



# L'héritage de Fourier en spectroscopie...et spectrométrie

Survole de quelques applications...

...du laboratoire à l'industrie

# D'abord un petit rappel et historique...

- La transformation de Fourier est une opération qui transforme une fonction intégrable sur  $\mathbb{R}$  en une autre fonction, décrivant le spectre fréquentiel de cette

$$\mathcal{F}(f) : \nu \mapsto \hat{f}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt$$

- avec  $t$  en secondes et  $\nu$  la fréquence (en Hz).

# Un outil puissant pour l'analyse de signaux périodiques... ...ou quelconques!

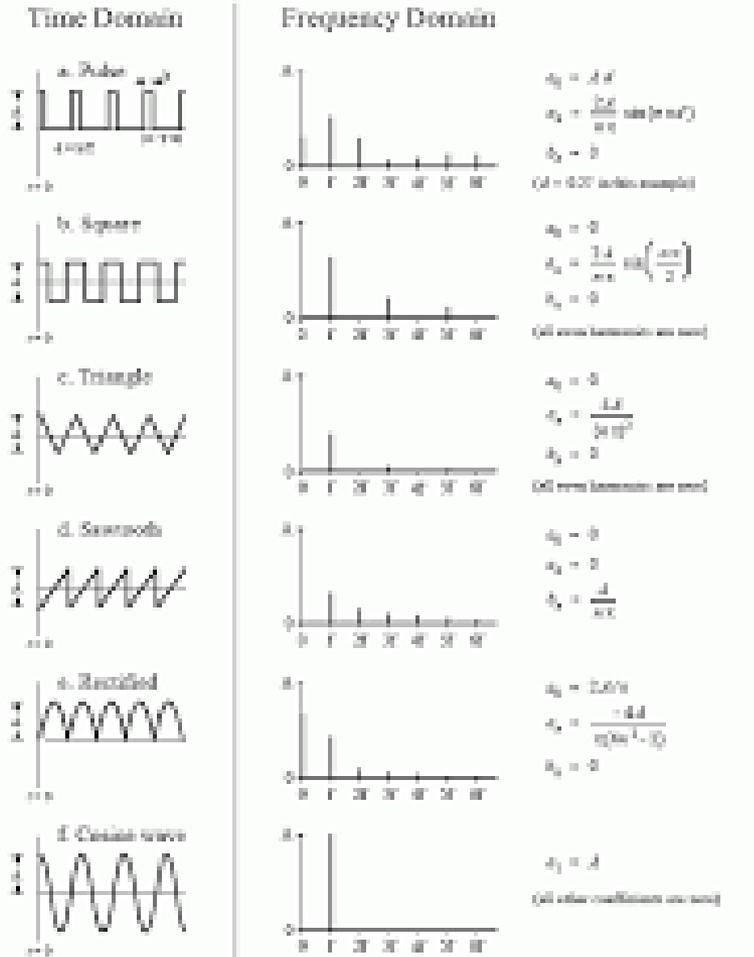
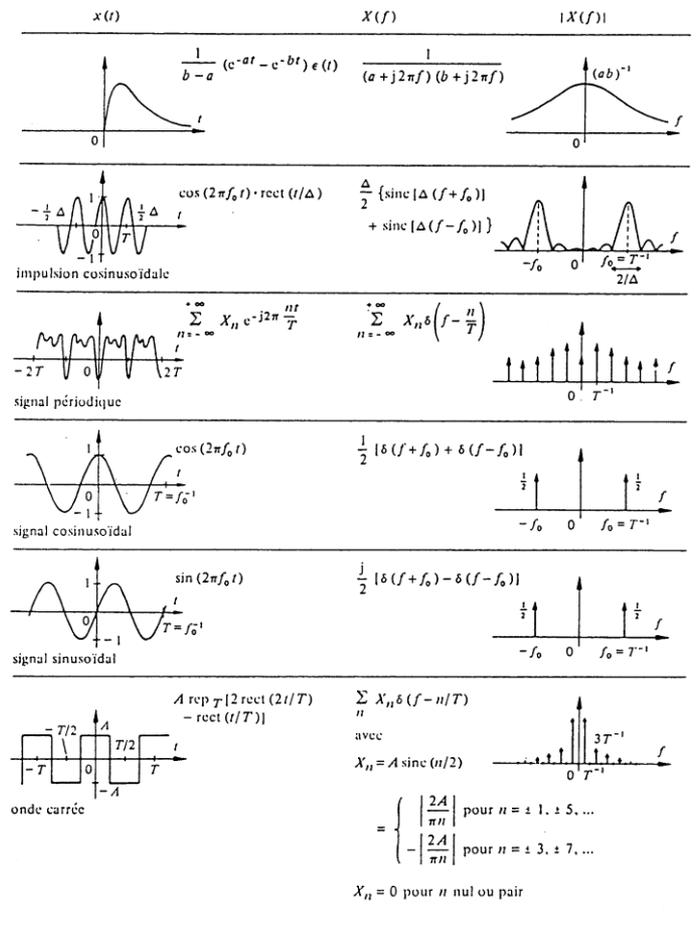


FIGURE 11.10 Examples of the Fourier series. The common time domain waveforms are shown, along with the spectrum to calculate their "a" and "b" coefficients.



(continue)

Un outil puissant...  
...au service de l'analyse physico chimique

Quelques domaines...

- FT-MS
- RMN, RPE
- Interférométrie optique

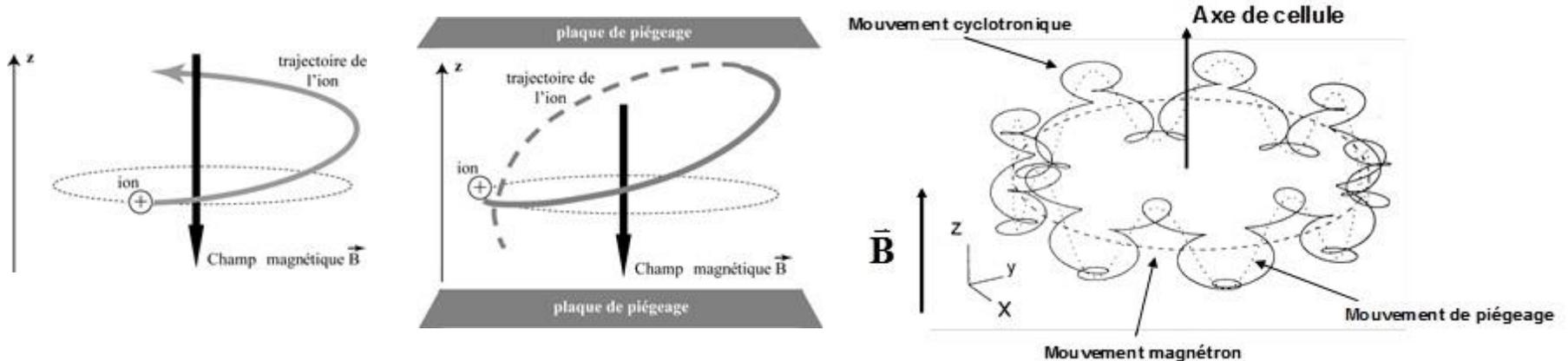
un aperçu historique...

développements actuels

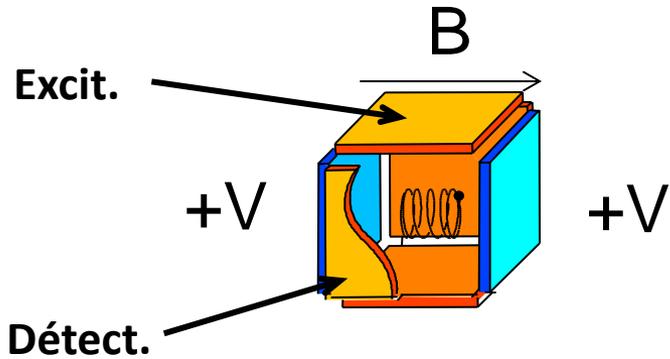
du laboratoire...à la vie courante

# Un exemple, la spectrométrie de masse par TF (FT-MS/ICR)

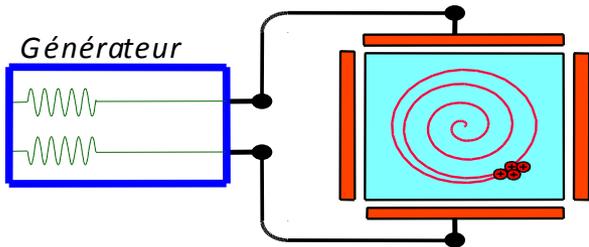
- La spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS) est un instrument de très grandes performances offrant une très haute précision de mesure de masse et une très haute résolution
- Le principe de la résonance cyclotronique appliqué a été développé par Lawrence et *al.* en 1930...amélioré par Penning, puis Hipple pour l'analyse en masse d'ions moléculaires vers 1950... En 1974, la spectrométrie de masse FT-ICR (résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier) a été décrite pour la première fois par Comisarow et Marshall.



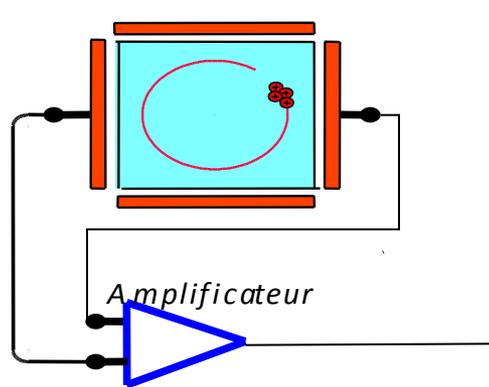
# Principes de base



Piègeage : superposition champ magnétique  $B$  et potentiel électrostatique  $V$

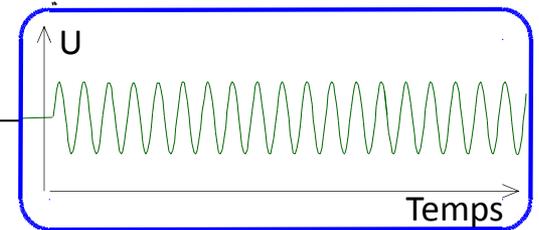


Excitation

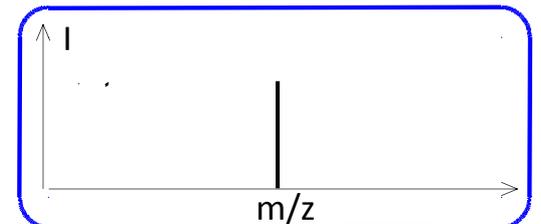


Détection

$$m/z = eB/\omega$$

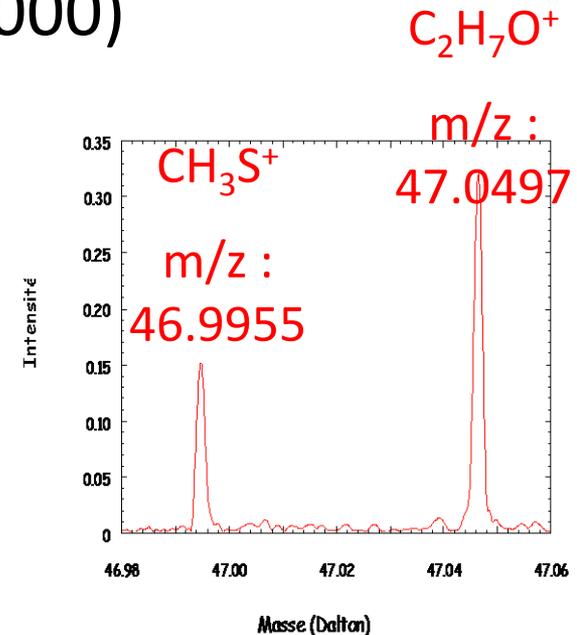


TF



# Des performances inégalées, gamme, pouvoir de résolution...

- Gamme de masse élevée (>100 000)
- Résolution élevée (>  $10^6$ )
- Sensibilité
- Miniaturisable...mais...



de



Nat Magn. Field Lab. USA

à

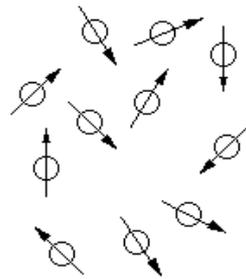
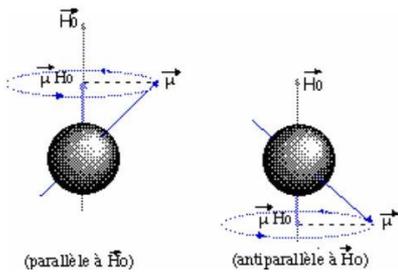


FT-MS mobile LCP Orsay (P.Maitre et coll.)

