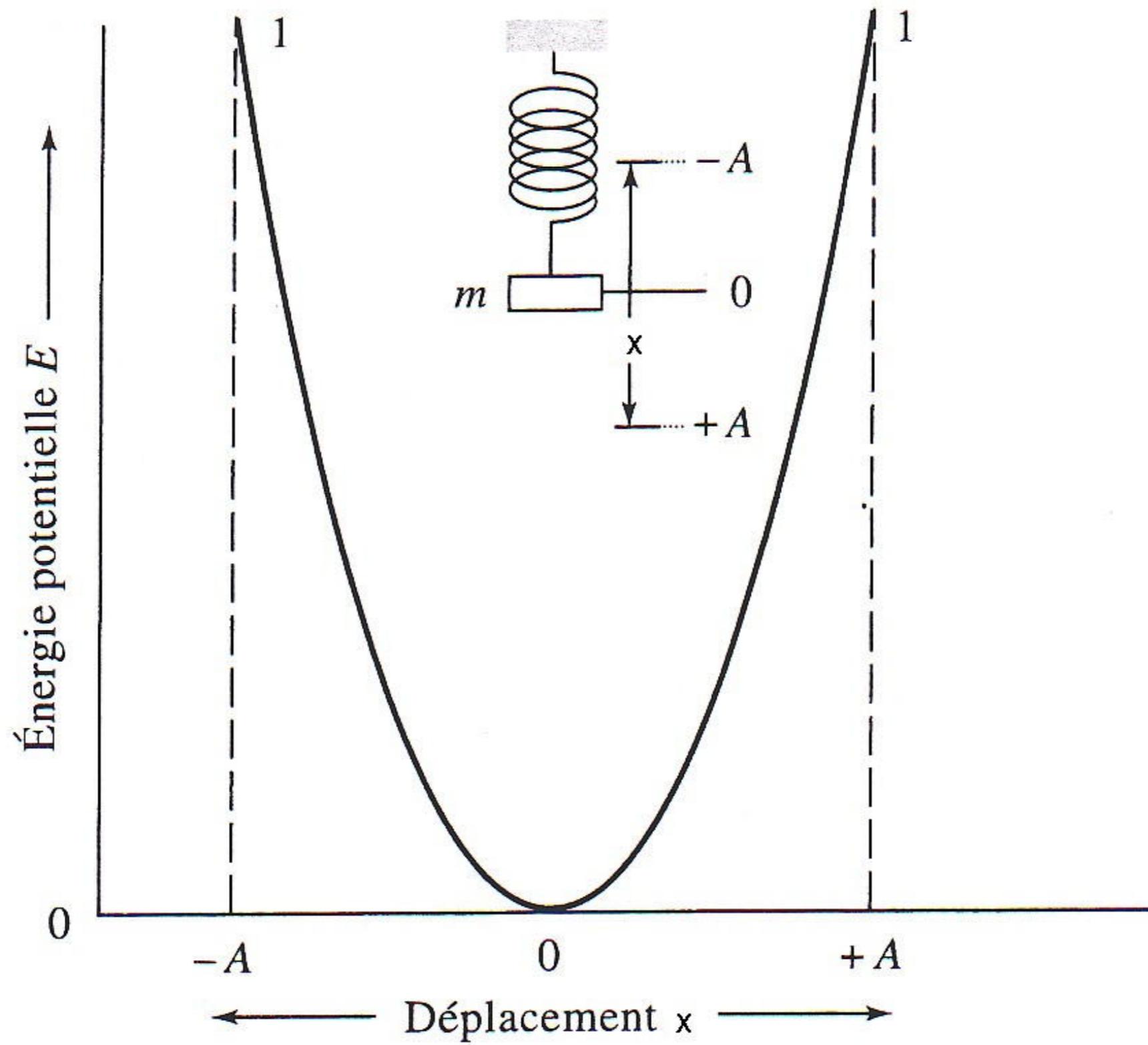
## ⇒ Énergie potentielle d'un oscillateur harmonique

- On attribue arbitrairement la valeur zéro à l'énergie potentielle  $E$  du système lorsque la masse est au repos dans sa position d'équilibre. Lorsque l'on comprime ou l'on étire le ressort, l'énergie potentielle du système est égale à l'opposée du travail fourni pour effectuer l'une ou l'autre de ces actions.
- Si elle est déplacée, par exemple, de  $x$  à  $x + dx$ , la variation d'énergie potentielle  $dE$  s'écrira :

$$dE = - dW = - F \cdot dx = k \cdot x \cdot dx$$

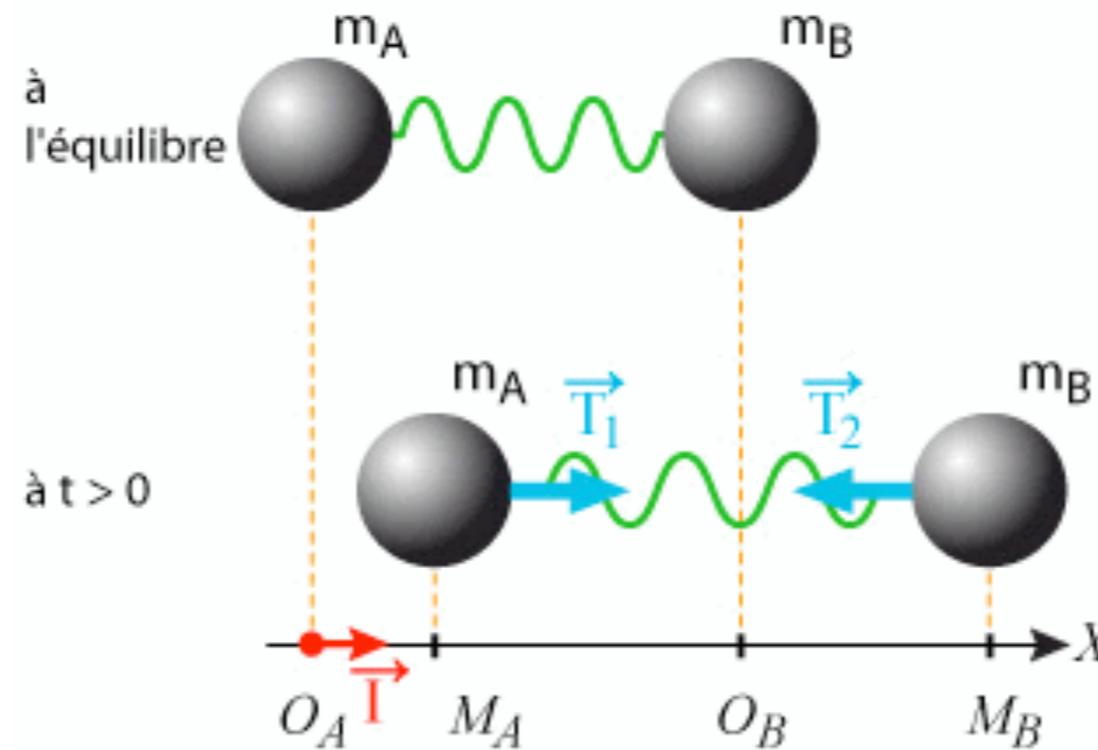
- L'intégration entre la position d'équilibre  $x = 0$  et  $x$  donne :

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2$$



(a)

- L'équation de l'oscillateur harmonique peut être modifiée pour décrire le comportement d'un système constitué de deux masses  $m_A$  et  $m_B$  fixées au ressort :



*Schéma du système avec bilan des forces dans un référentiel galiléen*

- Si l'on applique la seconde loi de Newton sur chacune des masses, on écrit :

$$\begin{cases} m_A \cdot \frac{d^2 \overrightarrow{O_A M_A}}{dt^2} = \vec{T}_1 = k \cdot (\overrightarrow{O_B M_B} - \overrightarrow{O_A M_A}) \\ m_B \cdot \frac{d^2 \overrightarrow{O_B M_B}}{dt^2} = \vec{T}_2 = -k \cdot (\overrightarrow{O_B M_B} - \overrightarrow{O_A M_A}) \end{cases}$$

▀ Soit en projection sur l'axe des  $x$  :

$$\begin{cases} m_A \cdot \frac{d^2 x_A}{dt^2} = k \cdot (x_B - x_A) & (1) \\ m_B \cdot \frac{d^2 x_B}{dt^2} = -k \cdot (x_B - x_A) & (2) \end{cases}$$

$$(2) - (1) \Leftrightarrow \frac{d^2(x_B - x_A)}{dt^2} = -k \cdot \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \cdot (x_B - x_A)$$

▀ On pose  $q = x_B - x_A$  avec  $q = r - r_e$

et

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \Rightarrow \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad \text{masse réduite}$$

▀ On obtient finalement,

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + \frac{k}{\mu} \cdot q = 0$$

▀ Equation similaire à celle que l'on a vu dans le cas d'une masse, la fréquence naturelle de vibration de ce système est donnée par :

$$\nu_h = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{où} \quad \sigma_h = \bar{\nu}_h = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

## 1.5 Traitement quantique des vibrations

- ▀ Les équations de la mécanique classique ne décrivent pas complètement le mouvement des particules de dimensions atomiques.
- ▀ La quantification des énergies de vibration moléculaire n'apparaît pas dans ces équations.

