



SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

Introduction

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

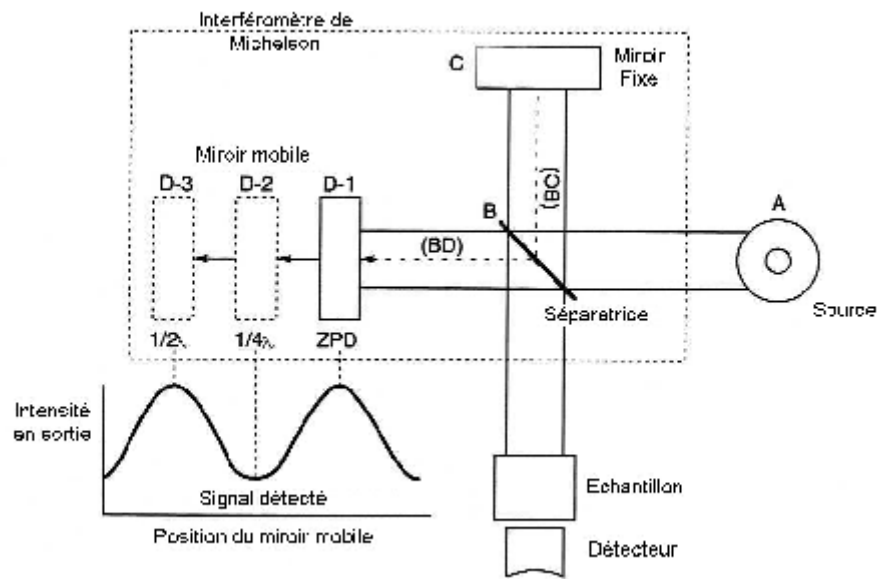
Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

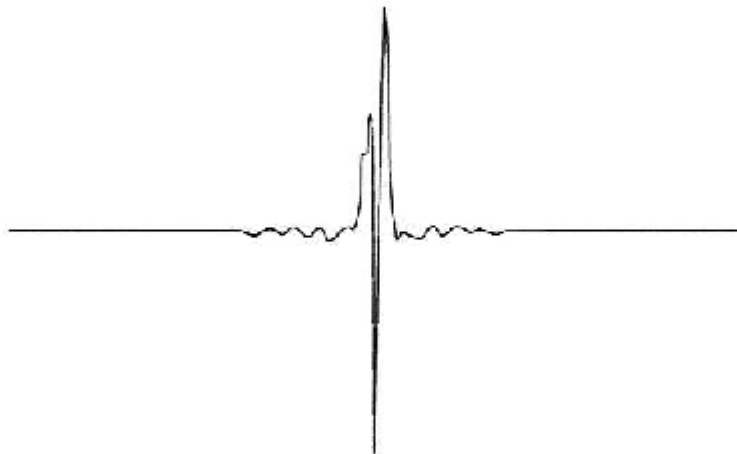
Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe,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

Figure 1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier



Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Figure 2 : Interférogramme en sortie du détecteur



Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Des exemples de spectres ainsi obtenus sont montrés sur les Figures 3 et 4.