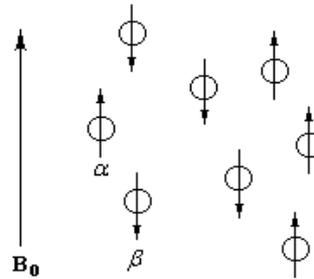
# Un autre exemple, FT-RMN..

- Petits rappels...

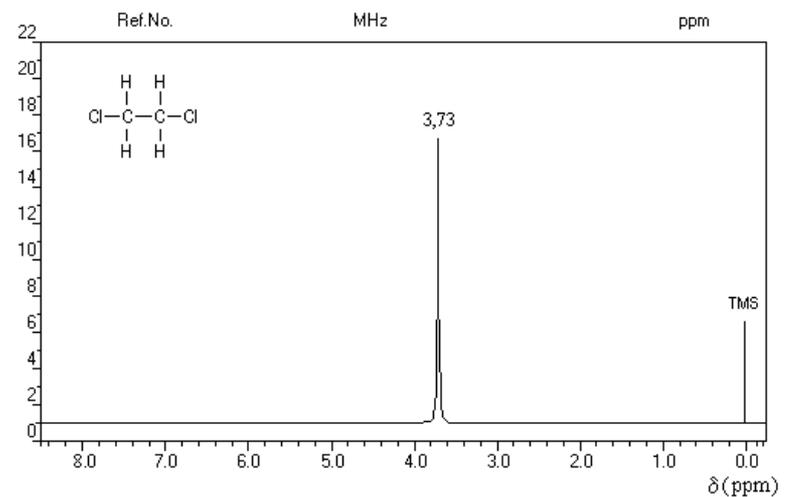
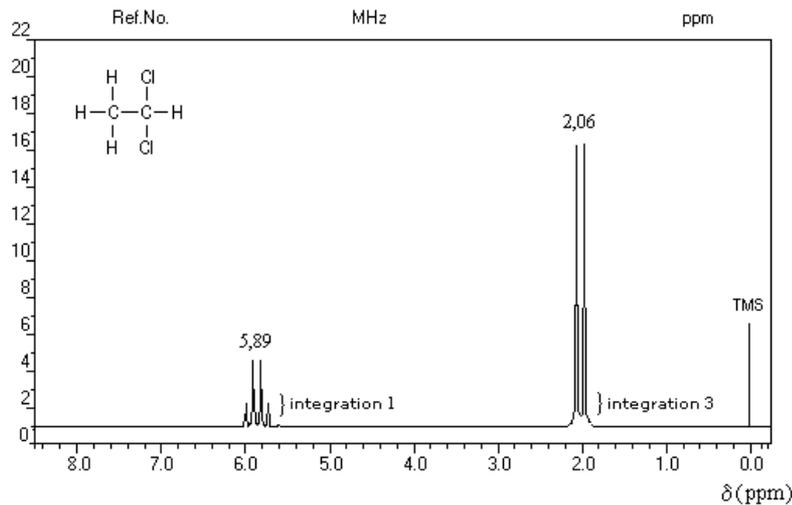
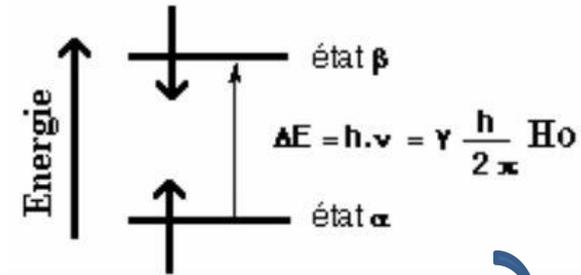
Noyau	<sup>19</sup> F	<sup>13</sup> C	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H
g (rad.T <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,518.10 <sup>8</sup>	0,6728.10 <sup>8</sup>	1,084.10 <sup>8</sup>	2,67.10 <sup>8</sup>



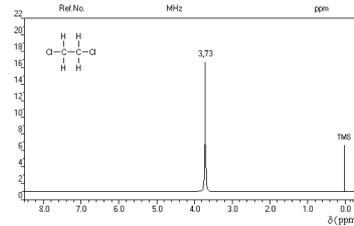
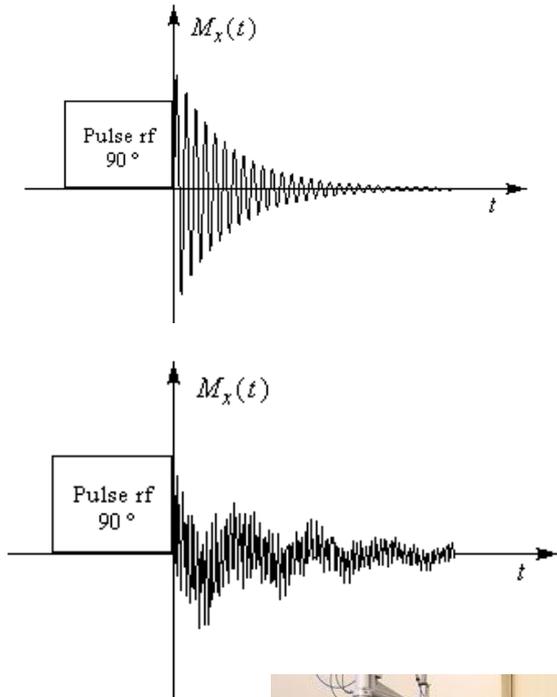
Sans champ magnétique extérieur



En présence d'un champ magnétique extérieur



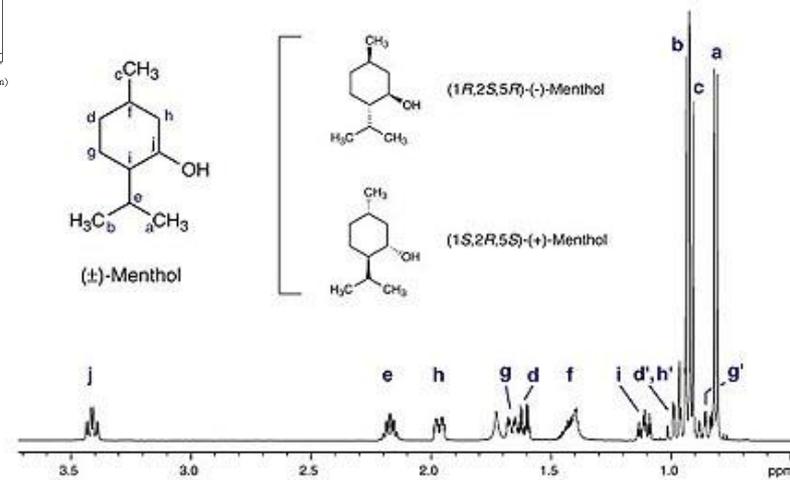
# Depuis qq décennies FT-NMR...



$$f(t) \exp -j\omega t dt$$

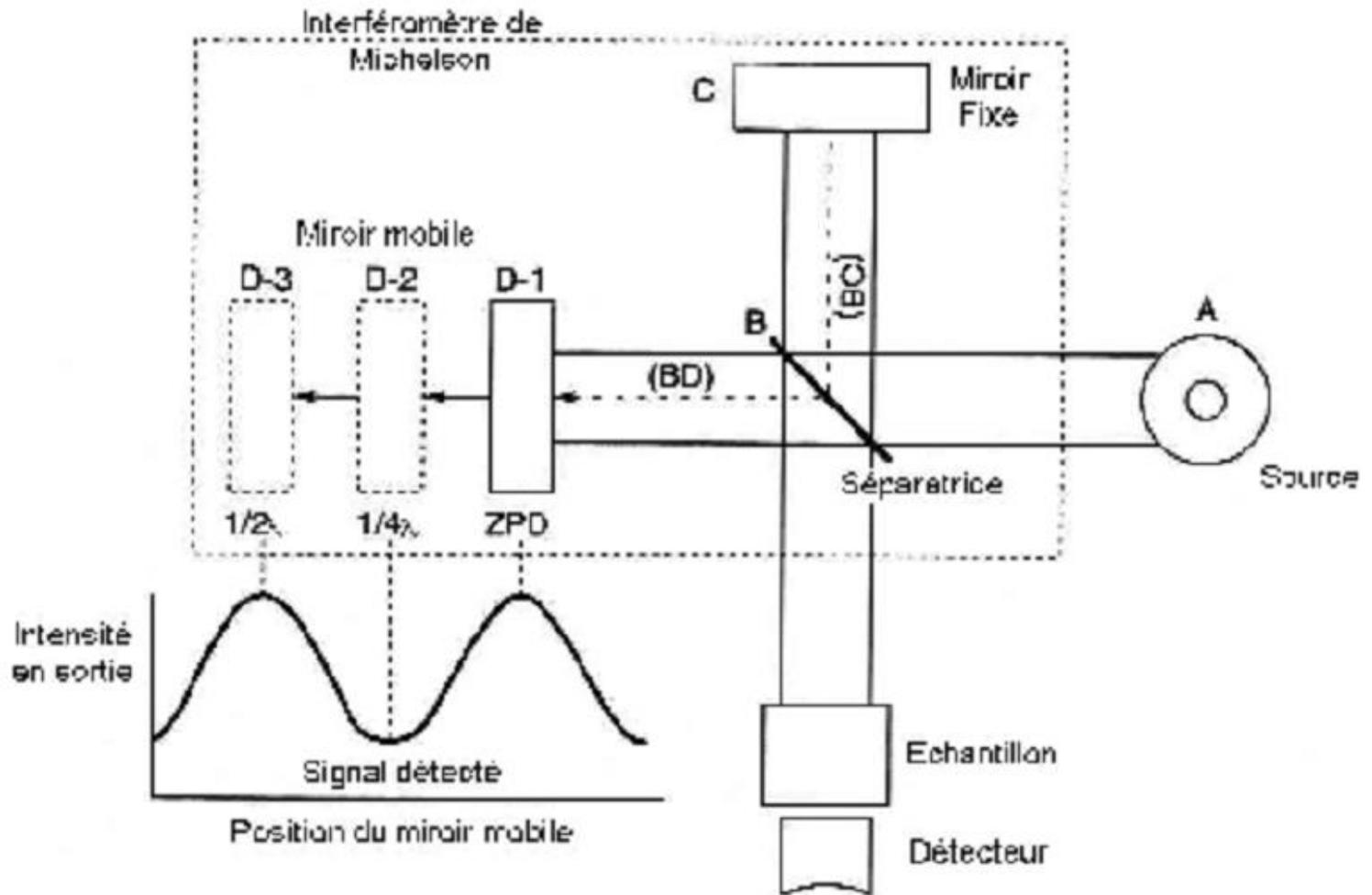


1D PROTON SPECTRUM



# Et la spectroscopie?...

## Interféromètre de Michelson



- **Prémices**

1845 : H. Fizeau et L. Foucault font des premières mesures de longueurs d'onde par interférométrie.