▀ L'équation de Schrödinger vient remplacer l'équation du mouvement et s'écrit :

$$H\Psi(q) = E_v\Psi(q)$$

( $\Psi(\vec{r}, t)$  contient toutes les informations sur le système étudié).

où  $H$  représente l'opérateur Hamiltonien définie par :

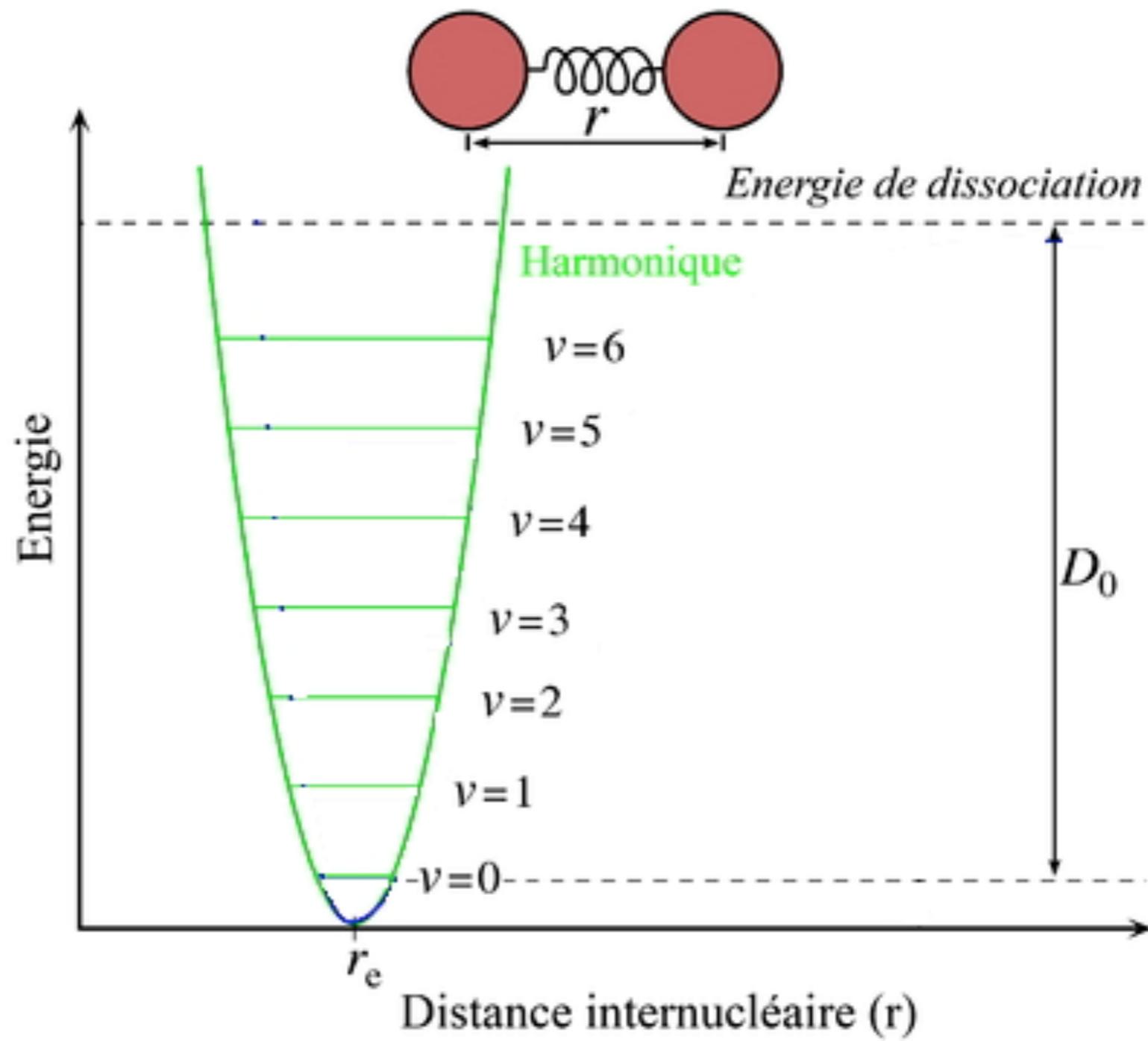
$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{d^2}{dq^2} + E_p(q)$$

▀ Cette équation joue le même rôle en mécanique quantique que les équations du mouvement de Newton en mécanique classique.

- ▀ La résolution de l'équation permet de trouver les niveaux d'énergie  $E_v$  de la molécule diatomique.
- ▀ Ces niveaux quantifiés sont repérés par un nombre quantique  $v$  qui est appelé **nombre quantique de vibration**.
- ▀ On obtient,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu_h$$

Avec  $v \in \mathbb{N}$ .



Avec  $q = r - r_e$

■ On a :

$$\Delta E = h\nu_h = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

■ à température ambiante, la majorité des molécules sont à l'état fondamental ( $v = 0$ ) :

$$E_{v0} = \frac{1}{2} \cdot h\nu_h$$

■ Le passage au premier état d'excitation ( $v = 1$ ) d'énergie :

$$E_{v1} = \frac{3}{2} \cdot h\nu_h$$

nécessite que l'énergie du rayonnement soit :

$$\left(\frac{3}{2}h\nu_h - \frac{1}{2}h\nu_h\right) = h\nu_h$$

▀ La fréquence de l'onde IR  $\nu$  est égale à la **fréquence de vibration naturelle de la liaison  $\nu_h$**  :

$$E_{\text{radiation}} = h\nu = \Delta E = h\nu_h = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ou 
$$\nu = \nu_h = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{où} \quad \bar{\nu}_h = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- Cette dernière relation permet de déterminer les constantes de force des différentes liaisons chimiques à partir de mesures dans l'IR.
- La valeur moyenne de  $k$  des liaisons simples est de l'ordre de  $5 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1}$ . Les constantes de force des doubles et triples liaisons sont environ deux à trois fois plus élevées (respectivement  $10^3$  et  $1,5 \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$ ).
- À partir de ces valeurs moyennes, on peut estimer les nombres d'onde des pics d'absorption fondamentaux, correspondant à la transition au premier état excité à partir de l'état fondamental des différentes liaisons.

Calculez approximativement le nombre d'onde et la l.o du pic fondamental d'absorption dû à la vibration d'élongation du groupement  $\text{C}=\text{O}$  :

## ⇒ Règles de sélection

- La mécanique quantique montre qu'une transition vibrationnelle est observée seulement si :  $\Delta v = \pm 1$