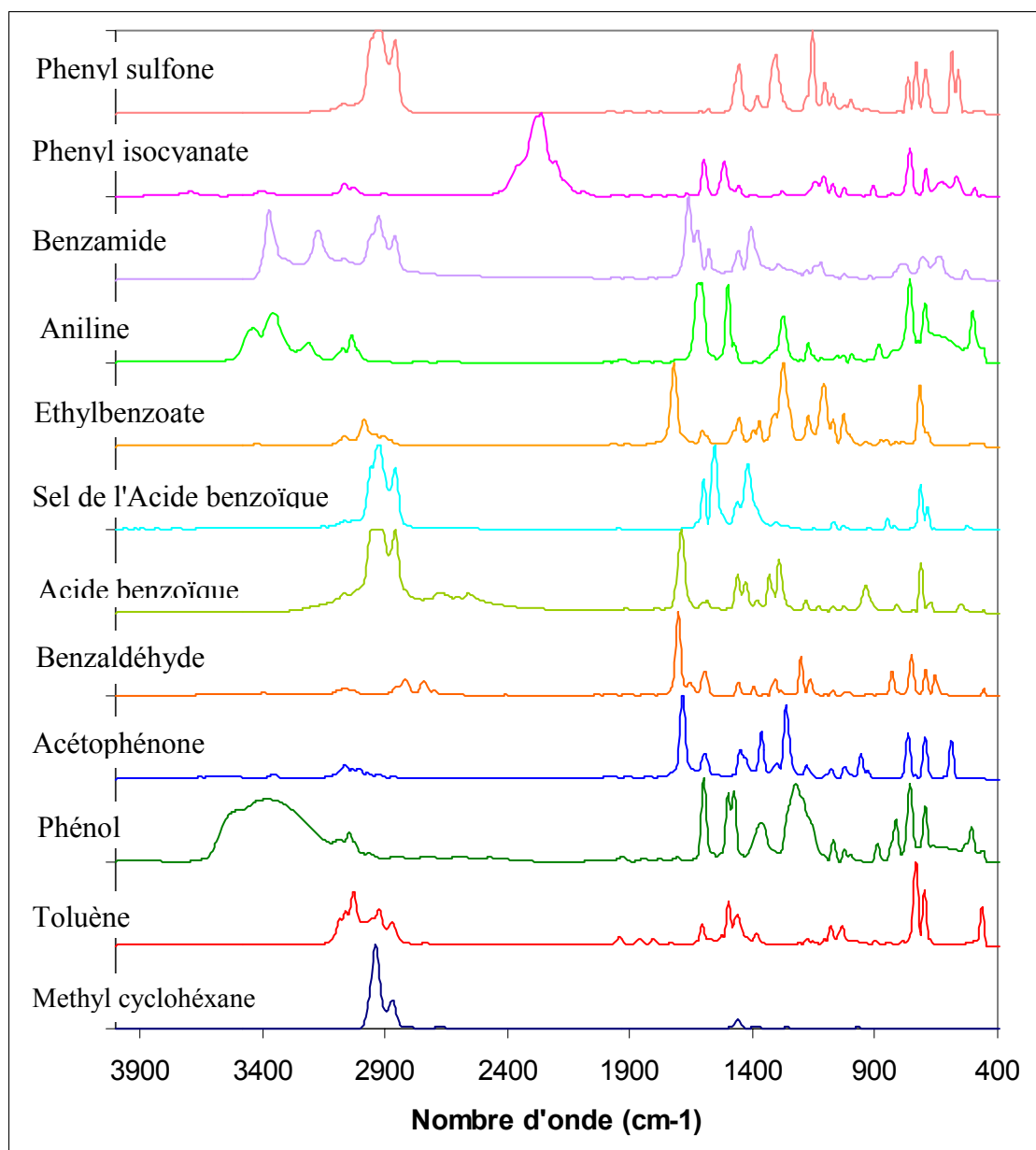
Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

➤ **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau 1 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques. Les spectres de quelques composés organiques sont montrés sur la figure 3.

Tableau 1 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

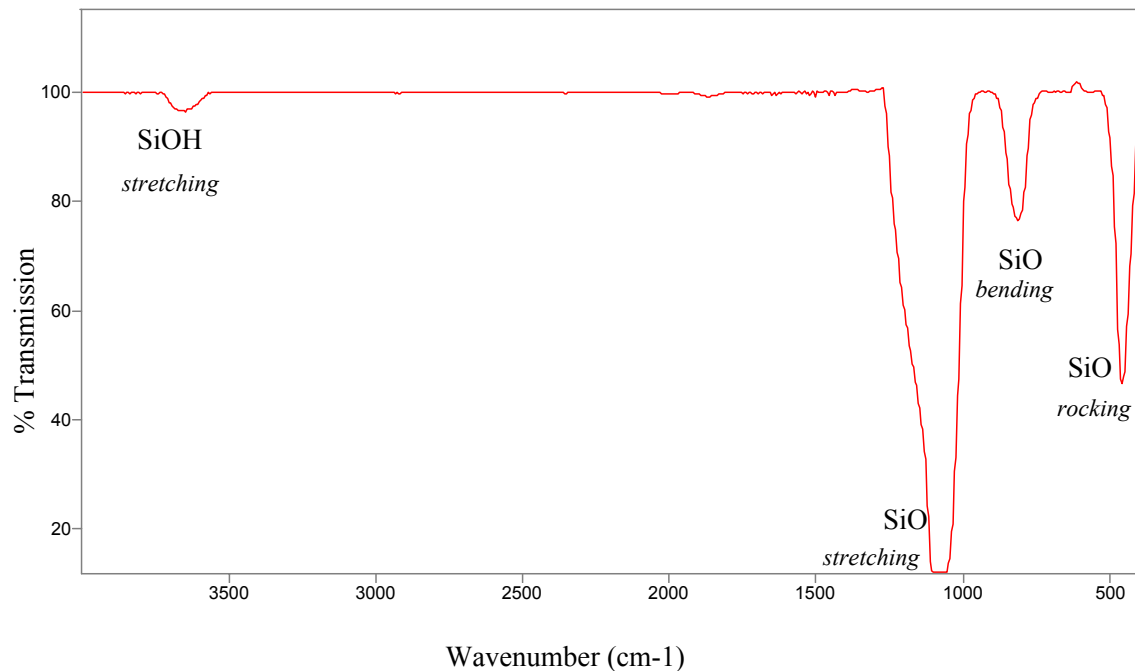
Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 ^{aire} <2 ^{aire} <3 ^{aire} <Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} >2 ^{aire} >Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} <2 ^{aire} <Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 ^{aire} <2 ^{aire})
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Figure 3 : Spectres de différents composés organiques



Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois type de vibrations : Si-O stretching (1080 cm^{-1}), Si-O bending (805 cm^{-1}), Si-O rocking (450 cm^{-1}) comme le montre la figure 4.

Figure 4 : Exemple de spectre infrarouge d'une couche de type silice

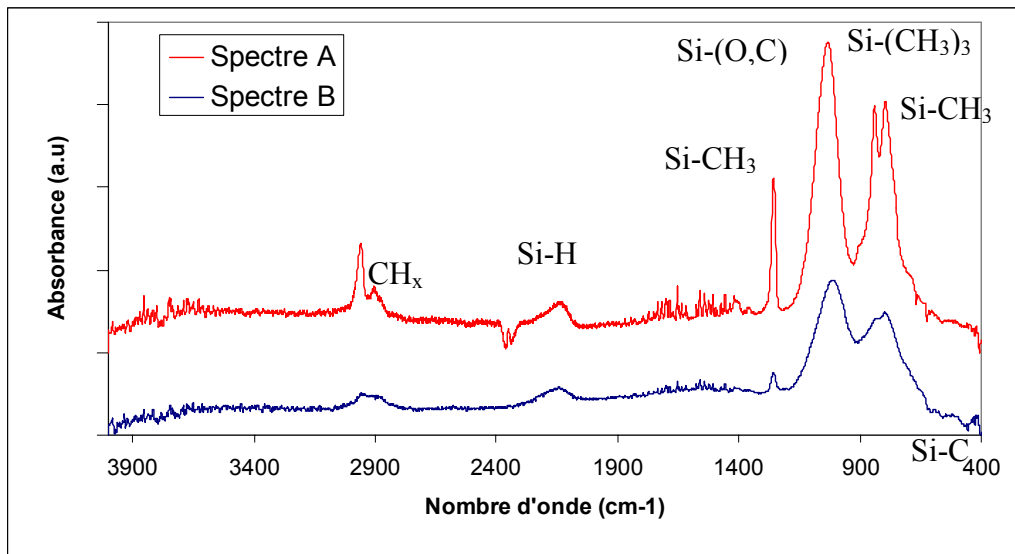


➤ **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Un exemple est montré dans la figures 5. Sur cette figure nous avons représenté les spectres infrarouge de couches de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ déposées par plasma d'héxaméthylsiloxane ($(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) dans des conditions différentes. Le spectre A montre que la couche obtenue a conservé en partie la structure du précurseur avec la présence des liaisons Si- CH_3 et Si- $(\text{CH}_3)_3$ alors que sur le spectre B ces liaisons ont pratiquement disparu.

Si on fait le rapport Aire Si- CH_3 / Aire Si-(O,C) on obtient ainsi une grandeur caractérisant le caractère plus ou moins organique de la couche.

Figure 5 : Spectres infrarouge de films réalisé par plasma de HMDSO



CONCLUSION

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission

Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 \AA d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.