1891 : A. Michelson rend compte de l' «Application des méthodes interférométriques aux mesures spectroscopiques».

1899 : C. Fabry et Pérot proposent et démontrent «une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle ».

1910 : Rubens et Hollnagel publient « Measurement in the extreme infrared spectrum ».

1912 : L. Rayleigh publie « Remarks concerning Fourier's theorem as applied to physical problems ».

- **Concepts**

1952 : **P. Fellgett** énonce le concept de la FTS dans « multichannel spectrometry » qui figure dans le rapport de la conférence, « molecular spectroscopy », de Columbus

1954 : **P. Jacquinot** décrit l'idée dans « Quelques perspectives d'avenir en spectrographie instrumentale » publié dans les Comptes Rendus du 17<sup>ème</sup> Congrès du GAMS.

- **Expériences**

1956 et 1960 : démonstration des principes.

1964 - 1970 : conception et réalisation d'une série d'instruments performants.

# Concepts

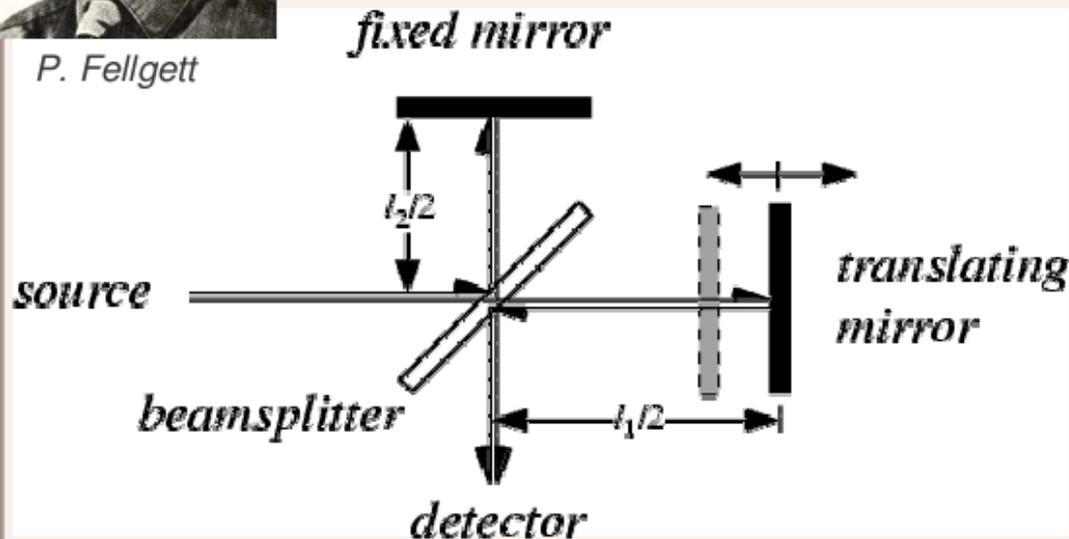
- Le principe repose sur l'interféromètre de Michelson



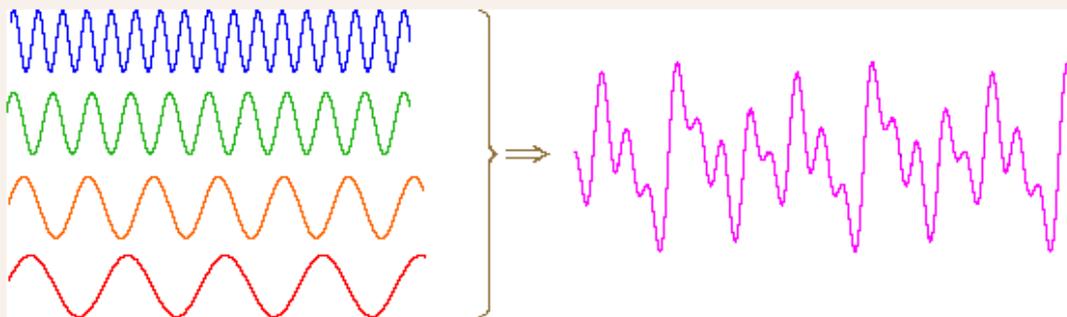
P. Fellgett



P. Jacquinot



- La lumière émise par la source est analysée via un interféromètre de Michelson.
- Le signal de franges d'interférences est enregistré par le détecteur pendant la translation de l'un des miroirs de l'interféromètre.
- Si la source est monochromatique, le signal est sinusoïdal.
- Si la source comporte plusieurs couleurs, le signal est la somme de plusieurs sinusoïdes.



Images: scienceworld.wolfram.com; www.cem.msu.edu, G. Guelachvili, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on FTS (2000).

## Interféromètre de Michelson

Fonctionnement :

Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme :  $I = f(\delta)$

$\delta = vt$  : différence de trajet optique entre les deux voies  
( $v$  vitesse déplacement du miroir mobile).

$$I(\delta) = I(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)]$$

$$I(\delta) = I(\tilde{\nu}) + I(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) = I(\tilde{\nu}) + V(\delta)$$

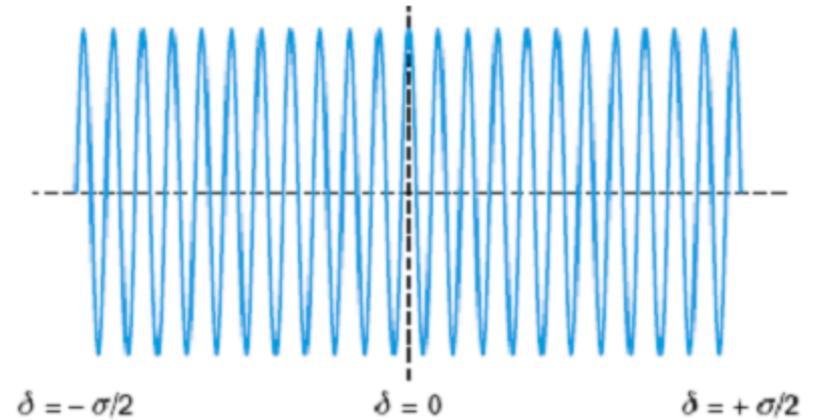
intensité du flux  
Indépendante de  $\delta$

intensité du flux  
modulée

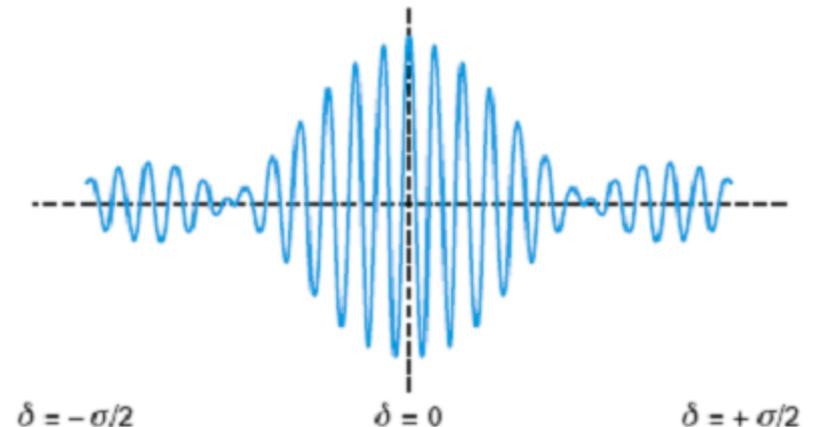
# Interféromètre de Michelson

Fonctionnement :

Interférogramme  
de source monochromatique  
= fonction cosinus



Interférogramme  
de source polychromatique  
= somme de cosinus



## Interféromètre de Michelson

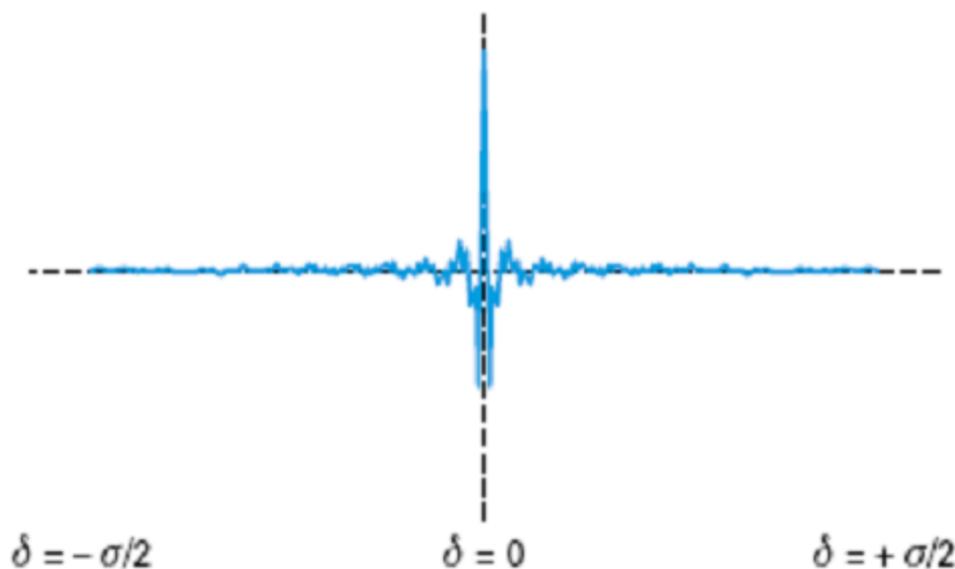
Fonctionnement :

Pour une source  
continue hypothétique,

$$-\infty < \tilde{\nu} < +\infty$$

le signal s'écrit :

$$V(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}$$





## Premier instrument au LAC

1964 -66 **J. Connes** et **P. Connes** construisent le FTS, version 1, en collaboration avec le jet propulsion laboratory.

- **Spécifications**

- translation de 5 cm
- nombre de points = 64000

- **Innovations techniques**

- réflecteurs de type œil de chat qui évitent les dérèglages pendant la translation.
- asservissement du chariot de translation qui s'arrête pendant la prise de donnée.
- modulation interne pour s'affranchir des fluctuations.