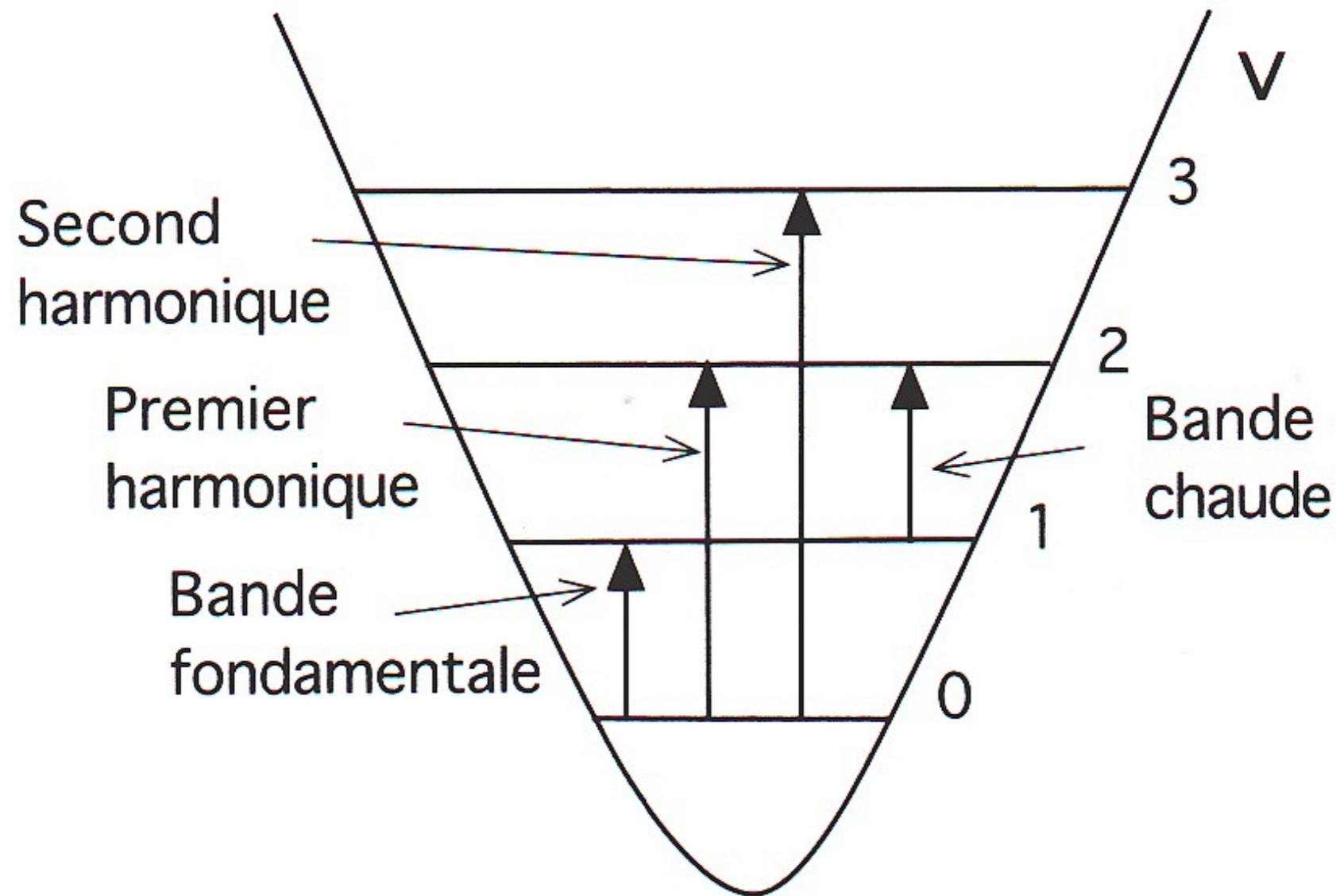
Remarque : Dans la pratique, d'une part, on sait qu'une liaison peut se rompre, et d'autre part, on observe des bandes qui ne sont pas interprétables !!!

Ce modèle ne permet donc pas de décrire la dissociation et l'observation des bandes dites harmoniques. En effet, elles ne sont pas permises car les règles de sélection autorisent seulement  $\Delta v = \pm 1$

■ Des modèles plus complexes, tel que l'oscillateur anharmonique, conduit à deux types d'écart. Aux valeurs élevées du nombre quantique,  $\Delta E \searrow$  et la règle de sélection n'est pas rigoureusement vérifiée.

Donc des transitions  $\Delta v = \pm 2$  ou  $\pm 3$  ne sont pas improbables. elles sont responsables de l'apparition de **bandes harmoniques supérieures** à des fréquences approximativement égales à 2 ou 3 fois la fréquence fondamentale. L'intensité de ces bandes est en général faible; elles peuvent même échapper à l'observation.

Les bandes de vibration peuvent provenir de molécules qui sont déjà dans un état excité (<1 %). Toutefois, les probabilités de ces transitions sont faibles, et les bandes correspondantes sont peu intenses.



*Nomenclature des bandes de vibration.*

# 1.6 Molécule polyatomique

## 1.6.1 Les modes de vibration

- Une molécule formée de  $N$  atomes possède  $3N$  degrés de liberté. Parmi eux, 3 représentent la translation de la molécule dans son ensemble (le long des 3 axes du repère  $x, y, z$ ) et 3 autres définissent la rotation de la molécule autour de chacun de ces axes. Finalement, les mvts internes de vibration de la molécule seront déterminés par les  $3N - 6$  coordonnées restantes (mvts de vibration interatomiques).
- La molécule linéaire est un cas à part puisque, par définition, tous les atomes sont disposés en ligne droite. La rotation autour de l'axe de la liaison n'est pas possible, 2 degrés de liberté suffisent alors pour décrire la rotation de la molécule. Le nombre de modes de vibration est ainsi égal à  $3N - 5$ .

☞ Ces modes de vibration sont appelés **modes normaux**.

☞ On distingue, d'une part, les **modes de vibrations de valence ou d'élongation** (symétriques ou antisymétriques) qui font intervenir une (des) variation(s) de(s) longueur(s) de liaison(s), les angles que forment ces liaisons restant constants, et, d'autre part, les **modes de déformation**, pour lesquels, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient.

☞ À chaque mode normal correspond une courbe d' $E_p$ . Dans la mesure où l'on peut considérer une vibration comme étant harmonique, les différences entre les niveaux d'énergie d'un mode donné sont égales, **ce qui signifie qu'il n'apparaîtra qu'une seule bande d'absorption par mode pour lequel il y a modification du dipôle.**

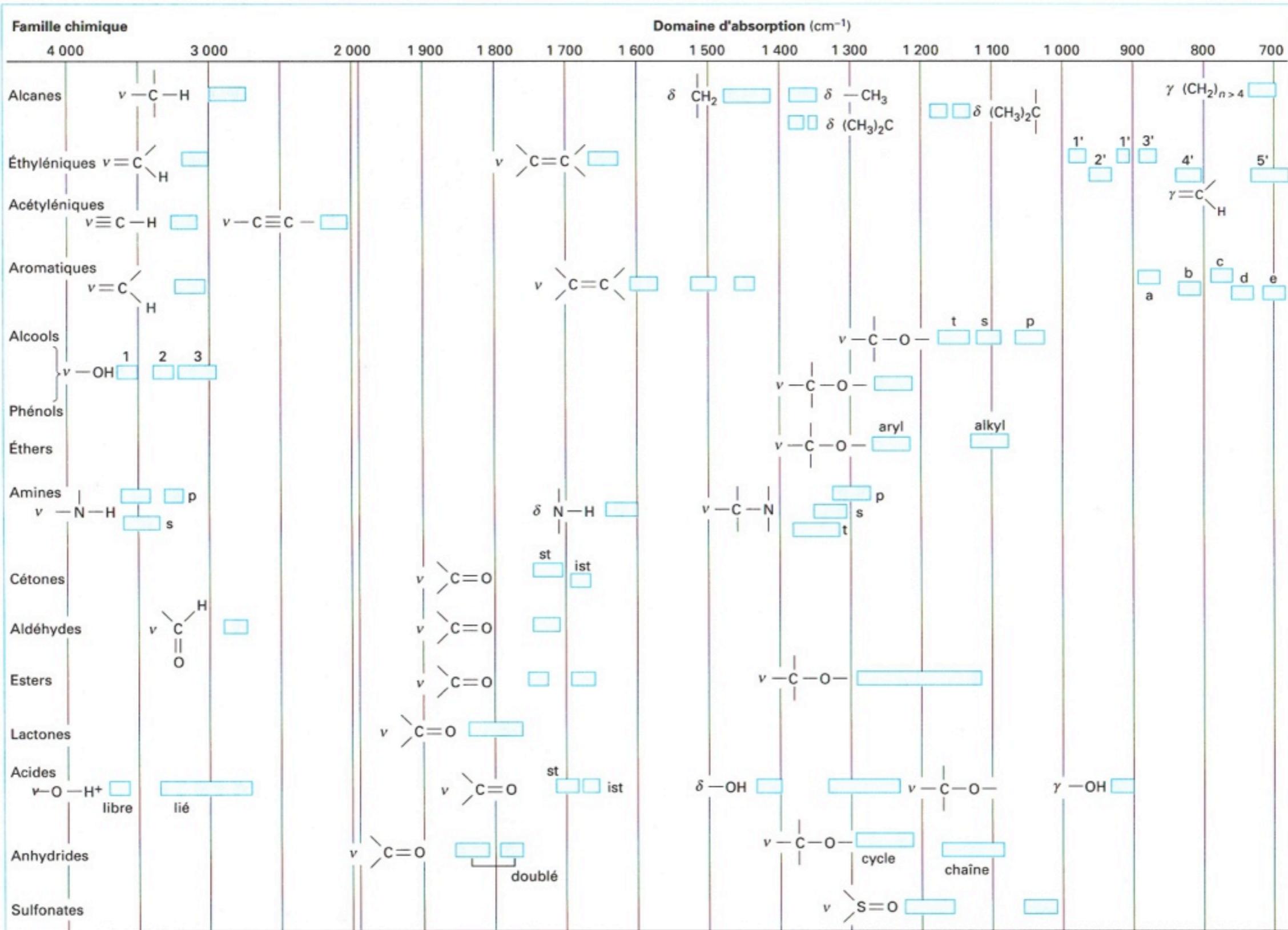
☞ 4 facteurs tendent à rendre le nombre de pics expérimentaux inférieur au nombre théorique de modes normaux :