- **Calculs numériques de TF**

- sur IBM 7040: environ 1 h 30 mn par spectre.



*P. Connes*

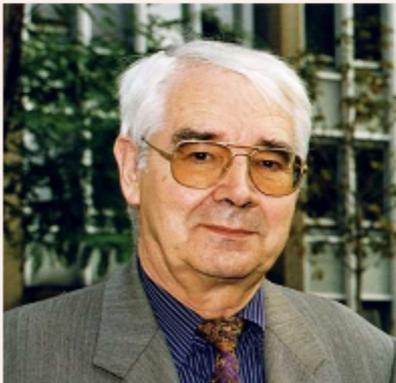
1965-68 : La thèse de **J. Pinard** est consacrée à la construction du FTS, version 2.

- **Spécifications**

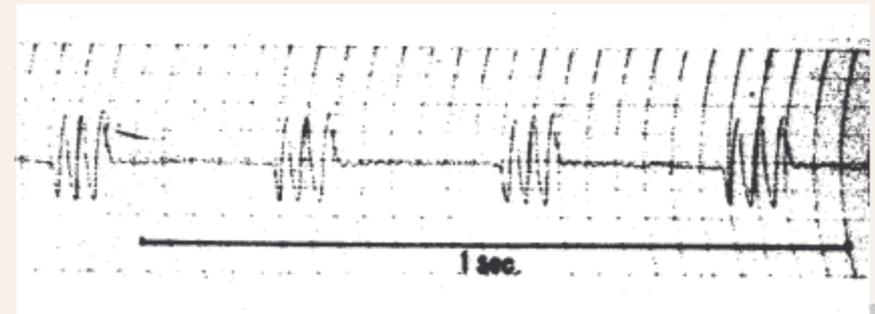
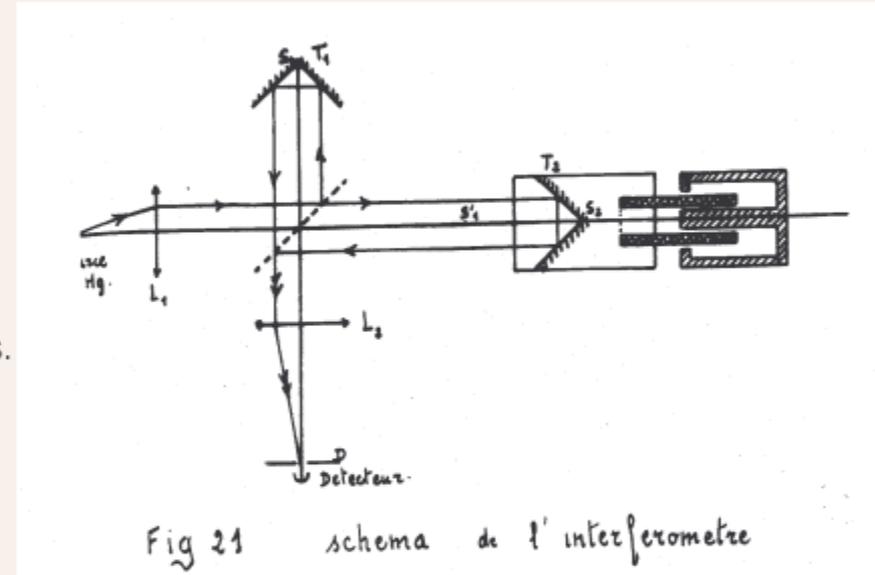
- translation plus grande de 80 cm
- nombre de points = 64000

- **Innovations techniques**

- laser He-Ne stabilisé comme référence.
- chariot mobile sur paliers hydrostatiques.
- moteur linéaire.



J. Pinard



## Troisième génération de spectromètres au LAC

1970 -72 Construction de trois instruments très semblables, fonctionnant dans des régions spectrales différentes.

**J- P. Maillard, G. Guelachvili, J. Vergès**

- **Spécifications**

- translation de 1 m
- nombre de points = 1 000 000

Le premier est actuellement au LPPM. Le second a été transféré au CNAM pour la sauvegarde du patrimoine, le troisième ?.



*J-P. Maillard*

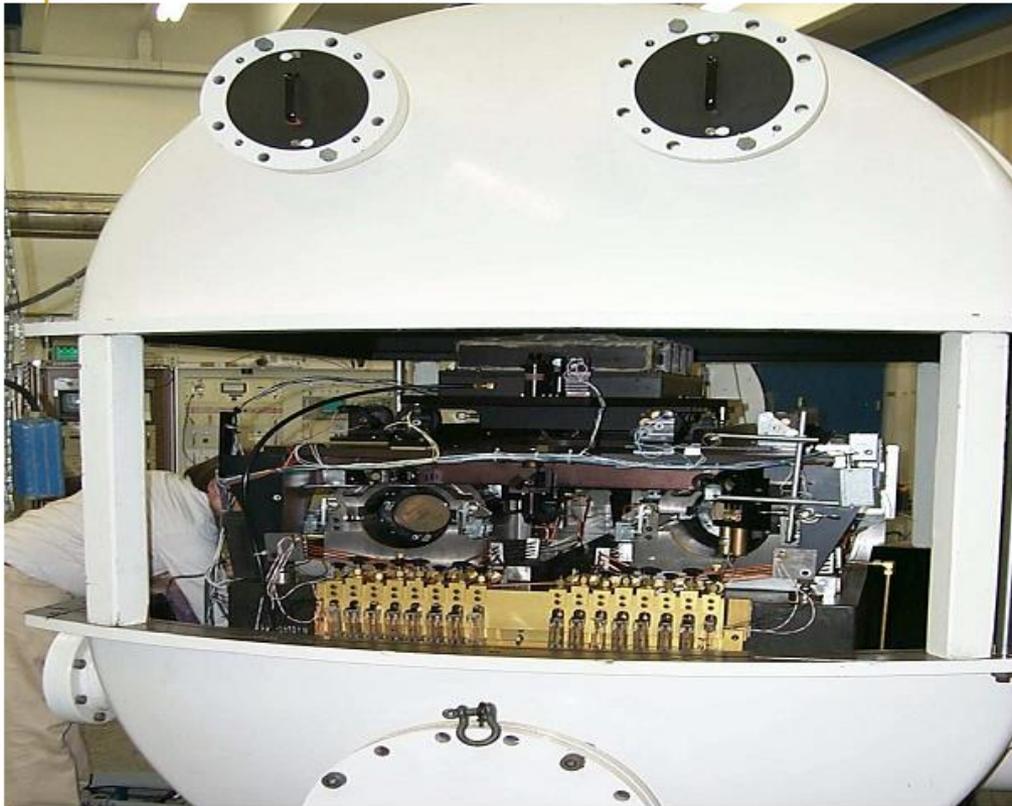


*G. Guelachvili*



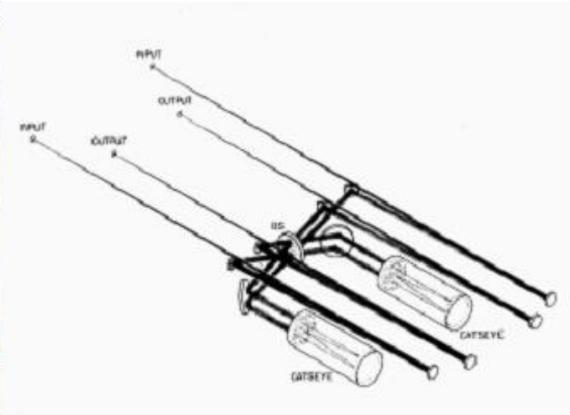
*J. Vergès*

Et aussi....aux USA



# FTS

## Kitt Peak National Observatory, Arizona

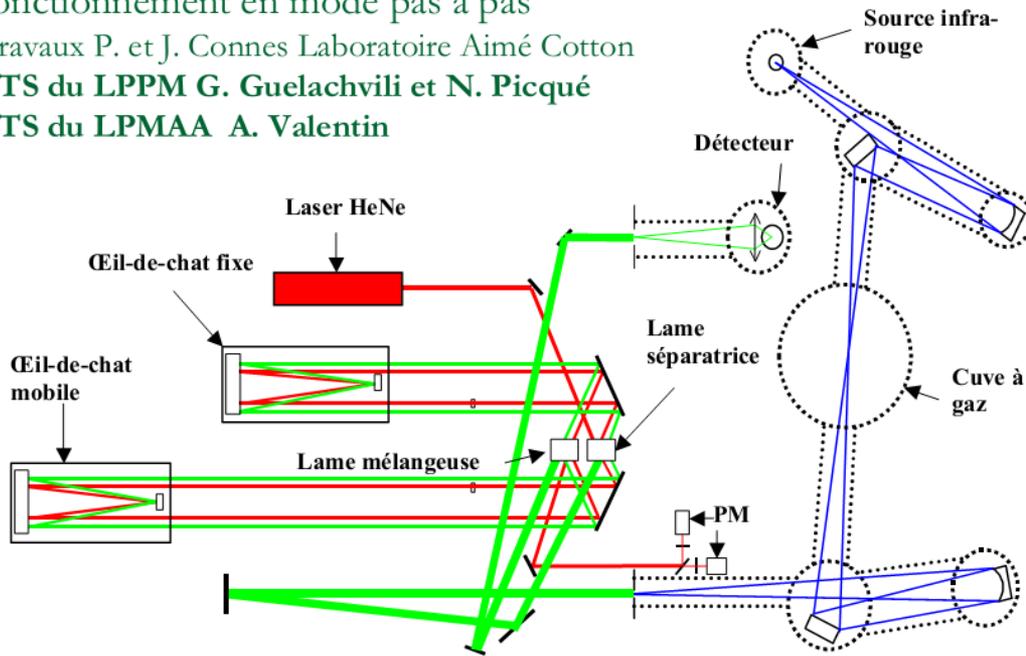


Maximum path difference:	1 meter
Minimum resolution element:	0.005 1/cm (0.010 symmetric)
Spectral range:	550 1/cm to 45000 1/cm (2200 to 18 micrometers)
Throughput:	1 cm diameter at f/50 for R = 600,000
Position accuracy:	1.5 millifringe RMS at 6328
Typical wavenumber accuracy:	$10^{-3}$ cm to $10^{-4}$ cm

...et à Reims

# Spectromètre TF type Connes

fonctionnement en mode pas à pas  
Travaux P. et J. Connes Laboratoire Aimé Cotton  
FTS du LPPM G. Guelachvili et N. Picqué  
FTS du LPMAA A. Valentin



- Après les prototypes de laboratoire des grands anciens...

l'industrie!

Encore un autre acronyme est né:

FTIR (Fourier Transform InfraRed)...

## WHICH TYPE OF INFRARED SPECTROPHOTOMETER DO YOU NEED?

DISPERSIVE?  
FOURIER TRANSFORM?

For a low-cost, bench-top IR spectrophotometer, the dispersive instrument is your best buy for applications satisfied by average-quality performance. When spending upwards of \$20,000 for an IR spectrophotometer, you are paying for top performance. Be sure that you get it.



The DIGILAB FTS-14 is the first Fourier Transform infrared spectrophotometer. It uses a large-aperture interferometer and a powerful mini-computer instead of slits, prisms or gratings, and analog circuits.

The new approach to infrared spectrophotometry now makes available to you new standards of performance:

Fastest scanning, with high resolution and high signal-to-noise. Scans 500 to 3500  $\text{cm}^{-1}$  at better than 6  $\text{cm}^{-1}$  resolution in one-half second. Scans, computes and plots 400 to 3800  $\text{cm}^{-1}$  at 0.3  $\text{cm}^{-1}$  resolution and high signal-to-noise in less than 30 minutes.

Broadest wavelength range. One instrument can record spectra from 0.65 to 1000  $\mu\text{m}$ , 10 to 15,400  $\text{cm}^{-1}$ .

Automatic wavelength calibration on every scan for highest wavelength accuracy.

Within two months after delivery, the first FTS-14 completed the following extremely challenging assignments.

1. Recorded the spectrum of a ten nanogram sample at better than 1.5  $\text{cm}^{-1}$  resolution.
2. Recorded spectra of aqueous solutions in the 950 to 1550  $\text{cm}^{-1}$  window. A 0.05 mm cell was used, and the peak transmission of the reference cell was 5%.
3. Recorded spectra of inks and varnishes on paper by transmission and specular reflectance. Scale expansions to 2000X were used in this work.
4. Spectra were taken of GC effluents on the fly. Spectra were recorded of micrograms of material without trapping.

Computer-controlled for operator-independent automatic operation in quality control and other routine applications. Teletypewriter commands specify instrument parameters for the most flexible research applications.

Complete spectra in digital form, in the computer. Call for scale expansion, curve smoothing, peak location, and more—immediately, without rescanning.

Before you purchase or lease any high-cost IR instrument, you owe it to yourself to get the facts. Write or call us for complete information on the FTS-14.



**DIGILAB INC**

Subsidiary of  
**BLOCK**  
ENGINEERING, INC.

- POST OFFICE BOX 2047  
SILVER SPRING, MD. 20902  
TEL. (301) 942-2127
- 237 PUTNAM AVENUE  
CAMBRIDGE, MASS. 02139  
TEL. (617) 868-4330



Exclusive  
Sales Representatives:  
**SADTLER RESEARCH  
LABORATORIES, INC.**  
3314 SPRING GARDEN ST.  
PHILADELPHIA, PA. 19104  
TEL. (215) 382-7800

# Et rapidement...Nicolet, Mattson, Jeol, Bomem, Bruker, etc..

Nicolet 7199 FTIR Spectrometer



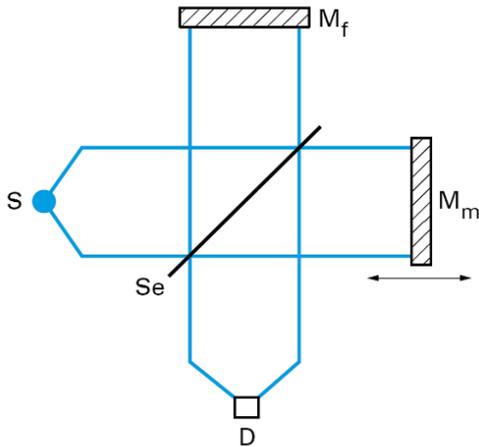
The 7199, introduced in 1977, was Nicolet's first FTIR. The Mini-Cooper sized enclosure was made of chipcore and blue and pale blue Formica. An 1180 hid in it. It was an immediate success. Nicolet became, and still is, the world's largest FTIR company.

Here is an odd little historical footnote. The Nicolet NMR division (now called Nicolet Magnetics) moved to a new industrial park in Fremont, California. As the first occupants, they could select a street name. They chose Fourier Avenue. A spinoff of Nicolet FTIR, Mattson Instruments, similarly moved into a new industrial park west of Madison. They chose Fourier Drive. Both companies are gone, but the name lives on, and many wonder who Fourier was.

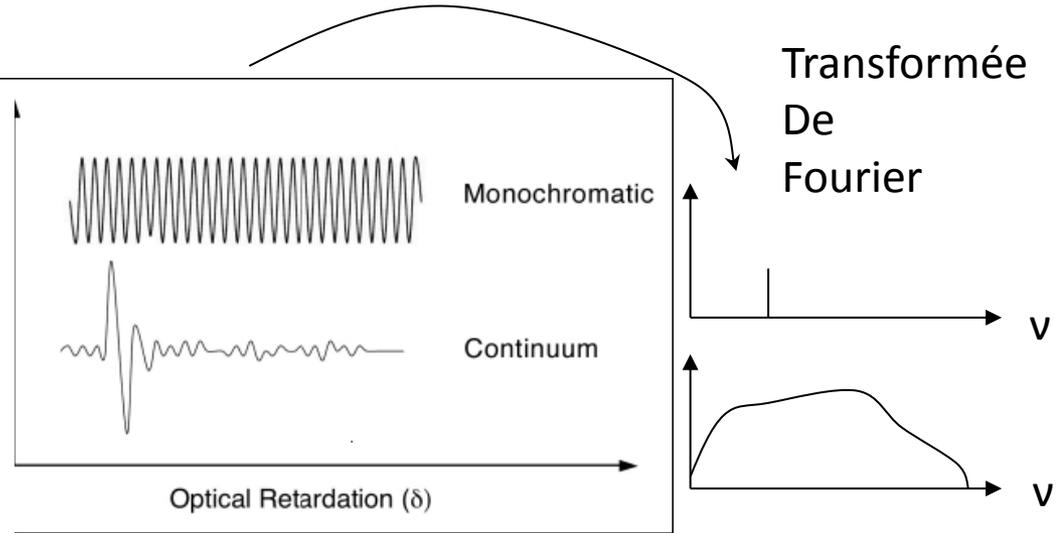
Développements rapides au rythme de l'électronique (CI, DACs,...) et l'informatique...

- Balayage du miroir mobile : pas à pas ou continu ?
- Un seul élément mobile : le miroir mobile  
contrôle par laser He-Ne
- Des convertisseurs Analogique-Digital rapides et efficaces...

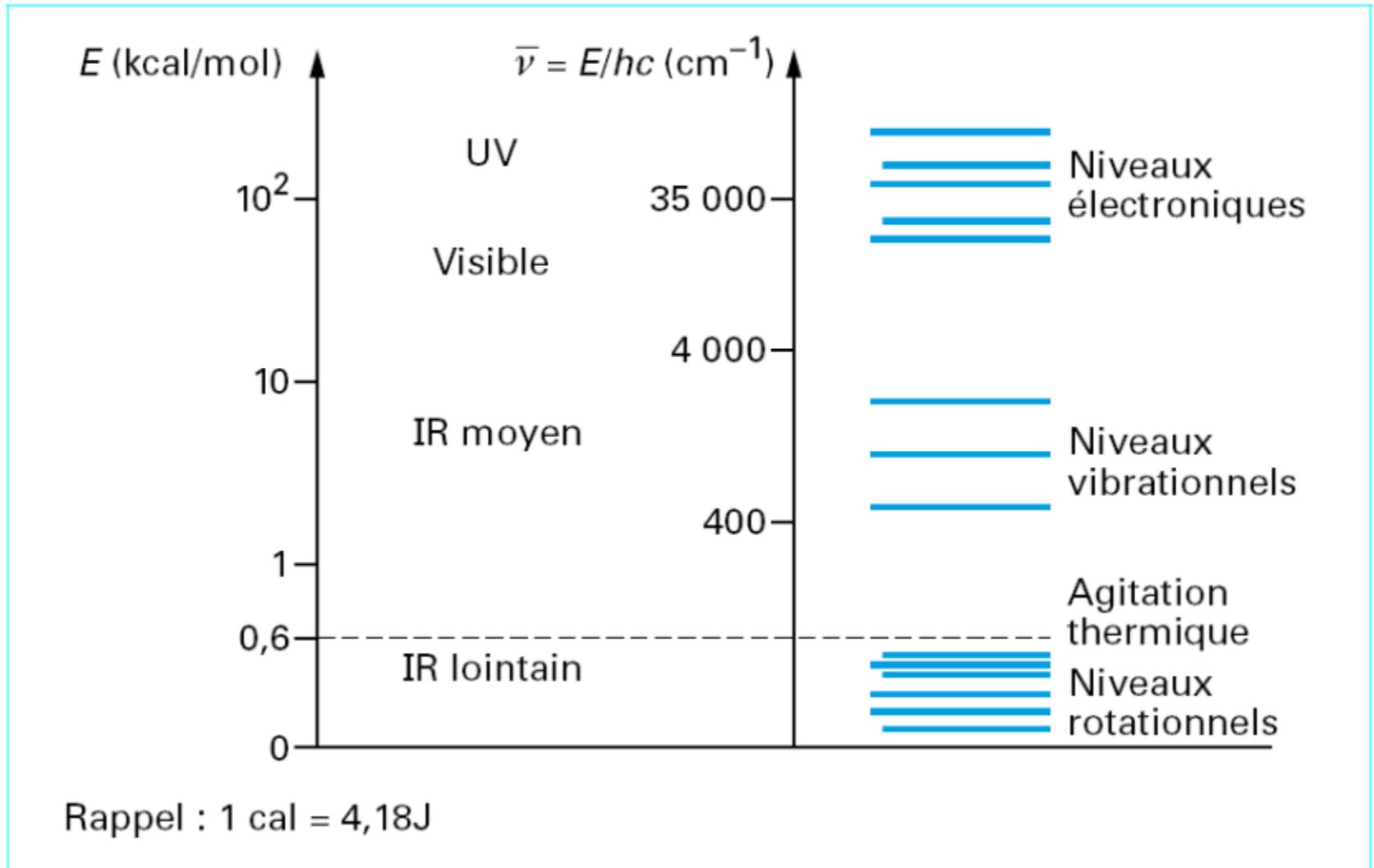
Interféromètre de Michelson



S source  
 D détecteur  
 Se séparatrice  
 M<sub>f</sub> miroir fixe  
 M<sub>m</sub> miroir mobile



# Niveaux d'énergie moléculaires



En changeant trois éléments fixes (source, séparatrice, détecteurs) du mm à 200 nm!