- 1) la **symétrie des molécules** est telle qu'un mode de vibration particulier ne modifie pas le dipôle,
- 2) les **énergies de 2 modes de vibration ou plus sont égales** ou quasi-égales,
- 3) l'**intensité du pic est tellement faible** qu'on ne peut le détecter,
- 4) l'**énergie du mode de vibration est située en dehors du domaine spectral.**

## 1.6.2 Notion de fréquence de groupe

- On s'est rendu compte expérimentalement que certaines molécules contenant, par exemple, le groupe  $R_3C-H$ , présentent une bande d'absorption à  $2960\text{ cm}^{-1}$ , alors que d'autres molécules possédant une liaison C-H dans un groupe de type  $R_2C-H$  ont une bande à  $3020\text{ cm}^{-1}$ , et, enfin d'autres ayant une liaison C-H dans un motif de type  $RC-H$  ont un mode de vibration à  $3300\text{ cm}^{-1}$ .
- Donc la présence dans un spectre de certaines fréquences caractéristiques sont considérées comme significatives de la présence d'un groupe chimique donné.
- L'existence de fréquences caractéristiques de groupements chimiques repose sur le fait que la cte de force d'une liaison chimique particulière semble transférable d'une molécule à une autre.
- Cela revient à dire que le mvt de vibration de la molécule est essentiellement localisé dans le groupe chimique considéré, qui constitue, en quelque sorte, un oscillateur indépendant.

**Corrélations vibrations-fréquences de groupe en infrarouge**



$\nu$ vibration de valence (dans l'axe de la liaison)	1 libre	p primaire	1' R-CH=CH <sub>2</sub>	a 1 H isolé sur le cycle	st saturé
$\delta$ vibration de déformation (dans le plan des atomes)	2 dimère	s secondaire	2' R-CH=CH-R' <i>trans</i>	b 2 H adjacents	ist insaturé
$\gamma$ vibration de déformation (hors du plan des atomes)	3 polymère	t tertiaire	3' RR'-C=CH <sub>2</sub>	c 3 H adjacents	ist conjugué
			4' RR'-C=CH-R'	d 4 H adjacents	
			5' R-CH=CH-R' <i>cis</i>	d + e 5 H adjacents	

- Occasionnellement, on peut rencontrer plus de bandes que prévu. Il peut exister des **bandes harmoniques supérieures**.
- De plus, on peut parfois rencontrer des **bandes de combinaison** quand un photon excite simultanément 2 modes de vibration. La fréquence de ces bandes est approximativement égale à la somme ou à la différence de 2 fréquences fondamentales.
- Ce phénomène se produit lorsqu'un quantum d'énergie est absorbée par 2 liaisons plutôt que par une seule.

### 1.6.3 Le couplage des vibrations

▀ L'énergie d'une vibration peut être influencée (donc couplée) par d'autres oscillateurs dans la molécule. Un certain nombre de facteurs influencent ce couplage :

1) Le couplage est important entre deux vibrations d'élongation uniquement lorsqu'un atome participe aux 2 modes.

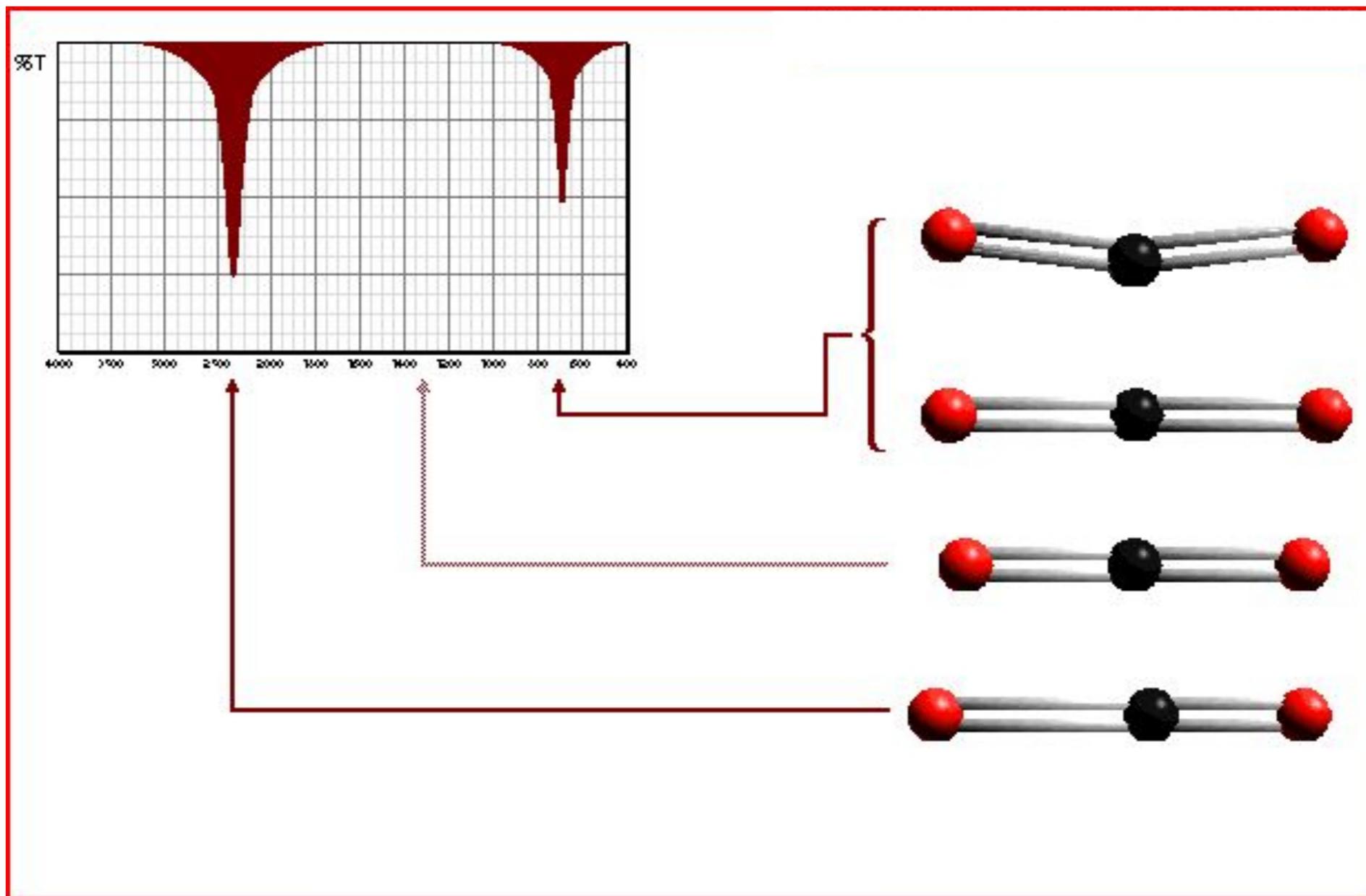
2) L'interaction entre des vibrations de déformation angulaire nécessite une liaison commune entre les 2 atomes oscillants.

3) Le couplage entre les vibrations d'élongation et de déformation angulaire ne peut se produire que si la liaison subissant l'élongation forme le côté d'un angle qui varie avec la vibration de déformation angulaire.

- 4) L'interaction est maximale quand les énergies individuelles des groupes couplés sont à peu près égales.
- 5) Il n'y a pratiquement pas de couplage entre des groupes séparés par deux liaisons ou plus.
- 6) Le couplage nécessite que les vibrations appartiennent au même groupe de symétrie.