## Evolution actuelle

```
graph TD; A[Evolution actuelle] --> B[« Grand » instrument de laboratoire]; A --> C[Appareillage « spécialisé »];
```

« Grand » instrument  
de laboratoire

Sensibilité

Résolution

Gamme spectrale

Appareillage « spécialisé »  
À domaine spectral et  
application restreinte  
IR moyen ou proche :

Accessibilité-automatisation

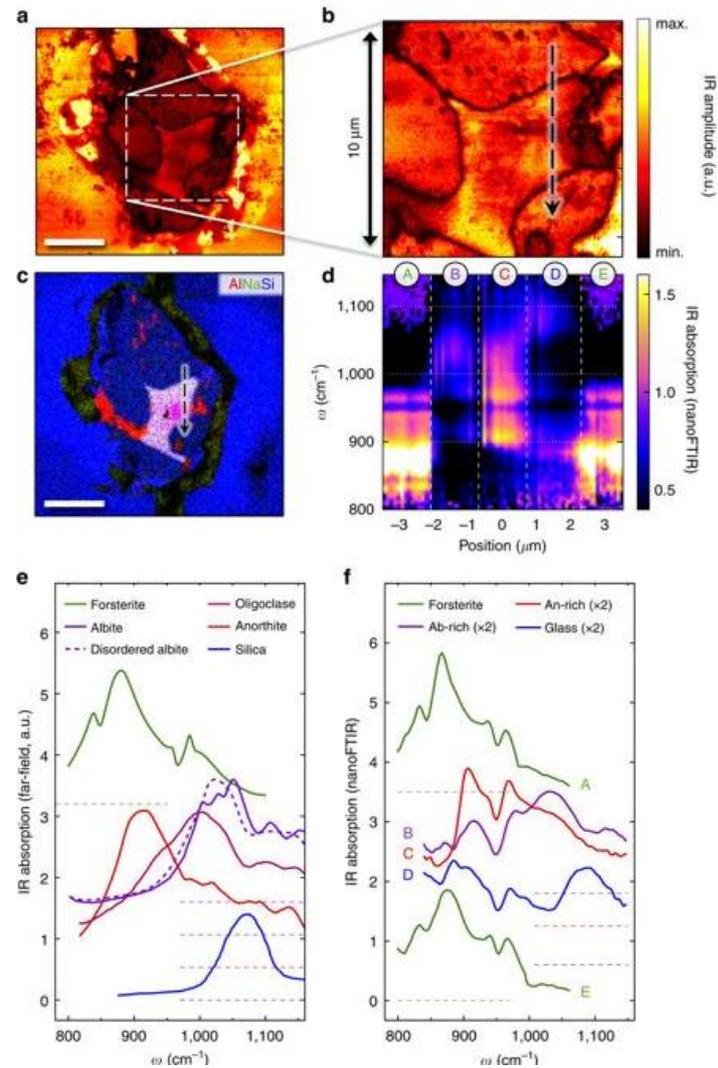
Portabilité

Microspectroscopie

# Quelques mots sur les tendances à la mode ...



Figure 6: NanoFTIR characterization of the cometary dust grain Iris.



Nanoscale infrared spectroscopy as a non-destructive probe of extraterrestrial samples  
[Gerardo Dominguez](#) & [D. N. Basov](#)  
*Nature Communications* **volume5**, Article number: 5445 (2014)

Et des portables...

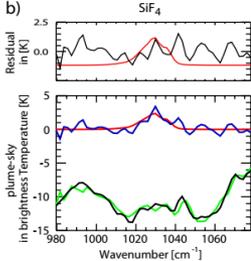
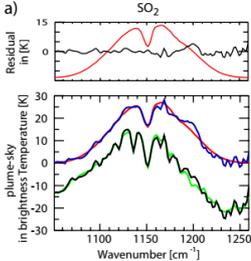
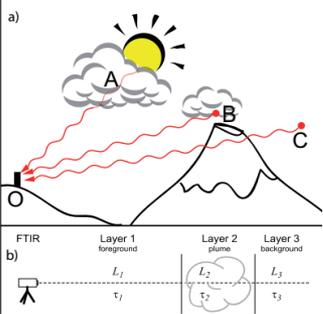


4100 ExoScan Series FTIR

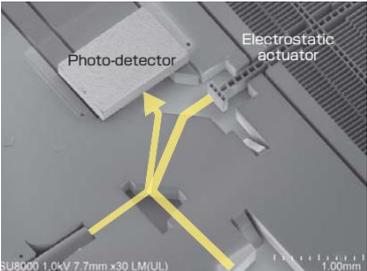
...pour les matériaux et liquides...



...pour les gaz atmosphériques...



Et bientôt...



... sur nos téléphones

Mais au laboratoire...besoin de données de référence

## The IFS 125HR FTIR Spectrometer

The IFS 125HR is the ultimate instrument for the high resolution IR spectroscopy

### Outstanding results in your laboratory

In absorption or emission mode, the IFS 125HR can resolve highly complex spectra into discrete lines for recognition and spectral assignment.

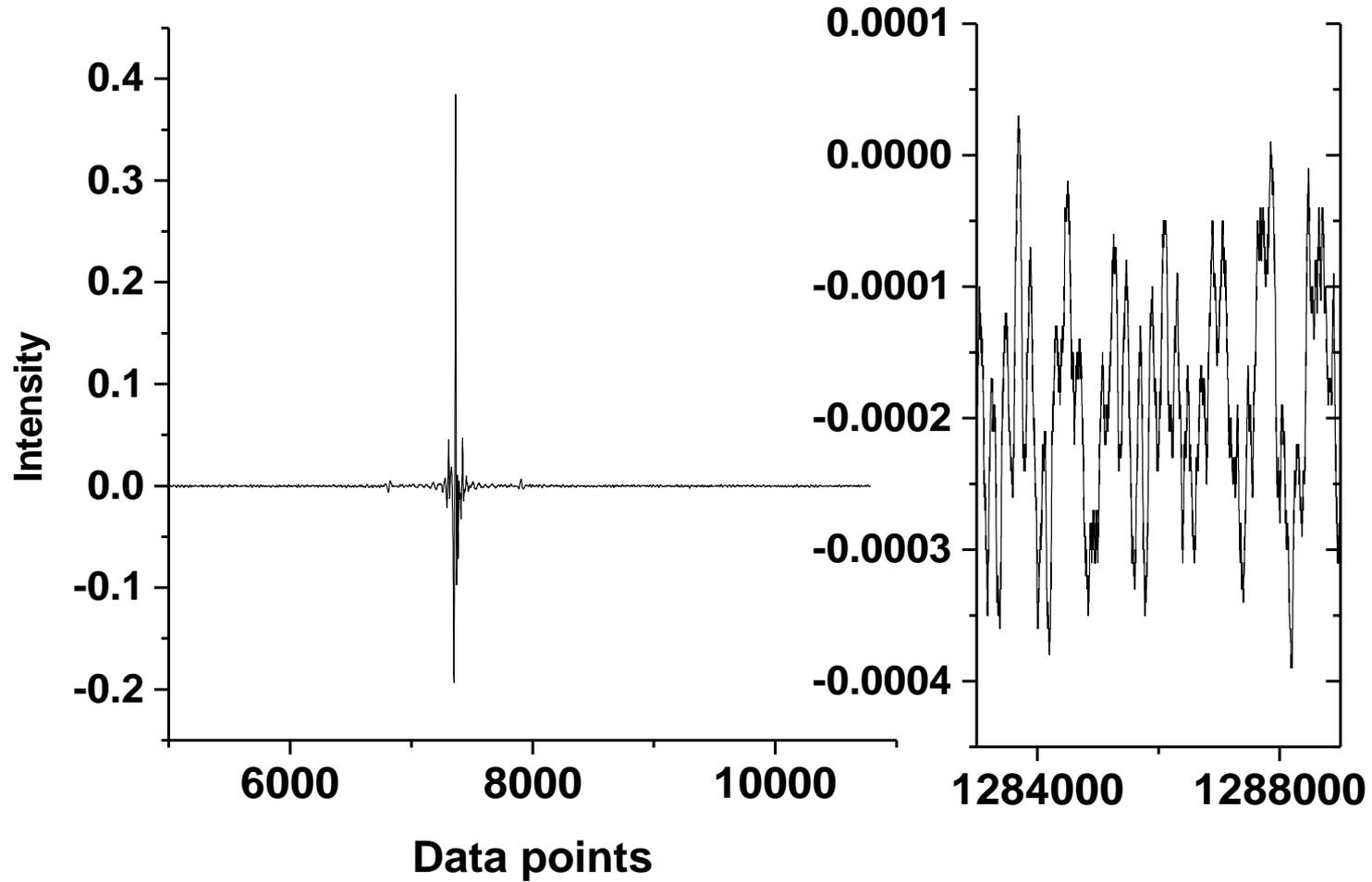
- Outstanding resolution across the entire spectrum
- Resolved linewidths of  $< 0.0009\text{cm}^{-1}$
- Broad spectral range: from  $5\text{cm}^{-1}$  in the far-IR to  $>50,000\text{cm}^{-1}$  in the UV
- Double-sided interferogram acquisition (option)
- Symmetric line shapes - due to high precision optics
- Easy range change - every experiment can access different sources and detectors without breaking vacuum.
- A total of 4 sources and 6 detectors can be accessed through each of two different sample compartments
- Glide-bearing interferometer with hybrid scanner construction for



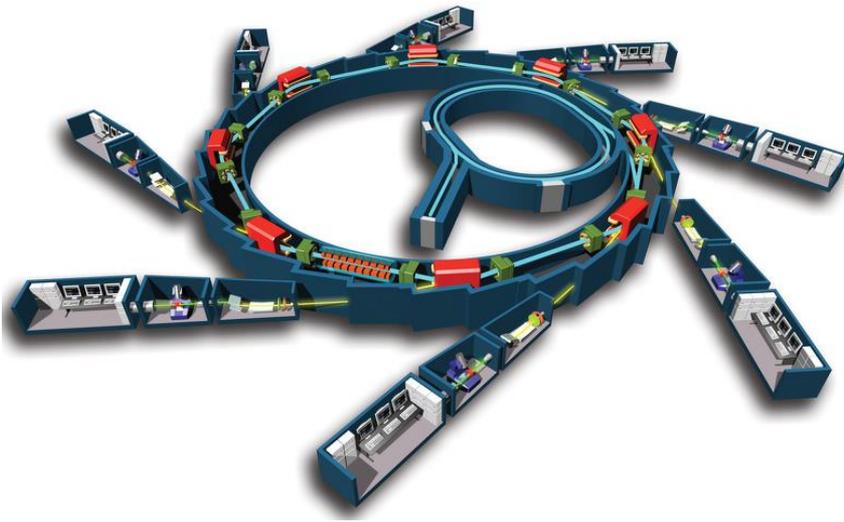
$\approx 10$  m de différence de marche optique,  $R \approx 10^6$

Conversion analogique digitale 24bit = grande dynamique de mesure...

dynamic range - linearity...

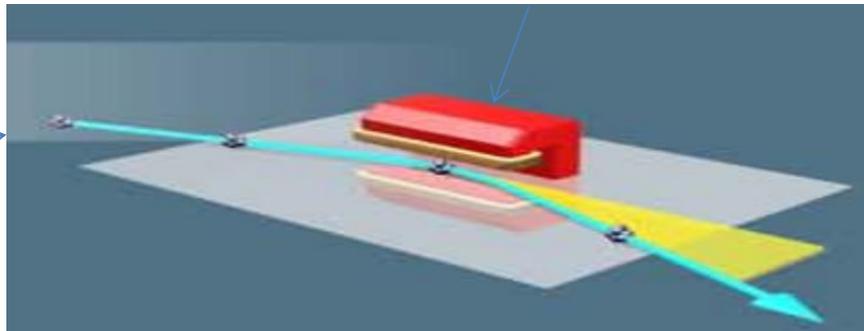


# Mesures à haute résolution....brillance de la source... synchrotron

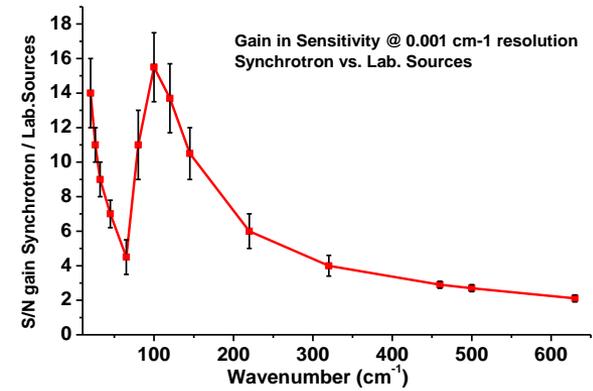


aimant

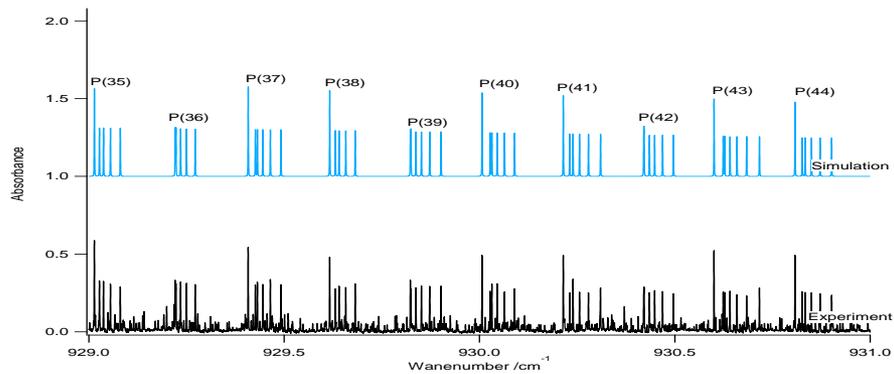
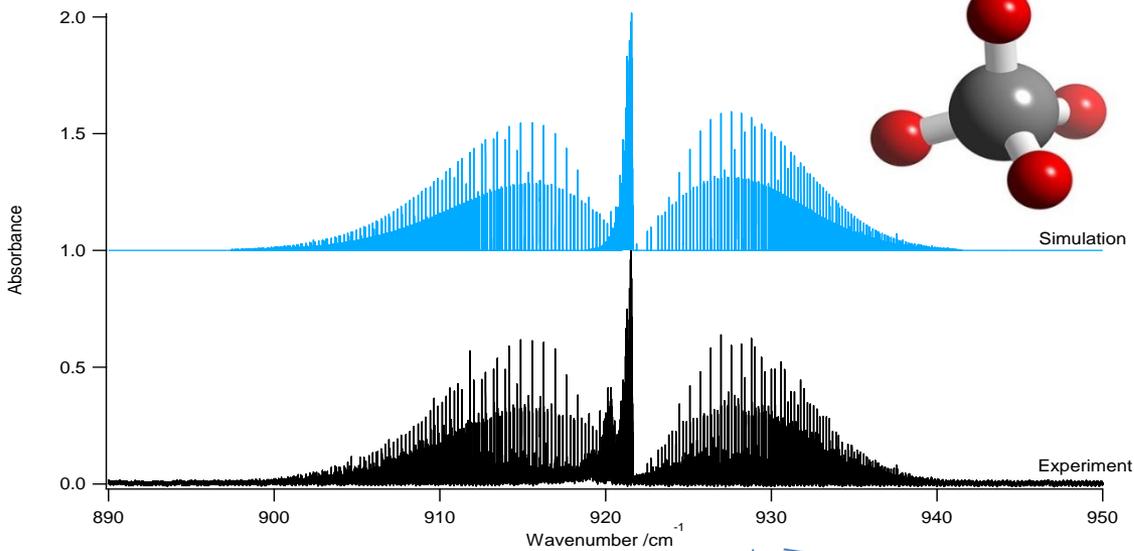
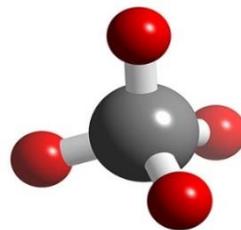
électrons



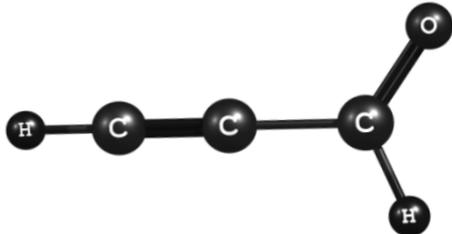
lumière



# Un exemple : RuO<sub>4</sub>



- Molécule de propynal



- Détecté dans TMC-1 et Sgr-B2 N-LMH
  - Manque de spectres de laboratoire dans la gamme THz ( $\lambda \approx 0.1$  à 1mm)
- signature spectrale ?

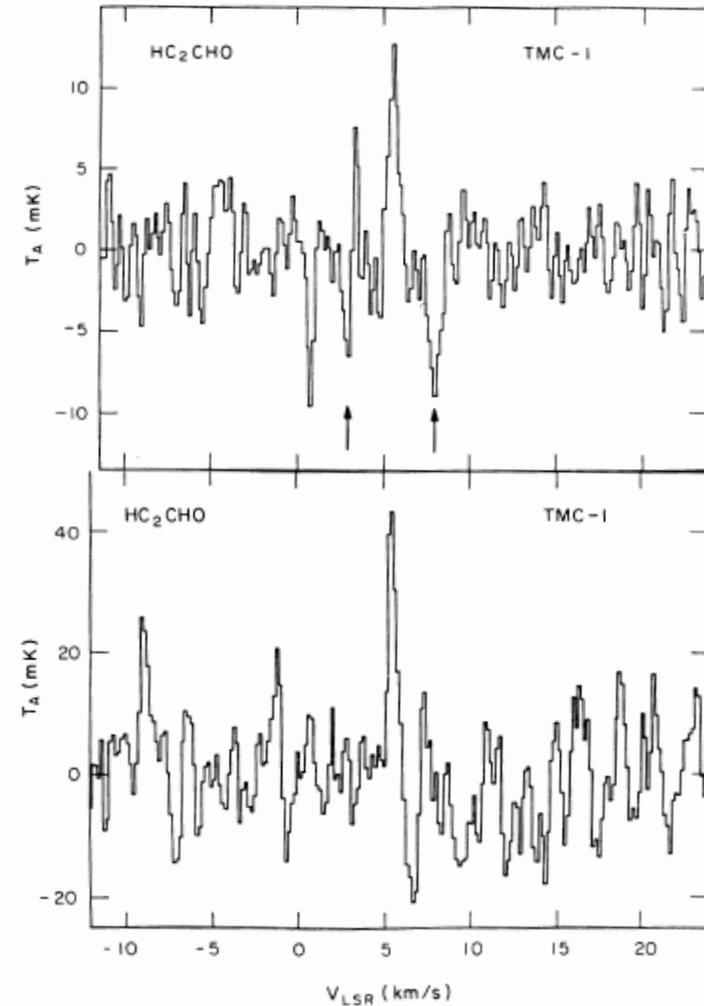
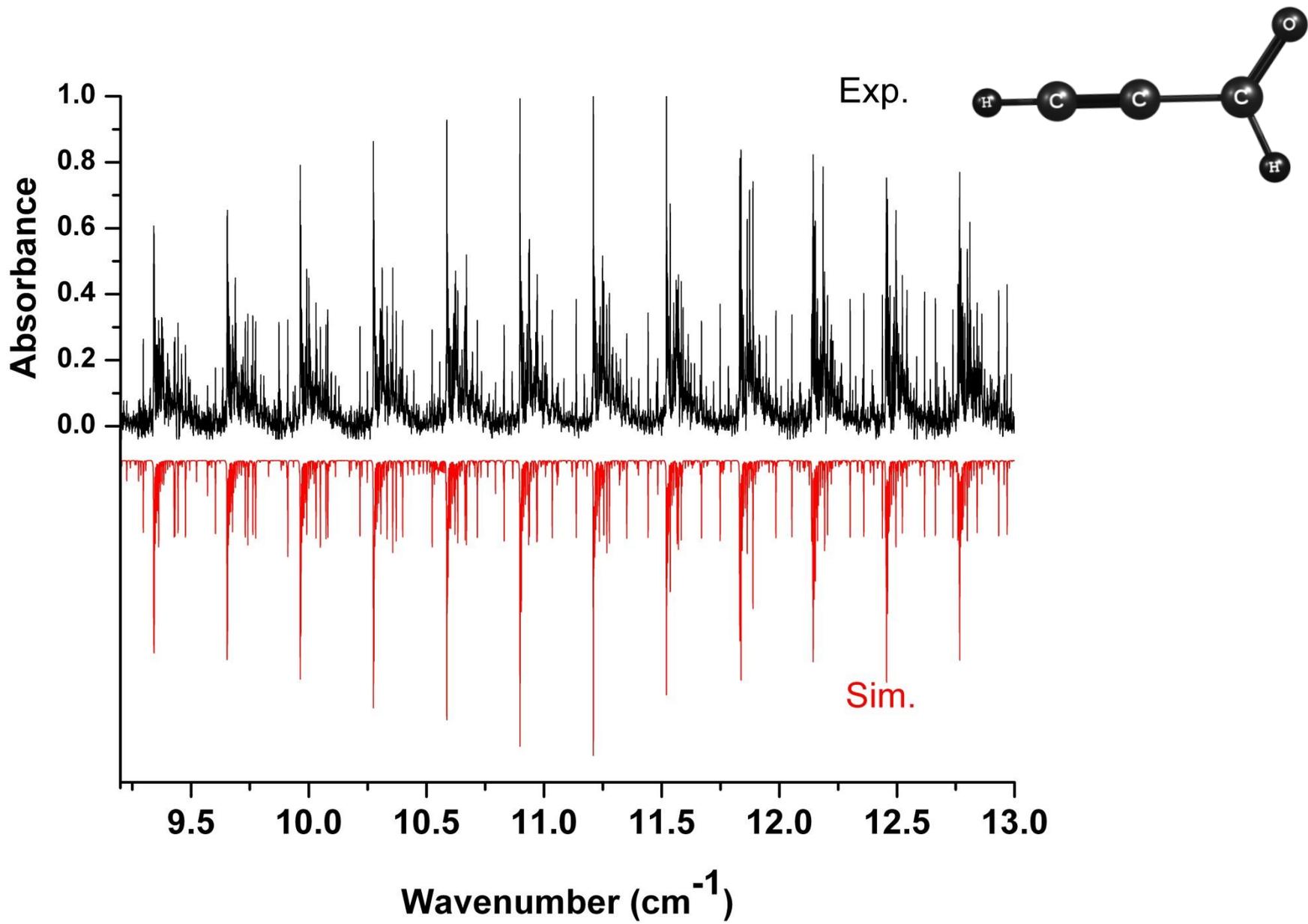
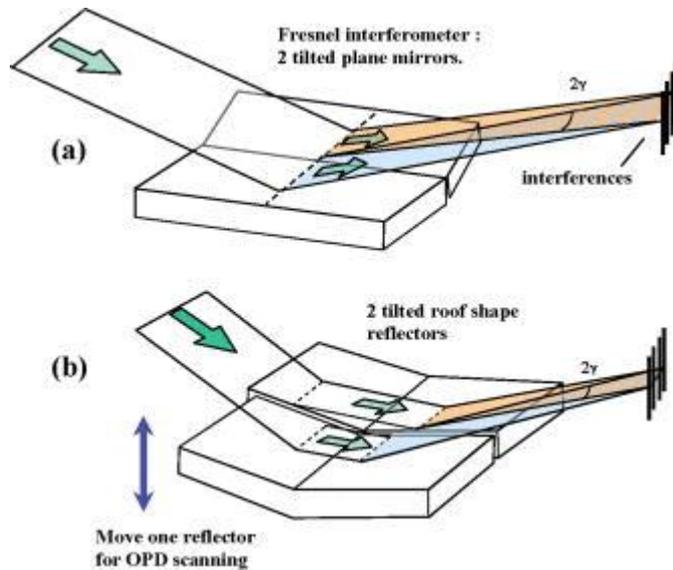
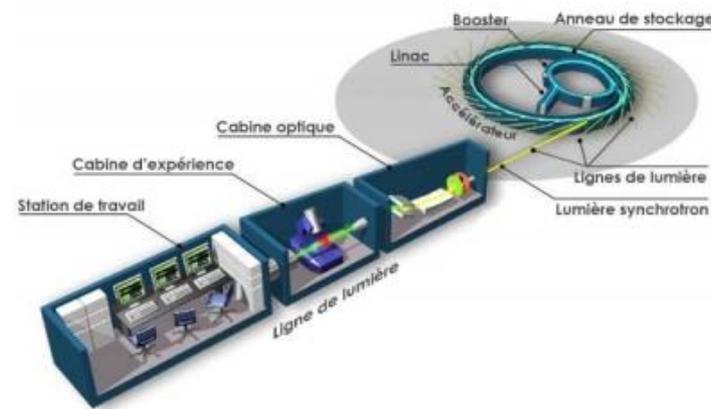