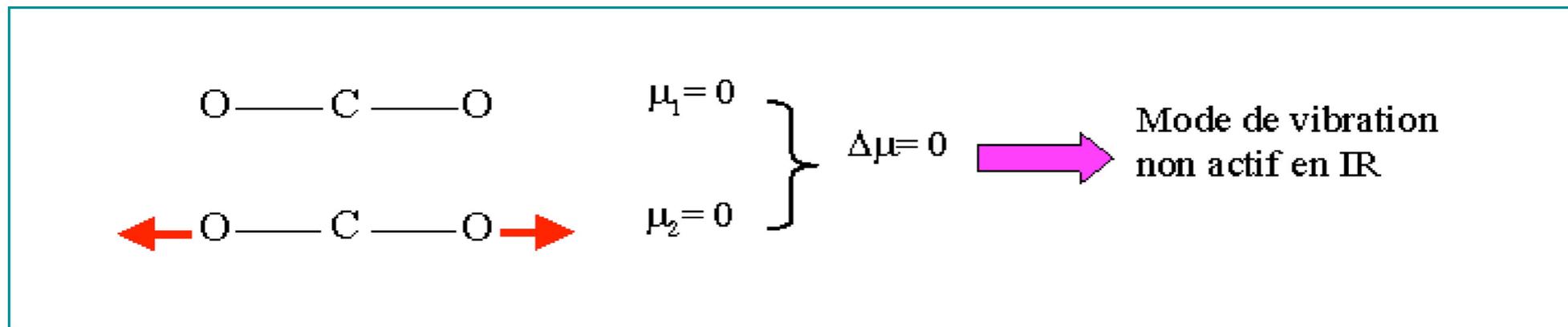
## Exemple des effets de couplage : le CO<sub>2</sub>

S'il n'y avait pas de couplage entre les liaisons C=O, on observerait une bande d'absorption au même nombre d'onde que la bande d'élongation de C=O dans une cétone aliphatique, à environ 1700 cm<sup>-1</sup>.

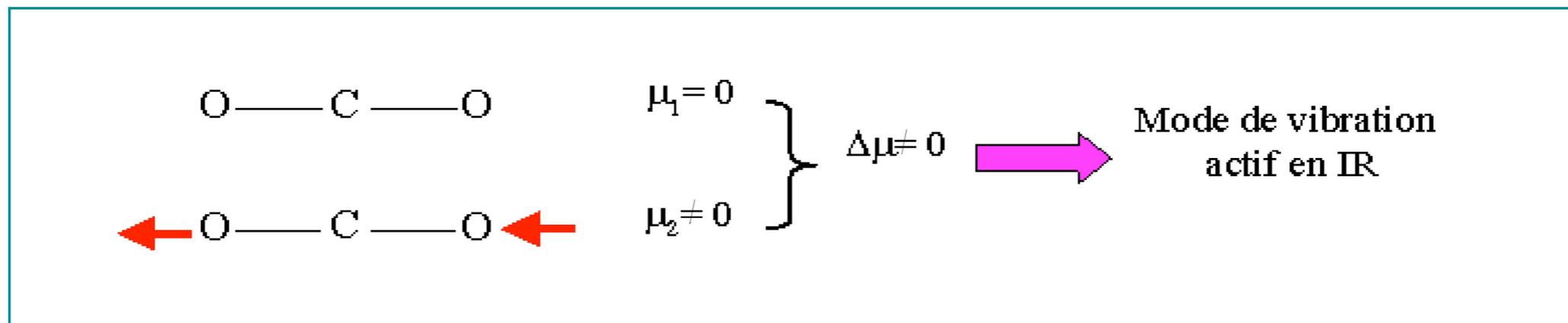


◆ Il y a 2 modes de vibration d'élongation possibles. Il y a interaction entre les modes car les liaisons sont associées au même atome de carbone.

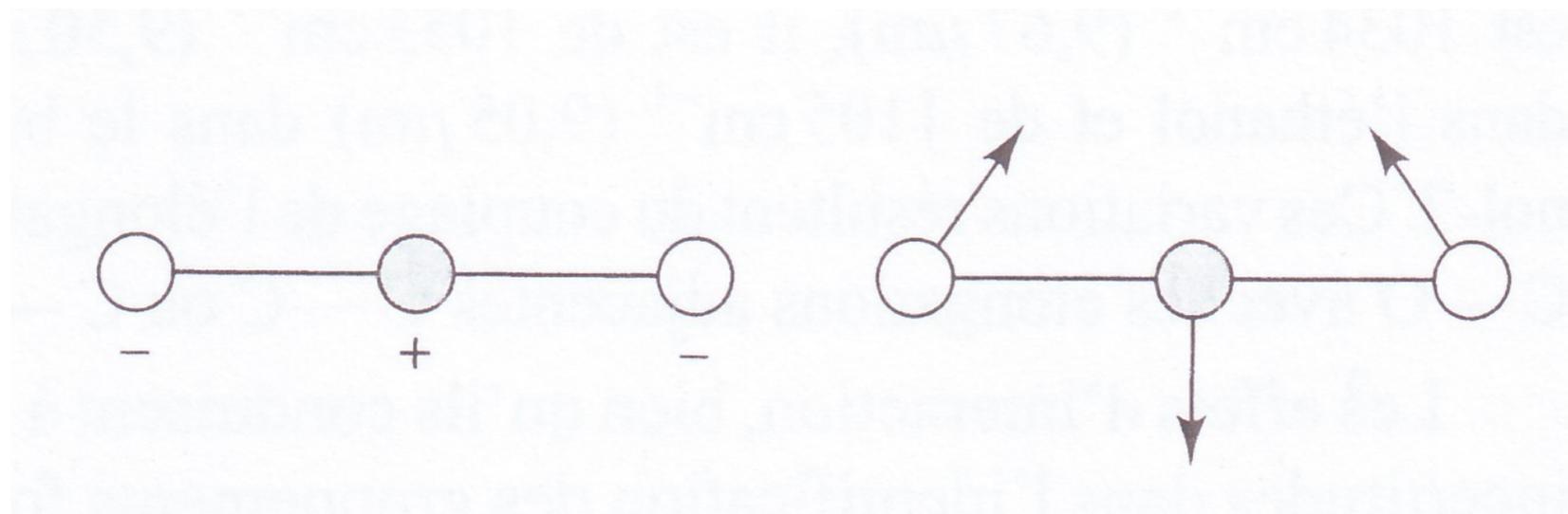
La vibration symétrique ne cause pas de variation du dipôle :



■ Dans le cas de l'oscillation antisymétrique, un atome d'O s'éloigne du C pendant que celui-ci se rapproche de l'autre atome d'O, donc cela provoque une modification périodique de la distribution de charges donc de :



◆ Les 2 autres modes de vibration du  $\text{CO}_2$  mettent en oeuvre le cisaillement :



▀ Les 2 vibrations ont la même énergie et produisent une bande unique à  $667\text{ cm}^{-1}$ . Ces 2 états quantiques sont identiques; ils sont dits **dégénérés**.

■ Le couplage des oscillations est un phénomène courant ; par conséquent, la position de la bande d'absorption correspondant à un groupement fonctionnel organique ne peut pas toujours être spécifiée avec exactitude.

Exemple : le nombre d'onde d'élongation de C-O dans le méthanol est de  $1034\text{ cm}^{-1}$ , il est de  $1053\text{ cm}^{-1}$  dans l'éthanol, et de  $1105\text{ cm}^{-1}$  dans le butan-2-ol. Ces variations résultent du couplage de l'élongation C-O avec les élongations adjacentes C-C ou C-H.

■ **Les effets d'interaction**, bien qu'ils conduisent à des incertitudes dans l'identification des groupements fonctionnels, **sont à l'origine de l'unicité de chaque spectre d'absorption IR** ; cette propriété est d'une importance capitale et permet l'identification d'un composé donné.

## 2) Appareils utilisés dans l'IR

▀ Il existe plusieurs méthodes pour enregistrer le spectre IR d'une substance.

Les spectromètres optiques ont en commun les éléments suivants :

- 1) Une source de radiations, qui doit émettre dans le domaine IR;
- 2) Le dispositif de sélection des l.o ;
- 3) Le dispositif de positionnement de l'échantillon dans le faisceau ;
- 4) Le détecteur.

► La manière la plus naturelle d'enregistrer un spectre consiste à irradier l'échantillon **séquentiellement** dans le domaine spectral considéré et à enregistrer le rapport entre l'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon et l'intensité d'un signal de référence.

■ 3 types d'appareils sont disponibles :

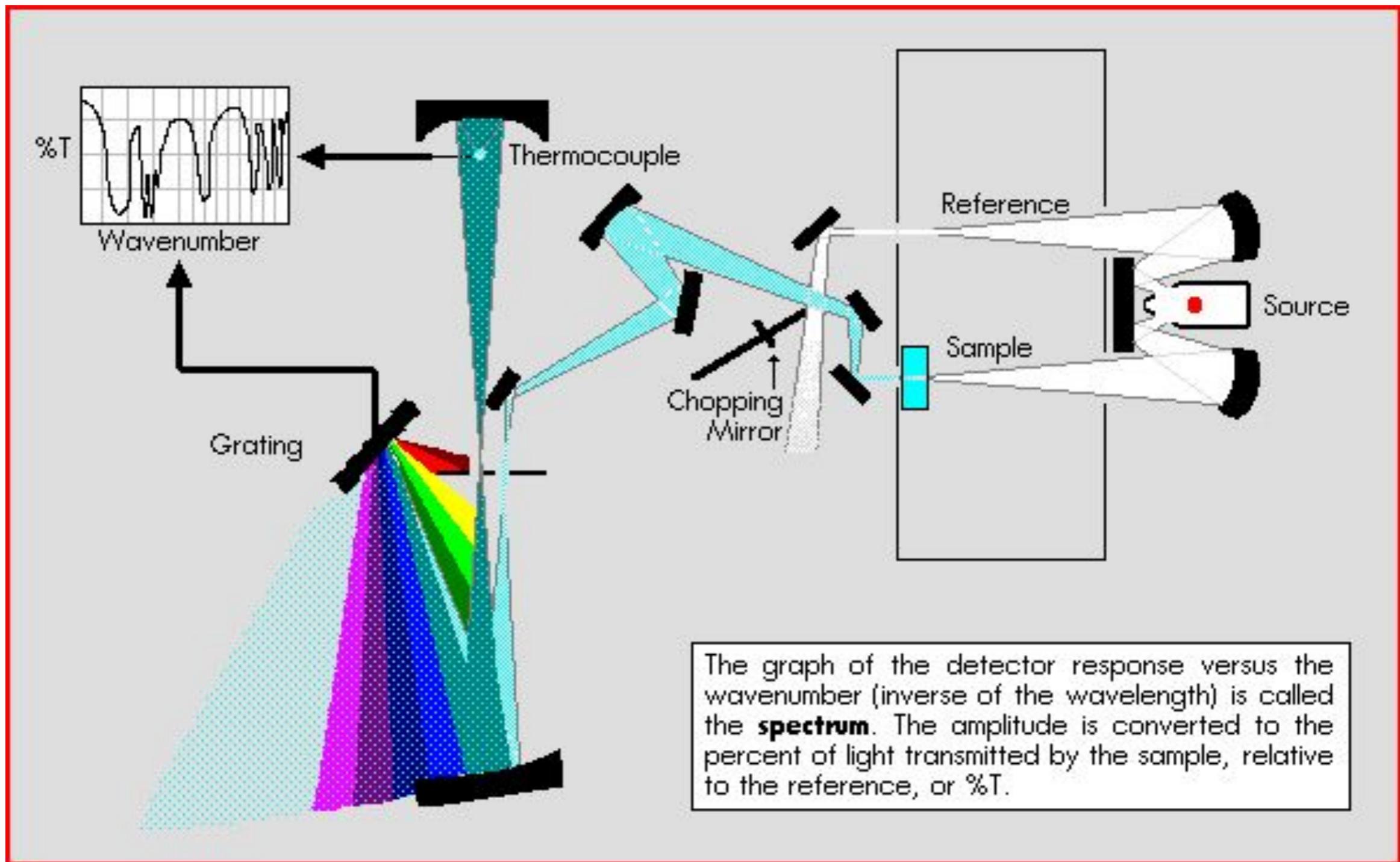
1) Les spectrophotomètres dispersifs à réseaux : appareil séquentiel ;

2) Les appareils multiplex basés sur la TF ;

3) Les photomètres mis au point pour l'analyse quantitative de nombreuses molécules organiques dans l'atmosphère.

■ De nos jours, ce sont les IRTF qui sont les plus utilisés car plus rapides, fiables, et faciles d'utilisation. C'est uniquement lorsque le prix pose problème que les appareils dispersifs continuent à être utilisés (quasi-exclusivement dans le PIR).