FIG. 1.—Spectra of (above) the  $2_{02}-1_{01}$  and (below) the  $4_{04}-3_{03}$  transitions of propynal ( $\text{HC}\equiv\text{CCHO}$ ) observed toward the cyanopolyynes peak in the dark cloud TMC-1 (see Table 1). Spectral resolution is (above) 10 kHz smoothed to 20 kHz and (below) 37 kHz. Arrows indicate frequency-switching artifacts.



De  $\lambda = 1\text{mm}$  à ...50nm!  
 Sur DESIRS ligne VUV



Interférométrie:

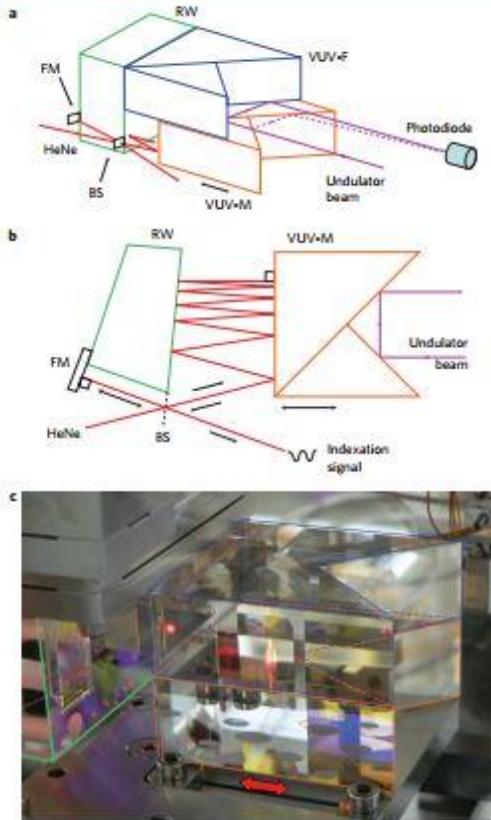
- source large bande, détecteur...
- lame séparatrice!

Pas de matériau transparent pour  $\lambda < 120\text{ nm}$

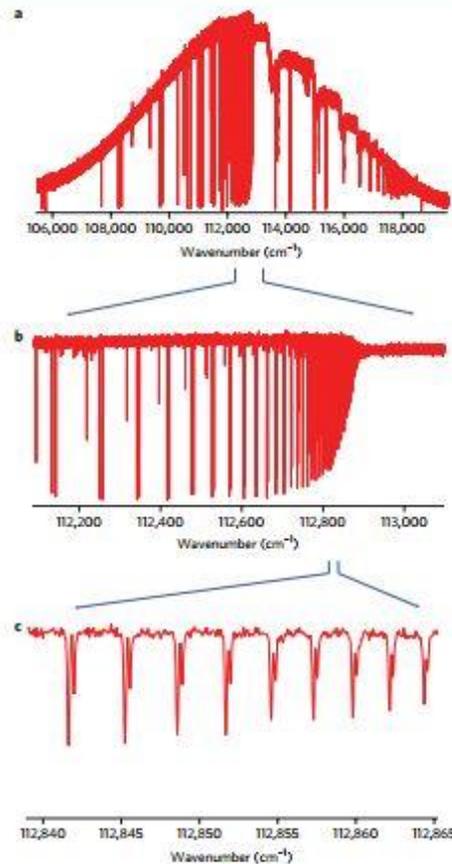
Division de front d'onde plutôt que division d'amplitude!

# High-resolution broad-bandwidth Fourier-transform absorption spectroscopy in the VUV range down to 40 nm

Nelson de Oliveira<sup>1\*</sup>, Mourad Roudjane<sup>1</sup>, Denis Joyeux<sup>1,2</sup>, Daniel Phalippou<sup>2</sup>, Jean-Claude Rodier<sup>2</sup> and Laurent Nahon<sup>1</sup>

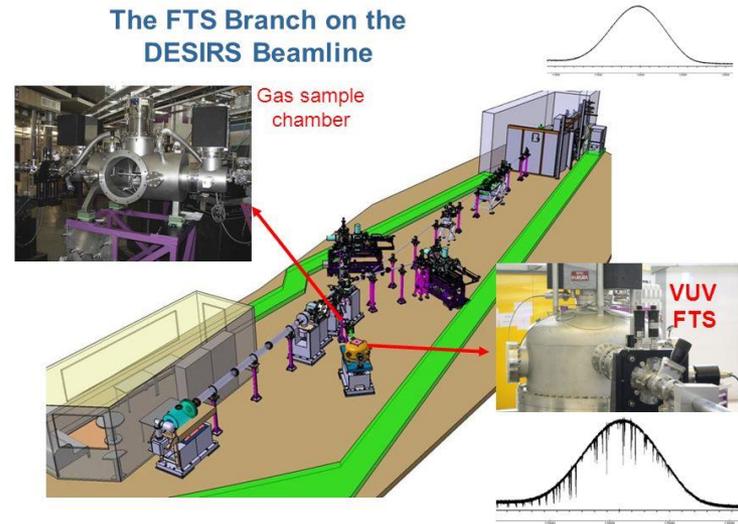


**Figure 1** | VUV scanning wavefront-division interferometer. **a**, Two distinct roof-shaped optical blocks consisting of two VUV reflective surfaces meeting at an angle of  $90^\circ$  face the incident VUV undulator beam. The reference reflector (VUV-F) and the mobile reflector (VUV-M) are separated by a  $100\ \mu\text{m}$  gap. The VUV beam incident on the adjacent edges is divided and reflected twice at an incidence angle of  $45^\circ$  by the two reflectors. The two reflected beams overlap and interfere downstream to a small vertical tilt of the top reflector. The interferogram is detected by a VUV photodiode located  $130\ \text{cm}$  downstream of the reflectors, just behind a horizontal  $50\ \mu\text{m}$  slit, smaller than the spatial fringe spacing. Note that wavefront-division interferometers require a certain degree of one-dimensional spatial coherence, which is provided by the DESIRS undulator source. **b**, VUV-M

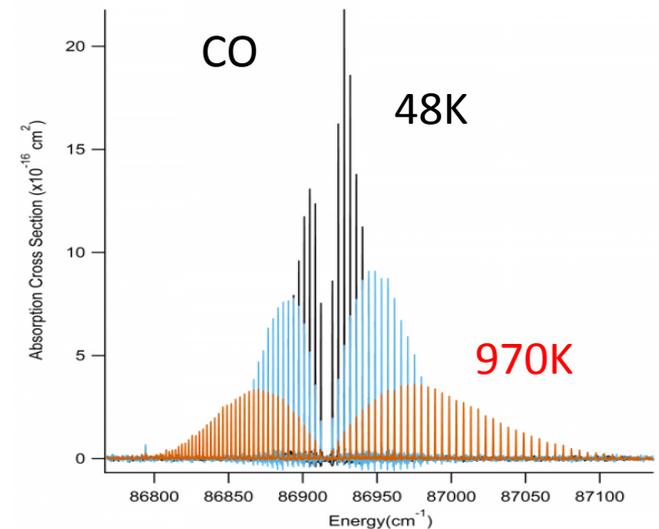


**Figure 2** | Krypton absorption spectrum showing the Rydberg series converging towards the  $4p^{-1}$  ( $^2P_{3/2}$ ) and ( $^2P_{1/2}$ ) ionization limits. The  $\text{LN}_2$ -cooled windowless gas cell was used with a pressure of  $0.01\ \text{mbar}$ . Acquisition time for the spectrum is  $4\ \text{h}$  (80 scans), with  $\rho = 9$ , using the full travelling range allowed by the control system ( $32.5\ \text{mm}$ , corresponding to  $1,840,000$  independent samples). **a**, Full spectrum showing the 7% bandwidth undulator envelope. **b,c**, Close-ups of parts of **a**. Total raw measured linewidth is  $0.13\ \text{cm}^{-1}$  (resolving power of  $850,000$ ), which, after deconvolution of the theoretical instrumental linewidth, yields a Doppler broadening of  $0.095\ \text{cm}^{-1}$  corresponding to a gas temperature of  $\sim 130\ \text{K}$ .

## The FTS Branch on the DESIRS Beamline



Nahon, L. et al. (2012). *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 508–520.



« ...Je ne quitterai pas cette première partie des travaux de Fourier, sans ajouter qu'il ne s'est point contenté de démontrer, avec tant de bonheur, la loi remarquable qui lie les intensités comparatives des rayons calorifiques émanés, sous toute sorte d'angles, de la surface des corps échauffés ; il a cherché, de plus, la cause physique de cette loi ; il l'a trouvée dans une circonstance que ses prédécesseurs avaient entièrement négligée. Supposons, a-t-il dit, que les corps émettent de la chaleur, non seulement par leurs molécules superficielles, mais encore par des points intérieurs. Admettons, de plus, que la chaleur de ces derniers points ne puisse arriver à la surface en traversant une certaine épaisseur de matière, sans éprouver quelque absorption. Ces deux hypothèses, Fourier les traduit en calcul et il en fait surgir mathématiquement la loi expérimentale du sinus... »

**Éloge historique de Joseph Fourier par [M. Arago](#),**

secrétaire perpétuel de l'Académie, lu à la séance du 18 novembre 1833