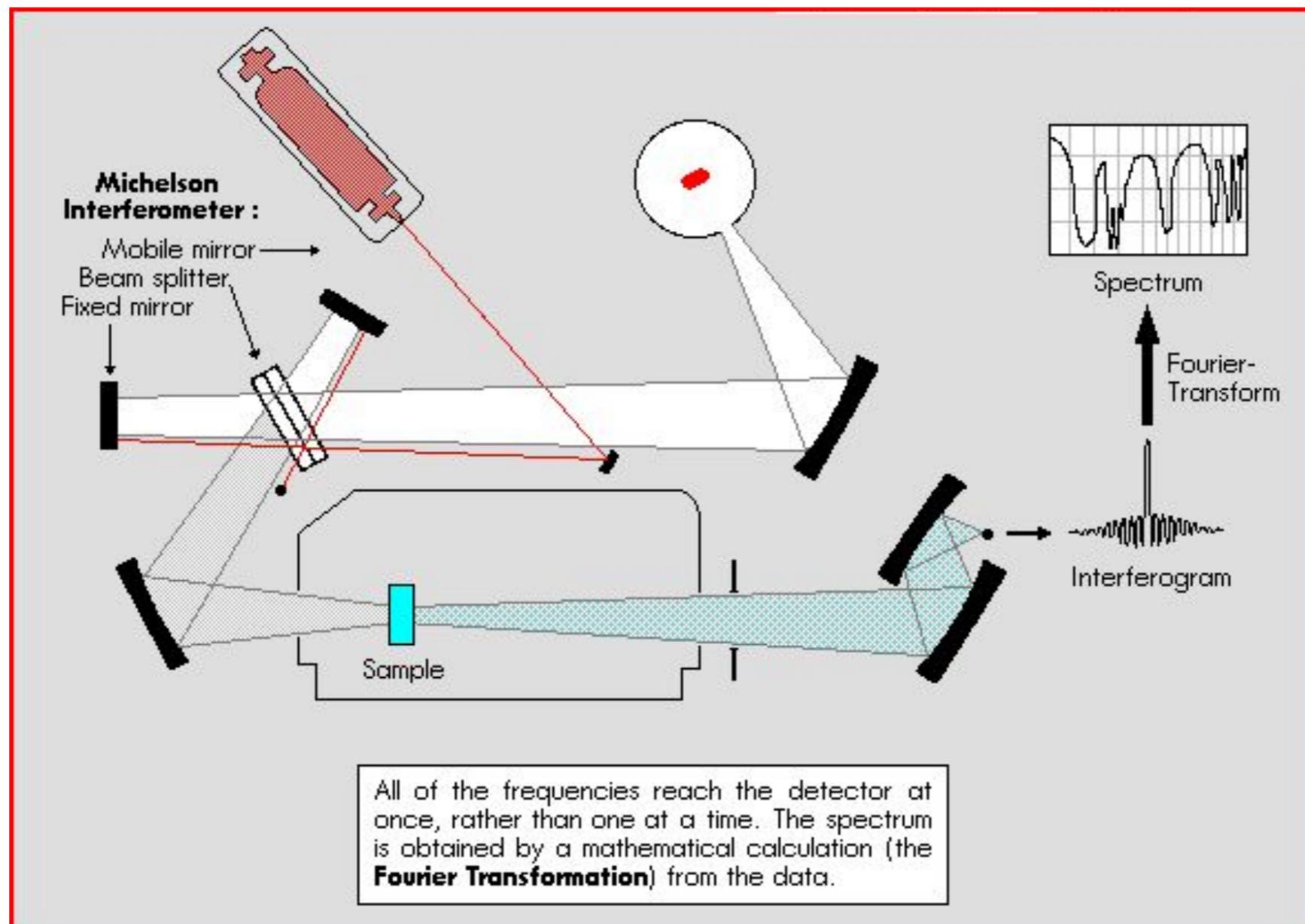
## 2.1 Les spectromètres dispersifs



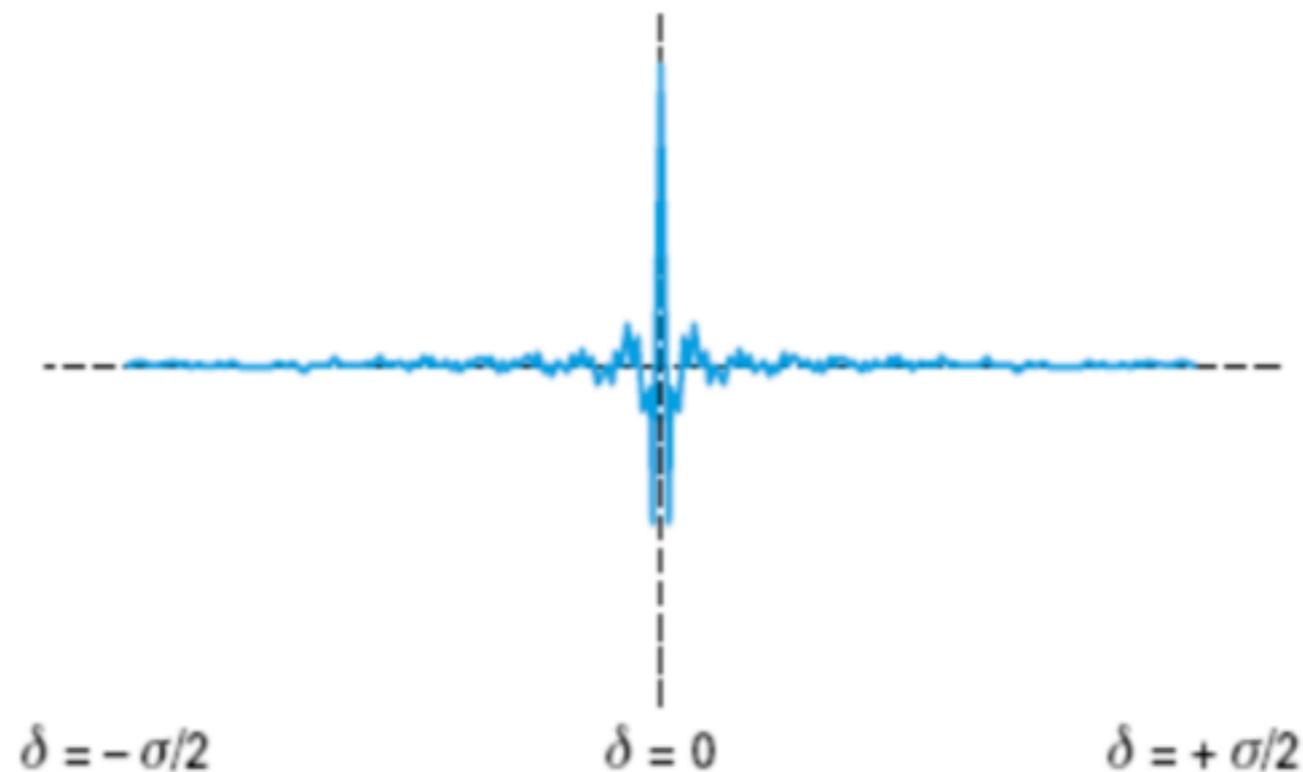
## ◆ 2.2 Les spectromètres IRTF

- Ils ont l'avantage d'avoir une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées. Ces avantages sont compensés par la complexité des appareils et leur coût élevé.
- La différence entre le système dispersif et celui IRTF, réside dans le fait que ce dernier analyse les fréquences simultanément au moyen d'un interféromètre de Michelson, et non plus successivement après séparation par un monochromateur.
- Pour guider la position du miroir mobile durant l'acquisition du spectre, on utilise un laser He-Ne. Chaque point de mesure est automatiquement calibré par le système laser pour être précis à  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

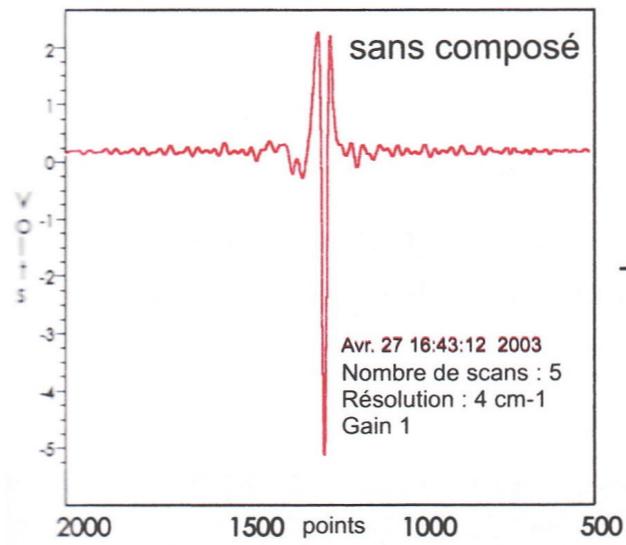
- Il est également possible d'irradier l'échantillon simultanément avec toutes les l.o du domaine spectral envisagé et de détecter l'ensemble des radiations transmises à travers un signal complexe : l'**interférogramme**, à partir duquel on calculera le spectre à l'aide d'une **T.F.**
- Cette méthode fait partie de la famille des **méthodes multiplex**.



- Le miroir mobile de l'interféromètre permet de faire varier la différence de marche et donc permet d'obtenir des franges d'interférences. Dans le cas d'une source polychromatique, les franges d'interférences vont résulter de la somme d'ondes sinusoïdales correspondant aux différentes fréquences de la radiation. Pour un très grand nombre de fréquence, on obtient un interférogramme :

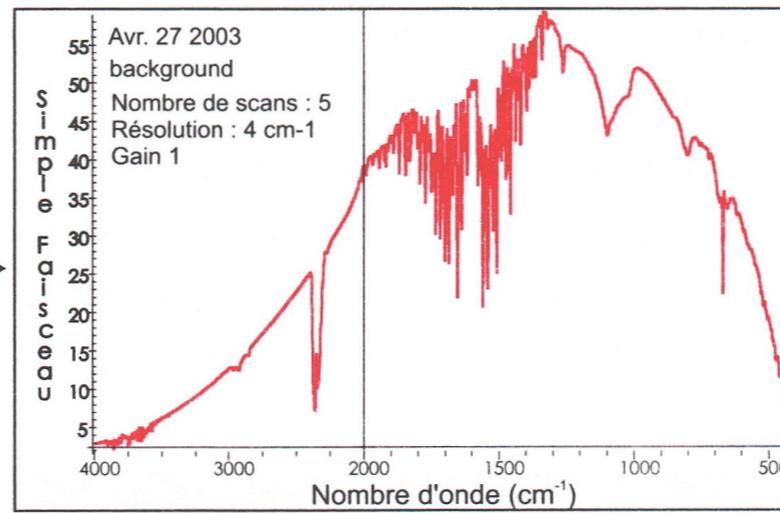


- Le processus mathématique de la TF appliqué à l'interférogramme permet d'exprimer un spectre.

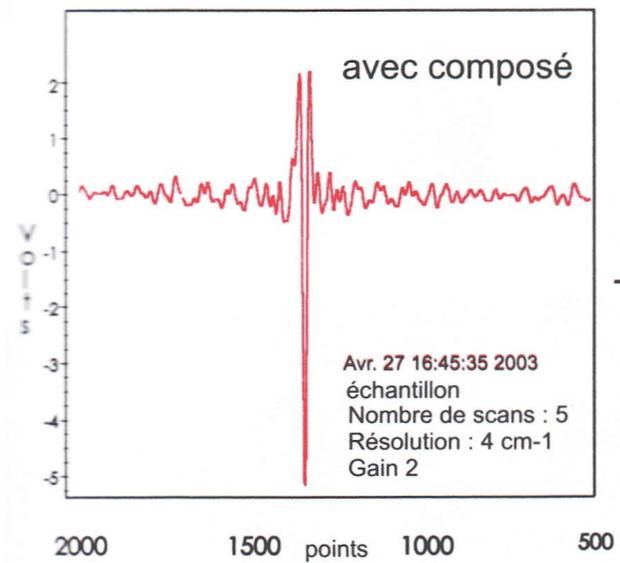


interférogramme

TF →

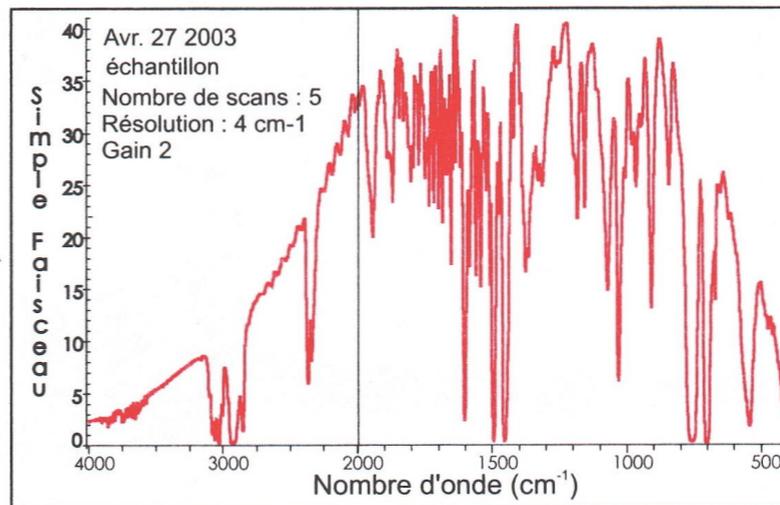


1 spectre monofaisceau  $I_0 = f(\nu)$



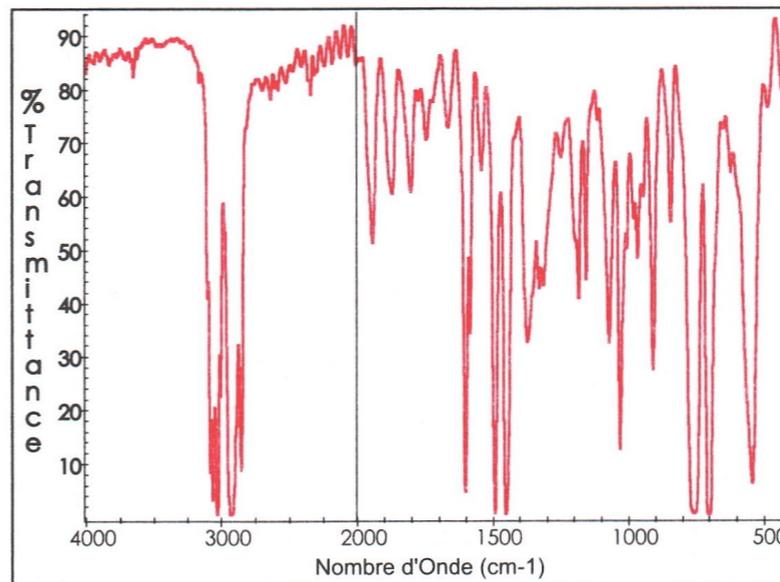
interférogramme

TF →



2 spectre monofaisceau  $I = f(\nu)$

*le principe de cet enregistrement correspond à une méthode simultanée en ce sens qu'elle traite le signal de manière globale. Chaque point du spectre a été calculé à partir de toutes les données.*



Spectre après calcul du rapport des émittances de (2) et de (1).

▀ Le système étant monofaisceau, il est nécessaire d'acquérir tout d'abord un spectre du fond (Background ou référence), représentatif du milieu ambiant. Il faut ensuite acquérir le spectre monofaisceau (Single) en présence de l'échantillon, qui divisé par le spectre du fond permettra d'obtenir le spectre en transmittance de l'échantillon.

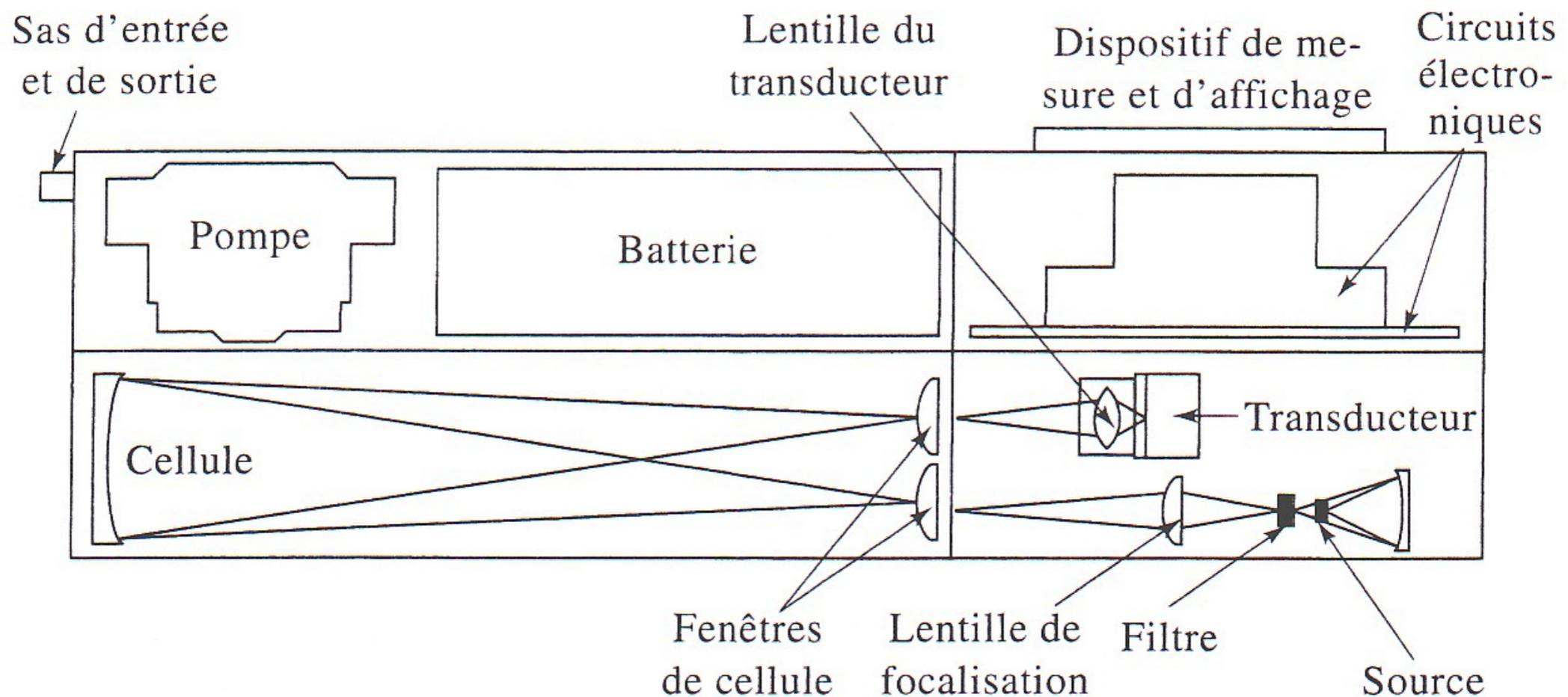
**Remarque** : la résolution utilisée doit être beaucoup plus petite que la largeur de raie. Si cette condition n'est pas remplie, la raie est élargie et des oscillations (lobes latéraux) apparaissent sur la ligne de base de chaque côté de l'interférogramme.

▀ Ils peuvent être réduits en multipliant l'interférogramme par une fonction qui elle-même tend vers 0, à mesure que la différence de marche  
↗ : ce processus s'appelle l'**apodisation**.

▀ Celle-ci a pour effet de réduire le bruit dans le spectre.

## 2.3 Les photomètres à filtres

- La figure représente un photomètre IR à filtres, portable et conçu pour permettre l'analyse quantitative de différentes molécules organiques dans l'atmosphère.



Photomètre infrarouge portable conçu pour l'analyse des gaz.

- ▀ La source est un filament de nichrome enroulé sur un barreau en céramique. Le transducteur est un système pyroélectrique.
- ▀ Une série de filtres interférentiels interchangeables couvre la région du spectre comprise entre 3000 et 750  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque filtre est adapté à l'analyse d'une molécule spécifique.
- ▀ L'échantillon gazeux est introduit dans la cellule par une pompe alimentée par une batterie. La longueur du trajet optique est de 0,5 m ; une série de miroirs, qui ne sont pas représentés ici, permet d'accroître le trajet optique jusqu'à 20 m, par pas de 1,5 m. Cette caractéristique élargit de façon importante le domaine des concentrations accessibles.